UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JULIANA RIBEIRO CORDEIRO

**Síntese e Aplicação de Polímeros Condutores
em Sensores Olfativos**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

18/01/2010

JULIANA RIBEIRO CORDEIRO

**Síntese e Aplicação de Polímeros Condutores
em Sensores Olfativos**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Química (Química Orgânica)*

Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber

São Paulo
2010

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Cordeiro, Juliana Ribeiro
C794s Síntese e aplicação de polímeros condutores em sensores
 olfativos / Juliana Ribeiro Cordeiro -- São Paulo, 2010.
 120p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gruber, Jonas

I. Síntese : Química orgânica 2. Polímero : Condutor 3. Redução
eletrolítica : Físico-química : Orgânica I. T. II. Gruber, Jonas,
orientador.

547.2 CDD

Juliana Ribeiro Cordeiro

Síntese e Aplicação de Polímeros Condutores em Sensores Olfativos

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Química (Química Orgânica)*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

***Aos meus pais, Clemildes e Moacir, pelo imenso amor e
total dedicação à minha formação***

***Aos meus irmãos, Sabrina e Moacir, por todo o amor e
eterna amizade***

***Ao José Miranda de Carvalho Jr., por todo o amor e
companheirismo***

Agradecimentos

- A Deus, por ter me proporcionado as condições necessárias para a realização deste trabalho.
- Ao Professor Doutor Jonas Gruber, pela orientação, incentivo e tantos ensinamentos.
- Ao Professor Doutor Gregório Ceccantini, pela colaboração e fornecimento das amostras de madeiras.
- Ao Professor Doutor Luiz Henrique Catalani e à Vânia A. B. Bueno, pela análise de GPC.
- Ao Professor Doutor Paulo Roberto Olivato, pelas análises no UV-VIS.
- Aos Professores Doutores Marcelo Nelson P. Carreño, Marco I. A. Chávez e ao Doutor Gustavo P. Rehder, pela colaboração.
- A todos os funcionários da Central Analítica do IQ-USP, pela ajuda com os espectrômetros de RMN, análises elementares, de FTIR, TG e DSC.
- Ao Leonardo Ventura pela colaboração e desenvolvimento do sistema de medidas utilizado.
- À Rosamaria Wu Chia Li, por toda ajuda no laboratório.
- Aos colegas Elaine Yuka Yamauchi, Érica Sayuri Takahashi, Adriano Reinaldo V. Benvenho, Ricardo Curilazo, Wanderson Sirley R. Teixeira e Fernando C. Miranda pela agradável convivência e companheirismo no laboratório.
- Às minhas queridas amigas, Maiara O. Salles e Ana Carolina Tahira.
- À Nilza G. Xavier e Suzana Cirino, pelos auxílios prestados.
- À Paula Carolina Carvalho Junqueira pela correção do manuscrito.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida.

RESUMO

Cordeiro, J.R. **Síntese e Aplicação de Polímeros Condutores em Sensores Olfativos**. 2010. 120p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os objetivos do trabalho consistem em síntese e caracterização de três polímeros: poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno) (PBTDV), poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-co-2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno) (PBTDV-co-BHPPV) e poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno) (BHPPV), sendo os dois primeiros inéditos; aplicação de polímeros condutores no desenvolvimento de um nariz eletrônico capaz de identificar madeiras; e aplicação de polímeros condutores em um sensor de pressão.

Os polímeros foram preparados de maneira satisfatória via redução catódica de seus precursores tetra-halogenados, que forneceu produtos com rendimentos apreciáveis.

Para o projeto do nariz eletrônico que pretende identificar madeiras, dois conjuntos de espécies de madeira foram estudadas: (a) mogno e cedro e (b) imbuia e canela-preta. O nariz eletrônico desenvolvido apresenta um conjunto de quatro sensores de gás, que foram construídos por meio da deposição de finos filmes de polímeros dopados sobre a superfície de eletrodos interdigitados. Esse conjunto de sensores foi desenvolvido com sucesso, sendo capaz de diferenciar as espécies de madeira com taxa de acerto de 100%.

Por fim, foi desenvolvido também com sucesso um sensor de gás capaz de atuar como sensor de pressão. Esse dispositivo mostrou-se sensível à variação de pressão, do vácuo a ambiente, e os ensaios apresentaram boa reprodutibilidade. A resposta do sensor, frente à variação de pressão, é produto de interação(ões) entre a camada ativa do polímero utilizado (PHBPE, poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenilenoetileno)) e algum(ns) componente(s) do ar atmosférico ou da atmosfera particular do laboratório. Esse sensor é de fácil fabricação e barato (~ R\$ 1,00), sendo possível sua aplicação como sensor para pressões menores do que a ambiente.

Palavras-chave: polímeros condutores; sensores de gás; narizes eletrônicos; madeiras; sensor de pressão.

ABSTRACT

Cordeiro, J.R. **Synthesis and Application of Conductive Polymers in Olfactory Sensors**. 2010. 120p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The syntheses of three polymers *via* electrochemical reduction of their precursors are described. Two out of the three generated polymers have never been described before. An electronic nose was developed capable of identifying two pairs of wood species: (a) mahogany and cedar and (b) Brazilian walnut and black-cinnamon. The electronic nose consisted of four gas sensors, fabricated by the deposition of thin doped polymer films onto the surface of interdigitated electrodes. The device presented a rate of hits of 100% in 80 assays of identification of the above cited species. Finally, a gas sensor based on a conductive polymer and capable of acting as a pressure sensor was fabricated. The sensor was suitable for measuring air pressures in the range of 100 mmHg to 700 mmHg due to its sensibility to one or more specific compounds present in the air. The device is cheap, easy to fabricate and lasts for several months.

Keywords: conductive polymers; gas sensors; electronic noses; woods; pressure sensor.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BHPPV	Poli(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno)
CCK-2R	Receptor de colecistoquinina-2
CSA	Ácido 10-canforsulfônico
DBSA	Ácido dodecilbenzenossulfônico
DBT	4,7-Di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
dTG	Termogravimetria derivada
DSC	Cromatografia exploratória diferencial
E_{gap}	Energia da lacuna proibida
EMD 122801	(2Z)-2-(2,1,3-Benzotiadiazol-5-il)-4-(4-metóxfenil)-4-oxo-3-(3,4,5-trimetóxbenzil)-2-butenato de sódio
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia por permeação em gel
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
IR	Infravermelho
LED	Diodo emissor de luz
lit.	Literatura
LUMO	Orbital molecular não-ocupado de menor energia
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
p. e.	Ponto de ebulição
p. f.	Ponto de fusão
PBTDV	Poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno)
PBTDV-co-BHPPV	Poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-co-2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno)
PCA	Análise dos componentes principais
PCOMP_1	Componente principal 1
PF-BT-endNTI	Poli(fluoreno-co-benzotiadiazol) com terminações de <i>N</i> -fenil-1,8-naftalimida
PFO	Poli(9,9-dioctilfluoreno)
PFO-co-DBT	Poli(9,9-dioctilfluoreno-co-4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol)

PFO-P2C ₁₀ BT	Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)- <i>co</i> -4,7-{5,6-bis(3,7-dimetiloximetil)-2,1,3-(benzotiadiazol)}]
PHBPE	Poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenilenoetileno)
poli(heptil ₄ -PTBT)	Poli[4,7-bis(3',3'-diheptil-3,4-propilenodioxitienil)-2,1,3-benzotiadiazol]
PM	Peso molecular
PPNA	Poli(<i>p</i> -fenilenoacetileno)
PPP	Poli- <i>p</i> -fenileno
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)
PPX	Poli- <i>p</i> -xilileno
PPX-2,7-FLU	Poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenoetileno)
PPX-bif-H	Poli(2,5-bifenilenoetileno)
PSBTBT	Poli[(4,4'-bis(2-etilhexil)ditieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silol)-2,6-diil- <i>alt</i> -(2,1,3-benzotiadiazol)-4,7-diil]
RMN	Ressonância magnética nuclear
SEAr	Substituição eletrofílica aromática
S _N	Substituição nucleofílica
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
TCD	Detector de condutividade térmica
TEAB	Brometo de tetraetilamônio
TG	Termogravimetria
TGA	Análise de termogravimetria
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-VIS	Ultravioleta-visível

Índice Geral

1. 2,1,3-Benzotiadiazol e polímeros derivados	01
1.1. 2,1,3-Benzotiadiazol	02
1.1.1. Estrutura e propriedades físicas	02
1.1.2. Obtenção	03
1.1.3. Usos	05
1.2. Polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol	09
1.2.1. Derivados de PPPs	09
1.2.2. Derivados de PPVs	13
1.2.3. Derivados de PPNAs	14
1.3. Caracterização de polímeros	15
1.3.1. GPC (<i>gel permeation chromatography</i>)/SEC (<i>size exclusion chromatography</i>)	16
1.3.2. Análises térmicas	17
1.3.2.1. TGA (<i>thermogravimetric analysis</i>)	17
1.3.2.2. DSC (<i>differential scanning calorimetry</i>)	17
1.3.3. Voltametria cíclica	18
1.3.4. Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível	19
1.4. Propriedades de polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol	20
1.4.1. Absorção na faixa do ultravioleta-visível	20
1.4.2. Fotoluminescência	21
1.4.3. Pequena energia de <i>gap</i> (HOMO-LUMO)	21
1.4.4. Estabilidade térmica	23
1.5. Aplicações de polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol	23
1.5.1. LEDs (<i>light-emitting diodes</i>)	23
1.5.2. Células solares	28

Índice Geral

2. Identificação de madeiras	31
3. Objetivos	39
4. Resultados e discussão	41
4.1. Resultados e discussão: síntese	43
4.1.1. Síntese de PBTDV (1)	44
4.1.2. Síntese de BHPPV (2)	51
4.1.3. Síntese de PBTDV-co-BHPPV (3)	55
4.2. Resultados e discussão: narizes eletrônicos	61
4.2.1. Narizes eletrônicos: identificação de madeiras	64
4.2.1.1. PCA (<i>Principal Components Analysis</i>)	69
4.2.1.2. <i>DimReduction</i>	69
4.2.2. Narizes eletrônicos: identificação de mogno e cedro	70
4.2.3. Narizes eletrônicos: identificação de imbuia e canela-preta	74
4.3. Resultados e discussão: sensor de pressão	77
5. Conclusões	83
6. Parte experimental	85
6.1. Parte experimental: síntese	87
6.1.1. Instrumentos e condições	88
6.1.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	88
6.1.1.2. Espectroscopia no infravermelho	88
6.1.1.3. Voltametria cíclica	88
6.1.1.4. Eletrólise preparativa	89
6.1.1.5. Termogravimetria	90
6.1.1.6. Calorimetria exploratória diferencial	91
6.1.1.7. Análise elementar	91

Índice Geral

6.1.1.8.	Ponto de fusão	91
6.1.1.9.	Cromatografia por permeação em gel (GPC)/cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	92
6.1.2.	Tratamento de solventes	92
6.1.2.1.	Tetracloreto de carbono	92
6.1.2.2.	<i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF)	93
6.1.2.3.	Clorofórmio	93
6.1.3.	Tratamento de reagentes	94
6.1.3.1.	Bromo	94
6.1.3.2.	<i>N</i> -Bromosuccinimida (NBS)	94
6.1.3.3.	Peróxido de benzoíla	94
6.1.3.4.	Brometo de tetraetilamônio (TEAB)	95
6.1.4.	Preparação dos polímeros e de seus precursores	95
6.1.4.1.	Preparação de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (5)	95
6.1.4.2.	Preparação de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (6)	97
6.1.4.3.	Preparação de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno) (PBTDV) (1)	100
6.1.4.4.	Preparação de 2-hexilóxi-1,4-dimetil-benzeno (8)	101
6.1.4.5.	Preparação de 1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (9)	103
6.1.4.6.	Preparação de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (10)	104
6.1.4.7.	Preparação de poli(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (BHPPV) (2)	106

Índice Geral

6.1.4.8. Preparação de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno)-co-poli(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (PBTDV-co-BHPPV) (3)	107
6.2. Parte experimental: narizes eletrônicos	111
6.2.1. Aquisição de dados e equipamentos utilizados	112
6.2.2. Preparação dos sensores	116
6.2.3. Preparação das amostras de madeiras	117
6.3. Parte experimental: sensor de pressão	118
6.3.1. Aquisição de dados e equipamentos utilizados	119
6.3.2. Preparação do sensor	120
Referências	121
Índice de Fórmulas Moleculares	131
Fórmulas Estruturais	132
<i>Curriculum Vitae</i>	133

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estrutura de 2,1,3-benzotiadiazol.	02
Figura 1.2. Comprimento das ligações em 2,1,3-benzotiadiazol (em Å).	03
Figura 1.3. Estrutura do herbicida 4,5,7-tricloro-2,1,3-benzotiadiazol.	06
Figura 1.4. Estrutura dos herbicidas 4,7- e 4,5-diciano-2,1,3-benzotiadiazol.	07
Figura 1.5. Estrutura de EMD 122801.	08
Figura 1.6. Estrutura de 1-[2-[(2,1,3-benzotiadiazol-4-ilsulfonil)amino]-5-benzoil]-piperidina.	08
Figura 1.7. Voltametria cíclica de um polímero derivado de 2,1,3-benzotiadiazol.	22
Figura 1.8. Estrutura de WP-P1.	26
Figura 1.9. Estrutura de PCzDBT.	28
Figura 2.1. Amostras de mogno (à esquerda) e cedro (à direita).	34
Figura 2.2. Amostras de imbuia (à esquerda) e canela (à direita).	34
Figura 2.3. Amostra de canela (<i>Ocotea sp</i>).	35
Figura 2.4. Superfície transversal de uma madeira não-identificada.	36
Figura 2.5. Pseudotsuga (à esquerda) e carvalho americano (à direita). Imagens ampliadas por uma lente que aumenta 10 vezes.	37
Figura 2.6. Nogueira negra (250x).	38
Figura 3.1. Estrutura dos polímeros PBTDV (1), BHPPV (2) e PBTDV-co-BHPPV (3).	40
Figura 4.1.1. Curvas de TG e dTG do copolímero 3 em nitrogênio (razão de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra = 1,7730 mg).	57

Índice de Figuras

Figura 4.1.2. Curvas de TG e dTG do copolímero 3 em ar (razão de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra = 2,5420 mg).	57
Figura 4.1.3. Curva de DSC do copolímero 3 (razão de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra = 3,6000 mg).	59
Figura 4.1.4. Espectro de absorção no UV-VIS do copolímero 3 .	60
Figura 4.2.1. Resposta típica de sensor de gás frente à exposição a um analito.	63
Figura 4.2.2. Esquema de transferência de dados para um computador com auxílio de um conversor A/D.	64
Figura 4.2.3. Eletrodo interdigitado e ampliações da região interdigitada.	65
Figura 4.2.4. Estrutura dos polímeros PPX-2,7-FLU (11), PPX-bif-H (12), PHBPE (13) e BHPPV (14).	66
Figura 4.2.5. Representação do sistema de medidas.	66
Figura 4.2.6. Gráfico de condutância vs. tempo, construído a partir dos valores obtidos em um ensaio.	67
Figura 4.2.7. Gráfico bidimensional de PCA para a diferenciação de mogno e cedro.	71
Figura 4.2.8. Dendrograma de mogno e cedro.	72
Figura 4.2.9. Gráfico bidimensional de análise de <i>DimReduction</i> para a diferenciação de mogno e cedro.	73
Figura 4.2.10. Gráfico bidimensional de PCA para a diferenciação de imbuia e canela-preta.	74
Figura 4.2.11. Dendrograma de imbuia e canela-preta.	75

Índice de Figuras

Figura 4.2.12. Gráfico bidimensional de análise de <i>DimReduction</i> para a diferenciação de imbuia e canela-preta.	76
Figura 4.3.1. Imagem do eletrodo interdigitado utilizado para medidas de pressão	78
Figura 4.3.2. Fotografia do sistema de medidas.	79
Figura 4.3.3. Gráfico de condutância vs. tempo.	80
Figura 4.3.4. Gráfico de condutância vs. pressão.	81
Figura 6.1. Esquema da cela e eletrodos empregados nos ensaios de voltametria cíclica.	89
Figura 6.2. Esquema de cela utilizada nas eletrólises preparativas.	90
Figura 6.2.1. Esquema de funcionamento do sistema de medidas durante o período de exposição.	113
Figura 6.2.2. Esquema de funcionamento do sistema de medidas durante o período de recuperação.	114
Figura 6.2.3. Fotografia do sistema de medidas.	114
Figura 6.2.4. Esquema do equipamento utilizado na aquisição de dados.	116

Índice de Esquemas

Esquema 1.1. Preparação de 2,1,3-benzotiadiazol empregando cloreto de tionila.	04
Esquema 1.2. Preparação de 2,1,3-benzotiadiazol empregando monocloreto de enxofre.	04
Esquema 1.3. Rotas alternativas para 2,1,3-benzotiadiazol.	05
Esquema 1.4. Preparação de PFO-P2C ₁₀ BT via reação de Suzuki.	10
Esquema 1.5. Preparação de PF-BT-endNTI via reação de Yamamoto.	11
Esquema 1.6. Preparação de poli(heptil ₄ -PTBT) com uso de FeCl ₃ como catalisador.	12
Esquema 1.7. Preparação de PSBTBT via reação de Stille.	13
Esquema 1.8. Preparação de poli(3,6-divinil-9-decilcarbazol-co-2,1,3-benzotiadiazol) via reação de Heck.	14
Esquema 1.9. Preparação de poli[3,4-didodeciltiofen-2,5-diiletileno-(benzo[1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)etinileno] via reação de Sonogashira.	15
Esquema 4.1.1. Rota sintética proposta para obtenção de PBTDV (1).	44
Esquema 4.1.2. Mecanismo da reação de obtenção de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (5).	46
Esquema 4.1.3. Mecanismo da reação de obtenção de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (6).	48
Esquema 4.1.4. Mecanismo da reação de obtenção de PBTDV (1).	50
Esquema 4.1.5. Rota sintética para obtenção de BHPPV (2).	52
Esquema 4.1.6. Mecanismo da reação de preparação de 2-hexilóxi-1,4-dimetilbenzeno (8).	52

Índice de Esquemas

Esquema 4.1.7. Mecanismo da reação de preparação de 1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (**9**)._____ **53**

Esquema 4.1.8. Reação de preparação de PBTDV-*co*-BHPPV (**3**)._____ **55**

Índice de Tabelas

Tabela 6.1. Análise de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (5).	97
Tabela 6.2. Análise de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (6).	99
Tabela 6.3. Análise de PBTDV (1).	101
Tabela 6.4. Análise de 2-hexilóxi-1,4-dimetil-benzeno (8).	103
Tabela 6.5. Análise de 1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (9).	104
Tabela 6.6. Análise de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (10).	105
Tabela 6.8. Análise de BHPPV (2).	107
Tabela 6.8. Análise de PBTDV-co-BHPPV (3).	108

Capítulo 1:

2,1,3-Benzotiadiazol e Polímeros Derivados

1.1. 2,1,3-Benzotiadiazol

2,1,3-Benzotiadiazol (Figura 1.1.)¹ é uma substância com estrutura e propriedades interessantes que serão discutidas ao longo deste capítulo. Em referências mais antigas, é também denominada piaztiol e 3,4-benzo-1,2,5-tiadiazol.

1.1.1. Estrutura e propriedades físicas

2,1,3-Benzotiadiazol é um sólido branco que apresenta ponto de fusão 44 °C. Sua molécula é plana e apresenta as dimensões mostradas na Figura 1.2.²

Figura 1.1. Estrutura de 2,1,3-benzotiadiazol.

¹ Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1994; pp 170-181.

² Luzzati, P. V. Structure cristalline de piasélénol, piazthiol et benzofurazane. *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 193-200.

Figura 1.2. Comprimento das ligações em 2,1,3-benzotiadiazol (em Å).

Estudos cristalográficos comprovaram a planaridade e aromaticidade dessa espécie, que também pode ser confirmada pela Regra de Hückel: há quatro pares de elétrons π e um par de elétrons não-ligantes do átomo de enxofre totalizando 10 elétrons, o que corresponde a $n = 2$ na equação $4n + 2$. Duas formas canônicas, mostradas na Figura 1.1., foram propostas. Os comprimentos de ligação determinados nesses estudos cristalográficos sugerem que essas formas canônicas têm contribuição equitativa para o híbrido de ressonância.

1.1.2. Obtenção

2,1,3-Benzotiadiazol pode ser obtido por meio de vários métodos. O método mais comum emprega a reação entre o-fenilenodiamina e cloreto de tionila (Esquema 1.1.)^{1,3}, apresentando rendimentos entre 85% e 89%.

³ Neto, B. A. D.; Lopes, A. S.; Wüst, M.; Costa, V. E. U.; Ebeling, G.; Dupont, J. Reductive sulfur extrusion reaction of 2,1,3-benzothiadiazole compounds: a new methodology using $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}$ as the reducing system. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6843-6846.

Esquema 1.1. Preparação de 2,1,3-benzotiadiazol empregando cloreto de tionila.

Outro método de síntese de 2,1,3-benzotiadiazol, a partir de *o*-fenilenodiamina, em condições de reação de Herz⁴, é mostrado no Esquema 1.2.⁵ Nessa reação, o intermediário formado tem sua ligação S-S quebrada por causa do ataque nucleofílico intramolecular do grupo amino posicionado em *orto*. Essa reação apresenta rendimento de 81%.

Esquema 1.2. Preparação de 2,1,3-benzotiadiazol empregando monocloreto de enxofre.

Rotas menos usuais de se preparar 2,1,3-benzotiadiazol, bem como seus respectivos rendimentos, são mostradas no Esquema 1.3.

⁴ Huestis, L. D.; Walsh, M. L.; Hahn, N. The Herz reaction. The formation and hydrolysis of Herz compounds. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2763-2766.

⁵ Weinstock, L. M.; Davis, P.; Handelsman, B.; Tull, R. A general synthetic system for 1,2,5-thiadiazoles. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2823-2829.

Esquema 1.3. Rotas alternativas para 2,1,3-benzotiadiazol.

1.1.3. Usos

Derivados de 2,1,3-benzotiadiazol apresentam diversas aplicações, dentre as quais destaca-se a utilização de 2,1,3-benzotiadiazol mono, di ou tri-halogenado nas posições 4, 5 e 7 como herbicida⁶.

A atividade herbicida dos derivados halogenados de 2,1,3-benzotiadiazol aumenta quando o halogênio substituinte é cloro. Essas espécies apresentam

⁶ Daams, J. Method of Combating the Growth of *Echinochloa crusgalli*. U.S. Patent 3,472,645, 1969.

ótimo desempenho no combate ao crescimento de capim-arroz (*Echinochloa crusgalli*), morugem (*Stellaria media*), ançarinha-branca (*Chenopodium album*), cabelo-de-cão (*Poa annua*), pega-pingo (*Spergula arvensis*), aveia-doida (*Avena fatua*) e milho-miúdo (*Milium effusum*), ervas daninhas encontradas em diferentes tipos de plantação. Esses herbicidas também combatem o crescimento de feijão comum (*Phaseolus vulgaris*), tomate (*Solanum lycopersicum*) e beterraba (*Beta vulgaris*).

Os derivados halogenados de 2,1,3-benzotiadiazol citados inibem a germinação das sementes e o crescimento das plantas e, portanto, em vista de seus elevados potenciais herbicidas, são recomendados apenas em situações preemergenciais.

Dentre os compostos mencionados, o 4,5,7-tricloro-2,1,3-benzotiadiazol (Figura 1.3.) é o que apresenta maior atividade herbicida, revelando excelentes resultados em estudos pós-emergenciais visando ao combate do capim-arroz.

Figura 1.3. Estrutura do herbicida 4,5,7-tricloro-2,1,3-benzotiadiazol.

Em um estudo paralelo sobre a atividade herbicida de derivados de 2,1,3-benzotiadiazol, foram sintetizadas as moléculas 4,7- e 4,5-dicloro-2,1,3-

benzotiadiazol (Figura 1.4.) e comprovadas suas elevadas atividades herbicidas no combate a diferentes espécies vegetais⁷.

Figura 1.4. Estrutura dos herbicidas 4,7- e 4,5-diciano-2,1,3-benzotiadiazol.

Cabe também ressaltar o uso de derivados de 2,1,3-benzotiadiazol em aplicações bioquímicas e metabólicas que residem no tratamento de doenças que apresentam componente vasoconstritivo⁸, câncer de pâncreas e metaplasia de Barrett⁹.

EMD 122801 (Figura 1.5.), um sal solúvel em água, comporta-se como antagonista dos receptores de endotelinas — potentes peptídeos endógenos vasoconstritores —, podendo, dessa forma, trazer benefícios contra disfunções relacionadas ao excesso dessa espécie no organismo.

⁷ Schieferstein, R. H.; Pilgram, K. Herbicidal activity of 2,1,3-benzothiadiazolecarbonitriles and related cyanoheterocycles. *J. Agric. Food Chem.* **1975**, 23, 392-395.

⁸ Mederski, W. W. K. R.; Osswald, M.; Dorsch, D.; Anzali, S.; Christadler, M.; Schmitges, C.; Wilm, C. 2. Endothelin antagonists: evaluation of 2,1,3-benzothiadiazole as a methylendioxyphenyl bioisoster. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 17-22.

⁹ Allison, B. D.; Phuong, V. K.; McAtee, L. C.; Rosen, M.; Morton, M.; Prendergast, C.; Barrett, T.; Lagaud, G.; Freedman, J.; Li, L.; Wu, X.; Venkatesan, H.; Pippel, M.; Woods, C.; Rizzolio, M. C.; Hack, M.; Hoey, K.; Deng, X.; King, C.; Shankley, N. P.; Rabinowitz, M. H. Identification and optimization of anthranilic sulfonamides as novel, selective cholecystokinin-2 receptor antagonists. *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 6371-6390.

Figura 1.5. Estrutura de EMD 122801.

Já as espécies 1-[2-[(2,1,3-benzotiadiazol-4-ilsulfonil)amino]-5-benzoil]-piperidinas (Figura 1.6.) comportam-se como antagonistas seletivas dos receptores de colecistoquinina-2 (CCK-2R), ligando-se a esse receptor e podendo, dessa forma, atuar no tratamento de câncer de pâncreas e de adenocarcinomas, como a metaplasia de Barrett. Isso ocorre porque as espécies citadas combatem a gastrina, um dos fatores mais importantes para o surgimento dessas doenças, ao dificultar a ligação da mesma ao receptor CCK-2R.

Figura 1.6. Estrutura de 1-[2-[(2,1,3-benzotiadiazol-4-ilsulfonil)amino]-5-benzoil]-piperidina.

1.2. Polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol

Diversos polímeros orgânicos conjugados, que contêm unidades de 2,1,3-benzotiadiazol, já foram sintetizados e caracterizados. Esses polímeros são derivados de poli(*p*-fenileno)s (PPPs), poli(*p*-fenilenovinileno)s (PPVs) e poli(*p*-fenilenoacetileno)s (PPNAs). Para prepará-los, diferentes métodos sintéticos foram reportados na literatura e serão apresentados a seguir.

1.2.1. Derivados de PPPs

A reação de Suzuki^{10,11} é amplamente utilizada na síntese de PPPs. Segue exemplo, mostrado no Esquema 1.4., para a preparação de PFO-P2C₁₀BT¹².

¹⁰ Suzuki, A. Organoboron compounds in new synthetic reactions. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 1749-1758.

¹¹ Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A. Cross-coupling reaction of alkyl- or arylboronic acid esters with organic halides induced by thallium(I) salts and palladium-catalyst. *Chem. Lett.* **1989**, 8, 1405-1408.

¹² Yoon, K.; Park, J. S.; Lee, S.; Song, M.; Shin, I. A.; Lee, J. W.; Gal, Y.; Jin, S. Synthesis and characterization of fluorene-based copolymers containing benzothiadiazole derivative for light-emitting diodes applications. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, 46, 6762-6769.

Esquema 1.4. Preparação de PFO-P2C₁₀BT via reação de Suzuki.

Esse tipo de reação de acoplamento C-C é realizado em presença de ácido borônico ou de seus ésteres, complexos de Pd⁰, como, por exemplo, tetrakis trifenílfosfina paládio (0) e hidróxido, bicarbonato ou carbonato, dando origem a oligômeros e polímeros da classe dos PPPs.

Na reação de Suzuki, o acoplamento ocorre sempre entre o éster ou ácido borônico e o substrato halogenado. De acordo com o esquema anterior, empregam-se dois compostos bromados, sendo um deles análogo ao éster borônico. O produto formado apresenta proporções diferentes de fluoreno e do derivado de 2,1,3-benzotiadiazol, representadas por n e m em sua fórmula estrutural.

Outra via sintética para se obter poli-*p*-fenilenos é a reação de Yamamoto¹³, que utiliza complexos de níquel metálico, e geralmente bis(1,5-ciclooctadieno) níquel(0) (Ni(cod)₂) como catalisador.

A reação de Yamamoto consiste em desalogenação e condensação do(s) substrato(s) dando origem a altos rendimentos de polímeros conjugados.

Um exemplo desse tipo de reação é apresentado no Esquema 1.5. na preparação de PF-BT-endNTI: poli(fluoreno-co-benzotiadiazol) com terminações de *N*-fenil-1,8-naftalimida¹⁴.

Esquema 1.5. Preparação de PF-BT-endNTI via reação de Yamamoto.

¹³ Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.; Nakamura, Y.; Kanbara, T. Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(*p*-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.

¹⁴ Lee, P.; Hsu, S. L.; Lee, R. White-light-emitting diodes from single polymer systems based on polyfluorene copolymers end-capped with a dye. *Polymer* **2007**, *48*, 110-115.

Um terceiro exemplo de reação de condensação, em que se utilizou FeCl_3 como catalisador, foi descrito para a preparação de poli(heptil₄-PTBT)¹⁵ (Esquema 1.6.).

Esquema 1.6. Preparação de poli(heptil₄-PTBT) com uso de FeCl_3 como catalisador.

Outra via sintética para PPPs é a reação de acoplamento de Stille^{16,17,18}, que utiliza derivados de estanho e ocorre sob catálise de paládio (0).

Esse tipo de reação vem despertando um crescente interesse em síntese orgânica, pois tem sido amplamente utilizado na síntese de produtos naturais e

¹⁵ Shin, W. S.; Kim, S. C.; Lee, S.; Jeon, H.; Kim, M.; Naidu, B. V. K.; Jin, S.; Lee, J.; Lee, J. W.; Gal, Y. Synthesis and photovoltaic properties of a low-band-gap polymer consisting of alternating thiophene and benzothiadiazole derivatives for bulk-heterojunction and dye-sensitized solar cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, *45*, 1394-1402.

¹⁶ Labadie, J. W.; Tueting, D.; Stille, J. K. Synthetic utility of the palladium-catalyzed coupling reaction of acid chlorides with organotin. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4634-4642.

¹⁷ Echavarren, A. M.; Stille, J. K. Palladium-catalyzed carbonylative coupling of aryl triflates with organostannanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1557-1565.

¹⁸ Mitchell, T. N. Palladium-catalysed reactions of organotin compounds. *Synthesis* **1992**, *9*, 803-815.

também vem sendo explorada a possibilidade de reações intramoleculares com o intuito de formar anéis de diversos tamanhos.

Um exemplo de reação de Stille é apresentado no Esquema 1.7., que mostra a preparação do polímero PSBTBT¹⁹.

Esquema 1.7. Preparação de PSBTBT via reação de Stille.

1.2.2. Derivados de PPVs

Não há na literatura muitos registros de polímeros da família dos poli-*p*-(fenilenovinileno)s contendo unidades de 2,1,3-benzotiadiazol.

Um dos métodos de obtenção de PPVs consiste na reação de policondensação de Heck^{20,21}. Esse tipo de reação de acoplamento carbono-carbono é catalisado por complexos de Pd (II) ou Pd (0) e tem como substratos haletos orgânicos e compostos vinílicos. Esses substratos dão origem ao produto

¹⁹ Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16144-16145.

²⁰ Plevyak, J. E.; Heck, R. F. Palladium-catalyzed arylation of ethylene. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2454-2456.

²¹ Heck, R. F. Palladium-catalyzed vinylation of organic halides. *Org. Reactions* **1982**, 27, 345-390.

de substituição que ocorre em uma posição vinílica terminal não substituída. A reação de Heck geralmente requer temperaturas elevadas para se obter um rendimento razoável do produto.

O Esquema 1.8. ilustra esse tipo de reação por meio da síntese de poli(3,6-divinil-9-decilcarbazol-co-2,1,3-benzotiadiazol)²².

Esquema 1.8. Preparação de poli(3,6-divinil-9-decilcarbazol-co-2,1,3-benzotiadiazol) via reação de Heck.

1.2.3. Derivados de PPNAs

PPNAs podem ser preparados via reação de acoplamento de Sonogashira^{23,24}.

²² Du, J.; Fang, Q.; Chen, X.; Ren, S.; Cao, A.; Xu, B. Synthesis and properties of poly(arylenevinylene)s comprising of an electron-donating carbazole unit and electron-accepting 2,1,3-benzothiadiazole (or fluorene) unit in the main chain. *Polymer* **2005**, *46*, 11927-11933.

²³ Dieck, H. A.; Heck, F. R. Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and vinylic acetylene derivatives. *Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.

²⁴ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogens with bromoalkenes, iodoarenes, and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.

A reação de Sonogashira ocorre em derivados de acetileno monossustituídos que, com a substituição de um hidrogênio acetilênico, dão origem aos produtos dissustituídos em presença de amina e catálise de paládio (II) ou (0). Esse tipo de reação ocorre com rendimento apreciável mesmo em condições brandas de temperatura (0 °C a 25 °C).

O Esquema 1.9. ilustra essa via sintética apresentando a preparação de poli[3,4-didodeciltiofen-2,5-diiletinileno-(benzo[1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)etinileno]²⁵.

Esquema 1.9. Preparação de poli[3,4-didodeciltiofen-2,5-diiletinileno-(benzo[1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)etinileno] via reação de Sonogashira.

1.3. Caracterização de polímeros

Existem diversas técnicas analíticas que auxiliam a caracterização de polímeros, algumas delas serão apresentadas a seguir.

²⁵ Ashraf, R. S.; Klemm, E. Synthesis and properties of poly(heteroaryleneethynylene)s consisting of electron-accepting benzothiadiazole/quinoxaline units and electron-donating alkyl thiophene units. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, 43, 6445-6454.

1.3.1. GPC (*gel permeation chromatography*)/SEC (*size exclusion chromatography*)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)²⁶ é uma técnica de separação e caracterização muito importante para a determinação do perfil de massas molares de polímeros, incluindo diversos tipos de médias.

Por meio de um GPC também é possível determinar o índice de polidispersividade do polímero, que indica o quanto as massas das cadeias poliméricas de fato se aproximam da massa molar média.

Nesse tipo de análise, utiliza-se uma coluna com esferas porosas (gel polimérico) em solvente. Os poros da coluna podem apresentar dimensões na faixa de 50 a 10^6 Å. Para a realização da análise, uma solução do polímero que se quer caracterizar é introduzida na coluna. De acordo com a permeação das cadeias poliméricas nos poros da coluna, separam-se polímeros com tamanhos diferentes, visto que apresentam distintos tempos de retenção na coluna.

²⁶ Provder, T. Chromatography of Polymers; ACS: Nova Iorque, 1991; pp 90-102.

1.3.2. Análises térmicas**1.3.2.1. TGA (*thermogravimetric analysis*)**

A termogravimetria^{27,28} é uma técnica que monitora a mudança de massa de uma substância enquanto ela é submetida a um aumento de temperatura controlado.

Nesse tipo de análise, uma amostra do composto que se quer caracterizar é colocada em uma balança e o sistema é aquecido a uma taxa (expressa em °C/min) pré-definida. Com a variação da massa da amostra entende-se que, naquela temperatura o composto sofre transformação (vaporização e/ou decomposição), sendo possível determinar, portanto, a temperatura máxima à qual a espécie pode ser submetida sem que sofra decomposição ou vaporização.

1.3.2.2. DSC (*differential scanning calorimetry*)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC)^{29,30} é uma técnica usada para medir a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência quando submetidos a um aquecimento controlado por uma taxa pré-

²⁷ Wendlandt, W. W. Thermal Analysis; Wiley – Interscience: Houston, 1985; pp 9-12.

²⁸ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1997; pp 798-801.

²⁹ Wendlandt, W. W. Thermal Analysis; Wiley – Interscience: Houston, 1985; pp 213-216.

³⁰ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1997; pp 805-808.

definida. O objetivo dessa análise é identificar processos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem com a espécie estudada a partir da variação de entalpia determinada pela diferença de temperatura entre a substância e o material de referência.

1.3.3. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica³¹ tem como objetivo identificar processos de redução e oxidação, observando a variação da corrente elétrica que flui pelo sistema quando ele é submetido a uma varredura cíclica do potencial ao longo do tempo. A velocidade e o número de ciclos de varredura podem ser controlados para otimizar resultados.

Nesse tipo de análise, utiliza-se um conjunto de três eletrodos (referência, trabalho e contra-eletrodo). Já o composto que se quer estudar deve ser adicionado a uma solução de eletrólito suporte (por exemplo, brometo de tetraetilamônio), cuja função é permitir a passagem de corrente elétrica pelo sistema.

Essa técnica é utilizada para fins qualitativos e um aspecto muito interessante da voltametria cíclica é a possibilidade de detecção de intermediários associados a processos eletroquímicos.

³¹ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1997; pp 654-656.

1.3.4. Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

Na espectroscopia de absorção no UV-VIS³², determina-se a transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções contidas em cubetas transparentes de caminho óptico definido. A amostra é irradiada em comprimentos de onda de 160 a 780 nm e de acordo com as transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e/ou $\pi \rightarrow \pi^*$, que ocorrem com a espécie estudada, determina-se A ou T. Dessa forma, a equação matemática que representa a lei de Beer é representada por:

$$A = -\log T = \log (P_0/P) = \varepsilon b c,$$

em que

P_0 = intensidade da luz incidente;

P = intensidade da luz transmitida;

ε = absortividade molar da espécie;

b = caminho óptico;

c = concentração da solução.

É importante ressaltar que essa técnica associada à voltametria cíclica pode fornecer informações importantes sobre os níveis de energia (HOMO, LUMO, energia da lacuna proibida (E_{gap}), potencial de ionização e afinidade eletrônica) de polímeros semicondutores.

³² Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1998; pp 300-325.

Ainda sobre a caracterização de polímeros, existem outras técnicas utilizadas frequentemente que não foram aqui apresentadas, como por exemplo: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, análise elementar, espectroscopia de absorção no infravermelho etc. Essas técnicas não foram discutidas porque são bastante usuais entre os químicos orgânicos.

1.4. Propriedades de polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol

Copolímeros contendo unidades de 2,1,3-benzotiadiazol apresentam propriedades ópticas, térmicas e eletroquímicas interessantes que serão discutidas a seguir.

1.4.1. Absorção na faixa do ultravioleta-visível

Os copolímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol apresentam absorção de radiação na faixa do UV-VIS^{12,14,15,19,22,25}. Espectros de absorção nessa região do espectro eletromagnético, registrados a partir de amostras em estado sólido (filme polimérico) ou em solução (que nem sempre apresentam bandas na mesma posição) evidenciam bandas na região de 380 nm decorrentes das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das unidades de 2,1,3-benzotiadiazol.

Muitas vezes, em copolímeros conjugados derivados de 2,1,3-benzotiadiazol, observa-se absorção em comprimentos de onda de 500 nm a 510 nm. Isso ocorre por causa da extensa conjugação que dá origem a estados

eletrônicos capazes de transferir carga e deslocar os máximos de absorção para comprimentos de onda maiores.

1.4.2. Fotoluminescência

Ao registrar um espectro de emissão de fotoluminescência, observa-se que os polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol comportam-se como emissores de luz^{12,14,22,25}, cujo comprimento de onda depende das unidades componentes do copolímero.

Essas espécies podem apresentar seus máximos de emissão com graduais deslocamentos batocrômicos que aumentam com a quantidade de 2,1,3-benzotiadiazol ou derivado no copolímero.

1.4.3. Pequena energia de *gap* (HOMO – LUMO)

Algumas das características do 2,1,3-benzotiadiazol e derivados que justifica o amplo uso dessas espécies na síntese de copolímeros conjugados são seus pequenos valores de energia de *gap* (HOMO – LUMO)^{12,15,19,22,25}. Outras unidades que apresentem altos valores de E_{gap} podem transferir energia para as de menor E_{gap} quando a amostra for excitada¹² em vista dessa baixa energia de *gap* observada para 2,1,3-benzotiadiazol e derivados. Essa transferência de energia pode ser inter ou intramolecular.

A determinação da energia de *gap* pode ser feita, por exemplo, por meio de ensaios de voltametria cíclica ou de absorção no UV-vis. Os valores de E_{gap} para

polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol encontram-se na faixa de 1,10 a 2,90 eV.

A Figura 1.7. representa um ensaio de voltametria cíclica realizado para a determinação da E_{gap} de um polímero derivado de 2,1,3-benzotiadiazol. É possível observar, na figura, os valores dos *onsets* de redução, a partir do qual se determina a energia do LUMO, e de oxidação, que permite calcular a energia do HOMO. Para esse polímero, portanto, a E_{gap} é 1,64 eV [0,42 - (- 1 ,22)].

Figura 1.7. Voltametria cíclica de um polímero derivado de 2,1,3-benzotiadiazol.

1.4.4. Estabilidade térmica

Ao serem analisados por termogravimetria, a maioria dos copolímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol mostram-se estáveis mesmo quando submetidos a altas temperaturas, com perda de 5% de massa em temperaturas até 420 °C^{12,14,15,22,25}. Essa estabilidade térmica confere à referida classe de polímeros a possibilidade de aplicação em dispositivos que serão apresentados a seguir.

1.5. Aplicações de polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol

Polímeros orgânicos conjugados podem apresentar múltiplas aplicações. As já reportadas na literatura para os copolímeros contendo unidades de 2,1,3-benzotiadiazol serão mostradas nos próximos itens.

1.5.1. LEDs (*light-emitting diodes*)

Diodos emissores de luz (LEDs)³³ são dispositivos construídos a partir de espécies que apresentam eletroluminescência. Esses dispositivos podem ser

³³ Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 875-962.

fabricados a partir de polímeros conjugados^{34,35,36} e apresentar diferentes cores da região do visível do espectro eletromagnético.

Diversos polímeros conjugados derivados de 2,1,3-benzotiadiazol são utilizados na fabricação de LEDs em vista de suas propriedades fotoluminescentes^{12,14}.

O PFO-P2C₁₀BT foi empregado com sucesso na construção de dispositivos emissores de luz e, dado o deslocamento batocrômico observado em seu espectro de emissão que aumenta com a quantidade de derivado de 2,1,3-benzotiadiazol no polímero, o LED fabricado a partir dessa espécie pode apresentar cores desde azul esverdeado até verde.

O PF-BT-endNTI também foi utilizado na construção de LEDs. A eletroluminescência do dispositivo foi estudada e emissões em diferentes comprimentos de onda foram observadas: 430 – 460 nm (azul), derivada das unidades de fluoreno, 500 nm (verde), derivada das unidades de *N*-fenil-1,8-naftalimida e 580 nm (laranja), derivada das unidades de 2,1,3-benzotiadiazol dos copolímeros.

Ao sintetizar, portanto, PF-BT-endNTI com diferentes quantidades de fluoreno, 2,1,3-benzotiadiazol e *N*-fenil-1,8-naftalimida, foi possível construir um LED com emissão de cor branca. Estudos dos copolímeros sintetizados confirmam

³⁴ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.

³⁵ Tessler, N. Lasers based on semiconducting organic materials. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 363-370.

³⁶ Hide, F.; Schwartz, B. J.; Díaz-García, M. A.; Heeger, A. J. Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 424-430.

a estabilidade da cor da radiação emitida, mesmo em diferentes condições experimentais.

Os parâmetros densidade de corrente, tensão e brilho dos dispositivos construídos foram estudados e notou-se maior intensidade de brilho para o LED construído a partir do copolímero com 2% de 2,1,3-benzotiadiazol, 1% de *N*-fenil-1,8-naftalimida e o restante em número de mols de fluoreno a uma densidade de carga de 400 A/m².

Outro trabalho também desenvolveu LED de cor branca, porém, por meio da síntese de poli(fluoreno) com cadeias laterais derivadas de 2,1,3-benzotiadiazol³⁷. Estudou-se o efeito da cadeia lateral (cromóforo laranja) na principal (matriz azul) e a eficiência de eletroluminescência do polímero resultante.

O polímero preparado apresentou simultaneamente emissão de cor azul ($\lambda_{\text{máx}} = 432 - 460 \text{ nm}$) e laranja ($\lambda_{\text{máx}} = 545 \text{ nm}$). O LED construído a partir desse polímero, denominado WP-P1 (Figura 1.8.), emite luz branca com eficiência luminosa de 10,66 cd/A e máximo de brilho de 21240 cd/m².

³⁷ Liu, J.; Guo, X.; Bu, L.; Xie, Z.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Wang, L.; Jing, X.; Wang F. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: polyfluorene as blue host and 2,1,3-benzothiadiazole derivatives as orange dopants on the side chain. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1917-1925.

Figura 1.8. Estrutura de WP-P1.

Ainda visando à construção de LEDs, foram publicados trabalhos em que se estudaram comparativamente as propriedades emissoras de luz de dois sistemas: misturas de poli(9,9-dioctilfluoreno) (PFO) e 4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol (DBT) e copolímeros de mesma composição^{38,39}.

PFO emite luz de coloração azul na faixa do espectro visível, porém, quando dopado com quantidades extremamente pequenas de DBT, a mistura apresenta emissão de luz de cor avermelhada. As propriedades fotofísicas e

³⁸ Fan, S.; Sun, M.; Chen, Z.; Luo, J.; Hou, Q.; Peng, J.; Yang, H.; Zhang, D.; Li, F.; Cao, Y. Comparative study on polymer light-emitting devices based on blends of polyfluorene and 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole with devices based on copolymer of the same composition. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 6113-6117.

³⁹ Luo, J.; Peng, J.; Cao, Y. High-efficiency red light-emitting diodes based on polyfluorene copolymers with extremely low content of 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole – comparative studies of intrachain and interchain interaction. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 1-3.

eletroluminescentes dessa mistura foram comparadas com as mesmas propriedades de um copolímero PFO-co-DBT, que apresenta emissão de luz vermelha em comprimento de onda de 615 nm.

O resultado é que a mistura PFO/DBT apresenta emissão menos eficiente do que a do copolímero de mesma composição. Isso indica que o polímero PFO-co-DBT apresenta maior eficiência na transferência de energia do que a mistura dos dois componentes.

O papel das interações intercadeia e intracadeia polimérica é discutido e por meio da comparação dos dois sistemas estudados conclui-se que em polímeros conjugados a transferência de energia intracadeia é mais eficiente do que a intercadeia e, portanto, exerce um papel mais importante em dispositivos eletroluminescentes construídos a partir desse tipo de polímero.

Em suma, esses dois trabalhos mostram que, muitas vezes, LEDs construídos a partir de polímeros conjugados apresentam melhor desempenho do que aqueles fabricados a partir de misturas luminescentes não-poliméricas.

Outro trabalho interessante, que mostra a síntese de polímeros orgânicos conjugados que apresentam luminescência e podem ser utilizados na fabricação de LEDs, descreve copolímeros solúveis derivados de carbazol e 2,1,3-benzotiadiazol⁴⁰.

⁴⁰ Huang, J.; Xu, Y.; Hou, Q.; Yang, W.; Yuan, M.; Cao, Y. Novel red electroluminescent polymers derived from carbazole and 4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 709-712.

Os polímeros sintetizados exibem luminescência na faixa de 668 a 716 nm e alta eficiência de transferência de carga. A Figura 1.9. ilustra a estrutura da classe de polímeros preparada nesse trabalho, chamada PCzDBT.

Figura 1.9. Estrutura de PCzDBT.

O polímero poli(3,6-divinil-9-decilcarbazol-co-2,1,3-benzotiadiazol) também pode ser utilizado na fabricação de LEDs. Estudos sobre a eletroluminescência do sistema indicam que em tolueno esse copolímero apresenta forte emissão de luz de coloração vermelha. Além disso, possui alta estabilidade térmica com perda de apenas 5% de massa em temperaturas acima de 430 °C. Assim sendo, o trabalho conclui que o PPV sintetizado comporta-se muito bem em diodos orgânicos emissores de luz dada a sua elevada estabilidade e forte luminescência de coloração avermelhada.

1.5.2. Células solares

Células solares poliméricas têm atraído grande interesse por apresentarem baixo custo e pela possibilidade de aplicação em superfícies com áreas

relativamente grandes⁴¹. Para que uma célula solar seja eficiente é necessário que ela apresente alta absorção da luz solar. Da energia proveniente da luz solar, 54,3% estão distribuídos entre 380 e 800 nm e dessa forma, é interessante que a camada do polímero que atua como célula fotovoltaica apresente alta absorção dentro dessa faixa do espectro eletromagnético.

Com o intuito de sintetizar polímeros capazes de absorver energia solar com alta eficiência, estruturas que apresentam pequenas E_{gaps} vêm sendo preparadas e utilizadas em células solares.

Para garantir transporte de carga efetivo para os eletrodos e reduzir perdas de energia, também é necessário que o polímero apresente alta mobilidade de transferência de carga. Ainda, ao transportar corrente elétrica, a célula solar é submetida ao efeito Joule, em que ocorre perda de energia na forma de calor, sendo importante, portanto, que o polímero utilizado na construção desses dispositivos apresente estabilidade térmica.

Alguns polímeros derivados de 2,1,3-benzotiadiazol foram aplicados em células solares, em vista de seus baixos valores E_{gap} , e apresentaram boa estabilidade mesmo em altas temperaturas.

Poli(heptil₄-PTBT) foi empregado com sucesso na construção de células fotovoltaicas. Seu E_{gap} de 1,55 eV é uma das razões de sua boa *performance* quando aplicado nesses dispositivos. Estudos sobre as propriedades fotovoltaicas do polímero foram realizados e o pequeno valor de E_{gap} dessa espécie foi

⁴¹ Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.

atribuído à existência simultânea de grupos elétron-deficientes (unidades de 2,1,3-benzotiadiazol) e ricos eletronicamente (unidades derivadas de dioxitiofeno).

Uma das células solares fabricadas neste trabalho foi construída a partir de poli(heptil₄-PTBT) como material transportador de carga por buracos. Esse dispositivo apresentou excelentes resultados como célula solar.

O polímero PSBTBT também apresentou ótimos resultados quando aplicado em células solares, em vista de sua absorção em ampla faixa do espectro visível e boa propriedade de transporte de energia.

Capítulo 2:

Identificação de Madeiras

Sabe-se que o Brasil apresenta vasta biodiversidade em suas florestas. Entretanto, grande parte dos consumidores de madeira, proveniente dessas florestas, tem pouco ou nenhum conhecimento sobre a origem dessa matéria-prima e as consequências de sua extração constante, especialmente de determinadas espécies.

O destino mais comum da madeira extraída é a construção civil. Marcenarias, indústrias de papel e celulose, usinas de energia termoelétrica (que utilizam carvão vegetal como fonte de energia), também merecem destaque¹.

O desmatamento das florestas brasileiras representa um problema ambiental que tem sido discutido por muitos estudiosos.

Nos últimos anos, foram divulgadas notícias de desmatamento intensivo em diversas regiões do país a fim de se implantar projetos urbanísticos, agropecuários, de exploração mineral e de extrativismo vegetal². Há imagens, registradas por satélite que confirmam esse tipo de atividade. Em face dessa questão, proibiu-se a exploração, transporte e comercialização de algumas espécies no território nacional.

Para se ter uma ideia da magnitude do problema, estima-se que 43% a 80% da produção de madeira da região amazônica são advindos da exploração predatória, insustentável ou de áreas desmatadas, o que caracteriza a ocorrência de atividades ilegais³.

¹ <http://www.ambientebrasil.com.br> (acessado em set/2009).

² Zenid, G. J. Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil; IPT: São Paulo, 2003; pp 8-11.

³ Zenid, G. J. Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil, IPT: São Paulo, 2009; pp 14-19.

Um fato que dificulta o controle da comercialização de madeiras no país é os nomes diferentes que são dados à mesma espécie. A taxonomia (ciência que lida com a descrição, identificação e classificação de espécies vivas) atribui nomes diferentes às espécies de madeiras, entretanto, em um país extenso e plural como o Brasil, as madeiras podem apresentar muitos nomes populares.

Considerando a problemática da extração de espécies proibidas, o fato de algumas madeiras serem bastante parecidas entre si permite que, na prática, a exploração ilegal ocorra com relativa frequência. Por exemplo, a Instrução Normativa 17 do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) proíbe a exploração, transporte e comercialização de mogno (*Swietenia macrophylla*) em território nacional, porém, dada a semelhança dessa madeira com o cedro (*Cedrela fissilis*), cuja exploração é permitida, mogno muitas vezes é retirado de florestas brasileiras como sendo cedro.

Outro exemplo: a imbuia (*Ocotea porosa*) e a canela-preta (*Ocotea catharinensis*) são espécies de canela escuras, valorizadas, altamente duráveis e que se encontram entre as espécies ameaçadas de extinção, tendo suas comercializações controladas. Entretanto, em vista do valor associado a essas duas madeiras, há grande demanda das mesmas no mercado e ocorre que outras espécies de canela são comercializadas em seus lugares, lesando o consumidor, visto que não possuem a mesma qualidade.

A Figura 2.1. mostra as espécies mogno e cedro, a Figura 2.2. imbuia e canela, respectivamente, evidenciando a grande semelhança entre os elementos de cada par.

Figura 2.1. Amostras de mogno (à esquerda) e cedro (à direita).

Figura 2.2. Amostras de imbuia (à esquerda) e canela (à direita).

O processo de identificação de madeiras é fundamentado em propriedades anatômicas das espécies, que consistem em características macroscópicas e microscópicas pré-estabelecidas⁴.

Para identificar madeiras por meio de características macroscópicas, são analisados os parâmetros que necessitam de pouco ou nenhum aumento para serem detectados. Assim, essas características das madeiras dividem-se em dois grandes grupos: organolépticas e anatômicas⁵.

O primeiro grupo, das propriedades organolépticas (também chamadas sensoriais), reúne as seguintes características: brilho, cor, densidade, desenhos,

⁴ www.cpatu.embrapa.br (acessado em set/2009).

⁵ Zenid, G. J.; Ceccantini, G. C. T. Identificação Macroscópica de Madeiras; IPT: São Paulo, 2007; pp 2-3.

dureza, gosto, odor, textura e grã. Já as características anatômicas consistem em camadas de crescimento, vasos, raios, tipos de parênquima, entre outras.

Cabe ressaltar que a cor, quando analisada isoladamente, não fornece informação suficiente para que uma madeira seja corretamente identificada. Isso ocorre porque a atribuição de cores muitas vezes é subjetiva e, além disso, há espécies que podem apresentar diferentes colorações. Um exemplo disso consiste no fato de imbuia e canela-preta (Figura 2.2.), cujos cernes apresentam cor marrom escura, serem muitas vezes confundidas com espécies mais claras de canela, como a mostrada na Figura 2.3., visto que há diversas semelhanças entre as espécies e a cor de cada uma delas pode variar entre indivíduos diferentes.

Figura 2.3. Amostra de canela (*Ocotea sp.*).

Para a caracterização das propriedades anatômicas de madeiras, é necessário o uso de uma lupa que aumente de 10 vezes. Na amostra, é preciso que se façam cortes perpendiculares às fibras e que a lupa seja bem posicionada para que haja boa luminosidade. Mantendo a lupa em contato com a superfície da madeira, observam-se as dimensões e morfologia de elementos celulares.

A Figura 2.4. mostra a superfície transversal de uma madeira não-identificada ampliada por uma lente que aumenta 10 vezes seu tamanho.

Figura 2.4.⁶ Superfície transversal de uma madeira não-identificada.

Para ilustrar como são analisados os parâmetros macroscópicos na identificação de madeiras, a Figura 2.5. mostra espécies de *Pseudotsuga menziesii* (nome vulgar: pseudotsgua) e *Quercus rubra* (nome vulgar: carvalho americano). Por meio dessas amostras, é possível observar as características dos anéis de crescimento das duas espécies. Anéis de crescimento são camadas de madeira adicionadas ao tronco durante um determinado período de tempo. Nas

⁶ Hoadley, R. B. Identifying Wood; The Taunton Press: Newtown, pp xiv.

fotos abaixo, pode-se identificar os anéis pelas camadas mais escuras, pois cada uma delimita um anel.

Figura 2.5.⁷ Pseudotsuga (à esquerda) e carvalho americano (à direita). Imagens ampliadas por uma lente que aumenta 10 vezes.

Durante a identificação microscópica de madeiras, pode-se observar os tecidos, que muitas vezes já foram analisados no exame macroscópico, e as células do lenho.

Há cerca de 120 características⁸ que podem ser analisadas na estrutura da amostra, dentre as quais a composição celular dos raios, as dimensões celulares, as ornamentações da parede celular, a presença de cristais, os tipos de pontuações etc.

⁷ Hoadley, R. B. Identifying Wood; The Taunton Press: Newtown, pp 10.

⁸ IAWA Committee.

Para ilustrar um exemplo de análise de características microscópicas de madeiras, a Figura 2.6. mostra uma microfotografia de madeira da espécie *Juglans nigra*, denominada popularmente noqueira negra. Por meio dela é possível observar a presença de cristais nas células de seu parênquima axial, quando sua superfície é aumentada 250 vezes com auxílio de um microscópio.

Figura 2.6.⁹ Noqueira negra (250x).

Em suma, há várias espécies diferentes de madeira cuja identificação é extremamente complicada. No Brasil, são poucos os especialistas treinados para essa tarefa, devido ao alto custo e longo tempo de treinamento. Assim, madeiras podem ser facilmente confundidas e comercializadas erroneamente, com ou sem má-fé, o que motivou e conduziu este trabalho ao desenvolvimento de narizes eletrônicos como um novo método de identificação e diferenciação de espécies.

⁹ Hoadley, R. B. Identifying Wood; The Taunton Press: Newtown, pp 40.

Capítulo 3:

Objetivos

Este trabalho tem como objetivos principais:

1. Sintetizar e caracterizar o polímero inédito poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno) (PBTDV) (**1**), mostrado na Figura 3.1.
2. Sintetizar o polímero poli(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (BHPPV) (**2**).
3. Sintetizar e caracterizar o copolímero inédito poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-co-2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (PBTDV-co-BHPPV) (**3**).
4. Construir um nariz eletrônico que identifique as madeiras mogno e cedro.
5. Construir um nariz eletrônico que identifique as madeiras imbuia e canela.
6. Avaliar uma nova aplicação para sensores de gases: sensor de pressão.

Figura 3.1. Estrutura dos polímeros PBTDV (**1**), BHPPV (**2**) e PBTDV-co-BHPPV (**3**).

Capítulo 4:

Resultados e Discussão

Este capítulo é dividido em três partes:

- 4.1. Reações e mecanismos envolvidos na síntese dos polímeros PBTDV (1), BHPPV (2) e PBTVD-co-BHPPV (3).
- 4.2. Aplicação de polímeros condutores em narizes eletrônicos para a identificação de madeiras.
- 4.3. Aplicação de polímero condutor na fabricação de um sensor de pressão.

Capítulo 4.1:

Resultados e Discussão: Síntese

4.1.1. Síntese de PBTDV (1)

O poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno) (PBTDV) (**1**) é um polímero da classe dos poli(*p*-fenilenovinilenos) (PPVs). Trata-se de um composto inédito cuja rota sintética proposta, bem como os rendimentos obtidos em cada etapa, é apresentada no Esquema 4.1.1.

Esquema 4.1.1. Rota sintética proposta para obtenção de PBTDV (**1**).

A primeira etapa da síntese desse polímero consiste na bromometilação de 2,1,3-benzotiadiazol (**4**). Esse material de partida é um composto aromático sujeito a substituição eletrofílica aromática (SEAr) nas posições 4 e 7. Decidiu-se tentar obter a espécie **5** empregando paraformaldeído e ácido bromídrico (31% em ácido acético glacial), seguindo procedimento análogo descrito para metilbenzenos¹. Porém, mesmo após 28 horas de refluxo ($\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$) não foi possível obter o produto desejado, recuperando-se os compostos de partida.

¹ van der Made, A. W.; van der Made, R. H. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262-1263.

Diante do resultado negativo, decidiu-se repetir a mesma reação na presença de um ácido de Lewis² – brometo de zinco – como catalisador, o qual foi preparado *in situ* a partir da reação entre zinco metálico e bromo para garantir sua condição anidra, visto que se trata de um composto higroscópico difícil de ser armazenado e manipulado. É digno de nota que, após algumas tentativas variando tempo e temperatura de reação, foi possível obter o produto 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**5**) com rendimento razoável de 61% em condições experimentais de cerca de 20 h de refluxo.

Não foram encontrados registros da síntese de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**5**). Há na literatura^{3,4} a descrição da preparação de um composto análogo à espécie **5**, porém, ao invés de átomos de bromo, a molécula é substituída por átomos de cloro. Cabe ressaltar que a síntese descrita para 4,7-bis-clorometil-2,1,3-benzotiadiazol emprega bis(clorometil)éter, um composto altamente carcinogênico⁵.

Assim sendo, por se tratar de uma molécula inédita, 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**5**) foi caracterizado pelas técnicas de RMN de ¹H, FTIR e análise elementar.

² Lyushin, M. M.; Mekhtiev, S. D.; Guseinova, S. N. Kinetics of the chloromethylation of mesitylene in presence of zinc chloride. *J. Org. Chem. USSR* **1970**, 6, 1445-1447.

³ Pesin, V. G.; D'yachenko, E. K. Chloromethylation of benzo-2,1,3-thiadiazole and its derivatives. *J. Org. Chem. USSR* **1964**, 34, 2491.

⁴ Pesin, V. G.; D'yachenko, E. K.; Khaletskii, A. M. 1,2,5-Thia- and-selena-diazoles XXVI. Chloromethylation. *J. Org. Chem. USSR* **1962**, 34, 1257-1260.

⁵ Vogel, A. I. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman: Nova Iorque, 1978; pp 636.

O Esquema 4.1.2. mostra o mecanismo de reação da etapa de halometilação para obtenção do composto **5**.

Esquema 4.1.2. Mecanismo da reação de obtenção de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**5**).

A primeira etapa do mecanismo acima proposto consiste na despolimerização de paraformaldeído, que ocorre com o aumento de temperatura, dando origem a formaldeído. A partir dessa espécie, forma-se o íon HOCH_2^+ por meio da protonação do oxigênio carbonílico. A presença do catalisador justifica-se nessa etapa, pois o mesmo é responsável por elevar a acidez do meio, causando um aumento na concentração do íon eletrófilo, o que acelera a reação.

O eletrófilo, por sua vez, é atacado pelo composto aromático formando o cátion intermediário **4a**, que existe na forma de um híbrido de ressonância. Algumas formas canônicas desse híbrido são representadas no Esquema 4.1.2., entretanto, vale ressaltar que a carga positiva do intermediário pode se estender não apenas ao longo do anel benzênico como também do anel tiadiazólico. Em seguida, o cátion perde um próton e a conjugação das ligações duplas é regenerada.

Por fim, ocorre uma substituição nucleofílica (S_N) com a entrada de Br^- e saída de água, dando origem ao composto **4d**.

O mecanismo de SEAr seguido de S_N pode ocorrer também na posição 7 do composto já bromometilado na posição 4, formando a espécie **5**.

Dispondo de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**5**), a próxima etapa de reação para obtenção de PBTDV (**1**) consistiu na bromação desse precursor em suas posições benzílicas. Essa etapa de halogenação radicalar foi realizada empregando *N*-bromosuccinimida (NBS) e peróxido de benzoíla em presença de luz.

O Esquema 4.1.3. mostra o mecanismo da reação para preparação de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**6**).

Esquema 4.1.3. Mecanismo da reação de obtenção de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotriazol (**6**).

Foi utilizado NBS na bromação radicalar do composto **5**, visto que esse reagente fornece uma fonte constante de Br_2 em baixa concentração pela reação com o HBr gerado na etapa anterior⁶. A maior evidência para a proposição desse mecanismo em que NBS dá origem a Br_2 consiste no fato de que tanto NBS

⁶ Adam, J.; Gosselain, P. A.; Goldfinger, P. Laws of addition and substitution in atomic reactions of halogens. *Nature* **1953**, 171, 704-705.

quanto bromo apresentam seletividade similar⁷, afirmando a hipótese de que, nos dois casos, a mesma espécie está reagindo com o substrato orgânico⁸.

No que diz respeito ao composto tetrabromado **6**, também não foram encontrados registros de sua síntese na literatura, tratando-se, portanto, de um composto inédito. O produto bruto da reação foi caracterizado por RMN de ¹H, FTIR e análise elementar.

Finalmente, para a obtenção do polímero desejado, realizou-se uma etapa eletrossintética em que o precursor tetrabromado (**6**) foi submetido a uma redução catódica.

Para a realização dessa etapa, a espécie **6** foi previamente submetida a um ensaio de voltametria cíclica que evidenciou duas ondas catódicas com picos em - 1,0 V e - 1,8 V vs. Ag/AgBr, sendo a primeira irreversível e a segunda reversível. À onda com pico de - 1,0 V atribui-se a primeira polimerização, que dá origem ao poli-*p*-xilileno (PPX) dialogenado **6e**, mostrado no Esquema 4.1.4. A redução com pico em potencial mais negativo foi atribuída à última polimerização, que fornece PBTDV (**1**). Assim, definido o potencial de trabalho em - 1,8 V, foi realizada eletrólise preparativa visando à obtenção do polímero **1**.

O Esquema 4.1.4. mostra o mecanismo⁹ de redução do precursor tetrabromado (**6**) dando origem ao polímero PBTDV (**1**).

⁷ Walling, C.; Rieger, A. L.; Tanner, D. D. Positive halogen compounds. VIII. Structure and reactivity in N-bromosuccinimide brominations. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3129-3133.

⁸ Day, J. C.; Lindstrom, M. J.; Skell, P. S. Succinimidyl radical as a chain carrier. Mechanism of allylic bromination. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5616-5617.

Esquema 4.1.4. Mecanismo da reação de obtenção de PBTDV (1).

O polímero **1** foi caracterizado pelas técnicas de RMN de 1H , FTIR, UV-VIS e análise elementar de C, H, N, S e Br. Cabe ressaltar que a caracterização de polímeros conjugados por RMN de 1H muitas vezes fornece dados de difícil interpretação. Nesse caso, isso ocorre porque todos os átomos de hidrogênio presentes em PBTDV (**1**) apresentam deslocamentos químicos semelhantes, de forma que os sinais observados no espectro encontram-se em regiões muito próximas e sobrepostas, dificultando a atribuição dos mesmos.

No que diz respeito à análise elementar do polímero, existem átomos de bromo nas extremidades das cadeias poliméricas (grupos terminais). Dessa forma, é possível correlacionar o teor de bromo com o grau de polimerização. No caso do

⁹ Utley, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Munoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers *via* cathodically generated quinodimethanes: preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1837-1845.

polímero **1**, o teor de bromo encontrado foi de 24,58%, correspondendo a um grau de polimerização médio igual a 6 e a uma massa molar média igual a $1,25 \times 10^3$ uma.

Por se tratar de uma espécie pouco solúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns, decidiu-se preparar o copolímero PBTDV-co-BHPPV (**3**) que possui cadeias laterais longas ($-\text{OC}_6\text{H}_{13}$) responsáveis pela solubilidade em meio pouco polar. A síntese do copolímero teve como intuito a obtenção de uma espécie com fração solúvel maior, visto que para o uso de polímeros em diferentes tipos de aplicações é necessário que o mesmo apresente solubilidade em algum solvente orgânico, o que torna possível a deposição de filmes poliméricos em superfícies diversas.

Para a preparação do copolímero **3** foram necessários os precursores tetrabromados de PBTDV (**1**) e BHPPV (**2**). Assim, aproveitou-se também para obter o polímero **2**, o qual foi utilizado em uma das aplicações descritas nesta dissertação.

4.1.2. Síntese de BHPPV (2)

O poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno) (BHPPV) (**2**) é um polímero da classe dos poli(*p*-fenilenovinileno)s (PPVs). O Esquema 4.1.5. mostra a rota sintética empregada na obtenção desse composto bem como os rendimentos obtidos em cada etapa da síntese.

Esquema 4.1.5. Rota sintética¹⁰ para obtenção de BHPPV (**2**).

A primeira etapa da síntese de BHPPV (**2**) consiste numa reação de Williamson¹¹ cujo mecanismo é representado no Esquema 4.1.6.

Esquema 4.1.6. Mecanismo da reação de preparação de 2-hexilóxi-1,4-dimetilbenzeno (**8**).

¹⁰ Benvenho, A. R. V.; Lessman, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Bazito née Camilo, F. F. C.; Gruber, J. Physical and chemical characterization of poly(2-bromo-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene) and poly(5,5'-dibromo-2,2'-bis-hexyloxy-4,4'-biphenylenevinylene) – comparison to related polymers. *Mat. Chem. Phys.* **2006**, 95, 176-182.

¹¹ Williamson, A. W. On etherification. *J. Chem. Soc.* **1852**, 4, 229-239.

De acordo com o esquema acima, tem-se que a primeira etapa do mecanismo consiste na desprotonação do fenol por uma base forte, dando origem ao íon fenolato. Em seguida, ocorre uma substituição nucleofílica em que o fenolato ataca o haleto de alquila, conduzindo ao éter desejado. É digno de nota que o iodeto de *n*-hexila, representado no Esquema 4.1.6., foi gerado *in situ* pela reação entre brometo de *n*-hexila e iodeto de potássio, presente em quantidade catalítica. Trata-se, portanto, de uma catálise nucleofílica, também conhecida por reação de Finkelstein¹².

A segunda etapa da rota sintética de preparação do polímero **2** foi realizada a partir de 2-hexilóxi-1,4-dimetil-benzeno (**8**) e consistiu numa bromação eletrofílica aromática cujo mecanismo é apresentado no Esquema 4.1.7.

Esquema 4.1.7. Mecanismo da reação de preparação de 1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (**9**).

¹² Finkelstein, H. Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden., *Ber.* **1910**, 43, 1528–1532.

De acordo com a rota sintética apresentada no Esquema 4.1.5., utilizou-se piridina nessa etapa de substituição. A função da piridina é estabilizar o intermediário **8a** por meio de interações eletrostáticas que se formam entre a carga positiva do cátion e o par de elétrons livre do átomo de nitrogênio do heterocíclico. Além disso, a piridina atua como base, sendo protonada pelo H^+ liberado na reação e formando o sal brometo de piridínio, o que desloca o equilíbrio da reação para a direita, favorecendo a formação do produto (**9**). Os três substituintes do material de partida são ativantes de reações de substituição eletrofílica aromática e, portanto, *orto* e *para* dirigentes. Entretanto, a posição em que prevalece a bromação é ditada pelo grupo ativante mais forte, isto é, $-OC_6H_{13}$. A bromação na posição *orto* não substituída em relação a esse grupo não ocorre devido ao impedimento estérico maior. Cabe ressaltar que, em vista do composto **8** ser bastante ativado pela presença de duas metilas e um grupo $-OC_6H_{13}$, não se faz necessário o uso de um ácido de Lewis nessa etapa de substituição.

A terceira etapa da preparação de BHPPV (**2**) consistiu na dibromação do composto **9** em suas duas posições benzílicas. A reação foi realizada empregando NBS e peróxido de benzoíla em presença de luz. O mecanismo dessa halogenação radicalar é análogo àquele apresentado no Esquema 4.1.3.

Por fim, dispondo de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (**10**), foi realizado ensaio de voltametria cíclica seguido de eletrólise preparativa que conduziu ao produto final **2**.

A voltametria cíclica de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (**10**) evidenciou duas ondas catódicas irreversíveis com picos em $-1,0\text{ V}$ e $-1,3\text{ V}$

vs. Ag/AgBr, responsáveis pela formação do PPX e PPV correspondentes, respectivamente.

O mecanismo de polimerização que dá origem a BHPPV (**2**) é análogo ao apresentado no Esquema 4.1.4. para a formação de PBTDV (**1**).

O polímero **2** apresentou solubilidade em solventes orgânicos comuns, como diclorometano e clorofórmio, e foi caracterizado pelas técnicas de RMN de ^1H e FTIR.

4.1.3. Síntese de PBTDV-co-BHPPV (**3**)

Para a preparação de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-co-2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno) (PBTDV-co-BHPPV) (**3**), realizou-se eletrólise preparativa dos compostos tetrabromados **6** e **10**, conforme mostrado no Esquema 4.1.8.

Esquema 4.1.8. Reação de preparação de PBTDV-co-BHPPV (**3**).

O potencial de polimerização que dá origem ao composto **1**, - 1,8 V, é menor do que aquele que fornece o polímero **2**, - 1,3 V. Dessa forma, foi escolhido

esse primeiro valor como potencial aplicado na eletrólise conjunta de **6** e **10**, de maneira a garantir a copolimerização desses dois precursores.

O mecanismo da reação de redução que tem como produto PBTDV-co-BHPPV (**3**) é análogo ao apresentado no Esquema 4.1.4.

O copolímero resultante (**3**) foi solúvel em CH_2Cl_2 , CHCl_3 e THF. Essa solubilidade é atribuída à presença de cadeias laterais ($-\text{OC}_6\text{H}_{13}$) dos fragmentos derivados do precursor de BHPPV (**10**). Essas cadeias laterais dificultam o empacotamento das cadeias poliméricas, aumentando a solubilidade do polímero.

O composto **3** foi caracterizado pelas técnicas de RMN de ^1H , FTIR, TG, DSC, SEC e UV-VIS.

A caracterização por RMN de ^1H foi útil para mostrar a presença de partes aromáticas e alifáticas em proporções compatíveis com a estrutura do copolímero **3**. Como já mencionado anteriormente, a superposição de sinais dificulta uma interpretação mais minuciosa desse tipo de espectro.

As análises de termogravimetria (TG) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio e de ar atmosférico. As Figuras 4.1.9. e 4.1.10. mostram os gráficos de TG, bem como das primeiras derivadas referentes a cada atmosfera.

Em análises desse tipo, a massa da espécie é monitorada em função do aumento da temperatura, o que possibilita determinar a temperatura máxima a qual o composto pode ser submetido sem perda significativa de massa, isto é, sua estabilidade térmica.

Figura 4.1.1. Curvas de TG e dTG do copolímero **3** em nitrogênio (razão de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra = 1,7730 mg).

Figura 4.1.2. Curvas de TG e dTG do copolímero **3** em ar (razão de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra = 2,5420 mg).

Essas curvas revelam que o polímero é estável (perda de massa < 5 %) até 238 °C em nitrogênio e até 175 °C em ar. As primeiras derivadas revelam que os processos de degradação, nas duas atmosferas, são semelhantes e envolvem três etapas principais centradas em, aproximadamente, 230 °C, 350 °C e 500 °C.

A curva de DSC (Figura 4.1.11.) revela: (a) um processo endotérmico entre, aproximadamente, 150 e 240 °C que pode representar a evaporação de pequenos oligômeros e/ou restos de solvente; (b) um processo exotérmico entre, aproximadamente, 270 e 350 °C, que pode estar associado à perda de bromo e de $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ cujas massas somadas, comparadas à da unidade de repetição do polímero, equivalem à percentagem de massa perdida indicada na curva TG.

Por motivos técnicos, o ensaio de DSC não foi realizado em temperaturas acima de 400 °C, não fornecendo informações sobre o terceiro evento mostrado pela curva TG. Esse evento deve corresponder à combustão completa do polímero, uma vez que a massa residual é próxima de zero. Tal processo seria fortemente exotérmico.

Figura 4.1.3. Curva de DSC do copolímero **3** (razão de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra = 3,6000 mg).

Por fim, no espectro de absorção no UV-VIS do polímero, Figura 4.1.12., é possível observar absorções com $\lambda_{\text{máx}}$ em, aproximadamente, 415 nm, 312 nm e 242 nm. A absorção em 415 nm (2,99 eV) corresponde às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema conjugado; a em 312 nm (3,97 eV), às transições $\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi_{\text{localizado}}^*$ e $\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi_{\text{delocalizado}}^*$ e a em 242 nm (5,12 eV), às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico isolado¹³.

¹³ Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1389-1410.

O valor da energia da lacuna proibida (E_{gap}) foi determinado como sendo 2,33 eV, considerando o comprimento de onda no início da transição de menor energia.

Figura 4.1.4. Espectro de absorção no UV-VIS do copolímero 3.

Capítulo 4.2:

Resultados e Discussão: Narizes Eletrônicos

Narizes eletrônicos¹ são conjuntos de sensores de gás que atuam como um sistema de reconhecimento de padrões.

Neste trabalho, sensores de gás foram construídos por meio da deposição de um fino filme de polímero condutor dopado sobre a superfície de um eletrodo interdigitado. Com base na variação da condutância elétrica, apresentada pelo sensor quando exposto a vapores, é possível identificar diferentes materiais ou compostos químicos voláteis.

A Figura 4.2.1. mostra a resposta de um sensor durante o monitoramento de sua condutância. De acordo com a figura, antes da exposição o sensor está submetido a uma concentração igual a zero dos compostos químicos voláteis que se quer analisar, apresentando, portanto, uma condutância inicial y_0 . Em seguida, é realizada a exposição, em que se submete o sensor a uma concentração c_s dos compostos químicos voláteis estudados. Nessa etapa, a condutância do sensor varia atingindo valor y_s . Por fim, é cessada a exposição e o sensor retorna ao seu valor de condutância inicial. O tempo que o sensor leva para voltar a apresentar condutância y_0 , após o término da exposição, é chamado de tempo de recuperação ($t_{\text{recuperação}}$).

¹ *Electronic Noses*; Gardner, J. W.; Bartlett, P. N., Ed.; Oxford Science Publications: Nova Iorque, 1999.

Figura 4.2.1. Resposta típica de sensor de gás frente à exposição a um analito.

A condutância do sensor é monitorada por um condutivímetro. Com auxílio de um microcontrolador, capaz de transformar o sinal analógico em digital, as informações coletadas são armazenadas em um computador que permite o posterior tratamento dos dados. A Figura 4.2.2. esquematiza como se dá essa transferência de informação.

Figura 4.2.2. Esquema de transferência de dados para um computador com auxílio de um conversor A/D.

4.2.1. Narizes eletrônicos: identificação de madeiras

No presente trabalho, foram construídos narizes eletrônicos visando à identificação de diferentes espécies de madeira. A pesquisa contou com a colaboração do Prof. Dr. Gregório Ceccantini, do Departamento de Botânica do Instituto de Biologia da Universidade de São Paulo, e do grupo dos Profs. Drs. Marcelo N. P. Carreño, Marco I. A. Chávez e Dr. Gustavo Rehder, integrantes do Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP. Estes últimos foram importantes para o desenvolvimento dos eletrodos interdigitados utilizados,

os quais foram fabricados sobre vidro por meio de técnica litográfica com distância entre dígitos de 24 μm .

A Figura 4.2.3. mostra um eletrodo e ampliações da região interdigitada, que permitem visualizar a proximidade dos filetes de cromo. A pequena distância entre esses filetes confere ao eletrodo alta sensibilidade.

Figura 4.2.3. Eletrodo interdigitado e ampliações da região interdigitada.

Sobre a superfície de quatro desses eletrodos, foram depositados filmes de diferentes polímeros condutores: poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenoetileno) (PPX-2,7-FLU) (**11**), poli(2,5-bifenilenoetileno) (PPX-bif-H) (**12**), poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenilenoetileno) (PHBPE) (**13**) e poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno) (BHPPV) (**14**), todos dopados com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA). As estruturas dos polímeros **11** a **14** podem ser conferidas na Figura 4.2.4.

Figura 4.2.4. Estrutura dos polímeros PPX-2,7-FLU (11), PPX-bif-H (12), PHBPE (13) e BHPPV (14).

Tendo confeccionado os quatro sensores, que juntos atuam como nariz eletrônico, ensaios foram realizados com o auxílio de um sistema de medidas, representado na Figura 4.2.5.

Figura 4.2.5. Representação do sistema de medidas.

Para a realização dos ensaios, uma amostra de madeira previamente lixada, a fim de liberar maior quantidade de seus compostos químicos voláteis, foi colocada em um recipiente imerso em banho termostatzado a 25 °C. Uma bomba de ar foi conectada ao sistema para garantir um fluxo de ar contínuo. A vazão de ar que sai do sistema foi monitorada com o auxílio de um fluxômetro, o que permitiu realizar diferentes ensaios submetendo o sistema a um fluxo constante de ar. A abertura e fechamento das válvulas (v1, v2 e v3), que controlam os ciclos de exposição e recuperação, possibilitou a realização dos ensaios conforme será descrito no capítulo 6.2.

A cada ensaio, uma planilha de dados de condutância por unidade de tempo foi gerada, permitindo a elaboração de gráficos como o apresentado na Figura 4.2.6.

Figura 4.2.6. Gráfico de condutância vs. tempo, construído a partir dos valores obtidos em um ensaio.

A partir das curvas obtidas durante os ensaios, foi calculado o parâmetro R_a (resposta relativa do sensor)² por meio da fórmula:

$$R_a = (y_s - y_0) / y_0,$$

em que

y_s = valor da condutância máxima do sensor durante a exposição;

y_0 = valor da condutância inicial do sensor.

A Figura 4.2.1. mostra claramente como os parâmetros y_s e y_0 são extraídos de uma curva construída a partir de um ensaio de exposição/recuperação.

Como o nariz eletrônico desenvolvido é constituído de um conjunto de quatro sensores, foram obtidos quatro conjuntos de valores de R_a : R_{a1} (resposta relativa do sensor 1), R_{a2} (resposta relativa do sensor 2) e assim por diante.

Para tratamento dos dados, como os parâmetros R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} e R_{a4} não podem ser representados graficamente em um sistema de quatro dimensões, foram utilizados programas computacionais visando à redução de dimensões do conjunto de dados. Os programas utilizados para esse fim foram *Statgraphics* – método da Análise dos Componentes Principais (PCA) e *DimReduction*. Esses dois tipos de análise estatística serão a seguir discutidos brevemente.

² Li, R. W. C.; Ventura, L.; Gruber, J.; Kawano, Y.; Carvalho, L. R. F. A selective conductive polymer-based sensor for volatile halogenated organic compounds (VHOC). *Sens. Actuators B: Chem.* **2008**, 131, 646-651.

4.2.1.1. PCA (*Principal Components Analysis*)

A Análise dos Componentes Principais (PCA)³ consiste num método capaz de reduzir o número de dimensões de um determinado conjunto de dados. Essa redução no número das componentes é feita a partir de combinações lineares de dados. Essas combinações definem o vetor em relação ao qual os dados apresentam maior variância. Esse vetor é chamado de componente principal 1 (PCOMP_1) e as informações são distribuídas num novo sistema de coordenadas em que é definida também a componente principal 2, ortogonal à PCOMP_1 e em relação à qual os dados apresentem, da mesma forma, variância máxima.

A distribuição dos dados num novo sistema de coordenadas, que otimiza a dispersão dos mesmos, permite a redução do número de dimensões do sistema com retenção máxima de informação do conjunto original de dados. No caso, parte-se de um conjunto de dados com quatro dimensões para se obter um sistema final bidimensional com o mínimo de perda de informação.

4.2.1.2. *DimReduction*

O *DimReduction* é um *freeware*⁴ desenvolvido no Instituto de Matemática e Estatística da Universidade de São Paulo (IME – USP) capaz de reduzir o número de dimensões de um conjunto de dados por meio da análise individual dos

³ <http://ordination.okstate.edu/PCA.htm> (acessado em dez/2009).

⁴ <http://dimreduction.incubadora.fapesp.br/portal> (acessado em dez/2008).

parâmetros. Nessa análise, define-se a ordem de importância de cada um dos parâmetros na diferenciação dos dados. Por exemplo, partindo-se de um conjunto original de dados constituído de quatro parâmetros, Ra1, Ra2, Ra3 e Ra4, para a diferenciação de duas madeiras quaisquer, o programa define qual dos parâmetros tem maior relevância na diferenciação dessas madeiras, qual deles é o segundo mais importante, e assim por diante. Isso permite que seja construído um gráfico bi ou tridimensional que exclui a(s) dimensão(ões) menos relevante(s) na classificação das espécies estudadas.

Um aspecto interessante do *DimReduction* é o cálculo da chamada taxa de acerto. Essa taxa indica qual seria a porcentagem de acerto na diferenciação das espécies estudadas a partir do conjunto de dados fornecidos.

4.2.2. Narizes eletrônicos: identificação de mogno e cedro

Após a construção dos sensores e realização das medidas, o conjunto de dados foi submetido a diferentes tipos de análise, partindo-se de 40 medidas realizadas para cada uma das espécies.

A Figura 4.2.7. mostra o gráfico de PCA construído para a diferenciação de mogno e cedro.

Figura 4.2.7. Gráfico bidimensional de PCA para a diferenciação de mogno e cedro.

O gráfico da Análise dos Componentes Principais (Figura 4.2.7.) foi construído após normalização dos dados e mostra a ótima separação entre os elementos de classes diferentes.

A partir dos dados de PCOMP_1 e 2 foi construído um dendrograma (Figura 4.2.8.) por meio de análise de *clusters*. Essa análise mostra o parentesco entre elementos de mesma classe e de classes diferentes.

A altura das linhas, mostrada no eixo y , representa a distância entre dois elementos distintos, ou seja, a semelhança entre eles.

De acordo com a figura, nota-se que elementos da mesma espécie apresentam semelhança muito maior entre si (menores distâncias) do que com elementos da outra espécie.

Figura 4.2.8. Dendrograma de mogno e cedro.

Por fim, foi feito tratamento dos dados pelo programa *DimReduction*, que permitiu a construção de um gráfico bidimensional (Figura 4.2.9.). Este gráfico utiliza os dois parâmetros mais relevantes (Ra1 e Ra3) na diferenciação das espécies.

Figura 4.2.9. Gráfico bidimensional de análise de *DimReduction* para a diferenciação de mogno e cedro.

Como pode ser observado, essa análise apresentou ótima separação das madeiras distintas. Cabe ressaltar que foi obtida uma taxa de acerto de 100% na identificação das duas espécies.

4.2.3. Narizes eletrônicos: identificação de imbuia e canela-preta

Novamente, partiu-se de um conjunto de dados de 40 medidas para cada uma das madeiras.

A Figura 4.2.10. apresenta o gráfico construído a partir da análise dos dados por PCA, que mostra a boa separação entre as espécies estudadas.

Figura 4.2.10. Gráfico bidimensional de PCA para a diferenciação de imbuia e canela-preta.

De posse dos valores de PCOMP_1, foi realizada análise de *clusters* cujo dendrograma é apresentado na Figura 4.2.11. Esse gráfico revela a semelhança entre os dados da mesma espécie de madeira. Nota-se também, a partir da figura, que os elementos de classes diferentes possuem menor parentesco entre si do que quando comparados a elementos de mesma classe.

Figura 4.2.11. Dendrograma de imbuia e canela-preta.

A Figura 4.2.12. mostra o gráfico construído a partir da análise feita pelo *DimReduction*. O gráfico é coerente com o PCA e dendrograma apresentados, visto que é possível observar a boa separação entre as madeiras. Essa análise forneceu taxa de acerto de 100% na classificação das espécies.

Figura 4.2.12. Gráfico bidimensional de análise de *DimReduction* para a diferenciação de imbuia e canela-preta.

Por fim, cabe mencionar que mogno e cedro pertencem a gêneros diferentes (*Swietenia* e *Cedrela*, respectivamente), mas imbuia e canela são do mesmo gênero (*Ocotea*). É interessante notar que as distâncias obtidas nos dendrogramas das Figuras 4.2.8. e 4.2.11. são coerentes com esses fatos.

Capítulo 4.3:

Resultados e Discussão: Sensor de Pressão

Esta etapa do trabalho envolveu a tentativa de aplicar os sensores de gás, desenvolvidos anteriormente, na medição quantitativa de pressões entre o vácuo e a atmosférica.

Na fabricação dos sensores, foram utilizados eletrodos interdigitados confeccionados a partir de placas de circuito impresso (23 mm x 9 mm), contendo cobre sobre substrato de fibra de vidro, Figura 4.3.1. A distância entre os dígitos era de 200 μm , sendo o custo do eletrodo muito menor do que os de cromo sobre vidro descritos no capítulo 4.2. A camada ativa consistiu num filme polimérico de poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenilenoetileno) (PHBPE) (**13**) dopado com ácido 10-canforsulfônico e depositado por *drop-casting*.

Figura 4.3.1. Imagem do eletrodo interdigitado utilizado para medidas de pressão.

Após a construção do sensor, o mesmo foi introduzido num balão de 250 mL conectado a um manômetro. O sistema foi submetido a variações cíclicas de pressão na faixa de 100 mmHg a 700 mmHg a temperatura de 25 °C. A Figura 4.3.2. mostra uma fotografia do sistema de medidas.

Figura 4.3.2. Fotografia do sistema de medidas.

A condutância do sensor foi monitorada ao longo do tempo por um condutivímetro. Com auxílio de um microcontrolador, o sinal analógico registrado foi convertido em digital e as informações foram armazenadas em um computador.

A Figura 4.3.3. mostra a variação de condutância ao longo do tempo para um ensaio de 17 ciclos de aumento e diminuição de pressão. A pressão inicial foi fixada em 100 mmHg. Em cada ciclo, o sistema foi submetido a aumentos periódicos de 100 mmHg até atingir o valor de pressão máxima (700 mmHg), sendo depois reduzida à pressão inicial pela mesma taxa de variação.

Figura 4.3.3. Gráfico de condutância vs. tempo.

É possível notar que existe satisfatória reprodutibilidade dos valores de condutância nos diferentes ciclos. A partir desses valores, foi construído um gráfico de condutância vs. pressão, com as respectivas barras de erro para cada um dos valores da média das medidas (Figura 4.3.4.).

Figura 4.3.4. Gráfico de condutância vs. pressão.

O gráfico da Figura 4.3.4. sugere uma relação exponencial entre a condutância do sensor e a pressão a que ele foi submetido.

Em seguida, foram feitas investigações com o intuito de verificar a causa da variação da condutância frente à variação da pressão. Duas hipóteses foram aventadas: (a) algum(ns) componente(s) do ar atmosférico interage(m) com a camada ativa do sensor (PHBPE). Assim sendo, ao variar a pressão do sistema, a concentração do(s) composto(s) que interage(m) também varia, causando mudanças no valor de condutância do sensor; (b) a resposta do sensor frente à variação de pressão é puramente mecânica. O aumento ou diminuição de pressão causa mudança na concentração de ar atmosférico dentro do sistema, resultando em compressão ou descompressão das cadeias poliméricas e consequentes variações no valor de condutância do sensor.

Tendo em vista as duas hipóteses acima, foram realizados ensaios a fim de elucidar a natureza desse fenômeno. Ar (argônio), N₂, O₂ e CO₂ secos foram utilizados como atmosfera interna do sistema, isoladamente. Nenhuma resposta foi observada. Essa ausência de resposta do sensor é indicativa de que seu comportamento não é mecânico e deve, portanto, ter natureza interacional com algum(ns) componente(s) específico(s) e minoritário(s) do ar atmosférico ou da atmosfera particular do laboratório.

Considerando esses fatos pode-se afirmar que foi desenvolvido um sensor quimiorresistivo inédito para pressões menores do que a do ambiente, podendo, eventualmente, ser utilizado como manômetro em diversas aplicações. O sensor é um dispositivo barato (~ R\$ 1,00), fácil de fabricar e apresenta boa reprodutibilidade.

Mais investigações são necessárias para demonstrar o mecanismo de funcionamento e a identificação da(s) espécie(s) responsável(eis) pelo fenômeno observado.

Capítulo 5:

Conclusões

As rotas sintéticas propostas para a obtenção dos polímeros PBTDV (**1**), BHPPV (**2**) e PBTDV-co-BHPPV (**3**), sendo **1** e **3** inéditos, se mostraram eficazes. De maneira geral, os rendimentos obtidos nas preparações dos intermediários foram aceitáveis.

O método eletroquímico empregado nas etapas de polimerização se mostrou eficiente, conduzindo aos produtos com bons rendimentos. O polímero **1** se mostrou praticamente insolúvel nos solventes orgânicos usuais. Já os polímeros **2** e **3** apresentaram significativas frações solúveis em solventes orgânicos, como clorofórmio, diclorometano e tetraidrofurano, o que confirma a importância das cadeias laterais na solubilização de polímeros conjugados.

Os narizes eletrônicos desenvolvidos, visando à identificação de dois conjuntos de espécies de madeira, se mostraram eficientes na identificação de mogno e cedro e de imbuia e canela.

Por fim, foi possível desenvolver um sensor de gás capaz de atuar como sensor de pressão. O dispositivo mostrou-se sensível à variação de pressão, apresentando relação exponencial entre sua condutância e o valor de pressão ao qual foi submetido, de 100 a 700 mmHg. Ensaio com diferentes gases revelaram que a resposta do sensor tem origem em interação(ões) entre alguma(s) substância(s) do ar atmosférico e o polímero PHBPE (**13**), utilizado na fabricação do dispositivo. Entretanto, não foi possível identificar a(s) substância(s) responsável(veis) pelo fenômeno.

Capítulo 6:

Parte Experimental

Neste capítulo, serão detalhadas as partes experimentais relativas aos três trabalhos desenvolvidos paralelamente.

O capítulo foi dividido em três seções:

- 6.1. Parte experimental relativa à síntese e caracterização de polímeros e de seus precursores.
- 6.2. Parte experimental relativa à aplicação de polímeros condutores em narizes eletrônicos para a identificação de madeiras.
- 6.3. Parte experimental relativa à aplicação de polímeros condutores na construção de um sensor de pressão.

Capítulo 6.1:

Parte Experimental: Síntese

6.1.1. Instrumentos e condições

6.1.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados em espectrômetros Gemini Varian e Bruker AC-200, ambos operando a 200 MHz. Utilizou-se clorofórmio deuterado (CDCl_3) Aldrich como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

6.1.1.2. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomem MB100 com transformada de Fourier. As análises foram realizadas a partir de amostras em pastilha de KBr ou solução de clorofórmio.

6.1.1.3. Voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados por meio de um aparelho EG&G PARC modelo 366A Bi-Potenciostato. A Figura 6.1. mostra um esquema da cela e dos eletrodos empregados.

Figura 6.1. Esquema da cela e eletrodos empregados nos ensaios de voltametria cíclica.

Os voltamogramas foram registrados em potencial entre 0 V e - 2,2 V vs. Ag/AgBr com velocidade de varredura de 200 mV/s em DMF/TEAB 0,1 mol/L.

6.1.1.4. Eletrólise preparativa

Durante as eletrólises preparativas, foi empregado um aparelho potenciostato/galvanostato e coulômetro PAR modelo 175. Foram utilizadas celas divididas para o catodo de Hg, anodo de grafite e eletrodo de referência de Ag/AgBr, conforme mostrado na Figura 6.2.

Figura 6.2. Esquema de cela utilizada nas eletrólises preparativas.

O solvente/eletrólito suporte utilizado foi DMF/TEAB 0,1 mol/L, no qual foram dissolvidos os precursores poliméricos.

Após a passagem de 4,4 F/mol de substrato, as eletrólises foram interrompidas.

6.1.1.5. Termogravimetria

As curvas TG/DTG foram obtidas empregando-se atmosfera dinâmica de ar ou gás nitrogênio (50 mL/min) e massa de amostra entre 1,70 mg e 2,60 mg, utilizando-se cadinho de Pt e termobalança TGA-50 Shimadzu. A temperatura variou de 26 °C a 895 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

6.1.1.6. Calorimetria exploratória diferencial

Durante a análise de DSC foi empregada atmosfera dinâmica de N₂ sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e massa de amostra de 3,60 mg, utilizando-se célula DSC50 Shimadzu.

6.1.1.7. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas com auxílio de um aparelho Perkin Elmer Elemental Analyzer modelo 2400 CHN em presença de oxigênio puro, sendo a temperatura de combustão 925 °C. Os gases produzidos durante a combustão das amostras foram separados por coluna e detectados e quantificados por TCD (detector de condutividade térmica).

6.1.1.8. Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Electrotherm 9100.

6.1.1.9. Cromatografia por permeação em gel (GPC)/cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A análise de GPC foi realizada em um cromatógrafo líquido de alto desempenho da marca Shimadzu modelo CLASS-LC10, provido de três colunas SUPELCO PROGEL TSK-HXL em série (1 x G5000 + 1 x G4000 + 1 x G3000). O equipamento é dotado de detector UV-VIS e programa para análise de SEC. A análise foi realizada em temperatura ambiente e fluxo de 1,0 mL/min de clorofórmio (fase móvel). A determinação dos valores de M_n e M_w foi realizada a partir do cromatograma obtido, tendo sido previamente construída uma curva de calibração baseada em sete poliestirenos de diferentes massas molares como padrões (820 g/mol, 2460 g/mol, 4130 g/mol, 13200 g/mol, 29500 g/mol, 47500 g/mol e 216000 g/mol).

6.1.2. Tratamento de solventes**6.1.2.1. Tetracloreto de carbono**

Foram introduzidos tetracloreto de carbono e pequena quantidade de P_2O_5 em um balão de uma boca adaptado a um condensador de refluxo, manta de aquecimento com agitação magnética e tubo secante. Refluxou-se o solvente por

duas horas e, em seguida, CCl_4 foi destilado a pressão ambiente¹ (p. e. 75 – 76 °C, lit.²: 76,7 °C) e guardado sobre peneira molecular de 4 Å.

6.1.2.2. *N,N*-Dimetilformamida (DMF)

Em um balão contendo DMF, adicionou-se pequena quantidade de sulfato de cobre anidro e agitou-se a mistura por três dias. Em seguida, o sal foi filtrado e o solvente destilado a pressão reduzida³ de 18 – 19 mmHg (p. e. 39 °C/lit.⁴: 76 °C/39 mmHg; 25 °C/3,7 mmHg). A fração de DMF coletada foi armazenada sobre peneira molecular de 4 Å.

6.1.2.3. Clorofórmio

Em um balão contendo CHCl_3 foi colocada pequena quantidade de pentóxido de fósforo e refluxou-se o solvente por aproximadamente 2 horas. Após destilação (p. e. 58 °C; lit.⁵: 61 – 62 °C), o clorofórmio foi armazenado sobre peneira molecular de 4 Å⁶.

¹ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 399-400.

² The Merck Index, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp 295.

³ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 409-410.

⁴ The Merck Index, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp 550.

⁵ The Merck Index, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp 354.

⁶ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 399.

Os demais solventes foram tratados com secantes usuais e destilados a pressão atmosférica ou utilizados sem purificação prévia.

6.1.3. Tratamento de reagentes

6.1.3.1. Bromo

Secou-se Br_2 com igual volume de ácido sulfúrico concentrado em funil de separação⁷.

6.1.3.2. *N*-Bromosuccinimida (NBS)

NBS foi recristalizada de água (aproximadamente dez vezes sua massa) e seca em dessecador a vácuo na presença de P_2O_5 .

6.1.3.3. Peróxido de benzoíla

Peróxido de benzoíla comercial (Peróxidos do Brasil Ltda.) foi seco em dessecador a vácuo na presença de P_2O_5 .

⁷ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 422.

6.1.3.4. Brometo de tetraetilamônio (TEAB)

TEAB foi seco em Abderhalden a vácuo utilizando-se metanol como solvente. Em seguida, foi guardado em dessecador a vácuo na presença de P_2O_5 .

Os demais reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

6.1.4. Preparação dos polímeros e de seus precursores**6.1.4.1. Preparação de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (5)**

Em um balão de três bocas de 50 mL foram adaptados condensador de refluxo dotado de tubo secante contendo cloreto de cálcio anidro, funil de adição e manta de aquecimento com agitação magnética. Foram introduzidos no balão 1,0 mL de ácido acético glacial e 0,241 g (3,68 mmol) de zinco metálico. Sob vigorosa agitação, adicionaram-se lentamente 0,19 mL (3,7 mmol) de bromo líquido por meio do funil de adição. Após descoloração da solução e consumo completo do metal, introduziram-se 1,0 mL de ácido acético glacial, 1,5 mL de solução a 31% de ácido bromídrico em ácido acético glacial (7,5 mmol), 0,500 g (3,68 mmol) de 2,1,3-benzotiadiazol (**4**) e 0,265 g (8,83 mmol) de paraformaldeído. O sistema foi mantido em banho de silicone e sob agitação e refluxo durante 24 horas. Terminada a reação, adicionou-se água à mistura e extraiu-se com três porções de 10 mL de diclorometano. A fase orgânica foi lavada três vezes com solução saturada de bicarbonato de sódio, uma vez com água e, em seguida, seca

com sulfato de magnésio anidro. Após filtração, o solvente foi rotoevaporado e o produto foi seco a vácuo. Obteve-se um sólido de coloração vermelha intensa que foi recristalizado de etanol. A primeira fração da recristalização resultou em um composto de cor branca que foi seco em dessecador a vácuo na presença de hidróxido de sódio e pentóxido de fósforo. Em seguida, o produto foi seco em Abderhalden a 70 °C, a vácuo e em presença de P_2O_5 . Obteve-se 0,721 g (2,24 mmol; 61%) de um sólido de p. f. 141 – 145 °C que foi caracterizado e identificado como sendo o composto **5**. A Tabela 6.1. mostra os resultados das análises.

<p>5</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	4,97 (s, 4 H_a) 7,63 (s, 2 H_b)
	IR (cm^{-1} , KBr)	3042 ($\nu_{\text{C-H}}$ aromático) 2970 ($\nu_{\text{C-H}}$ alifático) 1552, 1499 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático) 1552 ($\nu_{\text{C=N}}$) 1432 (δ_{CH_2} alifático) 870 ($\delta_{\text{N-S-N}}$) 627 ($\nu_{\text{C-Br}}$)
	Análise Elementar	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{SBr}_2$: PM = 322,02 g/mol Calculada = C: 29,84%; H: 1,88%; N: 8,70% Obtida = C: 30,19%; H: 2,02%; N: 8,65%

Tabela 6.1. Análise de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**5**).6.1.4.2. Preparação de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**6**)

Em um balão de 50 mL conectado a um condensador de refluxo dotado de tubo secante contendo CaCl_2 anidro, foram introduzidos 18 mL de tetracloreto de carbono seco, 0,838 g (2,60 mmol) de 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**5**), 1,02 g de NBS (5,73 mmol) e 80 mg de peróxido de benzoíla. O sistema foi

mantido sob luz de lâmpada halógena de 500 W, agitação magnética e refluxo durante duas horas. Em seguida, o solvente foi rotoevaporado e ao sólido resultante foram adicionados cerca de 40 mL de CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi lavada quatro vezes com porções de aproximadamente 30 mL de solução saturada de cloreto de sódio, seca com MgSO_4 anidro e filtrada. O solvente foi rotoevaporado e o produto seco a vácuo. Obtiveram-se 1,12 g (2,34 mmol; 90%) de um sólido alaranjado (p. f. 183 – 187 °C) que foi caracterizado e identificado como sendo o composto **6**. A Tabela 6.2. mostra os resultados das análises.

<p>6</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	7,45 (s, 2 H_a) 8,15 (s, 2 H_b)
	IR (cm^{-1} , KBr)	3012 ($\nu_{\text{C-H}}$ aromático) 1599, 1476 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático) 1550 ($\nu_{\text{C=N}}$) 889 ($\delta_{\text{N-S-N}}$) 784 ($\delta_{\text{C-H}}$ sp^2 <i>oop</i>) 543 ($\nu_{\text{C-Br}}$)
	Análise Elementar	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SBr}_4$: PM = 479,82 g/mol Calculada = C: 20,03%; H: 0,84%; N: 5,84% Obtida = C: 21,71%; H: 1,06%; N: 7,92%
	Voltametria Cíclica	Duas ondas catódicas com picos em - 1,0 V (irreversível) e - 1,8 V (reversível)

Tabela 6.2. Análise de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**6**).

6.1.4.3. Preparação de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno) (PBTDV) (1)

Foram dissolvidos 0,668 g (1,39 mmol) de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**6**) em um sistema solvente/eletrólito DMF/TEAB 0,1 mol/L. A aparelhagem utilizada na polimerização pode ser vista na Figura 6.2. Empregou-se potencial de - 1,8 V vs. Ag/AgBr na redução do precursor polimérico, interrompendo dessa forma a eletrólise após a passagem de 590 C de carga. A fração insolúvel do polímero foi separada por filtração direta do católito, resultando em 0,160 g (1,00 mmol; 72%) de um sólido de coloração marrom. A fração solúvel em DMF foi separada após adição de água ao católito filtrado, extração com CH₂Cl₂ e rotoevaporação do solvente, resultando em 0,043 g (0,29 mmol; 21%) de um sólido de mesma coloração. A Tabela 6.3. mostra os resultados das análises do composto **1**.

<p style="text-align: center;">1</p>	<p style="text-align: center;">IR (cm⁻¹, KBr)</p>	<p style="text-align: center;">3018 (ν_{C-H} sp²)</p> <p style="text-align: center;">2922, 2855 (ν_{C-H} alifático)</p> <p style="text-align: center;">1664 (ν_{C=N})</p> <p style="text-align: center;">1550, 1492 (ν_{C=C} aromático)</p> <p style="text-align: center;">970 (ν_{CH=CH} <i>trans</i>)</p> <p style="text-align: center;">881 (δ_{N-S-N})</p> <p style="text-align: center;">845 (δ_{C-H} sp² <i>oop</i>)</p> <p style="text-align: center;">642 (ν_{C-Br})</p>
	<p style="text-align: center;">Análise Elementar (para n = 6)</p>	<p style="text-align: center;">C₄₈H₂₄N₁₂S₆Br₄:</p> <p style="text-align: center;">PM = 1280,81 g/mol</p> <p style="text-align: center;">Calculada = C: 45,01%; H:</p> <p style="text-align: center;">1,89%; N: 13,12%; S:</p> <p style="text-align: center;">15,02%</p> <p style="text-align: center;">Obtida = C: 45,24%; H:</p> <p style="text-align: center;">2,75%; N: 14,25%; S:</p> <p style="text-align: center;">13,18%</p>

Tabela 6.3. Análise de PBTDV (1).

6.1.4.4. Preparação de 2-hexilóxi-1,4-dimetil-benzeno (8)

Em um balão de três bocas conectado a um condensador de refluxo e funil de adição, foram introduzidos 40 mL de etanol absoluto. Resfriou-se o solvente em um banho de gelo a 0 °C e, sob agitação magnética, foram introduzidos, em

pequenas porções, 1,9 g (80 mmol) de sódio metálico. Após consumo do metal, adicionaram-se 2,00 g (135 mmol) de iodeto de potássio, que permaneceu sob agitação até dissolução completa. Em seguida, foram introduzidos 10,0 g (82,0 mmol) de 2,5-dimetil-fenol (**7**). A mistura permaneceu sob agitação durante cerca de 15 minutos, até descoloração da solução. Foram dissolvidos 13,6 g (82,4 mmol) de 1-bromoexano em 15 mL de etanol absoluto e essa solução foi adicionada, lentamente, ao balão durante aproximadamente 15 minutos por meio do funil de adição. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 8 horas e, em seguida, deixada em repouso até atingir temperatura ambiente. Foram adicionados 100 mL de água destilada à mistura que foi posteriormente extraída com CH_2Cl_2 (2 x 40 mL). A fase orgânica foi lavada com solução a 10% de hidróxido de sódio (2 x 40 mL), água destilada (2 x 40 mL), solução saturada de NaCl (2 x 40 mL) e posteriormente foi seca com MgSO_4 anidro. O solvente foi rotoevaporado, fornecendo 12,3 g (59,7 mmol; 73%) de um líquido incolor que foi caracterizado e identificado como sendo o composto **8**. A Tabela 6.4. mostra o resultado da análise.

<p style="text-align: center;">8</p>	<p style="text-align: center;">RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,904 (t, 3 H_a, $J = 7,0$ Hz)</p> <p>1,31 – 1,38 (m, 2 H_b e 2 H_c)</p> <p>1,42 – 1,49 (m, 2 H_d)</p> <p>1,76 – 1,79 (m, 2 H_e)</p> <p>2,17 (s, 3 H_f)</p> <p>2,29 (s, 3 H_g)</p> <p>3,91 (t, 2 H_h, $J = 6,5$ Hz)</p> <p>6,62 (s, 1 H_i)</p> <p>6,64 (d, 1 H_j, $J = 7,0$ Hz)</p> <p>6,98 (d, 1 H_k, $J = 7,0$ Hz)</p>
---	---	---

Tabela 6.4. Análise de 2-hexilóxi-1,4-dimetil-benzeno (**8**).

6.1.4.5. Preparação de 1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (**9**)

Em um balão de três bocas de 50 mL adaptado a um condensador de refluxo, tubo secante contendo cloreto de cálcio anidro e funil de adição equalizado, foram introduzidos 13 mL de clorofórmio, 12,0 g (58,1 mmol) de 2-hexilóxi-1,4-dimetil-benzeno (**8**) e 2,70 mL de piridina. Por meio do funil de adição foram adicionados 3,60 mL (69,7 mmol) de Br_2 seco. A mistura foi mantida em banho-maria e sob agitação magnética por 2 horas. Após o término da reação, a mistura reacional foi vertida em água, separou-se a fase orgânica e extraiu-se a aquosa com diclorometano (3 x 30 mL). Após a secagem do extrato orgânico com sulfato de magnésio anidro, a mistura foi filtrada e o solvente rotoevaporado. Foi

obtido um óleo de coloração amarelada que cristalizou após a adição de etanol, resultando em 13,5 g (47,4 mmol; 82%) de cristais de cor castanho-claro. O produto foi caracterizado e identificado como sendo o composto **9**, conforme mostrado na Tabela 6.5.

<p style="text-align: center;">9</p>	<p style="text-align: center;">RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,87 – 0,94 (m, 3 H_a)</p> <p>1,33 – 1,50 (m, 2 H_b, 2 H_c e 2 H_d)</p> <p>1,74 – 1,81 (m, 2 H_e)</p> <p>2,15 (s, 3 H_f)</p> <p>2,31 (s, 3 H_g)</p> <p>3,98 (t, 2 H_h, $J = 6,6$ Hz)</p> <p>6,89 (s, 1 H_i)</p> <p>7,27 (s, 1 H_j)</p>
--	---	--

Tabela 6.5. Análise de 1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (**9**).

6.1.4.6. Preparação de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (**10**)

Em um balão de 100 mL de três bocas, provido de condensador de refluxo e tubo secante contendo CaCl_2 , foram dissolvidos 2,00 g (7,02 mmol) de 1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (**9**) em 8 mL de CCl_4 seco. Em 32 mL de tetracloreto de carbono foram dissolvidos 4,48 g (28,0 mmol) de Br_2 seco e essa solução foi adicionada lentamente ao balão por meio de um funil de adição.

Durante a adição, o sistema foi mantido sob agitação magnética e iluminação de lâmpada halógena de 500 W. A taxa de adição foi controlada de maneira a manter a solução amarela, sem o acúmulo de coloração avermelhada. Após o término da reação, o solvente foi rotoevaporado e obtiveram-se 2,47 g (4,11 mmol; 58%) de um sólido branco que foi caracterizado e identificado como sendo o composto **10**. A Tabela 6.6. mostra o resultado da análise.

<p style="text-align: center;">9</p>	<p>RMN de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,93 (t, 3 H_a, $J = 7,0$ Hz)</p> <p>1,36 – 1,55 (m, 2 H_b, 2 H_c e 2 H_d)</p> <p>1,83 – 1,92 (m, 2 H_e)</p> <p>4,13 (t, 2 H_f, $J = 6,6$ Hz)</p> <p>6,98 (s, 1 H_{g^*})</p> <p>7,00 (s, 1 H_{h^*})</p> <p>7,44 (s, 1 H_i)</p> <p>7,92 (s, 1 H_j)</p> <p>* Atribuições que podem estar invertidas</p>
--	--	--

Tabela 6.6. Análise de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (**10**).

6.1.4.7. Preparação de poli(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (BHPPV) (2)

Foi dissolvido 0,50 g (0,83 mmol) de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (**10**) em um sistema solvente/eletrólito DMF/TEAB 0,1 mol/L. A aparelhagem utilizada na polimerização pode ser conferida na Figura 6.2. Empregou-se potencial de - 1,3 V vs. Ag/AgBr na redução do composto **10** e a eletrólise foi interrompida após a passagem de 355 C de carga. A fração insolúvel do polímero foi separada por filtração direta do católito. Após adição de água ao católito filtrado, extração com CH₂Cl₂ e rotoevaporação do solvente, foi obtida a fração solúvel do polímero em quantidade muito pequena. Dessa forma, o sólido obtido por filtração foi extraído com CHCl₃ por meio de um Soxhlet. O solvente da solução obtida foi evaporado, fornecendo 0,206 g (0,16 mmol; 89%) de um polímero de cor vermelha que foi identificado como sendo o composto **2**. A Tabela 6.7. mostra o resultado das análises.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,91 – 1,87 (m, 3 H_a , 2 H_b , 2 H_c , 2 H_d e 2 H_e) 4,09 (m, 2 H_f) 6,64 – 7,71 (m, 1 H_g , 1 H_h , 1 H_i e 1 H_j)
	IR (cm^{-1} , KBr)	3029 ($\nu_{\text{C-H}}$ aromático) 2928 ($\nu_{\text{C-H}}$ alifático) 1598 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático) 1260 ($\nu_{\text{C-O-C}}$ assimétrico) 1040 ($\nu_{\text{C-O-C}}$ simétrico) 980 ($\nu_{\text{CH=CH}}$ <i>trans</i>)

Tabela 6.8. Análise de BHPV (2).

6.1.4.7. Preparação de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno)-co-poli(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (PBTDV-co-BHPV) (3)

Foram dissolvidos 0,16 g (0,33 mmol) de 4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**6**) e 0,20 g (0,33 mmol) de 1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (**10**) em um sistema solvente/eletrólito DMF/TEAB 0,1 mol/L. A aparelhagem utilizada na polimerização pode ser conferida na Figura 6.2. Empregou-se potencial de - 1,8 V vs. Ag/AgBr na redução dos precursores poliméricos, interrompendo-se a eletrólise após a passagem de 282 C de carga. A fração insolúvel do polímero foi separada por filtração direta do católito, resultando

em 0,047 g (0,11 mmol; 32%) de um sólido de coloração marrom-acastanhada. A fração solúvel em DMF foi separada após adição de água ao católito filtrado, extração com CH_2Cl_2 e rotoevaporação do solvente, resultando em 0,072 g (0,16 mmol; 49%) de um polímero de consistência pastosa de cor marrom-avermelhada. A Tabela 6.8. mostra os resultados das análises do composto **3**.

<p style="text-align: center;">3</p>	IR (cm ⁻¹ , solução de CHCl_3)	3015 ($\nu_{\text{C-H}}$ sp ²) 2953, 2869, 2857, 2829 ($\nu_{\text{C-H}}$ alifático) 1600 ($\nu_{\text{C=C}}$ vinilênico) 1600, 1468 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático) 1551 ($\nu_{\text{C=N}}$) 1468 ($\delta_{\text{-CH}_2\text{-}}$) 1385 ($\delta_{\text{-CH}_3}$) 1253, 1034 ($\nu_{\text{C-O}}$ fenil alquil éter) 1034 ($\nu_{\text{C-Br}}$ aromático) 975 ($\nu_{\text{CH=CH}}$ <i>trans</i>) 888 ($\delta_{\text{N-S-N}}$) 850 ($\delta_{\text{C-H}}$ sp ² <i>oop</i>) 710 ($\delta_{\text{-CH}_2\text{-}}$ cadeia longa) 674 ($\nu_{\text{C-Br}}$ alifático)
---	--	---

<p style="text-align: center;">3</p>	UV-VIS	<p>Entre 3 eV e 4 eV (~ 400 nm – 300 nm): transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema conjugado</p> <p>Próximo de 5 eV (~ 250 nm): transições $\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi^*_{\text{localizado}}$ e $\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi^*_{\text{delocalizado}}$</p> <p>Próximo de 5,5 eV (~ 225 nm): transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel fenilênico isolado</p> <p>$E_{\text{gap}} = 2,33 \text{ eV}$</p>
---	--------	---

<p style="text-align: center;">3</p>	TG/dTG	<p>Processos de degradação centrados em cerca de 350 °C e 500 °C</p> <p>Em atmosfera de N₂: estável até 238 °C (perda de 5% em massa)</p> <p>Em atmosfera de ar sintético: estável até 175 °C (perda de 5% em massa)</p>
	DSC	<p>Primeiro processo de degradação: endotérmico</p> <p>Segundo processo de degradação: exotérmico</p>
	SEC	<p>M_n = 15</p> <p>M_w = 700</p> <p>Índice de polidispersividade: 47</p>

Tabela 6.8. Análise de PBTDV-co-BHPPV (3).

Capítulo 6.2:

Parte Experimental: Narizes Eletrônicos

6.2.1. Aquisição de dados e equipamentos utilizados

Quatro sensores foram conectados a quatro condutivímetros que realizaram medidas de condutância ao longo do tempo. Cada análise consistia em um período de 5 segundos de exposição seguido de outro de 20 segundos de recuperação:

- Período de exposição: os sensores são submetidos à atmosfera dinâmica saturada de compostos químicos voláteis das madeiras estudadas;
- Período de recuperação: os sensores são submetidos à atmosfera dinâmica de ar puro.

Os ciclos de exposição e recuperação foram realizados da seguinte maneira: durante os 5 segundos iniciais, as válvulas v1 e v2 foram abertas e v3 permaneceu fechada (Figura 6.2.1.). Isso faz com que o ar que entra no sistema passe pela amostra, carregue os compostos químicos voláteis da madeira e, em seguida, passe pela câmara dos eletrodos, caracterizando um período de exposição.

Figura 6.2.1. Esquema de funcionamento do sistema de medidas durante o período de exposição.

Terminados os 5 segundos de exposição, os sensores foram submetidos a 20 segundos de período de recuperação, em que as válvulas v1 e v2 fecham-se e v3 é aberta (Figura 6.2.2.). Isso faz com que o ar que entra no sistema passe somente pela câmara dos eletrodos e seja liberado, ou seja, que o eletrodo não seja mais exposto aos compostos voláteis provenientes da madeira e sim a ar puro.

Figura 6.2.2. Esquema de funcionamento do sistema de medidas durante o período de recuperação.

A Figura 6.2.3. mostra uma fotografia do sistema de medidas construído em laboratório.

Figura 6.2.3. Fotografia do sistema de medidas.

Em cada ensaio realizado, programou-se um conjunto de quarenta ciclos de exposição e recuperação subsequentes. A abertura e fechamento das válvulas foram controlados por um programa computacional que permite programar tempo de exposição, tempo de recuperação, número de exposições (ciclos de exposição/recuperação) e número de sensores utilizados. O programa computacional bem como a unidade de aquisição de dados foram desenvolvidos pelo colaborador Leonardo Ventura, do Instituto de Matemática e Estatística da USP. Essa unidade apresenta um microcontrolador conectado aos condutivímetros, que digitaliza o sinal registrado. As informações adquiridas são armazenadas no computador (Figura 6.2.4.) sob a forma de um arquivo txt. O arquivo contém os valores de condutância registrados em função do tempo. São feitas 25 leituras por segundo para cada sensor, totalizando um máximo de 100 leituras por segundo. A partir da planilha de dados gerada, é possível realizar tratamentos estatísticos como os descritos no capítulo 4 seção 2.

Figura 6.2.4. Esquema do equipamento utilizado na aquisição de dados.

6.2.2. Preparação dos sensores

Os sensores foram preparados por meio da deposição por *spin-coating* de finos filmes poliméricos sobre a superfície de quatro eletrodos interdigitados.

Sobre cada um dos eletrodos foi depositado um polímero diferente, sendo os quatro polímeros: poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenoetileno) (PPX-2,7-FLU) (**11**), poli(2,5-bifenilenoetileno) (PPX-bif-H) (**12**), poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenilenoetileno) (PHBPE) (**13**) e poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno) (BHPPV) (**14**), todos dopados com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA).

A solução polimérica foi preparada da seguinte maneira: 2,5 mg do polímero foram dissolvidos em 0,4 mL de clorofórmio. A essa solução foi

adicionado 0,35 mL de uma solução de 20 mg de DBSA em 10 mL de CHCl_3 . Foram utilizados 20 μL de solução polimérica na construção de cada sensor, sendo que a deposição foi feita na região interdigitada do eletrodo.

Os eletrodos utilizados neste trabalho foram fabricados no LME da Escola Politécnica da USP por meio de técnica litográfica em que se imprime um circuito interdigitado de cromo sobre uma placa de vidro.

6.2.3. Preparação das amostras de madeiras

As amostras de madeira, no formato de paralelepípedo, tiveram suas superfícies lixadas para otimizar a liberação de compostos químicos voláteis das espécies e foram posteriormente introduzidas em frascos fechados, ficando em banho termostatizado a 25 °C durante 5 minutos antes do início dos ensaios.

Capítulo 6.3:

Parte Experimental: Sensor de Pressão

6.3.1. Aquisição de dados e equipamentos utilizados

Um sensor foi inserido num balão de três bocas e conectado a um condutivímetro capaz de realizar medidas de condutância ao longo do tempo. Ao balão foram adaptados um medidor de pressão e uma bomba de vácuo. O recipiente foi completamente fechado, possibilitando a variação de pressão em seu interior.

Em cada análise, a pressão aplicada ao sistema foi controlada da seguinte maneira: a pressão inicial foi fixada em 100 mmHg e aumentada a uma taxa de 100 mmHg a cada 5 segundos, até atingir o valor máximo estabelecido, de 700 mmHg. Após atingir esse valor máximo, a pressão foi reduzida, obedecendo a mesma taxa até atingir 100 mmHg novamente. Cada ensaio foi constituído de 17 ciclos subsequentes de aumento e diminuição de pressão.

Um microcontrolador conectado ao condutivímetro digitalizou o sinal registrado e as informações adquiridas foram armazenadas em um computador, na forma de um arquivo txt. O arquivo forneceu os valores de condutância registrados por unidade de tempo (25 leituras por segundo). A partir da planilha de dados gerada, foi possível construir gráficos como os apresentados no capítulo 4 seção 3.

6.2.2. Preparação do sensor

O sensor foi preparado por meio da deposição por *drop-casting* de um filme de polímero PHBPE (**13**) dopado com ácido 10-canforsulfônico (CSA) sobre a superfície de um eletrodo interdigitado.

A solução polimérica foi preparada da seguinte forma: 2,5 mg do polímero **13** foram dissolvidos em 0,4 mL de clorofórmio. A essa solução foi adicionado 0,35 mL de uma solução de 20 mg de CSA em 10 mL de CHCl_3 .

Foram depositados 20 μL de solução polimérica na área interdigitada do sensor.

Capítulo 1:

1. Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1994; pp 170-181.
2. Luzzati, P. V. Structure cristalline de piasélénol, piazthiol et benzofurazane. *Acta Cryst.* **1951**, 4, 193-200.
3. Neto, B. A. D.; Lopes, A. S.; Wüst, M.; Costa, V. E. U.; Ebeling, G.; Dupont, J. Reductive sulfur extrusion reaction of 2,1,3-benzothiadiazole compounds: a new methodology using $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}$ as the reducing system. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6843-6846.
4. Huestis, L. D.; Walsh, M. L.; Hahn, N. The Herz reaction. The formation and hydrolysis of Herz compounds. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2763-2766.
5. Weinstock, L. M.; Davis, P.; Handelsman, B.; Tull, R. A general synthetic system for 1,2,5-thiadiazoles. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2823-2829.
6. Daams, J. Method of Combating the Growth of *Echinochloa crusgalli*. U.S. Patent 3,472,645, 1969.
7. Schieferstein, R. H.; Pilgram, K. Herbicidal activity of 2,1,3-benzothiadiazolecarbonitriles and related cyanoheterocycles. *J. Agric. Food Chem.* **1975**, 23, 392-395.
8. Mederski, W. W. K. R.; Osswald, M.; Dorsch, D.; Anzali, S.; Christadler, M.; Schmitges, C.; Wilm, C. 2. Endothelin antagonists: evaluation of 2,1,3-benzothiadiazole as a methylenedioxyphenyl bioisoster. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 17-22.

9. Allison, B. D.; Phuong, V. K.; McAtee, L. C.; Rosen, M.; Morton, M.; Prendergast, C.; Barrett, T.; Lagaud, G.; Freedman, J.; Li, L.; Wu, X.; Venkatesan, H.; Pippel, M.; Woods, C.; Rizzolio, M. C.; Hack, M.; Hoey, K.; Deng, X.; King, C.; Shankley, N. P.; Rabinowitz, M. H. Identification and optimization of anthranilic sulfonamides as novel, selective cholecystokinin-2 receptor antagonists. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6371-6390.
10. Suzuki, A. Organoboron compounds in new synthetic reactions. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749-1758.
11. Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A. Cross-coupling reaction of alkyl- or arylboronic acid esters with organic halides induced by thallium(I) salts and palladium-catalyst. *Chem. Lett.* **1989**, *8*, 1405-1408.
12. Yoon, K.; Park, J. S.; Lee, S.; Song, M.; Shin, I. A.; Lee, J. W.; Gal, Y.; Jin, S. Synthesis and characterization of fluorene-based copolymers containing benzothiadiazole derivative for light-emitting diodes applications. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 6762-6769.
13. Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.; Nakamura, Y.; Kanbara, T. Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(*p*-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
14. Lee, P.; Hsu, S. L.; Lee, R. White-light-emitting diodes from single polymer systems based on polyfluorene copolymers end-capped with a dye. *Polymer* **2007**, *48*, 110-115.

15. Shin, W. S.; Kim, S. C.; Lee, S.; Jeon, H.; Kim, M.; Naidu, B. V. K.; Jin, S.; Lee, J.; Lee, J. W.; Gal, Y. Synthesis and photovoltaic properties of a low-band-gap polymer consisting of alternating thiophene and benzothiadiazole derivatives for bulk-heterojunction and dye-sensitized solar cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, *45*, 1394-1402.
16. Labadie, J. W.; Tueting, D.; Stille, J. K. Synthetic utility of the palladium-catalyzed coupling reaction of acid chlorides with organotin compounds. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4634-4642.
17. Echavarren, A. M.; Stille, J. K. Palladium-catalyzed carbonylative coupling of aryl triflates with organostannanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1557-1565.
18. Mitchell, T. N. Palladium-catalysed reactions of organotin compounds. *Synthesis* **1992**, *9*, 803-815.
19. Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144-16145.
20. Plevyak, J. E.; Heck, R. F. Palladium-catalyzed arylation of ethylene. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2454-2456.
21. Heck, R. F. Palladium-catalyzed vinylation of organic halides. *Org. Reactions* **1982**, *27*, 345-390.

22. Du, J.; Fang, Q.; Chen, X.; Ren, S.; Cao, A.; Xu, B. Synthesis and properties of poly(arylenevinylene)s comprising of an electron-donating carbazole unit and electron-accepting 2,1,3-benzothiadiazole (or fluorene) unit in the main chain. *Polymer* **2005**, *46*, 11927-11933.
23. Dieck, H. A.; Heck, F. R. Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and vinylic acetylene derivatives. *Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.
24. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogens with bromoalkenes, iodoarenes, and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
25. Ashraf, R. S.; Klemm, E. Synthesis and properties of poly(heteroaryleneethynylene)s consisting of electron-accepting benzothiadiazole/quinoxaline units and electron-donating alkyl thiophene units. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43*, 6445-6454.
26. Provder, T. Chromatography of Polymers; ACS: Nova Iorque, 1991; pp 90-102.
27. Wendlandt, W. W. Thermal Analysis; Wiley – Interscience: Houston, 1985; pp 9-12.
28. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1997; pp 798-801.
29. Wendlandt, W. W. Thermal Analysis; Wiley – Interscience: Houston, 1985; pp 213-216.

30. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1997; pp 805-808.
31. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1997; pp 654-656.
32. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principles of Instrumental Analysis; Brooks/Cole: Crawfordsville, 1998; pp 300-325.
33. Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 875-962.
34. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347, 539-541.
35. Tessler, N. Lasers based on semiconducting organic materials. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 363-370.
36. Hide, F.; Schwartz, B. J.; Díaz-García, M. A.; Heeger, A. J. Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 424-430.
37. Liu, J.; Guo, X.; Bu, L.; Xie, Z.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Wang, L.; Jing, X.; Wang F. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: polyfluorene as blue host and 2,1,3-benzothiadiazole derivatives as orange dopants on the side chain. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1917-1925.

38. Fan, S.; Sun, M.; Chen, Z.; Luo, J.; Hou, Q.; Peng, J.; Yang, H.; Zhang, D.; Li, F.; Cao, Y. Comparative study on polymer light-emitting devices based on blends of polyfluorene and 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole with devices based on copolymer of the same composition. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6113-6117.
39. Luo, J.; Peng, J.; Cao, Y. High-efficiency red light-emitting diodes based on polyfluorene copolymers with extremely low content of 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole – comparative studies of intrachain and interchain interaction. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1-3.
40. Huang, J.; Xu, Y.; Hou, Q.; Yang, W.; Yuan, M.; Cao, Y. Novel red electroluminescent polymers derived from carbazole and 4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 709-712.
41. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.

Capítulo 2:

1. <http://www.ambientebrasil.com.br> (acessado em set/2009).
2. Zenid, G. J. Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil; IPT: São Paulo, 2003; pp 8-11.
3. Zenid, G. J. Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil, IPT: São Paulo, 2009; pp 14-19.
4. www.cpatu.embrapa.br (acessado em set/2009).

5. Zenid, G. J.; Ceccantini, G. C. T. Identificação Macroscópica de Madeiras; IPT: São Paulo, 2007; pp 2-3.
6. Hoadley, R. B. Identifying Wood; The Taunton Press: Newtown, pp xiv.
7. Hoadley, R. B. Identifying Wood; The Taunton Press: Newtown, pp 10.
8. IAWA Committee.
9. Hoadley, R. B. Identifying Wood; The Taunton Press: Newtown, pp 40.

Capítulo 4.1:

1. van der Made, A. W.; van der Made, R. H. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1262-1263.
2. Lyushin, M. M.; Mekhtiev, S. D.; Guseinova, S. N. Kinetics of the chloromethylation of mesitylene in presence of zinc chloride. *J. Org. Chem. USSR* **1970**, 6, 1445-1447.
3. Pesin, V. G.; D'yachenko, E. K. Chloromethylation of benzo-2,1,3-thiadiazole and its derivatives. *J. Org. Chem. USSR* **1964**, 34, 2491.
4. Pesin, V. G.; D'yachenko, E. K.; Khaletskii, A. M. 1,2,5-Thia- and-selena-diazoles XXVI. Chloromethylation. *J. Org. Chem. USSR* **1962**, 34, 1257-1260.
5. Vogel, A. I. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman: Nova Iorque, 1978; pp 636.

6. Adam, J.; Gosselain, P. A.; Goldfinger, P. Laws of addition and substitution in atomic reactions of halogens. *Nature* **1953**, 171, 704-705.
7. Walling, C.; Rieger, A. L.; Tanner, D. D. Positive halogen compounds. VIII. Structure and reactivity in N-bromosuccinimide brominations. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3129-3133.
8. Day, J. C.; Lindstrom, M. J.; Skell, P. S. Succinimidyl radical as a chain carrier. Mechanism of allylic bromination. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5616-5617.
9. Utley, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Zhang, Y.; Munoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers *via* cathodically generated quinodimethanes: preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1837-1845.
10. Benvenho, A. R. V.; Lessman, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Bazito née Camilo, F. F. C.; Gruber, J. Physical and chemical characterization of poly(2-bromo-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene) and poly(5,5'-dibromo-2,2'-bis-hexyloxy-4,4'-biphenylenevinylene) – comparison to related polymers. *Mat. Chem. Phys.* **2006**, 95, 176-182.
11. Williamson, A. W. On etherification. *J. Chem. Soc.* **1852**, 4, 229-239.
12. Finkelstein, H. Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden., *Ber.* **1910**, 43, 1528–1532.
13. Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1389-1410.

Capítulo 4.2:

1. *Electronic Noses*; Gardner, J. W.; Bartlett, P. N., Ed.; Oxford Science Publications: Nova Iorque, 1999.
2. Li, R. W. C.; Ventura, L.; Gruber, J.; Kawano, Y.; Carvalho, L. R. F. A selective conductive polymer-based sensor for volatile halogenated organic compounds (VHOC). *Sens. Actuators B: Chem.* **2008**, 131, 646-651.
3. <http://ordination.okstate.edu/PCA.htm> (acessado em dez/2009).
4. <http://dimreduction.incubadora.fapesp.br/portal> (acessado em dez/2008).

Capítulo 6.1:

1. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 399-400.
2. *The Merck Index*, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp 295.
3. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 409-410.
4. *The Merck Index*, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp 550.
5. *The Merck Index*, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp 354.

6. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 399.
7. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp 422.

FÓRMULA	NOME	DISCUSSÃO (página)	PREPARAÇÃO (página)
$C_8H_4Br_4N_2S$	4,7-bis-dibromometil-2,1,3-benzotiadiazol (6)	47	97
$(C_8H_4N_2S)_n$	poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno) (PBTDV) (1)	44, 49	100
$C_8H_6Br_2N_2S$	4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (5)	44	95
$(C_{14}H_{17}BrO)_n$	poli(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (BHPPV) (2)	51, 54	106
$C_{14}H_{17}Br_5O$	1-bromo-2,5-bis-dibromometil-4-hexilóxi-benzeno (10)	54	104
$C_{14}H_{21}BrO$	1-bromo-4-hexilóxi-2,5-dimetil-benzeno (9)	53	103
$C_{14}H_{22}O$	2-hexilóxi-1,4-dimetil-benzeno (8)	52	101
$(C_{22}H_{21}BrN_2OS)_n$	poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-co-2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno) (PBTDV-co-BHPPV) (3)	55	107

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Juliana Ribeiro Cordeiro

E-mail: juliana.cordeiro@usp.br

Local e data de nascimento: Santos em 07 de junho de 1984

EDUCAÇÃO

Ensino infantil:

Colégio Borba Gato, Santos, 1986 – 1994.

Ensino fundamental e médio:

Colégio Objetivo, Santos, 1995 – 2001.

Ensino superior:

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003 – 2007.

Bacharelado em Química, Instituto de Química.

Pós-graduação:

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008 – 2010.

Mestrado em Química Orgânica, Síntese e Aplicação de Polímeros Condutores em Sensores Olfativos. Instituto de Química.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, abril de 2008 a março de 2010.

Professor Doutor Jonas Gruber, Universidade de São Paulo, 2008 – 2010.

Estágios realizados:

Projeto: Estudo cinético do sistema peróxi-oxalato utilizando DPA como ativador e salicilato de metila como base. Professor Doutor Joseph Wilhelm Baader. Instituto de Química – USP. Período: 2004.

Monitoria (Projeto PAE):

- Introdução à Química Orgânica (QFL2308) oferecida para a Escola Politécnica – USP. Supervisão: Professor Doutor Claudio di Vitta. Período: 2008.
- Reatividade de Compostos Orgânicos (QFL2309) oferecida para a Escola Politécnica – USP. Supervisão: Professor Doutor Jonas Gruber e Professora Doutora Vera Lúcia Pardini, bolsista da Reitoria – USP. Período: 2009.
- Química Orgânica Experimental (QFL2343) oferecida para o Instituto de Química – USP. Supervisão: Professora Doutora Vera Lúcia Pardini, Professor Doutor Paulo Roberto Olivato e Professor Doutor Joseph Wilhelm Baader, bolsista da Reitoria – USP. Período: 2009.

BOLSAS E AUXÍLIOS:

- CNPq – Mestrado – 2008 – 2010.
- Reitoria – USP – Bolsa PAE – 2008 e 2009.

IDIOMAS:

Inglês – leitura, conversação, escrita.

PUBLICAÇÕES:

Participação em Semana da Química – IQ – USP

Wanderson S. R. Teixeira, Juliana R. Cordeiro, Rosamaria W. C. Li, Jonas Gruber.
Vacuômetro: uma nova aplicação para sensores poliméricos de gases. XXVI Semana da Química, IQ – USP, 2009.