UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

CARLOS HENRIQUE ALVES ESTEVES

**Síntese e aplicação de um poli(arenilenovinileno)
derivado de [2,1,3]-benzotiadiazol, tiofeno e
fluoreno em narizes eletrônicos e dispositivos
magnetorresistivos.**

**Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
11/01/2013

CARLOS HENRIQUE ALVES ESTEVES

**Síntese e aplicação de um poli(arenilenovinileno)
derivado de [2,1,3]-benzotiadiazol, tiofeno e fluoreno
em narizes eletrônicos e dispositivos
magnetorresistivos.**

*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
2013

Carlos Henrique Alves Esteves

“Síntese e aplicação de um poli(arenilenovinileno) derivado de [2,1,3]-benzotiadiazol, tiofeno e fluoreno em narizes eletrônicos e dispositivos magnetorresistivos.”

*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, Ivone e Carlos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jonar Gruber, pelos ensinamentos nesse período, por sua orientação sempre presente e pela amizade compartilhada com todo o grupo

A toda minha família, mas em especial aos meus pais, pelo suporte durante a minha formação, seja ela acadêmica ou não, e por acreditar sempre nos meus objetivos, por mais confusos que possam parecer

Aos amigos do laboratório Juliana R. Cordeiro, Elaine Y. Yamauchi, Douglas R. Bernardo, Dra. Rosamaria Wu Chia Li, Bárbara F. Medrado, Bruna R. Vieira, Bruna R. Espinoza, Ana Tereza S. Semeano e Tânia Isabel S. Carvalho pelo excelente convívio e amizade

Ao Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen (DF-UFPR) pela colaboração com as medidas de magnetorresistência e aos seus colaboradores, Ana Carolina B. Tavares e Profa. Dra. Michelle S. Meruvia (PUC-PR) pela hospitalidade, atenção e todo o tempo dispensado para tornar essas medidas possíveis

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani (IQ-USP) e à Dra. Ana Paula Immich pelas medidas de GPC e pelas excelentes discussões

Ao Prof. Dr. Koiti Araki (IQ-USP) e ao Dr. Bernardo A. Iglesias pela colaboração com o trabalho sobre sensores híbridos

À Dra. Maiara O. Salles pelas medidas de UV-VIS

Ao Dr. José P. M. Serbena pelas medidas de voltametria cíclica

Ao Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader (IQ-USP) e seu aluno Felipe Augusto pelas medidas de fluorescência

Aos colegas da central analítica, em especial ao Márcio Nardeli e à Giovana C. F. Lemeszenski, pelas análises e discussões

Ao Prof. Dr. Hans Viertler (IQ-USP) e Profa. Dra. Vera Lúcia Pardini (IQ-USP) pela amizade e colaboração com o nosso grupo

À Simone Zaccarias pela revisão do manuscrito

Ao CNPq pela bolsa concedida.

***“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.
Agora é hora de compreender mais, para temer menos.”***

Marie Curie

RESUMO

Esteves, C.H.A. **Síntese e aplicação de um poli(arenilenovinileno) derivado de [2,1,3]-benzotiadiazol, tiofeno e fluoreno em narizes eletrônicos e dispositivos magnetorresistivos**. 2013. 145 p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo sintético do presente trabalho é a síntese, caracterização e aplicação do polímero conjugado inédito de baixa E_{gap} , poli(9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-4,7-dibenzotiadiazol-2,5-tiofeno) (PF-BTB). A rota sintética proposta envolve 10 passos, dentre os quais destacam-se reações como a de Wittig e acoplamentos de paládio (Stille e Heck). A caracterização da molécula envolveu as técnicas de RMN de ^1H , espectroscopias de infravermelho, UV-VIS e fluorescência, voltametria cíclica, análises térmicas (TGA e DSC) e cromatografia por permeação em gel.

A primeira aplicação do polímero se deu na construção de um nariz eletrônico capaz de identificar com ótima precisão três variedades de tabaco (*Burley*, *Flue Cured* e *Oriental*), além de oito diferentes marcas comerciais de cigarro. Esses estudos, além da aplicação prática, serviram para mostrar a eficiência de um tipo novo de sensor para narizes eletrônicos, composto por um mesmo polímero condutor dopado com diferentes porfirinas, denominado sensor híbrido.

Por fim, filmes finos do polímero PF-BTB, depositados sobre eletrodos de ouro, tiveram suas propriedades magnetorresistivas testadas em diferentes condições, apresentando valores maiores que 40%, o que é considerado muito alto para esse tipo de fenômeno em filmes poliméricos.

Palavras-chave: Polímero condutor; nariz eletrônico; magnetorresistência; porfirinas, sensores híbridos.

ABSTRACT

Esteves, C.H.A. **Synthesis and application of a poli(arylenevinylene) derived from [2,1,3]-benzothiadiazole, thiophene and fluorene in electronic noses and magnetoresistive devices.** 2013. 145 p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The aim of this work is the synthesis, characterization and application of a novel low E_{gap} conjugated polymer, poly(9,9-*n*-octyl-2,7-fluorenevinylene-alt-4,7-benzothiadiazole-2,5-thiophene) (PF-BTB). The synthetic pathway comprises 10 steps, involving reaction such as Wittig's and palladium cross-couplings (Heck's and Stille's). The molecule was characterized by the following techniques: ^1H NMR, spectroscopic analyses (FTIR, UV-VIS and fluorescence spectroscopy), cyclic voltammetry, thermal analyses (TGA and DSC) and gel permeation chromatography.

The polymer was first used to build an electronic nose, which successfully identified three tobacco types (Burley, Flue Cured and Oriental) with high accuracy. The same system could also identify eight different cigarette brands. Besides this practical application, the experiments were designed to show the power of a new sensor type, composed by a single conductive polymer doped with different porphyrins, a composite sensor.

Finally, thin films of PF-BTB deposited onto gold electrodes had their magnetoresistive properties tested under different conditions. The material showed magnetoresistance values higher than 40%, which is considered outstanding for this kind of polymeric films.

Keywords: Conductive polymer; electronic nose; magnetoresistance; porphyrins; composite sensors.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BINAP	2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
BTB	Trímero benzotiadiazol-tiofeno-benzotiadiazol
BTBOP	5,15-{3,5-Bis(isopentiloxi)benzeno}porfirina
CTF	Catálise por transferência de fase
dba	Dibenzilidenoacetona
DBSA	Ácido dodecil benzeno-sulfônico
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
E_{gap}	Energia da lacuna proibida
ESI-MS	Espectroscopia de massas com ionização por eletrospray
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
G₃DenP-Ni	Nanopartículas de níquel estabilizadas por dendrímeros
GPC	Cromatografia por permeação em gel
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LED	Diodo emissor de luz
lit.	Literatura
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
M_w	Massa molar média
NBS	<i>N</i> -bromossuccinimida
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
OMAR	Magnetorresistência orgânica
p.e.	Ponto de ebulição
p.f.	Ponto de fusão
PF-BTB	Poli(9,9- <i>n</i> -dioctil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-4,7-dibenzotiadiazol-2,5-tiofeno)
PMMA	Poli(metil-metacrilato)
PPPX	Poli(2-fenil- <i>p</i> -xilileno)

PPV	Poli(fenilenovinileno)
RMN	Ressonância magnética nuclear
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular
TEBAC	Cloreto de benziltriethylamônio
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilamina
TMP	Metil-trifenilfosfônio
TMS	Tetrametilsilano
TPFP	<i>Meso</i> -tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)porfirina
TPP	<i>Meso</i> -tetra(fenil)porfirina
TPPMS	Trifenil(mono-sulfoxidofenil)fosfina
TPPTS	Sal de sódio do ácido trifosfano- <i>m</i> -trissulfônico
UV-VIS	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Reações de acoplamento cruzado de paládio	13
1.1.1. Acoplamento de Stille – reagentes de organoestanho.....	14
1.1.2. Reações de acoplamento de compostos de organoboro catalisadas por paládio – Acoplamento de Suzuki-Miyaura.....	25
1.1.3. Reações de acoplamento entre haletos orgânicos e alquenos – acoplamento de Heck.....	36
1.2. Reações de acoplamento cruzado de paládio aplicadas à síntese de polímeros condutores	47
1.2.1. Acoplamento de Stille na síntese de polímeros condutores.....	48
1.2.2. Acoplamento de Suzuki-Miyaura na síntese de polímeros condutores.....	51
1.2.3. Acoplamento de Heck na síntese de polímeros condutores.....	54
2. OBJETIVOS.....	58
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	60
3.1. Síntese do polímero conjugado PF-BTB, contendo unidades de benzotiadiazol, tiofeno e fluoreno	60
3.1.1. Síntese da unidade de fluoreno	62
3.1.2. Síntese da unidade de benzotiadiazol-tiofeno-benzotiadiazol (BTB)	71
3.1.3. Polimerização e caracterização do PF-BTB.....	77
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO - APLICAÇÕES	90
4.1. Narizes eletrônicos poliméricos.....	90
4.2. Dispositivos magnetorresistivos.....	103
5. CONCLUSÕES.....	109
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	112
6.1. Instrumentos.....	112
6.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	112
6.1.2. Espectroscopia de infravermelho.....	112
6.1.3. Espectroscopia UV-VIS.....	112
6.1.4. Espectroscopia de fluorescência.....	112
6.1.5. Voltametria cíclica.....	113
6.1.6. Termogravimetria	113
6.1.7. Calorimetria exploratória diferencial.....	113
6.1.8. Ponto de fusão.....	114

6.1.9. Cromatografia por permeação em gel	114
6.1.10. Microscopia óptica	114
6.2. Nariz eletrônico.....	115
6.2.1. Sistema de medidas	115
6.2.2. Preparação dos eletrodos	118
6.3. Medidas de magnetorresistência	119
6.3.1. Picoamperímetro	119
6.3.2. Eletrodos	120
6.4. Tratamento de solventes	120
6.4.1. Tetrahidrofurano (THF)	120
6.4.2. <i>N,N</i> -dimetilformamida (DMF).....	121
6.4.3. 1,4-Dioxano	121
6.4.4. Clorofórmio	121
6.4.5. <i>N,N,N',N'</i> -tetrametildietilamina (TMEDA)	122
6.4.6. Trietilamina	122
6.5. Preparação do polímero PF-BTB e seus precursores.....	122
6.5.1. Preparação de 9,9,-di- <i>n</i> -octilfluoreno (17)	122
6.5.2. Preparação de 2,7-dibromo-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno (18).....	123
6.5.3. Preparação de 2,7-diformil-9,9- <i>n</i> -di-octilfluoreno (19).....	124
6.5.4. Preparação de 2,7-dietenil-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno (20).....	125
6.5.5. Preparação do 2,5-dibromo-tiofeno (22).....	126
6.5.6. Preparação de 2,5-bis(tributilestanil)tiofeno (23)	126
6.5.7. Preparação de 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol (25)	127
6.5.8. Preparação de 2,5-bis(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno (26)	128
6.5.9. Preparação de 2,5-bis(7-bromobenzo[c][1,2,5] tiadiazol-4-il)tiofeno (27)	128
6.5.10. Preparação de poli(9,9- <i>n</i> -dioctil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-4,7-dibenzotiadiazol-2,5-tiofeno) (PF-BTB) (28)	129
6.5.11. Preparação de 2,7-bis-(bromometil)-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno (29)	130
6.5.12. Preparação de brometo de 2,7-bis(trifenilmetilforsfônio)-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno (30).....	130
REFERÊNCIAS.....	132
ÍNDICE DE FÓRMULAS E MOLÉCULAS	142
SÚMULA CURRICULAR	144

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Neste capítulo será discutido o impacto das reações de acoplamento de paládio na síntese orgânica geral, focando-se nas suas três principais variações: acoplamento de Stille, de Heck e de Suzuki-Miyaura. Algumas aplicações gerais de cada tipo serão mostradas e, por fim, exemplos do seu uso na formação de polímeros conjugados serão apresentados.

1.1. Reações de acoplamento cruzado de paládio

O estudo do uso de paládio em reações orgânicas teve seu início após a descoberta da síntese do acetaldeído a partir do etileno e ar, em uma reação catalisada pelo metal, processo esse que depois seria empregado largamente na indústria e ficaria conhecido como processo Wacker.^{1,2}

A reação de adição a olefinas de haletos de organopaládio gerados *in situ* foi relatada por Francis Heck em 1968, uma maneira então revolucionária de gerar uma ligação carbono-carbono.³ O protocolo foi melhorado em 1972, quando Heck propôs a geração da espécie de organopaládio por meio da reação de um haleto de arila com Pd⁰, em um mecanismo que ficaria conhecido como adição oxidativa.⁴ Esse procedimento é ainda hoje usado como padrão para acoplamentos de Heck e, ao contrário da reação relatada em 1968, forma um ciclo catalítico completo, não dependendo da adição de nenhuma espécie para regenerar o metal de transição.

¹ The Royal Swedish Academy of Sciences, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry: Palladium-catalyzed cross coupling in organic synthesis, **2010**.

² Smidt, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sedlmeier, J.; Sieber, R.; Rüttinger, R.; Kojer, H. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd. *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176.

³ Heck, F.R. Arylation, Methylation, and Carboxylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518-5526.

⁴ Heck, F.R.; Nolley, J.P. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. *J. Org. Chem.* **1972**, 14, 2320-2322.

Muitos outros cientistas, como John Stille e Akira Suzuki, deram suas contribuições explorando outras possibilidades para as reações de acoplamento com paládio. Esse conjunto de reações, pela sua versatilidade e condições brandas, tornou-se de vital importância, tanto no meio acadêmico como também em processos industriais, sendo usado para a síntese de uma grande gama de compostos, variando de produtos naturais complexos^{5,6} a herbicidas de uso comercial.⁷ O grande impacto e caráter inovador dessa descoberta levou a academia sueca de ciências a conceder o prêmio Nobel de química de 2010 a Richard Heck, Akira Suzuki e Ei-ichi Negishi.

1.1.1. Acoplamento de Stille – reagentes de organoestanho

A reação entre um composto de organoestanho e um eletrófilo, catalisada por paládio, para gerar uma ligação sigma carbono-carbono (Esquema 1), é conhecida por “acoplamento de Stille”, em homenagem a John Kenneth Stille, que publicou sua descoberta em 1978⁸ e desenvolveu esse poderoso método sintético nos anos seguintes.⁹

Esquema 1. Visão geral da reação de acoplamento de Stille. X = Cl, Br ou I.

⁵ Danishefsky, S.J.; Masters, J.J.; Young, W.B.; Link, J.T.; Snyder, L.B.; Magee, T.V.; Jung, D.K.; Isaacs, R.C.A.; Bornmann, W.G.; Alaimo, C.A.; Coburn, C.A.; di Grandi, M.J. Total Synthesis of Baccatin III and Taxol. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(12), 2843-2859.

⁶ Myers, A.G.; Tom, N.J.; Fraley, M.E.; Cohen, S.B.; Madar, D.J. A Convergent Synthetic Route to (+)-Dynemicin A and Analogs of Wide Structural Variability. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6072-6094.

⁷ Baumeister, P; Seifert, G.; Steiner, H. Process for the preparation of substituted benzenes and benzene sulfonic acid and derivatives thereof and a process for the preparation of N-N'-substituted ureas. European Patent EP584043, **1994**.

⁸ Milstein, D.; Stille, J.K. A general, selective anfacile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636-3638.

⁹ Milstein, D.; Stille, J.K. Palladium-Catalyzed Coupling of Tetraorganotin Compounds with Aryl and Benzyl Halides. Synthetic Utility and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992-4998.

INTRODUÇÃO

As condições brandas de reação que esse acoplamento requer estão entre suas principais vantagens. Essa característica permite o uso de reagentes com um alto grau de complexidade estereoquímica, tanto na estrutura do composto de organoestanho como na estrutura do eletrófilo halogenado, característica muito importante na síntese de produtos naturais. Esse acoplamento também é compatível com muitos grupos funcionais orgânicos, como ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, aldeídos, nitrocompostos, éteres, aminas, cetonas etc., o que elimina muitas vezes etapas tediosas de proteção e desproteção de grupos funcionais.¹⁰ A facilidade com que os reagentes de organoestanho são sintetizados e sua estabilidade frente ao oxigênio e umidade adicionam ainda mais vantagens ao método sintético. Uma das principais maneiras empregadas para a síntese desses reagentes é pelo uso de um composto de Grignard ou butillítio, seguido pela adição de um haleto de organoestanho, como o cloreto de tributilestanho, por exemplo (Esquema 2).

Esquema 2. Exemplos da formação do reagente de organoestanho pelo uso de (i) reagente de Grignard e (ii) *n*-BuLi. X = Cl, Br ou I.

O método exposto acima, apesar dos altos rendimentos obtidos e amplo uso sintético, muitas vezes não pode ser empregado devido à incompatibilidade do composto de Grignard ou do *n*-BuLi com uma grande variedade de grupos orgânicos importantes. Essa barreira não impossibilita o sucesso do acoplamento de Stille, já que há muitos outros métodos descritos na literatura para a inserção do grupo de organoestanho. Algumas saídas interessantes podem ser citadas, como a adição ao acetileno usando-se um complexo de

¹⁰ Duncton, A.J.; Pattenden, G. The intramolecular Stille reaction. *J. Chem. Soc. Perk. T. 1* **1979**, 10, 1235-1246.

INTRODUÇÃO

cobre-estanho¹¹, ou a adição radicalar promovida pelo hidreto de triorganoestanho a olefinas.¹²

Apesar das vantagens sintéticas mostradas por esses reagentes, sua manipulação requer cuidados. Seu inadequado descarte gera sérios problemas para o meio ambiente, principalmente para a vida aquática. Danos à saúde humana também podem ocorrer em decorrência da exposição ao material. Assim, sua manipulação deve ser feita de maneira criteriosa.¹³

O primeiro mecanismo proposto por Stille foi publicado após alguns anos da descoberta da sua reação, em um *review* de 1986.¹⁴ Nesse mecanismo, a espécie PdL_2 é a espécie catalítica ativa que reage com o haleto orgânico para formar a espécie **1** (Esquema 3), com os ligantes (PPh_3) em posição *trans*. Essa é a única espécie observada no ciclo catalítico, o que indicava para Stille que a próxima etapa, a transmetalção, seria a etapa lenta do mecanismo. Ele acreditava que a transmetalção levaria à espécie **2**, seguida de uma isomerização *trans-cis* para gerar o complexo **3**, que então sofreria uma eliminação redutiva para liberar o produto com a nova ligação sigma carbono-carbono formada.

¹¹ Westmijze, H.; Ruitenberg, K.; Meijer, J.; Vermeer, P. Stereospecific synthesis of vinylstannanes using triphenylstannylcopper (I) species preparation of the *cis*-isomer of the presumed sex attractant of *Acanthoscelides Obtectus*. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2797-2798.

¹² Jung, M.E.; Light, L.A. Preparation of iodoallylic alcohols via hydrostannylation – spectroscopic proof of structures. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3851-3854.

¹³ Antizar-Ladislao, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environmental International* **2008**, 34, 292-308.

¹⁴ Stille, J.K. The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508-524.

Esquema 3.¹⁴ Proposta original para o mecanismo do acoplamento de Stille.

Novas evidências que surgiram ao longo dos anos alteraram a visão do ciclo catalítico proposto por Stille. Uma representação mais moderna é mostrada a seguir (Esquema 4).

Esquema 4. Ciclo catalítico proposto para o acoplamento de Stille.

A primeira etapa do ciclo é a adição do haleto orgânico ao catalisador de paládio (0), gerando um complexo quadrado planar de configuração *cis*, **4**. Esse complexo é rapidamente isomerizado para a configuração *trans*, **5**. Essa troca rápida foi mostrada por evidências espectroscópicas em análises multinucleares de RMN por Casado et al.¹⁵ Por meio de estudos cinéticos, foi sugerida uma adição cíclica da organoestannana ao complexo

¹⁵ Casado, A.L.; Espinet, P. On the Configuration Resulting from Oxidative Addition of RX to $Pd(PPh_3)_4$ and the Mechanism of the *cis*-to-*trans* Isomerization of $[PdRX(PPh_3)_2]$ Complexes (R = Aryl, X = Halide). *Organometallics* **1998**, 17, 954-959.

INTRODUÇÃO

de paládio, o que levaria ao composto cíclico, **6**, mostrado no Esquema 4.¹⁶ Um complexo trigonal planar de paládio, **7**, é ainda formado antes da etapa final de eliminação redutiva, que gera a nova ligação carbono-carbono e regenera o catalisador, com a entrada de mais um ligante no átomo do metal.

As condições de reação mais comuns para o acoplamento de Stille envolvem o uso de solventes orgânicos, sendo THF um dos preferidos. Já o catalisador, fonte de Pd(0), tem o Pd(PPh₃)₄ como o mais usado. Apesar dessas condições de reação, muitos avanços foram obtidos com algumas variações. O uso de Pd(II) como catalisador é defendido por alguns pesquisadores, visto que a presença massiva de fosfina no Pd(PPh₃)₄ diminui a velocidade do acoplamento. Com o uso da espécie Pd(II), o Pd(0) pode ser gerado *in situ*, com vantagens para a velocidade geral da reação.¹⁷

O meio onde a reação ocorre é também de grande interesse industrial, principalmente quando o método pode ser adaptado para condições aquosas. Esse desenvolvimento foi reportado em 1995, por Roshchin et al.¹⁸, que produziram acoplamentos de iodetos de arila com diferentes organoestannanos, catalisados por complexos de paládio com substituintes solúveis em água (Esquema 5).

Esquema 5.¹⁸ Esquema reacional para o acoplamento de Stille em meio aquoso. (i) R=Ph, Hal=Cl; (ii) R=Me, Hal=Br; (iii) R=CH₂CH₂CO₂H, Hal=Cl; n=1,2. dpm=NaO₃SC₆H₄PPh₂.

¹⁶ Casado, A.L.; Espinet, P.; Gallego, A.M. Mechanism of the Stille Reaction. 2. Couplings of Aryl Trifalates with Vinyltributyltin. Observation of Intermediates. A More Comprehensive Scheme. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11771-11782.

¹⁷ Farina, V.; Krishnan, B. Large Rate Accelerations in Stille Reactions with Tri-2-furylphosphine and Triphenylarsine as Palladium Ligands: Mechanistic and Synthetic Implications. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9585-9595.

¹⁸ Roshchin, A.I.; Bumagin, N.; Beletskaya, I.P. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Organostannoates with Aryl Halides in Aqueous Medium *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 125-128.

O então novo método apresentou alguns rendimentos maiores que 90%, com tempos de reação entre 2h e 24h e temperaturas variando entre 25°C e 100°C.

Após esse primeiro relato, devido a seu potencial, o método foi muito estudado por outros grupos de pesquisa. Outros ligantes solúveis em água utilizados foram desenvolvidos e alguns exemplos estão mostrados na Figura 1.

Figura 1.¹⁹ Substituintes de fósforo solúveis em água para catalisadores de paládio.

Outro avanço nessa metodologia é a substituição do reagente de estanho tradicional, que normalmente tem três grupos alquila em sua estrutura, $\text{R-SnR}'_3$ ($\text{R}=\text{Me}$ ou Bu), por compostos de organoestanho halogenados solúveis em água, como o R-SnX_3 (Esquema 6). O problema do uso de compostos com a forma $\text{R-SnR}'_3$ está na produção de $\text{R}'_3\text{SnX}$ pelo ciclo catalítico, substância com considerável toxicidade.¹⁹

¹⁹ Genet, J.P.; Savignac, M. Recent developments of palladium(0) catalyzed reactions in aqueous medium. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 305-317.

Esquema 6.¹⁹ Exemplo de uso de um composto de organoestanho halogenado em meio aquoso. TPPMS = trifenil(mono-sulfoxidofenil)fosfina.

Recentemente, mais uma ferramenta foi incorporada às reações de acoplamento de Stille em meio aquoso: o uso de nanopartículas de níquel. Esse desenvolvimento permitiu acoplamentos à temperatura ambiente com um rendimento de até 99% em apenas 4 horas de reação (Esquema 7). As nanopartículas, produzindo uma mistura heterogênea com a água, formariam um “nanoreator”, onde a reação ocorreria de maneira mais eficiente, além de permitir uma aplicação com impactos ambientais reduzidos. Esse sistema reacional atuou com boa eficiência para vários grupos funcionais e diferentes halogênios ligados ao eletrófilo, algo muito importante para a aplicabilidade geral do acoplamento de Stille. Importante ainda notar que a técnica obteve resultados melhores quando usada em meio aquoso, se comparada às tentativas em solventes orgânicos.²⁰

Esquema 7.²⁰ Acoplamento de Stille com o uso de nanopartículas de Ni. $\text{G}_3\text{DenP-Ni}$ =nanopartícula de níquel estabilizada por dendrímeros.

²⁰ Wu, L.; Zhang, X.; Tao, Z. A mild and recyclable nano-sized nickel catalyst for the Stille reaction in water. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 707-710.

Para ilustrar a aplicação do acoplamento de Stille, a seguir estão mostrados dois exemplos de sínteses de complexos produtos naturais, cujas estruturas foram alcançadas pelas características sintéticas do método.

Smith et al. reportaram em 1996 a síntese da (-)-Macrolactina A, um poderoso agente anti-HIV produzido por uma bactéria que habita águas profundas.²¹ Nessa síntese o acoplamento de Stille foi utilizado em várias etapas. O Esquema 8 mostra duas delas, em que a mais interessante é o fechamento do anel do produto final, com 24 membros, um tipo de macrociclo que normalmente é de difícil síntese. Importante também observar a falta de proteção no grupo carbonila, algo compatível com poucas reações orgânicas, além das condições brandas em que o acoplamento de Stille é realizado. A síntese desse complexo produto natural explora, dessa maneira, as muitas vantagens desse procedimento de acoplamento carbono-carbono.

²¹ Smith, A.B.; Ott, G.R. Total Synthesis of (-)-Macrolactin A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13095-13096.

Esquema 8.²¹ Síntese da (-)-Macrolactina A por acoplamento de Stille. DIPEA=*N,N*-Diisopropiletilamina; DEAD=Dietil azodicarboxilato; TBAF=Fluoreto de tetrabutilamônio.

A síntese total da sangliferina A é mais um exemplo em que o acoplamento de Stille obteve sucesso na síntese de uma macromolécula com alto grau de complexidade, contendo grupos funcionais quimicamente sensíveis. Esse composto é um potente imunossupressor isolado inicialmente de uma bactéria encontrada no solo de uma região de Malawi, a *streptomyces sp.*, e que foi então caracterizada por espectroscopia e técnicas de cristalografia de raio-X.

Além das características reacionais já citadas no exemplo da síntese da (-)-Macrolactina A, os autores da síntese da sangliferina A usaram, de maneira inteligente, a

INTRODUÇÃO

diferença de reatividade dos dois iodetos vinílicos terminais, presentes no precursor, como parte da sua bem-sucedida estratégia sintética.²²

Esquema 9. Síntese da sanglifehrina A.

²² Nicolaou, K.C.; Xu, J.; Murphy, F.; Barluenga, S.; Baudoin, O.; Wei, H.; Gray, D.L.F.; Ohshima, T. Total Synthesis of Sanglifehrin A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2447-2451.

INTRODUÇÃO

Assim como mostrado nesses dois exemplos sintéticos acima, o acoplamento de Stille é aplicado com sucesso em várias outras rotas relatadas na literatura, nas mais diversas áreas da química. Apesar dos cuidados necessários para o uso das organoestannanas, esse é certamente um método de valor incalculável para a síntese orgânica.

1.1.2. Reações de acoplamento de compostos de organoboro catalisadas por paládio – Acoplamento de Suzuki-Miyaura

Acoplamentos de compostos de organoboro, também conhecidos como acoplamentos de Suzuki-Miyaura, representam um procedimento geral para a formação de ligações carbono-carbono, normalmente entre uma espécie orgânica com um substituinte de boro e um composto orgânico halogenado (Esquema 10).

Esquema 10. Visão geral do acoplamento C-C usando-se compostos de organoboro.

O primeiro relato desse tipo de reação foi feito em 1979 por Miyaura et al. em um artigo no qual o grupo de pesquisa descreve o acoplamento de alquenos substituídos.²³ A inovação trazida por esse texto está no fato de que a reação procede com quantidades catalíticas de paládio, o que até então não havia sido conseguido para esse tipo de substrato, além de produzir dienos assimétricos com alta estereoespecificidade. O composto de organoboro para as reações foi produzido por hidroboração (Esquema 11).

²³ Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437-3440.

Esquema 11.²³ Formação de dienos substituídos pelo acoplamento de organoboranas.

Vários métodos já foram descritos para a obtenção do reagente de organoboro para essa reação, porém, talvez o mais amplamente utilizado seja a transmetalização com o uso de reagentes de Grignard ou butilítio (Esquema 12), de forma semelhante à obtenção dos compostos de organoestanho, citada anteriormente. Essa metodologia, quando aplicável, costuma levar a bons rendimentos de reação e pode ser empregada em grande escala.

Esquema 12. Formação das organoboranas com o emprego de (i) reagente de Grignard e (ii) *n*-butilítio.

Outro método muito utilizado é a reação de hidroboração de alquenos e alquinos, normalmente usada para a produção de álcoois terminais. Essa reação leva a produtos na configuração *cis* e adição *anti*-Markovnikov, com o acréscimo do grupo funcional do lado mais desimpedido da dupla (ou tripla) ligação.

Essa reação é útil para a síntese de compostos organoborônicos com estereoquímica definida. Uma metodologia geral é a hidroboração de alquenos ou alquinos, usando-se catecolborana para a produção de ésteres alquil e alquêniborônicos, reação que funciona com rendimentos quase quantitativos. Na hidroboração de alquinos é observada uma maior reatividade nos compostos com a tripla ligação em posição terminal (Esquema 14).²⁴

Esquema 13.²⁴ Formação de ésteres borônicos a partir de alquenos e catecolborana.

Esquema 14.²⁴ Formação de ésteres borônicos a partir de alquinos (terminal e interno) e catecolborana.

²⁴ Lane, C.F.; Kabalka, G.W. Catecholborane, a new hydroboration reagent. *Tetrahedron*, **1976**, 32, 981-990.

Alquenilboranas 2,2-dissubstituídas também são valiosos reagentes para inúmeras sínteses, mas sua preparação pelos métodos descritos acima não é direta. A haloboração de alquinos seguida de uma reação de acoplamento cruzado, catalisada por paládio, com compostos do tipo cloreto de organozinco, mostra-se de grande valor (Esquema 15). Esse processo possui também a vantagem de ocorrer em condições brandas e ser altamente estereosseletivo.²⁵

Esquema 15. Formação de alquenilboranas 2,2-disubstituídas por haloboração.

Apesar da grande variedade de compostos organoborônicos que podem ser sintetizados pelos métodos acima, muitos grupos funcionais orgânicos são sensíveis aos seus reagentes, principalmente quando é usada a técnica da transmetalização (Esquema 12). A boração por acoplamento cruzado mostra-se uma boa alternativa para se contornar esse problema. A metodologia é tolerante a grupos funcionais como NO₂, CO₂Me, COMe e CN. Essa característica é claramente vantajosa para sínteses complexas, nas quais as etapas de proteção e desproteção tomam tempo e diminuem consideravelmente seus rendimentos.²⁶

²⁵ Satoh, Y.; Serizawa, H.; Miyaoura, N.; Hara, S.; Suzuki, A. Organic synthesis using haloboration reactions 11. A formal carboboration reaction of 1-alkynes and its application to the di and trisubstituted alkene synthesis. *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 1811-1814.

²⁶ Ishiyama, T.; Ishida, K.; Miyaoura, N. Synthesis of pinacol arylboronates via cross-coupling reaction of bis(pinacolato)diboron with chloroarenes catalyzed by palladium(0)-tricyclohexylphosphine complexes. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9813-9816.

INTRODUÇÃO

O esquema geral dessa reação envolve o uso de um grupo aril substituído, normalmente por um halogênio, reagindo com bis(pinacolato)diboro. A reação é catalisada por Pd(0) e procede com o uso de uma base fraca (Esquema 16).

Esquema 16. Esquema geral da reação de formação de boranas por acoplamento cruzado.

As metodologias apresentadas acima mostram apenas uma parte de tudo que já foi desenvolvido na área de síntese de compostos de organoboro, mas, certamente, juntas, formam uma gama muito importante de opções à disposição atualmente para se formar muitas variações desses compostos.

Em relação ao mecanismo da reação, o acoplamento de Suzuki-Miyaura guarda muitas semelhanças com o acoplamento de Stille, tendo uma etapa de adição oxidativa, seguida por uma transmetalção e, finalmente, uma eliminação redutiva (Esquema 17).

Esquema 17.²⁷ Ciclo catalítico para o acoplamento de Suzuki-Miyaura.

Há boas evidências disponíveis para o ciclo catalítico proposto. A espécie formada pela adição oxidativa, **8**, é já conhecida e estudada há muito tempo, com o produto $\text{R}^1\text{Pd(II)X}$ tendo sido isolado e caracterizado, inclusive por ponto de fusão.²⁸

O intermediário, produto da transmetalção, $\text{R}^1\text{Pd(II)R}^2$, **9**, foi também observado com auxílio da técnica de espectrometria de massa com ionização por eletrospray (ESI-MS). Os autores desse estudo partiram de haletos de arila e ácidos borônicos de estrutura simples, cuja reações foram interrompidas a -78°C , e seus conteúdos, analisados por essa técnica. Picos em unidades de massa consistentes com o intermediário foram observados.²⁹ Apesar da observação do intermediário, a etapa da transmetalção é ainda a mais

²⁷ Chemler, S.R.; Trauner, D.; Danishefsky, S.J. The *B*-Alkyl Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study and Application in Natural Product Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544-4568.

²⁸ Fitton, P.; Rick, E.A. The addition of aryl halides to tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 2360-2366.

²⁹ Aliprantis, A.O.; Canary, J.W. Observation of Catalytic Intermediates in the Suzuki Reaction by Electrospray Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985-6986.

INTRODUÇÃO

incompreendida. Essa etapa é altamente dependente do pH (é muito comum o uso de meio básico para acoplamentos de Suzuki-Miyaura), já que um pH alto aumenta muito a nucleofilicidade do grupo orgânico ligado ao boro para o ataque à espécie $R^1Pd(II)X$. Estudos mostram que reações em meio tamponado com tampão carbonato/bicarbonato ($pH = 9,5 - 11$) ocorrem em velocidades maiores do que quando é usado o tampão ácido carbônico/bicarbonato ($pH = 7 - 8,5$). Essas evidências sugerem que a espécie hidróxi-boronato tem reatividade maior do que o ácido borônico livre, cujo pK_a é 8,8. Assim, velocidades maiores são alcançadas quando as condições do meio implicam $pH > pK_a$.³⁰

A etapa de transmetalção é seguida pela eliminação redutiva, que forma a ligação carbono-carbono, liberando o produto, e regenera o catalisador de Pd(II) para Pd(0).

O acoplamento de Suzuki-Miyaura é considerado, entre as reações de acoplamento cruzado de paládio, a que traz maiores vantagens do ponto de vista sintético e comercial. Essa popularidade é justificada por aspectos como a facilidade em obter-se comercialmente uma grande variedade de ácidos borônicos, sua estabilidade frente à umidade, ao calor e ao oxigênio, além da sua natureza pouco tóxica, sendo esta última de importância vital para a indústria farmacêutica. A facilidade de separação do produto da reação do subproduto formado adiciona mais um fator de grande interesse, já que essa característica dispensa etapas tediosas após o acoplamento.³¹

Como em qualquer reação catalítica, o acoplamento de Suzuki-Miyaura é altamente influenciado pela variação do catalisador. Apesar de o $Pd(PPh_3)_4$ ser a espécie mais empregada, uma grande variedade de outros compostos já foi estudada para as mais diversas aplicações. Wallow et al. relataram uma interessante variação de catálise feita pelo paládio “sem ligante”, gerado a partir do $Pd(OAc)_2$. Esse catalisador forma uma mistura heterogênea com o solvente e, mesmo assim, atinge altas taxas de conversão, pode usar água como solvente e o fato de não usar fosfina como ligante diminui muito as reações laterais causadas por essa espécie.³⁰

³⁰ Wallow, T.I.; Novak, B.M. Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5034-5037.

³¹ Littke, A.F.; Fu, G.C. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176-4211.

Para reações catalisadas, o uso de catalisadores imobilizados em fase sólida é de grande interesse e já estudado há muito tempo. Esse tipo de suporte permite que o catalisador, muitas vezes composto por metais de alto custo, seja reciclado, sem gerar uma perda da sua função catalítica, já que a espécie forma uma mistura heterogênea com o meio reacional. Esse tipo de sistema ainda facilita as etapas de purificação do produto, pois o catalisador e os seus ligantes não estão misturados a este, eliminando etapas como cristalizações ou cromatografias.³²

Uma síntese simples desse material é mostrada no Esquema 18, realizada em dois passos, com a formação do catalisador suportado por matriz polimérica e tendo fosfinas como substituintes.

Esquema 18.³² Síntese de um catalisador de paládio imobilizado em uma matriz polimérica.

Como exemplo da eficiência da catálise heterogênea, Inada et al. relataram um rendimento médio da ordem de 90% em uma série de acoplamentos entre o ácido *orto*-toluilborônico e diferentes compostos arílicos (Esquema 19). O catalisador sobre suporte

³² McNamara, C.A.; Dixon, M.J.; Bradley, M. Recoverable Catalysts and Reagents Using Recyclable Polystyrene-Based Supports. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3275-3300.

polimérico foi reutilizado seis vezes sem ser observada uma perda da sua atividade catalítica.^{32,33}

Esquema 19.³³ Acoplamento entre o ácido *orto*-toluilborônico e cloretos de arila catalisado por paládio imobilizado em uma matriz polimérica.

O acoplamento de Suzuki-Miyaura, pelas características sintéticas apresentadas, tem sido aplicado com grande sucesso em variadas sínteses. A seguir estão alguns exemplos de rotas que utilizaram a metodologia em etapas-chave.

A síntese do produto natural norbadiona A (Esquema 20), um pigmento complexante de ¹³⁷Cs encontrado em grandes quantidades em cogumelos europeus após o acidente de Chernobyl, emprega um acoplamento duplo entre dois terminais de organoboro e outro substrato orgânico substituído com triflato, na proporção 1:2.³⁴

³³ Inada, K.; Miyaura, N. The Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids with Chloropyridines and Electron-Deficient Chloroarenes Catalyzed by a Polymer-Bound Palladium Complex. *Tetrahedron* **2000**, 56, 8661-8664.

³⁴ Bourdreux, Y.; Nowaczyk, S.; Billaud, C.; Mallinger, A.; Willis, C.; Murr, M.D.; Toupet, L.; Lion, C.; Le Gall, T.; Mioskowski, C. Total Synthesis of Norbadione A. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 22-26.

Esquema 20.³⁵ Acoplamento de Suzuki-Miyaura para a síntese total da norbadiona A.

³⁵ Heravi, M.M.; Hashemi, E. Recent application of the Suzuki reaction in total synthesis. *Tetrahedron* **2012**, 68, 9145-9178.

INTRODUÇÃO

O uso de um acoplamento duplo no mesmo substrato é muito relevante para a síntese de muitas outras moléculas, não só a norbadiona A, e sua eficácia ficou demonstrada nessa rota proposta pelos autores desse artigo.

Uma estratégia também de grande importância para sínteses de produtos naturais foi a primeira síntese de compostos biarílicos com rotação impedida no eixo de ligação dos dois anéis aromáticos.³⁶ Esse impedimento de rotação dá origem ao fenômeno do atropoisomerismo, presente em moléculas naturais de grande interesse.

No primeiro relato desse tipo de acoplamento, foi obtido um excesso enantiomérico de 85% (Esquema 21). Os autores do trabalho acreditam que o uso de um ligante com uma amina terciária com estereoquímica definida leva a uma complexação entre o nitrogênio e o boro antes da transmetalração, o que produziria o excesso enantiomérico observado. Nesse relato, o acoplamento de Suzuki-Miyaura foi capaz de promover a ligação entre os dois grupos aril substituídos, vencendo uma grande barreira energética causada pelo impedimento estérico.

Esquema 21. Esquema do acoplamento de Suzuki-Miyaura para a formação de atropoisômeros³⁶.

³⁶ Cammidge, A.N.; Crépy, K.V.L. The first asymmetric Suzuki cross-coupling reaction. *Chem. Commun.* **2000**, 1723-1724.

1.1.3. Reações de acoplamento entre haletos orgânicos e alquenos – acoplamento de Heck

O acoplamento de Heck lida com um dos grupos funcionais mais explorados na química orgânica: os alquenos. Esse grupo, extremamente versátil, é ator principal de uma infinidade de reações orgânicas, das quais podemos citar hidroboração, bromação, hidratação, Diels-Alder, metátese, etc. Esse acoplamento produz uma ligação carbono-carbono, mediada pelo paládio como catalisador, entre duas entidades orgânicas, sendo uma delas um haleto orgânico e a outra, um alqueno, substituído ou não (Esquema 22).

Esquema 22. Esquema geral do acoplamento de Heck.

Como já discutido, essa reação foi relatada pela primeira vez por Francis Heck, em 1968³⁷, e é considerada como o primeiro acoplamento cruzado de paládio, da maneira como o termo é atualmente conhecido.

Essa reação tornou-se tão popular por apresentar uma das maneiras mais simples de se obter vários tipos de alquenos substituídos, dienos e outros compostos insaturados, que são úteis para a síntese de corantes, compostos farmacêuticos e polímeros.³⁷

O mecanismo do acoplamento de Heck apresenta algumas diferenças interessantes quando comparado a outras reações dessa categoria, principalmente quando observam-se implicações estereoquímicas. Entre as propostas para o ciclo catalítico estão duas citadas

³⁷ Beletskaya, I.P.; Cheprakov, A.V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *Chem Rev.* **2000**, 100, 3009-3066.

atualmente que têm pequenas variações entre si, a depender das condições de reação adotadas: a rota neutra e a rota catiônica (Esquema 23 e Esquema 24, respectivamente).³⁸

Esquema 23.³⁸ Rota neutra para o acoplamento de Heck.

³⁸ Mc Cartney, D.; Guiry, P.J. The asymmetric Heck and related reactions, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5122-5150.

Esquema 24.³⁸ Rota catiônica para o acoplamento de Heck.

O ciclo catalítico, como nos outros acoplamentos mostrados, é iniciado pela adição oxidativa do haleto orgânico ao catalisador de paládio, levando o metal do estado de $Pd(0)$ para $Pd(II)$. Essa etapa tem sua velocidade sensivelmente alterada, dependendo do substituinte halogenado, ou pseudo-halogenado, ligado ao grupo orgânico. No próximo passo, com a nucleofilicidade do complexo aumentada, a dupla ligação é coordenada ao $Pd(II)$, formando-se o complexo π , que, dependendo das condições, pode ou não liberar o haleto no meio reacional, o que leva o mecanismo para a rota catiônica (Esquema 24) ou para a rota neutra (Esquema 23). A rota catiônica é favorecida quando há no meio coletores de halletos, como Ag^+ , por exemplo, enquanto a rota neutra é seguida quando há excesso de

INTRODUÇÃO

haletos no meio reacional. Essas condições são muitas vezes atingidas pela adição proposital desses elementos ao catalisador.

A ligação carbono-carbono é então formada entre o alqueno e o grupo orgânico proveniente do haleto. Essa inserção pode gerar um intermediário linear ou ramificado, a depender de vários fatores, como o tipo de grupo orgânico envolvido e as condições de reação. Esse intermediário sofre uma eliminação redutiva, que libera o produto acoplado e o complexo de paládio, que é então reduzido de Pd(II) a Pd(0) pela base presente no meio reacional.³⁸

É importante observar que a etapa da eliminação redutiva é reversível, o que, na maioria das vezes, leva ao produto termodinamicamente mais estável em alquenos terminais, o (*E*)-alqueno.

Sais de paládio são os catalisadores mais frequentemente utilizados para esse tipo de reação, principalmente o Pd(OAc)₂, por sua estabilidade e custo relativamente baixo. A partir desses sais, acredita-se que o Pd(0) é gerado *in situ*, sendo o Pd(II) reduzido por algum dos participantes da reação (solvente, alqueno, ligante, etc.). Amatore et al.³⁹ defendem que essa conversão é feita pela trifenilfosfina, usada como ligante nesse tipo de reação. Sua conclusão é baseada nas técnicas analíticas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ³¹P e voltametria cíclica.

Os solventes mais comuns para o acoplamento de Heck são a *N,N*-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e a acetonitrila (MeCN), contudo, diversos outros meios já foram testados com muito sucesso. Um sistema catalítico iônico, formado por Pd(OAc)₂ e TPPTS (sal de sódio do ácido trifenilfosfano-*m*-trissulfônico), em água, foi empregado para a formação regioseletiva de compostos cíclicos com bons rendimentos⁴⁰, sendo também o acoplamento de Heck possível em meio aquoso, assim como os outros já descritos.

Dióxido de carbono supercrítico já foi também estudado, e resultados excelentes foram relatados na literatura usando-se este solvente. Recentemente, rendimentos maiores

³⁹ Amatore, C.; Jutand, A.; M'Barki, M.A. Evidence of the Formation of Zerovalent Palladium from Pd(OAc)₂ and Triphenylphosphine. *Organometallics* **1992**, 11, 3009-3013.

⁴⁰ Lemaire-Audoire s.; Savignac, M.; Dupuis, C.; Genêt, J. Intramolecular Heck-type Reactions in Aqueous Medium. Dramatic Change in Regioselectivity. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 2003-2006.

INTRODUÇÃO

que 95% foram relatados utilizando-se paládio imobilizado em sílica mesoporosa e CO₂ supercrítico como solvente, em uma interessante junção da catálise heterogênea com o uso do solvente verde. Os autores do estudo usaram uma reação de acoplamento entre o 4-nitrobromobenzeno e acrilato de metila para provar a eficiência do sistema obtendo, além de ótimos rendimentos, uma regeneração eficiente do catalisador imobilizado em três experimentos seguidos, usando a espécie catalítica reciclada (Esquema 25).⁴¹

Esquema 25.⁴¹ Acoplamento de Heck em CO₂ supercrítico. Ph-SBA-15-PPh₃-Pd = catalisador de paládio imobilizado em sílica mesoporosa.

Muita atenção também tem sido focada no uso de líquidos iônicos como solvente, considerados, assim como o CO₂ supercrítico, solventes verdes. Seu apelo ambiental vem do seu alto ponto de ebulição, baixa pressão de vapor a elevadas temperaturas e possibilidade de uso em repetidas bateladas de reação. Seu uso para o acoplamento de Heck também já demonstrou excelentes resultados, com altos rendimentos e altas taxas de conversão. Selvakumar et al. demonstraram essa eficiência estudando a reação de acoplamento entre

⁴¹ Feng, X.J.; Yan, M.; Zhang, X.; Bao, M. Preparation and application of SBA-15-supported palladium catalyst for Heck reaction in supercritical carbon dioxide. *Chinese Chem. Lett.* **2001**, 22, 643-646.

INTRODUÇÃO

cloretos de arila substituídos e o -acrilato de 2-etil-hexila, obtendo um rendimento médio maior que 90%.⁴²

Esquema 26.⁴² Acoplamento de Heck em líquido iônico.

Além de fatores como solvente e reatividade dos substratos, o acoplamento de Heck pode ter não só sua reatividade, mas também seus produtos muito modificados pela inserção de aditivos à reação ou, como é citado na literatura, com a alteração do *cocktail* catalítico. Essas variações podem estar na base utilizada, no ligante, na adição de sais ou outros reagentes, uso de catalisadores por transferência de fase, etc.

A reação de acoplamento entre iodobenzeno e dióis alílicos, na presença de diferentes bases (K_2CO_2 e Et_3N), sob as mesmas condições de reação, resulta em produtos completamente diferentes: α -hidróxi-cetonas e dióis alílicos (Esquema 27).⁴³

⁴² Selvakumar, K.; Zapf, A.; Beller, M. New Palladium Carbene Catalysts for the Heck Reaction of Aryl Chlorides in Ionic Liquids. *Organic Lett.* **2002**, 4, 3031-3033.

⁴³ Kang, S.; Jung, K.; Park, C.; Namkoong, E.; Kim, T. Palladium-Catalyzed Arylation of Allylic Diols: Highly Selective Synthesis of Phenyl-Substituted Allylic Diols. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6287-6290.

Esquema 27.⁴³ Formação diferenciada no acoplamento de Heck com a variação da base empregada.

Um exemplo importante de aditivos à reação de Heck foi desenvolvido por Tuyêt Jeffery, tendo como condições de reação o uso de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 e cloreto de tetrabutylamônio. Essa combinação permitiu que a reação ocorresse com alta estereoespecificidade, à temperatura ambiente.⁴⁴

⁴⁴ Jeffery, T. Highly stereospecific palladium-catalyzed vinylation of vinylic halides under solid-liquid phase transfer conditions. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2667-2670.

Esquema 28. Reação de Heck à temperatura ambiente com o uso de *n*-Bu₄Cl.

O autor, anos mais tarde, sugeriu que a função do sal quaternário de amônio estaria no auxílio à regeneração do Pd(0) dentro do ciclo catalítico da reação (Esquema 23), o que explicaria esse notável aumento de reatividade.⁴⁵

A síntese enantiosseletiva de compostos orgânicos é outro tema de extrema relevância para se alcançar alvos sintéticos de interesse, principalmente de produtos naturais, já que moléculas produzidas e processadas por seres vivos quase sempre apresentam centros quirais enantiomericamente bem determinados. Dentro dos processos não enzimáticos de síntese enantiosseletiva, metais de transição têm um papel de destaque, principalmente pelo fato de, através do uso de ligantes quirais, ser possível transferir uma informação estereoquímica do catalisador para a molécula do produto, de maneira a multiplicar essa informação espacial. Apesar de essa metodologia ser bastante estudada, poucos métodos eficientes, com essas características, são conhecidos para reações de acoplamento carbono-carbono.⁴⁶

⁴⁵ Jeffery, T. On the Efficiency of Tetraalkylammonium Salts in Heck Type Reactions. *Tetrahedron* **1996**, 52, 10113-10130.

⁴⁶ Jachmann, M.; Schmalz, H. *Organic Synthesis Highlights IV*, **2000**, p.136.

Apesar de a reação de Heck típica não ser uma reação enantiosseletiva, quando o alqueno empregado é cíclico, esse tipo de síntese é possível. Hayashi et al.⁴⁷ relataram a primeira reação de Heck intermolecular assimétrica, usando o 2,3-diidrofurano como substrato, aril triflatos como reagentes pseudo-halogenados, Pd(OAc)₂ como catalisador e 2(R)-BINAP como ligante quiral (Esquema 29).

Esquema 29.⁴⁷ Primeira reação de Heck intermolecular assimétrica.

A explicação proposta está no intermediário formado com o Pd(0) antes da formação da ligação carbono-carbono (Esquema 30).

⁴⁷ Hayashi, T.; Kubo, A.; Ozawa, F. Catalytic asymmetric arylation of olefins, *Pure & Appl. Chem.* **1992**, 421-427.

Esquema 30.⁴⁷ Mecanismo da formação enantiosseletiva em alquenos cíclicos pela reação de Heck.

Em reações com alquenos lineares, quando o carbono quiral é formado, na etapa de inserção da olefina, sua quiralidade é perdida logo na etapa seguinte, com a eliminação do hidrogênio β . Contudo, quando um alqueno cíclico é utilizado, o centro quiral permanece inalterado. Na reação mostrada no Esquema 30, ocorre a inserção *cis* do $\text{Pd}(0)$ e do grupo orgânico (Ar, no caso), gerando o intermediário **11**. Nesse intermediário, o hidrogênio em posição *trans* ao paládio não pode ser eliminado, assim, o único hidrogênio *cis* é retirado pelo metal, gerando o intermediário **12**. A dissociação do paládio coordenado gera o produto **14**, enquanto a inserção da dupla ligação ao paládio, leva ao intermediário **13**, que pode sofrer eliminação do hidrogênio β , gerando o produto termodinamicamente mais estável, **15**.

A síntese enantiosseletiva apresentada já foi aplicada a compostos com estruturas mais complexas. Um exemplo interessante foi relatado na formação de centros de carbono quaternários na síntese de espirociclos (Esquema 31).⁴⁸

Esquema 31.⁴⁸ Síntese enantiosseletiva de espirociclos por acoplamento de Heck.

A reação, além da síntese assimétrica, mostra um resultado inesperado, já que apenas um enantiômero do ligante (R-(+)-BINAP) foi capaz de produzir o par quiral do produto espirociclo, com razoáveis excessos enantioméricos, dependendo apenas das condições de reação empregadas.

O acoplamento de Heck, apesar da sua origem pioneira entre os acoplamentos catalisados por paládio, é um dos que apresenta aplicações mais variadas. Essa

⁴⁸ Ashimori, A.; Overman, L.E. Catalytic Asymmetric Synthesis of Quaternary Carbon Centers. Palladium-Catalyzed Formation of Rither Enantiomer of Spirooxindoles and Related Spirocyclics Using a Single Enantiomer of a Chiral Diphosphine Ligand. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4571-4572.

característica faz dele uma ferramenta valiosa para a química orgânica sintética. Muitos estudos ainda hoje são conduzidos nessa área e, certamente, no futuro, novas variações do método surgirão.

1.2. Reações de acoplamento cruzado de paládio aplicadas à síntese de polímeros condutores

As características das reações de acoplamento catalisadas por paládio, além das aplicações apresentadas acima, mostraram-se também muito úteis para a síntese de polímeros conjugados, principalmente pela grande tolerância a diferentes grupos funcionais ligados às unidades poliméricas e pela baixa polidispersividade obtida na polimerização.⁴⁹ Devido a suas propriedades eletrônicas, fruto da sua cadeia carbônica completamente conjugada, esses polímeros vêm sendo estudados intensivamente nas últimas décadas. Algumas das aplicações desenvolvidas são: dispositivos olfativos (narizes eletrônicos)⁵⁰, células solares orgânicas⁵¹, dispositivos magnetorresistivos⁵², OLEDs (*organic light-emitting diodes*)⁵³, biossensores⁵⁴, etc. A natureza das unidades, os substituintes introduzidos na cadeia e o comprimento da macromolécula são características que alteram suas propriedades optoeletrônicas de maneira drástica.⁵⁵ Para se modular a

⁴⁹ Hoyos, M.; Turner, M.L.; Navarro, O. Recent Advances in Polythiophene Synthesis by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 3263-3290.

⁵⁰ Cordeiro, J.R.; Martinez, M.I.V.; Li, R.W.C.; Cardoso, A.P.; Nunes L.C.; Krug, F.J.; Paixão, T.R.L.C.; Nomura, C.S.; Gruber, J. Identification of Four Wood Species by an Electronic Nose and by LIBS. *Int. J. of Electrochem.* **2012**, ID563939.

⁵¹ Nogueira, A.F.; Lomba, B.S.; Soto-Oviedo, M.A.; Correia, C.R.D. Polymer Solar Cells Using Single-Wall Carbon Nanotubes Modified with Thiophene Pedant Groups. *J. Phys Chem. C* **2007**, 111, 18413-18438.

⁵² Yusoff, A.R.B.M.; Hümmelgen, I.A. Hybrid vertical architecture transistor with magnetic-field-dependent current amplification as organic magnetocurrent investigation tool *J. of Appl. Phys.* **2009**, 106, 074505-5.

⁵³ 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.

⁵⁴ Lange, U.; Roznyatovskaya, N.V.; Mirsky, V.M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Anal. Chim. Acta* **2008**, 614, 1-26.

⁵⁵ Cheng, Y.; Luh, T. Synthesizing optoelectronic heteroaromatic conjugated polymers by cross-coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4137-4148.

INTRODUÇÃO

estrutura polimérica com precisão, o acoplamento de paládio mostra-se muito eficiente, mesmo quando comparado a métodos clássicos, como a polimerização eletroquímica.⁴⁹

1.2.1. Acoplamento de Stille na síntese de polímeros condutores.

Polímeros condutores têm muitas de suas características optoeletrônicas melhoradas quando suas cadeias carbônicas apresentam comprimentos elevados. Por esse motivo, muitas são as metodologias sintéticas estudadas para se alcançar esse resultado. Bao et al.⁵⁶ conduziram um estudo aprofundado, buscando as melhores condições de reação para a polimerização por acoplamento de Stille. Inicialmente, o grupo avaliou a influência da carga de catalisador na reação, obtendo o melhor resultado com o uso de 2 Mol % (Esquema 32).

Reação	Pd (II) Mol %	M _w
1	1	16.000
2	2	22.000
3	3	17.000
4	4	16.000
5	5	13.000

Esquema 32. Estudo da influência da quantidade de catalisador no comprimento do polímero formado. M_w = média ponderada da massa molar.

⁵⁶ Bao, Z.; Chan, W.K.; Yu, .L. Exploration of the Stille Coupling Reaction for the Synthesis of Functional Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12426-12435.

Fixando a concentração de catalisador em 2 Mol%, o grupo encontrou os melhores resultados com o uso de THF como solvente (Tabela 1). O efeito do solvente é de grande importância, já que ele desempenha um papel duplo na polimerização: o de estabilizar o catalisador e também o de manter a molécula polimérica o maior tempo possível em solução, para que essa possa continuar reagindo e ampliando o tamanho de sua cadeia.

Solvente	M _w
Dioxano	14.300
DMF	18.700
NMP	5.300
THF	21.700

Tabela 1. Efeito da variação do solvente no comprimento do polímero. M_w = média ponderada da massa molar.

Em um terceiro ensaio, o efeito de diferentes ligantes mostrou que AsPPh₃ na proporção 1:4 de Pd:L é a melhor opção para essa polimerização (Tabela 2). As variações na quantidade de ligantes foram avaliadas com a interação entre estes e o Pd₂(dba)₃ (dipaládio-tridibenzilidenoacetona), cujo grupo dba é fracamente ligado ao metal, permitindo uma troca rápida com os outros ligantes adicionados à solução.

Reação	Ligante	Proporção Pd:L	M _w
1	PPh ₃	1:1	18.000
2	PPh ₃	1:2	28.000
3	PPh ₃	1:4	24.000
4	AsPh ₃	1:1	33.000
5	AsPh ₃	1:2	46.000
6	AsPh ₃	1:4	56.000
7	(2-MeC ₆ H ₄) ₃ P	1:4	21.000
8	P(OPh) ₃	1:4	13.000
9	(2-furil) ₃ P	1:4	40.000

Tabela 2. Efeito da variação do ligante no comprimento do polímero. M_w = média ponderada da massa molar.

Uma aplicação desse tipo de polimerização é mostrada no Esquema 33, com a formação de um polímero derivado de unidades de dicetopirrolpirrol e propilenodioxitiofeno. O estudo tinha como objetivo sintetizar um polímero com baixa energia de *gap*, para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos como LEDs (*light-emitting diodes*). Com a polimerização por acoplamento de Stille, os autores conseguiram massas moleculares médias entre 18.000 e 46.000, a depender da cadeia lateral utilizada (C₆H₁₃, C₈H₁₇ e C₁₂H₂₅).⁵⁷

⁵⁷ Mishra, S.P.; Palai, A.K.; Patri, M. Synthesis and characterization of soluble narrow band gap conducting polymers based on diketopyrrolopyrrole and propylenedioxythiophenes. *Synth. Met.* **2010**, 160, 2422-2429.

Esquema 33.⁵⁷ Polimerização por acoplamento de Stille de um polímero derivado de unidades de diketopirrolpirrol e propilenodioxitiofeno.

1.2.2. Acoplamento de Suzuki-Miyaura na síntese de polímeros condutores

Das características já descritas do acoplamento de Suzuki-Miyaura, talvez a mais interessante para a síntese de polímeros em geral seja a facilidade de eliminação dos subprodutos da reação (no caso, derivados de boro) em extrações água/solvente. Essa particularidade é vantajosa nesse tipo de reação, já que há dificuldade em se utilizar com polímeros métodos tradicionais de purificação, como a cristalização ou a cromatografia.

Esse tipo de polimerização não é novo, tendo relatos com mais de vinte anos, como, por exemplo, a síntese do poli(*para*-2, 5-di-*n*-hexilfenileno)⁵⁸ (Esquema 34) ou a síntese de um polímero composto por unidades de fenileno e polipirrol (Esquema 35).⁵⁹

Esquema 34.⁵⁸ Polimerização do poli(*para*-2, 5-di-*n*-hexilfenileno) via acoplamento de Suzuki-Miyaura.

⁵⁸ Rehahn, M.; Schlüter, A.; Wegner, G. Soluble poly(*para*-phenylene)s. 2. Improved synthesis of poly(*para*-2,5-di-*n*-hexylphenylene) via Pd-catalyzed coupling of 4-bromo-2,5-di-*n*-hexylbenzeneboronic acid. *Polymer* **1989**, 30, 1060-1062.

⁵⁹ Martina, S.; Schlüter, A. Soluble Polyarylenes with Alternating Sequences of Alkyl-Substituted Phenylene and Pyrrolic or Terpyrrolic Units. *Macromol.* **1992**, 25, 3607-3608.

Esquema 35. Polimerização de um polímero composto por unidades de fenileno e pirrol por acoplamento de Suzuki-Miyaura.

Contudo, muitos avanços foram incorporados a esse tipo de polimerização desde então. Recentemente, uma série de sínteses foi demonstrada com o uso de Pd(0) sobre suporte de carvão ativo, uma metodologia muito usada para o acoplamento de pequenas moléculas, mas ainda pouco explorada para polimerizações. A técnica tem como vantagens o baixo custo, reciclagem do catalisador e estabilidade. Além desses pontos positivos, o polímero produzido também apresenta uma pureza elevada, já que o catalisador não possui ligantes como a fosfina, que muitas vezes acaba se incorporando à cadeia do polímero, diminuindo sua pureza e peso molecular.⁶⁰

⁶⁰ Liu, S.; Li, H.; Shi, M.; Jiang, H.; Hu, X.; Li, W.; Fu, L.; Chen, H. *Pd/C as a Clean and Effective Heterogeneous Catalyst for C-C Couplings toward Highly Pure Semiconducting Polymers. Macromol.* **2012**, 45, 9004-9009.

Esquema 36.⁶⁰ Polimerização via acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisada por Pd/C.

1.2.3. Acoplamento de Heck na síntese de polímeros condutores

A reação de Heck, pela característica dos seus substratos e produtos, é uma opção muito atrativa para a síntese de poli(arenilenovinileno)s, junto com algumas outras técnicas, como a reação de Wittig, por exemplo. Esse tipo de polímero é de grande interesse, principalmente por suas propriedades optoeletrônicas moduláveis.⁶¹

O Esquema 37 mostra a síntese de um polímero condutor poli(arenilenovinilênico), derivado das unidades fenotiazina e benzo-2,1,3-tia-/seleno-diazol, por acoplamento de Heck. Nesse trabalho os autores buscavam um polímero com baixa energia de *gap* para

⁶¹ Du, J.; Fang, Q.; Chen, X.; Ren, S.; Cao, A.; Xu, B. Synthesis and properties of poly(arenevinylene)s comprising of an electron-donating carbazole unit and an electron-accepting 2,1,3-benzothiadiazole (or fluorene) unit in the main chain. *Polymer* **2005**, 46, 11927-11933.

INTRODUÇÃO

aplicações em dispositivos optovoltáicos.⁶² A estrutura obtida por essa via apresentou, nesse caso, uma massa molar média, M_w , de 1.900 para o polímero mostrado abaixo e de 3.700 para a mesma estrutura com a unidade de benzo-2,1-3-tia-/seleno-diazol substituída por 2,1,3-benzotiadiazol. Energias de *gap* na faixa de 1,80 eV foram obtidas.

Esquema 37.⁶² Síntese de um polímero condutor derivado de fenotiazina e benzo-2,1-3-tia-/seleno-diazol por acoplamento de Heck.

Dependendo da estrutura polimérica e condições de reação, cadeias maiores podem ser obtidas pelo acoplamento de Heck. Chi et al.⁶³ relataram um massa molar média de 19.000 na síntese de um polímero poli(fenilenovinileno), empregando a metodologia com a adição de CuI ao catalisador (Esquema 38).

⁶² Xu, S.; Liu, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Cao, S. Synthesis and characterization of low-band-gap conjugated polymers containing phenothiazine and benzo-2,1,3-thia-/seleno-diazole. *Pol. Adv. Technol.* **2010**, 21, 663-668.

⁶³ Chi, J.H.; Lee, C.; Kim, J.; Jung, J.C. Synthesis and Light-Emitting Properties of a Novel π -Conjugated Poly[di(*p*-phenyleneethylene)-*alt*-(*p*-phenylenecyanovinylene)] Containing *n*-Octyloxy Side Branches. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 914-922.

Esquema 38.⁶³ Síntese de um poli(fenilenovinileno) por acoplamento de Heck.

Esses são apenas dois exemplos da vasta aplicação desse acoplamento para a síntese de polímeros conjugados, principalmente poli(fenilenovinileno)s (PPVs). O acoplamento de Heck e os outros acoplamentos catalisados por paládio, são ferramentas essenciais para a síntese moderna de polímeros condutores e, assim, não devem deixar de ser considerados em qualquer projeto nessa área. Muitos estudos para aplicações práticas, como a já citada catálise heterogênea, estão sendo desenvolvidos, o que certamente só vai fazer aumentar a aplicação dessas poderosas metodologias, principalmente no campo industrial em sínteses de grande escala.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. Objetivos

Os principais objetivos desta dissertação de mestrado são:

- síntese e caracterização do polímero conjugado inédito poli(9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-4,7-dibenzotiadiazol-2,5-tiofeno) (PF-BTB) (Figura 2A);
- aplicação do polímero PPPX (Figura 2B) na avaliação da viabilidade da construção de sensores híbridos de polímero condutor e porfirinas para uso em narizes eletrônicos;
- aplicação do polímero PF-BTB em sensores híbridos para a identificação de tabacos;
- aplicação do polímero de PF-BTB em dispositivos magnetorresistivos.

Figura 2. Polímeros utilizados nos experimentos descritos neste trabalho: A: Poli(9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-4,7-dibenzotiadiazol-2,5-tiofeno) (PF-BTB); B: Poli(2-fenil-*p*-xilileno) (PPPX).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

3. Resultados e discussão – Síntese e caracterização

3.1. Síntese do polímero conjugado PF-BTB, contendo unidades de benzotiadiazol, tiofeno e fluoreno

A rota utilizada para a síntese do polímero PF-BTB é apresentada resumidamente no Esquema 39, junto com os rendimentos obtidos em cada etapa. Apesar do resultado mostrado, várias outras alternativas para essa mesma síntese foram tentadas. A presente rota, mostrada a seguir, e as outras variantes tentadas, estão descritas em detalhe nos próximos subitens deste capítulo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Esquema 39. Rota utilizada para a obtenção do polímero PF-BTB.

3.1.1. Síntese da unidade de fluoreno

A rota para a síntese do polímero PF-BTB foi iniciada pela obtenção da unidade de fluoreno que compõe a estrutura polimérica, o 2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octilfluoreno. A proposta inicial é mostrada abaixo (Esquema 40):

Esquema 40. Rota proposta para a obtenção do 2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octilfluoreno. CTF = catálise por transferência de fase; TMP = brometo de metiltrifenilfosfônio.

A primeira reação – partindo-se do fluoreno, **16**, para se obter o composto **17** – processou-se por catálise por transferência de fase (CTF).⁶⁴ O hidróxido de sódio atua como base forte frente ao solvente, DMSO, que, com o auxílio do catalisador, cloreto de benziltriethylamônio (TEBAC), ataca a posição mais ácida do anel do fluoreno para gerar a alquilação com o haleto de alquila (*n*-bromo-octano) (Esquema 41).

⁶⁴ Saikia, G.; Iyer, P. K. Facile C-H alkylation in water: enabling defect-free materials for optoelectronic devices. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2714-2717.

Esquema 41. Mecanismo da reação de alquilação do fluoreno por CTF.

Esta reação mostrou-se muito conveniente, pois ocorre à temperatura ambiente e gera o produto com um rendimento de 98%.

A bromação do composto **17** foi realizada por substituição eletrofílica aromática catalisada por FeCl_3 (Esquema 42).⁶⁵

⁶⁵ Liu, S.J.; Zhao, Q.; Chen, R.F.; Deng, Y.; Fan, Q.L.; Li, F.Y.; Wang, L.H.; Huang, C.H.; Huang, W. Pi-conjugated chelating polymers with charged iridium complexes in the backbones: Synthesis, characterization, energy transfer and electrochemical properties; *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4351 – 4361.

Esquema 42. Bromação do 9,9-di-*n*-octilfluoreno.

O procedimento descrito na referência 65 teve o tempo de reação aumentado de 3 para 35 horas, já que um rendimento muito baixo foi obtido inicialmente (5%), alterando-se para 88% com essa modificação.

A espécie **18** foi então reagida com *n*-BuLi, seguido da adição de DMF, que reagiu com o carbânion formado, gerando o grupo carbonila do aldeído (Esquema 43). O produto da reação é purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, empregando-se uma mistura de *n*-hexano e acetato de etila como eluente. Importante ressaltar que, inicialmente, a reação apresentava rendimentos muito baixos (da ordem de 20%), que foram consideravelmente melhorados pela adição de TMEDA (*N,N,N',N'*-tetrametiletilamina), conhecido estabilizante em reações envolvendo *n*-BuLi.⁶⁶ O rendimento obtido após essa mudança subiu para 56%.

⁶⁶ Nichols, M.A.; Williard, P.G. Solid-State Structure of *n*-Butyllithium-TMEDA, -THF, and -DME Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1568-1572.

Esquema 43 Formação do 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno.

Para a reação final desta etapa, com a formação da ligação vinílica, foi utilizada a reação de Wittig em THF anidro, com *t*-butóxido de potássio como base forte e brometo de metiltrifenilfosfônio (TMP) como substrato fosforado.⁶⁷ O ataque ocorre nos grupos aldeído do composto **19** (Esquema 44).

⁶⁷ Pei, J.; Shampeng, W.; Zhou, Y.; Dong, Q.; Zhang, J.; Tian, W. A Low band gap donor-acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole. *New J. Chem.* **2010**, 35, 385-393.

Esquema 44. Reação de Wittig para a formação do composto divinílico **20**.

A rota descrita no Esquema 40, apesar de constar no projeto original de pesquisa, foi abandonada depois de algumas tentativas frustradas de se obter o composto **19**. Mais tarde, após o sucesso nessa síntese, como relatado acima, ficou claro que o problema encontrado inicialmente estava na grande sensibilidade do carbânion formado após a adição de *n*-BuLi ao meio reacional. Essa espécie exige condições rigorosamente anidras de reação, além de um controle rígido da temperatura, mantida a -78°C , e da utilização de N_2 muito seco.

Além dessa rota, outras duas foram tentadas. A primeira delas envolve a formação do 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno, conforme mostrado no Esquema 45.

Esquema 45. Segunda rota para a formação do 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno, **19**.

O composto **15** é formado por substituição eletrofílica aromática usando-se formaldeído, seguido de protonação do oxigênio pelo meio ácido e deslocamento de água pelo brometo, seguindo-se um mecanismo S_N2 (Esquema 46).

Esquema 46. Formação do 2,7-(bromometil)-9,9-di-*n*-octilfluoreno.

Apesar de ser usado um grande excesso de paraformaldeído (5 equivalentes), a reação forma também o produto monossustituído, que é separado do produto principal por cromatografia em coluna de sílica gel. O produto final foi obtido com 65% de rendimento, contudo, esse valor não foi novamente alcançado em outras repetições da reação, não sendo possível nestas nem sequer a separação completa do produto dissustituído do monossustituído, o que inviabilizou a rota do Esquema 45.

Partindo-se do produto **29**, o dialdeído é formado pela reação com NaHCO₃ em DMSO⁶⁸, com rendimento de 83% (Esquema 47):

⁶⁸ Shao, P. Li, Z. Luo, J. Wang, H. Qin, J. A convenient synthetic route to 2,5-dialkoxyterephthalaldehyde. *Synth. Commun.* **2005**, 35, 49-53.

Esquema 47. Formação do 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno.

Uma terceira rota tentada para a síntese do 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno, envolvendo a reação de Wittig, está mostrada no Esquema 48.

Esquema 48. Rota para a síntese do 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno.

A primeira etapa envolve a formação de um sal de fosfônio por S_N2, reação que obteve um rendimento de aproximadamente 64% (Esquema 49). O procedimento relatado na literatura⁶⁹ utiliza xileno como solvente, porém o alto ponto de ebulição desse composto gera um produto extremamente impuro. A substituição por acetona melhora o aspecto do sal, embora este continue com uma considerável quantidade de impurezas, por isso o rendimento observado foi apenas aproximado.

Esquema 49. Formação do brometo de 1,4-Bis(trifenilfosfoniometil)-9,9-dioctilfluoreno.

O sal de fosfônio, **30**, é então reagido com NaOH_(aq) e uma solução aquosa de 37% de formaldeído (formalina) para que se obtenha a dupla ligação pelo mecanismo de Wittig (Esquema 50).

⁶⁹ Xiao, L.; Liu, Y.; Xiu, Q.; Zhang, L.; Guo, L.; Zhang, H.; Zhong, C. Two Main Chain Polymeric Metal Complexes as Dye Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells Based on the Coordination of the Ligand Containing 8-Hydroxyquinoline and Phenylethyl or Fluorene Units with Eu(III). *J. Polym. Sci. A1*, **48**, 1943-1951.

Esquema 50. Formação do composto divinílico **20** pela reação de Wittig.

Apesar de algumas características interessantes dessa rota, como o uso de água como solvente, a formação do composto **20** processou-se com rendimento de apenas 21%, o que, junto com as impurezas formadas junto com o sal de fosfônio, afastou o interesse pelo procedimento mostrado.

A rota que emprega $n\text{-BuLi}$, seguida da reação de Wittig (Esquema 40), foi a que produziu melhores rendimentos e, além disso, na prática, mostrou-se também mais reprodutível que as outras alternativas apresentadas. Assim, essa foi a metodologia adotada para a síntese da unidade de fluoreno para o polímero PF-BTB.

3.1.2. Síntese da unidade de benzotiadiazol-tiofeno-benzotiadiazol (BTB)

O composto **20** é a primeira unidade monomérica do polímero PF-BTB, mostrado na Figura 2. A obtenção da segunda unidade, BTB (benzotiadiazol-tiofeno-benzotiadiazol), foi inicialmente tentada pela rota sintética mostrada abaixo (Esquema 51):

Esquema 51. Rota original para a síntese da unidade BTB do polímero PF-BTB.

O composto **22**, 2,5-dibromotiofeno, foi obtido por substituição eletrofílica aromática com o par Br_2/HBr em éter etílico⁷⁰. A reação processa-se a -10°C com facilidade,

⁷⁰ Keegstra, M.A.; Brandsma, L. Convenient high-yield procedure for 2-bromothiophene and 2,5-dibromothiophene *Synthesis-Stuttgart* **1988**, 11, 890-891.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

sendo acompanhada pela descoloração do Br₂ adicionado. O produto foi destilado a vácuo, obtendo-se um rendimento final de 91%.

O composto **31** apresentou vários problemas para a sua síntese. Inicialmente, foi tentada a formação do reagente de Grignard com Mg⁰ e 2,5-dibromotiofeno, seguida de reação com B(OMe)₃ e água.⁷¹ Esse procedimento foi problemático pois, apesar de o composto apresentar uma boa reatividade inicial frente ao Mg⁰, o metal não é completamente consumido pela reação (tanto com THF como com éter dietílico como solvente), não gerando o produto desejado, que é facilmente identificado por RMN. Problemas semelhantes com a formação desse reagente de Grignard específico já foram descritos na literatura.⁷²

Baseado nesses problemas, a reação foi então tentada com *n*-BuLi, procedimento amplamente conhecido, mas que não está descrito na literatura especificamente para esse composto (Esquema 52):

Esquema 52. Rota para a formação do ácido borônico **31** com o uso de *n*-BuLi.

⁷¹ Coutts, I. G; Goldschmid, H. R.; Musgrave, O. C. Organoboron compounds. Part VIII. Aliphatic and Aromatic Diboronic Acids *J. Chem. Soc.* **1970**, 3, 488–493.

⁷² Bolognesi, A.; Bertini, F.; Marinelli, M.; Porzio, W. A comb-like alternating copolymer of thiophene and hydroxyalkylthiophene: synthesis and characterization, *Macromol. Chem. and Phys.* **2001**, 202, 3477–3483

Assim como na reação com o composto de Grignard, a tentativa com *n*-BuLi também não conduziu ao produto desejado, **31**. Uma última alternativa descrita na literatura⁷³ foi tentada, empregando-se um método eletroquímico (Esquema 53):

Esquema 53.⁷³ Síntese do ácido borônico **31** por via eletroquímica.

O resultado desta reação não foi o ácido borônico pretendido, mas um composto fracamente solúvel em solventes orgânicos e pegajoso, formado no catodo, possivelmente politiofeno.

Por fim, com as alternativas esgotadas, o composto **31** foi adquirido da Sigma-Aldrich para o prosseguimento da rota sintética.

A unidade de benzotiadiazol, conforme Esquema 51, é acoplada ao trímero pelo composto 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol **25**, que foi sintetizado por substituição eletrofílica aromática, empregando-se Br₂ e HBr 48% como solvente.⁷⁴ O produto da reação é uma

⁷³ Laza, C.; Duñach, E.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J.J.E.; Vellutini, L. Novel synthesis of arylboronic acids by electroreduction of aromatic halides in the presence of trialkyl borates, *New J. Chem.* **2002**, 26, 373-375.

⁷⁴ Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1970**, 3, 629-633.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

mistura de 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol, 4,7-dibromobenzotiadiazol e 2,1,3-benzotiadiazol não reagido. A quantidade dos produtos formados, de acordo com a quantidade estequiométrica de Br_2 adicionado, é mostrada no gráfico abaixo:

Figura 3.⁷⁴ Produtos da reação do 2,1,3-benzotiadiazol de acordo com a proporção estequiométrica de Br_2 adicionado ao meio.

Pelo gráfico, pode-se observar que a maior fração molar obtida do produto desejado é produzida com um excesso de 20% de Br_2 , sendo esta a proporção utilizada. Contudo, ao contrário do gráfico da referência 74, praticamente não houve sobra de 2,1,3-benzotiadiazol não reagido, o que facilitou a purificação posterior.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Para a separação do produto dibromado do monobromado, foi utilizada a técnica de destilação a vapor. Após destilação exaustiva, o produto 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol, **25**, foi obtido com um rendimento de 51%.

A reação de acoplamento escolhida inicialmente para a formação do trímero BTB foi o acoplamento de Suzuki-Miyaura. O substrato 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol, **25**, foi reagido com o ácido 2,5-tienil-di-borônico, **31**, usando-se $\text{Pd(PPh}_3)_4$ como catalisador e fonte de Pd^0 e K_2CO_3 como base (Esquema 54):

Esquema 54. Acoplamento de Suzuki-Miyaura para a formação do trímero BTB.

Um composto de cor amarela foi obtido pelo acoplamento, no entanto, esta substância era o dímero benzotiadiazol-tiofeno, fato confirmado por análise por espectrometria de massas ($M^+ = 218 \text{ m/z}$) e RMN.

A reação foi modificada, com alterações do solvente, de dioxano para tolueno, da base, de K_2CO_3 para NaOH , do catalisador, de $\text{Pd(PPh}_3)_4$ para Pd(OAc)_2 , porém o resultado obtido foi sempre o mesmo, com a formação do dímero e ausência completa do trímero.

Com isso, uma nova rota foi tentada, usando-se o acoplamento de Stille para a formação do trímero BTB. A reação envolveu o acoplamento entre o composto de organo-estanho do tiofeno (2,5-bis(tributylestanil)-tiofeno), **23**, e o 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol, **25**. A organoestannana, **23**, foi obtida pela reação do 2,5-dibromo-tiofeno, **22**, com $n\text{-BuLi}$ em

THF anidro, com a subsequente reação com cloreto de tributil estanho⁷⁵, obtendo-se um rendimento de 78%. O mecanismo da reação é mostrado no Esquema 55.

Esquema 55. Formação do 2,5-bis(tributilestanil)-tiofeno por transmetalração.

O composto **23** foi então reagido com o 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol, **25**, também em THF anidro, com $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalisador (Esquema 56):

Esquema 56. Acoplamento de Stille para a formação do trímero BTB.

O trímero BTB formado foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, gerando o composto **26** com um rendimento de 89%. Esse composto foi então bromado, como preparação para a polimerização por acoplamento de Heck (etapa final). A primeira tentativa de bromação empregou NBS (N-bromossuccinimida) como fonte de bromo, em

⁷⁵ Wei, Y.; Yang, Y.; Yeh, J-M Synthesis and Electronic Properties of Aldehyde End-capped Thiophene Oligomers and Other α, ω -Substituted Sexthiophenes. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2659–2666.

acordo com a proposta original (Esquema 51), porém essa rota não gerou o composto desejado. Assim, o produto foi obtido por meio de uma substituição eletrofílica aromática, utilizando-se Br_2 como eletrófilo e FeCl_3 como catalisador (Esquema 57). Essa alternativa obteve sucesso e gerou o produto **27** com rendimento de 73%.

Esquema 57. Bromação do trímero BTB.

3.1.3. Polimerização e caracterização do PF-BTB

A rota escolhida para a polimerização foi o acoplamento de Heck entre a unidade de fluoreno, **20**, e o trímero BTB bromado, **27**. As condições para a reação foram as mesmas utilizadas na literatura⁶⁷ em uma polimerização semelhante, ou seja, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalisador, trietilamina como base, DMF como solvente e $\text{P}(o\text{-toluyl})$ como ligante (Esquema 58). Além dessa referência, essa combinação de reagentes é também uma das mais usadas para o acoplamento de Heck.

Esquema 58. Polimerização por acoplamento de Heck do polímero PF-BTB.

A reação de polimerização ocorreu com rendimento de 59%. O polímero pode ser isolado do solvente (DMF) pela sua precipitação após a adição de metanol.

O composto foi caracterizado pelas técnicas de RMN (ressonância magnética nuclear) de ^1H , TGA (termogravimetria), DSC (calorimetria de varredura diferencial), FTIR (espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier), espectroscopia UV-VIS, espectroscopia de fluorescência, GPC (cromatografia por permeação em gel) e voltametria cíclica.

A análise minuciosa do espectro de RMN de ^1H de polímeros conjugados é complicada, tendo em vista que os hidrogênios presentes na molécula têm deslocamentos químicos muito próximos, resultado da conjugação de toda a cadeia polimérica. Contudo, outras informações relevantes podem ser extraídas do espectro (Figura 4). O primeiro ponto é a proporção entre os hidrogênios aromáticos, presentes no esqueleto de carbonos sp^2 do polímero, e os hidrogênios alifáticos, presentes nas cadeias laterais da estrutura. Analisando-se o monômero do PF-BTB, encontra-se a proporção 34:16 ou, aproximadamente, 2:1, entre hidrogênios alifáticos e aromáticos, respectivamente. Pela integração mostrada na Figura 4, encontra-se o valor de 1,74:1, próximo do esperado. Um segundo ponto de análise é a presença do duplo dubleto, mostrado no espectro do

RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

precursor **20**, entre 5 ppm e 6 ppm, correspondente aos hidrogênios vinílicos, que está ausente após a polimerização. Isso é um sinal de que a dupla ligação do precursor incorporou-se à estrutura conjugada do polímero PF-BTB, aumentando seu deslocamento químico para a região aromática do espectro. Finalmente, um terceiro ponto é o aspecto das duas regiões, aromática e alifática, que apresentam um formato arredondado, com picos pouco resolvidos, característica comum aos espectros de RMN de ^1H de polímeros conjugados. Esse fenômeno é claro quando se compara o formato dessa região no espectro do precursor **20** e no do polímero.

Figura 4. Espectros de RMN ^1H do polímero PF-BTB e do precursor 2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octilfluoreno, **20**.

Para a análise da massa molar média do polímero foi empregada a técnica GPC, também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho. Nesse tipo de cromatografia, a coluna é preenchida com esferas porosas, com orifícios medindo entre 50 e 10^6 Å. Uma solução contendo o polímero é eluída e, dependendo do tamanho da cadeia polimérica, a molécula terá uma maior ou menor interação com os poros do recheio da coluna, produzindo os diferentes tempos de retenção. Para se correlacionar o tempo de retenção com o tamanho da cadeia, um padrão de poliestireno, contendo cadeias de tamanhos conhecidos, é injetado no cromatógrafo antes da análise principal e uma curva correlacionando peso molecular com tempo de retenção é construída. O fato de o padrão não possuir a mesma estrutura molecular do polímero PF-BTB traz alguma imprecisão ao resultado da análise, contudo, esse é o método mais utilizado para a avaliação da massa molecular média de polímeros conjugados.

A análise realizada com o PF-BTB forneceu um valor de $M_w = 2.883$. Esse resultado está um pouco abaixo do esperado, porém não tão distante de outros valores descritos na literatura^{62,67}, principalmente analisando-se a complexidade da estrutura polimérica. A solubilidade do polímero no meio reacional é uma das características mais influentes no comprimento final da cadeia⁵⁶, uma vez que quando o comprimento da molécula atinge o limite no qual esta é solúvel naquelas condições reacionais, o composto precipita e o crescimento da cadeia é interrompido. A função das cadeias laterais encontradas na unidade de fluoreno do polímero PF-BTB, e em praticamente todos os polímeros conjugados descritos, é a de aumentar a sua solubilidade. Talvez pelo tamanho e massa molecular do monômero do PF-BTB, a inserção de mais cadeias laterais, nas unidades de benzotiadiazol ou tiofeno, fosse necessária para se aumentar significativamente o M_w obtido ao final da polimerização.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas sob atmosferas de nitrogênio (Figura 5) e ar sintético (Figura 6).

Figura 5. Termogravimetria do polímero PF-BTB sob atmosfera de N_2 .

Figura 6. Termogravimetria do polímero PF-BTB sob atmosfera de ar sintético.

Os resultados das análises termogravimétricas mostram que o polímero é estável até, aproximadamente, 250°C, tanto sob atmosfera de N₂ como de ar sintético. Um segundo evento de degradação é observado a 443°C, sob atmosfera de N₂, enquanto dois eventos de degradação nessa região são observados quando a atmosfera é trocada por ar sintético, a 440°C e 544°C.

O gráfico da análise de DSC (calorimetria por varredura diferencial) realizada está mostrado abaixo, na Figura 7.

Figura 7. Análise de DSC do polímero PF-BTB.

Um processo endotérmico é observado em 86°C, o que pode corresponder à evaporação de resíduos de algum solvente contidos na amostra como, por exemplo, do clorofórmio usado na etapa de extração do polímero em soxhlet. A temperatura sob a qual o processo se inicia é compatível com o ponto de ebulição do solvente (61,2 °C). Outros dois processos exotérmicos estão presentes entre 200°C e 228°C, o que corresponde ao início da perda de massa do polímero indicada pelas análises de TG. O terceiro processo, centrado

em 359°C, está próximo da segunda inflexão na perda de massa do polímero mostrado na TG sob atmosfera de N₂ (Figura 5), e provavelmente corresponde a esse evento.

Pelas limitações do aparelho utilizado, a análise de DSC foi restringida até 400°C, o que impossibilitou a análise dos outros eventos detectados nas análises de TG, bem como da curva final, que corresponderia à combustão completa do polímero.

A caracterização espectroscópica do polímero envolveu as análises por FTIR, UV-VIS e fluorimetria.

O espectro de absorção UV-VIS está mostrado na Figura 8.

Figura 8 Espectro UV-VIS do polímero PF-BTB.

Os máximos de absorbância no espectro (λ_{max}) são observados em 505 nm (2,45 eV) e 322 nm (3,85 eV). A absorbância de menor energia corresponde às transições $\pi - \pi^*$ dos orbitais presentes no sistema polimérico conjugado, enquanto a de maior energia corresponde às transições $\pi_{\text{delocalizado}} - \pi^*_{\text{localizado}}$ e $\pi_{\text{localizado}} - \pi^*_{\text{delocalizado}}$. A energia entre os

orbitais HOMO-LUMO, o E_{gap} , é calculada no início da absorção da banda de menor energia, que, para o caso do polímero PF-BTB, está em 620 nm (2,00 eV).⁷⁶

A Figura 9 mostra o espectro de FTIR do composto.

Figura 9. Espectro de FTIR do polímero PF-BTB.

A atribuição das bandas do espectro basearam-se em tabela descrita na literatura, referente ao estudo de polímeros PPVs.⁷⁶ A banda em 3049 cm⁻¹ representa o estiramento C-H para ligações aromáticas da cadeia polimérica, enquanto a banda em 3006 cm⁻¹ representa o estiramento C-H do *trans*-vinileno. Em 2922 cm⁻¹ e 2849 cm⁻¹, encontram-se bandas relativas ao estiramento da ligação C-H das cadeias laterais alifáticas (-C₈H₁₇). Em

⁷⁶ Bradley, D.D.C. Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterization and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1389-1410.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

1690 cm^{-1} , encontra-se o estiramento das ligações C=N da unidade de benzotiadiazol.^{77,61} As bandas em 1602 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} representam estiramentos C=C do anel aromático. Em 1096 cm^{-1} , a banda refere-se ao estiramento C-H aromático no plano. O valor de 963 cm^{-1} , em conjunto com o de 3006 cm^{-1} , é de grande importância para a análise, pois representa a deformação da ligação *trans*-vinileno, o que mostra que a polimerização formou ligações *trans* unindo as duas unidades do monômero, fato esperado pela preferência termodinâmica por essa configuração na etapa de eliminação redutiva do acoplamento de Heck. A banda em 802 cm^{-1} representa as deformações de C-H aromáticos fora do plano, enquanto em 747 cm^{-1} encontra-se uma banda já descrita na literatura⁷⁶, mas de origem desconhecida. O resumo do espectro de FTIR está descrito na Tabela 3.

Banda experimental (cm^{-1})	Dados da literatura ^{76, 61} (cm^{-1})	Atribuição
3049	3047	$\nu_{\text{C-H}}$ aromático FP
3006	3024	$\nu_{\text{C-H}}$ <i>trans</i> -vinileno FP
2922	2920	Valifático
2849	2852	Valifático
1690	1679	$\nu_{\text{C=N}}$ (benzotiadiazol)
1602	1594	$\nu_{\text{C=C}}$ aromático
1534	1561	$\nu_{\text{C=C}}$ aromático
1463	1423	$\nu_{\text{C=C}}$ aromático
1096	1108	$\delta_{\text{C-H}}$ aromático P
963	965	$\delta_{\text{C-H}}$ <i>trans</i> -vinileno P
802	837	$\delta_{\text{C-H}}$ aromatic FP
747	784	desconhecido

Tabela 3. Principais bandas de infravermelho observadas para o polímero PF-BTB. P = no plano e FP = fora do plano.

⁷⁷ Mancilha, F.S.; Neto, B.A.D., Lopes, A.S.; Moreira Jr, P.F.; Quina, F.H.; Gonçalves, R.S.; Dupont, J. Are Molecular 5,8- π -Extended Quinoxaline Derivatives Good Chromophores for Photoluminescence Applications? *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924-4933.

Para finalizar a etapa de caracterização espectroscópica do polímero, foi registrado seu espectro de absorção/emissão por fluorimetria (Figura 10). A absorção foi registrada fixando-se um comprimento de onda de emissão e excitando-se a amostra com todos os comprimentos de onda entre 250 nm e 700 nm, o que produz o gráfico mostrado em preto na Figura 10, muito semelhante ao espectro UV-VIS para o composto (Figura 8), algo esperado, visto que o fenômeno registrado é o mesmo. A curva de emissão foi obtida fixando-se o comprimento de onda de excitação em 515 nm, o máximo de absorção, e registrando-se os comprimentos de onda onde o fenômeno ocorre, o que produziu a curva mostrada em vermelho na Figura 10, com um máximo de emissão em 617 nm.

A espectroscopia de fluorescência é parte importante na caracterização do polímero, pois ela pode mostrar características úteis para algumas aplicações como, por exemplo, diodos emissores de luz.

Figura 10. Espectros de absorção e emissão do polímero PF-BTB.

Por fim, a última etapa da caracterização foi a análise por voltametria. Por esse ensaio é possível se extrair potenciais de oxidação/redução e as energias de HOMO e LUMO do composto em análise.

A Figura 11 mostra a voltametria cíclica para o polímero PF-BTB. Na análise, pode-se observar o pico correspondente ao potencial de oxidação, que inicia-se em 1,16 V e tem seu máximo em 1,45 V. O valor de 1,16 V corresponde também à energia do HOMO. Apesar de o pico de redução não ter sido observado na análise, ele pode ser calculado a partir do valor obtido de E_{gap} por espectroscopia UV-VIS (Figura 8), 2 eV. Assim, o valor de -0,84 V é obtido ($E_{\text{gap}} = E_{\text{oxidação}} - E_{\text{redução}}$) para o potencial de redução e, conseqüentemente, para o LUMO da molécula.

Figura 11. Voltametria cíclica do polímero PF-BTB.

Abaixo, uma imagem do polímero no estado sólido e de uma solução em clorofórmio.

Figura 12. Polímero PF-BTB no estado sólido e sua solução em clorofórmio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

APLICAÇÕES

4. Resultados e discussão – aplicações

4.1. Narizes eletrônicos poliméricos

O nariz eletrônico moderno, concebido como um arranjo de sensores de gás, surgiu na década de 1980, em um experimento em que Persaud e Dodd⁷⁸ criaram um equipamento partindo do princípio usado pelo sistema olfativo dos mamíferos: milhares de neurônios primários ligam-se a apenas um neurônio secundário. Nesse arranjo, a diferenciação entre cheiros não estaria em respostas específicas a cada tipo de molécula, mas no padrão gerado pelos vários neurônios (sensores) frente a determinado aroma.

Os sensores utilizados nos dispositivos olfativos podem ser de vários tipos, inclusive constituídos de matrizes inorgânicas.⁷⁹ O trabalho apresentado neste capítulo é focado na aplicação de polímeros condutores para esse fim.

Os sensores olfativos poliméricos consistem em um polímero condutor dopado, normalmente com um ácido de Lewis, depositado entre dois eletrodos metálicos, sobre uma região interdigitada (Figura 13).

Figura 13. Eletrodo interdigitado. Ampliação da região interdigitada.

⁷⁸ Persaud, K.; Dodd, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* **1982**, 299, 352-355.

⁷⁹ Strike, D.J.; Meijerink, M.G.H.; Koudelka-Hep, M. Electronic noses - A mini-review. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 499-505.

O sinal utilizado na análise é originado da mudança de resistência elétrica no sensor, causada pela interação dos vapores do analito com o polímero.⁸⁰ Essa variação pode ser registrada por mais de um sensor, e os resultados podem ser agrupados, formando um padrão específico para cada aroma exposto.

Dentre as vantagens oferecidas por esse tipo de matriz estão a operação à temperatura ambiente, o baixo consumo de energia elétrica, seu baixo custo, as respostas rápidas e seletivas e a grande possibilidade de variações estruturais do polímero utilizado.⁸¹

Juntando-se essas características, os sensores baseados em polímeros condutores são de grande interesse e amplo campo de aplicação prática, desde a indústria de plásticos⁸², até a odontologia⁸³, motivos pelos quais são amplamente estudados.

A construção e aplicação de sensores híbridos de polímeros condutores já foram anteriormente mostradas viáveis na literatura, com vários exemplos⁷⁹, inclusive de híbridos de polímero condutor com espécies inorgânicas⁸⁴, ou ainda de híbridos de polímero condutor dopados com quantidades catalíticas de metal em sua estrutura.⁸⁵

No presente trabalho, foi estudada a interação entre polímeros condutores e porfirinas para a construção de sensores híbridos e a sua aplicação na identificação de solventes orgânicos, substâncias corriqueiramente empregadas para testar novos sistemas olfativos. Esse tipo de sensor híbrido é ainda inédito na literatura.

Para os testes iniciais, o polímero utilizado foi o PPPX pois, ao tempo desses experimentos, o polímero PF-BTB ainda não havia sido sintetizado e caracterizado.

⁸⁰ Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(p-phenylene vinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with unusual response to organic vapours. *e-Polymers*, **2004**, no. 014.

⁸¹ Péres, O. L.; Gruber, J. The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mat. Sci. Eng. C.*, **2007**, 27, 67–69.

⁸² Martins, A.S.M. Identificação de plásticos comerciais por meio de um nariz eletrônico baseado em polímeros condutores. Tese de Doutorado. Orientação: Prof. Dr. Hélio Wiebeck e Jonas Gruber. EP-USP, **2011**.

⁸³ Cheng, W.H.; Lee, W.J. Technology development in breath microanalysis for clinical diagnosis. *J. Lab. Clin. Med.*, **1999**, 133, 218–228.

⁸⁴ Costello, B.; Evans, P.; Ewen, R.; Honeybourne, C.; Ratcliffe, N. Novel composite organic-inorganic semiconductor sensors for the quantitative detection of target organic vapours, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 289–294.

⁸⁵ Torsi, L.; Pezzuto, M.; Siciliano, P.; Rella, R.; Sabbatini, L.; Valli, L.; Zambonin, P.G. Conducting polymers doped with metallic inclusions: New materials for gas sensors, *Sens. Act. B*, **1998**, 48, 362–367.

O primeiro experimento nessa linha de trabalho, realizado com um conjunto de quatro sensores, foi idealizado para uma visualização inicial da resposta da condutância para várias combinações de sensores, buscando-se avaliar a viabilidade do híbrido polímero condutor/porfirina.

A composição desse conjunto de sensores foi:

- sensor 1: porfirina TFPF (*meso*-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)porfirina) dopada com DBSA (ácido dodecil benzeno-sulfônico), um ácido de Lewis;
- sensor 2: polímero condutor PPPX dopado com a porfirina TFPF (sensor híbrido);
- sensor 3: polímero condutor PPPX dopado com DBSA (sensor polimérico padrão);
- sensor 4: polímero condutor PPPX dopado com DBSA e porfirina TFPF.

As estruturas do polímero condutor PPPX e da porfirina TFPF são mostradas na Figura 14:

Figura 14. Estruturas da porfirina TFPF e do polímero PPPX.

Dos resultados obtidos com as medidas (Figura 15), fica evidente que os sensores 1 e 4 apresentam uma menor resposta aos solventes, enquanto os sensores 2 e 3 mostraram-se mais ativos, o que é um bom resultado para a viabilidade do uso do híbrido polímero condutor / porfirina (sensor 2). Além disso, a resposta é maior para solventes mais polares

(metanol, etanol e acetato de etila) do que para os apolares (hexano e tolueno), padrão normalmente observado em outros sistemas. Essa avaliação é baseada no tamanho do sinal analítico, sendo que é desejável que essa resposta tenha uma grande amplitude.

Figura 15. Resposta do conjunto de sensores frente à exposição ao metanol.

Com base nesse resultado, um segundo experimento foi realizado: três sensores foram montados com filmes finos baseados em polímeros condutores dopados com diferentes porfirinas, buscando-se a melhor resposta entre elas. A composição usada foi a seguinte:

- sensor 1: polímero condutor PPPX dopado com *meso*-tetra(fenil)porfirina (TPP);
- sensor 2: polímero condutor PPPX dopado com 5,15-{3,5-bis(isopentiloxi)benzeno}porfirina (BTBOP);
- sensor 3: polímero condutor PPPX dopado com *meso*-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)porfirina (TPFP).

O polímero utilizado foi o mesmo do experimento anterior, o PPPX, e as porfirinas têm as estruturas mostradas na Figura 16.

Figura 16. Estrutura das porfirinas TPFP, TPP e BTBOP.

Esse arranjo de sensores apresentou um resultado muito bom nas respostas frente aos solventes, como pode ser observado, por exemplo, com o acetato de etila, na Figura 17:

Figura 17. Resposta do conjunto de sensores frente à exposição ao acetato de etila.

Cada solvente testado produziu um gráfico similar ao mostrado na Figura 17 e as respostas foram, a partir desses gráficos, transformadas em um parâmetro chamado resposta relativa (R_a), calculado pela seguinte fórmula:

$$R_a = (y_m - y_0)/y_0, \text{ onde:}$$

y_0 = valor da condutância inicial do sensor;

y_m = valor da condutância máxima do sensor durante a exposição.

Os R_a s dos três sensores foram plotados em um gráfico de três eixos, em que fica evidente a boa separação entre os solventes estudados pelo sistema (Figura 18).

Figura 18. Separação obtida para os quatro solventes estudados.

Vale ressaltar que os polímeros dopados com as diferentes porfirinas apresentaram condutâncias absolutas diferentes, sugerindo interações mais efetivas com algumas delas.

Considerando-se essas diferenças nas respostas, a porfirina TPP, que apresentou os valores mais altos de condutância, além de uma boa amplitude na resposta analítica, foi utilizada para um terceiro experimento, em que diferentes metais, com vários tipos de preenchimento do orbital d, foram acoplados ao seu centro, sendo eles Zn (II) d^{10} , Cu (II) d^9 , Ni (II) d^8 e Co (III) d^7 (Figura 19):

Figura 19. Acoplamento do metal à porfirina TPP.

Utilizando-se essas porfirinas, foram montados 4 sensores:

- sensor 1: polímero condutor PPPX dopado com TPP Co(III);
- sensor 2: polímero condutor PPPX dopado com TPP Ni(II);
- sensor 3: polímero condutor PPPX dopado com TPP Cu(II);
- sensor 4: polímero condutor PPPX dopado com TPP Zn(II).

O polímero condutor utilizado foi o mesmo dos experimentos anteriores, o PPPX .

A resposta dos sensores frente aos solventes foi boa, com exceção do sensor dopado com Cu(II), que permaneceu praticamente inerte frente às exposições a todos os solventes, como pode ser visto no exemplo de exposição ao acetato de etila (Figura 20):

Figura 20. Exposição do conjunto de sensores ao acetato de etila.

Apesar da falta de resposta aparente do sensor 3, o que poderia levar a se pensar em problemas de origem elétrica (conexões, por exemplo), podemos observar pequenos ruídos ao se expandir os pontos do gráfico, o que descarta algum problema desse tipo. Esse sensor foi então descartado para a análise dos Ras e diferenciação dos solventes.

Como no experimento anterior, o conjunto de três sensores metalados também foi eficiente para a separação dos solventes analisados, como pode-se observar na Figura 21.

Figura 21. Separação dos quatro solventes estudados pelos sensores contendo porfirinas metaladas.

Comparando-se o resultado mostrado na Figura 21 (porfirinas metaladas) com o mostrado na Figura 18 (porfirinas livres), nota-se uma piora na separação do etanol frente à acetona mas, ainda assim, foi possível separar todos os solventes com esse novo conjunto.

Com os bons resultados apresentados pelos sensores híbridos frente aos solventes, principalmente o conjunto que utilizou porfirinas base livre, uma matriz com uma complexidade maior no aroma foi buscada para testar o sistema. A escolha feita foi por amostras de tabaco, um produto de origem vegetal com grande complexidade química no seu aroma. Além disso, para os novos testes, o polímero PF-BTB substituiu o PPPX usado com as amostras de solventes, com o intuito de avaliar a aplicabilidade da nova molécula como matriz para sensores olfativos. Assim, três dos principais tipos de tabaco usados no Brasil foram testados: *Burley*, *Flue Cured* e *Oriental*.

A composição do sistema utilizado nos testes foi a seguinte:

- sensor 1: polímero condutor PF-BTB dopado com TPP;
- sensor 2: polímero condutor PF-BTB dopado com TPFP;
- sensor 3: polímero condutor PF-BTB dopado com BTBOP.

A amplitude das respostas obtidas com esse conjunto de sensores foi excelente e estável, como mostrado na Figura 22.

Figura 22. Respostas dos sensores híbridos ao tabaco *Burley*.

Os Ras produzidos nas três análises permitiram a separação dos *clusters* dos três tabacos com uma grande distância entre eles, o que leva a uma identificação de cada tipo de fumo com grande precisão (Figura 23).

Figura 23. Separação dos três tipos de tabaco usando-se sensores híbridos.

Para finalizar a investigação das respostas do nariz eletrônico construído, diferentes marcas nacionais de cigarro foram testadas. Esse ensaio justifica-se por essas marcas apresentarem em suas composições os fumos *Burley*, *Flue Cured* e *Oriental*, além de outros aditivos. O resultado foi uma boa separação, apesar da quantidade de marcas envolvidas (Figura 24). Um resultado como esse, com tantos analitos envolvidos no mesmo ensaio, é pouco comum na literatura até para narizes eletrônicos poliméricos tradicionais e já bem estudados, o que mostra mais um excelente resultado alcançado pelos sensores híbridos. A relação dos códigos das amostras estudadas está na Tabela 4.

Figura 24. Separação dos Ras de diferentes marcas de cigarro.

Código	Marca	Fabricante
M1	Marlboro Silver	Philip Morris
M2	Marlboro Gold	Philip Morris
M3	Marlboro	Philip Morris
M4	Marlboro Blue Ice	Philip Morris
M5	Marlboro Fresh Mint	Philip Morris
S1	Dunhill	Souza Cruz
S2	Lucky Strike	Souza Cruz
S3	Derby	Souza Cruz

Tabela 4. Relação de códigos, marcas e fabricantes dos cigarros analisados.

4.2. Dispositivos magnetorresistivos

O fenômeno da magnetorresistência é registrado quando algum material tem sua resistência elétrica alterada pela exposição a um campo magnético. A magnetorresistência orgânica, OMAR (*Organic magnetoresistance*), foi descrita pela primeira vez em 2003, quando foi observada em dispositivos OLEDs em um experimento em que Kalinowski et al.⁸⁶ observaram um aumento na intensidade de luz de 5% quando diodos baseados em tris-(8-hidroxiquinolato) de alumínio (III) (Alq₃) eram sujeitos a campos magnéticos de 300 mT.

Apesar dos esforços para se explicar a origem do fenômeno OMAR, seu mecanismo, por estar presente em compostos não magnéticos, é ainda desconhecido. Até agora a melhor explicação disponível baseia-se em mecanismos de mistura de *spins*⁸⁷: acredita-se que, sob a influência de um campo magnético, o balanceamento fino entre estados tripleto e singleto seja alterado em favor do último. O efeito do campo magnético sobre a corrente estaria numa maior quantidade de elétrons injetados, devido a excítons singleto atingindo o cátodo.⁸⁸

Vários materiais já foram objeto de estudo de magnetorresistência, inclusive filmes compostos por PPVs, que produziram resultados excelentes.⁸⁹

Valores altos de magnetorresistência são sempre buscados, pois isso impacta diretamente na aplicabilidade do fenômeno em equipamentos eletrônicos. O estudo citado com o uso de PPVs atingiu 15% de aumento em sua resistência elétrica quando exposto a um campo magnético de 40 mT⁸⁹, porém, alguns valores incomuns, de 100%, já foram

⁸⁶ Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Di Marco, P.; Fattori, V. Magnetic field effect on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 710-715.

⁸⁷ Rolfe, N.J.; Heeney, M.; Wyatt, P.B.; Drew, A.J.; Kreouzis, T.; Gillin, W.P. The effect of deuteration on organic magnetoresistance. *Synth. Met.* **2011**, 161, 608-612.

⁸⁸ Desai, P.; Shakya, P.; Kreouzis, T.; Gillin, W.P. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 094423.

⁸⁹ Niedermeier, U.; Vieth, M.; Pätzold, R.; Sarfert, W.; von Seggern, H. Enhancement of organic magnetoresistance by electrical conditioning. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 193309.

observados para PPVs, como em poli(fluorenilenovinileno)s.⁹⁰ Com esse fim, o polímero PF-BTB, também um derivado de PPV, foi testado frente a esse fenômeno. Esses testes também foram realizados pois outros polímeros semelhantes contendo unidades de benzotiadiazol, produzidos em nosso laboratório, já apresentaram bons valores de magnetorresistência no passado.⁹¹

Todos os estudos relatados neste subitem foram realizados no grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos (DF-UFPR), com a colaboração do Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen e da aluna de mestrado Ana Carolina B. Tavares.

Eletrodos planares foram utilizados para essas medidas (Figura 25).

Figura 25. Fotografia e desenho esquemático do eletrodo de geometria planar.

As amostras foram submetidas a medidas onde a voltagem (V) foi variada e a corrente (I), registrada nesse intervalo, produzindo gráficos de I (nA) por V (V). A Figura 26 mostra a posição do eletrodo durante as medidas com e sem campo magnético.

⁹⁰ Meruvia, M.S.; Freire, J.A.; Hümmelgen, I.A.; Gruber, J.; Graeff, C.F.O. Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Org. Electr.* **2007**, 8, 695-701.

⁹¹ Tavares, A.C.B.; Rodrigues, R.; Cordeiro, J.R.; Li, R.W.C; Gruber, J.; Hümmelgen, I.A.; Meruvia, M.S. Synthesis and magnetic field dependent charge transport in new fluorene-vinylene-benzothiadiazole derivatives. *Manuscrito em processo de publicação*.

Figura 26. Aparato para medidas de magnetorresistência.

Um bom resultado obtido foi com a faixa de $(-40V)$ - $(+40V)$ e concentração de 15 mg/mL (Figura 27). A mudança no campo observada nessas condições foi de 47%, valor de magnetorresistência considerado muito alto. A varredura de voltagem foi realizada duas vezes, de forma a demonstrar a reversibilidade do sistema.

Figura 27. Fenômeno da magnetorresistência registrado em medidas de I (nA) por V (V).

As respostas, nos vários experimentos realizados, tiveram alguma instabilidade no valor da magnetorresistência registrado. Uma possível fonte de irreprodutibilidade pode ter sido causada pela deposição do filme, que apresentou algumas imperfeições, como pequenos aglomerados de polímero e buracos na superfície da camada polimérica. Na Figura 28 C, produzida posicionando-se a iluminação do microscópio sob o eletrodo, a presença de buracos no filme polimérico é evidenciada pela passagem da luz. Apesar dessa imagem feita com a mudança de iluminação, esses mesmos buracos são visíveis na Figura 28 B e C, junto a regiões de aglomerados de polímero. Essas imperfeições no filme, juntas, contribuem para um problema de reprodutibilidade, o que, por si só, não foi capaz de encobrir os bons resultados de magnetorresistência alcançados pelo polímero PF-BTB.

Figura 28. Microscopias ópticas do eletrodo de ouro usado nos experimentos. A: junção entre os contatos de ouro; B: ampliação da região de junção; C: imagem produzida com iluminação sob o eletrodo.

Para deixar o filme polimérico mais homogêneo, foi preparada uma solução de PF-BTB em conjunto com 10% em massa de PMMA [poli(metil-metacrilato)], que foi depositada por *spin-coating* sobre o eletrodo de ouro. Contudo, as fotos de microscopia dos eletrodos preparados com essa solução apresentaram os mesmos problemas mostrados na Figura 28. Possivelmente, a melhor solução para se obter filmes mais uniformes seja aumentar a solubilidade do polímero PF-BTB, adicionando-se mais cadeias laterais à estrutura, para se aumentar o peso molecular médio da molécula, o que já foi proposto anteriormente. Essa

alteração provavelmente não alteraria a magnitude da magnetorresistência produzida pelo PF-BTB, mas seria capaz de uniformizar a sua ocorrência.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. Conclusões

A rota sintética escolhida para a obtenção do polímero PF-BTB mostrou-se eficiente, com rendimentos excelentes em alguns casos e razoáveis em outros, contudo, o número de possibilidades experimentadas traz grande respaldo à rota final proposta. As variantes mostradas exemplificam também uma faceta importante da química orgânica sintética, que é o vasto conhecimento acumulado por décadas, talvez séculos, de pesquisa nessa área, que trazem incontáveis possibilidades para se preparar um mesmo produto. O polímero fruto dessa rota mostrou características muito desejadas dentro do ramo das ciências dos materiais, como o baixo E_{gap} , alta resistência frente à decomposição térmica e uma larga janela eletroquímica.

A aplicação do polímero em narizes eletrônicos apresentou um tipo inédito de sensores quimirresistivos eficiente para identificar não só solventes orgânicos, analitos facilmente identificáveis por outras técnicas, mas também amostras com complexidade química grande em seu aroma, como o tabaco. Esse estudo mostrou uma nova metodologia para a construção de sensores para narizes eletrônicos capaz de empregar apenas um tipo de polímero que, dopado com diferentes porfirinas, produz um arranjo completo e inteiramente funcional de eletrodos. A interação entre o polímero e a porfirina parece obedecer a um padrão complexo, com grandes variações nas respostas analíticas, tanto com mudanças na estrutura dos substituintes do macrociclo tetrapirrólico, como com variações nos metais ligados a seu centro. As diferentes respostas foram influenciadas, provavelmente, por fatores como a eletronegatividade dos substituintes, a configuração eletrônica dos metais e distorções de anel causadas pela diferença de tamanho dos cátions ligados ao núcleo porfirínico, que, por afetarem a sobreposição de orbitais p e a distribuição de elétrons no sistema, devem levar a uma mudança na condutividade do par porfirina/polímero condutor. Essa variação é desejada por ser justamente a característica que faz esses eletrodos possuírem a mesma base polimérica, mas, ao mesmo tempo, serem tão eficientes na identificação de substâncias voláteis, atuando como um conjunto composto por respostas independentes.

Os valores de magnetorresistência alcançados pelos filmes poliméricos rivalizam com vários materiais descritos na literatura, principalmente outros PPVs.⁸⁹ Essa constatação coloca o polímero PF-BTB como possível substrato para aplicações eletrônicas modernas, que exigem materiais com alta magnetorresistência. A sugestão já comentada de se aumentar o número de cadeias laterais presentes na estrutura polimérica pode melhorar consideravelmente, não só a aplicação para dispositivos magnetorresistivos, mas qualquer aplicação que exija a deposição de filmes uniformes.

Além das aplicações mostradas, o novo material, por suas características moleculares, é um forte candidato para outros usos, como células solares orgânicas e OLEDs, estudos que podem ainda ser realizados por nosso grupo de pesquisa no futuro.

CAPÍTULO 6

PARTE EXPERIMENTAL

6. Parte experimental

6.1. Instrumentos

6.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

O equipamento utilizado para as análises de ressonância magnética nuclear de ^1H foi um Varian Gemini 200 MHz. O solvente empregado foi clorofórmio deuterado (CDCl_3 , 99,8%) com TMS como padrão, adquirido da Sigma-Aldrich.

6.1.2. Espectroscopia de infravermelho

As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e as medidas foram feitas em um equipamento Bomem MB100 com transformada de Fourier, varrendo-se o espectro entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

6.1.3. Espectroscopia UV-VIS

As medidas foram realizadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm em um equipamento Hitachi UV-VIS, modelo U-3000, provido de lâmpadas de tungstênio e deutério. O espectro foi registrado entre 200 nm e 800 nm, com uma solução de 6 mg/L do polímero PF-BTB em clorofórmio.

6.1.4. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros foram adquiridos utilizando-se uma solução de 6 mg/L do polímero PF-BTB em clorofórmio acondicionada em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

O equipamento usado foi um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, com comprimento de onda de excitação de 505 nm e registro de fluorescência entre 250 nm e 800 nm.

6.1.5. Voltametria cíclica

O polímero PF-BTB foi depositado por *die casting* em um eletrodo de vidro recoberto por ITO (*Indium tin oxide*), com contato de ouro. O solvente utilizado foi uma solução de 0,2 mol/L de LiClO₄ em acetonitrila. O eletrodo contendo a amostra funcionou como eletrodo de trabalho, enquanto uma chapa de platina foi o contraeletrodo e um fio de prata atuou como eletrodo de referência. O equipamento utilizado foi um potenciostato MQPG-01 da marca Microquímica. O potencial inicial aplicado foi de -0,2 V e o final foi de 2,5 V, com uma velocidade de varredura de 50 mv/s.

6.1.6. Termogravimetria

As termogravimetrias foram registradas em um cadinho de platina e termobalança Shimadzu TGA-50. Foram feitas análises em atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio, ambas em um fluxo de 50 mL/min. As massas utilizadas das amostras foram de 2,25 mg para a atmosfera de ar sintético e de 1,98 mg para nitrogênio. A temperatura variou de 24°C até 1.000°C, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min.

6.1.7. Calorimetria exploratória diferencial

Análise realizada com uma amostra de 2,70 mg sob fluxo de 50 mL/min de nitrogênio em uma célula Shimadzu DSC50. Faixa de temperatura entre 25°C e 400°C com rampa de aquecimento de 10°C/min.

6.1.8. Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Electrotherm 9100, com rampa de aquecimento de 1°C/min.

6.1.9. Cromatografia por permeação em gel

A análise foi realizada em um cromatógrafo líquido Shimadzu LC-10D, com uma pré-coluna e duas colunas Viscotek. O detector utilizado foi o RID-10A, que opera por índice de refração. A análise foi conduzida a 35°C, com a temperatura mantida por um forno de coluna CTO-10A. O solvente utilizado foi clorofórmio e padrões de poliestireno monodisperso foram usados como referência para a calibração.

6.1.10. Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica foram produzidas por um microscópio Olympus Optical Co., modelo BX60F5, com câmera Olympus modelo UC30 acoplada. O software utilizado para a aquisição das imagens foi o analySIS, da Olympus Soft Imaging Solutions.

6.2. Nariz eletrônico

6.2.1. Sistema de medidas

A Figura 29 mostra o esquema geral do nariz eletrônico utilizado nas medidas com solventes, tabacos e cigarros.

Figura 29. Fluxograma do nariz eletrônico.

O padrão na resposta da condutância gerado pelo equipamento é mostrado na Figura 30 e, a partir desse tipo de sinal, as Respostas Relativas (Ra)s são calculadas, como descrito no subitem 4.1.

Figura 30. Padrão de resposta de um sensor no nariz eletrônico.

O sistema mostrado na Figura 29 é alimentado com um fluxo constante de ar comprimido, gerado por uma bomba de ar, que arrasta os componentes voláteis da amostra para a câmara dos sensores. Para as medidas há duas posições possíveis das válvulas solenoides V1, V2 e V3:

- 1- Durante a fase de repouso do sensor, as válvulas V1 e V2 estão fechadas, enquanto a válvula V3 está aberta, o que faz com que apenas o ar atmosférico passe pelos sensores. A resposta nessa fase é o dado y_0 , mostrado na Figura 30;
- 2- Durante a fase de exposição, a válvula V3 permanece fechada, enquanto as válvulas V1 e V2 estão abertas, forçando o ar a passar pela amostra, arrastando seus componentes voláteis para a câmara dos sensores e, alterando, assim, suas condutâncias. Nessa fase é obtido o valor de y_s mostrado na Figura 30.

Todo o sistema é controlado por um computador, que registra também as condutâncias obtidas pelos sensores nos vários ciclos de exposição e repouso programados

PARTE EXPERIMENTAL

para cada experimento. Uma fotografia do sistema real é mostrada na Figura 31. Essa aparelhagem foi inteiramente construída em nosso laboratório a um custo aproximado de US\$ 100,00.

Figura 31.⁹² Fotografia do nariz eletrônico utilizado.

Para o ensaio com as porfirinas metaladas frente a solventes orgânicos, utilizou-se um tempo de exposição de 10 s e um tempo de recuperação de 40 s, com 20 ciclos para cada analito. Para o ensaio com porfirinas base livre, o tempo de exposição foi de 10 s e o de recuperação, 90 s, repetindo-se os mesmos 20 ciclos por análise. Para os ensaios com tabacos e cigarros, o tempo de exposição foi de 10 s e o de recuperação, 180 s. O número de repetições por amostra foi de 20 para os tabacos e 10 para os cigarros.

O programa de computador que opera o equipamento foi desenvolvido por Leonardo Ventura, ex-membro de nosso grupo de pesquisa, e é responsável pelo controle das válvulas V1, V2 e V3 de acordo com os tempos de exposição e recuperação inseridos

⁹² Cordeiro, J.R. Síntese e Aplicação de Polímeros Condutores em Sensores Olfativos. Dissertação de Mestrado. Orientação: Prof. Dr. Jonas Gruber. IQ-USP - 2010.

pelo operador através do computador. Todo o sistema de aquisição de dados é conectado a um microcontrolador que envia para o computador as informações de condutância registradas pelos eletrodos. Essas informações são armazenadas em um arquivo txt, que registra os valores de condutância em função do tempo a uma taxa de 25 leituras por segundo (Figura 22, por exemplo). Esse arquivo é então processado por um programa baseado em linguagem VBA (desenvolvido como parte do meu mestrado), transformando os sinais analíticos em Respostas Relativas (Ras). A partir dos Ras, é possível plotar os valores desses parâmetros para os três sensores utilizados nos experimentos em gráficos de três dimensões, com os Ras de cada sensor em cada um dos eixos coordenados, o que origina gráficos como o mostrado na Figura 23. Nessa figura, os pontos vermelhos, por exemplo, são várias repetições de medidas para o tabaco *Flue Cured*. Cada medida independente gerou um Ra para o sensor 1, outro para o sensor 2 e outro para o sensor 3. Esses valores tornaram-se, respectivamente, x_1 , y_1 e z_1 , produzindo um ponto vermelho no gráfico. O mesmo foi feito para as outras réplicas desse fumo, que produziram os outros pontos vermelhos, além das medidas com os outros fumos, que resultaram nos pontos azuis e verdes, completando o gráfico da figura.

Todas as amostras usadas nos experimentos (solventes, tabacos e cigarros) foram mantidas termostatizadas em um banho de água a 35°C durante todo o período de tomada das medidas.

O fluxo de ar que alimenta o sistema foi mantido constante em 0,6 L/min em todas as análises descritas.

6.2.2. Preparação dos eletrodos

Para o primeiro experimento, em que diferentes combinações de filmes foram testadas, os sensores foram preparados com duas soluções contendo PPPX (2,5 mg) dopado com TFPF (0,70 mg, 0,72 μmol) ou DBSA (0,70 mg, 2,1 μmol) e 0,75 mL de clorofórmio para os sensores 2 e 3, respectivamente; uma solução contendo TFPF (2,5 mg, 2,5 μmol), DBSA (0,70 mg, 2,1 μmol) e 0,75 mL de clorofórmio foi preparada para o sensor 1 e uma solução

contendo PPPX (2,0 mg), DBSA (0,70 mg, 2,1 μmol), TPFP (0,70 mg, 0,72 μmol) e 0,75 mL de clorofórmio foi preparada para o sensor 4.

Para os experimentos com sensores híbridos para a identificação de solventes, os sensores foram preparados com soluções contendo PPPX (2,5 mg), 0,72 μmol de cada porfirina base livre (TPP, BTBOP e TPFP) ou 0,72 μmol de cada porfirina metalada [Ni(II) TPP, Co(III) TPP e Zn(II) TPP] e 0,75 mL de clorofórmio.

Para os experimentos com os tabacos e os cigarros, foram preparadas soluções contendo PF-BTB (2,5 mg), 0,72 μmol de cada porfirina base livre (TPP, TPFP e BTBOP) e 0,75 mL de clorofórmio.

Em todos os experimentos descritos acima, 40 μL das soluções foram depositados por *spin-coating* sobre sensores interdigitados, gerando filmes de aproximadamente 1 μm de espessura. Esses eletrodos foram previamente preparados por litografia, com uma área de 1 cm^2 e espaços de 20 μm entre os dígitos (Figura 13).

6.3. Medidas de magnetorresistência

6.3.1. Picoamperímetro

Para o registro dos gráficos de voltagem (V) por corrente (nA) foi utilizado um picoamperímetro Keithley 6485 e uma fonte programável Keithley 230. Os ensaios foram realizados com as seguintes escalas de voltagem: de -5 V até +5 V, de -10 V até +10 V, de -15 V até +15 V, de -30 V até +30 V e de -40 V até +40. Os eletrodos foram conectados aos terminais do equipamento por fios de ouro com 100 μm de espessura e o campo magnético empregado nas medidas foi produzido por um ímã permanente de 150 mT. As medidas foram conduzidas à temperatura ambiente e no escuro. Todo o sistema foi controlado e teve as medições registradas pelo software LabView 6.1.

6.3.2. Eletrodos

Os eletrodos utilizados eram compostos por cinco contatos de ouro de 1 mm de largura e *gaps* de 100 μm interrompendo cada contato (Figura 25), depositados em placas de vidro silanizado, por evaporação. As soluções de PF-BTB foram preparadas em clorofórmio, nas concentrações de 5 mg/mL, 10 mg/mL, 15 mg/mL e 25 mg/mL. As soluções de PF-BTB com PMMA foram preparadas nas concentrações de 10 mg/mL, 15 mg/mL e 25 mg/mL de PF-BTB, com a adição de 10% em massa de PMMA (em relação à massa do PF-BTB). Essas soluções foram depositadas nos eletrodos por *spin-coating* e o excesso depositado no terminal dos contatos foi removido com clorofórmio. Para a conexão dos eletrodos ao picoamperímetro, fios de ouro de 100 μm foram colados aos terminais dos contatos com cola condutiva de carbono (*conductive carbon cement*, fabricante: Neubauer Chemikalien).

6.4. Tratamento de solventes

6.4.1. Tetrahidrofurano (THF)

THF comercial foi agitado com uma solução saturada de metabissulfito de sódio para a eliminação de peróxidos, caso estivessem presentes, durante 3 horas. NaOH foi adicionado para a separação das fases orgânica e aquosa, que foram, então, separadas em um funil de separação. A fase orgânica foi agitada durante 48 horas com carbonato de sódio anidro, sendo posteriormente filtrada e acrescida de CaH_2 . A mistura THF/ CaH_2 foi refluxada por 6 horas e destilada sobre sódio metálico e uma pequena quantidade de benzofenona (indicador). O THF sobre Na^0 foi refluxado até que a benzofenona adquirisse uma coloração azul intensa, sendo posteriormente destilado à pressão ambiente (p.e. = 61°C – 63 °C, lit.⁹³

⁹³ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; 4th edition; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996; pp 334.

66 °C). Toda a vidraria usada após a separação das fases orgânica e aquosa foi retirada da estufa apenas no momento do uso, para diminuir a contaminação por água.

6.4.2. *N,N*-dimetilformamida (DMF)

CuSO₄ anidro foi adicionado ao DMF comercial e a mistura foi agitada por 72 horas, resultando em uma coloração levemente esverdeada ao final (absorção de água pelo CuSO₄). A mistura foi filtrada e o DMF foi então destilado sob vácuo (40 mmHg), sendo recolhido sobre peneira molecular 3Å ativada (p.e. = 77°C, lit.⁹⁴ 76°C a 39 mmHg). Toda a vidraria foi retirada da estufa apenas no momento do uso, para diminuir a contaminação por água.

6.4.3. 1,4-Dioxano

O solvente comercial foi refluxado com cloreto estanoso por 6 horas, sendo, a seguir, destilado à pressão ambiente (p.e. = 100°C, lit.⁹⁵ 101,5 °C).

6.4.4. Clorofórmio

O solvente comercial foi agitado por 48 horas com MgSO₄ anidro, filtrado e destilado com o auxílio de uma coluna de destilação fracionada. A fração utilizada foi coletada entre 58°C e 60°C (lit.⁹⁶ 61°C).

⁹⁴ Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's textbook of practical organic chemistry 5th edition; Longman Scientific & Technical, **1989**, pp 409-410.

⁹⁵ Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's textbook of practical organic chemistry 5th edition; Longman Scientific & Technical, **1989**, pp 407.

⁹⁶ Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's textbook of practical organic chemistry 5th edition; Longman Scientific & Technical, **1989**, pp 399.

6.4.5. *N,N,N',N'*-tetrametildietilamina (TMEDA)

O composto comercial foi refluxado sobre sódio durante 2 horas e, a seguir, foi destilado à pressão ambiente entre 118°C e 119°C (lit.⁹⁷ 120°C – 122°C).

6.4.6. Trietilamina

Trietilamina comercial foi refluxada sobre CaH₂ por 3 horas e, ainda sobre o secante, foi destilada à pressão ambiente.

6.5. Preparação do polímero PF-BTB e seus precursores

6.5.1. Preparação de 9,9,-di-*n*-octilfluoreno (17)

Em um balão de 100 mL, dotado de agitação magnética, foram introduzidos fluoreno (3,00 g; 18,1 mmol), **16**, 1-bromo-octano (6,9 mL; 40 mmol), cloreto de benziltriethylamônio (TEBAC) (0,30 g; 1,3 mmol), dimetilsulfóxido (DMSO) (30 mL) e NaOH (12,5 M; 7,5 mL). O sistema foi agitado por sete dias à temperatura ambiente, até que a coloração rosa da formação do carbânion sumisse. À mistura foram adicionados 50 mL de H₂O destilada, sendo o sistema extraído com três alíquotas de 10 mL de CH₂Cl₂. A fase orgânica foi lavada com 40 mL de uma solução de HCl 1M, seis vezes com porções de 30 mL de água destilada, separada com o auxílio de um funil de separação, seca com MgSO₄ anidro e rotoevaporada, gerando 6,90 g (17 mmol) de um óleo amarelado (η = 98%).

⁹⁷ Bailey, W.F.; Khanolkar, A.D.; Gavaskar, K.; Ovaska, T.V.; Rossi, K.; Thiel, Y.; Wiberg, K.B. Stereoselectivity of Cyclization of Substituted 5-Hexen-1-yllithiums: Regiospecific and Highly Stereoselective Insertion of an Unactivated Alkene into a C-Li Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5720-5727.

Figura 32. Atribuição dos deslocamentos químicos do 9,9-di-*n*-octilfluoreno, **17**.

6.5.2. Preparação de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octilfluoreno (**18**)

Em um balão de três bocas de 100 mL, dotado de agitação magnética, foram introduzidos 9,9-di-*n*-octilfluoreno (4,00 g; 10,4 mmol), **17**, FeCl₃ (26 mg; 0,16 mmol) e clorofórmio (40 mL). Br₂ (1,3 mL; 25 mmol) foi adicionado lentamente, à temperatura ambiente, durante 1 hora. A mistura formada foi refluxada por 35 horas. Ao final desse período, 20 mL de uma solução saturada de metabissulfato de sódio foram adicionados, com o intuito de eliminar algum excesso de Br₂ presente no meio reacional. A mistura formada foi extraída com três alíquotas de 20 mL de CH₂Cl₂ e a fase orgânica foi separada da aquosa com o auxílio de um funil de separação. Essa fase orgânica foi lavada com duas alíquotas de H₂O destilada, antes de ser separada novamente com um funil de separação, seca sobre MgSO₄ anidro, filtrada e rotoevaporada. O sólido resultante foi recristalizado com etanol absoluto, gerando 5,02 g (9,15 mmol) de cristais levemente amarelados ($\eta = 88\%$). PF = 48,2°C – 49,5°C (lit.⁹⁸ 45°C – 47°C).

⁹⁸ Baek, N.S.; Kim, Y.H.; Han, Y.H.; Lee, B.J.; Kim, T.; Kim, S.; Choi, Y.; Kim, G.H.; Chung, M.; Jung, S. Facile photopatterning of polyfluorene for patterned neuronal networks. *Soft Matt.* **2011**, 7, 10025-10031.

Figura 33. Atribuição dos deslocamentos químicos do 2,5-dibromo-9,9-di-*n*-octilfluoreno, **18**.

6.5.3. Preparação de 2,7-diformil-9,9-*n*-di-octilfluoreno (**19**)

Em um balão de três bocas de 100 mL foram introduzidos 2,5-dibromo-9,9-di-*n*-octilfluoreno (3,00 g; 5,47 mmol), **18**, *N,N,N',N'*-tetrametildietilamina, TMEDA (1,97 mL; 13,1 mmol) e THF (50 mL). A mistura, sob agitação, foi resfriada com uma mistura de gelo seco e etanol (-78°C) e nitrogênio anidro foi borbulhado na solução. Sob essas condições, *n*-BuLi 2,5M (5,25 mL; 13,1 mmol) foi adicionado lentamente durante 15 minutos, quando observou-se a mudança de cor do meio de amarelo para vermelho escuro. A mistura reacional continuou sob as mesmas condições por 1 hora, quando DMF (1,20 mL; 15,3 mmol) foi adicionado. A temperatura foi mantida a -78°C por mais 15 minutos, sendo em sequência elevada para a temperatura ambiente e o fluxo de nitrogênio, cessado, permanecendo assim, sob agitação, durante 24 horas. À mistura foram adicionados 80 mL de H₂O destilada e o sistema foi extraído com três alíquotas de 20 mL de CH₂Cl₂, sendo a fase aquosa separada da orgânica, seguida pela secagem desta com MgSO₄ anidro e rotoevaporação. O óleo formado foi eluído em uma coluna de sílica gel 70-230 mesh, com *n*-hexano/EtAc (90:10) como eluente, resultando em 1,37 g (3,08 mmol) de um óleo marrom ($\eta = 56\%$).

Figura 34. Atribuição dos deslocamentos químicos do 2,5-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno, **19**.

6.5.4. Preparação de 2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octilfluoreno (**20**)

Em um balão de três bocas de 50 mL, dotado de agitação magnética, foram introduzidos 2,5-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno (2,30 g; 5,15 mmol), **19**, brometo de trifenilmetilfosfônio (TMP) (4,43 g; 12,4 mmol) e THF anidro (50 mL). A 0°C e sob agitação, foi adicionado *t*-butóxido de potássio/THF 1M (14,8 mL; 14,8 mmol) durante 30 minutos. A mistura resultante ficou sob agitação à temperatura ambiente por 8 horas, sendo vertida em 100 mL de H₂O destilada e extraída com três porções de 20 mL de éter de petróleo, na sequência. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro e rotoevaporada. Após esse procedimento, ainda foi detectada a presença de fosfinóxido resultante da reação de Wittig. Para a eliminação total do subproduto, o composto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel 70-230 mesh com *n*-hexano como eluente, gerando 1,16 g (2,62 mmol) de um óleo incolor ($\eta = 51\%$).

Figura 35. Atribuição dos deslocamentos químicos do 2,5-dietenil-9,9-di-*n*-octilfluoreno, **20**.

6.5.5. Preparação do 2,5-dibromo-tiofeno (**22**)

Em um balão de 100 mL, dotado de agitação magnética, foram introduzidos tiofeno (10,0 g; 119 mmol), HBr_(aq) 48% (36 mL) e Et₂O (24 mL). Br₂ (12,2 mL; 23,7 mmol) em HBr_{aq} 48% (35,6 mL) foi adicionado durante 1 hora, a -10°C, com o auxílio de um funil de adição. A mistura continuou sendo agitada à temperatura ambiente por 2 horas e foi extraída com quatro porções de 20 mL de CH₂Cl₂ e lavada com duas porções de 40 mL de H₂O destilada. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e rotoevaporada. O produto resultante foi destilado a vácuo (p.e. = 78°C – 82°C, lit.⁷⁰ = 76°C – 80°C), resultando em 26,4 g (109 mmol) de um óleo levemente amarelado (η = 91%).

Figura 36. Atribuição do deslocamento químico do 2,5-dibromotiofeno, **22**.

6.5.6. Preparação de 2,5-bis(tributilestanil)tiofeno (**23**)

A um balão de 50 mL seco, contendo 2,5-dibromotiofeno (0,760 g; 3,17 mmol), **22**, e THF anidro (12 mL), dotado de forte agitação e mantido a -78°C, foi adicionado lentamente *n*-BuLi (1,6 M; 7,0 mmol; 4,3 mL) durante uma hora. Após a adição, a mistura ficou sob agitação a -78°C por mais 30 minutos, quando SnBu₃Cl (2,0 mL; 7,3 mmol) foi adicionado. A reação foi deixada por oito horas sob agitação a 25°C. O produto foi adicionado a 40 mL de *n*-hexano, que foi lavado duas vezes com porções de 7 mL de NaHCO₃ 5%. A fase orgânica foi separada e seca com MgSO₄. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel 70-230 mesh com *n*-hexano como eluente, resultando em 1,64 g (2,48 mmol) de um óleo amarelado (η = 78%).

Figura 37. Atribuição dos deslocamentos químicos do 2,5-bis(tributilestanil)tiofeno, **23**.

6.5.7. Preparação de 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol (**25**)

Em um balão de três bocas de 200 mL foram introduzidos $\text{HBr}_{(\text{aq})}$ 48% (50 mL) e 2,1,3-benzotiadiazol (10,0 g; 73,5 mmol). Br_2 (4,52 mL; 87,9 mmol) em $\text{HBr}_{(\text{aq})}$ 48% (25 mL) foi adicionado ao balão, durante 1 hora, sob agitação e aquecimento em banho de óleo de silicone, a 125°C . Após a adição completa, a reação foi mantida à mesma temperatura por mais 1 hora. Ao fim, 10 mL de uma solução saturada de metabissulfito de sódio foram adicionados para eliminar o excesso de Br_2 não reagido e, a seguir, o sistema foi extraído com três porções de 20 mL de CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e rotoevaporada. O sólido resultante foi submetido a uma destilação a vapor, visando à separação do 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol do produto secundário, o 4,7-dibromobenzotiadiazol. O destilado foi extraído com 3 porções de 20 mL de CH_2Cl_2 , seco com MgSO_4 e rotoevaporado. O sólido resultante foi recristalizado com etanol, gerando 8,10 g (37,6 mmol) do produto final ($\eta = 51\%$).

Figura 38. Atribuição dos deslocamentos químicos do 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol, **25**.

6.5.8. Preparação de 2,5-bis(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno (26)

Em um balão de 50 mL, dotado de agitação magnética, foram introduzidos 2,5-bis(tributilestanil)tiofeno (1,53 g; 2,31 mmol), **23**, 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol (94%) (1,00 g; 4,35 mmol), **25**, PdCl₂(PPh₃)₂ (0,033 g; 0,046 mmol; 2 mol%) e THF anidro (20 mL). A reação foi refluxada por cinco horas, podendo-se observar a forte cor laranja do composto sendo formada. A mistura reacional foi lavada com duas porções de 15 mL de H₂O destilada e extraída com duas porções de 15 mL de CH₂Cl₂, sendo a fase orgânica seca com MgSO₄ anidro e rotoevaporada. O sólido resultante foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel 70-230 mesh com *n*-hexano/CHCl₃ (60:40) como eluente, resultando em 0,681 g (1,93 mmol) de um sólido vermelho (η = 89%).

Figura 39. Atribuição dos deslocamentos químicos do 2,5-bis(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno, **26**.

6.5.9. Preparação de 2,5-bis(7-bromobenzo[c][1,2,5] tiadiazol-4-il)tiofeno (27)

Em um balão de 50 mL, dotado de agitação magnética, foram introduzidos 2,5-bis(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno (0,10 g; 0,28 mmol), **26**, FeCl₃ (0,90 mg; 5,6 μmol ; 2 mol%) e CHCl₃ (10 mL). Br₂ (34 μL , 0,67 mmol) dissolvido em 5 mL de CHCl₃ foi adicionado durante 30 minutos, sob forte agitação. A mistura foi refluxada por 5 horas, lavada com duas porções de 10 mL de H₂O destilada e extraída com duas porções de 10 mL de CHCl₃. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro e rotoevaporada, resultando em 0,104 g (0,204 mmol) de um sólido vermelho (η = 73%) .

Figura 40. Atribuição dos deslocamentos químicos do 5-bis(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno, **27**.

6.5.10. Preparação de poli(9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-4,7-dibenzotiadiazol-2,5-tiofeno) (PF-BTB) (**28**)

Foram adicionados a um balão de três bocas de 25 mL, dotado de agitação magnética, 5-bis(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno (0,095 g; 0,185 mmols), **27**, 2,5-dietenil-9,9-di-*n*-octilfluoreno (0,082 g; 0,185 mmol), **20**, P(*o*-toluil)₃ (0,029 g; 0,095 mmol), Pd(OAc)₂ (3,8 mg; 0,017 mmol; 9 mol%), trietilamina (1 mL; 7,16 mmol) e 8 mL de DMF anidro. A mistura foi degasificada por 1 hora com nitrogênio anidro e a temperatura foi elevada até 90°C, na sequência, permanecendo assim por 48 horas, sob agitação. Ao término desse período, o polímero foi precipitado do solvente com a adição de 80 mL de metanol. O precipitado foi embrulhado em papel de filtro e colocado em um soxhlet, onde foi inicialmente lavado com metanol, seguido de *n*-hexano e, finalmente, a porção de interesse foi extraída com clorofórmio, que foi rotoevaporado, produzindo 0,087 g de um sólido negro ($\eta = 59\%$).

Obs.: a caracterização do polímero PF-BTB é discutida em detalhes no capítulo 3.

6.5.11. Preparação de 2,7-bis-(bromometil)-9,9-di-*n*-octilfluoreno (29)

Em um balão de 50 mL, munido de agitação magnética, foram introduzidos 9,9-di-*n*-octilfluoreno, **17**, (3,40 g; 8,71 mmol), paraformaldeído (2,61 g; 87,0 mmol) e HBr 33%_(m/m) em ácido acético (23,2 mL; 132 mmol). Essa mistura foi mantida sob agitação a 90°C. O *workup* foi feito inicialmente neutralizando-se o meio com NaHCO₃, sendo este extraído com três porções de 15 mL de CH₂Cl₂. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e rotoevaporada, tendo como produto um óleo amarelo composto da mistura do produto mono e dibromometilado. Esse óleo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel 70-230 mesh com *n*-hexano como eluente, obtendo-se 3,26 g (5,65 mmol) de um óleo incolor (η = 65%).

Figura 41. Atribuição dos deslocamentos químicos do 2,7-bis-(bromometil)-9,9-di-*n*-octilfluoreno **29**.

6.5.12. Preparação de brometo de 2,7-bis(trifenilmetilfórsfônio)-9,9-di-*n*-octilfluoreno (30)

Em um balão de 50 mL foram colocados o composto **29** (1,00 g; 1,73 mmol), trifenilfosfina (1,00 g; 3,81 mmol) e 25 mL de acetona. A mistura foi refluxada por 48 horas, sob agitação. O sólido amarelado formado (1,22 g; 1,11mmol) foi filtrado, lavado com acetona a 0°C e seco sob vácuo ($\eta \cong 64\%$).

O espectro de RMN do composto apresentou muitas impurezas para uma atribuição confiável dos deslocamentos químicos. Esses valores podem ser consultados de forma mais precisa na literatura.⁶⁹

APÊNDICE 1

REFERÊNCIAS

Referências

1. The Royal Swedish Academy of Sciences, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry: Palladium-catalyzed cross coupling in organic synthesis, **2010**.
 2. Smidt, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sedlmeier, J.; Sieber, R.; Rüttinger, R.; Kojer, H. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd. *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176.
 3. Heck, F.R. Arylation, Methylation, and Carboxylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518-5526.
 4. Heck, F.R.; Nolley, J.P. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. *J. Org. Chem.* **1972**, 14, 2320-2322.
 5. Danishefsky, S.J.; Masters, J.J.; Young, W.B.; Link, J.T.; Snyder, L.B.; Magee, T.V.; Jung, D.K.; Isaacs, R.C.A.; Bornmann, W.G.; Alaimo, C.A.; Coburn, C.A.; di Grandi, M.J. Total Synthesis of Baccatin III and Taxol. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(12), 2843-2859.
 6. Myers, A.G.; Tom, N.J.; Fraley, M.E.; Cohen, S.B.; Madar, D.J. A Convergent Synthetic Route to (+)-Dynemicin A and Analogs of Wide Structural Variability. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6072-6094.
 7. Baumeister, P.; Seifert, G.; Steiner, H. Process for the preparation of substituted benzenes and benzene sulfonic acid and derivatives thereof and a process for the preparation of N-N'-substituted ureas. European Patent EP584043, **1994**.
 8. Milstein, D.; Stille, J.K. A general, selective anfacile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636-3638.
 9. Milstein, D.; Stille, J.K. Palladium-Catalyzed Coupling of Tetraorganotin Compounds with Aryl and Benzyl Halides. Synthetic Utility and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992-4998.
 10. Duncton, A.J.; Pattenden, G. The intramolecular Stille reaction. *J. Chem. Soc. Perk. T. 1* **1979**, 10, 1235-1246.
 11. Westmijze, H.; Ruitenbergh, K.; Meijer, J.; Vermeer, P. Stereospecific synthesis of vinylstannanes using triphenylstannylcopper (I) species preparation of the *cis*-isomer of the presumed sex attractant of *Acanthoscelides Obtectus*. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2797-2798.
-

12. Jung, M.E.; Light, L.A. Preparation of iodoallylic alcohols via hydrostannylation – spectroscopic proof of structures. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3851-3854.
 13. Antizar-Ladislao, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environmental International* **2008**, 34, 292-308.
 14. Stille, J.K. The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508-524.
 15. Casado, A.L.; Espinet, P. On the Configuration Resulting from Oxidative Addition of RX to Pd(PPh₃)₄ and the Mechanism of the *cis*-to-*trans* Isomerization of [PdRX(PPh₃)₂] Complexes (R = Aryl, X = Halide). *Organometallics* **1998**, 17, 954-959.
 16. Casado, A.L.; Espinet, P.; Gallego, A.M. Mechanism of the Stille Reaction. 2. Couplings of Aryl Triflates with Vinyltributyltin. Observation of Intermediates. A More Comprehensive Scheme. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11771-11782.
 17. Farina, V.; Krishnan, B. Large Rate Accelerations in Stille Reactions with Tri-2-furylphosphine and Triphenylarsine as Palladium Ligands: Mechanistic and Synthetic Implications. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9585-9595.
 18. Roshchin, A.I.; Bumagin, N.; Beletskaya, I.P. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Organostannoates with Aryl Halides in Aqueous Medium *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 125-128.
 19. Genet, J.P.; Savignac, M. Recent developments of palladium(0) catalyzed reactions in aqueous medium. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 305-317.
 20. Wu, L.; Zhang, X.; Tao, Z. A mild and recyclable nano-sized nickel catalyst for the Stille reaction in water. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 707-710.
 21. Smith, A.B.; Ott, G.R. Total Synthesis of (-)-Macrolactin A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13095-13096.
 22. Nicolaou, K.C.; Xu, J.; Murphy, F.; Barluenga, S.; Baudoin, O.; Wei, H.; Gray, D.L.F.; Ohshima, T. Total Synthesis of Sanglifehrin A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2447-2451.
 23. Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437-3440.
-

24. Lane, C.F.; Kabalka, G.W. Cathecholborane, a new hydroboration reagent. *Tetrahedron*, **1976**, 32, 981-990.
25. Satoh, Y.; Serizawa, H.; Miyaoura, N.; Hara, S.; Suzuki, A. Organic synthesis using haloboration reactions 11. A formal carboboration reaction of 1-alkynes and its application to the di and trisubstituted alkene synthesis. *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 1811-1814.
26. Ishiyama, T.; Ishida, K.; Miyaoura, N. Synthesis of pinacol arylboronates via cross-coupling reaction of bis(pinacolato)diboron with chloroarenes catalyzed by palladium(0)-tricyclohexylphosphine complexes. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9813-9816.
27. Chemler, S.R.; Trauner, D.; Danishefsky, S.J. The *B*-Alkyl Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study and Application in Natural Product Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4544-4568.
28. Fitton, P.; Rick, E.A. The addition of aryl halides to tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 2360-2366.
29. Aliprantis, A.O.; Canary, J.W. Observation of Catalytic Intermediates in the Suzuki Reaction by Electrospray Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6985-6986.
30. Wallow, T.I.; Novak, B.M. Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5034-5037.
31. Littke, A.F.; Fu, G.C. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176-4211.
32. McNamara, C.A.; Dixon, M.J.; Bradley, M. Recoverable Catalysts and Reagents Using Recyclable Polystyrene-Based Supports. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3275-3300.
33. Inada, K.; Miyaoura, N. The Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids with Chloropyridines and Electron-Deficient Chloroarenes Catalyzed by a Polymer-Bound Palladium Complex. *Tetrahedron* **2000**, 56, 8661-8664.
34. Bourdreux, Y.; Nowaczyk, S.; Billaud, C.; Mallinger, A.; Willis, C.; Murr, M.D.; Toupet, L.; Lion, C.; Le Gall, T.; Mioskowski, C. Total Synthesis of Norbadione A. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 22-26.
35. Heravi, M.M.; Hashemi, E. Recent application of the Suzuki reaction in total synthesis. *Tetrahedron* **2012**, 68, 9145-9178.
-

36. Cammidge, A.N.; Crépy, K.V.L. The first asymmetric Suzuki cross-coupling reaction. *Chem. Commun.* **2000**, 1723-1724.
 37. Beletskaya, I.P.; Cheprakov, A.V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *Chem Rev.* **2000**, 100, 3009-3066.
 38. Mc Cartney, D.; Guiry, P.J. The asymmetric Heck and related reactions, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5122-5150.
 39. Amatore, C.; Jutand, A.; M'Barki, M.A. Evidence of the Formation of Zerovalent Palladium from Pd(OAc)₂ and Triphenylphosphine. *Organometallics* **1992**, 11, 3009-3013.
 40. Lemaire-Audoire s.; Savignac, M.; Dupuis, C.; Genêt, J. Intramolecular Heck-type Reactions in Aqueous Medium. Dramatic Change in Regioselectivity. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 2003-2006.
 41. Feng, X.J.; Yan, M.; Zhang, X.; Bao, M. Preparation and application of SBA-15-supported palladium catalyst for Heck reaction in supercritical carbon dioxide. *Chinese Chem. Lett.* **2001**, 22, 643-646.
 42. Selvakumar, K.; Zapf, A.; Beller, M. New Palladium Carbene Catalysts for the Heck Reaction of Aryl Chlorides in Ionic Liquids. *Organic Lett.* **2002**, 4, 3031-3033.
 43. Kang, S.; Jung, K.; Park, C.; Namkoong, E.; Kim, T. Palladium-Catalyzed Arylation of Allylic Diols: Highly Selective Synthesis of Phenyl-Substituted Allylic Diols. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6287-6290.
 44. Jeffery, T. Highly stereospecific palladium-catalyzed vinylation of vinylic halides under solid-liquid phase transfer conditions. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2667-2670.
 45. Jeffery, T. On the Efficiency of Tetraalkylammonium Salts in Heck Type Reactions. *Tetrahedron* **1996**, 52, 10113-10130.
 46. Jachmann, M.; Schmalz, H. *Organic Synthesis Highlights IV*, **2000**, p.136.
 47. Hayashi, T.; Kubo, A.; Ozawa, F. Catalytic asymmetric arylation of olefins, *Pure & Appl. Chem.* **1992**, 421-427.
 48. Ashimori, A.; Overman, L.E. Catalytic Asymmetric Synthesis of Quaternary Carbon Centers. Palladium-Catalyzed Formation of Either Enantiomer of Spirooxindoles and Related Spirocyclics Using a Single Enantiomer of a Chiral Diphosphine Ligand. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4571-4572.
-

49. Hoyos, M.; Turner, M.L.; Navarro, O. Recent Advances in Polythiophene Synthesis by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 3263-3290.
50. Cordeiro, J.R.; Martinez, M.I.V.; Li, R.W.C.; Cardoso, A.P.; Nunes L.C.; Krug, F.J.; Paixão, T.R.L.C.; Nomura, C.S.; Gruber, J. Identification of Four Wood Species by an Electronic Nose and by LIBS. *Int. J. of Electrochem.* **2012**, ID563939.
51. Nogueira, A.F.; Lomba, B.S.; Soto-Oviedo, M.A.; Correia, C.R.D. Polymer Solar Cells Using Single-Wall Carbon Nanotubes Modified with Thiophene Pedant Groups. *J. Phys Chem. C* **2007**, 111, 18413-18438.
52. Yusoff, A.R.B.M.; Hümmelgen, I.A. Hybrid vertical architecture transistor with magnetic-field-dependent current amplification as organic magnetocurrent investigation tool. *J. of Appl. Phys.* **2009**, 106, 074505-5.
53. 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.
54. Lange, U.; Roznyatovskaya, N.V.; Mirsky, V.M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Anal. Chim. Acta* **2008**, 614, 1-26.
55. Cheng, Y.; Luh, T. Synthesizing optoelectronic heteroaromatic conjugated polymers by cross-coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4137-4148.
56. Bao, Z.; Chan, W.K.; Yu, L. Exploration of the Stille Coupling Reaction for the Synthesis of Functional Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12426-12435.
57. Mishra, S.P.; Palai, A.K.; Patri, M. Synthesis and characterization of soluble narrow band gap conducting polymers based on diketopyrrolopyrrole and propylenedioxythiophenes. *Synth. Met.* **2010**, 160, 2422-2429.
58. Rehahn, M.; Schlüter, A.; Wegner, G. Soluble poly(*para*-phenylene)s. 2. Improved synthesis of poly(*para*-2,5-di-*n*-hexylphenylene) via Pd-catalyzed coupling of 4-bromo-2,5-di-*n*-hexylbenzeneboronic acid. *Polymer* **1989**, 30, 1060-1062.
59. Martina, S.; Schlüter, A. Soluble Polyarylenes with Alternating Sequences of Alkyl-Substituted Phenylene and Pyrrolic or Terpyrrolic Units. *Macromol.* **1992**, 25, 3607-3608.
-

-
60. Liu, S.; Li, H.; Shi, M.; Jiang, H.; Hu, X.; Li, W.; Fu, L.; Chen, H. Pd/C as a Clean and Effective Heterogeneous Catalyst for C-C Couplings toward Highly Pure Semiconducting Polymers. *Macromol.* **2012**, 45, 9004-9009.
61. Du, J.; Fang, Q.; Chen, X.; Ren, S.; Cao, A.; Xu, B. Synthesis and properties of poly(arenevinylene)s comprising of an electron-donating carbazole unit and an electron-accepting 2,1,3-benzothiadiazole (or fluorene) unit in the main chain. *Polymer* **2005**, 46, 11927-11933.
62. Xu, S.; Liu, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Cao, S. Synthesis and characterization of low-band-gap conjugated polymers containing phenothiazine and benzo-2,1,3-thia-/selenodiazole. *Pol. Adv. Technol.* **2010**, 21, 663-668.
63. Chi, J.H.; Lee, C.; Kim, J.; Jung, J.C. Synthesis and Light-Emitting Properties of a Novel π -Conjugated Poly[di(*p*-phenyleneethylene)-*alt*-(*p*-phenylenecyanovinylene)] Containing *n*-Octyloxy Side Branches. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 914-922.
64. Saikia, G.; Iyer, P. K. Facile C-H alkylation in water: enabling defect-free materials for optoelectronic devices. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2714-2717.
65. Liu, S.J.; Zhao, Q.; Chen, R.F.; Deng, Y.; Fan, Q.L.; Li, F.Y.; Wang, L.H.; Huang, C.H.; Huang, W. Pi-conjugated chelating polymers with charged iridium complexes in the backbones: Synthesis, characterization, energy transfer and electrochemical properties; *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4351 – 4361.
66. Nichols, M.A.; Williard, P.G. Solid-State Structure of *n*-Butyllithium-TMEDA, -THF, and -DME Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1568-1572.
67. Pei, J.; Shampeng, W.; Zhou, Y.; Dong, Q.; Zhang, J.; Tian, W. A Low band gap donor-acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole. *New J. Chem.* **2010**, 35, 385–393.
68. Shao, P. Li, Z. Luo, J. Wang, H. Qin, J. A convenient synthetic route to 2,5-dialkoxyterephthalaldehyde. *Synth. Commun.* **2005**, 35, 49-53.
69. Xiao, L.; Liu, Y.; Xiu, Q.; Zhang, L.; Guo, L.; Zhang, H.; Zhong, C. Two Main Chain Polymeric Metal Complexes as Dye Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells Based on the Coordination of the Ligand Containing 8-Hydroxyquinoline and Phenylethyl or Fluorene Units with Eu(III). *J. Polym. Sci. A1*, **48**, 1943-1951.
70. Keegstra, M.A.; Brandsma, L. Convenient high-yield procedure for 2-bromothiophene and 2,5-dibromothiophene *Synthesis-Stuttgart* **1988**, 11, 890-891.
-

71. Coutts, I. G; Goldschmid, H. R.; Musgrave, O. C. Organoboron compounds. Part VIII. Aliphatic and Aromatic Diboronic Acids *J. Chem. Soc.* **1970**, 3, 488–493.
72. Bolognesi, A.; Bertini, F.; Marinelli, M.; Porzio, W. A comb-like alternating copolymer of thiophene and hydroxyalkylthiophene: synthesis and characterization, *Macromol. Chem. and Phys.* **2001**, 202, 3477–3483.
73. Laza, C.; Duñach, E.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J.J.E.; Vellutini, L. Novel synthesis of arylboronic acids by electroreduction of aromatic halides in the presence of trialkyl borates, *New J. Chem.* **2002**, 26, 373–375.
74. Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1970**, 3, 629–633.
75. Wei, Y.; Yang, Y.; Yeh, J-M Synthesis and Electronic Properties of Aldehyde End-capped Thiophene Oligomers and Other α , ω -Substituted Sexthiophenes. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2659–2666.
76. Bradley, D.D.C. Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterization and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1389–1410.
77. Mancilha, F.S.; Neto, B.A.D., Lopes, A.S.; Moreira Jr, P.F.; Quina, F.H.; Gonçalves, R.S.; Dupont, J. Are Molecular 5,8- π -Extended Quinoxaline Derivatives Good Chromophores for Photoluminescence Applications? *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924–4933.
78. Persaud, K.; Dodd, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* **1982**, 299, 352–355.
79. Strike, D.J.; Meijerink, M.G.H.; Koudelka-Hep, M. Electronic noses - A mini-review. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 499–505.
80. Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(p-phenylene vinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with unusual response to organic vapours. *e-Polymers*, **2004**, no. 014.
81. Péres, O. L.; Gruber, J. The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mat. Sci. Eng. C.* **2007**, 27, 67–69.
82. Martins, A.S.M. Identificação de plásticos comerciais por meio de um nariz eletrônico baseado em polímeros condutores. Tese de Doutorado. Orientação: Prof. Dr. Hélio Wiebeck e Jonas Gruber. EP-USP, **2011**.
-

83. Cheng, W.H.; Lee, W.J. Technology development in breath microanalysis for clinical diagnosis. *J. Lab. Clin. Med.*, **1999**, 133, 218–228.
84. Costello, B.; Evans, P.; Ewen, R.; Honeybourne, C.; Ratcliffe, N. Novel composite organic-inorganic semiconductor sensors for the quantitative detection of target organic vapours, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 289–294.
85. Torsi, L.; Pezzuto, M.; Siciliano, P.; Rella, R.; Sabbatini, L.; Valli, L.; Zambonin, P.G. Conducting polymers doped with metallic inclusions: New materials for gas sensors, *Sens. Act. B*, **1998**, 48, 362–367.
86. Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Di Marco, P.; Fattori, V. Magnetic field effect on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 710–715.
87. Rolfe, N.J.; Heeney, M.; Wyatt, P.B.; Drew, A.J.; Kreouzis, T.; Gillin, W.P. The effect of deuteration on organic magnetoresistance. *Synth. Met.* **2011**, 161, 608–612.
88. Desai, P.; Shakya, P.; Kreouzis, T.; Gillin, W.P. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 094423.
89. Niedermeier, U.; Vieth, M.; Pätzold, R.; Sarfert, W.; von Seggern, H. Enhancement of organic magnetoresistance by electrical conditioning. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 193309.
90. Meruvia, M.S.; Freire, J.A.; Hümmelgen, I.A.; Gruber, J.; Graeff, C.F.O. Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Org. Electr.* **2007**, 8, 695–701.
91. Tavares, A.C.B.; Rodrigues, R.; Cordeiro, J.R.; Li, R.W.C.; Gruber, J.; Hümmelgen, I.A.; Meruvia, M.S. Synthesis and magnetic field dependent charge transport in new fluorene-vinylene-benzothiadiazole derivatives. *Manuscrito em processo de publicação*.
92. Cordeiro, J.R. Síntese e Aplicação de Polímeros Condutores em Sensores Olfativos. Dissertação de Mestrado. Orientação: Prof. Dr. Jonas Gruber. IQ-USP - **2010**.
93. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; 4th edition; Butterworth-Heinemann: Oxford, **1996**; pp 334.
94. Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's textbook of practical organic chemistry 5th edition; Longman Scientific & Technical, **1989**, pp 409–410.
-

95. Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's textbook of practical organic chemistry 5th edition; Longman Scientific & Technical, **1989**, pp 407.
96. Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's textbook of practical organic chemistry 5th edition; Longman Scientific & Technical, **1989**, pp 399.
97. Bailey, W.F.; Khanolkar, A.D.; Gavaskar, K.; Ovaska, T.V.; Rossi, K.; Thiel, Y.; Wiberg, K.B. Stereoselectivity of Cyclization of Substituted 5-Hexen-1-yllithiums: Regiospecific and Highly Stereoselective Insertion of an Unactivated Alkene into a C-Li Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5720-5727.
98. Baek, N.S.; Kim, Y.H.; Han, Y.H.; Lee, B.J.; Kim, T.; Kim, S.; Choi, Y.; Kim, G.H.; Chung, M.; Jung, S. Facile photopatterning of polyfluorene for patterned neuronal networks. *Soft Matt.* **2011**, 7, 10025-10031.
-

APÊNDICE 2

ÍNDICE DE FÓRMULAS E MOLECULAS

Índice de Fórmulas e Moléculas

Fórmula	Nome	Discussão (Página)	Preparação (Página)
C ₂₉ H ₄₂	9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno, 17	51	110
C ₂₉ H ₄₀ Br ₂	2,7-dibromo-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno, 18	52	111
C ₃₁ H ₄₂ O ₂	2,7-diformil-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno, 19	53	112
C ₃₃ H ₄₆	2,7-dietenil-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno, 20	54	113
C ₄ H ₂ Br ₂ S	2,5-dibromo-tiofeno, 22	59	114
C ₂₈ H ₅₆ SSn ₂	2,5-bis(tributilestanil)tiofeno, 23	63	114
C ₆ H ₃ BrN ₂ S	4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol, 25	61	115
C ₁₆ H ₈ N ₄ S ₃	2,5-bis(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno, 26	64	116
C ₁₆ H ₆ Br ₂ N ₄ S ₃	2,5-bis(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)tiofeno, 27	64	116
(C ₅₀ H ₅₄ N ₄ S ₃) _n	poli(9,9- <i>n</i> -dioctil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-4,7-dibenzotiadiazol-2,5-tiofeno), 28	65	117
C ₃₁ H ₄₂ O ₂	2,7-bis-(bomometil)-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno, 29	55	118
C ₆₇ H ₇₄ Br ₂ P ₂	Brometo de 2,7-bis(tri-fenil-metil-fosfônio)-9,9-di- <i>n</i> -octilfluoreno, 30	56	119

APÊNDICE 3

SÚMULA CURRICULAR

SÚMULA CURRICULAR

1.DADOS PESSOAIS

Nome: Carlos Henrique Alves Esteves

Local e data de nascimento: São Paulo, 13/03/1985

2.EDUCAÇÃO

Segundo Grau: Colégio Salesiano Santa Teresinha – SP, 2000 – 2002

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003 - 2007

Bacharel em Química;

Bacharel em Química com atribuições Tecnológicas;

Bacharel em Química com atribuições Biotecnológicas.

3.OCUPAÇÃO

Bolsista de Iniciação Científica, CNPq, 06/2006 – 12/2006;

Estagiário, White Martins, Praxair Inc., 06/2007 – 12/2007;

Trainee, Linde Gases – 02/2008 – 12/2008;

Analista de Produção, Linde Gases, 01/2009 – 01/2011;

Supervisor de Produção, Linde Gases, 02/2011 – 03/2011;

Bolsista de Mestrado, CNPq, 04/2011 – presente.

4. TRABALHOS EM CONGRESSOS

- *Título:* 'Determination of antioxidant capacity and reactivity using hemin-catalyzed luminol chemiluminescence' *Autores:* Eckert, C. R.; Esteves, C. H.; Bastos, E. L.; et al. *Congresso:* 14th International Symposium on Bioluminescence and chemiluminescence, San Diego, USA, 2006.

Publicação: Eckert, C. R.; Esteves, C. H.; Bastos, E. L.; et al. Determination of antioxidant capacity using hemin-catalysed luminol chemiluminescence. *Luminescence*, 2006, 5, 275-275

- *Título:* "Investigação da atividade anti-radicalar de extratos de *Baccharis regnellii* através da reação quimiluminescente do luminol" *Autores:* Eckert, C. R.; Esteves, C. H.; Romoff, P.; et al. *Congresso:* 29o Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.
 - *Título:* "Efeito de aditivos fenólicos sobre a quimiluminescência do luminol" *Autores:* Eckert, C. R.; Esteves, C. H.; Romoff, P.; et al. *Congresso:* 29o Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.
 - *Título:* "Utilização da quimiluminescência do luminol para a determinação da capacidade antioxidante de fenóis substituídos e poli-hidroxibenzenos: comparação com outros ensaios" *Autores:* Eckert, C. R.; Esteves, C. H.; Romoff, P.; et al. *Congresso:* 30o Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2007.
 - *Título:* 'Porphyrin-conductive polymer based chemiresistive sensors for application in electronic noses' *Autores:* Esteves, C.H.; Iglesias, B.A.; Gruber, J.; et al. *Congresso:* 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, Sorocaba, Brasil, 2012.
 - *Título:* 'Identification of three tobacco types using an electronic nose based on conductive polymer-porphyrin composite sensors.' *Autores:* Esteves, C.H.; Iglesias, B.A.; Gruber, J.; et al. *Congresso:* IX Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, Araraquara, Brasil, 2012.
-