UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

LEANDRO MITSUO SHIMURA TAKATA

**Síntese de polímeros helicoidais para o
reconhecimento de moléculas quirais e catálise
assimétrica**

Versão corrigida da Tese

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

03/12/2014

LEANDRO MITSUO SHIMURA TAKATA

**Síntese de polímeros helicoidais para o reconhecimento
de moléculas quirais e catálise assimétrica**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências*

Orientador: Prof. Dr. Alcindo Aparecido Dos Santos

São Paulo

2014

Dedico esse trabalho a toda minha família e em especial meus pais, Helio e Isaura, pelo apoio incondicional dado durante todos esses anos de estudo.

As minhas irmãs de coração, Cris e Naomi, por iluminarem a minha vida e me fazer acreditar que poderia chegar onde eu quisesse.

Minha prima e grande amiga Danny, pelos sonhos compartilhados e realizados.

Agradecimentos

À família...

...acima de tudo meus pais, Helio e Isaura, pela criação e ensinamentos dados ao longo de toda minha vida e pelo apoio incondicional na jornada que escolhi. Pais que foram rigorosos durante toda minha infância, mas que me criaram com muito amor e carinho, sempre desejando o melhor para mim e nunca deixando faltar nada. Amo muito vocês.

Ao pessoal da USP...

..principalmente ao Prof. Alcindo, que gentilmente me acolheu na metade do meu segundo ano de graduação, em 2007 na UFSCar, e vem me ensinando desde então. Obrigado pela oportunidade de realizar o doutorado sob sua supervisão e pelo apoio dado em todas as decisões tomadas durante esse período.

Aos colegas de laboratório, Zetão, Tati, Rebeca, Bruno, Augusto, Antônio, Cleverson, Vitor, Marcos, Jamila, Javier, João, Henrique e Nayara pela amizade e convivência de todos esses anos. Ao ML pela amizade de longa data e com quem morei no início do meu doutorado junto com Zetão. Ao George por sempre me ajudar quando preciso e principalmente por tomar conta das minhas coisas enquanto estava no Japão e pela viagem à Praga. À Evelyn, com quem sempre pude contar para resolver assuntos de laboratório. À Rafa, conhecida dos tempos de São Carlos e que se tornou uma grande amizade em São Paulo, com quem sempre pude contar para tudo, desde conversar sobre assuntos do dia a dia, resolver problemas de laboratório e até descer barrilhetes de sílica com mais de 20 kg rolando escada à baixo.

Ao Alex por sempre resolver os trabalhos burocráticos e à Dona Rosa, pelas conversas matinais e por deixar o laboratório sempre muito bem limpo e organizado.

Ao Prof. Comasseto pela estrutura fornecida durante parte do trabalho. Aos seus alunos e ex-alunos, Fabiano, Pati, Márcio, Joel, Renan, Jeff, Piovan e Morilo pela amizade e convivência. Agradeço especialmente ao Tico e sua esposa Lica por terem me acolhido durante o período que fiquei em São Paulo sem moradia e por terem me ajudado muito no início do meu doutorado.

Aos amigos dos outros laboratórios, que sempre estavam dispostos a ajudar no que fosse preciso.

Ao professor Massuo pela amizade, ajuda e ensinamentos em relação aos trabalhos didáticos, aprendi muito durante as monitorias que realizei sobre sua supervisão.

Aos professores Rômulo e Pedro pela ajuda dada nesse trabalho nas partes de preparação e funcionalização de nanopartículas e cálculos teóricos.

Aos professores Maria Terêsa e Bazito pela contribuição dada durante a avaliação do meu trabalho tanto na qualificação e na banca de defesa, e aos professores Burtoloso (IQSC-USP) e Kléber (DQ-UFSCar) pela avaliação do meu trabalho na banca de defesa.

Ao pessoal do time de Baseball e Softball da farmácia, pelos momentos de descontração e desestresse; me acolheram mesmo não sabendo jogar nada e não podendo participar de jogos oficiais; especialmente ao Kendi pela amizade e ajuda em momentos turbulentos da minha vida pessoal.

Aos amigos de outros cursos, Fábio (Oceanografia), Lígia (Farmácia), Samira (Farmácia) e Beatriz (Poli), pelos almoços descontraídos e pelos momentos divertidos fora do laboratório.

E um agradecimento muito especial a Ingrid, grande amiga que esteve presente nos momentos mais difíceis do meu doutorado. Além de me ajudar com a pesquisa (única aluna de iniciação que tive), sempre esteve disposta a me ouvir e apoiar nos problemas que tive. Obrigado pelas conversas, pela ajuda, por ficar brava por mim, por sempre me escutar, te considero mais que uma amiga, como se fosse uma irmã.

À Universidade de São Paulo e Instituto de Química pela estrutura fornecida. À todos os funcionários da Central Analítica, Central de Solventes, Almoxarifado e Seção de Pós-Graduação por todos os serviços e favores prestados.

À FAPESP pelas bolsas concedidas tanto no país (Processo nº 2010/03256-8) quanto no exterior (Processo nº 2012/17716-6) e a CAPES, CNPq e NAP-CatSinQ pelo apoio financeiro ao laboratório.

Ao pessoal do Japão...

...que apesar de não entenderem o que será escrito, gostaria de deixar registrado a minha gratidão, principalmente ao Prof. Yashima, que me acolheu gentilmente em seu laboratório e me deu grandes oportunidades, como fazer apresentações orais do meu trabalho em inglês nos congressos que me indicou para ir. Agradeço todo apoio e confiança.

Ao Prof. Iida que me orientou diretamente e me ensinou tudo que sei sobre a química de poli(fenilacetileno)s helicoidais. O grande progresso desse trabalho foi graças a sua orientação.

Aos colegas de laboratório, Prof. Taura, Ohsaka, Inma, Lee, Souichiro, Yuji, Horie, Miki, Shimizu, Yamaguchi, Minami, Hayashi, Iwata, Nakamura, Hioki, Mamiya e Suzuki pela amizade e convivência durante o ano de intercâmbio. À Ishikawa por todo apoio burocrático. Ao Naito por me ensinar tudo sobre a preparação e caracterização dos polímeros. Ao Kumano e Tsuda pelos passeios e por me levarem para assistir jogos de baseball dos Dragons. À Nakajima, pelas conversas agradáveis, convívio de bancada e ajuda com assuntos diversos. Ao Makiguchi pelos ensinamentos e ajuda com diversos assuntos e pelos passeios divertidos em outras cidades. Ao Shinya, meu tutor, por toda ajuda com coisas do laboratório e por me ajudar com as enormes bagagens que tive. E especialmente ao Tanabe, grande amizade que fiz, pelas conversas agradáveis e descontraídas e pelos momentos divertidos dentro e fora do laboratório.

Às famílias que me acolheram no meu primeiro intercâmbio, Fujioka, Toyoda, Nara, por terem me recepcionado carinhosamente em todas as vezes que fui visitá-los e especialmente à família Sakata, que sempre incentivou meus estudos e me acolheu em todos os feriados e me levou para conhecer diversos lugares.

À Satona, pela amizade feita no congresso em Creta, na Grécia e ajuda nos primeiros momentos do meu intercâmbio.

Aos amigos...

...de tempos de graduação, Gabi e Letícia, pelos anos de amizade e por sempre me ouvirem; Pri, por seus conselhos e sua sinceridade; Carina, pelos momentos divertidos e descontraídos e Yves, um grande amigo, com quem sempre pude contar para tudo.

À minha amiga Ayumi, que mesmo morando longe (Londrina), sempre foi uma muito presente em minha vida, me apoiando e torcendo pelo meu sucesso.

À minha prima e grande amiga Danny, pelo apoio mútuo dos nossos sonhos de tempos antes mesmo da faculdade, e que agora se torna realidade.

À Técia, por sempre acreditar em mim e me apoiar; por mais que eu não desse ouvidos nunca desistiu de me ajudar como se fosse uma irmã mais velha.

Às minhas irmãs de coração, Naomi e Cris, pelos maiores ensinamentos que já recebi na vida. Se hoje estou aqui, boa parte é graças a vocês; são pessoas muito especiais na minha vida.

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.”

Winston Churchill

Resumo

Takata, L. M. S. **Síntese de polímeros helicoidais para o reconhecimento de moléculas quirais e catálise assimétrica**. 2014. 228p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os estudos desenvolvidos nessa tese tiveram como objetivo principal o desenvolvimento de materiais que pudessem ser aplicados tanto para o reconhecimento de moléculas quirais quanto para catálise. A estrutura sugerida baseou-se em nanopartículas de ouro funcionalizadas com polímeros helicoidais ligados à superfície do metal através de um átomo de telúrio.

O trabalho foi desenvolvido em quatro etapas, consistindo a primeira dos estudos de funcionalização de nanopartículas de ouro com os organoditeluretos, onde foi observado que a presença de diferentes grupos funcionais não interfere no processo. A segunda etapa foi a investigação da tolerância do catalisador de ródio, necessário para a polimerização, à presença do átomo de telúrio. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador é inibida na presença do ditelureto, contudo, o mesmo não ocorre quando o composto está ligado à superfície da nanopartícula. A terceira e quarta etapas foram o desenvolvimento de polímeros helicoidais baseados em estruturas poli(fenilacetilênica)s, sendo uma delas desenvolvida no laboratório do Prof. Alcindo Dos Santos (terceira etapa - Brasil) e a outra no laboratório do Prof. Eiji Yashima (quarta etapa - Japão). Nos estudos da terceira etapa foi dado foco a preparação de um polímero que pudesse ser aplicado tanto para o reconhecimento de moléculas quirais quanto para catálise assimétrica, contudo, o material obtido foi bastante insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e são necessárias modificações na estrutura do monômero para aumentar a solubilidade do respectivo polímero.

Na última etapa foi investigada a influência da estrutura helicoidal em reações assimétricas, sendo preparados copolímeros constituídos por uma unidade quiral sem atividade catalítica e uma unidade aquiral com atividade catalítica. Os resultados mostraram que a unidade aquiral é capaz de promover transformações assimétricas quando presente em uma estrutura helicoidal com um sentido preferencial da hélice.

Com o trabalho desenvolvido determinou-se que é possível a preparação dos materiais desejados através do crescimento do polímero na superfície da nanopartícula. Preparou-se com sucesso o monômero que deverá ficar ancorado no metal, restando sintetizar um monômero de estrutura adequada para realizar o reconhecimento de moléculas e catálise, como desejado.

Palavras-chave: Polímeros helicoidais, poli(fenilacetileno)s, organocatálise organoditeluretos, nanopartículas, organofuncionalização.

Abstract

Takata, L. M. S. **Synthesis of helical polymers for recognition of chiral molecules and assymmetric catalysis**. 2014. 228p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The studies done in this PhD thesis aimed the preparation of a material that could be used in the recognition of chiral molecules and as catalysts. Its structure was based on gold nanoparticles that was functionalized with helical polymers containing a tellurium atom as an attach point.

The presentation of the results was divided in four parts and the first one was the studies about the functionalization of gold nanoparticles with organoditellurides as a model material. It was observed that the presence of various functional groups in organic tellurides does not interfere into the process. The second part was the investigation of the tolerance of the rhodium catalyst, necessary for the polymerization, to the presence of the tellurium atom. The results showed that the activity of the catalyst was inhibited in the presence of a ditelluride, however, the polymerization occurred when it was linked in the nanoparticle.

The third and fourth parts consisted in the synthesis of the helical polymer based on poly(phenylacetylene)s structure, which one of them was prepared in professor Dos Santos's laboratory (third step - Brazil) and the other part in the professor Yashima's laboratory (fourth step - Japan). The studies of the third step was the preparation of polymers that could be applied for the recognition of chiral molecules and assymmetric catalysis, however, the obtained material was too insoluble in many organic solvents and it is necessary to modify the structure of the monomer to increase the solubility of the respective polymer.

In the last step was investigated the influence of the helicity in assymmetric reactions. It was prepared copolymers constituted by a chiral unit without any catalytic activity and an achiral unit containing the catalytic functional group. The results showed that the achiral unit was capable to promote assymmetric transformation when embebed in a preferred-handed helical structure.

In this work was determined that is possible to prepare the suggested materials raising the polymer in the nanoparticle surface. The monomer that will be anchored in the metal was successfully prepared, remaining synthetize the monomer with an appropriate structure to perform the recognition of molecules and for catalysis.

Keywords: Helical Polymers, poly(phenylacetylene)s, organocatalysis, organoditellurides, nanoparticles, organofunctionalization.

Lista de Abreviaturas e Siglas

Símbolo ou Sigla	Significado	Estrutura
Δ	Variação	
Abs.	Absorbância	
Ac	Grupo Acetila
ADN	Ácido Desoxirribonucléico	
ap	<i>Anti</i> -periplanar	
Bn	Grupo Benzila
Boc	Grupo <i>tert</i> -Butiloxicarbonil
Bu	Grupo Butila
cat.	Catalisador	
Cbz	Grupo Carboxibenzil
CCD	Cromatografia em Camada Delgada	
GC	Cromatografia Gasosa	
GC-FID	Cromatografia Gasosa acoplado a Detector de Ionização por Chama	
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas	
d	Dupleto	
DC	Dicroísmo Circular	
DCE	1,2-Dicloroetano
dd	Duplo Dupleto	

Símbolo ou Sigla	Significado	Estrutura
DFT	Teoria de Densidade Funcional	
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
dt	Duplo Tripleto	
e.e.	Excesso Enantiomérico	
Fmoc	Grupo Fluroenilmetiloxicarbonil
EDC.HCl	1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida
EM	Espectrometria de Massas	
EMAR	Espectrometria de Massas de Alta Resolução	
ESI	Ionização por Electrospray	
Et	Grupo Etila
GA	Grupo Acorador	
GR	Grupo de Reconhecimento	
HOBt	1-Hidroxibenzotriazol
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente	

Símbolo ou Sigla	Significado	Estrutura
<i>i</i> Pr	Iso-propila
m	Multiplete	
M	Metal	
<i>M</i>	Minus (sentido anti-horário)	
<i>m/z</i>	Razão Massa-Carga	
Me	Metila	$\text{H}_3\text{C}-\text{}$
<i>M_n</i>	Massa molecular numérica	
Ms	Grupo Mesila	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{}$
<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	Dispersividade	
nbd	Norbornadieno
NP	Nanopartícula	
OMe	Metoxila	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{}$
<i>P</i>	Plus (sentido horário)	
PF	Ponto de Fusão	
Ph	Fenila
PhCl	Clorobenzeno
PM	Peneira Molecular	
PPA	Polifenilacetileno	
PTSA	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
q	Quarteto	

Símbolo ou Sigla	Significado	Estrutura
q	Quarteto	
quint.	Quinteto	
r	razão	
RMN	Ressonância Magnética Nuclear	
s	Simpleto	
SAM	Monocamadas Automontadas	
SERS	Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície	
sl	Simpleto Largo	
sp	<i>Sin</i> -periplanar	
t	Tripleto	
t.a.	Temperatura Ambiente	
^t Bu	<i>Terc</i> -butila
TBAF	Fluoreto de tetrabutilamônio
TFA	Ácido trifluoroacético
TFE	2,2,2-Trifluoroetanol
THF	Tetraidrofurano
TMS	Grupo Trimetilsilano

Símbolo ou Sigla	Significado	Estrutura
TrMA	Grupo Trifenilmetila
UV	Ultra-violeta	
Y	Calcogênio	
α	Posição alfa	
β	Posição beta	
ϵ	Absortividade molar	
δ	Deslocamento Químico	

Lista de Figuras

Figura 1. Polímeros preparados por Natta	29
Figura 2. Polímeros preparados por Pino	30
Figura 3. Estrutura dos polímeros helicoidais dinâmicos	31
Figura 4. Efeito Sargentos e Soldados (Esquerda) e Regra do Majoritário (Direita).....	33
Figura 5. Tipos de polímeros helicoidais dinâmicos.....	35
Figura 6. Possíveis conformações para os poliacetilenos.....	36
Figura 7. Estrutura dos compostos alcaloides mencionados	38
Figura 8. Polímero preparado por Maeda	39
Figura 9. Indução de quiralidade de hélice e axial e respectiva memorização	40
Figura 10. Aplicação de Poli- 16 como fase estacionária.....	41
Figura 11. Organoditeluretos utilizados para funcionalização de nanopartículas	43
Figura 12. Espectro de RMN de ^1H do composto 20b	46
Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 20b	47
Figura 14. Espectro de massas do composto preparado.....	48
Figura 15. Análise dos principais fragmentos formados.....	49
Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C do material bruto.....	50
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do composto 23a	52
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 23a	53
Figura 19. Organoditeluretos preparados	55
Figura 20. Espectro Raman do difenilditelureto puro (PhTeTePh, em preto), funcionalizado em ouro (Au-TePh, em vermelho) e em prata (Ag-TePh, em azul)	57
Figura 21. Espectros de 23a puro (em preto), funcionalizado com NPs de Ag (azul) e Au (vermelho).....	58
Figura 22. Organoditeluretos utilizados para funcionalização de NPs	59
Figura 23. Organodicalcogenetos utilizados para funcionalização das NPs.....	60
Figura 24. Geometria otimizada para os difenil dicalcogenetos.....	60
Figura 25. Espectros Raman do difenil dissulfeto (azul), difenil disseleneto (vermelho) e difenil ditelureto (preto)	61

Figura 26. Espectros SERS da NP de Au funcionalizada com difenil dissulfeto (azul, difenil disseleneto (vermelho) e difenil ditelureto (preto).....	63
Figura 27. Geometria otimizada para o organocalcogeneto ligado ao ouro.....	64
Figura 28. Espectros SERS das NPs de Ag funcionalizada com difenil dissulfeto (azul), difenil disseleneto (vermelho) e difenil ditelureto (preto).....	66
Figura 29. Monômero modelo a ser preparado.....	72
Figura 30. Espectro de RMN de ^1H do ácido 4-etinilbenzoico	73
Figura 31. Espectro de RMN de ^{13}C do ácido 4-etinilbenzoico	74
Figura 32. Espectro de RMN de ^1H do composto 33	75
Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 33	76
Figura 34. Espectro de DC de Poli- 33 e Poli- 33NP	78
Figura 35. Espectro de RMN de ^1H do composto 41	82
Figura 36. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 41	83
Figura 37. Espectro de RMN de ^1H do composto 40	84
Figura 38. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 40	85
Figura 39. Espectro de RMN de ^1H do composto 46c	87
Figura 40. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 46c	88
Figura 41. Espectro de RMN de ^1H do composto 49	89
Figura 42. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 49	90
Figura 43. Monômeros preparados.....	91
Figura 44. Espectros de DC de Poli- 40 em diferentes solventes	93
Figura 45. Espectro de UV de Poli- 40 em diferentes solventes	94
Figura 46. Espectro de Poli- 40 na presença de CuBr.DMS em MeCN	95
Figura 47. Espectros de DC de Poli- 40 com CuBr.DMS em DMSO.....	96
Figura 48. Espectro de UV de Poli- 40 com CuBr.DMS em DMSO.....	97
Figura 49. Espectro de DC de Poli- 40 na presença do ácido 50	98
Figura 50. Espectro de DC de Poli- 40 na presença de (RS)-51	98
Figura 51. Espectro DC de Poli- 40 na presença de (RS)-51 e (S)-51	99
Figura 52. Espectro de DC de Poli- 40 na presença de (S)-51 e 42	100
Figura 53. Cromatograma do produto da reação com monômero	103
Figura 54. Espectro de DC de Poli- 40'	106
Figura 55. Intermediários formados durante a reação de aldol catalisada.....	108

Figura 56. Estrutura geral dos monômeros a serem preparados	109
Figura 57. Monômeros a serem preparados inicialmente	110
Figura 58. Espectro de RMN de ^1H do composto 60A	113
Figura 59. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 60A	113
Figura 60. Espectro de RMN de ^1H do composto 61A	114
Figura 61. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 61A	114
Figura 62. Espectro de RMN de ^1H de Poli- 67 (vermelho) e Poli- 60A (azul) em CDCl_3 à 50 °C	116
Figura 63. Espectro de RMN de ^1H de Poli- 60A -co- 61A com diferentes proporções em CDCl_3 à 50 °C	117
Figura 64. Espectro Raman do composto Poli- 67	118
Figura 65. Espectros de DC e UV do monômero 67 e polímero Poli- 67	118
Figura 66. Espectros de DC de Poli- 67 em diferentes temperaturas	119
Figura 67. Espectros de DC e UV para Poli- 67 em diferentes solventes	120
Figura 68. Espectros de DC e UV de Poli- 60A em diferentes temperaturas	121
Figura 69. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas	121
Figura 70. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₉₅ -co- 61A ₅ em diferentes temperaturas	122
Figura 71. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas	122
Figura 72. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₇₅ -co- 61A ₂₅ em diferentes temperaturas	123
Figura 73. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas	123
Figura 74. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₅₀ -co- 61A ₅₀ em diferentes temperaturas	124
Figura 75. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas	124
Figura 76. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₂₅ -co- 61A ₇₅ em diferentes temperaturas	125
Figura 77. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas	125
Figura 78. Espectros de DC e UV do homopolímero e copolímeros a 25 °C	126
Figura 79. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton	126

Figura 80. Espectros de DC e UV do homopolímero e copolímeros a 0 °C.....	127
Figura 81. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton	127
Figura 82. Espectros de DC e UV do homopolímero e copolímeros a -10 °C.....	128
Figura 83. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton	128
Figura 84. Cromatograma do produto obtido usando o monômero 67	130
Figura 85. Cromatograma do produto obtido usando o polímero Poli- 67	131
Figura 86. Cromatograma do produto obtido usando o polímero Poli- 60A ₅₀ -co- 61A ₅₀ a 25 °C	133
Figura 87. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₉₅ -co- 61A ₅ antes e depois de trituração	135
Figura 88. Espectro Raman de Poli- 60A ₉₅ -co- 61A ₅ antes e depois de trituração	136
Figura 89. Monômeros quirais a serem preparados	137
Figura 90. Espectro de RMN de ¹ H do composto 61B	138
Figura 91. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 61B	139
Figura 92. Espectro de RMN de ¹ H do composto 61C	139
Figura 93. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 61C	140
Figura 94. Espectro de RMN de ¹ H do composto 61D	141
Figura 95. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 61D	141
Figura 96. Espectros de RMN de ¹ H dos copolímeros em CDCl ₃ a 50°C	143
Figura 97. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₉₅ -co- 61B ₅ em diferentes temperaturas.....	144
Figura 98. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₉₅ -co- 61C ₅ em diferentes temperaturas.....	144
Figura 99. Espectros de DC e UV de Poli- 60A ₉₅ -co- 61D ₅ em diferentes temperaturas.....	145
Figura 100. Espectros de DC e UV dos copolímeros a 0 °C.....	145
Figura 101. Monômeros quirais a serem preparados	147
Figura 102. Espectro de RMN de ¹ H do composto 60B	148
Figura 103. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 60B	148
Figura 104. Espectro de RMN de ¹ H do composto 60C	149
Figura 105. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 60C	150
Figura 106. Espectros de RMN de ¹ H dos copolímeros em CDCl ₃ a 50°C	151
Figura 107. Espectros de DC e UV de Poli- 60B ₉₅ -co- 61C ₅ em diferentes temperaturas....	152
Figura 108. Espectros de DC e UV de Poli- 60C ₉₅ -co- 61C ₅ em diferentes temperaturas....	152

Figura 109. Espectros de DC e UV dos copolímeros a 0 °C	153
Figura 110. Espectro de RMN de ^1H de Poli- 60C e Poli- 60C -co- 61C em CDCl_3 a 50 °C ...	156
Figura 111. Espectros de DC e UV de Poli- 60C em diferentes temperaturas.....	157
Figura 112. Espectros de DC e UV de Poli- 60C ₈₀ -co- 61C ₂₀ em diferentes temperaturas...	157
Figura 113. Espectros de DC e UV de Poli- 60C ₆₀ -co- 61C ₄₀ em diferentes temperaturas...	158
Figura 114. Espectros de DC e UV de Poli- 60C ₄₀ -co- 61C ₆₀ em diferentes temperaturas...	158
Figura 115. Espectros de DC e UV de Poli- 60C ₂₀ -co- 61C ₈₀ em diferentes temperaturas...	159
Figura 116. Espectros de DC e UV de Poli- 60C -co- 61C com diferentes proporções de unidades quirai/aquiral a 25 °C	159
Figura 117. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ para Poli- 60C -co- 61C com diferentes proporções de unidades quirai/aquiral a 25 °C no primeiro efeito Cotton	160
Figura 118. Excesso enantiosseletivo para os produtos de Diels-Alder usando Poli- 60C -co- 61C com diferentes proporções de unidades quirai/aquiral	162

Lista de Esquemas

Esquema 1. Resolução do poli(<i>t</i> -butil isocianeto)	30
Esquema 2. Síntese do primeiro polímero helicoidal quiral	31
Esquema 3. Polímero preparado por Green	32
Esquema 4. Indução de helicidade e efeito memória	34
Esquema 5. Mecanismo da polimerização de acetileno com Rh(I).....	36
Esquema 6. Reação de adição enantiosseletiva de organozinco	37
Esquema 7. Reação enantiosseletiva de Henry realizada por Yashima	38
Esquema 8. Funcionalização da superfície de Au e Ag com organodicalcogenetos	42
Esquema 9. Proposta sintética deste projeto.....	44
Esquema 10. Síntese de hidróxi-diteluretos.....	45
Esquema 11. Produto formado na decomposição do ditelureto.....	49
Esquema 12. Preparação de diteluretos derivados de aminoácido	51
Esquema 13. Reação do ácido 4-etinilbenzoico com aminoácido	53
Esquema 14. Reação do ácido benzoico com (S)-fenilalanina	54
Esquema 15. Formação do análogo do monômero desejado.....	54
Esquema 16. Reação do ácido benzoico com diidroxi-ditelureto	55
Esquema 17. Funcionalização de NPs de Au e Ag com organoditeluretos	56
Esquema 18. Reação de polimerização na presença de dicalcogeneto	70
Esquema 19. Proposta inicial.....	71
Esquema 20. Nova proposta para co-polimerização	71
Esquema 21. Preparação do ácido 4-etinilbenzoico (24).....	72
Esquema 22. Preparação do ácido 4-etinilbenzoico via formação do éster 37	73
Esquema 23. Formação do monômero 33	75
Esquema 24. Polimerização do composto 33	77
Esquema 25. Polimerização do composto 33 na presença de NP-30'	77
Esquema 26. Estrutura planejada para o monômero.....	79
Esquema 27. Confôrmeros <i>sin</i> -periplanar e <i>anti</i> -periplanar de 40	80
Esquema 28. Confôrmeros complexados com cobre	81
Esquema 29. Proposta sintética para o monômero	81

Esquema 30. Síntese da 4-etinilanilina	82
Esquema 31. Síntese do monômero 40	84
Esquema 32. Síntese dos monômeros contendo ditelureto	86
Esquema 33. Preparação do ditelureto arílico 49	89
Esquema 34. Polimerização do monômero 40	91
Esquema 35. Efeito proposto por cálculo	96
Esquema 36. Alongamento da cadeia promovido pela interação com (RS)-51	99
Esquema 37. Aplicação de Poli-40 na reação de A^3	101
Esquema 38. Repetição da polimerização do monômero 40	105
Esquema 39. Proposta sintética para preparação dos monômeros derivados da imidazolidinona	110
Esquema 40. Síntese do 4-((trimetilsilil)etnil)benzilamina	111
Esquema 41. Síntese dos intermediários 65A e 65B	111
Esquema 42. Síntese dos monômeros 61A e 67	112
Esquema 43. Síntese do monômero 60A	112
Esquema 44. Polimerização dos monômeros preparados	115
Esquema 45. Síntese dos monômeros 61B e 61C	138
Esquema 46. Síntese do monômero 61D	140
Esquema 47. Síntese do monômero quiral 60B	147
Esquema 48. Síntese do monômero quiral 60C	149

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comprimentos de ligações e ângulos diedro calculados para os difenil dicalcogenetos	61
Tabela 2. Comprimentos de ligações e ângulos de ligação calculados para os fenilcalcogenetos ligados ao ouro.....	64
Tabela 3. Comprimentos de ligações e ângulos de ligação calculados para os fenilcalcogenetos ligados à prata.....	66
Tabela 4. Quantidade relativa de telúrio e ouro em NP de Au funcionalizada.....	68
Tabela 5. Teste de solubilidade do polímero Poli- 40	92
Tabela 6. Reação de aldol com monômero e polímero	102
Tabela 7. Otimização da reação de aldol	104
Tabela 8. Reação de aldol com monômero 40 e Poli- 40'	107
Tabela 9. Resultados da polimerização e copolimerização dos monômeros	115
Tabela 10. Reações de Diels-Alder com os monômeros e homopolímeros	129
Tabela 11. Influência da temperatura na reação de Diels-Alder.....	132
Tabela 12. Reação de Diels-Alder assimétrica com copolímeros	134
Tabela 13. Reação de Diels-Alder assimétrica com Poli- 60A ₉₅ -co- 61A ₅ antes e depois de triturar	136
Tabela 14. Resultados de copolimerização do monômero quiral 60A com os monômeros aquirais 61B , 61C e 61D	142
Tabela 15. Reação de Diels-Alder assimétrica usando copolímeros de diferentes unidades aquirais	146
Tabela 16. Resultados da copolimerização do monômero aquiral 61C com 60B e 60C	150
Tabela 17. Reação de Diels-Alder assimétrica usando copolímeros de diferentes unidades quirais	154
Tabela 18. Polimerização e copolimerização dos monômeros em diferentes proporções ..	155
Tabela 19. Reação de Diels-Alder assimétrica com copolímeros Poli- 60C -co- 61C	161

Sumário

Resumo	10
Lista de Abreviaturas e Siglas	14
Lista de Figuras	19
Lista de Esquemas	23
Lista de Tabelas	25
1. Introdução	28
1.1. A química dos polímeros helicoidais sintéticos	28
1.2. Propriedades dos polímeros helicoidais dinâmicos	32
1.3. Síntese e aplicações de polifenilacetilenos	35
1.4. Organofuncionalização de NP de Au e Ag com selênio e telúrio	42
2. Objetivo	43
3. Resultados e Discussão	44
3.1. Preparação de organoditeluretos e sua aplicação na funcionalização de nanopartículas de ouro e prata	45
3.1.1. Preparação dos organoditeluretos	45
3.1.2. Preparação e funcionalização de NP de Au e Ag com os diteluretos preparados	55
3.1.3. Estudo comparativo da funcionalização de NPs de Au e Ag com organodicalcogenetos	59
3.1.4. Grau de funcionalização das nanopartículas de ouro	67
3.2. Estudos de polimerização com fenilacetilenos	69
3.2.1. Teste de polimerização na presença de organoditelureto	69
3.2.2. Teste de polimerização na presença de nanopartícula funcionalizada	72
3.3. Síntese e aplicação de polímeros helicoidais	78
3.3.1. Planejamento estrutural e síntese dos monômeros	79
3.3.2. Polimerização e estudos das propriedades do material formado	91
3.3.3. Aplicação do polímero em reações de catálise assimétrica	100
3.4. Preparação de polímeros helicoidais visando aplicação em organocatálise	108
3.4.1. Planejamento estrutural e síntese dos monômeros	108
3.4.2. Polimerização e copolimerização dos monômeros preparados	115

3.4.3. Estudos de DC e UV dos polímeros preparados	118
3.4.4. Aplicação dos polímeros em reação assimétrica catalisada	129
3.4.5. Modificação estrutural da unidade aquiral	137
3.4.6. Modificação estrutural da unidade quirál	147
3.4.7. Copolimerização dos monômeros 60C e 61C em diferentes proporções	155
4. Conclusões	163
5. Materiais e métodos	165
5.1. Parte experimental - Laboratório do Prof. Alcindo	165
5.2. Parte experimental - Laboratório do Prof. Yashima	179
6. Anexos	195
7. Referências	220
Súmula Curricular	225

1. Introdução

1.1. A química dos polímeros helicoidais sintéticos

O arranjo helicoidal, assumido por algumas macromoléculas, é um dos fatores mais importantes que se pode encontrar em biopolímeros, tais como em proteínas e ácidos nucleicos¹ e por muito tempo pensou-se que esse arranjo seria exclusivo de sistemas naturais. Contudo em 1955, Natta mostrou ser possível sintetizar compostos com essa estrutura (Figura 1) ao promover a polimerização de diferentes olefinas.² Essa reação levou a formação de compostos que foram caracterizados como sendo “cristalinos”, por possuírem propriedades bastante diferentes de polímeros amorfos, como maior temperatura de fusão, maior densidade e menor solubilidade em solventes orgânicos.

Figura 1. Polímeros preparados por Natta

Ele determinou por análises de raio-X que essa propriedade era devido ao fato da cadeia lateral desses polímeros estarem todas no mesmo sentido, formando assim um polímero isotático. Devido ao efeito estérico desses grupos, ele sugeriu que estes ficassem em forma de uma espiral, formando assim uma hélice. Contudo, esses polímeros perdiam essa conformação uma vez dissolvidos (conformação helicoidal existia somente na estrutura cristalina).

¹ McCoy, J. J. *Math. Anal. Appl.* **2008**, 347, 255.

² Natta, G. Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.

Depois desse trabalho, muitos outros foram publicados sobre a síntese desses polímeros, dentre os quais pode se destacar o trabalho de Pino, realizado em 1960³. Baseando-se no modelo de Natta, Pino utilizou olefinas opticamente ativas para preparar os polímeros (Figura 2) e comparou os resultados com parafinas de baixo peso molecular que foram preparadas com o mesmo monômero. Ao analisar a rotação óptica desses compostos dissolvidos em hidrocarbonetos, ele observou que o valor para o polímero chegava a ser de 5 a 28 vezes maior que o da parafina, o que sugeria a existência de uma conformação helicoidal do polímero em solução.

Figura 2. Polímeros preparados por Pino

Contudo, esse ramo da química só veio a ter um progresso expressivo apenas após 1970, com os trabalhos publicados por Nolte, Okamoto e Green.

Nolte, em 1974, realizou com sucesso a resolução do poli(*t*-butil isocianeto) (**1**) através de cromatografia quiral, separando os enantiômeros como sendo polímeros de hélices de sentido horário (ou *P*, do inglês “plus”) e anti-horário (ou *M*, do inglês “minus”) (Esquema 1)⁴. Esse resultado mostrou que o excesso enantiomérico do polímero em solução era dado pelo excesso de uma das hélices e não pela presença da cadeia lateral quiral.

Esquema 1. Resolução do poli(*t*-butil isocianeto)

³ Pino, P.; Lorenzi, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4745.

⁴ Nolte, R. J.; Van Beijnen, A. J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 82, 5932.

Alguns anos depois, em 1979, Okamoto preparou o primeiro polímero vinílico helicoidal contendo apenas uma dessas conformações utilizando um monômero aquiral, o metacrilato de trifenilmetila (**2**), e um iniciador aniônico quiral⁵ (Esquema 2). Esses polímeros possuíam estabilidade em solução e foram denominados posteriormente como sendo polímeros helicoidais estáticos.

Esquema 2. Síntese do primeiro polímero helicoidal quiral

A outra classe de polímeros, conhecida como polímero helicoidal dinâmico, foi descrita por Green em 1988.⁶ Seus estudos revelaram que poliisocianatos rígidos em forma “de haste”, como poli(*n*-hexil isocianato) (**3**), desprovidos de centro estereogênico, são constituídos por uma mistura equivalente de hélices com orientação horária e anti-horária, separados por inversões de hélices que ocorrem ao longo da cadeia polimérica (Figura 3).

Figura 3. Estrutura dos polímeros helicoidais dinâmicos

⁵ Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 96, 4763.

⁶ Green, M. M.; Andreola, C.; Munoz, B.; Reidy, M. P.; Zero, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4063.

Green determinou isso através de estudos de dicroísmo circular (DC) e espectroscopia de ultravioleta (UV) utilizando o Poli((*R*)-1-deutério-hexil isocianato) (**4**) (Esquema 3). Primeiro, ele observou a presença de um efeito Cotton negativo no espectro de DC cuja região de absorção no espectro de UV correspondia a cadeia polimérica principal; notou ainda que esse sinal era fortemente dependente da temperatura, com a intensidade do sinal diminuindo conforme o aumento da temperatura e sendo restaurada após o resfriamento.

Esquema 3. Polímero preparado por Green

Esse efeito se deve as interações das cadeias laterais, onde uma pequena variação de energia (aumento e diminuição de temperatura) sobre cada resíduo poderia propagar pela cadeia e levar a grandes mudanças conformacionais, que no caso estaria alterando a sequência de hélices de sentido horário e anti-horário.

Com base nesses trabalhos, os polímeros helicoidais existentes puderam ser classificados em duas categorias:

- Polímeros helicoidais estáticos: Barreira de energia de inversão da hélice é alta e sua estrutura pode ser controlada por grupos volumosos, como o poli(isocianato) **1** (Esquema 1). No caso de polímeros quirais, a alteração da conformação por estímulo externo, por exemplo o aumento da temperatura, não é reversível, levando a racemização ou destruição da hélice.

- Polímeros helicoidais dinâmicos: Barreira de energia de inversão da hélice é baixa, e sua estrutura pode ser controlada pela interação dos grupos laterais, como o poli(isocianato) **4** (Esquema 3). A alteração conformacional de polímeros com preferência de uma das hélices é facilmente alterada por estímulos externos, podendo ser um processo reversível.

Neste trabalho foi dado ênfase a compostos pertencentes a segunda classe, dessa forma, esses polímeros serão tratados em maiores detalhes.

1.2. Propriedades dos polímeros helicoidais dinâmicos

Os polímeros helicoidais dinâmicos possuem uma barreira de energia de inversão da hélice ligeiramente baixa, assim, um pequeno estímulo, como a interação com resíduos quirais, pode gerar uma mudança em grande escala da conformação da cadeia principal.

Green demonstrou esse efeito de duas formas, sendo a primeira a copolimerização de um isocianato aquiral com uma pequena porção de um composto quiral, e outra a copolimerização de uma mistura de enantiômeros de isocianatos (*R*) e (*S*) com um pequeno excesso de um deles, tendo como resultado poliisocianato opticamente ativos com excesso de uma das conformações helicoidais.

Esses fatores excepcionais de amplificação quiral de poliisocianatos foram nomeados por Green respectivamente como “efeito sargentos e soldados”⁷ e “regra do majoritário”⁸ (Figura 4), e têm sido utilizados para outros sistemas helicoidais poliméricos e supramoleculares.⁹

Figura 4. Efeito Sargentos e Soldados (Esquerda) e Regra do Majoritário (Direita)

⁷ Green, M. M.; Reidy, M. P.; Johnson, R. J.; Darling, G.; Oleary, D. J.; Willson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452.

⁸ Green, M. M.; Garetz, B. A.; Munoz, B.; Chang, H. P.; Hoke, S.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181.

⁹ a) Maeda, K.; Yashima, E. *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 47. b) Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948. c) Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10104.

Outra propriedade muito interessante foi demonstrada por Yashima e Okamoto ao trabalhar com a helicidade de alguns polímeros poliacetilênicos, como poli(4-carboxifenilacetileno) (**5**). Eles observaram que era possível induzir uma das orientações da hélice através de interações com substâncias opticamente ativas, como a amina quiral **6**, além disso, mostraram que também era possível manter essa quiralidade após substituir esse composto quiral por outros aquirais, como as aminas **7** e **8**. Esses resultados sugerem que esses polímeros são capazes de “memorizar” a conformação adquirida pela interação com a amina opticamente ativa.¹⁰ (Esquema 4).

Esquema 4. Indução de helicidade e efeito memória

Devido a essas propriedades, diversos estudos têm sido feitos para desenvolver polímeros que se assemelhem a compostos naturais, como as proteínas e o ácido desoxirribonucléico (ADN). Esses compostos, genericamente chamados de biopolímeros, são dotados de conformações helicoidais dinâmicas e assim são capazes de modificar sua quiralidade e conformação (estruturas secundária e terciária) em função de estímulos externos, tais como a presença de cátions metálicos, características do solvente, temperatura e sua interação com compostos orgânicos quirais (biomoléculas, fármacos, biomarcadores, etc.).

¹⁰ a) Maeda, K.; Morino, K.; Okamoto, Y.; Sato, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4329. b) Yashima, E.; Maeda, K.; Okamoto, Y. *Nature* **1999**, 399, 449.

Contudo, a característica fundamental desses polímeros vêm da grande mudança conformacional que a sua estrutura sofre em presença de uma pequena concentração de um substrato quiral, dificilmente detectável por técnicas espectroscópicas mais comuns, ocasionado pelo efeito cooperativo das unidades monoméricas presentes, o que implica no mecanismo de amplificação quiral bastante efetivo, e acaba despertando grande interesse no seu uso para o reconhecimento de biomoléculas.^{11,12}

Outros exemplos dessa classe de polímeros são os poliisocianatos (**9**)^{7,8}, polisilanos (**10**)¹² e poliacetilenos (**11**)^{9a,10,11} (Figura 5). Dentre esses, os do terceiro grupo têm sido extensivamente estudados para uma diversidade de aplicações, que vão desde indução de quiralidade por interação ácido-base¹³ até aplicação como fase estacionária de colunas de cromatografia líquida de alta eficiência¹⁴ (HPLC, sigla em inglês).

Figura 5. Tipos de polímeros helicoidais dinâmicos

Por esses motivos, foi escolhido trabalhar com esse grupo de polímeros, mais especificamente, os polifenilacetilenos, e no tópico a seguir será abordado um pouco sobre a síntese e algumas aplicações desse tipo de materiais.

¹¹ a) Kwak, G.; Hososhima, S.-I.; Fujiki, M. *Polym. J.* **2006**, 38, 976. b) Maeda, K.; Mochizuki, H.; Watanabe, M.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7639.

¹² Fujiki, M. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 539.

¹³ a) Kawamura, H.; Maeda, K.; Okamoto, Y.; Yashima, E. *Chem. Lett.* **2001**, 58. b) Morino, K.; Maeda, K.; Yashima, E. *Macromolecules* **2003**, 36, 1480.

¹⁴ Naito, Y.; Tang, Z.; Iida, H.; Miyabe, T.; Yashima, E. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 809.

1.3. Síntese e aplicações de polifenilacetilenos

Os poliacetilenos são polímeros cuja cadeia principal é constituída por duplas ligações π -conjugadas que permitem até quatro tipos de conformações: *cis-transoide*, *cis-cisoide*, *trans-cisoide* e *trans-transoide* (Figura 6)¹⁵.

Figura 6. Possíveis conformações para os poliacetilenos

Dentre essas conformações, apenas as duas primeiras favorecem a formação de uma hélice devido à disposição das duplas ligações em *cis* e dos seus grupos substituintes ficarem no mesmo sentido¹⁶. Outro fator importante para a conformação helicoidal, é a formação estereo-regular da cadeia principal polimérica, que pode ser atingida fazendo-se o uso de sais de ródio (I) (Rh(I))¹⁷. O mecanismo da polimerização ocorre via inserção do ródio à tripla ligação do acetileno, como mostrado no esquema a seguir (Esquema 5).

Esquema 5. Mecanismo da polimerização de acetileno com Rh(I)

¹⁵ Yashima, E.; Matsushima, T.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6345.

¹⁶ Ciardelli, F.; Lanzillo, S.; Pieroni, O. *Macromolecules* **1974**, 7, 174.

¹⁷ a) Simionescu, C. I.; Perek, V. *Prog. Polym. Sci.* **1982**, 8, 133. b) Yashima, E.; Huang, S.; Okamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1811.

Os polifenilacetilenos (PPAs, do inglês “polyphenylacetylenes”) podem ser preparados através da polimerização de derivados de fenilacetileno pelo mesmo método apresentado e apesar de outros metais já terem sido testados para essa finalidade (tungstênio, titânio e molibdênio), apenas o ródio leva à formação de um polímero com conformação helicoidal, mostrando que esse é o metal mais eficiente para esse processo.^{17,18}

Diferentes PPAs já foram preparados até o momento, sendo em sua maioria estudos sobre indução de helicidade no polímero via interação ácido-base¹⁰, solvente¹⁹, cátions²⁰ ou ânions²¹. Contudo um estudo bastante interessante e até então pouco explorado é a aplicação desses polímeros em reações de catálise, onde a helicidade pode influenciar na atividade do catalisador.

Um trabalho com esse enfoque foi realizado no grupo do professor Yashima²² em 1999, onde ele comparou a atividade catalítica de um derivado da efedrina (**12**) na reação de adição de organozinco a um aldeído com um polímero helicoidal formado de unidades monoméricas do mesmo fragmento que esse derivado (**13**).

Esquema 6. Reação de adição enantiosseletiva de organozinco

¹⁸ Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 745.

¹⁹ a) Okoshi, K.; Sakurai, S.-I.; Ohsawa, S.; Kumaki, J.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8173. b) Sakurai, S.-I.; Okoshi, K.; Kumaki, J.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5650.

²⁰ a) Louzao, I.; Seco, J.; M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1430. b) Freire, F.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11692.

²¹ a) Kakuchi, R.; Nagata, S.; Tago, Y.; Sakai, R.; Otsuka, I.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2009**, 42, 1476. b) Kakuchi, R.; Tago, Y.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2009**, 42, 4430.

²² Yashima, E.; Maeda, Y.; Okamoto, Y. *Polym. J.* **1999**, 31, 1033.

No melhor resultado atingido foi obtido 80% de excesso enantiomérico (e.e.) quando **12** foi empregado como ligante, enquanto que para o polímero **13** foi de apenas 45%. Apesar do efeito negativo, isso mostra que a helicidade do polímero pode influenciar na formação do novo centro assimétrico.

No início de 2012, o mesmo pesquisador publicou um novo trabalho²³ onde foi feita uma reação enantiosseletiva de Henry promovida por um polímero helicoidal. Nesse estudo, ele utilizou derivados de quinina/quinidina e cinchona/cinchonidina (Figura 7) e comparou as atividades catalíticas dos monômeros frente aos respectivos polímeros, podendo assim observar a influência da hélice.

Figura 7. Estrutura dos compostos alcaloides mencionados

Os resultados mais expressivos obtidos foram para os monômeros derivados dos epímeros da quinina (**14**) e quinidina (**15**). Para ambos os monômeros, foi obtido o produto em 96% de rendimento e com 28% (configuração *R*) de excesso enantiomérico para o composto **14** e de 36% (configuração *S*) para o composto **15**. Por outro lado, os polímeros levaram aos produtos de mesma configuração, com bons rendimentos e excessos enantioméricos bastante superiores aos obtidos quando o monômero foi empregado: Poli-**14**: 77% rendimento e 94% e.e. do enantiômero *R*; Poli-**15**: 68% de rendimento e 64% de e.e..

²³ Tang, Z.; Iida, H.; Hu, H. -Y.; Yashima, E. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 261.

Esquema 7. Reação enantiosseletiva de Henry realizada por Yashima

Esses resultados mostram o efeito positivo da presença de helicidade para essa reação, com aumento de 28 para 94% para o derivado da quinina e de 36 para 64% para o derivado da quinidina. Além disso, mostra que mudando o diastereoisômero utilizado, é possível gerar o outro enantiômero.

Outra aplicação que tem recebido atenção é o uso desses polímeros como fase estacionária de colunas de HPLC^{14,24}. Dentre esses trabalhos, pode-se destacar os estudos feitos por Maeda^{24c}, no qual ele preparou um polímero derivado do (2,2'-bis(metoximetoxi)-4'-dodeciloxi-4-bifenil)acetileno (**16**) (Figura 8) e utilizou-o para revestir partículas de sílica gel, sendo posteriormente colocados como enchimento de colunas de HPLC.

²⁴ a) Yashima, E.; Huang, S.; Okamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1811. b) Zhang, C.; Liu, F.; Li, Y.; Shen, X.; Xu, X.; Sakai, R.; Satoh, T.; Okamoto, Y. *J. Poly. Sci. A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 2271. c) Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S.; Yashima, E.; Maeda, K. *Nature Chem.* **2014**, 6, 429.

Figura 8. Polímero preparado por Maeda

Maeda mostrou ser possível induzir preferencialmente uma das hélices pela interação do polímero em fase sólida com (*R*)- e (*S*)-1-feniletanol (**17**), mais que isso, observou que mesmo após a remoção do álcool a conformação era mantida, indicando que houve memorização da helicidade (Figura 9).

Figura 9. Indução de quiralidade de hélice e axial e respectiva memorização

Com base nessas propriedades, o pesquisador induziu preferencialmente uma das hélices do polímero dentro da coluna de HPLC utilizando um eluente contendo o (*R*)-**17**, levando a *P*-poli-**16**, e depois promoveu a separação do óxido de *trans*-stilbeno (**18**) com 50% de excesso enantiomérico (e.e.) do isômero (-) (Figura 10).

Figura 10. Aplicação de Poli-**16** como fase estacionária

Após essa primeira etapa, ele inverteu a orientação da hélice eluindo uma solução contendo o (*S*)-**17**, levando ao polímero *M*, e repetiu a separação, tendo como resultado a inversão da ordem da saída dos isômeros (+) e (-) de **18**, mostrando assim a dependência da ordem de eluição em relação ao sentido da hélice.

Esse trabalho mostrou a possibilidade de desenvolver materiais quirais inteligentes para uso como membranas permeáveis enantiosseletivas e até mesmo catálise assimétrica, porém, essa técnica possui uma limitação em relação ao solvente que pode ser utilizado, uma vez que o polímero se encontra apenas fisicamente ligado à superfície do material.

Visando aumentar a aplicação desses polímeros, esse projeto se propõe a combinar essa ciência dos polímeros helicoidais com a tecnologia dos materiais nanoestruturados, produzindo dessa forma materiais para serem usados como sensores e *chips*. Isso pode ser feito, por exemplo, através da funcionalização de nanopartículas (NP) de ouro (Au) e prata (Ag) com grupos funcionais estratégicos presentes no polímero; esse assunto será melhor abordado no próximo tópico.

1.4. Organofuncionalização de NP de Au e Ag com selênio e telúrio.

Polímeros (ou monômeros) contendo selênio²⁵ e especialmente enxofre²⁶ em sua estrutura podem ser empregados como ligantes para funcionalização da superfície de materiais revestidos com ouro e prata. De forma geral, essa funcionalização pode ser feita através da presença de uma porção organodicalcogenada no composto inicial que ao interagir com a superfície metálica, leva à clivagem da ligação calcogênio-calcogênio (Y-Y) formando uma nova ligação calcogênio-metal (Y-M) (Esquema 8)²⁷.

Esquema 8. Funcionalização da superfície de Au e Ag com organodicalcogenetos

²⁵ a) Shaporenko, A.; Cyagnik, P.; Buck, M.; Terfort, A.; Zaharnikov, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13630. b) Han, S. W.; Lee, S. J.; Kim K. *Langmuir* **2001**, *17*, 6981. c) Zelakiewicz, B. S.; Yonezawa, T.; Tong. Y. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8122.

²⁶ a) Ulman, A.; *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Acad. Press Inc., San Diego, CA, **1991**. b) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559. c) Alves, C. A.; Smith, E. L.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1222. d) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103. e) Zhang, S.; Jamison, A. C.; Schwartz, D. K.; Lee, T. R. *Langmuir* **2008**, *24*, 10204. f) Wang, J.; Yoon, R. H. *Langmuir* **2008**, *24*, 7889. g) Broniatowski, M. *J. Coll. Int. Sci.* **2009**, *337*, 183.

²⁷ a) Huang, F. K.; Horton Jr., R. C.; Myles, D. C.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 4802. b) Joo, S.-W. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1244.

A grande maioria dos estudos envolvendo a modificação de superfícies metálicas foi conduzida com compostos de enxofre²⁶, entretanto, sabe-se que o mesmo ligado a superfícies metálicas apresenta grande tendência a oxidação.²⁸

Estudos envolvendo cálculos quânticos indicaram que a utilização de compostos de selênio e de telúrio podem ser mais resistentes a esse processo²⁹, contudo, poucos estudos foram realizados nesse sentido.^{25,30} Apenas recentemente foram realizados os primeiros estudos da preparação de nanopartículas metálicas organo-telurofuncionalizadas por ancoragem da porção orgânica à superfície do metal através do átomo de telúrio, sendo a maioria compostos que não dispõe de grande funcionalidade estrutural, como mostrado na Figura 11.³¹

Figura 11. Organoditeluretos utilizados para funcionalização de nanopartículas

Dessa forma, é necessário fazer um estudo mais detalhado do uso desses compostos na funcionalização de nanopartículas, devendo este ser feito antes dos estudos da preparação de polímeros helicoidais contendo o organodicalcogeneto.

²⁸ Long, D. P.; Trois, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15303.

²⁹ Di Ventra, M.; Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 45402.

³⁰ a) Nakamura, T.; Yasuda, S.; Miyamae, T.; Nozoye, H.; Kobayashi, N.; Dondoh, H.; Nakai, I.; Ohta, T.; Yoshimura, D.; Matsumoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12642. b) Nakamura, T.; Kimura, R.; Matsui, F.; Kondoh, H.; Ohta, T.; Sakai, H.; Abe, M.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 4213. c) Nakamura, T.; Miyamae, T.; Nakai, I.; Kondoh, H.; Kawamoto, T.; Kobayashi, N.; Yasuda, S.; Yoshimura, D.; Ohta, T.; Nozoye, H.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 3344. d) Nakamura, T.; Miyamae, T.; Yoshimura, D.; Kobayashi, N.; Nozoye, H.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 5026. e) Weidner, T.; Shaporenko, A.; Müller, J.; Höltig, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11627.

³¹ a) Li, Y.; Silverton, L. C.; Haasch, R.; Tong, Y. Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 7048. b) Brust, M.; Stühr-Hansen, N.; Nørsgaard, K.; Christensen, J. B.; Nielsen, L. K.; Bjørnholm, T. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 189.

2. Objetivo

Esse trabalho teve como principal objetivo a preparação de monômeros de estruturas planejadas contituídos de grupos capazes de interagir com outras substâncias (grupo de reconhecimento), como moléculas quirais ou metais, e átomos de telúrio (grupo ancorador), visando a preparação de polímeros helicoidais que serviriam para revestir nanopartículas de ouro e prata.

Os polímeros preparados também foram empregados como catalisadores em reações assimétricas.

Esquema 9. Proposta sintética desse trabalho

3. Resultados e Discussão

Como a funcionalização de nanopartículas de ouro e prata com um organoditelureto ainda não foi bem explorada em literatura, decidiu-se iniciar a parte experimental pela preparação do grupo ancorador; podendo assim entender melhor esse fenômeno antes de aplicar os polímeros.

3.1. Preparação de organoditeluretos e sua aplicação na funcionalização de nanopartículas de ouro e prata

3.1.1. Preparação dos organoditeluretos

Os diteluretos foram sintetizados seguindo procedimentos já descritos em literatura³², onde se utilizou substratos com cadeias carbônicas de tamanhos diferentes com o propósito de verificar a reatividade destes frente a espécies de telúrio geradas *in situ* pela reação de telúrio elementar e trietilboroidreto de lítio. Os resultados obtidos estão apresentados no Esquema 10.

Esquema 10. Síntese de hidróxi-diteluretos

³² a) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Paixão, M. W.; Alberto, E. E.; Stefani, H. A.; Juliano, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4260. b) Schneider, A.; Rodrigues, O. E. D.; Paixão, M. W.; Appelt, H. R.; Braga, A. L.; Wessjohann L. A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1019.

Os produtos foram obtidos em rendimentos moderados, sendo de 43% para o ditelureto **20a**, 44% para o ditelureto **20b** e 45% para o ditelureto **20c**, não havendo uma influência significativa do tamanho da cadeia em relação à reatividade do substrato. Ao purificar os compostos por cromatografia em coluna observou-se decomposição dos mesmos, sendo mais rápida para o ditelureto com menos átomos de carbono. Esse resultado indica que esses diteluretos são relativamente instáveis em solução e, por esse motivo, seria difícil obtê-los em maiores rendimentos.

Os compostos foram analisados por Ressonância Nuclear Magnética de Hidrogênio (RMN de ^1H) e de Carbono (RMN de ^{13}C). Nas Figura 12 e Figura 13 podem ser observados os espectros de ^1H e ^{13}C para o composto **20b**.

Figura 12. Espectro de RMN de ^1H do composto **20b**

Os sinais presentes na região de 1,46 e 1,70 ppm correspondem aos núcleos H_b e H_c respectivamente, que acoplam com hidrogênios vizinhos resultando em quinteto. O tripleto em 3,04 ppm refere-se aos núcleos H_a posicionados α ao átomo de telúrio, que acoplam com os núcleos H_b. O sinal em 3,39 ppm corresponde aos núcleos H_d posicionados α a hidroxila, que acoplam com os núcleos H_c vicinais e o núcleo H_e da hidroxila, gerando um quarteto. O sinal em 4,41 ppm corresponde aos núcleos H_e das hidroxilas, que acoplam com os núcleos H_d gerando um tripleto.

Figura 13. Espectro de RMN de ¹³C do composto **20b**

O sinal presente em 4,7 ppm corresponde ao carbono metilênico 1 ligado ao átomo de telúrio, os sinais em 30,2 e 34,7 ppm advêm dos carbonos 2 e 3, respectivamente, enquanto que o sinal em 60,5 ppm corresponde ao carbono 4, carbinólico.

Alguns testes foram realizados com bromoetanol na tentativa de melhorar o rendimento dessas reações, onde foram variadas condições como temperatura do meio reacional após a adição do haleto e o tempo de reação, contudo, não foi observada nenhuma mudança significativa no comportamento da reação e o produto foi obtido sempre em rendimento entre 43-45%.

Vale mencionar que não foi proposta a proteção do grupo hidroxila por entender que a espécie nucleofílica utilizada, Li_2Te_2 , é menos básica que o respectivo alcóxido que seria gerado a partir hidroxila presente. Essa afirmação pode ser feita com base no tamanho do átomo de telúrio, como esse átomo é maior que o átomo de oxigênio, o telúrio possui uma capacidade maior em estabilizar densidade de carga negativa, tornando-o uma base mais fraca.

Devido à dificuldade de se obter o produto desejado em maiores rendimentos, optou-se por dar continuidade aos estudos, fazendo-se necessário preparar os diteluretos em maiores quantidades. Dessa forma, repetiu-se a reação em maior escala (50 mmol) para a preparação do composto **20a** e durante o processo de extração foi observada a formação de uma suspensão branca seguida da mudança de coloração da solução contendo o ditelureto, passando de laranja para amarela em poucos minutos. O mesmo fenômeno não foi observado quando a reação foi feita em pequena escala (2 mmol).

O resíduo gerado foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C). O espectro de massa apresentado na figura 14 refere-se ao único composto detectado.

Figura 14. Espectro de massas do composto preparado

Os sinais presentes na região de m/z 204 são característicos de fragmento contendo um átomo de telúrio e a análise feita dos demais fragmentos condiz com a formação de um telureto diol (**21**). A massa do fragmento de maior massa refere-se à perda do grupo hidroxila (**A**), enquanto os fragmentos de m/z 174 e 45 correspondem às entidades geradas pela clivagem da ligação Te-C (**B**); o fragmento de m/z 158 (**C**) foi gerado pela perda da hidroxila do fragmento de m/z 174 e o fragmento de m/z 130 é referente ao átomo de telúrio (**D**).

Figura 15. Análise dos principais fragmentos formados

Como não foi possível a purificação desse composto devido a presença de impurezas com polaridade similar e rápida decomposição do material em solução, foi feita a análise de RMN de ^{13}C do extrato bruto da reação. Analisando-se o espectro apresentado na Figura 16, é possível observar um sinal em -6,1 ppm, que pode ser atribuído ao carbono ligado ao telúrio. Considerando que o deslocamento químico para esse carbono no organoditelureto **20a** fica em 9,0 ppm (dados espectrais encontram-se descritos na sessão de procedimento experimental dessa tese), esse resultado indica que o deslocamento químico de -6,1 ppm advém de um carbono ligado a um monotelureto. Com base nesses dados e na análise do espectro de massas foi possível afirmar que o ditelureto **20a** decompõe-se rapidamente para o telureto **21** (Esquema 11), o que dificulta a sua obtenção em maiores rendimentos.

Esquema 11. Produto formado na decomposição do ditelureto

Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C do material bruto

Como mencionado inicialmente, até o momento apenas diteluretos de estruturas simples foram utilizados para os estudos de funcionalização de nanopartículas, dessa forma, a próxima etapa consistiu em aumentar a complexidade estrutural dos diteluretos para serem aplicados nesse processo e assim verificar o comportamento da funcionalização.

A inserção de um novo grupo pode ser feita pela hidroxila presente através de uma reação de esterificação. A princípio escolheu-se trabalhar com α -aminoácidos protegidos de origem natural (e.g. (S)-fenilalanina, (S)-leucina, (S)-prolina, etc.), por serem compostos de fácil aquisição e possuírem grupos funcionais capazes de interagir com outras moléculas, assemelhando assim as propriedades desejadas ao polímero a ser preparado.

Foram selecionados dois exemplos representativos de aminoácidos protegidos com o grupo benzilcarboxi (Cbz) para serem ligados ao ditelureto **20a**. Essa reação foi feita através de uma metodologia de esterificação desenvolvida por Mao³³ onde são utilizados metilimidazol e cloreto de mesila (MsCl) em diclorometano seco para ativar o ácido carboxílico. Os produtos desejados foram obtidos em 80% de rendimento para o derivado da fenilalanina (**23a**) e em 84% de rendimento para o derivado da *iso*-leucina (**23b**), ambos líquidos de alta viscosidade e de cor vermelha.

Esquema 12. Preparação de diteluretos derivados de aminoácido

Na figura 17 está apresentado o espectro de hidrogênio do composto **23a**. Devido à alta viscosidade do produto, não conseguiu-se remover todo o solvente presente na amostra mesmo após o composto permanecer por dois dias sob pressão reduzida, dessa forma os sinais dos solventes utilizados na sua preparação (diclorometano para a reação e acetato de etila para a purificação) também aparecem no espectro e estão marcados com um “X”. O duplo duplete presente na região de 3,10 ppm corresponde aos núcleos H_d, que acoplam com os hidrogênios H_c vicinais de forma diferenciada. Os sinais na região de 3,20 ppm pertencem aos núcleos H_a ligados ao carbono diretamente ligado ao átomo de telúrio, que acoplam com os hidrogênios carbinólicos (H_b, 4,34 ppm), gerando um tripleto. O quarteto em 4,63 ppm corresponde aos núcleos H_c, que acoplam com os hidrogênios H_d e H_f. O simpleto em 5,07 ppm corresponde aos núcleos carbinólicos H_e. O duplete alargado em 5,34 ppm refere-se aos núcleos H_f ligados ao átomo de nitrogênio da função carbamato. Os hidrogênios aromáticos presentes na molécula apresentam deslocamentos químicos compreendidos na região entre 7,00 a 7,40 ppm.

³³ Mao, L.; Zhenyu, W.; Yongjia, L.; Xiqian, H.; Weicheng, Z. *Synlett* **2011**, 129.

Figura 17. Espectro de RMN de 1H do composto **23a**

O espectro de carbono do composto **23a** pode ser observado na figura 18. O sinal em 0,7 ppm pertence ao carbono metilênico 1 ligado ao átomo de telúrio. Os núcleos com deslocamentos químicos de 66,9 e 68,2 ppm são referentes aos carbonos carbinólicos 2 e 11. Os sinais compreendidos na região entre 127,0 e 136,2 ppm correspondem aos carbonos dos anéis aromáticos e em 155,6 e 171,1 ppm são evidenciados os sinais referentes aos carbonos carboxílicos 10 e 3.

Figura 18. Espectro de ^{13}C do composto **23a**

Paralelamente, foram preparados compostos dispensando-se o uso do grupo protetor na função amina. Nesse caso, o grupo amina presente seria submetido a uma reação com o ácido 4-etinilbenzoico (**24**), porção do monômero responsável pela polimerização, formando a correspondente amida, conforme proposta no esquema 13.

Esquema 13. Reação do ácido 4-etinilbenzoico com aminoácido

Como o ácido **24** não é comercial e a sua síntese requer o uso de reagentes caros, utilizou-se o ácido benzoico (**27**) como composto modelo em reação com a (*S*)-fenilalanina (**25**), levando ao análogo **28** em 41% de rendimento (Esquema 14).

Esquema 14. Reação do ácido benzoico com (*S*)-fenilalanina

Posteriormente, o composto **28** foi submetido a reação com o diidroxidielureto **20b** levando a formação de um análogo ao monômero desejado em rendimento moderado (53%) (Esquema 15).

Esquema 15. Formação do análogo do monômero desejado

Seguindo a proposta inicial, a inserção do ácido 4-etinilbenzoico (**24**) seria diretamente ao diidroxidielureto, assim, o produto formado atuaria como monômero na reação de copolimerização. Novamente, realizou-se a reação utilizando o ácido benzoico (**27**) como modelo (Esquema 16).

Esquema 16. Reação do ácido benzoico com dihidroxi-ditelureto

No total, foram preparados quatro diferentes organoditeluretos com diferentes funcionalizações para serem aplicados na funcionalização de nanopartículas (NP) de ouro (Au) e prata (Ag) (Figura 19). Os estudos envolvendo o uso desses compostos encontram-se no tópico a seguir.

Figura 19. Organoditeluretos preparados

3.1.2. Preparação e funcionalização de NP de Au e Ag com os diteluretos preparados

A funcionalização das nanopartículas era atividade prevista com os polímeros, mas a fim de compreender as propriedades, caracterizar os materiais e otimizar os procedimentos, julgou-se importante iniciar tais estudos com os monômeros uma vez que pouco se conhece a respeito da funcionalização de nanopartículas com compostos de Se e Te^{25,30}. Dessa forma, após a síntese dos primeiros diteluretos foi feito o estudo paralelo da funcionalização de nanopartículas (NPs) de ouro (Au) e prata (Ag) com esses derivados.

As NPs de Au e Ag foram preparadas através da redução do ácido cloroáurico (HAuCl₄) e nitrato de prata (AgNO₃) com citrato de sódio em água sob ebulição, conforme procedimentos já descritos em literatura³⁴. Após a lavagem para retirar o excesso de sal, as partículas foram suspensas em etanol absoluto (EtOH) e a solução foi desoxigenada, sendo em seguida adicionado o organoditelureto. A mistura foi deixada sob agitação por 4h e em seguida o material foi isolado por centrifugação para análise. No esquema a seguir está apresentado de forma pictórica a funcionalização de NPs de Au e Ag com um ditelureto genérico.

Esquema 17. Funcionalização de NPs de Au e Ag com organoditeluretos

Para analisar se a funcionalização ocorreu com sucesso, foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS, sigla em inglês), empregando difenilditelureto (PhTeTePh, **31**) como padrão, visto que este composto já foi utilizado para funcionalização de NPs de Au e Ag^{27b}. Os espectros referentes a estes experimentos estão apresentados na figura 20.

As bandas em 994, 1010, 1052 e 1565 cm⁻¹ no espectro do PhTeTePh (preto) correspondem aos modos vibracionais característicos do anel aromático.^{27b} Esses sinais foram detectados também nos espectros dos produtos Au-TePh (vermelho) e Ag-TePh (azul), o que indica que houve a funcionalização das NPs. Complementarmente, comparando-se os espectros do PhTeTePh puro com os de Au-TePh e Ag-TePh, observam-se o desaparecimento de bandas características da ligação C-Te-Te (168 cm⁻¹) e Te-Te (203 cm⁻¹), sugerindo que ocorrem a clivagem da ligação Te-Te no processo da funcionalização.

³⁴ a) Cho, E. C.; Choi, S.-W.; Camargo, P. H. C.; Xia, Y. *Langmuir* **2010**; 26, 10005. b) Lee, P. C.; Meisel, D. J. *Phys. Chem.* **1982**; 86, 3391.

Figura 20. Espectro Raman do difenilditelureto puro (PhTeTePh, em preto), funcionalizado em ouro (Au-TePh, em vermelho) e em prata (Ag-TePh, em azul)

Em seguida, realizou-se a funcionalização empregando o ditelureto **23a** seguindo o mesmo procedimento; o espectro gerado pode ser observado na figura 21.

As bandas em 1001, 1015 e 1031 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais do anel aromático, enquanto a banda em 196 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação Te-Te. Pela análise comparativa foi possível observar a ausência dessa banda nos espectros das NPs de Au e Ag, indicando que também houve a clivagem da ligação durante a funcionalização. Um ponto interessante observado foi a presença de uma banda larga em 727 cm^{-1} somente no espectro da NP de Ag (azul).

Com base em dados da literatura, foi constatado que essa banda pertence ao estiramento da ligação Te-O³⁵, o que indica que durante a funcionalização das NPs de Ag ocorreu a oxidação do átomo de telúrio na superfície do metal. Este fato não foi observado no processo de funcionalização empregando NPs de Au, mostrando diferença importante entre os metais.

Figura 21. Espectros de **23a** puro (em preto), funcionalizado com NPs de Ag (azul) e Au (vermelho)

³⁵ Sekiya, T.; Mochida, N.; Ohtsuka, A. *J. Non-Crys. Solids* **1994**, 168, 106.

Posteriormente, realizou-se a funcionalização com os compostos **23b**, **29** e **30**, onde foi observado o mesmo perfil apresentado na funcionalização do composto **23a**.

Figura 22. Organoditeluretos utilizados para funcionalização de NPs

Esses resultados indicam que organoditeluretos contendo diversos grupos funcionais não oferecem grandes dificuldades para a funcionalização de nanopartículas de ouro, mostrando que esse material é adequado para prosseguir com o trabalho.

As funcionalizações de nanopartículas de prata também ocorreram com sucesso, porém, levaram a materiais com o átomo de telúrio oxidado. Apesar de ser um resultado interessante, seriam necessárias mais análises para entender melhor como ocorre esse processo e qual a natureza do material formado, dessa forma, optou-se por não dar continuidade com seus estudos nesse projeto.

3.1.3. Estudo comparativo da funcionalização de NPs de Au e Ag com organodicalcogenetos

Junto com os estudos de funcionalização de nanopartículas de ouro e prata com organoditeluretos sintetizados (item 3.1.2.), foi conduzido um estudo paralelo de funcionalização dessas nanopartículas com organodissulfeto e organodisseleneto. Esse estudo foi feito com o intuito de compreender melhor as propriedades dos materiais funcionalizados assim como a diferença existente entre esses calcogênios durante o processo de funcionalização. Os dados obtidos foram comparados com dados de cálculos teóricos, realizados pelo Prof. Dr. Rômulo Ando, docente do Instituto de Química (IQ-USP).

Os organocalcogenetos escolhidos para a funcionalização foram os que continham o grupo fenil como substituinte (difenil dissulfeto (**PhSSPh**), difenil disseleneto (**PhSeSePh**) e difenil ditelureto (**PhTeTePh**)), por ser um melhor grupo espalhador de Raman³⁶.

Figura 23. Organodicalcogenetos utilizados para funcionalização das NPs

Os estudos foram iniciados realizando-se cálculos de DFT³⁷ para obter a geometria otimizada dos dicalcogenetos iniciais. Os resultados, apresentados na figura 7, mostram que o arranjo espacial para os átomos de todas as moléculas é similar e pode ser descrito como tendo os dois grupos fenilas torcidos, assim como aponta os dados cristalográficos de raio-X descritos em literatura.³⁸

Figura 24. Geometria otimizada para os difenil dicalcogenetos

Essa geometria corresponde à repulsão existente entre os elétrons da camada de valência dos átomos de calcogênio assim como o efeito estérico dos grupos fenilas, cujo ângulo diedro entre eles (fenil-calcogênio-calcogênio-fenil, Ph-Y-Y-Ph) cresce conforme o aumento do tamanho do calcogênio (Tabela 1).

³⁶ a) Rycenga, M.; Kim, M. H.; Camargo, P. H. C.; Cobley, C.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3932.
b) Heimel, G.; Romaner, L.; Zojer, E.; Brédas, J.-C. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 932.

³⁷ Cálculos realizados no programa Gaussian 03 empregando a teoria de densidade funcional (DFT, sigla em inglês) com híbrido funcional B3LYP. Maiores detalhes encontram-se na parte de “materiais e métodos” dessa tese.

³⁸ Shimizu, T.; Isono, H.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Kamigata, N. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3639.

Tabela 1. Comprimentos de ligações e ângulos diedro calculados para os difenil dicalcogenetos

PhYYPh	Comprimento da ligação Y-Y (Å)	Comprimento da ligação Y-C (Å)	Ângulo diedro Ph-Y-Y-Ph (graus)
PhSSPh	2,13085	1,79493	82,15512
PhSeSePh	2,38575	1,94161	82,64076
PhTeTePh	2,85903	2,14279	83,81898

Na figura 25 estão mostrados os espectros de Raman obtidos para difenil dicalcogenetos puros. Como esperado, é possível observar que acima de 600 cm^{-1} , as bandas características das vibrações dos grupos fenilas são similares para os três espectros, contudo, abaixo dessa região, os modos vibracionais das ligações calcogênio-calcogênio (Y-Y) e calcogênio-carbono (Y-C) geraram sinais Raman distintos.

Figura 25. Espectros Raman do difenil dissulfeto (azul), difenil disseleneto (vermelho) e difenil ditelureto (preto)

Considerando que os modos vibracionais do anel podem variar de acordo com o átomo de calcogênio, é possível identificar as duas principais vibrações que possuem a contribuição do estiramento da ligação carbono-calcogênio, que são: i) 689 cm^{-1} para **PhSSPh**, 663 cm^{-1} para **PhSeSePh** e 654 cm^{-1} para **PhTeTePh**. ii) 1072 cm^{-1} para **PhSSPh**, 1062 cm^{-1} para **PhSeSePh** e 1059 cm^{-1} para **PhTeTePh**. Isso mostra o efeito que a massa do calcogênio causa na composição dos respectivos modos vibracionais. Essa variação ocorre de acordo com o modelo do oscilador harmônico, onde a frequência do estiramento da ligação carbono-calcogênio diminui conforme o peso do calcogênio aumenta.

O mesmo efeito pode ser observado na região abaixo de 600 cm^{-1} , onde o estiramento da ligação calcogênio-calcogênio pode ser dado como: 541 cm^{-1} para **PhSSPh**, 312 cm^{-1} para **PhSeSePh** e 203 cm^{-1} para **PhTeTePh**; e a deformação da ligação carbono-calcogênio-calcogênio como: 246 cm^{-1} para **PhSSPh**, 213 cm^{-1} para **PhSeSePh** e 169 cm^{-1} para **PhTeTePh**. Essas atribuições foram feitas com base em cálculos de DFT e dados já reportados em literatura.³⁹

Depois de obtido os espectros de Raman, os difenil dicalcogenetos foram empregados como materiais de partida para a funcionalização das NPs de Au. Os espectros SERS obtidos após o processo para a NP de Au são mostrados na figura 26.

³⁹ a) Han, S. W.; Kim, K. J. *Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 492. b) Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K. J. *Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 391. c) Szafranski, C. A.; Tanner, W.; Laibinis, P. E.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 3570. d) Bandyopadhyay, K.; Vijayamohanan, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 625. e) Huang, F. K.; Horton, R. C.; Myles, D. C.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 4802.

Figura 26. Espectros SERS da NP de Au funcionalizada com difenil dissulfeto (azul, difenil disseleneto (vermelho) e difenil ditelureto (preto)

Analisando-se os espectros, é possível observar a ausência das bandas geradas pelas vibrações das ligações calcogênio-calcogênio em todos, o que indica que ocorreu a clivagem dessas ligações na superfície do metal durante a funcionalização.

A análise dos modos vibracionais do anel dos espectros SERS de Au-SPh, Au-SePh e Au-TePh mostraram ser bem similares aos compostos puros, diferindo apenas nas intensidades relativas. Esse resultado sugere que a interação da molécula orgânica com a superfície do ouro acontece predominantemente via o átomo de calcogênio.

A fim de entender melhor essa interação, foram feitos cálculos de DFT para o organocalcogeneto ligado ao ouro. A figura 27 mostra a geometria otimizada para essa estrutura.

Figura 27. Geometria otimizada para o organocalcogeneto ligado ao ouro

Os valores calculados para os comprimentos das ligações ouro-calcogênio (Au-Y) e calcogênio-carbono (Y-C), assim como o ângulo da ligação ouro-calcogênio-carbono (Au-Y-C) são apresentados na tabela 2. Comparando-se os comprimentos das ligações Y-C antes e depois da funcionalização, observa-se que os valores são bastante similares, o que justifica a pequena variação dos comprimentos de ondas observados no espectro SERS da NP de Au se comparados com a do espectro Raman do composto puro.

Dessa forma, é possível afirmar que apesar de ocorrer clivagem das ligações S-S, Se-Se e Te-Te, a presença da superfície metálica não gera mudanças significativas nas características espectrais das unidades de S-Ph, Se-Ph e Te-Ph em relação aos seus análogos dicalcogenetos.

Tabela 2. Comprimentos de ligações e ângulos de ligação calculados para os fenilcalcogenetos ligados ao ouro

Au-YPh	Comprimento da ligação Au-Y (Å)	Comprimento da ligação Y-C (Å)	Ângulo de ligação Au-Y-C (graus)
Au-SPh	2,32258	1,78770	104,20286
Au-SePh	2,42223	1,93739	101,40604
Au-TePh	2,60319	2,14581	98,31119

Em relação à disposição espacial do anel, os cálculos mostraram que, em todos os casos, as unidades Ph-S, Ph-Se e Ph-Te assumiram uma orientação inclinada em relação à superfície do metal e que o ângulo da ligação Au-Y-C decresce com o aumento do comprimento da ligação Au-Y. Levando em consideração a teoria de repulsão dos elétrons de valência (VSEPR, sigla em inglês), esse decréscimo pode ser entendido como: os pares de elétrons ficam menos atraídos pelo núcleo conforme o aumento do tamanho do átomo de calcogênio, o que resulta em um maior espaço que eles podem ocupar para diminuir a repulsão entre eles. E, em termos da teoria de hibridização, quando o átomo varia do S para Se e Te, a separação entre os orbitais de valência *s* e *p* torna-se maior e a combinação deles para formar o híbrido sp^3 torna-se mais fraca, levando a ligações de maior comprimento.

Com base nesses resultados, pode ser proposto que o aumento do comprimento da ligação Au-Y e o decréscimo do ângulo de ligação Au-Y-C com o aumento da massa do calcogênio, contribuem para o fato das intensidades relativas dos modos vibracionais do anel nos espectros SERS tornarem-se gradativamente mais similares às intensidades relativas observadas para os espectros Ramans dos materiais de partida.

Estudos com NPs de Ag, empregando os mesmos dicalcogenetos nas mesmas condições, foram realizados com o intuito de investigar se a variação do metal poderia levar a alguma diferença no processo de funcionalização. O espectro SERS gerado para as NPs de Ag funcionalizadas com os difenil dicalcogenetos são mostrados na figura 28.

Figura 28. Espectros SERS das NPs de Ag funcionalizada com difenil dissulfeto (azul), difenil disseleneto (vermelho) e difenil ditelureto (preto)

Os resultados obtidos foram similares aos das NPs de Au. Foram feitos cálculos de DFT para as unidades de S-Ph, Se-Ph e Te-Ph ligadas ao átomo de Ag (Tabela 3) e compararam-se os resultados com os obtidos para NPs de Au.

Tabela 3. Comprimentos de ligações e ângulos de ligação calculados para os fenilcalcogenetos ligados à prata

Ag-YPh	Comprimento da ligação Ag-Y (Å)	Comprimento da ligação Y-C (Å)	Ângulo de ligação Y-C (graus)	Ag-
Ag-SPh	2,40693	1,79135	103,36083	
Ag-SePh	2,50154	1,94262	100,00567	
Ag-TePh	2,67356	2,15440	96,96914	

Os comprimentos das ligações metal-calcogênio são ligeiramente menores para ouro em relação a prata; isso indica que o calcogênio forma uma ligação um pouco mais forte na superfície de NP de Au do que de Ag. Outra variação foi observada para o ângulo da ligação metal-calcogênio-carbono, no qual os valores apresentados para Ag foram menores do que em Au, sugerindo uma orientação mais inclinada.

É importante mencionar que o espectro de Ag-TePh apresentou uma banda próxima a 715 cm^{-1} . Como já mencionado no item anterior (3.1.2.), essa banda pode ser atribuída ao estiramento da ligação Te-O, indicando que ocorreu oxidação parcial da unidade Te-Ph na superfície da prata, porém em proporções bem menores se comparado com os teluretos alifáticos. A razão dessa diferença entre NPs de Au e Ag para os compostos de telúrio pode estar relacionada com a menor estabilidade das ligações Ag-Te em relação à Au-Te, como apontado pelos cálculos, levando assim a oxidação do telúrio.

Vale ressaltar que foi feito uma aproximação para a ligação do organocalcogeneto com um átomo do metal (Au ou Ag), sendo desprezado a presença de uma superfície e as moléculas ao redor, contudo, os resultados teóricos obtidos foram bastante satisfatórios se comparados com os resultados experimentais, ajudando assim a compreender melhor o processo de funcionalização das NPs de Au e Ag com os organodicalcogenetos.

3.1.4. Grau de funcionalização das nanopartículas de ouro

Após a caracterização das nanopartículas de ouro funcionalizadas com os organoditeluretos, foi conduzida uma análise sobre o grau de funcionalização desses materiais, a fim de estimar o número de moléculas presentes na superfície de uma partícula. Esse estudo é importante para determinar a quantidade de ramificações poliméricas que uma nanopartícula poderá conter, assim como evitar possíveis problemas como a polimerização cruzada das cadeias poliméricas ligadas à superfície do metal.

Para isso, utilizou-se a NP de Au funcionalizada com difenil ditelureto e a mesma foi analisada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES, sigla em inglês), cujo resultado mostrou a proporção existente entre átomos de telúrio e ouro no material.

Tabela 4. Quantidade relativa de telúrio e ouro em NP de Au funcionalizada

Elemento	Resultado 1 (%)	Resultado 2 (%)	Média (%)
Au	97,04	97,78	97,41
Te	2,96	2,22	2,59

Com base nesses valores e sabendo-se que cada esfera de ouro possui um diâmetro médio de 17,7 nm^{30a}, é possível estimar o grau de funcionalização por meio de cálculos geométricos, como mostrado a seguir:

1) Considerando-se uma massa de 100 g de Au-NP funcionalizada, tem-se 97,41 g de Au e 2,59 g de Te.⁴⁰

2) Sendo o diâmetro de uma esfera de Au de 17,7 nm, temos que sua área superficial (A) pode ser dada por:

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi(8,85 \text{ nm})^2 = 9,84 \cdot 10^2 \text{ nm}^2$$

3) Enquanto seu volume médio (V) por:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(8,85 \text{ nm})^3 = 2,90 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$$

4) Assim, a massa individual de cada esfera (m), considerando a densidade do ouro de 19,3 g.cm⁻³, pode ser dada como:

$$m = d \cdot V = (19,3 \text{ g.cm}^{-3}) \cdot (2,90 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3) = 5,60 \cdot 10^{-17} \text{ g}$$

5) E o número de esferas (n) contidas em 97,41g de Au é de:

$$n = \frac{\text{massa total}}{\text{massa individual}} = \frac{97,41 \text{ g}}{5,60 \cdot 10^{-17} \text{ g}} = 1,74 \cdot 10^{18} \text{ esferas de Au}$$

6) Tendo-se que a área superficial de uma esfera é de 9,84.10² nm², a área total pode ser considerada como:

$$A_{\text{total}} = n \cdot A_{\text{unitária}} = (1,74 \cdot 10^{18}) \cdot (9,84 \cdot 10^2 \text{ nm}^2) = 1,71 \cdot 10^{21} \text{ nm}^2$$

7) Considerando a massa de Te de 2,59 g, tem-se que o número de átomos presente (N) é de:

$$N_{\text{Te}} = \frac{m}{M} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = \frac{2,59 \text{ g}}{127,6} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,22 \cdot 10^{22} \text{ átomos de Te}$$

⁴⁰ A quantidade de material orgânico foi desprezada uma vez que os cálculos feitos são proporcionais para os átomos de telúrio e ouro.

8) Que distribuem-se numa área de $1,71 \cdot 10^{21} \text{ nm}^2$, levando a um grau de funcionalização (G) de:

$$G = \frac{\text{Átomos de Te}}{\text{Área superficial de Au}} = \frac{1,22 \cdot 10^{22}}{1,71 \cdot 10^{21}} = 7,13 \text{ átomos de Te por nm}^2$$

O que dá uma proporção aproximada de 7 moléculas de telureto por nm^2 de superfície de ouro. Vale ressaltar que esse valor é uma estimativa, contudo, pode ser considerada satisfatória por analogia ao trabalho publicado por Witte⁴¹, onde ele reportou a funcionalização de monocamadas automontadas de ouro (SAM, sigla em inglês) com compostos de selênio e encontrou um valor aproximado de 8 moléculas por nm^2 . Dessa forma, uma única esfera de ouro pode conter em torno de 6888 moléculas ($7 \text{ moléculas} \cdot \text{nm}^{-2} \times 984 \text{ nm}^2$) em sua superfície.

3.2. Estudos de polimerização com fenilacetilenos

Após a preparação dos organoditeluretos e caracterização das nanopartículas funcionalizada com os mesmos, iniciou-se os estudos de polimerização com o intuito de investigar a tolerância do catalisador de ródio à presença de compostos contendo telúrio.

3.2.1. Teste de polimerização na presença de organoditelureto

Os polímeros propostos a serem preparados nesse trabalho baseiam-se em uma cadeia principal poli(fenilacetilênica) linear, que através dos seus grupos substituintes podem induzir a formação de uma conformação helicoidal preferencial. Como já mencionado anteriormente, a síntese desses materiais pode ser feita através da polimerização de derivados fenilacetilênicos com catalisador de ródio.

⁴¹ Käfer, D.; Bashir, A.; Witte, G.J. *Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10546.

Buscou-se na literatura exemplos de polímeros helicoidais sintéticos que continham átomos de telúrio em sua estrutura, contudo nenhum relato foi encontrado. Uma possível razão pode estar relacionada com a facilidade que os organoteluretos possuem de formar radicais⁴², o que poderia inibir a atividade do catalisador ou então promover o crescimento desordenado da cadeia polimérica, dificultando assim a obtenção de materiais que exigem certo grau de organização, como é o caso dos polímeros helicoidais⁴³. Dessa forma, os testes preliminares foram realizados com o intuito de verificar a tolerância do catalisador na presença de organoditeluretos.

Uma simulação da reação de polimerização foi feita com fenilacetileno (**31**) na presença de 10 mol% de dibutil ditelureto (**32**). Os compostos foram dissolvidos em tetraidrofurano (THF) e adicionou-se 1 mol% do dímero do cloreto de 2,5-norbornadieno-ródio(I) ($[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$). Em poucos segundos a reação assumiu uma coloração escura e após um dia de reação não foi observada formação de polímero, sendo os reagentes iniciais recuperados. Isso indica que o ditelureto pode ter causado o envenenamento do catalisador, inibindo assim a polimerização.

Esquema 18. Reação de polimerização na presença de dicalcogeneto

⁴² a) Yamago, S.; Lida, K.; Yoshida, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874. b) Yamago, S.; Lida, K.; Yoshida, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13666.

⁴³ Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102.

Esse resultado mostrou que existe a possibilidade de que, caso seja feita a copolimerização de um monômero contendo um grupo de reconhecimento (**GR**), responsável pela interação com um estímulo externo, e outro contendo o grupo ancorador (**GA**), responsável por ligar o polímero à nanopartícula que no caso é o ditelureto, possa não haver a formação do polímero desejado, sendo necessário modificar a rota sintética ou o catalisador utilizado.

Esquema 19. Proposta inicial

A forma escolhida para evitar esse possível problema foi de tentar funcionalizar a nanopartícula com os diteluretos antes de polimerizá-los com o monômero contendo **GR**, garantindo assim que não houvesse presença dos organoditeluretos em solução. O fato do átomo de telúrio estar ancorado a superfície da NP poderia evitar o envenenamento do catalisador.

Esquema 20. Nova proposta para co-polimerização

3.2.2. Teste de polimerização na presença de nanopartícula funcionalizada

Assim como no caso anterior, não existem dados reportados em literatura sobre polímeros helicoidais ancorados em nanopartículas, sendo necessário verificar a influência que elas exercem no processo de polimerização. Nesse caso, além do comportamento da reação, será analisado também se não ocorre interferência na formação da conformação helicoidal.

Para isso, escolheu-se um monômero modelo já descrito em literatura⁴⁴, um derivado de *L*-fenilglicina (**33**), onde é conhecido que o polímero derivado leva a formação da hélice.

Figura 29. Monômero modelo a ser preparado

A síntese do monômero iniciou-se pela preparação do ácido 4-etinilbenzoico (**24**), feita conforme procedimento já descrito em literatura.⁴⁵ A reação foi feita inicialmente com o ácido carboxílico **34**, porém o rendimento global foi baixo (35%, 2 etapas).

Esquema 21. Preparação do ácido 4-etinilbenzoico (**24**)

⁴⁴ Louzao, I.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Rigura, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1430.

⁴⁵ Yashima, E.; Matsuhima, T.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6345.

Isso talvez tenha ocorrido devido à presença da carboxila livre, dessa forma, decidiu-se repetir a reação com o éster correspondente. A esterificação foi realizada utilizando cloreto de tionila em metanol, que levou a formação do éster metílico em alto rendimento (73%, 2 etapas). Posteriormente repetiu-se a reação de acoplamento onde obteve-se o produto desejado em 73% de rendimento global (Esquema 22).

Esquema 22. Preparação do ácido 4-etinilbenzoico via formação do éster **37**

Na figura 30 está apresentado o espectro de hidrogênio do ácido preparado. O simpleto em 3,72 ppm corresponde ao hidrogênio H_a da ligação tripla. Os dupletos em 7,55 e 7,99 ppm são referentes aos núcleos do anel aromático, sendo o primeiro correspondente aos hidrogênios H_b e o segundo aos hidrogênios H_c.

Figura 30. Espectro de RMN de ¹H do ácido 4-etinilbenzoico

Figura 31. Espectro de RMN de ^{13}C do ácido 4-etinilbenzoico

O espectro de carbono do mesmo composto pode ser visto na figura 31. Os sinais em 80,2 e 82,2 ppm correspondem aos carbonos 1 e 2 da ligação tripla. Os sinais 126,9, 129,3 e 131,6 ppm advêm do anel aromático e o sinal em 167,6 ppm do carbono carboxílico 7.

Após sintetizar o ácido, o monômero desejado foi preparado pela sua condensação com o aminoéster **38**, levando ao produto desejado em rendimento de 82% (Esquema 23). Os dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto **33** estão apresentados nas figuras 32 e 33, respectivamente.

Esquema 23. Formação do monômero **33**

Os singletos em 3,13 ppm e 3,66 ppm advêm do hidrogênio acetilênico H_a e dos hidrogênios carbinólicos H_g , respectivamente. O duplete em 5,66 refere-se ao hidrogênio H_f acoplando com o hidrogênio da amida H_d . O multipletto presente entre 7,18 e 7,38 ppm corresponde aos hidrogênios do grupo fenila H_e sobrepostos com o sinal do hidrogênio da amida H_d , enquanto os dois dupletos presentes em 7,42 e 7,67 ppm referem-se aos hidrogênios H_c e H_b , respectivamente, sendo a multiplicidade gerada pelo acoplamento entre eles.

Figura 32. Espectro de RMN de ^1H do composto **33**

Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **33**

No espectro de ^{13}C , o sinal em 52,9 ppm corresponde ao carbono carbinólico 14, enquanto o sinal em 56,8 ppm refere-se ao carbono 8. Os sinais em 79,8 e 82,7 referem-se aos carbonos acetilênicos 1 e 2, respectivamente. Mais à esquerda, os sinais em 127,1, 127,3, 128,6 e 136,2 ppm correspondem ao carbono do grupo fenila 11 e 11', 10 e 10', 12 e 9, respectivamente, enquanto os sinais em 125,7, 129,0, 132,2 e 133,4 ppm advêm dos carbonos do anel aromático dissustituído 3, 5 e 5', 4 e 4', e 6, respectivamente. Os sinais em 165,8 e 171,4 ppm referem-se aos carbonos carboxílicos 7 e 13, respectivamente.

De posse do monômero, foram realizadas duas reações de polimerização simultaneamente, uma delas contendo apenas o monômero **33** (Esquema 24) e outra contendo o mesmo monômero com a NP de Au funcionalizada com o ditelureto **30**, análogo ao monômero que deseja ser utilizado (Esquema 25).

Esquema 24. Polimerização do composto **33**

Esquema 25. Polimerização do composto **33** na presença de **NP-30'**

Ambas as reações ocorreram com sucesso e em excelentes rendimentos, como apresentado nos esquemas, indicando que a presença da NP não inibe a polimerização. A formação da conformação helicoidal foi verificada por dicroísmo circular e os espectros gerados estão apresentados na figura 33.

A absorção da cadeia principal do polímero ocorre na região de 350 nm e a presença do efeito Cotton nessa região do espectro evidencia a presença de uma conformação helicoidal com uma orientação preferencial. Comparando-se os dados, observa-se que Poli-**33NP** apresenta um sinal de menor intensidade em relação ao material gerado na ausência da NP. Isso indica que a reação de polimerização também ocorre na presença da nanopartícula, porém, com decréscimo da intensidade da hélice, que pode ter sido ocasionado devido a formação de cadeias poliméricas menores.

Figura 34. Espectro de DC de Poli-33 e Poli-33NP

Essa é uma informação bastante importante, pois a obtenção de segmentos oligoméricos representativos dos polímeros de cadeias maiores é de extrema importância para estudos de caracterização de conformação das cadeias. Não há atualmente métodos práticos de preparação de oligômeros que contenham cadeias pequenas o suficiente para serem caracterizadas por métodos espectroscópicos. Nesse sentido, pretende-se investigar futuramente como poderia usar esses materiais, tais como **NP-30'**, na síntese de cadeias oligoméricas de tamanho controlado.

Com base nesses dados, julgou-se possível dar sequência aos estudos pela nova proposta feita, tendo como próximo passo a preparação dos monômeros para reconhecimento quiral contendo os diteluretos.

3.3. Síntese e aplicação de polímeros helicoidais

Com o estudo da tolerância do catalisador a diteluretos e nanopartículas concluídos, iniciou-se a preparação dos polímeros helicoidais.

3.3.1. Planejamento estrutural e síntese dos monômeros

A presença de determinados grupos funcionais pode conferir ao polímero a capacidade de responder a determinados estímulos externos, como interação com compostos orgânicos quirais (ácidos ou bases)¹⁰, cátions²⁰ ou ânions²¹, podendo ser aplicados como sensores, porém uma outra aplicação interessante e pouco explorada é o uso desses polímeros em reações de catálise assimétrica^{22,23}, onde a configuração de um novo centro poderia ser influenciada pelo sentido da hélice.

Desejando-se explorar melhor essa propriedade dos polímeros helicoidais, planejou-se preparar uma estrutura que pudesse ser utilizada tanto para responder a estímulos externos quanto para catálise, sendo escolhido trabalhar com derivados da *L*-Prolina (**39**), aminoácido natural amplamente utilizado para organocatálise⁴⁶.

Esquema 26. Estrutura planejada para o monômero

Antes de iniciar a preparação do monômero, foi feito um estudo conformacional da estrutura planejada para analisar se o polímero a ser sintetizado seria capaz de responder a estímulos externos. Esse estudo pode ser feito através do uso de programas de cálculo teórico, onde a resposta a estímulos pode ser prevista através da mudança conformacional do composto na presença de determinadas substâncias.

⁴⁶ a) List, B. *Tetrahedron* **2002**, 58, 5573. b) Gruttadauria, M.; Giacalone, F.; Noto, R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1666.

Para essa estrutura, foi analisada a capacidade de resposta para cobre, metal de interesse para projetos em andamento no grupo⁴⁷. Como mencionado, a resposta a estímulos externos está relacionada com a capacidade de mudança conformacional do composto após a interação com uma substância, que no caso, foi planejado que essa mudança pudesse acontecer na ligação que une a carbonila ao anel pirrolidínico.

Esquema 27. Conformêros *sin*-periplanar e *anti*-periplanar de **40**

Os cálculos⁴⁸ mostraram que o conformêro *anti*-periplanar (*ap*) possui uma estabilidade maior que o conformêro *sin*-periplanar (*sp*), indicando uma possível preferência na orientação das moléculas, o que poderia favorecer à formação de uma hélice com uma orientação preferencial.

A inserção de cobre nos cálculos sugeriu que houve a complexação do metal pelo oxigênio da carbonila e o nitrogênio do anel pirrolidínico, apontando para maior estabilidade do conformêro *sp* (Esquema 28).

⁴⁷ Os alunos envolvidos com projetos que visam realizar reações assimétricas são: Mestranda Rafaela C. Carmona, título do projeto: "Estratégias Assimétricas em Reações de Acoplamento A³", processo FAPESP: 2011/03244-2, Doutorando George H. Sakai, título do projeto: "Síntese de polímeros helicoidais ligantes para preparação de complexos organometálicos e estudos de suas propriedades", processo CAPES: 33002010191P0 e Doutoranda Tatiane Inforzato, título do projeto: "Nanomateriais Organofuncionalizados e Suas Aplicações em Catálise: Associando as Vantagens da Catálise Homogênea com as da Heterogênea", processo CNPQ: 140048/2009-0.

⁴⁸ Cálculo de minimização de energia feito no programa Spartan '10 baseado em mecânica molecular MMFF (Merck Molecular Force Field).

Esquema 28. Confômeros complexados com cobre

Essa mudança em grande escala poderia levar a uma inversão da orientação da hélice, que poderia ser detectada por dicroísmo circular, mostrando que o polímero proposto poderia funcionar como sensor desse metal.

Após esses estudos, deu-se início à síntese do monômero. A proposta sintética feita para formação do composto **40** baseou-se na condensação da 4-etinilanilina (**41**) com Boc-L-Prolina (**42**), seguida da desproteção do nitrogênio.

Esquema 29. Proposta sintética para o monômero

O composto **41** foi preparado através do acoplamento da 4-iodoanilina (**44**) com o trimetilsililacetileno (**35**), sendo o grupo protetor removido posteriormente com carbonato de potássio em uma mistura de metanol e tetrahydrofurano. O produto desejado foi formado em 62% de rendimento (2 etapas).

Esquema 30. Síntese da 4-etinilanilina

O composto foi analisado por RMN de 1H e ^{13}C e os espectros gerados podem ser observados nas figuras 35 e 36.

O simpleto em 2,96 ppm advém do hidrogênio acetilênico H_a , enquanto o simpleto largo em 3,82 ppm é referente aos hidrogênios H_d da amina. Os dois dupletos presentes em 6,59 e 7,29 ppm referem-se aos hidrogênios H_c e H_d respectivamente, sendo a multiplicidade gerada pelo acoplamento entre eles (constante de acoplamento de 8,6 Hz).

Figura 35. Espectro de RMN de 1H do composto 41

Figura 36. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **41**

No espectro de ^{13}C , os sinais em 74,9 e 84,4 ppm referem-se aos carbonos acetilênicos 1 e 2, respectivamente. Os sinais em 111,3 e 147,0 ppm advêm dos carbonos quaternários do anel aromático, sendo o de menor campo o carbono 3 e o de maior campo o carbono 6. O sinal em 114,5 ppm refere-se aos carbonos 5 e 5', enquanto o sinal em 133,4 ppm, aos carbonos 4 e 4'.

De posse do composto **41**, foi preparado o composto **43** por reação com hidrocloreto de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (EDC.HCl) e benzotriazol (HOBt) em 87% de rendimento. Posteriormente, o grupo protetor foi removido com ácido trifluoroacético (TFA) em CH_2Cl_2 , formando o monômero desejado em 60% de rendimento.

Esquema 31. Síntese do monômero 40

O composto formado foi analisado por RMN ^1H e ^{13}C e os espectros gerados podem ser observados nas figuras 37 e 38.

Figura 37. Espectro de RMN de ^1H do composto 40

O quinteto presente em 1,79 ppm advém dos hidrogênios H_g , cuja multiplicidade é gerada pelo acoplamento com os hidrogênios presentes nos carbonos vizinhos. O multipletto na região entre 1,98 e 2,35 ppm é referente aos sinais dos hidrogênios H_f sobrepostos com o sinal do hidrogênio da amina H_i , enquanto o multipletto ao lado, na região entre 2,95 e 3,18 ppm, refere-se aos sinais também sobrepostos dos hidrogênios H_h e H_a . O duplo dupletto presente em 3,89 ppm advém do hidrogênio H_e e sua multiplicidade é gerada pelo acoplamento diferenciado com os hidrogênios H_f (constantes de acoplamento de 5,2 e 9,2 Hz). Os dupletos presentes em 7,48 e 7,60 ppm são referentes aos hidrogênios do anel aromático H_b e H_c cuja multiplicidade é gerada pelo acoplamento entre eles. O simpleto largo mais deslocado a esquerda, em 9,88 ppm, advém do hidrogênio da amida H_d .

Figura 38. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **40**

No espectro de ^{13}C , os sinais em 26,3 e 30,7 ppm, advêm dos carbonos pirrolidínicos 10 e 9, respectivamente. O sinal em 47,3 ppm refere-se ao carbono 11 ligado ao nitrogênio, enquanto o sinal em 61,0 ppm ao carbono 8 ligado a carboxila. Os sinais em 76,5 e 83,5 ppm referem-se aos carbonos acetilênicos 1 e 2. Mais deslocados à esquerda, os sinais em 117,1 e 138,3 ppm correspondem aos carbonos aromáticos quaternários 3 e 6, enquanto os sinais em 118,8 e 132,9 ppm referem-se aos sinais dos carbonos 5,5' e 4,4', respectivamente. O sinal em 173,6 ppm corresponde ao carbono carboxílico 7.

Após preparar o monômero contendo o grupo de reconhecimento, preparou-se o monômero contendo o grupo ancorador. Esses monômeros foram preparados através da esterificação do ácido 4-etinilbenzoico (**24**) com os diidróxi-diteluretos **20**, seguindo procedimento já descrito anteriormente.

Esquema 32. Síntese dos monômeros contendo ditelureto

Os produtos foram obtidos em rendimentos de moderado a baixo (54% e 33% para os diteluretos de **20c** e **20b**, respectivamente), menores que para as reações apresentadas anteriormente (em torno e 80% para os aminoácidos protegidos, Esquema 12). Um possível motivo dessa diferença é a presença da ligação tripla do ácido. Esses grupos podem ser facilmente polimerizados em presença de radicais, no caso gerado pelos diteluretos, levando assim a reações paralelas e consequentemente no decréscimo do rendimento. A reação com o ditelureto **20b** levou a formação de subprodutos de difícil separação, dessa forma, não foi possível obtê-lo com bom grau de pureza (os espectros encontram-se na parte de anexos dessa tese). Devido a esse problema, optou-se por não realizar a reação com o ditelureto de menor cadeia **20a** (com $n = 1$), que por ser mais instável em solução que o ditelureto **20b**, poderia levar a mais subprodutos.

Na figura 39 é mostrado o espectro de hidrogênio composto **46c**. O multipeto presente na região compreendida entre 1,17 e 1,88 ppm advém dos núcleos H_b até H_h. O sinal em 3,09 ppm é referente aos núcleos H_a do carbono ligado ao átomo de telúrio que acoplam com os hidrogênios H_b, enquanto o simpleto em 3,23 ppm provém do hidrogênio acetilênico H_i. O tripleto aparente em 4,31 ppm refere-se aos hidrogênios carbinólicos H_d. Os sinais compreendidos na região de 7,55 e 7,99 ppm são hidrogênios do anel aromático, sendo os primeiros dos núcleos H_j e o segundo dos núcleos H_k.

Figura 39. Espectro de RMN ¹H do composto **46c**

Figura 40. Espectro de RMN de ¹³C do composto **46c**

O espectro de carbono do composto **46c** pode ser observado na figura 40. O sinal em 4,5 ppm advém do carbono 16 ligado ao átomo de telúrio, enquanto os sinais entre 25,9 e 33,5 ppm correspondem aos carbonos metilênicos 9 a 15. O sinal em 65,3 ppm refere-se ao carbono carbinólico 8 e os carbonos da ligação tripla 1 e 2 apresentam deslocamento químico de 80,0 e 82,6 ppm, respectivamente. Os sinais em 126,6, 129,4, 130,4 e 132,0 ppm correspondem aos carbonos aromáticos, enquanto o carbono carboxílico 7 apresentou deslocamento químico 167,6 ppm.

Outra estrutura possível para esses monômeros contendo telúrio é a inserção direta do elemento na estrutura fenilacetilênica, proporcionando a formação de diteluretos arílicos, que além de serem conhecidos pela maior estabilidade em relação aos alquílicos, fornecerem melhores resultados para análise de SERS.

Esse ditelureto pode ser preparado via reagente de organomagnésio, como mostrado no esquema a seguir:

Esquema 33. Preparação do ditelureto arílico **49**

O composto desejado foi preparado a partir do iodoaril **47** em 2 etapas e com 10% de rendimento. Esse resultado se deve a problemas de solubilidade dos intermediários reacionais formados, sendo necessário otimizar o processo para conseguir obter o ditelureto **49** em maiores rendimentos. Os espectros de ^1H e ^{13}C estão apresentados nas figuras 41 e 42, respectivamente.

Figura 41. Espectro de ^1H do composto **49**

Figura 42. Espectro de ^{13}C do composto **49**

No espectro de ^1H , o sinal em 3,09 ppm refere-se ao hidrogênio do acetileno H_a , enquanto os sinais 7,28 e 7,73 ppm advêm dos hidrogênios do anel aromático H_c e H_b , respectivamente. No espectro de ^{13}C , os sinais em 78,6 e 83,0 ppm correspondem aos carbonos acetilênicos 1 e 2, enquanto o sinal em 108,9 ppm ao carbono 6 ligado ao átomo de telúrio e os sinais 122,1, 132,8 e 137,5 aos demais carbonos do anel aromáticos. O sinal marcado com X refere-se ao resíduo de benzeno, utilizado na purificação do composto.

Após a preparação dos monômeros contendo o grupo de reconhecimento e o grupo ancorador, foi dado início aos estudos de polimerização seguido da caracterização do material formado. Esses resultados serão apresentados no item a seguir.

3.3.2. Polimerização e estudos das propriedades do material formado

Com o intuito de entender as propriedades do polímero contendo o grupo de reconhecimento, os testes iniciais foram feitos apenas com o monômero derivado da prolina **40**. A polimerização foi feita com o catalisador de ródio em THF e levou a formação do polímero correspondente em 41% de rendimento. O valor foi considerado baixo se comparado com as reações realizadas anteriormente nas mesmas condições (Esquema 24 e 25 com rendimentos de 90 e 95%, respectivamente).

Esquema 34. Polimerização do monômero **40**

O procedimento para a polimerização adotado tem como última etapa a extração do polímero do meio reacional por precipitação com a adição de metanol, isso garante que o material seja separado do catalisador e do monômero que não reagiu, que continuam solubilizados no meio. Dessa forma, pensou-se que a perda de produto poderia estar ocorrendo devido à solubilização do material no solvente utilizado para a precipitação.

Como tentativa de obtê-lo em maiores rendimentos, foram testados diferentes solventes para precipitação, como dietil éter e acetato de etila, porém nenhuma mudança significativa foi observada. Vale ressaltar que solventes muito apolares, como hexano e benzeno, não foram utilizados por não solubilizarem o catalisador de ródio e o monômero, assim, não separando-os do polímero preparado.

Comparando-se as estruturas dos monômeros, tem-se como a principal diferença o grupo funcional ligado ao fenilacetileno, sendo uma carboxila para o composto **33** e uma amina para o composto **40**.

Figura 43. Monômeros preparados

Com base em relatos feitos pelo Prof. Yashima⁴⁹, acredita-se que a amina ligada diretamente ao anel aromático influencia na reatividade da tripla ligação pela doação de densidade eletrônica por ressonância. O efeito ainda não é bem compreendido mas esses resultados indicam que esse tipo de grupo substituinte interfere na polimerização e dificulta a obtenção do material desejado em maiores rendimentos.

Para determinar se o polímero preparado assumiu a conformação helicoidal, é necessário realizar análise por dicroísmo circular (DC). Para isso realizou-se o teste de solubilidade em diferentes solventes para escolher em quais deles essa análise poderia ser feita. Separou-se pequenas quantidades do polímero em diferentes frascos (0,5 mg) e adicionou-se 1,0 mL de solvente, sendo posteriormente colocado em um agitador tipo vórtex por 1 minuto e em seguida em um sonicador ultrassônico por mais 1 minuto. Os resultados encontram-se na tabela 2.

Tabela 5. Teste de solubilidade do polímero Poli-40

Solvente	Acetona	MeCN	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	DMF
Solubilidade	Δ	Δ	Δ	X	O
Solvente	DMSO	Et ₂ O	Hexano	MeOH	THF
Solubilidade	O	X	X	O	X
O = Solúvel		Δ = Pouco solúvel		X = Insolúvel

Os solventes testados foram acetona (CH₃COCH₃), acetonitrila (MeCN), clorofórmio (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dietiléter (Et₂O), hexano, metanol (MeOH) e tetraidrofurano (THF).

⁴⁹ Prof. Yashima pesquisou a polimerização de compostos derivados da 4-etinilanilina e observou que os rendimentos ficavam em torno de 40%, foi discutido sobre possíveis motivos, mas nenhum dado conclusivo foi feito. Esses dados não foram publicados.

E a classificação foi dada do seguinte modo:

- o polímero que foi totalmente solubilizado após a adição de solvente, processo de agitação e sonicação foi classificado como solúvel naquele solvente (O);
- o polímero que após todo o processo solubilizou-se parcialmente deixando a solução com coloração amarelada foi classificado como parcialmente solúvel naquele solvente (Δ);
- o polímero que não foi solubilizado após todo o processo e o solvente permaneceu incolor foi classificado como insolúvel naquele solvente (X).

Após esses testes, foi observado que Poli-**40** é totalmente solúvel apenas em solventes mais polares, como DMF, DMSO e metanol, o que já era esperado devido ao grande número de aminas livres presentes, aumentando a polaridade do material.

Os solventes em que o polímero apresentou alguma solubilidade foram usados para análise de DC. Devido à baixa concentração necessária para esses estudos (0,05 mg/mL), foi possível utilizar também acetona, acetonitrila e clorofórmio, onde o polímero foi totalmente solubilizado. Na figura 44 são mostrados os espectros gerados.

Figura 44. Espectros de DC de Poli-**40** em diferentes solventes

Analisando-se os espectros, é possível observar efeito Cotton em torno de 425 nm (região de absorção característica da cadeia poli(fenilacetilênica)) para todos os solventes, indicando que o polímero assume uma conformação helicoidal com preferência de uma das hélices em todos eles. A variação na amplitude do sinal sugere que existe uma diferença na persistência da hélice nos diferentes solventes, sendo menor na acetona (menor intensidade) e maior em metanol (maior intensidade).

Outro dado possível de ser extraído dessas soluções é a mudança da estrutura hélice conforme o solvente, o que resulta em uma variação no máximo de intensidade dos sinais^{19b,50}. Essa informação pode ser comprovada através de uma análise por espectroscopia de ultravioleta (UV), cujo espectros gerados encontram-se na figura 45.

Figura 45. Espectro de UV de Poli-40 em diferentes solventes

A variação do máximo de absorbância na região de 425 nm em cada solvente confirma o que foi dito anteriormente. Esse resultado é um forte indício de que o polímero possui conformação helicoidal dinâmica, uma vez que ocorre variação na estrutura da hélice conforme o meio em que está solubilizado.

⁵⁰ Otsuka, I.; Hongo, T.; Nakade, H.; Narumi, A.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kaga, H.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8930.

Como mencionado anteriormente, a estrutura desse polímero foi planejada de forma que pudesse ser usado tanto em organocatálise quanto para a complexação de metais.

Para iniciar a avaliação da segunda aplicação, escolheu-se a espécie de cobre (I). Esse metal foi escolhido por interesse em aplicar o polímero em reação assimétrica multicomponente do tipo A³ (alquino-amina-aldeído).⁵¹

A análise foi feita inicialmente em acetonitrila (MeCN) com adição sucessiva de solução de brometo de cobre (I) dimetil sulfeto (**CuBr.DMS**), complexo escolhido por apresentar boa solubilidade em solventes orgânicos. Os espectros gerados encontram-se na figura 46.

Figura 46. Espectro de Poli-40 na presença de **CuBr.DMS** em MeCN

Não houve alteração da intensidade de sinal com a adição do sal de cobre, indicando que não houve complexação ou o mesmo não levou a uma alteração da conformação. Contudo, vale ressaltar que a análise foi feita em acetonitrila, que por possuir nitrogênio capaz de doar densidade eletrônica, pode complexar o metal e assim interferir na análise. Dessa forma, repetiu-se a análise em DMSO com o intuito de analisar melhor o efeito de complexação. Os espectros gerados estão apresentados na figura 47.

⁵¹ Reação que vinha sendo desenvolvida no laboratório por aluna de mestrado (Rafaela Carmona)

Figura 47. Espectros de DC de Poli-40 com **CuBr.DMS** em DMSO

De acordo com cálculos teóricos feitos, a adição de cobre poderia gerar uma mudança na conformação de cada substituinte, o que em grande escala pode levar a inversão da hélice (possível de ser determinado pela inversão do sinal do efeito Cotton). Contudo, observando-se o espectro nota-se que a variação dos máximos de absorção ocorre na mesma direção (ambos no sentido negativo), mostrando que esse efeito não ocorre.

Esquema 35. Efeito proposto por cálculo

Apesar da inversão não acontecer, é possível observar que existe uma interação entre o metal e o polímero pela alteração no espectro de DC, contudo, a análise por UV indica que não ocorre variação na estrutura da hélice, uma vez que o máximo de absorção não varia com a adição da espécie de cobre (Figura 48).

Figura 48. Espectro de UV de Poli-**40** com **CuBr.DMS** em DMSO

A natureza dessa complexação e o efeito que ela causa na estrutura da hélice ainda não estão bem determinados. Até o momento não foi encontrado na literatura um polímero que reportasse o mesmo efeito, sendo necessário realizar outros estudos para compreender melhor esse fenômeno.

Como o polímero possui um sítio básico (presença do grupo amina), foi testada também a resposta para ácidos. Para isso, foram utilizados três ácidos diferentes, sendo o primeiro deles o ácido benzoico (**50**) e os espectros de DC podem ser observados na figura 49.

Figura 49. Espectro de DC de Poli-**40** na presença do ácido **50**

Apesar da pequena diferença, é possível observar que o aumento da concentração do ácido ocasiona um aumento na intensidade do sinal, indicando que a interação com o ácido intensifica a helicidade do polímero. O mesmo teste foi feito com o Boc-DL-Valina ((**RS**)-**51**), aminoácido natural protegido que contém um centro assimétrico. Os espectros de DC são apresentados na figura 50.

Figura 50. Espectro de DC de Poli-**40** na presença de (**RS**)-**51**

Diferente do ocorrido com o ácido benzoico, foi observado um deslocamento da banda para a direita após a adição de 0,5 equivalente do ácido **(RS)-51**. Com base em trabalhos descritos em literatura^{19a,50}, esse efeito indica que a interação pode estar ocasionando um aumento do espaçamento da hélice, tornando-a mais alongada (Esquema 36), e o mesmo não é intensificado com o aumento da concentração.

Esquema 36. Alongamento da cadeia promovido pela interação com **(RS)-51**

Esse resultado foi comparado com efeito gerado quando o ácido enantiomericamente puro (Boc-*L*-Valina, **(S)-51**) foi empregado. Analisando-se os espectros, observa-se o mesmo efeito que o ácido racêmico, como mostrado na figura 51, porém com menor deslocamento da banda.

Figura 51. Espectro DC de Poli-40 na presença de **(RS)-51** e **(S)-51**

Como última análise, comparou-se o efeito causado pelo ácido **(S)-51** com o ácido Boc-*L*-Prolina (**42**), onde não foi observada nenhuma diferença significativa entre os compostos, como apresentado na figura 52.

Figura 52. Espectro de DC de Poli-**40** na presença de **(S)-51** e **42**

Com base nos dados obtidos, é possível afirmar que o polímero sintetizado apresenta conformação helicoidal e é capaz de responder a estímulos externos por interação ácido-base, enquanto que a interação com metal ainda não pôde ser comprovada, necessitando ser realizar mais estudos.

Conhecido algumas das propriedades do material preparado, a etapa subsequente foi a aplicação do polímero em reações de catálise assimétrica, cujos dados serão apresentados no item 3.3.3.

3.3.3. Aplicação do polímero em reações de catálise assimétrica

O polímero foi inicialmente aplicado como ligante em uma reação de A^3 catalisada por cobre⁵². A reação foi feita entre o fenilacetileno (**31**), isovaleraldeído (**52**) e dibenzilamina (**53**) na presença de brometo de cobre (I), ligante Poli-**40** e peneira molecular 4Å (PM 4Å) em tolueno.

⁵² Teste realizado em colaboração com mestranda Rafaela Costa Carmona e reportado em sua dissertação "Estratégias Assimétricas em Reações de Acoplamento A^3 , defendida na Universidade de São Paulo no ano de 2013.

Esse resultado mostra que a presença do polímero não influencia na performance da reação, o que pode ter sido causado pela não interação do mesmo com o átomo de cobre ou simplesmente por não ser um ligante adequado para essas reações, como já apontado pela análise de dicroísmo circular.

Dessa forma, decidiu-se aplicar o polímero em reações de organocatálise, onde o próprio polímero atuaria como catalisador, para assim analisar sua atividade. Para esses estudos, escolheu-se a reação de aldol, uma vez que já é descrito em literatura que catalisadores derivados de L-prolina levam ao produto desejado em bons excessos enantioméricos.⁵³

Inicialmente escolheu-se como modelo a reação entre cicloexanona (**55**) e *p*-nitrobenzaldeído (**56**), podendo dessa forma analisar tanto a enantio- quanto diastereosseletividade do catalisador.

A atividade do polímero Poli-**40** foi comparada com a do seu respectivo monômero, e os resultados estão mostrados na tabela 6.

⁵³ List, B.; Lerner, R. A.; Barbas III, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395.

Tabela 6. Reação de aldol com monômero e polímero

Entrada	Cat.	Rendimento (%)	<i>anti/syn</i> ¹	e.e. (%) ²
1	40	81	75/25	60/50
2	Poli-40	78	85/15	69/50

¹ Determinado por HPLC; ² Determinado por HPLC, e.e. *anti* / e.e. *syn*

O produto foi analisado por HPLC e o perfil cromatográfico pode ser observado na figura 53. A designação das bandas foi feita seguindo-se procedimentos já descritos em literatura para esses compostos⁵⁴, onde as duas primeiras bandas referem-se ao produto *syn* e os dois últimos ao produto *anti*.

⁵⁴ a) Xu, J.; Fu, X.; Wu, C.; Hu, X. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, 22, 840. b) Emer, E.; Galletti, P.; Giacomini, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3155.

Figura 53. Cromatograma do produto da reação com monômero

A atividade catalítica do polímero foi semelhante a do monômero, com rendimento próximo a 80% em ambos os casos, porém, Poli-**40** apresentou melhor diastereosseletividade, passando de 50% para 70%, e enantioseletividade do isômero *anti*, aumentando de 60% para 69%, o que indica que existe influência da estrutura polimérica na seletividade do produto formado.

Posteriormente, as condições reacionais foram otimizadas, onde foram variados a quantidade de catalisador e o uso de aditivo. Os resultados estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Otimização da reação de aldol

Entrada	Poli-20 (mol%)	Aditivo ¹	t (h)	Rend. (%)	<i>anti/syn</i> ²	e.e. (%) ³
1	5	-	72	60	80/20	53/40
2	10	-	72	78	85/15	69/50
3	10	AcOH	48	85	80/20	73/60
4	20	-	48	77	88/12	78/50
5	20	AcOH	24	78	75/25	91/53
6	30	-	24	75	82/18	92/43

¹ Quantidade estequiométrica em relação ao polímero

² Determinado por HPLC; ³ Determinado por HPLC, e.e. *anti* / e.e. *syn*

Foi observado que com o aumento da quantidade de catalisador, o tempo de reação diminui, passando de 72h usando 5 mol% para 24h com 30 mol%; o excesso enantiomérico do isômero *anti* também aumentou, passando de 53% para 92%.

Esse resultado sugere que a reação esteja ocorrendo por dois meios diferentes, sendo um catalisado pelo derivado da prolina e outro não, assim, com o aumento da quantidade de polímero utilizado, o mecanismo que ocorre por meio da prolina é favorecido, levando ao aumento do excesso enantiomérico.

Outro dado obtido foi que na presença de aditivo a reação ocorre mais rápida, diminuindo o tempo de reação em 24h, e leva ao aumento do excesso enantiomérico para os dois isômeros, aumentando de 78% para 91% no melhor dos exemplos. Dessa forma, tem-se que a melhor condição foi o uso de 20 mol% de catalisador com a adição de ácido acético (entrada 5). Com base nesses resultados, tem-se como próximo passo o estudo do efeito de solvente e o uso de outros aldeídos e cetonas para assim encontrar as melhores condições reacionais para o catalisador.

Antes de terminar os estudos com Poli-**40**, foi realizado um estágio de doutoramento de um ano no laboratório do Prof. Eiji Yashima, na Universidade de Nagoya, Japão. O Prof. Yashima é especialista em estruturas helicoidais e já fez grandes contribuições na área de química supramolecular trabalhando com derivados polifenilacetilênicos helicoidais.

Durante esse ano foi desenvolvido um projeto sob sua supervisão onde aprendeu-se muito sobre a química desses polímeros, inclusive cuidados especiais na preparação e manipulação desses materiais.

Após o retorno, repetiu-se a síntese do monômero **40** com os conhecimentos adquiridos e o novo polímero preparado foi obtido em 44% de rendimento, valor próximo ao material preparado anteriormente (rendimento foi de 41%).

Esquema 38. Repetição da polimerização do monômero **40**

Realizou-se o teste de solubilidade com o polímero Poli-**40'** onde foi utilizada a mesma série de solventes já empregada (acetona, MeCN, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, DMSO, Et_2O , hexano, MeOH e THF), porém o material não foi solúvel em nenhum deles. Outros solventes como benzeno, clorobenzeno (PhCl), dioxano, 1,2-dicloroetano (DCE) e trifluoroetanol (TFE) também foram testados, mas sem sucesso.

Esse resultado mostra que apesar de ter sido utilizado o mesmo procedimento, foram obtidos materiais com características distintas, com o polímero preparado posteriormente (Poli-**40'**) possuindo uma interação intramolecular mais forte que o primeiro polímero (Poli-**40**), e devido a isso apresenta solubilidade menor nos mesmos solventes. Essa diferença se deve no modo de preparação e isolamento do polímero, mostrando que esses compostos são sensíveis a fatores externos.

Deu-se continuidade aos testes de solubilidade de Poli-**40'** com o uso de misturas de solventes. Após diversas tentativas, encontrou-se que a solução adequada para dissolver o material é uma mistura de clorobenzeno (PhCl), diclorometano (CH_2Cl_2) e trifluoroetanol (TFE) na proporção de 3:2:1.

Dessa forma, utilizou-se essa mistura para realizar análise de DC do polímero preparado, a fim de verificar se o mesmo adotou a conformação helicoidal com preferência de uma das hélices; o resultado está apresentado na figura 54.

Figura 54. Espectro de DC de Poli-40'

Analisando-se o espectro, é possível observar um efeito Cotton próximo a 450 nm, que apesar de pequeno, indica que o polímero adotou a conformação desejada com orientação preferencial de hélice.

Poli-40' também foi aplicado na reação de aldol e sua atividade foi comparada com o respectivo monômero. O solvente utilizado foi o mesmo da análise de DC, e a reação foi feita com e sem a adição de ácido; os resultados estão sumarizados na tabela 8.

Tabela 8. Reação de aldol com monômero **40** e Poli-**40'**

Entrada	Cat.	55 (mol%)	TFA (mol%)	Rendimento (%)	<i>anti/syn</i> ¹	e.e. (%) ²
1	40	5	10	0	-	-
2	Poli- 40'	5	10	0	-	-
3	40	2	-	4	61/49	29/-3
4	Poli- 40'	2	-	7	52/48	26/0

¹ Determinado por HPLC; ² Determinado por HPLC, e.e. *anti* / e.e. *syn*

Nas reações onde foi feita a adição de ácido (Entradas 1 e 2), não foi observada a formação de produto. Uma possível razão é devido à baixa polaridade do solvente, que deve ter feito com que o catalisador ficasse na forma protonada e não promovesse a transformação desejada. Outro fator que pode ter prejudicado o desempenho da reação é que após a adição da cetona, houve a precipitação do polímero, diminuindo a quantidade do catalisador no meio reacional.

Repetiu-se a reação na ausência do ácido e diminuindo a quantidade de cetona a ser colocada (Entradas 3 e 4), porém mesmo assim ocorreu a precipitação parcial do polímero. O progresso da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD) e após sete dias não foi observado a conversão total do material de partida. Após esse tempo o produto foi isolado e purificado, sendo obtido em apenas 4% de rendimento para a catálise com o monômero e de 7% para o polímero. Esse resultado mostra que a mistura de solventes utilizada não é adequada para a reação de aldol, como já esperado uma vez que o mecanismo catalisado depende da formação do intermediário imínio **58**, formado preferencialmente em condições de catálise ácida e solventes com maior polaridade.

Figura 55. Intermediários formados durante a reação de aldol catalisada

A enantiosseletividade também foi baixa em ambas reações e não foi observado uma diferença significativa entre os catalisadores, indicando que não há influência da estrutura helicoidal.

Esses resultados mostraram que o polímero preparado não é adequado para aplicação em reações assimétricas, sendo necessário fazer modificações estruturais no monômero e/ou copolimerização com um diferente monômero que confira a esse material maior solubilidade em solventes orgânicos.

3.4. Preparação de polímeros helicoidais visando aplicação em organocatálise

No período de Fevereiro de 2013 à Janeiro de 2014, foi realizado um estágio de doutoramento no laboratório do Prof. Yashima (Nagoya University, Japão), onde foi desenvolvido um projeto relacionado a química de polímeros helicoidais. Aqui serão reportados os resultados obtidos durante esse ano de estudo.

3.4.1. Planejamento estrutural e síntese dos monômeros

Baseado nos trabalhos publicados por Yashima^{22,23}, foi proposto a preparação de um polímero que pudesse ser aplicado em catálise assimétrica. Contudo, a transformação assimétrica seria induzida apenas pela estrutura helicoidal, sem a participação direta de substituintes opticamente ativos.

Para isso, foi planejada a preparação de dois tipos de monômeros, um quiral e sem atividade catalítica (unidade quiral, **60**) e outro aquiral e com atividade catalítica (unidade aquiral, **61**) (Figura 56). A copolimerização desses dois compostos levaria a formação de um material no qual a unidade quiral seria responsável pela indução de uma conformação helicoidal com sentido de hélice preferencial e a unidade aquiral iria promover a transformação catalítica.

Figura 56. Estrutura geral dos monômeros a serem preparados

A estrutura dos monômeros foi baseada em imidazolidinonas, a mesma utilizada por Macmillan para preparar vários tipos de organocatalisadores⁵⁵ que foram aplicados com sucesso em diferentes reações assimétricas, como reações de Diels-Alder⁵⁵, alquilação de Friedel-Crafts⁵⁶ e adição de Michael⁵⁷.

É importante que as estruturas dos monômeros quiral e aquiral sejam similares para aumentar a interação da cadeia lateral do polímero, levando a uma orientação mais organizada e com a conformação helicoidal desejada.

A preparação dos monômeros foi feita de forma similar, com a etapa inicial sendo a reação entre um aminoácido protegido (**62**) e 4-((trimetilsilil)etinil)benzilamina (**63**). Após a remoção do grupo protetor Fmoc, o composto **65** foi reagido com diferentes cetonas para levar a formação da imidazolidinona **66**, que forma o composto **61** após a desproteção do acetileno. O composto **60** pode ser formado depois de mais uma etapa, a condensação com um ácido, removendo assim a atividade catalítica daquele sítio.

⁵⁵ Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4243.

⁵⁶ Pares, N. A.; D. W. C. MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4370.

⁵⁷ Fonseca, M. T. H.; List, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3958.

Esquema 39. Proposta sintética para preparação dos monômeros derivados da imidazolidinona

Inicialmente, decidiu-se preparar os monômeros derivados da L-fenilalanina, cuja estrutura é similar ao primeiro catalisador preparado por Macmillan, e glicina como sendo as unidades quirais e aquirais, respectivamente (Figura 57).

Figura 57. Monômeros a serem preparados inicialmente

A primeira etapa para síntese desses monômeros foi a preparação do 4-((trimetilsilil)etnil)benzilamina, feito através da reação de Sonogashira do trimetilsiliacetileno (**35**) e 4-iodobenzilamina (**68**). O produto desejado foi obtido em 81% de rendimento.

Esquema 40. Síntese do 4-((trimetilsilil)etnil)benzilamina

A benzilamina **63** foi condensada com o aminoácido protegido **62** na presença de EDC.HCl e HOBT, levando a formação do intermediário **64**. Para remover o grupo protetor, o composto foi reagido com dietilamina, gerando a amina **65** em 65% de rendimento (2 etapas) utilizando Fmoc-L-fenilalanina (**62A**) como material de partida e em 77% de rendimento (2 etapas) utilizando Fmoc-glicina (**62B**).

Esquema 41. Síntese dos intermediários **65A** e **65B**

Após isso, o intermediário **65** foi refluxado em metanol na presença de 2-propanona e ácido *p*-toluenosulfônico (PTSA) e em seguida o acetileno foi desprotegido com fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF), levando aos monômeros quiral e aquiral em 77% e 63% de rendimento, respectivamente.

Esquema 42. Síntese dos monômeros **61A** e **67**

Para preparar o monômero quiral **60A**, reagiu-se o composto **67** com cloreto de 4-octilbenzoila, que foi sintetizado *in situ* pela reação do ácido 4-octilbenzoico com cloreto de oxalila. O produto foi obtido em 86% de rendimento.

Esquema 43. Síntese do monômero **60A**

As estruturas dos monômeros quiral **60A** e aquiral **61A** foram confirmadas por RMN de ^1H e ^{13}C e os espectros estão apresentados nas figuras 58 a 61 com as atribuições dos sinais apresentados.

De posse dos monômeros desejados, deu-se início aos estudos de polimerização, os resultados serão apresentados no item a seguir.

Figura 58. Espectro de RMN de ¹H do composto **60A**

Figura 59. Espectro de RMN de ¹³C do composto **60A**

Figura 60. Espectro de RMN de ¹H do composto **60A**

Figura 61. Espectro de RMN de ¹³C do composto **61A**

3.4.2. Polimerização e copolimerização dos monômeros preparados

Preparou-se o homopolímero de todos os monômeros sintetizados e copolímeros do monômero quiral **60A** com o monômero aquiral **61A** em diferentes proporções. As condições utilizadas para todas as polimerizações foram bastante similares, usando 1 mol% de catalisador de ródio em THF na presença de trietilamina.

Esquema 44. Reação de polimerização dos monômeros preparados

Os materiais obtidos foram analisados por RMN de ^1H para confirmar suas estruturas e por cromatografia de exclusão (SEC, em inglês) para determinar a massa molecular, os resultados estão resumidos na tabela 9.

Tabela 9. Resultados da polimerização e copolimerização dos monômeros

Entrada	Monômero	Polímero	Prop. ^a	Rend. (%)	M_n^b	M_w/M_n^b
1	60A	Poli- 60A	-	75	$1,6 \times 10^5$	2,7
2 ^c	61A	Poli- 61A	-	77	$1,5 \times 10^5$	3,5
3	67	Poli- 67	-	79	$4,8 \times 10^5$	2,7
4	60A : 61A	Poli- 60A ₉₅ -CO- 61A ₅	95 : 5	68	$8,4 \times 10^4$	2,8
5	60A : 61A	Poli- 60A ₇₅ -CO- 61A ₂₅	75 : 25	67	$1,3 \times 10^5$	3,4
6	60A : 61A	Poli- 60A ₅₀ -CO- 61A ₅₀	50 : 50	87	$2,8 \times 10^5$	3,9
7	60A : 61A	Poli- 60A ₂₅ -CO- 61A ₇₅	25 : 75	77	$4,2 \times 10^5$	2,8

^a Proporção de unidades quiral:aquiral – Determinado por RMN de ^1H ; ^b Determinado por SEC usando poliestireno como padrão. ^c Para a análise de SEC, a amina livre foi convertida a amida com cloreto de decanoila.

A reação ocorreu bem em todos os casos e levou à formação de polímeros e copolímeros em bons rendimentos e com alta massa molecular, além disso, foi observado que aumentando a proporção de unidade aquiral, a massa molecular também aumenta, indicando que o monômero aquiral é polimerizado de forma mais rápida que o quiral. A obtenção de polímeros com alta massa molecular é importante para diminuir o efeito causado pelas terminações dos polímeros, que não adotam uma conformação helicoidal persistente.

A análise por RMN de ^1H mostrou a presença de um sinal próximo a 6 ppm para todos os polímeros, o que indica a presença de uma estrutura *cis*-enriquecida, necessária para a formação da conformação helicoidal. Na figura 62 está mostrado o espectro de ^1H para Poli-**67** e Poli-**60A**; Poli-**61A** não pôde ser analisado devido a sua baixa solubilidade em todos os solventes disponíveis em laboratório.

Figura 62. Espectros de RMN de ^1H de Poli-**67** (vermelho) e Poli-**60A** (azul) em CDCl_3 a 50°C

A proporção de unidades quirais e aquirais nos copolímeros foi determinada por RMN de ^1H . Para isso, o hidrogênio H_A do estireno foi comparado com dois diferentes hidrogênios do espectro, como mostrado na figura 63. Os resultados mostraram que a proporção de unidades quiral/aquiral são as mesmas que as concentrações colocadas inicialmente, sendo de 95:5 (vermelho), 75:25 (amarelo), 50:50 (azul) e 25:75 (roxo) para os polímeros Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅, Poli-**60A**₇₅-co-**61A**₂₅, Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ e Poli-**60A**₂₅-co-**61A**₇₅, respectivamente.

Figura 63. Espectro de RMN de ^1H de Poli-**60A**-co-**61A** com diferentes proporções em CDCl_3 a 50°C

Os polímeros foram analisados também por espectroscopia Raman; os espectros gerados foram todos similares e aqui será representado apenas um deles. No espectro (Figura 64) podem ser observadas bandas características de carbono com dupla ligação em *cis*, o que está de acordo com as análises de RMN, indicando que os polímeros adotaram a conformação helicoidal.

Figura 64. Espectro Raman do composto Poli-67

3.4.3. Estudos de DC e UV dos polímeros preparados

Os polímeros foram analisados por espectroscopia de dicroísmo circular para verificar se adotaram uma orientação preferencial de hélice. Foram analisados também a dependência da temperatura e o efeito de solvente para alguns deles; os resultados estão apresentados a seguir.

Figura 65. Espectros de DC e UV do monômero 67 e polímero Poli-67

Na figura 65 estão apresentados os espectros de DC e UV do monômero **67** e do polímero Poli-**67**. A presença da banda em 450 nm no espectro de UV pode ser atribuída à absorção da cadeia polifenilacetilênica, e a presença do efeito Cotton nessa região no espectro de DC de Poli-**67** indica que o mesmo adotou uma conformação helicoidal com preferência de hélice. Não foi feita a análise das outras regiões que apresentaram o efeito Cotton devido à dificuldade de sua atribuição, ocasionada pela sobreposição da absorção de diferentes grupos.

Figura 66. Espectros de DC de Poli-**67** em diferentes temperaturas

O mesmo polímero foi analisado em diferentes temperaturas e os espectros gerados estão apresentados na figura 66. É possível observar que o sinal decresce conforme o aumento da temperatura e o mesmo é restaurado após resfriar para 25 °C; essa propriedade é comum aos polímeros helicoidais dinâmicos, cuja conformação é desfeita em altas temperaturas e restaurada após o resfriamento.

Figura 67. Espectros de DC e UV para Poli-**67** em diferentes solventes

Foi estudada também a influência do solvente na conformação helicoidal de Poli-**67**, os resultados estão apresentados na figura 67. A análise por DC mostrou um efeito Cotton mais intenso para solventes apolares como benzeno e tolueno, sugerindo que o polímero adota uma conformação helicoidal mais ordenada nesse meio. Além disso, foi observado que na mistura de metanol/água com um equivalente de ácido trifluoroacético (TFA) o sinal do efeito Cotton é invertido, indicando que o polímero possui uma orientação de hélice oposta dos outros solventes nessa mistura e isso ocorre provavelmente devido ao efeito estérico dos grupos amina protonados.

Os outros polímeros também foram analisados por DC e todos eles mostraram um efeito Cotton próximo de 450 nm, indicando que adotaram uma conformação helicoidal com preferência de hélice. Após isso, foi investigada a dependência de temperatura e os resultados estão apresentados a seguir.

Figura 68. Espectros de DC e UV de Poli-60A em diferentes temperaturas

Figura 69. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas

Na figura 68 estão apresentados os espectros de DC e UV do polímero Poli-60A em diferentes temperaturas, e na figura 69 estão plotados os valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ dos máximos de absorção de cada efeito Cotton. No primeiro efeito Cotton, foi observado que a intensidade do sinal decresce conforme o aumento ou diminuição da temperatura, possuindo um sinal mais intenso a 25 °C; esse resultado sugere que em temperaturas mais baixas o sentido de hélice pode inverter. O segundo e terceiro efeito Cotton apresentam um sinal mais intenso a 0 °C, contudo, nessas regiões ocorre sobreposição de diferentes absorções, o que torna a análise mais complicada.

Figura 70. Espectros de DC e UV de Poli-60A₉₅-co-61A₅ em diferentes temperaturas

Figura 71. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas

A mesma análise foi feita para Poly-60A₉₅-co-61A₅ e os resultados estão apresentados nas figuras 70 e 71. A intensidade do sinal do primeiro efeito Cotton mostrou apenas uma pequena variação, indicando que o efeito da temperatura é baixo, enquanto que para o segundo e terceiro efeito Cotton a intensidade diminuiu em maiores temperaturas, o que é uma propriedade comum dos polímeros helicoidais dinâmicos.

Figura 72. Espectros de DC e UV de Poli-60A₇₅-co-61A₂₅ em diferentes temperaturas

Figura 73. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas

Análises para Poli-60A₇₅-co-61A₂₅ (Figuras 72 e 73) mostraram um padrão comum para polímeros helicoidais dinâmicos em todos efeitos Cotton, com a intensidade diminuindo conforme o aumento da temperatura. O mesmo resultado foi obtido para Poli-60A₅₀-co-61A₅₀ (Figuras 74 e 75) e Poli-60A₂₅-co-61A₇₅ (Figuras 76 e 77).

Figura 74. Espectros de DC e UV de Poli-60A₅₀-co-61A₅₀ em diferentes temperaturas

Figura 75. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas

Figura 76. Espectros de DC e UV de Poli-60A₂₅-co-61A₇₅ em diferentes temperaturas

Figura 77. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton em diferentes temperaturas

Posteriormente, foi feito um estudo para verificar se a unidade quiral seria capaz de amplificar a quiralidade da cadeia polimérica quando presente em pequenas quantidades. Para isso, os espectros de DC dos polímeros foram comparados entre si e os resultados estão apresentados na figura 78 e 79.

Figura 78. Espectros de DC e UV do homopolímero e copolímeros a 25 °C

Figura 79. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton

A análise a 25 °C mostrou que as unidades quirais exercem uma pequena amplificação de quiralidade na cadeia polimérica, com o copolímero contendo 50% de unidades quirais apresentando 57% da intensidade do homopolímero quiral e 85% de intensidade para o copolímero contendo 75% de unidades quirais.

O segundo e terceiro efeito Cotton mostraram um padrão que é difícil de ser analisado; isso ocorreu provavelmente devido à diferença nas estruturas dos polímeros, uma vez que a proporção de unidades quirais e aquirais são diferentes. Essa informação pode ser confirmada analisando o espectro de UV, onde o padrão é diferente para cada um e indica que os polímeros possuem estruturas diferentes.

A mesma análise foi feita a 0 °C e -10 °C e os resultados estão apresentados nas figuras 80 a 83.

Figura 80. Espectros de DC e UV do homopolímero e copolímeros a 0 °C

Figura 81. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton

A análise a 0 °C mostrou um resultado diferente que a 25 °C, com a intensidade do copolímero contendo 75% de unidades quirais maior que do homopolímero quiral. Como mencionado anteriormente, as estruturas dos polímeros são diferentes, o que torna difícil afirmar que o copolímero adotou uma orientação helicoidal mais intensa que o homopolímero, porém, esse resultado mostra que esse copolímero possui uma conformação bem definida e que pode estar ocorrendo efeito de amplificação. A análise a -10 °C foi similar a 0 °C, com o sinal de maior intensidade para o copolímero contendo 75% de unidades quirais.

Figura 82. Espectros de DC e UV do homopolímero e copolímeros a -10 °C

Figura 83. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no máximo de absorção para a) primeiro efeito Cotton, b) segundo efeito Cotton e c) terceiro efeito Cotton

3.4.4. Aplicação dos polímeros em reação assimétrica catalisada

Após os estudos de DC, os polímeros foram aplicados em reação de Diels-Alder assimétrica. As condições experimentais utilizadas foram baseadas no trabalho de Macmillan⁵⁵, usando como reagente o ciclopentadieno (**68**) e *E*-cinamaldeído (**69**) em uma mistura de metanol/água 95:5 v/v como solvente. Foi adicionado também um equivalente de ácido trifluoroacético (em relação ao catalisador), necessário para catalisar a formação do intermediário imínio entre o polímero e o aldeído. Os testes iniciais foram feitos com os monômeros **67**, **61A** e seus respectivos homopolímeros. Os resultados estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Reações de Diels-Alder com os monômeros e homopolímeros

Entrada	Catalisador	Rendimento (%) ^a	Exo : Endo ^b	e.e. (%) ^c
1	67	79	57 : 43	88/89
2	Poli- 67	78	55 : 45	80/80
3	61A	63	60 : 40	0/0
4	Poli- 61A	38	58 : 42	0/0
5	-	1	25 : 75	0/0

^a Determinado por RMN de ¹H usando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno

^b Determinado por RMN de ¹H; ^c Determinado por CG-FID, e.e. *Exo* / e.e. *Endo*

Os rendimentos foram determinados por RMN de ^1H do produto bruto utilizando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno e os excessos enantioméricos foram determinados por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização por chama (GC-FID, em inglês) usando condições descritas em literatura.⁵⁸

Nas figuras 84 e 85 estão apresentados os cromatogramas dos produtos obtidos com os catalisadores **67** e Poli-**67** com as atribuições de cada banda.

Figura 84. Cromatograma do produto obtido usando o monômero **67**

⁵⁸ Lemay, M.; Ogilvie W. W. *Org Lett.* **2005**, 7, 4141.

Figura 85. Cromatograma do produto obtido usando o polímero Poli-**67**

As atividades catalíticas do monômero **67** (Entrada 1) e Poli-**67** (Entrada 2) foram bastante semelhantes, com ambos levando a formação do produto desejado em 80% de rendimento, contudo, a enantiosseletividade do polímero foi ligeiramente menor, diminuindo de 88% para 80%, o que significa que a estrutura helicoidal pode estar exercendo um efeito negativo nessas condições. Outro dado possível de ser observado é que a conformação do polímero não influencia na diastereosseletividade. Apesar da enantiosseletividade ser menor, o resultado para o polímero foi bom e pode ser testado para outras reações para investigar sua atividade catalítica.

A atividade catalítica do polímero aquiral (Entrada 4) foi menor que o respectivo monômero (Entrada 3); isso pode ter ocorrido devido à menor solubilidade do polímero nas condições utilizadas, porém, esse resultado mostra que a unidade aquiral pode promover transformações catalíticas, como planejado inicialmente. Foi realizada também a reação na ausência do catalisador (Entrada 5) como controle e o resultado mostrou que a presença do catalisador é importante para o progresso da reação.

Após isso, iniciou-se os estudos de catálise com os copolímeros, sendo primeiro testado o Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ para analisar a influência da temperatura na reação. As condições foram similares às utilizadas na reação anterior e os resultados estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Influência da temperatura na reação de Diels-Alder

Entrada	Temp. (°C)	Rend. (%) ^a	Exo : Endo ^b	e.e. (%) ^c
1	25	38	57 : 43	-3/-2
2	0	11	58 : 42	-7/-5
3	-40	1	55 : 45	-7/-5

^a Determinado por RMN de ¹H usando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno

^b Determinado por RMN de ¹H; ^c Determinado por CG-FID, e.e. Exo / e.e. Endo

A atividade catalítica do copolímero a 25 °C (Entrada 1) foi menor que o homopolímero, diminuindo de 79% para 38% de rendimento, como esperado uma vez que o mesmo possui metade de sítios catalíticos (unidade aquiral). Em todos os exemplos o produto foi obtido mesmo que em baixos rendimentos, o que indica que a unidade aquiral catalisou a formação do produto com sucesso, além disso, o enantiômero formado em excesso foi o oposto do formado com o polímero quiral, indicando que o sentido da hélice de Poli-**67** e Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ possa ser diferente. O cromatograma do produto obtido a 25 °C está apresentado na figura 86.

Figura 86. Cromatograma do produto obtido usando o polímero Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ a 25 °C

Foi observado um pequeno aumento no e.e. em menores temperaturas, passando de 3% a 25 °C (Entrada 1) para 7% a 0 °C (Entrada 2), mas a atividade catalítica diminuiu, de 38% para 11%. Em temperaturas menores, a -40 °C (Entrada 3), o e.e. foi o mesmo que à 0 °C e o produto foi obtido em apenas 1% de rendimento. Com base nisso, decidiu-se realizar às próximas reações a 0 °C. É importante mencionar que apesar do baixo e.e. para essas reações, esses resultados mostraram que uma estrutura helicoidal pode promover uma transformação assimétrica mesmo na ausência de unidades catalíticas quirais.

Os outros polímeros foram aplicados na mesma reação e em condições semelhantes às usadas para Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ e os resultados estão apresentados na tabela 12. Para uma melhor comparação da atividade catalítica dos polímeros, a quantidade de catalisador e TFA foram fixados em 2,5 mol% baseado no número de unidades quirais de cada polímero.

Tabela 12. Reação de Diels-Alder assimétrica com copolímeros

Entrada	Catalisador	Rend. (%) ^a	Exo : Endo ^b	e.e. (%) ^c
1 ^d	Poly- 60A ₉₅ -co- 61A ₅	0	-	-
2 ^e	Poly- 60A ₉₅ -co- 61A ₅	21	60 : 40	17/15
3	Poly- 60A ₇₅ -co- 61A ₂₅	10	58 : 42	4/5
4	Poly- 60A ₅₀ -co- 61A ₅₀	11	58 : 42	-7/-5
5	Poly- 60A ₂₅ -co- 61A ₇₅	5	57 : 43	-4/-5
6	Poly- 60A	0	-	-

^a Determinado por RMN de ¹H usando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno; ^b Determinado por RMN de ¹H; ^c Determinado por CG-FID, e.e. *Exo* / e.e. *Endo*; ^d Concentração do catalisador foi 5x menor que as demais reações; ^e Foi usado 30 eq. de dieno; em 4 dias de reação

O primeiro teste para Poly-**60A**₉₅-co-**61A**₅ (Entrada 1) foi feito em condições mais diluídas para diminuir a quantidade de material a ser usado. A reação foi heterogênea e não foi observado a formação de produto. No segundo teste (Entrada 2), o volume de MeOH/H₂O foi diminuído para aumentar a concentração do catalisador e o dieno foi usado em grande excesso, levando a formação de uma solução homogênea. Após quatro dias de reação o produto foi formado em 21% de rendimento com 17% de e.e. para o isômero *exo* e 15% de e.e. para isômero *endo*. Além disso, o excesso enantiomérico foi oposto ao dado quando Poly-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ foi usado.

A reação com Poli-**60A**₇₅-co-**61A**₂₅ (Entrada 3) levou a uma solução heterogênea e formou em excesso o mesmo isômero de Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅ mas com e.e. menor, enquanto o resultado para Poli-**60A**₂₅-co-**61A**₇₅ (Entrada 5) foi semelhante à Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ mas com e.e. menor para o produto *exo*.

Os resultados sugerem que a orientação da hélice pode ser diferente para Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅, Poli-**60A**₇₅-co-**61A**₂₅ e Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀, Poli-**60A**₅₀-co-**61A**₅₀ nessas condições reacionais, e a quantidade de unidades quirais influencia no excesso enantiomérico.

Poli-**60A** foi aplicado como controle e o resultado (Entrada 6) mostrou que a unidade quiral não possui nenhuma atividade catalítica, o que significa que as unidades aquirais promoveram a transformação enantiosseletiva com sucesso.

Para confirmar essa informação, o copolímero que levou ao produto em maior enantiosseletividade, Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅, foi triturado com um pistilo em um almofariz. Esse procedimento muda a configuração da dupla ligação de *cis* para *trans*, o que leva a perda da estrutura helicoidal. Esse efeito foi confirmado por DC e o resultado é mostrado na figura 87.

Figura 87. Espectros de DC e UV de Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅ antes e depois de triturar

A ausência do efeito Cotton próximo à 450 nm no espectro de DC após a trituração indica que o polímero perdeu a conformação helicoidal. O polímero triturado foi analisado também por espectroscopia Raman, e os resultados mostraram a presença de bandas que podem ser atribuídas à ligação C=C em *trans*, indicando um polímero *trans*-enriquecido.

Figura 88. Espectro Raman de Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅ antes e depois de triturar

O polímero foi usado em reação de Diels-Alder e sua atividade comparada com o polímero helicoidal; os resultados estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13. Reação de Diels-Alder assimétrica com Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅ antes e depois de triturar

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> 68 30 equiv. </div> <div style="margin: 0 10px;">+</div> <div style="text-align: center;"> 69 </div> <div style="margin-left: 20px;"> <p>Poli-60A₉₅-co-61A₅ 2,5 mol%</p> <p>TFA 2,5 mol%</p> <p>MeOH/H₂O 95:5 v/v</p> <p>0°C, 4d</p> </div> <div style="margin-left: 20px;"> Exo 70 </div> <div style="margin: 0 10px;">+</div> <div style="text-align: center;"> Endo 71 </div> </div>				
Entrada	Polímero	Rend. (%) ^a	Exo : Endo ^b	e.e. (%) ^c
1	Antes de triturar	21	60 : 40	17/15
2	Após triturar	20	60 : 40	1/2

^a Determinado por RMN de ¹H usando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno;

^b Determinado por RMN de ¹H; ^c Determinado por CG-FID, e.e. Exo / e.e. Endo

O e.e. do produto formado com o polímero triturado diminuiu de 17% para 1%, sugerindo que a enantiosseletividade advém da estrutura helicoidal, como proposto no início.

Com base nos resultados obtidos, mostrou-se que os copolímeros preparados apresentaram as propriedades desejadas, com a unidade quiral induzindo uma das orientações preferencialmente e não apresentando atividade catalítica, e a unidade aquiral promovendo a transformação catalítica com enantiosseletividade provinda do ambiente quiral da hélice. Foi dada continuidade aos estudos visando aumentar a enantiosseletividade do copolímero nessas reações, tendo como próxima etapa a alteração da estrutura dos monômeros.

3.4.5. Modificação estrutural da unidade aquiral

O próximo passo dos estudos foi a modificação da estrutura dos monômeros para analisar a influência dos substituintes na estrutura helicoidal e na reação assimétrica. Para isso, foi proposta a modificação primeiro da cadeia lateral da unidade aquiral, substituindo o dimetil por um grupo mais volumoso, como dibenzil, ou substituir a glicina por dimetil glicina como material de partida. As novas unidades aquirais a serem preparadas estão apresentadas na figura 89.

Figura 89. Monômeros aquirais a serem preparados

Os monômeros **61B** e **61C** foram preparados do intermediário **65B** reagindo-o com uma cetona apropriada sob refluxo na presença de dietilamina e peneira molecular 3Å (PM3Å). Depois disso, o grupo trimetilsilil foi removido com TBAF, levando à formação do produto desejado em 32% e 25% de rendimento, respectivamente. Os compostos foram analisados por RMN de ^1H e ^{13}C e os espectros encontram-se nas figuras 90 a 93.

Esquema 45. Síntese dos monômeros **61B** e **61C**

Figura 90. Espectro de RMN de ^1H do composto **61B**

Figura 91. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **61B**

Figura 92. Espectro de RMN de ^1H do composto **61C**

Figura 93. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **61C**

O monômero **61D** foi preparado seguindo o mesmo procedimento utilizado para **61A**, alterando o material de partida de Fmoc-glicina para Fmoc-dimetilglicina (**62C**). O produto desejado foi obtido em 58% de rendimento (4 etapas) e foi analisado por RMN de ^1H e ^{13}C , os espectros se encontram nas figuras 94 e 95.

Esquema 46. Síntese do monômero **61D**

Figura 94. Espectro de RMN de ¹H do composto **61D**

Figura 95. Espectro de RMN de ¹³C do composto **61D**

Os novos monômeros aquirais foram polimerizados com o monômero quiral **60A** usando o mesmo procedimento descrito anteriormente e os resultados estão apresentados na tabela 14.

A polimerização ocorreu bem e levou à formação do produto em bons rendimentos e com altas massas moleculares. Análises por espectroscopia Raman geraram espectros semelhantes aos polímeros anteriores, com a presença de uma configuração *cis*-enriquecida e indicando que o polímero adotou a conformação helicoidal.

Esses materiais foram analisados por RMN de ^1H para confirmar suas estruturas, os espectros estão apresentados na figura 96. A proporção de unidades quirais e aquirais foi determinada comparando-se o próton do estireno com outros dois sinais, com exceção do Poly-**60A**₉₅-co-**60C**₅ devido a sobreposição de sinais.

Tabela 14. Resultados de copolimerização do monômero quiral **60A** com os monômeros aquirais **61B**, **61C** e **61D**

Entrada	Monômero	Polímero	Prop. ^a	Rend. (%)	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	M_w/M_n ^b
1	60A : 61B	Poli- 60A ₉₅ -co- 61B ₅	95:5	66	7,3	2,5
2	60A : 61C	Poli- 60A ₉₅ -co- 61C ₅	95:5	66	7,5	2,6
3	60A : 61D	Poli- 60A ₉₅ -co- 61D ₅	95:5	67	7,1	2,5

^a Proporção de unidades quiral:aquiral – Determinado por RMN de ^1H ;

^b Determinado por SEC usando poliestireno como padrão.

Figura 96. Espectros de RMN de ^1H dos copolímeros em CDCl_3 à 50°C

Depois disso, os polímeros foram analisados por DC para verificar se os mesmos adotaram uma conformação helicoidal com preferência de sentido de hélice, os espectros encontram-se nas figuras 97 a 99.

Figura 97. Espectros de DC e UV de Poli-**60A₉₅**-co-**61B₅** em diferentes temperaturas

Figura 98. Espectros de DC e UV de Poli-**60A₉₅**-co-**61C₅** em diferentes temperaturas

Figura 99. Espectros de DC e UV de Poli-**60A**₉₅-co-**61D**₅ em diferentes temperaturas

Os espectros para todos os polímeros foram bem similares e apresentaram um efeito Cotton próximo à 450 nm, indicando que os mesmos adotaram uma conformação helicoidal com preferência de um dos sentidos de hélice e a análise de dependência da temperatura confirmou a propriedade dinâmica deles. Os espectros dos copolímeros foram comparados e os resultados estão apresentados na figura 100.

Figura 100. Espectros de DC e UV dos copolímeros a 0 °C

Os espectros de DC apresentaram uma pequena diferença entre eles, com a intensidade do sinal aumentando de acordo com o aumento do tamanho da unidade aquiral, indicando que o substituinte pode influenciar na estrutura helicoidal. Esses polímeros foram aplicados na reação de Diels-Alder nas mesmas condições que usadas para Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅ e os resultados se encontram na tabela 15.

Tabela 15. Reação de Diels-Alder assimétrica usando copolímeros de diferentes unidades aquirais

Entrada	Catalisador	Rend. (%) ^a	Exo : Endo ^b	e.e. (%) ^c
1	Poli- 60A ₉₅ -co- 61A ₅	21	60:40	17/15
2	Poli- 60A ₉₅ -co- 61B ₅	50	52:48	-12/-14
3	Poli- 60A ₉₅ -co- 61C ₅	9	73:27	-23/-3
4	Poli- 60A ₉₅ -co- 61D ₅	5	50:50	-4/-1

^a Determinado por RMN de ¹H usando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno

^b Determinado por RMN de ¹H; ^c Determinado por CG-FID, e.e *Exo* / e.e *Endo*

A atividade catalítica dos polímeros diminuiu conforme o aumento do tamanho da unidade aquiral, sendo o rendimento para Poli-**60A**₉₅-co-**61D**₅ (Entrada 4) de apenas 5%, além disso, foi observado que a proporção de produto *exo:endo* e e.e. foram baixos, indicando que a diferença entre os grupos substituintes é importante para a diastereo- e enantioseletividade.

O melhor resultado foi obtido para a unidade aquiral contendo dois grupos benzilas (Entrada 3), que apresentou melhor diastereosseletividade e maior enantioseletividade para o isômero *exo*. Vale destacar que a enantioseletividade foi diferente de Poli-**60A**₉₅-co-**61A**₅ e os outros polímeros, indicando que a conformação da unidade aquiral pode ser diferente para cada estrutura helicoidal. Baseado nesses dados, o monômero **61C** foi escolhido para estudos posteriores, tendo como próxima etapa a modificação da unidade quiral.

3.4.6. Modificação estrutural da unidade quiral

Foram preparadas duas novas unidades quirais a partir do monômero **67** substituindo o 4-octilbenzoil por um grupo de maior efeito estérico e por outro menor, como mostrado na figura 101.

Figura 101. Monômeros quirais a serem preparados

O monômero quiral **60B** foi preparado a partir do composto **67** usando o mesmo procedimento descrito para o monômero **60A**. O produto foi obtido em 93% de rendimento como um sólido branco e os espectros de RMN de ¹H e ¹³C estão apresentados nas figuras 102 e 103, respectivamente.

Esquema 47. Síntese do monômero quiral **60B**

Figura 102. Espectro de RMN de ^1H do composto **60B**

Figura 103. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **60B**

O monômero **60C** também foi preparado do composto **67**, reagindo-o com cloreto de decanoila na presença de trietilamina e 4-(*N,N*-dimetilamino)piridina (DMAP), levando ao produto desejado em 43% de rendimento. O composto foi analisado por RMN de ^1H e ^{13}C estão apresentados nas figuras 104 e 105, respectivamente.

Esquema 48. Síntese do monômero quiral **60C**

Figura 104. Espectro de RMN de ^1H do composto **60C**

Figura 105. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **60C**

Os novos monômeros quirais preparados foram copolimerizados com o monômero aquiral **61C** usando as mesmas condições anteriores e os resultados estão sumarizados na tabela 16.

Tabela 16. Resultados da copolimerização do monômero aquiral **61C** com **60B** e **60C**

Entrada	Monômero	Polímero	Prop. ^a	Rend. (%)	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	M_w/M_n ^b
1	60B : 61C	Poli- 60B ₉₅ -co- 61C ₅	95:5	89	26,5	2,5
2	60C : 61C	Poli- 60C ₉₅ -co- 61C ₅	95:5	86	27,3	3,2

^a Proporção de unidades quiral:aquiral – Determinado por RMN de ^1H ;

^b Determinado por SEC usando poliestireno como padrão.

Os polímeros desejados foram obtidos em excelentes rendimentos e com alta massa molecular. A análise por espectroscopia Raman indicou a presença de uma configuração *cis*-enriquecida, com o padrão do espectro similar a dos materiais preparados anteriormente. Esses polímeros foram analisados por RMN de ^1H para confirmar suas estruturas, para isso, o próton do estireno foi comparado com outros dois diferentes sinais, como mostrado na figura 106.

Figura 106. Espectros de RMN ^1H dos copolímeros em CDCl_3 a 50°C

Depois disso, os polímeros foram analisados por DC para verificar se estes assumiram uma conformação helicoidal com preferência de um dos sentidos da hélice, os espectros estão mostrados nas figuras 107 e 108. A presença do efeito Cotton próximo à 450 nm no espectro de DC de Poli-**60C**₉₅-co-**61C**₅ (Figura 108) indica que o mesmo adotou a conformação desejada, contudo, no espectro de Poli-**60B**₉₅-co-**61C**₅ (Figura 107) essa banda não foi observada, sugerindo que esse polímero possui uma estrutura randômica. Uma possível razão é que o substituinte é muito volumoso, o que torna difícil adquirir uma orientação preferencial.

Figura 107. Espectros de DC e UV de Poli-60B₉₅-co-61C₅ em diferentes temperaturas

Figura 108. Espectros de DC e UV de Poli-60C₉₅-co-61C₅ em diferentes temperaturas

Após isso, foram comparados os espectros de DC e UV dos copolímeros com diferentes grupos quirais. Os padrões dos sinais de Poli-**60A**₉₅-co-**61C**₅ e Poli-**60C**₉₅-co-**61C**₅ foram bastante similares entre si mas diferentes de Poli-**60B**₉₅-co-**61C**₅. Esse resultado mostra que o tamanho do grupo protetor tem grande influência na estrutura helicoidal.

Figura 109. Espectros de DC e UV dos copolímeros a 0 °C

Esses polímeros foram aplicados na reação de Diels-Alder nas mesmas condições utilizadas para Poli-**60A**₉₅-co-**61C**₅ e os resultados estão mostrados na tabela 17.

Tabela 17. Reação de Diels-Alder assimétrica usando copolímeros de diferentes unidades quirais

Entrada	Catalisador	Rend. (%) ^a	Exo : Endo ^b	ee (%) ^c
1	Poli- 60A ₉₅ -co- 61C ₅	9	73:27	-23/-3
2	Poli- 60B ₉₅ -co- 61C ₅	11	76:24	-4/1
3	Poli- 60C ₉₅ -co- 61C ₅	14	78:22	-32/12

^a Determinado por RMN de ¹H usando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno

^b Determinado por RMN de ¹H; ^c Determinado por CG-FID, e.e. Exo / e.e. Endo

As atividades catalíticas dos polímeros foram bastante similares, o que era esperado uma vez que a unidade aquiral é igual para todos eles, e foi observada apenas uma pequena diferença para a diastereosseletividade, com o melhor resultado para Poli-**60C**₉₅-co-**61C**₅ (Entrada 3).

A reação com Poli-**60B**₉₅-co-**61C**₅ (Entrada 2) levou ao produto com baixo e.e.; esse resultado condiz com a ausência de preferência de uma das hélices na estrutura helicoidal, como apontado nas análises de DC, indicando que a conformação do polímero é importante. O melhor resultado foi obtido para Poli-**60C**₉₅-co-**61C**₅ (Entrada 3), com o e.e. do isômero *exo* aumentando de 23% para 32% e.e. e do isômero *endo* de 3% para 12% e.e., além disso, foi observado que a enantiosseletividade para o isômero *endo* foi diferente de Poli-**60A**₉₅-co-**61C**₅.

Com base nos resultados obtidos até o momento, o copolímero preparado com os monômeros **60C** e **61C** apresentou o melhor resultado, e a última etapa do trabalho foi preparar polímeros com esses dois compostos em proporções diferentes.

3.4.7. Copolimerização dos monômeros 60C e 61C em diferentes proporções

O monômero quiral **60C** e o monômero aquiral **61C** foram copolimerizados em cinco diferentes proporções, os resultados estão sumarizados na tabela 18.

Tabela 18. Polimerização e copolimerização dos monômeros em diferentes proporções

Entrada	Monômero	Polímero	Prop. ^a	Rend. (%)	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	M_w/M_n ^b
1	60C	Poli- 60C	-	59	4,3	2,6
2	60C : 61C	Poli- 60C ₈₀ -co- 61C ₂₀	80:20	71	7,6	3,6
3	60C : 61C	Poli- 60C ₆₀ -co- 61C ₄₀	60:40	68	13,5	3,3
4	60C : 61C	Poli- 60C ₄₀ -co- 61C ₆₀	40:60	79	19,8	3,2
5	60C : 61C	Poli- 60C ₂₀ -co- 61C ₈₀	20:80	98	30,3	3,1

^a Proporção de unidades quiral:aquiral – Determinado por RMN de ¹H;

^b Determinado por SEC usando poliestireno como padrão.

Todos os polímeros foram obtidos com sucesso e em bons rendimentos. Foi observado que o peso molecular aumenta de acordo com o aumento da proporção de unidades aquirais, o que sugere que essa unidade polimeriza com maior facilidade que o monômero quiral. A proporção das unidades quirais e aquirais foi determinada por RMN de ¹H, para isso, foram comparadas duas regiões diferentes do espectro, como mostrado na figura 110, onde foi detectado que é a mesma concentração utilizada inicialmente para a polimerização.

Figura 110. Espectro de ^1H de Poli-60C e Poli-60C-co-61C em CDCl_3 a 50°C

Depois disso, os polímeros foram analisados por DC e foi observado um efeito Cotton próximo à 450 nm em todos eles, indicando que eles adotaram uma conformação helicoidal com preferência de uma das orientações da hélice, além disso, a análise da dependência da temperatura confirmou a propriedade dinâmica desses materiais. Os espectros de DC estão apresentados nas figuras 110 a 114.

Figura 111. Espectros de DC e UV de Poli-60C em diferentes temperaturas

Figura 112. Espectros de DC e UV de Poli-60C₈₀-co-61C₂₀ em diferentes temperaturas

Figura 113. Espectros de DC e UV de Poli-60C₆₀-co-61C₄₀ em diferentes temperaturas

Figura 114. Espectros de DC e UV de Poli-60C₄₀-co-61C₆₀ em diferentes temperaturas

Figura 115. Espectros de DC e UV de Poli-**60C**₂₀-co-**61C**₈₀ em diferentes temperaturas

A fim de verificar se ocorre um efeito de amplificação, comparou-se os espectros de DC e os valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ do primeiro efeito Cotton, os resultados estão apresentados nas figuras 116 e 117, respectivamente.

Figura 116. Espectros de DC e UV de Poli-**60C**-co-**61C** com diferentes proporções de unidades quiral/aquiral a 25 °C

Figura 117. Valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ para Poli-**60C**-co-**61C** com diferentes proporções de unidades quiral/aquiral a 25 °C no primeiro efeito Cotton

Analisando os valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ no primeiro efeito Cotton, foi observado que esses valores para os copolímeros foram bem próximos e maiores que do homopolímero. Uma vez que as estruturas dos polímeros são diferentes, confirmado pelo espectro de UV na figura 116, não é possível afirmar que as estruturas helicoidais dos copolímeros são mais bem definidas que do homopolímero, contudo, esses resultados indicam que pode estar ocorrendo um efeito de amplificação.

Depois da caracterização desses polímeros, eles foram aplicados em reação de Diels-Alder assimétrica usando condições semelhantes ao anterior porém com aumento na quantidade de catalisador e ciclopentadieno, como tentativa de aumentar o rendimento da reação. Os resultados estão apresentados na tabela 19.

Tabela 19. Reação de Diels-Alder assimétrica com copolímeros Poli-**60C**-co-**61C**

Entrada	Catalisador	Rend. (%) ^a	Exo : Endo ^b	e.e. (%) ^c
1 ^d	Poli- 60C ₉₅ -co- 61C ₅	14	78:22	-32/12
2	Poli- 60C ₉₅ -co- 61C ₅	7	77:23	-38/23
3	Poli- 60C ₈₀ -co- 61C ₂₀	22	81:19	-13/8
4	Poli- 60C ₆₀ -co- 61C ₄₀	24	79:21	-12/5
5	Poli- 60C ₄₀ -co- 61C ₆₀	21	79:21	-14/-4
6	Poli- 60C ₂₀ -co- 61C ₈₀	18	76:24	-14/-10

^a Determinado por RMN de ¹H usando 1,1,2,2-tetracloretoetano como padrão interno

^b Determinado por RMN de ¹H; ^c Determinado por CG-FID, e.e. *Exo* / e.e. *Endo*

^d Foi utilizado 2,5 mol% de catalisador e TFA mais 30 eq. de **68**

A reação usando Poli-**60C**₉₅-co-**61C**₅ em 10 mol% (Entrada 2) ficou bastante viscosa após a adição de dieno, o que acabou diminuindo a atividade catalítica, de 14% para 7% de rendimento, mas aumentou o e.e. para ambos isômeros. As atividades catalíticas para os outros copolímeros foram bastante similares e observou-se apenas uma pequena variação na diastereosselctividade. Comparou-se a relação do valor da e.e. com a proporção de unidades quirais e os resultados podem ser observados na figura 118.

Figura 118. Excesso enantiosseletivo para os produtos de Diels-Alder usando Poli-**60C**-co-**61C** com diferentes proporções de unidades quiral/aquiral

Todas as reações levaram a formação do produto com excesso enantiomérico, o que mostra que a unidade aquiral promoveu a transformação assimétrica com sucesso. Foi observado que o e.e. do isômero *exo* foi maior para o polímero com maior quantidade de unidades quirais mas o excesso se manteve para as outras proporções. Um resultado interessante foi obtido para o produto *endo* no qual ocorreu uma inversão do e.e. quando quantidades maiores de unidades aquirais estão presentes.

Não foi observada uma relação do e.e. com os valores de $\Delta\epsilon/\epsilon$ dos polímeros (Figuras 116 e 118), provavelmente devido à diferença do solvente usado para as análises de DC e para a reação, tornando difícil determinar o efeito da proporção de unidades quiral/aquiral na transformação enantiosseletiva. Não foi possível fazer ambas as análises nas mesmas condições devido à insolubilidade dos polímeros em um solvente comum e são necessários mais estudos, como solubilidade do polímero e condições reacionais, para entender melhor a influência dos polímeros nessa reação.

Com base nos estudos realizados até o momento, encontrou-se como melhor resultado a reação com o polímero Poli-**60C**₉₅-co-**61C**₅ que levou a formação do isômero *exo* com 38% excesso enantiomérico. Apesar do baixo rendimento e e.e., esses dados mostram que é possível promover transformações enantiosseletivas utilizando catalisadores aquirais envolvidos em um ambiente quiral, que no caso é a estrutura helicoidal.

4. Conclusões

Os estudos mostraram que a funcionalização de nanopartículas de ouro com diteluretos contendo diversos grupos funcionais ocorre com sucesso e não oferece dificuldades aparentes, indicando que a aplicação de polímeros nesse processo é viável. Analisando-se essas nanopartículas por ICP, foi encontrado que essa funcionalização leva a formação de materiais que possuem em torno de 7 moléculas contendo telúrio por nm² de superfície de ouro.

Foi observado também uma diferença na funcionalização de nanopartículas de ouro e prata, onde na segunda ocorre a oxidação dos átomos de telúrio na superfície do metal. Estudos teóricos indicaram que a ligação Au-Te é mais forte que Ag-Te, podendo ser essa a razão dos processos ocorrerem por caminhos diferentes. Como a funcionalização de NPs de Ag ainda não são muito bem compreendidas, decidiu-se dar continuidade nos estudos apenas com as NPs de Au.

Em relação a tolerância do catalisador de ródio; a presença de compostos de telúrio, os testes realizados mostraram que a sua presença em solução na forma do ditelureto inibe a atividade do catalisador, contudo, após funcionalizado na nanopartícula esse problema é suprimido, o que indica que a espécie de Te responsável pelo envenenamento do catalisador é do tipo Te-Te. Outra informação retirada nesses estudos foi que a polimerização na presença de nanopartícula não impede a formação da hélice e leva a cadeias poliméricas mais curtas. Com base nesses resultados, seguiu-se com o projeto baseando-se a nova proposta dada, tendo como primeira etapa a funcionalização das nanopartículas com os diteluretos preparados para somente depois efetuar a polimerização, fazendo-se com que o polímero cresça sobre a nanopartícula.

O polímero derivado da prolina (Poli-40) apresentou baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que dificulta a sua aplicação como organocatalisador, contudo, estudos preliminares mostraram que o mesmo assume uma conformação helicoidal com preferência de uma das orientações de hélice e sua estrutura é capaz de responder a interações com ácidos e também promover transformações assimétricas (estudos realizados com o primeiro polímero que apresentou maior solubilidade).

Para um estudo mais aprofundado, é necessário modificar a estrutura do polímero de forma que aumente a sua solubilidade, que pode ser feito através da modificação do respectivo monômero pela inserção de grupos *n*-alquílicos de cadeias longas ou a copolimerização com um monômero que tenha alta solubilidade.

Após encontrar a estrutura adequada, restaria a última etapa de copolimerização do monômero contendo o grupo de reconhecimento com o monômero ancorado na nanopartícula, que apesar de apresentar grandes desafios como de controle de crescimento do polímero e de sua caracterização, levaria a formação de materiais até então não reportados em literatura e que apresentam grande potencial de aplicação.

Em relação aos os estudos realizados no Japão, os resultados mostraram que assim como proposto, uma unidade aquiral é capaz de promover transformações assimétricas quando presente em uma estrutura helicoidal quiral. Apesar do excesso enantiomérico obtido não ter sido alto (38% para um dos isômeros), esse resultado é bastante promissor por se tratar de um assunto até então não explorado. Como mostrado, a estrutura da hélice e o excesso enantiomérico estão relacionados, dessa forma, através de modificações nas estruturas dos monômeros é possível atingir melhores resultados. Também é possível testar esses polímeros em outras reações, de forma a expandir a aplicação desses materiais.

5. Materiais e métodos

5.1. Parte experimental - Laboratório do Prof. Alcindo

5.1.1. Generalidades

Os reagentes utilizados foram obtidos de fornecedores especializados, sendo utilizados sem purificação prévia, salvo menção em contrário. O tetraidrofurano (THF) foi destilado de Na⁰ sob nitrogênio. Diclorometano foi destilado de hidreto de cálcio sob nitrogênio e armazenado sob peneira molecular. Metanol foi destilado de Mg(CH₃O)₂ sob nitrogênio. As reações foram acompanhadas através de cromatografia em camada delgada utilizando-se cromatofolhas de alumínio recobertas com sílica-gel HG254 da Merck, com revelação na vanilina seguida de carbonização.

Para os produtos purificados utilizando cromatografia em coluna, o material usado foi uma coluna de vidro, gel de sílica 60 (230-400 mesh – MERCK) e, como eluente, um solvente ou mistura de solventes adequados pré-destillados.

A remoção do solvente foi feita utilizando um evaporador rotatório Büchi R-210 e uma linha de vácuo equipada com uma bomba de alto-vácuo Edwards modelo RV3.

Os espectros de RMN de ¹H, ¹³C e de ¹²⁵Te foram obtidos a 200 MHz, 50 MHz e 63,2 MHz, respectivamente, em espectrômetros de RMN Bruker Avance 3 200 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação a um padrão escolhido conforme o solvente, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = simpleto, d = duplete, dd = duplo duplete, t = tripleto, q = quarteto, quint = quinteto, m = multiplete, sl = simpleto largo), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

Os espectros Raman e SERS foram adquiridos no Renishaw Raman InVia equipado com um detector CCD e acoplado com um microscópio Leica (BTH2).

Os cálculos químicos quânticos foram realizados com ajuda do programa GAUSSIAN 03 (Gaussian Inc, Wallingford, CT, USA) para as moléculas de difenil dicalcogenetos livres e foi utilizado átomo de Au e Ag para uma simulação aproximada da molécula ligada à superfície

do metal⁵⁹. As geometrias no estado fundamental foram otimizadas empregando DFT com híbrido funcional B3LYP (gradiente de correlação corrigida de Becke em conjunto com correlação funcional de três parâmetros de Lee-Yang-Parr)⁶⁰. Os cálculos das moléculas ligadas aos átomos de Au e Ag foram feitos usando *gen keyword*, onde os átomos (C, H, S e Se) foram calculados com conjunto de bases 6-311++G(d,p) e átomos de Au, Ag e Te com conjunto de bases LANL2DZ. As análises de frequência vibracional foram feitas e nenhuma frequência imaginária foi encontrada, indicando que as geometrias otimizadas estavam em um mínimo da superfície de potencial de energia.

As análises de cromatografia gasosa foram feitas em equipamentos Shimadzu® GC2014, utilizando detector por ionização de chama (FID, em inglês), nitrogênio como gás de arraste e colunas DB-5-HT, com as dimensões 30 m X 0,25 mm X 0,25 µm.

As análises feitas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC, em inglês) foram realizadas utilizando cromatógrafos Shimadzu® modelos LC-10AD equipado com um detector UV-Vis SPD-10AV e LC-30AD equipado com um detector UV-Vis SPD-M20A, ambos operando no comprimento de onda de 254 nm. As colunas utilizadas nestas análises foram Daicel Chiralpak® AD-H com um fluxo de 1,0 mL.min⁻¹ e fase móvel de hexanos com 1% de isopropanol.

Os espectros de DC foram obtidos em um equipamento JASCO® J-815.

5.1.2. Procedimento geral para síntese de diteluretos alquílicos

Adicionou-se lentamente solução de trietilboroidreto de lítio (2,40 mL, 1 mol.L⁻¹ em THF) a uma suspensão de telúrio elementar (Te⁰, 0,306 g, 2,40 mmol) em tetrahidrofurano seco (10,0 mL) contidos em um balão de duas bocas acoplado a um condensador de refluxo e sob atmosfera inerte, sob intensa agitação a temperatura ambiente. Esperou-se encerrar a evolução de gás e levou-se a mistura ao refluxo, assim permanecendo por 30 min.

⁵⁹ a) Costa, J. C.S.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C.; Corio, P. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4184. b) Ando, R. A.; Pieczonka, N. P. W.; Santos, P. S.; Aroca, R. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7505. c) Costa, J. C. S.; Ando, R.; A.; Santana, A. C.; Rossi, L. M.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A.; Corio, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *37*, 946.

⁶⁰ a) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frish, M. J. *Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623. b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

Após esse tempo, deixou-se a mistura resfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se uma solução contendo o eletrófilo (2,00 mmol em 5,0 mL de THF). A reação foi deixada sob agitação por 12h e ao seu final foi colocada solução saturada de cloreto de amônio (2,5 mL). Adicionou-se acetato de etila (5 mL) ao balão e transferiu-se todo o seu conteúdo para um funil de separação. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa foi extraída com acetato de etila (2 x 5 mL). Juntou-se as fases orgânicas e secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e a solução resultante foi concentrada em um evaporador rotatório. O resíduo foi então purificado por cromatografia em coluna utilizando sílica gel e uma mistura de hexano/acetato de etila (1:1).

2,2'-ditelanodiildietanol (20a): Óleo Vermelho. Rendimento: 43%. **RMN de ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 5,00 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 3,60 (dt, $J = 6,0, 8,0$ Hz, 4H), 3,17 (dd, $J = 7,0$ Hz, 8,0 Hz, 4H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 64,2, 9,0.

CAS: 137149-78-1

4,4'-ditelanodiilbis(butan-1-ol) (20b): Óleo Vermelho. Rendimento: 44%. **RMN de ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 4,41 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 3,39 (q, $J = 7,0$ Hz, 4H), 3,04 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H), 1,70 (quint, $J = 7,0$ Hz, 4H), 1,46 (quint, $J = 7,0$ Hz, 4H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 60,5, 34,7, 30,2, 4,7.

CAS: 189247-82-3

9,9'-ditelanodiilbis(nonan-1-ol) (20c): Sólido vermelho. Rendimento: 62%. **RMN de ^1H** (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 3,64 (q, $J = 6,4$ Hz, 4H), 3,10 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 1,82-1,48 (m, 8H), 1,44-1,20 (m, 20H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 63,2, 33,7, 32,9, 31,6, 29,6, 29,5, 28,9, 25,9, 4,7. **RMN de ^{125}Te** (63,2 MHz, CDCl_3): 111,5.

5.1.3. Preparação do ácido (S)-2-benzamido-3-fenilpropanóico (28)

Adicionou-se trietilamina (1,01 g, 10,00 mmol) a uma solução de fenilalanina (1,65 g, 10,00 mmol) em diclorometano seco (30,0 mL) e baixou-se a temperatura do meio reacional para 0 °C. Cloroformiato de etila (1,09g, 10,00 mmol) foi adicionado lentamente e deixou-se a mistura sob agitação por 30 min. Uma nova porção de trietilamina (1,21 g, 12,00 mmol) foi adicionado após 30 min de agitação. Deixou-se a temperatura do meio reacional subir até a temperatura ambiente e manteve-se sob agitação por 2,5h. Decorrido o tempo, a mistura foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com diclorometano (2 x 3,0 mL) e água destilada (1 x 3,0 mL), sendo deixado secar ao ar. O produto foi usado sem necessidade de purificação. Sólido branco. Rendimento: 41%.

RMN de ^1H (200 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 8,74 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,79 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,52-7,39 (m, 3H), 7,35-7,16 (m, 5H), 4,61 (ddd, J = 4,6 Hz, 8,4 Hz, 13,6 Hz, 1H), 3,12 (ddd, J = 4,6 Hz, 10,6 Hz, 13,6 Hz, 2H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 173,7, 166,8, 138,7, 134,4, 131,8, 129,5, 128,7, 128,6, 127,8, 126,8, 54,7, 36,7.

CAS: 2566-22-5

5.1.4. Procedimento geral para reação de condensação com cloreto de mesila

O ácido precursor (17,00 mmol) foi dissolvido em diclorometano (30,0 mL) e resfriou-se a solução a 0 °C. Adicionou-se, lentamente, metilimidazol (3,49 g, 42,50 mmol) deixou-se a mistura sob agitação por 10 min. Após esse tempo, diminuiu-se a temperatura do banho a -5 °C e gota a gota, adicionou-se cloreto de mesila (1,95 g, 17,00 mmol), mantendo a agitação por mais 20 min. Retirou-se o banho e deixou-se a reação sob agitação por mais 2h à temperatura ambiente. Água destilada (5,0 mL) foi adicionada e extraiu-se a reação com diclorometano (3 x 5,0 mL). Juntou-se as fases orgânicas e secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se a mistura e concentrou-se em um evaporador rotatório. O resíduo foi então purificado por cromatografia em coluna utilizando sílica gel e como eluente, hexano/acetato de etila (3:1).

(2S,2'S)-bis(2-((fenoxicarbonil)amino)-3-fenilpropanoato) de ditelanodiilbis(etano-4,1-diil) (23a): Óleo vermelho. Rendimento: 80%. **RMN de ^1H** (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,41-7,19 (m, 16H), 7,17-7,08 (m, 4H), 5,33 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H), 5,07 (s, 4H), 4,64 (q, $J = 8,2$ Hz, 2H), 4,34 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H), 3,20 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H), 3,10 (dd, $J = 3,8$ Hz; 8,2 Hz, 4H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 171,1, 155,6, 136,1, 135,6, 129,2, 128,6, 128,4, 128,1, 128,0, 127,1, 68,2, 66,9, 54,8, 38,1, 0,7. **RMN de ^{125}Te** (63,2 MHz, CDCl_3): 92,8.

(2S,2'S)-bis(4-metil-2-((fenoxicarbonil)amino)pentanoato) de ditelanodiilbis(etano-4,1-diil) (23b): Óleo vermelho. Rendimento: 84%. **RMN de ^1H** (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,34 (s, 10H), 5,30-5,14 (m, 4H), 5,11 (s, 2H), 4,45-4,29 (m, 2H), 3,29 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H), 1,78-1,48 (m, 6H), 1,00-0,90 (m, 12H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0,9; 21,8; 22,9; 24,8; 41,7; 52,6; 67,1; 68,0; 128,2(2); 128,6; 136,3; 156,0; 172,8.

(2S,2'S)-bis(2-benzamido-3-fenilpropanoato) de ditelanodiilbis(butano-4,1-diil) (29): Óleo vermelho. Rendimento: 53%. **RMN de ^1H** (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,78-7,66 (m, 4H), 7,55-7,36 (m, 6H), 7,34-7,24 (m, 6H), 7,21-7,09 (m, 4H), 6,66 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 5,07 (dd, $J = 6$ Hz, 8 Hz; 2H), 4,25-4,06 (m, 4H), 3,24 (d, $J = 6$ Hz, 4H), 3,05 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H), 1,82-1,64 (m, 8H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 171,7, 166,9, 135,9, 133,9, 131,8, 129,4, 128,7, 127,3, 127,1, 64,8, 53,6, 38,1, 30,2, 30,0, 2,9. **RMN de ^{125}Te** (63,2 MHz, CDCl_3): 112,3.

Dibenzoato de ditelanodiilbis(butano-4,1-diil) (30): Óleo vermelho. Rendimento: 73%. **RMN de ^1H** (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,10-8,06 (m, 4H), 7,63-7,40 (m, 6H), 4,38 (t, $J = 6,0$ Hz, 4H), 3,17 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H), 2,00-1,77 (m, 8H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 165,9, 132,2, 129,6, 128,8, 128,0, 127,6, 63,3, 29,8, 29,5, 2,4.

Bis(4-etinilbenzoato) de ditelanodiilbis(butano-4,1-diil) (46b): Óleo vermelho. Rendimento: 33%. **RMN de ^1H** (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,90 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 7,45 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 4,25 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 3,17 (s, 2H), 3,03 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H), 1,87-1,68 (m, 8H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 165,6, 132,0, 130,1, 129,3, 126,6, 82,7, 80,1, 64,1, 30,3, 30,1, 2,95.

Bis(4-etinilbenzoato) de ditelanodiilbis(nonano-9,1-diil) (46c): Sólido vermelho. Rendimento: 54%. **RMN de ^1H** (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,99 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 7,55 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 4,31 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H), 3,23 (s, 2H), 3,09 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 1,86-1,65 (m, 8H), 1,54-1,19 (m, 20H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 166,1, 132,2, 130,6, 130,6, 129,5, 126,7, 82,9, 80,1, 65,5, 33,7, 31,6, 29,5, 29,5, 28,9, 28,8, 26,1, 4,6. **RMN de ^{125}Te** (63,2 MHz, CDCl_3): 112,3.

5.1.5. Preparação do 1,2-bis(4-etinilfenil)ditelureto (49)

Adicionou-se bromoetano (0,054 g, 0,50 mmol) à uma suspensão de Mg^0 (0,321 g, 13,2 mmol) em THF seco (5,0 mL) sob atmosfera inerte de nitrogênio e deixou-se sob agitação durante 30 min e colocou-se em seguida solução de 4-(trimetilsilil)iodobenzeno (3,60 g, 12,0 mmol) em THF (15,0 mL) e levou a mistura ao refluxo, assim permanecendo por 16h. Após esse tempo, a solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente e adicionou-se telúrio elementar (1,68 g, 13,2 mmol), levando a suspensão novamente ao refluxo e deixando por 5h.

Resfriou-se novamente a solução à temperatura ambiente e deixou-se o frasco reacional aberto ao ar por 1h sob forte agitação. Adicionou-se solução saturada de cloreto de amônio (10 mL) e extraiu-se o produto com acetato de etila (3 x 20 mL). A fase orgânica foi juntada e seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna (sílica gel, hexano), sendo obtido em 23% de rendimento (0,822 g, 1,37 mmol).

Separou-se uma parte do sólido formado (0,620 g, 1,03 mmol) e redissolveu-o em uma mistura de THF (4,8 mL) e metanol (4,8 mL), sendo colocado em seguida adicionou-se (2,77 g, 20,0 mmol). A mistura foi deixada sob agitação por 2h e transferiu-a para um franco contendo solução saturada de cloreto de amônio (10,0 mL). O produto foi extraído com acetato de etila (3 x 20,0 mL) e a fase orgânica foi juntada, seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna (sílica gel, hexano/diclorometano 10:1 v/v), sendo obtido em 45% de rendimento (0,215 g, 0,47 mmol) como sólido amarelo.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,73 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 7,28 (d, $J = 8,0$ Hz), 3,09 (s, 2H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 137,5, 132,8, 122,1, 108,9, 83,0, 78,6. **RMN de ^{125}Te** (63,2 MHz, CDCl_3): 430,6.

5.1.6. Preparação do 4-iodobenzoato de metila (37)

Adicionou-se lentamente cloreto de tionila (1,43 g, 12,0 mmol) a uma solução contendo o ácido 4-iodobenzóico (2,48 g, 10,00 mmol) em metanol seco (100,0 mL) à -5°C , sob agitação intensa por 30 min. A mistura foi aquecida ao refluxo por 5h. O solvente foi removido em evaporador rotatório e o resíduo foi dissolvido em diclorometano (10,0 mL). A solução orgânica foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio (2 x 5,0 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada no rotaevaporador rotatório. O produto foi utilizado na próxima etapa sem purificação. Sólido branco. Rendimento: 97%

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,95 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,78 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 3,95 (s, 3H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 166,7, 137,8, 129,6, 100,8, 52,4.

CAS: 619-44-3

5.1.7. Preparação do ácido 4-etinilbenzoico (24)

Trimetilsililacetileno (0,74 g, 7,50 mmol) foi adicionado a um balão contendo o 4-iodobenzoato de metila (1,31 g, 5,00 mmol), cloreto de bis(trifenilfosfina)paládio (II) (0,014 g, 0,020 mmol), trifenilfosfina (0,021 g, 0,080 mmol) e iodeto de cobre (I) (0,023g, 0,12 mmol) em trietilamina (17,0 mL). A mistura foi mantida sob agitação por 15h. A mistura foi diluída pela adição de diclorometano (10,0 mL) e filtrada em Celite®.

O solvente foi removido em um evaporador rotatório. O resíduo foi dissolvido em etanol (3,3 mL) e à solução resultante foi adicionada solução de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} (5,0 mL) (à 0°C). A solução foi mantida por 2h a esta temperatura e então por 12h à 25°C . A mistura foi lavada com éter etílico (5,0 mL), e então a solução foi acidificada até pH 2 com solução de ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} e o sólido formado foi particionado em éter etílico (3 x 5,0 mL). A fase orgânica foi então seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada em um evaporador rotatório. O sólido formado foi usado nas etapas seguintes sem necessidade de purificação. Sólido amarelo. Rendimento: 73%

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,99 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,56 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 3,72 (s, 1H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 167,5, 131,6, 129,4, 127,0, 82,2, 80,2.

CAS: 10602-00-3

5.1.8. Preparação de nanopartículas de ouro

Uma solução aquosa de ácido cloroáurico (HAuCl_4) (100,0 g, 0,01% em água) foi aquecida ao refluxo. Uma solução aquosa de citrato de sódio (1,0 g, 1% em água) foi adicionada a primeira solução e o aquecimento foi mantido. A solução ficou com uma coloração azul e depois passou para vermelho, mantendo-se a ebulição por mais 5 min após essa mudança. A solução foi deixada resfriar a temperatura ambiente e posteriormente armazenada sob refrigeração até o seu uso.

5.1.9. Funcionalização das nanopartículas de ouro

Centrifugou-se a solução contendo a nanopartícula de ouro (15,0 mL, $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), e ressuspendeu-a em etanol absoluto deoxigenado (2,0 mL). Adicionou-se a solução contendo o dicalcogeneto (0,5 mL, $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em etanol absoluto) e deixou-se a mistura sob agitação por 4h. A suspensão foi centrifugada, o precipitado lavado com etanol absoluto (1,0 mL) e as nanopartículas geradas foram armazenadas.

5.1.10. Preparação de nanopartículas de prata

Aqueceu-se uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) (100,0 g, 0,01% em água) até o refluxo e adicionou-se solução de citrato de sódio (2,0 g, 1% em água). A solução ficou com uma coloração amarela e após 1h em ebulição passou para coloração marrom. A solução foi deixada resfriar a temperatura ambiente e posteriormente armazenada sob refrigeração até o seu uso.

5.1.11. Funcionalização das nanopartículas de prata

Centrifugou-se a solução contendo as nanopartículas de prata (15,0 mL, $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), e ressuspendeu-a em etanol absoluto deoxigenado (2,0 mL). Adicionou-se a solução contendo o dicalcogeneto (0,5 mL, 1,0M em etanol absoluto) e deixou-se a mistura sob agitação por 4h. A suspensão foi centrifugada, o precipitado lavado com etanol absoluto (1,0 mL) e as nanopartículas geradas foram armazenadas.

5.1.12. Síntese do (S)-2-(4-etinilbenzamida)-2-fenilacetato de metila (33)

A um balão de 100 mL de capacidade previamente seco contendo ácido 4-etinilbenzóico (**13**) (0,730 g; 5,00 mmol), EDC.HCl (1,150 g; 6,00 mmol) e HOBt (0,811 g; 6,00 mmol) dissolvido em CH₂Cl₂ (40 mL), foi adicionada L-fenilglicina metil éster (0,991 g; 6,00 mmol). A mistura foi deixada sob agitação e o progresso da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD). Após o seu término, lavou-se a mistura reacional com ácido clorídrico (HCl) (5,0 mL; 1 mol.L⁻¹), água (5,0 mL) e solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio (5,0 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada em evaporador rotatório. O resíduo gerado foi purificado por cromatografia em coluna utilizando sílica gel e uma mistura de hexano/acetato de etila (4:1). Sólido branco. Rendimento: 82%.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,67 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,42 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,18-7,38 (m, 6H), 5,66 (d, *J* = 7,0 Hz, 1H), 3,67 (s, 3H), 3,13 (s, 1H). **RMN de ¹³C** (50 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 171,4, 165,8, 133,4, 132,2, 129,0, 128,6, 127,3, 125,6, 82,7, 79,8, 56,8, 52,9.

CAS: 265137-28-8

5.1.13. Preparação da 4-((trimetilsilil)etnil)anilina (45)

Trimetilsililacetileno (0,740 g, 7,50 mmol) foi adicionado a um balão contendo a 4-iodoanilina (1,310 g, 5,00 mmol), cloreto de bis(trifenilfosfina)paládio (II) (0,014 g, 0,020 mmol), trifenilfosfina (0,021 g, 0,080 mmol) e iodeto de cobre (I) (0,023g, 0,12 mmol) dissolvidos em uma mistura de tetraidrofurano (THF) (8,5 mL) e diisopropilamina (*i*Pr₂NH) (8,5 mL). A mistura foi mantida sob agitação por 15h. Depois desse tempo a mistura foi filtranda e a solução foi concentrada em um evaporador rotatório. O resíduo gerado foi dissolvido em CH₂Cl₂ (10,0 mL) e lavado com solução saturada de cloreto de amônio (2 x 2,0 mL). A fase orgânica foi seca, filtrada e concentrada em um evaporador rotatório.

O sólido gerado foi purificado por cromatografia em coluna utilizando sílica gel e uma mistura de hexano/acetato de etila (3:1). Sólido marrom escuro. Rendimento: 98%.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,22 (s, 9H); 7,27 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,57 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 3,80 (sl, 2H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 146,8, 133,3, 112,3, 106,0, 91,3, 0,1.

CAS: 75867-39-9

5.1.14. Preparação da 4-etinilanilina (41)

Dissolveu-se o composto **45** (0,940 g; 5,00 mmol) em uma mistura de THF (12,0 mL) e CH_3OH (12,0 mL) e adicionou-se carbonato de potássio (6,910 g; 50,0 mmol), deixando a mistura sob agitação por 2h. O meio reacional foi transferido para um frasco de Erlenmeyer contendo solução de cloreto de amônio (30,0 mL; sol. sat.) e extraiu-se o composto com acetato de etila (3 x 20,0 mL). As fases orgânicas foram juntadas e secas com sulfato de magnésio, filtrou-se o sólido e concentrou-se a solução em evaporador rotatório. O resíduo gerado foi purificado por cromatografia em coluna utilizando sílica gel e uma mistura de hexano/acetato de etila (3:1). Sólido marrom claro. Rendimento: 63%.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,29 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,59 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 3,82 (sl, 2H), 2,96 (s, 1H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 147,0, 133,4, 114,5, 111,3, 84,4, 74,9.

CAS: 14235-81-5

5.1.15. Preparação da (S)-2-((4-etinilfenil)carbamoil)pirrolidina-1-carboxilato de *tert*-butila (**43**)

A um balão de 100 mL de capacidade previamente seco contendo Boc-*L*-Prolina (1,292 g; 6,00 mmol), EDC.HCl (1,150 g; 6,00 mmol) e HOBt (0,811 g; 6,00 mmol) dissolvido em CH₂Cl₂ (40 mL), foi adicionado 4-etinilanilina (0,586 g; 5,00 mmol). A mistura foi deixada sob agitação e o progresso da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD). Após o seu término, lavou-se a mistura reacional com solução de ácido clorídrico (HCl) (5,0 mL; 1 mol.L⁻¹), água (5,0 mL) e solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio (5,0 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada no evaporador rotatório. O resíduo gerado foi purificado por cromatografia em coluna utilizando sílica gel e uma mistura de diclorometano/acetato de etila (9:1). Sólido branco. Rendimento: 87%.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 9,72 (sl, 1H), 7,48 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,40 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 4,58-4,34 (m, 1H), 3,64-3,24 (m, 2H), 3,03 (s, 1H), 2,66-2,34 (m, 1H), 2,13-1,83 (m, 3H), 1,49 (s, 9H). **RMN de ¹³C** (50 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 170,0, 138,9, 132,8, 127,0, 119,1, 117,1, 83,4, 81,0, 60,5, 47,2, 28,3, 27,1, 24,5. **EM (ESI⁺)**: calculada para C₁₈H₂₂N₂O₃ [M + Na]: 337,3686; encontrada: 337,1524.

5.1.16. Preparação da (S)-*N*-(4-etinilfenil)pirrolidina-2-carboxamida (**40**)

O composto **43** (0,629 g, 2,00 mmol) foi dissolvido em CH₂Cl₂ (15,0 mL) seguido da adição de ácido trifluoroacético (15 mL) à 0 °C. A mistura foi deixada sob agitação por 3h e então concentrada. O resíduo foi dissolvido em CH₂Cl₂ (5,0 mL) e a solução lavada com solução de hidróxido de sódio (2 x 2,0 mL; 1 mol.L⁻¹). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada no evaporador rotatório. O composto foi utilizado sem purificação posterior. Sólido amarelo. Rendimento: 60%.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 9,88 (sl, 1H), 7,62 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,48 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 3,89 (dd, $J = 5,2$ Hz, 9,2 Hz, 1H), 3,18-2,95 (m, 3H), 2,35-1,98 (m, 3H), 1,79 (quint, $J = 6,6$ Hz, 2H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 173,6, 138,3, 132,9, 118,8, 117,1, 83,5, 76,5, 61,0, 47,3, 30,7, 26,3. **EM (ESI $^+$)**: calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M} + \text{H}$]: 215,2710; encontrada: 215,1182.

5.1.17. Procedimento geral para polimerização

Um frasco reacional do tipo *Schlenk* foi secado por ciclos de vácuo e purga com gás nitrogênio anidro (3x), com aquecimento por soprador térmico. Posteriormente foi realizada a adição do monômero (0,50 mmol) seguido de um ciclo de vácuo e purga com N_2 anidro (sem aquecimento). Adicionou-se THF (0,8 mL) e o catalisador de ródio $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (2,3 mg, 0,0050 mmol dissolvido em 0,2 mL de THF). A mistura reacional foi deixada sob agitação e aquecimento (30 °C) por 5 horas. Ao final do período, diluiu-se o meio reacional com CH_2Cl_2 (1,0 mL) e transferiu-o para um tubo de centrifuga de 50 mL. O polímero foi precipitado com adição de metanol (40,0 mL) e a mistura foi centrifugada, retirando-se o sobrenadante ao final. O processo foi repetido adicionando-se novamente metanol (40,0 mL) e posteriormente hexano (40,0 mL). O sólido obtido foi seco em bomba de alto.

5.1.18. Procedimento geral para preparação da amostra para análise de dicroísmo circular e estudo por estímulo externo.

O polímero a ser analisado foi dissolvido em um solvente adequado de forma que a concentração final fosse de 0,05 mg/mL, enquanto que os compostos utilizados para testar a resposta do polímero foram dissolvidos no mesmo solvente gerando uma solução de 10 mg/mL.

Inicialmente foi feita a medida da solução do polímero puro e a ela foi feita sucessivas adições da solução do composto a ser testada a interação, de forma que a concentração final do composto em relação ao polímero fosse de 0,1 eq., 0,5 eq., 1,0 eq. e 2,0 eq. a cada medição.

5.1.19. Procedimento geral para reação de aldol

O catalisador foi adicionado à solução de 4-nitrobenzaldeído (0,151 g, 1,00 mmol) em cicloexanona (0,948 g, 9,66 mmol) e deixado sob agitação até o consumo total do aldeído. Após isso, foi adicionado 1mL de solução saturada de cloreto de amônio e o produto foi extraído com acetato de etila (2 x 5 mL), a fase orgânica foi juntada, seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna (hexano/acetato de etila na proporção de 2:1 v/v).

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): Mistura diastereoisomérica: 8,21 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz), 7,50 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz), 5,50 e 5,49 (d, 1H, $J = 2,6$), 3,24 (d, 1H, $J = 3,2$ Hz), 2,67 e 2,61 (ddd, 1H, $J = 6,0, 2,0, 0,8$ Hz), 2,56-2,31 (m, 2H), 2,21-2,04 (m, 1H), 1,92-1,40 (m, 5H). **RMN de ^{13}C** (50 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 214,1, 149,1, 146,9, 126,6, 123,4, 70,0, 56,7, 42,6, 27,8, 25,8, 24,7.

5.2. Parte experimental - Laboratório do Prof. Yashima

5.2.1. Generalidades

Os materiais de partida foram obtidos da Aldrich, Wako Pure Chemical Industries ou Tokyo Kasei e foram utilizados conforme recebido, sendo exceção a trietilamina (TEA) e tetrahidrofurano (THF). TEA foi seco de hidreto de cálcio em pó e destilado para um frasco contendo hidróxido de potássio, sendo armazenado sob gás nitrogênio. THF foi seco e deoxigenado passando-o por uma coluna de purificação (Glass Contour Solvent System, Niko Hansen, Osaka, Japan) e destilado de hidreto de lítio-alumínio antes de ser usado.

O ponto de fusão foi medido em um aparelho de ponto de fusão Yanako (Yanako, Kyoto, Japão) e não estava calibrado. Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos a 500 MHz e 125 MHz, respectivamente, em espectrômetros de RMN Varian VXR-500S. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação a um padrão escolhido conforme o solvente, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = simpleto, d = duplete, dd = duplo duplete, t = tripleto, q = quadripleto, quint = quinteto, m = multiplete, sl = singleto largo), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz). Os espectros de infravermelho foram adquiridos em um espectrofotômetro JASCO FT/IR-680. Os espectros de absorção e dicroísmo circular foram obtidos em uma cubeta de quartzo de 0,1 ou 1,0 cm usando um espectro fotômetro JASCO V570 e um espectropolarímetro JASCO J-820, respectivamente. A temperatura foi controlada com um aparato JASCO PTC-423L. As concentrações dos polímeros foram calculadas baseado nas unidades monoméricas.

A cromatografia por exclusão (SEC, em inglês) foram realizadas em um cromatógrafo líquido JASCO PU-980 equipado com um detector UV-visível (JASCO UV-1570, 254 nm) e forno de coluna (JASCO CO-1565). O peso molecular numérico médio (M_n) e a polidispersão (M_w/M_n) foram determinados à 40 °C usando uma coluna SEC Tosoh TSKgel MultiporeH_{XL}-M (30 cm), sendo usado como eluente THF contendo 0,1% em massa de brometo de tetrabutilamônio com fluxo de 1,0 mL/min. A curva de calibração para a massa molecular foi obtida com padrão de poliestireno (Tosoh).

O espectro de massa foi obtido em um espectrômetro JEOL JMS-T100CS. Os espectros Raman foram adquiridos em um espectrofotômetro JASCO RMP-200.

5.2.2. Síntese do 4-((trimetilsilil)etinil)benzilamina (63)

Adicionou-se (trimetilsilil)acetileno (24,56 g, 250,0 mmol) a uma mistura de 4-iodobenzilamina (11,6 g, 50,0 mmol), trifenilfosfina (PPh_3) (0,21 g, 0,80 mmol), cloreto de bis(trifenilfosfina)paládio (II) ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$) (0,14 g, 0,20 mmol) e iodeto de cobre (I) (0,230 g, 1,20 mmol) em diisopropilamina (170,0 mL) sob atmosfera inerte e manteu-se sob agitação por 15h à temperatura ambiente. Filtrou-se a mistura reacional em Celite® e a solução foi concentrada sob pressão reduzida.

O material bruto foi purificado por cromatografia em coluna (sílica (SiO_2), metanol com 0,2% v/v de trietilamina) para levar ao produto em 81% de rendimento (8,27 g, 1,62 mmol) como um sólido marrom.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,43 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,24 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 3,86 (s, 2H, Ar- CH_2 - NH_2), 1,94 (bs, 2H, $-\text{NH}_2$), 0,25 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 144,0, 132,4, 127,1, 121,7, 105,3, 94,0, 46,5, 0,2.

CAS: 721968-86-1

5.2.3. Procedimento geral para formação de amida e desproteção de amina

Uma mistura de aminoácido Fmoc-protetido (22,0 mmol), 1-hidroxibenzotriazol monohidratado (HOBt) (3,37 g, 22,0 mmol), hidrocloreto de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida e 4-((trimetilsilil)etinil)benzilamina (4,08 g, 20,0 mmol) em diclorometano (100,0 mL) foi agitado sob temperatura ambiente por 4h. A solução foi lavada com solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio (25,0 mL), solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ (25,0 mL) e água (25,0 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio, filtrada e concentrada sob pressão reduzida.

O material bruto foi dissolvido em clorofórmio (35,0 mL) seguido pela adição de dietilamina (17,0 mL). A solução foi agitada por 1h e então concentrada sob pressão reduzida. O óleo obtido foi purificado por cromatografia em coluna (SiO₂, metanol com 0,2% v/v de trietilamina) para obter o produto.

(S)-2-amino-3-fenil-N-(4-((trimetilsilil)etnil)benzyl)propanamida (65A)

Óleo amarelo; Rendimento: 65% (4,48 g, 12,8 mmol).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,60 (bt, *J* = 5,5 Hz, 1H, -CH₂-NH-CO-), 7,40 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 7,33-7,28 (m, 2H, ArH), 7,28-7,24 (m, 1H, ArH), 7,23-7,19 (m, 2H, ArH), 7,14 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 4,44 (dd, *J* = 15,0 Hz, 5,5 Hz, -Ar-CHH-NH-), 4,39 (dd, *J* = 15,0 Hz, 5,5 Hz, -Ar-CHH-NH-), 3,68 (dd, *J* = 9,0 Hz, 4,0 Hz, 1H, -CO-CH-CHH-), 3,27 (dd, *J* = 14,0 Hz, 4,0 Hz, 1H, -CH-CHH-Ar), 2,76 (dd, *J* = 14,0 Hz, 9,0 Hz, 1H, -CH-CHH-Ar), 1,72 (bs, 2H, -NH₂), 0,25 (s, 9H, -Si(CH₃)₃). **RMN de ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 174,3, 139,0, 137,9, 132,4, 129,6, 129,0, 127,7, 127,1, 122,4, 105,0, 94,5, 56,6, 43,1, 41,2, 0,2. **EMAR** (ESI+, *m/z*): calculado para C₂₁H₂₆N₂OSi, 373,1703; encontrado, 373,1712 [M+Na]⁺. **IV** (KBr, cm⁻¹): 3332 (ν_{NH}), 2158 (ν_{C≡C}), 1649 (ν_{C=O}).

2-amino-N-(4-((trimetilsilil)etnil)benzil)acetamida (65B)

Óleo amarelo; Rendimento: 77% (2,01 g, 7,71 mmol).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,64 (bt, *J* = 6,0 Hz, 1H, -CH₂-NH-CO-), 7,41 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 7,20 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 4,44 (d, *J* = 6,0 Hz, 2H, -Ar-CH₂-NH-), 3,42 (s, 2H, -CO-CH₂-NH₂), 1,81 (bs, 2H, -NH₂), 0,24 (s, 9H, -Si(CH₃)₃). **RMN de ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 172,7, 139,0, 132,4, 127,7, 122,4, 105,0, 94,5, 44,8, 42,9, 0,2. **ESAR** (ESI+, *m/z*): calculado para C₁₄H₂₀N₂OSi: 283.1243; encontrado, 283.1238 [M+Na]⁺. **IV** (puro, cm⁻¹): 3305 (ν_{NH}), 2158 (ν_{C≡C}), 1681 (ν_{C=O}).

2-amino-2-metil-*N*-(4-((trimetilsilil)etnil)benzil)propanamida (65C)

Sólido marrom; Rendimento: 87% (7,05 g, 24,4 mmol); PF: 69 °C

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,99 (bt, $J = 6,0$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$), 7,42 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,19 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 4,39 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H, $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 1,39 (s, 2H, $-\text{C}-\text{CH}_3$), 0,24 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 177,6, 139,4, 132,3, 127,5, 122,2, 105,0, 94,3, 55,0, 43,1, 29,5, 0,1. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSi}$: 311,1556; encontrado, 311,1550 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (KBr, cm^{-1}): 3650 (ν_{NH}), 2160 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1656 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

5.2.4. Procedimento geral para formação de imidazolidinona com PTSA seguida da desproteção do acetileno

Adicionou-se uma quantidade catalítica de ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA) (0,20 g, 0,11 mmol) a uma mistura de XX e 2-propanona (3,11 g, 53,5 mmol) em metanol (22,0 mL) e deixou-se a solução sob refluxo por 18h. A solução foi deixada resfriar até a temperatura ambiente e então concentrada sob pressão reduzida. O material bruto foi dissolvido em THF (160,5 mL) e foi adicionado uma solução de fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) em THF (1,0 mol. L^{-1}) (21,4 mL, 21,4 mmol). A solução foi mantida sob agitação por 4h e então concentrada sob pressão reduzida. O material bruto foi purificado por cromatografia em coluna (SiO_2 , acetato de etila com 0.2% v/v de trietilamina) para levar ao produto desejado.

(S)-5-benzil-3-(4-etinilbenzil)-2,2-dimetilimidazodina-4-ona (67)

Óleo amarelo; Rendimento: 77% (1,42 g, 4,46 mmol).

RMN de ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,36 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, ArH), 7,34-7,30 (m, 2H, ArH), 7,30-7,27 (m, 3H, ArH), 7,02 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, ArH), 4,69 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 4,06 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 3,89 (bt, $J = 5,0$ Hz, 1H, -CO-CH-CHH-), 3,24 (dd, $J = 14,0$ Hz, 5,0 Hz, 1H, -CH-CHH-Ar), 3,11 (dd, $J = 14,0$ Hz, 5,0 Hz, 1H, -CH-CHH-Ar), 3,06 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1,77 (bs, 1H, -NH-), 1,22 (s, 3H, $-\text{C}-\text{CH}_3$), 0,96 (s, 3H, $-\text{C}-\text{CH}_3$). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 174,4, 139,1, 136,7, 132,4, 130,2, 128,9, 127,5, 127,3, 121,2, 83,6, 77,5, 76,5, 59,0, 43,6, 36,6, 28,2, 26,4. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, 341.1630; encontrado, 341.1630 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (puro, cm^{-1}): 3289 (ν_{NH}), 3225 (ν_{CH}), 2106 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1690 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

3-(4-etinilbenzil)-2,2-dimetilimidazolidina-4-ona (61A)

Sólido marrom claro; Rendimento: 63% (0,393 g, 1,71 mmol); PF: 114 °C.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,43 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,25 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 4,42 (s, 2H, -Ar-CH₂-NH-), 3,56 (s, 2H, -CO-CH₂-NH-), 3,07 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2,17 (bs, 1H, -NH-), 1,25 (s, 6H, $-\text{C}-\text{CH}_3$). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 174,0, 139,2, 132,6, 128,0, 121,4, 83,5, 78,6, 77,6, 48,4, 43,6, 26,7. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$: 251.1160; encontrado, 251,1157 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (KBr, cm^{-1}): 3291 (ν_{NH}), 3232 (ν_{CH}), 2102 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1667 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

3-(4-etinilbenzil)-2,2,5,5-tetrametilimidazolidin-4-ona (61D)

Sólido amarelo claro; Rendimento: 67% (0,086 g, 0,34 mmol); PF: 85 °C

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,44 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, ArH), 7,24 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 4,45 (s, 2H, -Ar- CH_2 -N-), 3,07 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$ -), 1,81 (bs, 1H, -NH-), 1,39 (s, 6H, -C- CH_3), 1,26 (s, 6H, -C- CH_3). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 177,8, 139,6, 132,6, 127,9, 121,4, 83,5, 77,6, 75,3, 58,7, 43,8, 29,6, 27,9. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$: 279,1473; encontrado, 279,1462 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (KBr, cm^{-1}): 3337 (ν_{NH}), 3237 (ν_{CH}), 2102 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1685 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

5.2.5. Procedimento geral para formação de imidazolidinone com base seguido da desproteção do acetileno

Uma cetona (1,00 mmol) foi adicionado a um frasco contendo a amina (0,144 g, 0,50 mmol), trietilamina e peneira molecular 3Å (0,25 g) em etanol (2,50 mL) e foi deixado sob refluxo por 2 dias, sendo adicionado mais cetona (1,00 mmol) após um dia. A peneira molecular foi removida por filtração e lavada com acetato de etila (2 x 1,0 mL), a fase orgânica foi concentrada sob pressão reduzida. O material bruto foi dissolvido em THF (7,5 mL) e adicionou-se solução de fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) em THF ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) (1,0 mL, 1,0 mmol) e deixou a solução sob agitação por 4h. A solução foi concentrada sob pressão reduzida e o material bruto foi purificado por cromatografia em coluna.

2,2-dibutil-3-(4-etinilbenzil)imidazolidin-4-ona (61B)

Purificação por cromatografia em coluna: SiO_2 , acetato de etila com 0,2% v/v de trietilamina. Ólido amarelo claro; Rendimento: 32% (49,6 mg, 0,16 mmol).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,43 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,33 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 4,35 (s, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,57 (s, 2H, -CO-CH₂-NH), 3,07 (s, 1H, HC $\equiv$ C-), 1,83 (bs, 1H, -NH-), 1,56-1,44 (m, 4H, -C-CH₂-CH₂-), 1,24-1,10 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1,06-0,91 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₃), 0,77 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, -CH₂-CH₃). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 174,3, 138,8, 132,3, 128,7, 121,4, 83,4, 83,2, 77,5, 49,5, 43,7, 39,2, 25,1, 22,8, 14,0. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$: 335,2099; encontrado, 335,2103 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (puro, cm^{-1}): 3301 (ν_{NH}), 3231 (ν_{CH}), 2108 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1682 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

2,2-dibenzil-3-(4-etinilbenzil)imidazolidin-4-ona (61C)

Purificação por cromatografia m coluna: SiO_2 , hexano/acetato de etila 1:1 v/v

Sólido amarelo claro; Rendimento: 25% (48,1 mg, 0,13 mmol); PF: 51 °C

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,48 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,41 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,27-7,23 (m, 6H, ArH), 7,08-7,04 (m, 4H, ArH), 4,69 (s, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,07 (s, 1H, HC $\equiv$ C-), 2,95 (d, $J = 14,0$ Hz, 2H, -CH-CHH-Ar), 2,87 (s, 2H, -CO-CH₂-NH-), 2,81 (d, $J = 14,0$ Hz, 2H, -CH-CHH-Ar), 1,92 (bs, 1H, -NH-). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 174,5, 139,0, 135,1, 132,6, 130,6, 128,6, 127,4, 121,6, 83,4, 83,3, 77,6, 48,4, 44,6, 44,5. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$: 403,1786; encontrado, 403,1799 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (KBr, cm^{-1}): 3285 (ν_{NH}), 3231 (ν_{CH}), 2104 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1687 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

5.2.6. Procedimento geral para acilação do monômero 67 com ácido

Adicionou-se cloreto de oxalila (2,28 g, 18,0 mmol) gota a gota a uma solução de ácido (6,00 mmol) e dimetilformamida (0,0731 g, 18,0 mmol) em diclorometano (60,0 mL) à 0 °C. A solução foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e mantida sob agitação por 2h, sendo posteriormente evaporada até a secura em pressão reduzida. O resíduo foi redissolvido em diclorometano (15,0 mL) e adicionou-se trietilamina (1,21 g, 12,0 mmol) e amina **67** (0,478 g, 1,50 mmol), deixando a solução sob agitação por 15h.

Após esse tempo, diluiu-se o meio reacional com acetato de etila (10,0 mL) e adicionou-se solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio (10,0 mL), separou-se a fase orgânica e lavou-a com água destilada (5,0 mL). Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio, filtrou-a e concentrou-a sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna (SiO₂, hexane/acetate de etila 2:1 v/v com 0,2% v/v de trietilamina) para levar ao produto desejado.

(S)-5-benzil-3-(4-etinilbenzil)-2,2-dimetil-1-(4-octilbenzoil)imidazolidin-4-ona (60A)

Óleo amarelo; Rendimento: 86% (0,656 g, 1,28 mmol).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,45 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 7,39 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 7,28 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, ArH), 7,20-7,18 (m, 3H, ArH), 7,14 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 7,05-7,01 (m, 2H, ArH), 4,83 (dd, *J* = 5,5 Hz, 2,5 Hz, 1H, -CO-CH-CHH-), 4,43 (d, *J* = 16,0 Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 4,38 (d, *J* = 16,0 Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 3,05 (s, 1H, -C≡CH), 3,02 (d, *J* = 13,5 Hz, 1H, -CH-CHH-Ar), 2,66 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, -Ar-CH₂-CH₂-), 2,54-2,41 (m, 1H, CH-CHH-Ar), 1,68-1,54 (m, 5H, -Ar-CH₂-CH₂-CH₂-, -C-CH₃), 1,39-1,19 (m, 10H, -CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 0,92-0,81 (m, 6H, -CH₂-CH₃, -C-CH₃). **RMN de ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 168,7, 145,9, 138,2, 135,7, 134,9, 132,4, 130,6, 129,0, 128,6, 128,2, 127,4, 126,8, 121,7, 83,5, 80,7, 77,6, 61,7, 43,0, 36,0, 32,0, 31,3, 29,6, 29,4, 29,4, 22,8, 14,2. **EMAR** (ESI+, *m/z*): calculado para C₃₆H₄₂N₂O₂: 557.3144; encontrado, 557.3145 [M+Na]⁺. **IV** (puro, cm⁻¹): 3238 (ν_{CH}), 2107 (ν_{C≡C}), 1702, 1644 (ν_{C=O}).

(S)-5-benzil-1-(3,5-di-*tert*-butilbenzoil)-3-(4-etinilbenzil)-2,2-dimetilimidazolidin-4-ona (60B)

Sólido branco; Rendimento: 93% (0,918 g, 1,72 mmol); PF: 92 °C

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,55 (bs, 1H, ArH), 7,41 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,39 (bs, 2H, ArH), 7,21 (bs, 3H, ArH), 7,15 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 7,03 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH), 4,82-4,72 (m, 1H, -CO-CH-CHH-), 4,49 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 4,39 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 3,09 (s, 1H, -C $\equiv$ CH), 3,06-2,94 (m, 1H, -CH-CHH-Ar), 2,38-2,27 (m, 1H, -CH-CHH-Ar), 1,68 (s, 3H, -C-CH $_3$), 1,36 (s, 18H, -C-CH $_3$), 0,91 (s, 3H, -C-CH $_3$). **RMN de ^{13}C** : 170,0, 168,8, 151,9, 138,1, 136,8, 135,7, 132,4, 130,6, 128,6, 128,2, 127,4, 124,5, 121,6, 121,0, 83,5, 80,8, 77,7, 61,9, 43,0, 36,7, 35,3, 31,6, 25,2. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$: 557,3144; encontrado, 557,3118 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (KBr, cm^{-1}): 3239 (ν_{CH}), 2109 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1704, 1640 ($\nu_{\text{C=O}}$).

5.2.7. Síntese de (S)-5-benzil-1-decanoil-3-(4-etinilbenzil)-2,2-dimetilimidazolidin-4-ona (60C)

Dissolveu-se cloreto de *n*-decila (2,38 g, 12,5 mmol) em diclorometano (12,5 mL) e adicionou-se trietilamina (1,52 g, 15,0 mmol). A mistura foi agitada por 10 min e então adicionou-se a amina **67** (0,740 g, 2,32 mmol). Depois de 20h, adicionou-se água destilada (10,0 mL) e separou-a da fase orgânica e lavou-a com clorofórmio (3 x 10,0 mL). As fases orgânicas foram juntadas, secas com sulfato de sódio, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. Resíduo foi purificado por cromatografia em coluna (SiO_2 , hexane/acetate de etila 2:1 com 0,2% v/v de trietilamina) e o produto foi obtido em 43% de rendimento como um óleo amarelo.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,38 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, ArH), 7,25-7,18 (m, 3H, ArH), 7,13-7,07 (m, 4H, ArH), 4,59 (dd, $J = 5,5, 2,5$ Hz, 1H, -CO-CH-CHH-), 4,40 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 4,31 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H, -Ar-CHH-N-), 3,39 (dd, $J = 14,0$ Hz, 2,5 Hz, 1H, -CH-CHH-Ar), 3,23 (dd, $J = 14,0$ Hz, 5,5 Hz, 1H, -CH-CHH-Ar), 3,08 (s, 1H, -C $\equiv$ CH), 2,49-2,35 (m, 2H, -CO-CH $_2$ -CH $_2$ -), 1,73 (quint, $J = 7,5$ Hz, 2H, -CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -), 1,49 (s, 3H, -C-CH $_3$), 1,42-1,21 (m, 12H, -CH $_2$ -(CH $_2$) $_6$ -CH $_3$), 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, -CH $_2$ -CH $_3$), 0,74 (s, 3H, -C-CH $_3$). **RMN de ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 171,6, 168,5, 138,0, 135,2, 132,4, 130,8, 128,7, 128,2, 127,7, 121,5, 83,5, 80,8, 77,7, 77,5, 60,5, 42,9, 38,2, 35,9, 32,1, 29,7, 29,7, 29,6, 29,5, 25,5, 25,4, 24,7, 22,9, 14,3. **EMAR** (ESI+, m/z): calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$: 495.2987; encontrado: 495.2968 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **IV** (puro, cm^{-1}): 3235 (ν_{CH}), 2108 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1704, 1659 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

5.2.8. Procedimento geral para polimerização com catalisador de ródio

A imidazolidinona (0,15 mmol) foi colocada em uma ampola seca e o ar foi evacuado em uma linha de vácuo e substituído por nitrogênio seco, esse processo foi repetido três vezes. Acoplou-se uma oliva com torneira de três vias na ampola e adicionou-se THF recém destilado (0,50 mL) com uma seringa, sendo adicionado em seguida trietilamina (15,2 mg, 0,15 mmol) e solução de $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (0,0015 mmol, 0,69 mg) em THF recém destilado (0,25 mL) à 30 °C. A concentração final do monômero e do catalisador de ródio foram 0,2 mol.L $^{-1}$ e 0,002 mol.L $^{-1}$, respectivamente. Depois de 19h, a reação foi diluída com clorofórmio (1,0 mL) e o polímero foi precipitado em grande quantidade de dietil éter ou metanol (20,0 mL), sendo coletado por centrifugação. O sólido foi lavado com dietil éter ou metanol (10,0 mL) duas vezes e depois seco por liofilização de benzeno.

Entrada	Monômero	Prop. ^a	Código	Rend. (%)	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	M_w/M_n ^b
1	60A	-	Poli- 60A	75	16	2,7
2	60C	-	Poli- 60C	59	4,3	2,6
3 ^c	61A	-	Poli- 61A	77	15	3,5
4	67	-	Poli- 67	79	48	2,7
5	60A:61A	95:5	Poli- 60A ₉₅ -CO- 61A ₅	68	8,4	2,8
6	60A:61A	75:25	Poli- 60A ₇₅ -CO- 61A ₂₅	67	13	3,4
7	60A:61A	50:50	Poli- 60A ₅₀ -CO- 61A ₅₀	87	28	3,9
8	60A:61A	25:75	Poli- 60A ₂₅ -CO- 61A ₇₅	77	42	2,8
9	60A:61B	95:5	Poli- 60A ₉₅ -CO- 61B ₅	66	7,3	2,5
10	60A:61C	95:5	Poli- 60A ₉₅ -CO- 61C ₅	66	7,5	2,6
11	60A:61D	95:5	Poli- 60A ₉₅ -CO- 61D ₅	67	7,1	2,5
12	60B:61C	95:5	Poli- 60B ₉₅ -CO- 61C ₅	89	26,5	2,5
13	60C:61C	95:5	Poli- 60C ₉₅ -CO- 61C ₅	86	27,3	3,2
14	60C:61C	80:20	Poli- 60C ₈₀ -CO- 61C ₂₀	71	7,6	3,6
15	60C:61C	60:40	Poli- 60C ₆₀ -CO- 61C ₄₀	68	13,5	3,3
16	60C:61C	40:60	Poli- 60C ₄₀ -CO- 61C ₆₀	79	19,8	3,2
17	60C:61C	20:80	Poli- 60C ₂₀ -CO- 61C ₈₀	98	30,3	3,1

^a Proporção de unidades quirais:quirais – Determinado por RMN de ¹H; ^b Determinado por SEC usando poliestireno como padrão. ^c Para a análise de SEC, a amina livre foi convertida a amida com cloreto de decanoila.

Poli-**60A**: **RMN de ^1H** (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm, 50°C): 7,47-7,38 (m, 2H, ArH), 7,18-7,13 (m, 2H, ArH), 7,10-7,02 (m, 3H, ArH), 6,95-6,88 (m, 4H, ArH), 6,74-6,61 (m, 2H, ArH), 6,60 (s, 2H, ArH), 5,73 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$), 4,87-4,68 (m, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}-\text{N}-$), 4,45-3,91 (m, 2H, $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$), 2,98-2,30 (m, 4H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Ar}$, $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1,67-1,54 (m, 2H, $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1,47-1,39 (m, 3H, $-\text{C}-\text{CH}_3$), 1,35-1,22 (m, 10H, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$), 0,91-0,72 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{C}-\text{CH}_3$). **IV** (filme, cm^{-1}): 1703 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1644 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

Poli-**60C**: **RMN de ^1H** (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm, 50°C): 7,22-6,47 (m, 9H, ArH), 5,67 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$), 4,58-4,41 (m, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}-\text{N}-$), 4,24-3,84 (m, 2H, $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$), 3,36-3,01 (m, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 2,44-2,15 (m, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1,77-1,57 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1,45-1,11 (m, 15H, $-\text{C}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 0,92-0,50 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{C}-\text{CH}_3$). **IV** (filme, cm^{-1}): 1703 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1657 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

Poli-**61A**: **IV** (filme, cm^{-1}): 3399 (ν_{NH}), 1682 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

Poli-**67**: **RMN de ^1H** (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm, 50°C): 7,22-7,07 (m, 5H, ArH), 6,84 (s, 2H, ArH), 6,60 (s, 2H, ArH), 5,71 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$), 4,31-4,16 (m, 1H, $-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$), 4,13-3,98 (m, 1H, $-\text{Ar}-\text{CHH}-\text{N}-$), 3,73 (s, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3,16-3,06 (m, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 2,93-2,80 (m, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 1,02 (s, 3H, $-\text{C}-\text{CH}_3$), 0,95 (s, 3H, $-\text{C}-\text{CH}_3$). **IV** (filme, cm^{-1}): 3334 (ν_{NH}), 1682 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

Poli-60A₇₅-co-61A₂₅: RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,60-6,35 (m, 10,75H, ArH), 5,72 (s, 1H, -C=CH-), 4,96-4,65 (m, 0,75H, -CO-CH-N-), 4,56-3,84 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,38 (s, 0,25H, -CO-CH₂-NH-), 3,08-2.21 (m, 3H, -CH-CH₂-Ar, -Ar-CH₂-CH₂-), 1,73-0,60 (m, 20,25H, -CH₂-(CH₂)₆-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 3483 (ν_{NH}), 1698 (ν_{C=O}), 1644 (ν_{C=O}).

Poli-60A₅₀-co-61A₅₀: RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,60-6,35 (m, 8,50H, ArH), 5,72 (s, 1H, -C=CH-), 4,96-4,65 (m, 0,50H, -CO-CH-N-), 4,56-3,84 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,38 (s, 0,50H, -CO-CH₂-NH-), 3,08-2,21 (m, 2H, -CH-CH₂-Ar, -Ar-CH₂-CH₂-), 1,73-0,60 (m, 13,50H, -CH₂-(CH₂)₆-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 3500 (ν_{NH}), 1695 (ν_{C=O}), 1644 (ν_{C=O}).

Poli-60A₂₅-co-61A₇₅: RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,60-6,35 (m, 6,25H, ArH), 5,72 (s, 1H, -C=CH-), 4,96-4,65 (m, 0,25H, -CO-CH-N-), 4,56-3,84 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,38 (s, 0,75H, -CO-CH₂-NH-), 3,08-2,21 (m, 1H, -CH-CH₂-Ar, -Ar-CH₂-CH₂-), 1,73-0,60 (m, 6,75H, -CH₂-(CH₂)₆-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 3443 (ν_{NH}), 1693 (ν_{C=O}), 1644 (ν_{C=O}).

Poli-**60A**₉₅-co-**61B**₅: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,63-6,41 (m, 12,55H, ArH), 5,71 (s, 1H, -C=CH-), 4,93-4,63 (m, 0,95H, -CO-CH-N-), 4,49-3,81 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,42 (s, 0,05H, -CO-CH₂-NH-), 3,16-2,04 (m, 3,80H, -CH-CH₂-Ar, -Ar-CH₂-CH₂-), 1,76-0,53 (m, 20,85H, -C-(CH₂)₃-CH₃, -CH₂-(CH₂)₆-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 1703 (ν_{C=O}), 1645 (ν_{C=O}).

Poli-**60A**₉₅-co-**61C**₅: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,68-6,21 (m, 13,05H, ArH), 5,71 (s, 1H, -C=CH-), 4,98-4,60 (m, 0,95H, -CO-CH-N-), 4,51-3,72 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,04-2,15 (m, 4,10H, -CO-CH₂-NH-, -C-CH₂-Ar, -CH-CH₂-Ar, -Ar-CH₂-CH₂-), 1,76-0,53 (m, 19,95H, -CH₂-(CH₂)₆-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 1704 (ν_{C=O}), 1644 (ν_{C=O}).

Poli-**60A**₉₅-co-**61D**₅: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,72-6,44 (m, 12,55H, ArH), 5,70 (s, 1H, -C=CH-), 5,02-4,60 (m, 0,95H, -CO-CH-N-), 4,47-3,80 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,17-2,14 (m, 3,80H, -CH-CH₂-Ar, -Ar-CH₂-CH₂-), 1,77-0,45 (m, 20,55H, -CH₂-(CH₂)₆-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 1705 (ν_{C=O}), 1645 (ν_{C=O}).

Poli-**60B₉₅**-co-**61C₅**: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,68-6,27 (m, 12,10H, ArH), 5,69 (s, 1H, -C=CH-), 4,89-4,52 (m, 0,95H, -CO-CH-N-), 4,39-3,70 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,13-2,48 (m, 1,25H, -CO-CH₂-NH-, -CH-CHH-Ar, -C-CH₂-Ar), 2,44-1,94 (m, 0,95H, -CH-CHH-Ar), 1,70-0,32 (m, 22,80H, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 1703 (ν_{C=O}), 1659 (ν_{C=O}).

Poli-**60C₉₅**-co-**61C₅**: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,29-6,35 (m, 9,25H, ArH), 5,67 (s, 1H, -C=CH-), 4,60-4,37 (m, 0,95H, -CO-CH-N-), 4,33-3,69 (m, 2H, -Ar-CH₂-N-), 3,46-2,05 (m, 4,10H, -CH-CH₂-Ar, -CO-CH₂-CH₂-, -C-CH₂-Ar, -CO-CH₂-NH-), 1,86-1,54 (m, 1,90H, -Ar-CH₂-CH₂-CH₂-), 1,48-1,12 (m, 14,25H, -CH₂-(CH₂)₆-CH₃, -C-CH₃), 1,00-0,41 (m, 5,70H, -CH₂-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 1703 (ν_{C=O}), 1657 (ν_{C=O}).

Poli-**60C₈₀**-co-**61C₂₀**: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,33-6,40 (m, 10,20H, ArH), 5,68 (s, 1H, -C=CH-), 4,68-3,72 (m, 2,80H, -CO-CH-N-, -Ar-CH₂-N-), 3,42-2,07 (m, 4,40H, -CH-CH₂-Ar, -CO-CH₂-CH₂-, -C-CH₂-Ar, -CO-CH₂-NH-), 1,80-1,09 (m, 13,6H, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, -C-CH₃), 0,92-0,45 (m, 4,80H, -CH₂-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 3325 (ν_{NH}), 1701 (ν_{C=O}), 1659 (ν_{C=O}).

Poli-**60C₆₀**-co-**61C₄₀**: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,42-6,30 (m, 11H, ArH), 5,71 (s, 1H, -C=CH-), 4,80-3,75 (m, 2,60H, -CO-CH-N-, -Ar-CH₂-N-), 3,45-1,93 (m, 4,80H, -CH-CH₂-Ar, -CO-CH₂-CH₂-, -C-CH₂-Ar, -CO-CH₂-NH-), 1,79-1,08 (m, 10,20H, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, -C-CH₃), 0,94-0,43 (m, 3,60H, -CH₂-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 3325 (ν_{NH}), 1698 (ν_{C=O}), 1659 (ν_{C=O}).

Poli-**60C**₄₀-co-**61C**₆₀: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,42-6,30 (m, 12H, ArH), 5,71 (s, 1H, -C=CH-), 4,80-3,75 (m, 2,40H, -CO-CH-N-, -Ar-CH₂-N-), 3,45-1,93 (m, 5,20H, -CH-CH₂-Ar, -CO-CH₂-CH₂-, -C-CH₂-Ar, -CO-CH₂-NH-), 1,79-1,08 (m, 6,80H, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, -C-CH₃), 0,94-0,43 (m, 2,40H, -CH₂-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 3325 (ν_{NH}), 1697 (ν_{C=O}), 1658 (ν_{C=O}).

Poli-**60C**₂₀-co-**61C**₈₀: **RMN de ¹H** (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm, 50°C): 7,42-6,30 (m, 13H, ArH), 5,71 (s, 1H, -C=CH-), 4,80-3,75 (m, 2,20H, -CO-CH-N-, -Ar-CH₂-N-), 3,45-1,93 (m, 5,60H, -CH-CH₂-Ar, -CO-CH₂-CH₂-, -C-CH₂-Ar, -CO-CH₂-NH-), 1,79-1,08 (m, 3,40H, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, -C-CH₃), 0,94-0,43 (m, 1,20H, -CH₂-CH₃, -C-CH₃). **IV** (filme, cm⁻¹): 3325 (ν_{NH}), 1796 (ν_{C=O}), 1659 (ν_{C=O}).

6. Anexos

Espectros de ^1H , ^{13}C e ^{125}Te seleccionados

6.1. 9,9'-ditelanodiilbis(nonan-1-ol) (20c)

^{13}C , 50 MHz, CDCl_3

63.180
33.738
32.920
31.589
29.628
29.520
28.954
25.865
-4.674

^{125}Te , 63,2 MHz, CDCl_3

111.472

6.2. (2*S*,2'*S*)-bis(2-((fenoxicarbonil)amino)-3-fenilpropanoato) de ditelanodilbis(etano-4,1-diil) (23a)

^{125}Te , 63,2 MHz, CDCl_3

6.3. (2S,2'S)-bis(4-metil-2-((fenoxicarbonil)amino)pentanoato) de ditelanodiilbis(etano-4,1-diil) (23b)

7.344
7.329
7.302
7.298

5.302
5.143
5.105
4.454
4.289

3.328
3.290
3.254

1.778
1.476
0.996
0.896

^1H , 200 MHz, CDCl_3

6.4. (2S,2'S)-bis(2-benzamido-3-fenilpropanoato) de ditelanodiilbis(butano-4,1-diil) (29)

6.5. Dibenzoato de ditelanodiilbis(butano-4,1-diil) (30)

6.6. Bis(4-etinilbenzotado) de ditelanodiilbis(butano-4,1-diil) (46b)

6.7. Bis(4-etinilbenzoato) de ditelanodiilbis(nonano-9,1-diil) (46c)

-112.315

6.8. Preparação do 1,2-bis(4-etinilfenil)ditelureto (49)

6.9. (S)-N-(4-ethinilfenil)pirrolidina-2-carboxamida (40)

6.10. (S)-2-amino-3-fenil-N-(4-((trimetilsilil)etnil)benzil)propanamida (65A)

6.11. 2-amino-*N*-(4-((trimetilsilil)etinil)benzil)acetamida (65B)

6.12. 2-amino-2-metil-*N*-(4-((trimetilsilil)etnil)benzil)propanamida (65C)

6.13. (S)-5-benzil-3-(4-ethinilbenzil)-2,2-dimetilimidazolidin-4-ona (67)

6.14. 3-(4-etinilbenzil)-2,2-dimetilimidazolidin-4-ona (61A)

6.15. 3-(4-etinilbenzil)-2,2,5,5-tetrametilimidazolidin-4-ona (61D)

6.16. 2,2-dibutyl-3-(4-ethinylbenzil)imidazolidin-4-ona (61B)

6.17. 2,2-dibenzil-3-(4-ethinilbenzil)imidazolidin-4-ona (61C)

6.18. (S)-5-benzil-3-(4-ethinilbenzil)-2,2-dimetil-1-(4-octilbenzoil)imidazolidin-4-ona (60A)

6.19. (S)-5-benzil-1-(3,5-di-*tert*-butylbenzoyl)-3-(4-ethinylbenzyl)-2,2-dimetilimidazolidin-4-ona (60B)

6.20. (S)-5-benzil-1-decanoil-3-(4-ethinylbenzil)-2,2-dimetilimidazolidin-4-ona (60C)

6.21. Poli-67

6.22. Homopolímero Poli-60A e Copolímeros Poli-60A-co-61A

6.23. Copolímeros com diferentes unidades quirais e aquirais

6.24. Homopolímero Poli-60C and copolímeros Poli-60C-co-61C

7. Referências

- 1) McCoy, J. J. *Math. Anal. Appl.* **2008**, 347, 255.
- 2) Natta, G. Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- 3) Pino, P.; Lorenzi, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4745.
- 4) Nolte, R. J.; Van Beijnen, A. J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 82, 5932.
- 5) Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 96, 4763.
- 6) Green, M. M.; Andreola, C.; Munoz, B.; Reidy, M. P.; Zero, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4063.
- 7) Green, M. M.; Reidy, M. P.; Johnson, R. J.; Darling, G.; O'leary, D. J.; Willson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6452.
- 8) Green, M. M.; Garetz, B. A.; Munoz, B.; Chang, H. P.; Hoke, S.; Cooks, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4181.
- 9) a) Maeda, K.; Yashima, E. *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 47. b) Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8948. c) Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10104.
- 10) a) Maeda, K.; Morino, K.; Okamoto, Y.; Sato, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4329. b) Yashima, E.; Maeda, K.; Okamoto, Y. *Nature* **1999**, 399, 449.
- 11) a) Kwak, G.; Hososhima, S.-I.; Fujiki, M. *Polym. J.* **2006**, 38, 976. b) Maeda, K.; Mochizuki, H.; Watanabe, M.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7639.
- 12) Fujiki, M. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 539.
- 13) a) Kawamura, H.; Maeda, K.; Okamoto, Y.; Yashima, E. *Chem. Lett.* **2001**, 58. b) Morino, K.; Maeda, K.; Yashima, E. *Macromolecules* **2003**, 36, 1480.
- 14) Naito, Y.; Tang, Z.; Iida, H.; Miyabe, T.; Yashima, E. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 809.
- 15) Yashima, E.; Matsushima, T.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6345.
- 16) Ciardelli, F.; Lanzillo, S.; Pieroni, O. *Macromolecules* **1974**, 7, 174.
- 17) a) Simionescu, C. I.; Perek, V. *Prog. Polym. Sci.* **1982**, 8, 133. b) Yashima, E.; Huang, S.; Okamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1811.
- 18) Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 745.

- 19)** a) Okoshi, K.; Sakurai, S.-I.; Ohsawa, S.; Kumaki, J.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8173. b) Sakurai, S.-I.; Okoshi, K.; Kumaki, J.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5650.
- 20)** a) Louzao, I.; Seco, J.; M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1430. b) Freire, F.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11692.
- 21)** a) Kakuchi, R.; Nagata, S.; Tago, Y.; Sakai, R.; Otsuka, I.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1476. b) Kakuchi, R.; Tago, Y.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4430.
- 22)** Yashima, E.; Maeda, Y.; Okamoto, Y. *Polym. J.* **1999**, *31*, 1033.
- 23)** Tang, Z.; Iida, H.; Hu, H. -Y.; Yashima, E. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 261.
- 24)** a) Yashima, E.; Huang, S.; Okamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1811. b) Zhang, C.; Liu, F.; Li, Y.; Shen, X.; Xu, X.; Sakai, R.; Satoh, T.; Okamoto, Y. *J. Poly. Sci. A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2271. c) Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S.; Yashima, E.; Maeda, K. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 429.
- 25)** a) Shaporenko, A.; Cyagnik, P.; Buck, M.; Terfort, A.; Zaharnikov, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13630. b) Han, S. W.; Lee, S. J.; Kim, K. *Langmuir* **2001**, *17*, 6981. c) Zelakiewicz, B. S.; Yonezawa, T.; Tong, Y. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8122.
- 26)** a) Ulman, A.; *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Acad. Press Inc., San Diego, CA, **1991**. b) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559. c) Alves, C. A.; Smith, E. L.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1222. d) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103. e) Zhang, S.; Jamison, A. C.; Schwartz, D. K.; Lee, T. R. *Langmuir* **2008**, *24*, 10204. f) Wang, J.; Yoon, R. H. *Langmuir* **2008**, *24*, 7889. g) Broniatowski, M. *J. Coll. Int. Sci.* **2009**, *337*, 183.
- 27)** a) Huang, F. K.; Horton Jr., R. C.; Myles, D. C.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 4802. b) Joo, S.-W. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1244.
- 28)** Long, D. P.; Trois, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15303.
- 29)** Di Ventra, M.; Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 45402 .
- 30)** a) Nakamura, T.; Yasuda, S.; Miyamae, T.; Nozoye, H.; Kobayashi, N.; Dondoh, H.; Nakai, I.; Ohta, T.; Yoshimura, D.; Matsumoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12642. b) Nakamura, T.; Kimura, R.; Matsui, F.; Kondoh, H.; Ohta, T.; Sakai, H.; Abe, M.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 4213. c) Nakamura, T.; Miyamae, T.; Nakai, I.; Kondoh, H.; Kawamoto, T.; Kobayashi,

- N.; Yasuda, S.; Yoshimura, D.; Ohta, T.; Nozoye, H.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 3344.
- d) Nakamura, T.; Miyamae, T.; Yoshimura, D.; Kobayashi, N.; Nozoye, H.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 5026. e) Weidner, T.; Shaporenko, A.; Müller, J.; Höltig, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11627.
- 31)** a) Li, Y.; Silverton, L. C.; Haasch, R.; Tong, Y. Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 7048. b) Brust, M.; Stuhr-Hansen, N.; Nørgaard, K.; Christensen, J. B.; Nielsen, L. K.; Bjørnholm, T. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 189. oo, S.-W. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1244.
- 32)** a) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Paixão, M. W.; Alberto, E. E.; Stefani, H. A.; Juliano, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4260. b) Schneider, A.; Rodrigues, O. E. D.; Paixão, M. W.; Appelt, H. R.; Braga, A. L.; Wessjohann L. A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1019.
- 33)** Mao, L.; Zhenyu, W.; Yongjia, L.; Xiqian, H.; Weicheng, Z. *Synlett* **2011**, 129.
- 34)** a) Cho, E. C.; Choi, S.-W.; Camargo, P. H. C.; Xia, Y. *Langmuir* **2010**; *26*, 10005. b) Lee, P. C.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**; *86*, 3391.
- 35)** Sekiya, T.; Mochida, N.; Ohtsuka, A. *J. Non-Crys. Solids* **1994**, *168*, 106.
- 36)** a) Rycenga, M.; Kim, M. H.; Camargo, P. H. C.; Cobley, C.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3932. b) Heimel, G.; Romaner, L.; Zojer, E.; Brédas, J.-C. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 932.
- 37)** Cálculos realizados no programa Gaussian 03 empregando a teoria de densidade funcional (DFT, sigla em inglês) com híbrido funcional B3LYP. Maiores detalhes encontram-se na parte de “materiais e métodos” dessa tese.
- 38)** Shimizu, T.; Isono, H.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Kamigata, N. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3639.
- 39)** a) Han, S. W.; Kim, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 492. b) Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 391. c) Szafranski, C. A.; Tanner, W.; Laibinis, P. E.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 3570. d) Bandyopadhyay, K.; Vijayamohanan, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 625. e) Huang, F. K.; Horton, R. C.; Myles, D. C.; Garrell, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 4802.
- 40)** A quantidade de material orgânica foi desprezada uma vez que os cálculos feitos são proporcionais para os átomos de telúrio e ouro.
- 41)** Käfer, D.; Bashir, A.; Witte, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10546.
- 42)** a) Yamago, S.; Lida, K.; Yoshida, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874. b) Yamago, S.; Lida, K.; Yoshida, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13666.
- 43)** Yashima, E.; Maeda, K.; lida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102.

- 44) Louzao, I.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Rigura, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1430.
- 45) Yashima, E.; Matsuhima, T.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6345.
- 46) a) List, B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573. b) Gruttadauria, M.; Giacalone, F.; Noto, R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1666.
- 47) Os alunos envolvidos com projetos que visam realizar reações assimétricas são: Mestranda Rafaela C. Carmona, título do projeto: "Estratégias Assimétricas em Reações de Acoplamento A³", processo FAPESP: 2011/03244-2, Doutorando George H. Sakai, título do projeto: "Síntese de polímeros helicoidais ligantes para preparação de complexos organometálicos e estudos de suas propriedades", processo CAPES: 33002010191P0 e Doutoranda Tatiane Inforzato, título do projeto: "Nanomateriais Organofuncionalizados e Suas Aplicações em Catálise: Associando as Vantagens da Catálise Homogênea com as da Heterogênea", processo CNPQ: 140048/2009-0.
- 48) Cálculo de minimização de energia feito no programa Spartan '10 baseado em mecânica molecular MMFF (Merck Molecular Force Field).
- 49) Prof. Yashima pesquisou a polimerização de compostos derivados da 4-etinilanilina e observou que os rendimentos ficavam em torno de 40%, foi discutido sobre possíveis motivos, mas nenhum dado conclusivo foi feito. Esses dados não foram publicados.
- 50) Otsuka, I.; Hongo, T.; Nakade, H.; Narumi, A.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kaga, H.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8930.
- 51) Reação que vinha sendo desenvolvida no laboratório por aluna de mestrado (Rafaela Carmona)
- 52) Teste realizado em colaboração com mestranda Rafaela Costa Carmona e reportado em sua dissertação "Estratégias Assimétricas em Reações de Acoplamento A³", defendida na Universidade de São Paulo no ano de 2013.
- 53) List, B.; Lerner, R. A.; Barbas III, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395.
- 54) a) Xu, J.; Fu, X.; Wu, C.; Hu, X. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 840. b) Emer, E.; Galletti, P.; Giacomini, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3155.
- 55) Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243.
- 56) Pares, N. A.; D. W. C. MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370.
- 57) Fonseca, M. T. H.; List, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3958.
- 58) Lemay, M.; Ogilvie W. W. *Org Lett.* **2005**, *7*, 4141.

- 59)** a) Costa, J. C.S; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C.; Corio, P. J. *Phys. Chem. C* **2011**, 115, 4184. b) Ando, R. A.; Pieczonka, N. P. W.; Santos, P. S.; Aroca, R. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 7505. c) Costa, J. C. S.; Ando, R.; A.; Santana, A. C.; Rossi, L. M.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A.; Corio, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 37, 946.
- 60)** a) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frish, M. J. *Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623. b) Becke, A. D. J. *Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

Súmula Curricular

1. Dados Pessoais

Nome: Leandro Mitsuo Shimura Takata

Local de nascimento: Tupã-SP

Data de nascimento: 03 de Julho de 1988

2. Educação

2003-2005	Segundo Grau pelo Colégio São José de Bastos, Bastos-SP
2004	Intercâmbio de Estudos de um ano no colégio Koga Dai-ichi Koutou Gakkou, Koga, Japão
2006-2009	Bacharelado em Química pela Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP
2010-2015	Doutorado Direto em Química pela Universidade de São Paulo, São Paulo-SP
2013	Estágio de Doutorado de um ano na Nagoya University, Nagoya, Japão

3. Ocupação

Bolsista de Doutorado Direto, FAPESP, 01/06/2010 - 31/03/2015

4. Publicações

Artigos Completos

- a. Takata, L. M. S.; Gonçalves, A. C. ; Ando, R. A.; Dos Santos, A. A. ; Camargo, P. H. C. . Functionalization of gold and silver nanoparticles with diphenyl dichalcogenides probed by surface enhanced Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43, 712-717.

Resumo em Congressos

- a. Takata, L. M. S., Hayashi, K., Iida, H., Dos Santos, A. A., Yashima, E. Synthesis of imidazolidinone-based poly(phenylacetylene)s and their application of asymmetric reactions. *Chirality 2014*, **2014**, Praga, República Tcheca. (Pôster)
- b. Takata, L. M. S., Hayashi, K., Iida, H., Dos Santos, A. A., Yashima, E. イミダゾリジノン誘導体を有するポリフェニルアセチレンの合成と不斉触媒反応への応用 (Synthesis of Poly(Phenylacetylene)s Bearing Imidazolidinone Derivatives and Their Derivatives and Their Application to Asymmetric Catalysis). *44th Annual Meeting of Union of Chemistry-Related Societies in Chubu Area*, **2013**, Shizuoka, Japão.
- c. Takata, L. M. S., Iida, H., Dos Santos, A. A., Yashima, E. イミダゾリジノン部位を側鎖に有するらせん状ポリフェニルアセチレンの合成および不斉触媒反応への応用 (Synthesis of Imidazolidinone-Based Helical Poly(Phenylacetylene)s and Their Application to Asymmetric Catalysis). *3rd Chemistry Festa*, **2013**, Tokyo, Japão.
- d. Takata, L. M. S., Gonçalves, A. C., Camargo, P. H. C., Dos Santos, A. A. Functionalization of Au and Ag Nanoparticles with Novel Organodichalcogenide compounds. *14th Brazilian Meeting on Organic Chemistry*, **2011**, Brasília-DF, Brasil.
- e. Takata, L. M. S., Gonçalves, A. C., Camargo, P. H. C., Dos Santos, A. A. Preparação de Nanopartículas de Au e Ag Organoteluro-funcionalizadas. *34ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química*, **2011**, Florianópolis-SC, Brasil.
- f. Takata, L. M. S., Camargo, P. H. C., Dos Santos, A. A. Synthesis of Organotelluro-functionalized Gold and Silver Nanoparticles for Catalytic Applications. *17th European Symposium on Organic Chemistry*, **2011**, Creta, Grécia.
- g. Takata, L. M. S., Dos Santos, A. A., Wendler, E. P. Síntese da (+/-)-Decarestrictina L. *XVII Congresso de Iniciação Científica da UFSCar*, **2009**, São Carlos-SP, Brasil.
- h. Takata, L. M. S., Dos Santos, A. A., Wendler, E. P. Studies toward the synthesis of a key intermediate of (+)-Decarestrictina L. *13th Brazilian Meeting on Organic Chemistry*, **2009**, São Pedro-SP, Brasil.
- i. Takata, L. M. S., Wendler, E. P., Dos Santos, A. A. Estudos visando a síntese da (+)-Decarestrictina L. *17º Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti*, **2009**, Araraquara-SP, Brasil.