



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Tese de Doutorado

**Polímeros quirais: Polipirróis e politiofenos
modificados com *R*-(-) ou *S*-(+)-*N*-(3,5-
Dinitrobenzoil)- α -fenilglicina**

João Carlos Ramos

Recife-PE, Brasil

Outubro / 2007



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Polímeros quirais: Polipirróis e politiofenos
modificados com *R*-(-) ou *S*-(+)-*N*-(3,5-
Dinitrobenzoil)- α -fenilglicina**

João Carlos Ramos*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosa Maria Souto-Maior**

***Bolsista CAPES**

Recife-PE, Brasil

Outubro / 2007

Ramos, João Carlos

Polímeros quirais : polipirróis e politiofenos modificados com R-(-) ou S-(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicina - Recife : O autor, 2007.

xii, 96 folhas : il., fig., tab. graf.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2007.

Inclui bibliografia, anexo e lista de abreviaturas.

1. Polímeros 2. Polímeros condutores 3. Polímeros quirais I. Título.

541.2254

CDD (22.ed.)

FQ2008-003

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Prof. Marcelo Navarro
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Yeda Medeiros Bastos de Almeida
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Elmo Silvano de Araújo
Departamento de Energia Nuclear
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Severino Alves Junior
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Rajendra Mohan Srivastava
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Polímeros Quirais: Polipirróis e Poliofenos Modificados com R-(-) ou S-(+)-N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina"

por

João Carlos Ramos

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
11 de Outubro de 2007

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Quezia Cass, Prof^o Dr^o Timothy John BrockSom, Fabiana Batigalia e ao Sr. Antônio Loureiro (UFSCar);

Ao Prof^o Dr^o Marcos Eberlin e ao Dr^o Adão Sabino (UNICAMP);

Ao Prof^o Dr^o Fernando Galembeck e a Sr^a Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros (UNICAMP);

Ao Dr^o George Nascimento (ITEP);

Ao Dr^o Jacques Penelle (CNRS, França);

À Dr^a. Corinne Vebert-Nardin e ao Kelnner W. R. de França (Universidade de Basel, Suíça) ;

Às bibliotecárias Joana e Ana (CCEN- UFPE) ;

Ao João Carlos, Chico, Clécio e Virgínia (DF-UFPE) .

Agradecimentos Especiais

Ao Prof^o Dr^o Marcelo Navarro (Orientador);

À Prof^a Dr^a Rosa Maria Souto-Maior (Co-orientadora);

Aos professores do DQF;

Aos funcionários do DQF;

Aos queridos amigos do DQF;

Aos queridos amigos do Laboratório de Eletrossíntese Orgânica (LESO);

Aos meus amados familiares.

Pra Sandra, com o meu amor.

Coração tranqüilo

(Walter Franco)

Tudo é uma questão de manter
A mente quieta,
A espinha ereta
E o coração tranqüilo

Sumário

| | |
|--|-----|
| Sumário | i |
| Lista de Figuras | iii |
| Lista de Tabelas | vi |
| Lista de abreviaturas e símbolos usados | vii |
| Resumo | x |
| Abstract | xi |
| | |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Polímeros: Conceitos básicos, classificações e nomenclatura | 1 |
| 1.2. Breve histórico | 7 |
| 1.3. Propriedades gerais | 9 |
| 1.4. Aplicações | 11 |
| 1.5. Polímeros condutores | 13 |
| 1.6. Polipirróis e politiofenos | 15 |
| 1.7. Quiralidade | 18 |
| 1.8. Polímeros quirais: Uma breve revisão da literatura | 20 |
| | |
| 2. Motivação | 23 |
| | |
| 3. Objetivos | 24 |
| | |
| 4. Experimental | 25 |
| 4.1. Materiais, métodos e equipamentos | 25 |
| 4.2. Sínteses | 26 |
| 4.2.1. Sínteses dos precursores dos monômeros | 26 |
| 4.2.2. Sínteses dos monômeros derivados do pirrol | 29 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.2.3. | Sínteses dos monômeros derivados do tiofeno | 30 |
| 4.2.4. | Sínteses dos polímeros derivados do pirrol | 31 |
| 4.2.5. | Sínteses dos polímeros derivados do tiofeno | 31 |
| 4.2.6. | Síntese do copolímero de <i>R</i> (-)DNBT e <i>S</i> (+)DNBT | 32 |
| 4.2.7. | Sínteses dos copolímeros de <i>R</i> (-) DNBT ou <i>S</i> (+) DNBT com 3-TEA | 32 |
| 4.2.8. | Modificação de Sílica Gel com AEAPTS | 33 |
| 4.2.9. | Formação da Amida entre a AEAPTS imobilizada na sílica e o 3-TEA (monômero âncora) | 34 |
| 5. | Resultados e discussões | 35 |
| 5.1. | Precusores dos monômeros | 35 |
| 5.2. | Monômeros | 38 |
| 5.3. | Polímeros | 45 |
| 5.4. | Copolímeros | 62 |
| 5.5. | Imobilização de politiofeno modificado em sílica gel : experimentos preliminares | 70 |
| 6. | Conclusões | 77 |
| 7. | Perspectivas | 78 |
| 8. | Referências bibliográficas | 79 |
| 9. | Anexos | 83 |
| 10. | Trabalhos publicados | 95 |

Lista de figuras

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1.1 | Representação das moléculas de: (a) polietileno; (b) polipropileno e (c) poliestireno. | 1 |
| Figura 1.2 | Representação Esquemática de um Homopolímero e Copolímeros. | 2 |
| Figura 1.3 | Formação de poliéteres | 3 |
| Figura 1.4 | Formação de poliésteres | 4 |
| Figura 1.5 | Formação de poliamidas | 4 |
| Figura 1.6 | Formação de poliuretanas | 4 |
| Figura 1.7 | Isômeros <i>Cis</i> e <i>Trans</i> do Poliacetileno | 13 |
| Figura 1.8 | Representações das unidades repetitivas da polianilina (a), polipirrol (b), politiofeno (c), poli(<i>p</i> -fenileno) (d) e poli(<i>p</i> -fenilenovinileno) (e) | 15 |
| Figura 1.9 | Mecanismo de polimerização do pirrol, tiofeno ou furano | 16 |
| Figura 1.10 | Representação da molécula da ciclofosfamida | 18 |
| Figura 1.11 | Enantiômeros de um derivado alênico | 19 |
| Figura 1.12 | Antípodas óticos do ácido láctico | 19 |
| Figura 5.1 | Seletores quirais | 35 |
| Figura 5.2 | Síntese da <i>R</i> (-) <i>DNB</i> ou <i>S</i> (+) <i>DNB</i> | 36 |
| Figura 5.3 | Síntese do 1-(3'-Bromopropil)pirrol | 36 |
| Figura 5.4 | Síntese do 1-(3'-Iodopropil)pirrol | 37 |
| Figura 5.5 | Síntese do 3-(2'-Bromoetil)tiofeno | 37 |
| Figura 5.6 | Síntese do 3-(2'-Iodoetil)tiofeno | 38 |
| Figura 5.7 | Síntese do <i>R</i> (-) <i>DNBP</i> ou <i>S</i> (+) <i>DNBP</i> | 39 |
| Figura 5.8 | Síntese do <i>R</i> (-) <i>DNBT</i> ou <i>S</i> (+) <i>DNBT</i> | 39 |
| Figura 5.9 | Espectro de infravermelho do <i>R</i> (-) <i>DNBP</i> ou <i>S</i> (+) <i>DNBP</i> | 40 |
| Figura 5.10 | Espectro de infravermelho do <i>R</i> (-) <i>DNBT</i> ou <i>S</i> (+) <i>DNBT</i> | 41 |
| Figura 5.11 | Discriminação quiral para os monômeros <i>R</i> (-) <i>DNBT</i> e <i>S</i> (+) <i>DNBT</i> na presença de <i>Eu(tfc)</i> ₃ . (a) Espectro de RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) do <i>R</i> (-) <i>DNBT</i> ; (b) Enantiômero <i>R</i> (-) <i>DNBT</i> , na presença do <i>Eu(tfc)</i> ₃ ; (c) mistura de <i>R</i> (-) <i>DNBT</i> e <i>S</i> (+) <i>DNBT</i> , na presença de <i>Eu(tfc)</i> ₃ ; (d) Acréscimo de <i>S</i> (+) <i>DNBT</i> | 43 |
| Figura 5.12 | Espectrograma <i>ESI</i> do <i>R</i> (-) <i>DNBP</i> | 44 |
| Figura 5.13 | Espectrograma <i>ESI</i> do <i>R</i> (-) <i>DNBT</i> | 45 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 5.14 | Síntese do poliR(-)DNBP ou poliS(+) DNBP | 46 |
| Figura 5.15 | Síntese do poliR(-)DNBT ou poliS(+) DNBT | 47 |
| Figura 5.16 | Espectro de infravermelho do poliR(-)DNBP ou poliS(+) DNBP | 48 |
| Figura 5.17 | Espectro de infravermelho do poliR(-)DNBT ou poliS(+) DNBT | 49 |
| Figura 5.18 | Cromatograma do poliR(-)DNBP | 50 |
| Figura 5.19 | Cromatograma do poliS(+) DNBP | 51 |
| Figura 5.20 | Espectro de UV-Vis do polipirrol R ou S e de seus respectivos monômeros | 53 |
| Figura 5.21 | Espectro de UV-Vis do politiofeno R ou S e de seus respectivos monômeros | 54 |
| Figura 5.22 | Termograma (<i>TGA</i>) do poliR(-)DNBP | 55 |
| Figura 5.23 | Termograma (<i>TGA</i>) do poliR(-)DNBT | 56 |
| Figura 5.24 | Termogramas (<i>DSC</i>) do poliR(-)DNBP (a); e do poliR(-)DNBT (b) | 57 |
| Figura 5.25 | Micrografias eletrônicas do polipirrol R(-) (a e b); e do polipirrol S(+) (c e d) | 59 |
| Figura 5.26 | Micrografias eletrônicas do politiofeno R(-) (a e b) ; e do politiofeno S(+) (c e d) | 60 |
| Figura 5.27 | Micrografias eletrônicas do polipirrol R(-) (a e b); e do polipirrol S(+) (c e d) | 61 |
| Figura 5.28 | Micrografias eletrônicas do politiofeno R(-) (a e b) ; e do politiofeno S(+) (c e d) | 62 |
| Figura 5.29 | Síntese dos copolímeros poliR(-) ou S(+) DNBFGTE-co-3TEA | 63 |
| Figura 5.30 | Espectro de infravermelho do 3-TEA | 64 |
| Figura 5.31 | Espectro de infravermelho do poliR(-)DNBT-co-3TEA ou poliS(+) DNBT-co-3TEA | 65 |
| Figura 5.32 | Cromatograma do copolímero R(-) | 66 |
| Figura 5.33 | Cromatograma do copolímero S(+) | 66 |
| Figura 5.34 | Termogramas de <i>TGA</i> (a) e de <i>DSC</i> (b) dos copolímeros | 68 |
| Figura 5.35 | Espectro de UV-Vis do copolímero R(-) ou S(+) | 69 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 5.36 | Composição típica da sílica gel: (a) – grupo silanol isolado; (b) – grupo silanol ligado ou vicinal; (c) – grupo siloxano. | 70 |
| Figura 5.37 | Reação de modificação da sílica com AEAPTS | 71 |
| Figura 5.38 | Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado | 71 |
| Figura 5.39 | Reação de formação da amida entre o 3-TEA e a sílica modificada com AEAPTS (amidasilano) | 72 |
| Figura 5.40 | Micrografia de transmissão da sílica modificada (a) e sílica não modificada (b) | 73 |
| Figura 5.41 | EDS da sílica não modificada | 74 |
| Figura 5.42 | EDS da sílica modificada | 75 |
| Figura 5.43 | Sílica não modificada (a), sílica modificada com a amidasilano (b), sílica modificada com polímero (c) e (d). | 76 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 1.1 | Condutividades de metais e polímeros dopados | 14 |
| Tabela 1.2 | Potenciais de oxidação de alguns monômeros | 17 |
| Tabela 5.1 | Rotação específica de todos os monômeros e polímeros sintetizados | 58 |

Lista de abreviaturas e símbolos usados

| | |
|----------------------------|--|
| [α] | Rotação ótica específica |
| 3-TEA | 3-tiofenoetilacetato |
| AEAPTS | N- β -aminoetil- γ -aminopropil-trimetóxisilano |
| ASTM | American Standard for Testing and Methods |
| BSA | Albumina de soro bovino |
| CLAE | Cromatografia Líquida de alta eficiência |
| CRU | Unidade repetitiva constitucional |
| DNA | Ácido desoxiribonucléico |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| EDS ou EDX | Energia dispersiva de Raios-X |
| ESI-MS | Espectrometria de Massas de Ionização por Electrospray |
| <i>Eu(tfc)₃</i> | [tris-(3-trifluorometil hidroximetileno)-(+)-canforato] de európio (III) |
| EVA | Copolímero de etileno e acetato de vinila |
| FEQ | Fase estacionária quiral |
| GPC | Cromatografia de Permeação em Gel |
| HDPE | Polietileno de alta densidade |
| HSA | Albumina de soro humano |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MM | Massa molecular |
| <i>MMm</i> | Massa molecular do monômero |

| | |
|------------------------------------|---|
| <i>M_n</i> | Massa Molecular Numérica Média |
| MP | Massa do pico |
| <i>M_w</i> | Massa Molecular Ponderal Média |
| <i>M_w/M_n</i> | Polidispersividade |
| <i>M_z</i> | Massa Molecular Z – Média |
| PCL | Poli(ε-caprolactona) |
| PE | Polietileno |
| PGA | Poli(ácido glicólico) |
| PHB | Poli(3-hidroxibutirato) |
| PHBV | Copolímero poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) |
| PLA | Poli(ácido láctico) |
| PMMA | Poli(metacrilato de metila) |
| poli <i>R</i> (-)DNBFGTE-co-3TEA | Poli <i>R</i> (-)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila-co-3-tiofenoetilacetato |
| poli <i>R</i> (-)DNBP | Poli <i>R</i> (-)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila |
| poli <i>R</i> (-)DNBT | Poli <i>R</i> (-)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila |
| poli <i>S</i> (+)DNBFGTE-co-3TEA | Poli <i>S</i> (+)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila-co-3-tiofenoetilacetato |
| poli <i>S</i> (+)DNBP | Poli <i>S</i> (+)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila |
| poli <i>S</i> (+)DNBT | Poli <i>S</i> (+)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila |
| PVC | Poli(cloreto de vinila) |
| <i>R</i> (-)DNB | (<i>R</i>)-(-)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicina |
| <i>R</i> (-)DNBP | <i>R</i> (-)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila |
| <i>R</i> (-)DNBT | <i>R</i> (-)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila |

| | |
|----------------------|---|
| RMN ^1H | Ressonância magnética nuclear de prótons |
| S | Siemens |
| S/cm | Siemens por centímetro |
| S(+) <i>DNB</i> | (S)-(+)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina |
| S(+) <i>DNBP</i> | S(+)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila |
| S(+) <i>DNBT</i> | S(+)- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila |
| SEC | Cromatografia de Exclusão por Tamanho |
| t. a. | Temperatura ambiente |
| <i>T_g</i> | Temperatura de transição vítrea |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| THF | Tetrahidrofurano |
| <i>T_m</i> | Temperatura de fusão cristalina |
| UV-Vis | Espectroscopia no ultra violeta e visível |
| σ | Condutividade elétrica |

RESUMO

Palavras-chave: Polímeros; Polímeros condutores; Polímeros quirais

Os monômeros de *R*(-) e *S*(+)-*N*-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila [*R*(-)DNBP e *S*(+)DNBP] e de *R*(-) e *S*(+)-*N*-(3,5-Dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila [*R*(-)DNBT e *S*(+)DNBT] foram sintetizados, caracterizados e polimerizados em clorofórmio usando FeCl_3 como agente oxidante. As massas moleculares médias, determinadas por GPC, para os poli*R*(-)DNBP e poli*S*(+)DNBP foram de $3,3 \times 10^3$ g/mol e de $4,7 \times 10^3$ g/mol, respectivamente; e para poli*R*(-)DNBT foi de $2,6 \times 10^4$ g/mol e para poli*S*(+)DNBT de $3,2 \times 10^4$ g/mol. As análises por espectroscopia de infravermelho sugeriram o acoplamento dos monômeros através das posições alfa. Os espectros por UV-Vis mostraram bandas de absorção em $\lambda = 251$ nm para os poliDNBP (*R* e *S*) e $\lambda = 226$ nm para os poliDNBT (*R* e *S*), relativas às transições $\pi-\pi^*$ dos grupos aromáticos da cadeia lateral; mostrou, também, um ombro entre 300 e 400 nm para os poliDNBP (*R* e *S*) e uma absorção com $\lambda = 423$ nm para os poliDNBT (*R* e *S*) referentes às transições das cadeias poliméricas. As análises termogravimétricas, juntamente com análises por calorimetria exploratória diferencial, mostraram que a estabilidade térmica dos poli*R*(-)DNBP e poli*S*(+)DNBP foi possível até 204 °C, acompanhadas por duas etapas de decomposição. Os poli*R*(-)DNBT e poli*S*(+)DNBT foram termicamente estáveis até 210 °C, seguidos, também, por dois processos de perda de massa. A discriminação quiral utilizando RMN ^1H , na presença de $\text{Eu}(\text{tfc})_3$, juntamente com medidas de desvio de luz polarizada, indicaram as propriedades óticas para os monômeros *R*(-)DNBT e *S*(+)DNBT. As medidas de desvio ótico para *R*(-)DNBP, *S*(+)DNBP e para todos os polímeros sintetizados, confirmaram a manutenção da quiralidade.

Para os copolímeros poli*R*(-)DNBT-co-3TEA e poli*S*(+)DNBT-co-3TEA utilizamos os monômeros *R*(-)DNBT, *S*(+)DNBT e 3-tiofenoetilacetato (3-TEA), e seguimos a mesma metodologia de síntese. A caracterização mostrou massas moleculares de $1,4 \times 10^5$ g/mol e $1,2 \times 10^5$ g/mol para os copolímeros *R*(-) e *S*(+), respectivamente. A estabilidade térmica foi observada até 210 °C, seguida por três etapas de perda de massa. As análises espectroscópicas no infravermelho indicaram a copolimerização e o UV-Vis mostrou as transições dos grupos aromáticos e da cadeia polimérica. As medidas de rotação ótica evidenciaram a quiralidade para o poli*R*(-)DNBT-co-3TEA e para o poli*S*(+)DNBT-co-3TEA.

ABSTRACT

Keywords: Polymers; Conducting polymers; Chiral polymers

The monomers *R*(-) and *S*(+)-3-(1'-pyrrolyl)propyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate [*R*(-)DNBP and *S*(+)DNBP]; *R*(-) and *S*(+)-2-(3'-tienyl)ethyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate [*R*(-)DNBT and *S*(+)DNBT], have been synthesized, characterized and polymerized in chloroform using FeCl₃ as an oxidizing agent. The molecular weights, determined by Gel Permeation Chromatography (GPC) analysis, for poli*R*(-)DNBP, poli*S*(+)DNBP, poli*R*(-)DNBT and poli*S*(+)DNBT are 3,3 x 10³ g/mol, 4,7 x 10³ g/mol, 2,6 x 10⁴ g/mol and 3,2 x 10⁴ g/mol, respectively. The infrared spectroscopic analysis had suggests the coupling of monomers at their alpha positions. The UV-Vis spectra show absorption bands at $\lambda = 251$ nm for poliDNBP (*R* and *S*) and $\lambda = 226$ nm for poliDNBT (*R* and *S*), relative to $\pi-\pi^*$ transitions of aromatic groups present in polimer side chain. A shoulder between 300 and 400 nm has been observed for poliDNBP (*R* and *S*) and an absorption with $\lambda = 423$ nm for poliDNBT (*R* and *S*) referring to transitions of the polymeric chains. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry measures have shown that poli*R*(-)DNBP and poli*S*(+)DNBP are stable up to 204 °C, followed by two decomposition stages. However, poli*R*(-)DNBT and poli*S*(+)DNBT, are stable up to 210 °C, which follow two processes of mass loss. The chiral properties have been determined by ¹H RMN in the presence of the shift reagent Eu(tfc)₃, and light polarized deviation measurements confirmed the optical properties for monomers *R*(-)DNBT and *S*(+)DNBT. Monomers *R*(-)DNBP and *S*(+)DNBP as well all polymers presented optical properties indicating the maintenance of chirality after polymerization.

The copolymers poli*R*(-)DNBFGTE-co-3TEA and poli*S*(+)DNBFGTE-co-3TEA have been also synthesized from monomers *R*(-)DNBT, *S*(+)DNBT and 3-tiofenoetilacetato (3-TEA). GPC analysis showed their molecular masses of 1,4 10⁵ x and 1,2 x 10⁵ for the *R*(-) and *S*(+), respectively. The thermal stability was observed up to 210 °C, followed by three stages of mass loss. The infrared spectroscopic analysis indicated the existence of copolymers. The UV-Vis spectra showed the transitions of the aromatic groups and the polimeric chain. The optical

rotation measurements have evidenced the chirality for poli*R*(-)DNBT-co-3TEA and for poli*S*(+)DNBT-co-3TEA.

1. Introdução

1.1. Polímeros: Conceitos básicos, classificação e nomenclatura

Polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas. O nome é derivado do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Os polímeros são sintetizados a partir de moléculas simples chamadas *monômeros* por um processo chamado *polimerização*. Dado o fato que a maioria dos polímeros sintéticos tem peso molecular na faixa de alguns milhares a alguns milhões de unidades de massa atômica, é impraticável tentar representar uma molécula polimérica completa. Ao invés, a unidade estrutural do polímero é colocada entre colchetes (ou parênteses) para representar a molécula (fig.1.1) ¹⁻³.

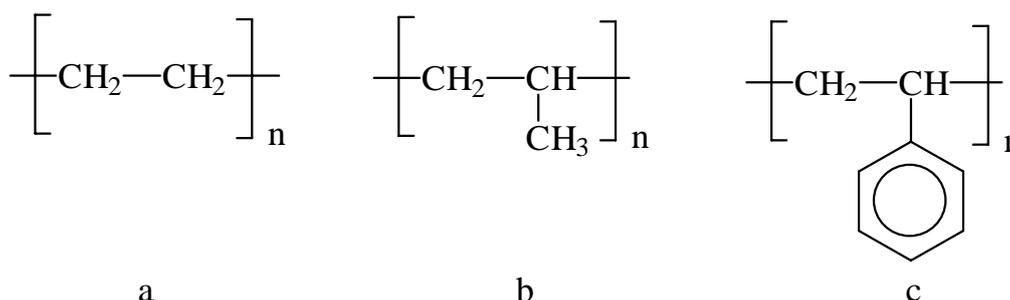


Figura 1.1. Representação das moléculas de: (a) polietileno; (b) polipropileno e (c) poliestireno.

Além dos polímeros lineares, existem os polímeros ramificados que têm cadeias laterais ou ramificações de tamanhos significativos; e os polímeros em rede nos quais as cadeias estão ligadas umas às outras, através das ligações cruzadas, formando uma estrutura tridimensional ².

Quanto ao número de monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular, os polímeros podem ser classificados de duas maneiras: polímeros preparados a partir de um único monômero, que são chamados de *homopolímeros*; e polímeros em que dois ou mais monômeros são empregados, os *copolímeros*. Nestes últimos, as unidades monoméricas podem ser distribuídas randomicamente (*copolímero*

randômico ou *aleatório*), de modo alternado (*copolímero alternado*), ou em blocos (*copolímero em bloco*) e, ainda, um polímero pode ramificar a cadeia de um outro polímero, constituindo um copolímero *graftizado* ou *enxertado* (fig 1.2) ^{1, 3}.

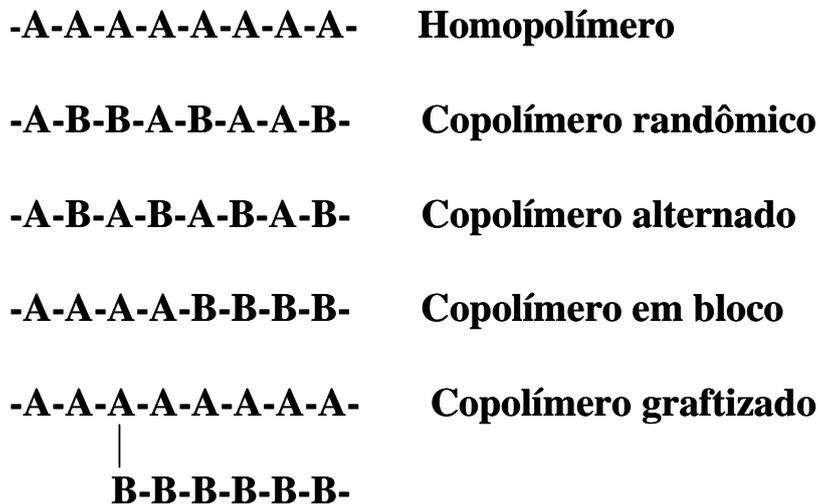


Figura 1.2. Representação Esquemática de um Homopolímero e Copolímeros.

Segundo a origem do polímero, este pode ser distribuído em dois grandes grupos: *naturais* e *sintéticos*. Os polímeros naturais foram os padrões em que se basearam os pesquisadores para a busca de similares sintéticos, durante o extraordinário desenvolvimento da Química de Polímeros, após a II Guerra Mundial, isto é, no início da década de 50.

Existem algumas outras classificações para os polímeros. Um delas adota a abordagem do uso das respostas dos polímeros ao tratamento térmico e divide-os em *termoplásticos* e *termorrígidos*. Os termoplásticos são polímeros que fundem quando aquecidos e se ressolidificam quando resfriados, enquanto os termorrígidos são aqueles que não fundem quando aquecidos, mas em temperaturas suficientemente altas, decompõem-se irreversivelmente. Este sistema de classificação evidencia a distinção química entre os dois grupos. Os termoplásticos incluem essencialmente os polímeros lineares ou levemente ramificados, enquanto os termorrígidos são substancialmente os

polímeros reticulados, consistindo de uma extensiva rede tridimensional de ligações químicas covalentes ⁴.

Conforme os grupos funcionais presentes na macromolécula, os polímeros podem ser arbitrariamente distribuídos em inúmeros grupos, como *polihidrocarbonetos*, *poliamidas*, *poliésteres*, *poliéters*, *poliacetais*, *poliuretanos*, etc. Relativamente ao encadeamento da cadeia polimérica, os monômeros podem ser incorporados à cadeia de modo regular, do tipo *cabeça-cauda*, que é o mais comum, ou do tipo *cabeça-cabeça*, *cauda-cauda*. Pode também ocorrer a adição irregular, envolvendo os dois tipos, de modo descontrolado ³.

Um outro sistema de classificação, sugerido primeiro por Carothers em 1929, é baseado na natureza das reações químicas empregadas na polimerização. Nesta classificação os dois principais grupos são os *polímeros de condensação* e os *polímeros de adição* ⁴. Um polímero de adição tem sempre os mesmos átomos dos monômeros em suas unidades repetitivas, enquanto os polímeros de condensação, têm menos átomos em suas unidades repetitivas do que os monômeros originais por causa da formação de subprodutos, durante o processo de polimerização, como HCl, H₂O, KCl ^{1, 3}. Rotular um dado polímero como de *adição* ou de *condensação* pode ser inadequado, pois alguns polímeros podem ser sintetizados a partir de reagentes diferentes, e, conseqüentemente, pela classificação de Carothers, receberiam classificações diferentes dependendo da rota sintética utilizada. São exemplos ¹:

1. A formação de poliéter a partir do óxido de etileno ou do etileno glicol:

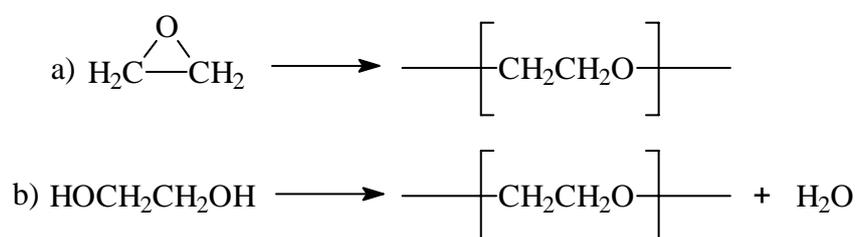


Figura 1.3. Formação de poliéteres

2. Um poliéster de lactona ou de ácido ω -hidroxicarboxílico:

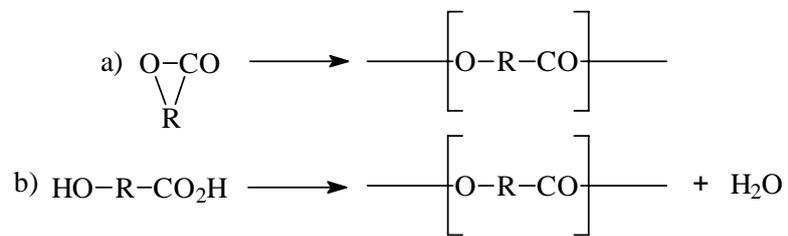


Figura 1.4. Formação de poliésteres

3. Uma poliamida de lactama ou de ácido ω -aminocarboxílico:

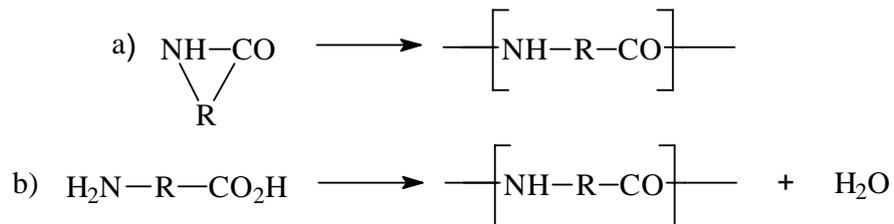


Figura 1.5. Formação de poliamidas

4. Uma poliuretana a partir de um diisocianato e de um diálcool ou a partir de uma diamina e de um biscloroformato:

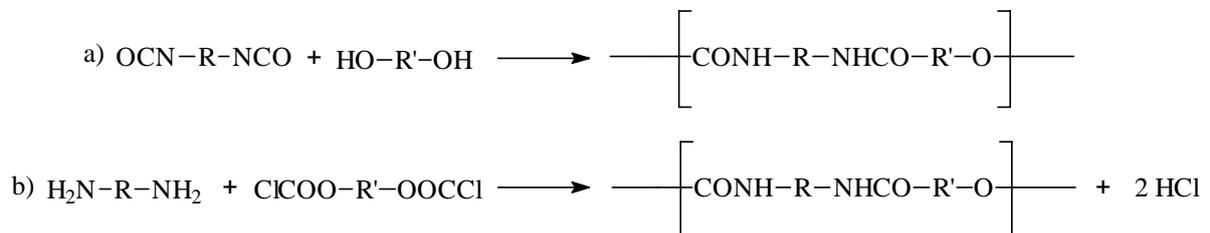


Figura 1.6. Formação de poliuretanas

Para evitar esta ambigüidade, as reações de polimerização são hoje mais comumente caracterizadas de acordo com o mecanismo da polimerização. Se as cadeias poliméricas são formadas passo a passo pela união randômica de moléculas de monômeros para formar dímeros, trímeros, e espécies maiores a partir do monômero matriz, o processo é chamado polimerização por *reações em etapas* ou por *crescimento em etapas*. Se, por outro lado, o peso molecular aumenta por sucessivas ligações de moléculas de monômeros à extremidade de uma cadeia em crescimento, o processo é chamado polimerização por *reações em cadeia* ou por *crescimento em cadeia*. As reações de polimerização por abertura de anel podem ocorrer através de processos de *reações em etapas* ou de *reações em cadeia*¹.

Quando o monômero é um dieno, a configuração dos átomos da cadeia polimérica pode ser mais um parâmetro de classificação. Na poliadição, por exemplo, podem surgir seqüências com a configuração *cis* ou *trans*, em analogia ao isomerismo *cis-trans* encontrado em moléculas orgânicas menores. Tais polímeros podem ainda ser classificados quanto à taticidade da cadeia polimérica em: *isotáticos, sindiotáticos ou atáticos*⁵. E, finalmente, de acordo com o comportamento mecânico, classificando-se os polímeros em: *borrachas, plásticos ou fibras*³.

Quanto à nomenclatura, três diferentes sistemas são comumente empregados para a designação dos polímeros, que são baseados na *origem do polímero*, real ou virtual, isto é, na nomenclatura dos monômeros que foram ou poderiam ter sido empregados em sua preparação; na *estrutura do mero*, isto é, na unidade química que se repete ao longo da cadeia macromolecular; ou em *siglas*, de uso tradicional, baseadas em abreviações do nome dos monômeros escritos em inglês³.

O sistema de denominação com base na *origem do polímero* estabelece que de forma geral, para os homopolímeros, basta colocar o prefixo *poli*, seguido do nome do monômero, como poliestireno. Quando o nome do monômero é uma expressão, esta deve estar contida entre parênteses, como por exemplo, poli(metacrilato de metila). No caso dos copolímeros, que envolvem sempre mais de um tipo de monômero, a seqüência pode ser regular ou irregular. Quando não se conhece a seqüência, isto é, o copolímero é *aleatório*, este deve ser definido pela partícula *co*. Por exemplo, poli[estireno-co-(metacrilato de metila)]; se a proporção é conhecida, o monômero em maior quantidade é enunciado primeiro. Por questão de eufonia, especialmente em algumas línguas como o Português, pode-se designar o copolímero colocando como prefixo a expressão *copoli*,

seguida dos nomes dos comonômeros, separados por barras e contidos entre parênteses, como copoli(estireno/metacrilato de metila)³.

A denominação segundo a *estrutura do mero* pode mostrar vantagens ou desvantagens, conforme a complexidade do grupamento repetido. Deve-se ressaltar que, para fins de nomenclatura, um copolímero alternado pode ser considerado um homopolímero cujo mero seja originado de ambos os monômeros de partida. Por exemplo, poli(tereftalato de etileno) e poli(hexametileno-adipamida). Pelo sistema anterior, essas denominações seriam copoli(ácido tereftálico / glicol etilênico) e copoli(ácido adípico / hexametilenodiamina), respectivamente. Em alguns casos, esse sistema de nomenclatura é o mais empregado; por exemplo, ao invés de polieteno e polipropeno, são quase exclusivamente usados os termos polietileno e polipropileno (em Química Orgânica, a terminação *ileno* caracteriza um grupamento divalente em dois átomos de carbono vicinais)³.

Na linguagem técnica, pela simplificação que traz aos usuários, é muito empregada a nomenclatura baseada em *siglas*, que utiliza abreviações das denominações usuais, sempre em inglês. São exemplos: PE (“polyethylene”, polietileno), HDPE (“high density polyethylene”, polietileno de alta densidade), PMMA [“poly(methylmethacrylate)”, poli(metacrilato de metila)], PVC [“poly(vinylchloride)”, poli(cloreto de vinila)] e EVA (“ethylene-vinyl acetate copolymer”, copolímero de etileno e acetato de vinila)³.

A IUPAC recomenda que os nomes sejam derivados da estrutura da unidade básica, ou da *unidade repetitiva constitucional* (CRU, da sigla em inglês), de acordo com os seguintes passos¹:

1. A menor unidade estrutural (CRU) é identificada.
2. Os grupos substituintes na cadeia principal são designados com os menores números possíveis.
3. O nome é colocado entre parênteses (ou colchetes e parênteses, quando necessário), e prefixado com *poli*.

No sistema IUPAC, os parênteses são sempre usados seguindo o prefixo, desta forma temos poli(metileno), ao invés de poletileno e poli(1-feniletileno), em lugar de poliestireno¹.

1.2. Breve histórico

Alguns cientistas como Hermann Staudinger, Wallace Carothers, Paul Flory, Karl Ziegler, Giulio Natta, contribuíram fundamentalmente para o entendimento da natureza e do comportamento dos polímeros, sua química e reações, ao longo de todo o século XX.

O entendimento da natureza fundamental dos materiais que hoje chamamos de polímeros só foi possível a partir de 1920 quando Hermann Staudinger, químico alemão, usou a palavra “macromolécula” para denominá-los. Staudinger apresentou, nesta época, um trabalho em que considerava, embora sem provas, que a borracha natural e outros produtos de síntese, de estrutura química até então desconhecida, eram na verdade materiais constituídos de cadeias longas e não agregados coloidais de pequenas moléculas como se pensava. O conceito de macromolécula de Staudinger não foi muito bem recebido inicialmente, e só em 1928 foi definitivamente reconhecido pelos cientistas que os polímeros eram substâncias de elevado peso molecular³.

Esta oposição era baseada, essencialmente, em três razões. Primeiramente, a maioria dos compostos macromoleculares em solução comportava-se como colóides. Consequentemente, era assumido serem idênticos aos então conhecidos colóides inorgânicos. A segunda razão para a oposição à hipótese de Staudinger, era que as macromoléculas tinham que ser escritas na forma $(\text{CH}_2\text{CHX})_n$, onde n era um número grande, o que admitia a existência de cadeias com diversos tamanhos. Isto significava a perda de um conceito extremamente bem sucedido para a maior parte da química orgânica, que era o de *uma única fórmula para um único composto*. E finalmente, a terceira razão baseava-se na natureza da maioria dos materiais poliméricos então conhecidos. Estes materiais eram não apenas aparentemente mal caracterizados, mas eles também eram frequentemente não cristalinos, existindo como gomas e resinas. Aceitar tais resinas como inerentemente não-cristalizáveis e incapazes de purificação, no uso tradicional da palavra, era demais para a auto-estima da maioria dos químicos orgânicos profissionais⁴.

Há muita semelhança entre os conceitos de *macromolécula* e *polímero*. Literalmente, *macromoléculas* são moléculas grandes, de elevado peso molecular, o qual decorre de sua complexidade química, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros. A palavra *polímero* foi criada por *Berzelius*, em 1832, para designar compostos

de pesos moleculares múltiplos, como acetileno e benzeno, em contraposição ao termo *isômero*, empregado para compostos de mesmo peso molecular, porém, de estruturas diferentes³. Desta forma, a palavra “*polímero*” não era encontrada em livros textos de química orgânica, publicados até por volta de 1920, com o seu sentido atual. Hermann Staudinger foi agraciado com o Prêmio Nobel em Química em 1953, por suas descobertas no campo da química de macromoléculas^{3,4}.

Em 1935, enquanto desenvolvia pesquisa básica sobre reações de polimerização, na empresa DuPont, Wallace Carothers, químico norte-americano, inventou o nylon. As pesquisas de Carothers mostraram o potencial formidável dos polímeros sintéticos, um potencial que se tornaria realidade num tempo extraordinariamente curto. Hoje, os polímeros sintéticos são usados em quantidades maiores do que qualquer outra classe de materiais⁶.

A síntese de polímeros foi dominada por Karl Ziegler e Giulio Natta na década de 1950, estes pesquisadores descobriram catalisadores para polimerizações que foram de grande importância para a indústria de plásticos moderna. Os processos eram baseados em reações catalisadas por sistemas alquilmetálicos, como o complexo preparado do tetracloreto de titânio e trietilalumínio, um típico catalisador Ziegler-Natta. Tais reações foram descobertas por Ziegler, na Alemanha, e desenvolvidas por Natta, na Itália. Estes pesquisadores foram agraciados com o Prêmio Nobel em Química em 1963, por suas descobertas⁶.

Outro cientista extremamente importante na história dos polímeros é o americano Paul Flory, ele criou a ciência moderna dos polímeros através de seus estudos teóricos e experimentais das macromoléculas. Seus profundos conhecimentos estão sumarizados em seu livro *Principles of Polymer Chemistry* (Princípios da Química de Polímeros), publicado em 1953, e ainda hoje usado e extremamente proveitoso. Paul Flory foi agraciado com o Prêmio Nobel em Química em 1974 por suas realizações fundamentais, teóricas e experimentais, na físico química de macromoléculas⁶.

1.3. Propriedades gerais

A variação estrutural de um mesmo polímero influi decisivamente nas propriedades do material. Por exemplo, o eteno pode produzir uma cadeia linear, porém com ramificações e ainda algumas insaturações, ou resultar num encadeamento de átomos de carbono metilênico, formando uma cadeia linear, com grande regularidade, sem ramificações, dependendo do mecanismo reacional a que foi submetido. As ramificações atuam como “atrapalhadores” da proximidade dos segmentos de cadeia, e diminuem as interações desses segmentos. Assim, a energia total envolvida nessas interações é reduzida e a energia necessária para destruí-las também; do mesmo modo, também são diminuídas a temperatura e a força necessárias a esta destruição. Em consequência, essas ramificações amaciam e flexibilizam o produto formado ³.

Os polímeros lineares e os ramificados são termoplásticos. Se eles são aquecidos, amolecem numa temperatura que é característica do polímero. Este comportamento é reversível quando o polímero é resfriado. Polímeros que amolecem abaixo da temperatura ambiente têm aspecto de borracha ou de fluidos viscosos na temperatura ambiente, enquanto que, os que amolecem acima da temperatura ambiente são sólidos frágeis e quebradiços ou sólidos duros dúcteis na temperatura ambiente. Geralmente, são solúveis em solventes adequados na temperatura ambiente ou em temperaturas mais elevadas. Enquanto as propriedades de um polímero em rede dependerão do grau de ligações cruzadas ou reticulação (*crosslinking*) entre suas cadeias. Se o grau de ligações cruzadas é baixo existirão seqüências da cadeia principal do polímero, relativamente longas, sem estas ligações cruzadas. Nestes casos, o polímero exibirá um comportamento semelhante a um polímero linear ou ramificado. Mas se o grau de ligações cruzadas é alto, as seqüências da cadeia principal entre as ligações cruzadas são muito pequenas o possível comportamento de amolecimento é perdido. Os tradicionais polímeros termorrígidos são assim denominados porque eles se solidificam permanentemente durante o “*crosslinking*” formando materiais sólidos duros e quebradiços que não são amolecidos por aquecimento ⁷.

Muitos polímeros podem empacotar suas cadeias dentro de retículos cristalinos. Os polímeros cristalinos usualmente têm uma estabilidade dimensional superior, não expandem facilmente, e frequentemente têm aptidão para a formação de fibras. A força que dirige para a cristalização é resultado de um aumento na energia de interação

resultante de um eficiente empacotamento e de uma maximização do número de grupos que estão interagindo fortemente em contato direto, por exemplo, formando ligações de hidrogênio. Uma vez as moléculas estando arranjadas de forma mais eficiente, este arranjo é facilmente repetido culminando num retículo cristalino. A menor unidade repetitiva é a *célula unitária*; ela contém um ou alguns blocos constitutivos idênticos⁸. Os polímeros que cristalizam, nunca o fazem completamente e são conhecidos como semicristalinos embora a cristalinidade possa variar entre 25% e 80%⁷.

Resumindo, a cristalinidade de um polímero depende da regularidade de sua cadeia, ou seja, o requisito essencial para a cristalinidade nos polímeros é a existência de alguma estereoregularidade^{4,7}.

A influência dominante no comportamento de um polímero é a morfologia, prioritariamente até mesmo à sua estrutura molecular fundamental: a morfologia depende, é claro, dos aspectos químicos, mas as propriedades observadas são aquelas decorrentes dos arranjos das cadeias poliméricas e de suas respostas às forças deformadoras⁸.

O arranjo detalhado das unidades monoméricas numa célula unitária pode ser determinado pela técnica de difração de raios-X. Entretanto, a organização da célula unitária não é suficiente para uma descrição completa dos polímeros cristalinos. Necessita-se também conhecer os níveis mais altos de arranjo total das cadeias poliméricas no material, aspectos que controlam sua morfologia e propriedades mecânicas⁸.

Os materiais poliméricos podem ser caracterizados também por duas transições térmicas principais: A *Temperatura de transição vítrea*, T_g e a *Temperatura de fusão cristalina*, T_m . A T_g é a temperatura em que os domínios amorfos de um polímero adquirem mobilidade e a T_m é a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de um polímero. A exibição das duas transições ou apenas de uma delas depende da morfologia da amostra polimérica: Polímeros completamente amorfos mostram apenas a T_g ; polímeros completamente cristalinos exibem apenas a T_m e polímeros semicristalinos mostram as duas transições térmicas^{3,9}.

O comportamento mecânico dos polímeros varia amplamente dependendo do grau de cristalinidade, grau de ligações cruzadas (reticulação), e valores de T_g e T_m . Alta resistência e baixa extensibilidade são características de polímeros com altos graus de cristalinidade ou reticulação e com altas T_g . Alta extensibilidade e baixa resistência mecânica em polímeros são sinônimos de baixos graus de cristalinidade e reticulação e

baixos valores de T_g . Os limites de temperatura de utilidade de um polímero são governados por suas T_g e/ou T_m . A resistência é perdida na, ou próxima, a T_g para um polímero amorfo e na, ou próxima, a T_m para um polímero cristalino⁹.

Posteriormente, abordaremos outras propriedades como a condutividade elétrica e a quiralidade.

1.4. Aplicações

Estabelecer um “estado da arte” para as aplicações dos polímeros não é uma tarefa tão fácil, pois estas são tão vastas que melhor seria falar em “estados da arte”.

Existe uma gama de tipos de polímeros para aplicações avançadas: polímeros com excelentes estabilidade térmica e oxidativa, para uso em aplicações aeroespaciais; plásticos utilizados na engenharia; polímeros não-inflamáveis; polímeros degradáveis; polímeros para aplicações médicas, de suturas degradáveis a órgãos artificiais; polímeros condutores de eletricidade, que abordaremos com mais detalhes adiante, que exibem condutividade comparável aos metais¹.

Dentro desta variedade decidimos dedicar, pela importância dos temas na atualidade, algum espaço aos polímeros biodegradáveis e suas utilidades e, também, sobre o papel dos polímeros na engenharia de tecidos.

Dada à principal propriedade da grande maioria dos polímeros, a durabilidade, um sério problema acompanha o homem contemporâneo: a enorme quantidade de lixo produzido nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos. Este lixo, constituído em grande parte por produtos industrializados produzidos com polímeros sintéticos, pode levar mais de uma centena de anos para se decompor, resultando em problemas ambientais que podem ser desastrosos para a humanidade. Para se ter uma idéia, cada habitante norte-americano descarta 70 kg de lixo plástico por ano. Na Europa são 38 kg anuais e no Brasil algo da ordem de 10 kg anuais por habitante. Na cidade de São Paulo, são produzidos 12.000 ton/dia de lixo, dos quais, cerca de 10% é constituído de material plástico¹⁰.

Os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo lixo plástico têm levado a comunidade científica a refletir sobre possíveis alternativas para o problema. Para o gerenciamento do lixo plástico produzido em sociedade, a biodegradação é uma das alternativas que tem sido proposta. Segundo estabelecido pela *American Standard for*

Testing and Methods (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral derivam desse processo CO₂, CH₄, componentes celulares microbianos e outros produtos. E, apesar do custo de produção ainda ser alto em relação aos polímeros sintéticos, o interesse pelos polímeros biodegradáveis têm crescido muito nos últimos anos em nível mundial ¹⁰.

Os polímeros biodegradáveis são bastante utilizados na área médica em suturas, implantes, matrizes para liberação controlada de drogas, por serem, muitos deles, biocompatíveis ¹¹. Entre estes polímeros, temos o poli(3-hidroxiobutirato) (PHB), o poli(ε-caprolactona) (PCL), o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(ácido glicólico) (PGA) e o copolímero poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) ^{12,13}. Os poliésteres e os polilactídeos têm recebido uma maior atenção, pois são produzidos a partir de fontes renováveis, apresentam muito baixa ou nenhuma toxicidade e alto desempenho mecânico comparável aos polímeros comerciais ¹⁴.

A engenharia de tecido, por sua vez, reside na interface das ciências físicas e da vida e tem por objetivo trocar ou facilitar o recrescimento de tecidos doentes, danificados ou envelhecidos pela aplicação da combinação de biomateriais, células e moléculas bioativas ^{15, 16}.

Os *scaffolds*, principalmente os poliméricos, são os componentes centrais das principais estratégias da engenharia de tecidos, funcionam como moldes para permitir o novo crescimento do tecido, como um suporte estrutural temporário, que ainda atua como veículo para a liberação de células e/ou moléculas bioativas. Em outras palavras, é uma matriz que serve de ponto de partida para a construção do novo tecido, possibilitando crescimento celular tridimensional, facilitando o transporte de nutrientes e excreções, e disponibilizando o suporte biomecânico necessário ¹⁵⁻¹⁷.

Na produção dos *scaffolds*, os materiais devem ser confiáveis (estéreis), não causar excessiva resposta imune e suas propriedades mecânicas devem permitir o uso de técnicas que gerem estruturas porosas com alta área superficial. Alguns materiais que combinam tais características são os polímeros naturais como o alginato, o colágeno, o ácido hialurônico, a quitosana e a gelatina e polímeros sintéticos como os poliésteres, poliaminoamidas, poliacrilatos e seus copolímeros e blends ¹⁵.

A engenharia de tecidos, aplicando os princípios da engenharia aos das ciências da vida, tem usado os *scaffolds* poliméricos em áreas tais como a cardiologia, a terapia gênica, a ortopedia e a neurologia ¹⁶⁻²⁰.

1.5. Polímeros condutores

Em 1976, Alan MacDiarmid e colaboradores, descobriram os polímeros condutores e a habilidade para dopar estes polímeros numa extensão que vai de isolante a metal. Estava criado, desta forma, um novo campo de pesquisa no limite entre a química e a física da matéria condensada. Nestes polímeros, uma das ligações químicas acontece a partir de um elétron π desemparelhado, por átomo de carbono. Estas ligações π , nas quais os orbitais do carbono estão na configuração sp^2p_z são sucessivas, ocorrendo sobreposição de orbitais, o que leva a uma deslocalização eletrônica ao longo da cadeia polimérica. Esta deslocalização, possibilita uma via para a mobilidade de carga ao longo do polímero⁶.

Alguns aspectos estruturais influenciam o nível de condutividade ¹:

1. Deslocalização. Um extenso sistema conjugado é usualmente necessário para a condutividade ao longo da cadeia polimérica; entretanto, a carga pode ser transferida em alguns casos através de grupos pendentes.

2. Dopagem. Os dopantes (aditivos que aumentam a condutividade) podem ser aceptores ou doadores de elétrons. A condutividade varia com a concentração do dopante.

3. Morfologia. A condução é influenciada por aspectos configuracionais e conformacionais, tanto quanto pela cristalinidade.

A condutividade (σ) é expressa em unidades de siemens (S) por centímetro. Os materiais são classificados como isolantes ($\sigma < 10^{-8}$ S/cm), semicondutores ($\sigma = 10^{-7} - 10^{-1}$ S/cm), e condutores ($\sigma > 10^2$ S/cm). Por exemplo, o poli(nitreto de enxofre), normalmente, tem uma condutividade em torno de 100 S/cm, embora em temperaturas muito baixas (< 0,3 K) ele exibe supercondutividade. A condutividade intrínseca do poliacetileno é $1,7 \times 10^{-9}$ S/cm para o isômero *cis* e $4,4 \times 10^{-5}$ S/cm (fracamente semicondutor) para o isômero *trans* (fig. 1.7).

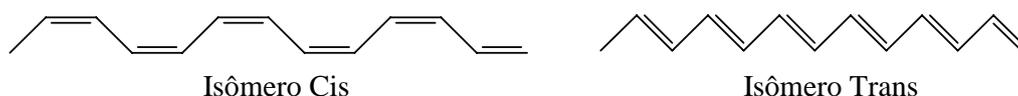


Figura 1.7. Isômeros *Cis* e *Trans* do Poliacetileno

A condutividade elétrica nos polímeros condutores está associada à criação de defeitos na estrutura do polímero. Estes defeitos originam o aparecimento de níveis de energia localizados na região do *gap* da estrutura. A criação destes defeitos ocorre por um processo chamado dopagem, em analogia à dopagem de semicondutores inorgânicos. Porém, distinguem-se da dopagem de um semicondutor inorgânico por envolver, na maioria dos casos, reações entre o dopante e a estrutura do polímero. Nos materiais poliméricos o processo de dopagem pode ser visto como uma reação de oxirredução, onde o polímero neutro isolante é convertido em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico (ou ânion) e um contra-íon que é a forma reduzida ou oxidada do dopante ²¹.

A dopagem aumenta a condutividade do poliacetileno até a faixa de condutores metálicos (tab. 1.1)¹.

Tabela 1.1. Condutividades de metais e polímeros dopados ¹.

| <i>Material</i> | Condutividade (S/cm) |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| Cobre | $5,8 \times 10^5$ |
| Ouro | $4,1 \times 10^5$ |
| Poliacetileno | 10^3-10^5 |
| Poli(nitreto de enxofre) | 10^3-10^4 |
| Poli(<i>p</i> -fenileno) | 10^3 |
| Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno) | 10^3 |
| Polianilina | 10^2-10^3 |
| Polipirrol | 10^2-10^3 |
| Politiofeno | 10^2 |

Inicialmente, o poliacetileno recebeu muita atenção, mas sua instabilidade ao ar e à umidade limitaram sua exploração comercial. Então, a atenção foi deslocada para outros polímeros condutores mais estáveis, como a polianilina, o polipirrol, o politiofeno, o poli(*p*-fenileno), e o poli(*p*-fenilenovinileno), como também para toda uma variedade dos derivados destes polímeros ¹.

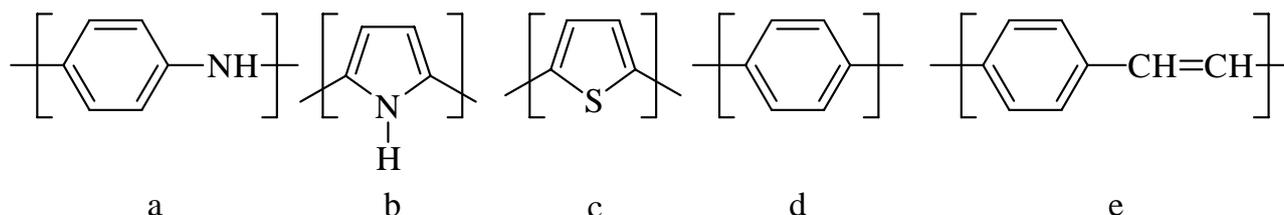


Figura 1.8. Representações das unidades repetitivas da polianilina (a), polipirrol (b), politiofeno (c), poli(*p*-fenileno) (d) e poli(*p*-fenileno)vinileno (e) ¹.

Em 2000, Heeger, MacDiarmid e Shirakawa foram agraciados com o Prêmio Nobel em Química pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores.

1.6. Polipirróis e politiofenos

Polipirróis e politiofenos podem ser sintetizados por oxidação química ou eletroquímica. Embora os mecanismos destas polimerizações sejam similares (fig. 1.9), é difícil reproduzir os produtos da eletropolimerização do pirrol usando-se oxidantes químicos: a composição química é semelhante, mas as morfologias são marcadamente diferentes ^{22, 23}. O polipirrol apresenta a vantagem de poder ser obtido em vários solventes orgânicos, e também em meio aquoso ²⁴. Eletroquimicamente, o polipirrol pode ser formado pela oxidação do pirrol em um anodo adequado, levando à deposição de um material polimérico condutor insolúvel ²².

A eletropolimerização dos polímeros condutores geralmente é feita por metodologias que utilizam ²⁵:

1. Corrente constante ou galvanostática;
2. Potencial constante ou potenciostática;
3. Varredura/ciclagem de potencial ou métodos de varredura.

Técnicas eletroquímicas que utilizam uma célula dividida contendo um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência, geralmente produzem os melhores filmes. Os anodos mais utilizados são os de cromo, ouro, níquel, paládio, titânio, platina, e os de placa de vidro recoberta com óxido de estanho-índio (ITO) ²⁵.

O processo de polimerização pode ser representado como ²²:

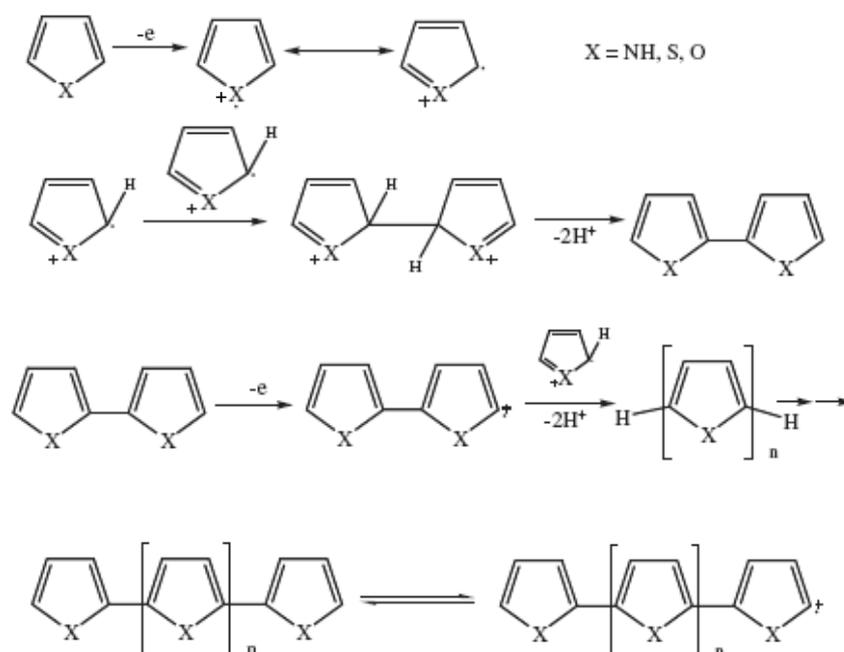


Figura 1.9. Mecanismo de polimerização do pirrol, tiofeno ou furano

O potencial escolhido influenciará a taxa de oxidação e, conseqüentemente, a polimerização. Se a taxa de polimerização for muito lenta, a oxidação do monômero do pirrol, por exemplo, pode ocorrer sem deposição. Entretanto, valores de potencial mais altos são limitados por um processo que resulta na oxidação excessiva (*overoxidação*) do polímero. Agentes oxidantes químicos, tal como o cloreto de ferro III, podem ser usados na preparação do polipirrol, porém a condutividade obtida normalmente é inferior àquela obtida através da eletropolimerização ¹.

A polimerização do tiofeno acontece de forma similar ao pirrol, exceto que existe uma combinação da propagação das posições α e β , resultando na formação de um produto ramificado ⁹.

O politiofeno pode ser obtido facilmente por via química em meio não aquoso, devido à sua maior solubilidade em solventes orgânicos. Entretanto, sua obtenção por via eletroquímica se torna mais difícil, uma vez que o tiofeno apresenta um potencial de oxidação mais elevado do que o pirrol (tab. 1.2). A presença de água, mesmo em

proporções muito baixas (~ 1%), causa a quebra de ligações e uma subsequente deterioração nas propriedades deste polímero ²². Quando é sintetizado quimicamente o politiofeno é produzido em seu estado isolante (não dopado), podendo ser dopado quimicamente ou eletroquimicamente ao estado condutor. Existe uma variedade de iniciadores utilizados na síntese química, como o ácido sulfúrico, cloreto de ferro III e catalisadores de Ziegler. Outras sínteses químicas podem ser utilizadas, como o acoplamento catalítico de reagentes de Grignard de 2,5-dibromotiofenos ou 2,5-dihalogenotiofenos por sais de níquel ²⁶.

Tabela 1.2. Potenciais de oxidação de alguns monômeros ²⁶.

| <i>Composto</i> | Potencial de oxidação |
|-----------------|------------------------------|
| Pirrol | + 0,8 |
| Indol | + 0,9 |
| Azuleno | + 0,9 |
| Tiofeno | + 1,6 |
| Furano | + 1,8 |

Destacaremos nos parágrafos seguintes algumas aplicações destes polímeros condutores que reforçam a importância da continuidade das pesquisas e que mostram a diversidade de áreas a que podem estar relacionados.

Por exemplo, o polipirrol tem sido largamente estudado para a imobilização de enzimas, anticorpos e ácidos nucleicos; na preparação de biossensores para detecção de diversas substâncias como glicose, colesterol e piruvato; e na liberação controlada de drogas ²⁷⁻²⁹.

Alguns estudos com células solares sensibilizadas por corantes têm relatado os fotoefeitos promissores produzidos quando se iluminam heterojunções formadas por eletrólitos e polímeros condutores, como o polipirrol e o politiofeno ³⁰.

Tanto o politiofeno quanto o polipirrol, entre outros polímeros condutores, são citados na literatura científica que trata da eletrônica molecular, pois têm sido utilizados em muitos dispositivos como diodos poliméricos emissores de luz, sensores e displays ³¹⁻

³⁴.

O polipirrol e o politiofeno, também, são utilizados como aditivos para modificar tintas que aumentam a proteção contra a corrosão. Estudos mostraram que a modificação

da formulação de tintas pela adição de uma concentração muito baixa desses polímeros, aumenta significativamente as propriedades de proteção das coberturas ³⁵.

1.7. Quiralidade

Com o desenvolvimento da estereoquímica, compreendeu-se que a quiralidade pode ser conferida a uma molécula através de outros centros que não o carbono, além de eixos e planos ^{36, 37}. Como exemplo, mostramos na figura 1.10 a ciclofosfamida, cujo centro de assimetria é devido ao átomo de fósforo, contrariamente à esmagadora maioria onde tem-se o carbono assimétrico ³⁸.

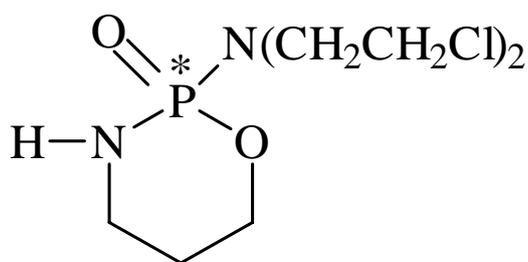


Figura 1.10. Representação da molécula da ciclofosfamida ³⁸.

Desta forma, a *quiralidade* manifesta-se em uma molécula quando esta possui uma das seguintes características: a) um centro estereogênico* (C*, Si*, S*, P*, N*); b) um eixo de quiralidade (fig. 1.11); c) um plano de quiralidade; e/ou d) uma forma de hélice ³⁸.

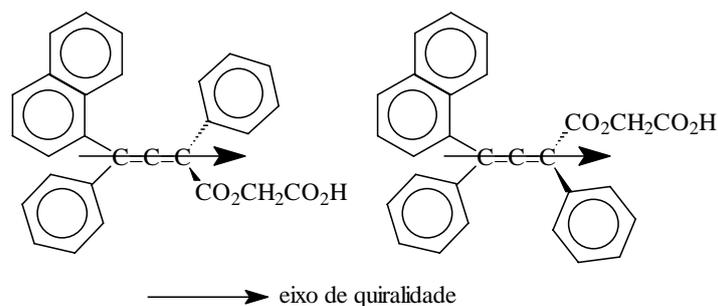


Figura 1.11. Enantiômeros de um derivado alênico ³⁸.

As moléculas com um elemento de quiralidade apresentam *enantiomeria*, sendo os pares de enantiômeros conhecidos como *antípodas óticas* (fig. 1.12). Os enantiômeros apresentam as mesmas propriedades química e físicas, exceto quanto à rotação específica da luz polarizada $[\alpha]$. Entretanto, eles podem apresentar diferenças extraordinárias naqueles fatores que dependem de seu arranjo no espaço, mostrando seguidamente diferentes propriedades farmacodinâmicas e farmacocinéticas (reconhecimento quiral) ³⁸.

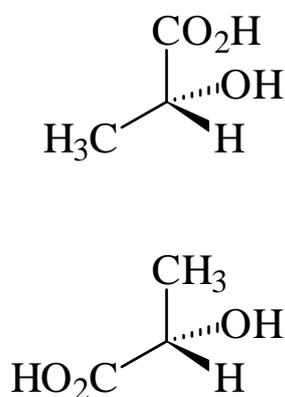


Figura 1.12. Antípodas óticas do ácido láctico ³⁹.

Existem somente duas diferenças detectáveis entre dois enantiômeros de um composto quiral: eles desviam o plano da luz polarizada em direções opostas e ainda

interagem diferentemente com outros sistemas quirais como as enzimas. Fato que tem sido de grande importância para a indústria farmacêutica ³⁸.

Muitas moléculas dos seres vivos são quirais, e deste modo podem existir como pares enantioméricos. As energias livres de formação dos enantiômeros são exatamente as mesmas, dentro dos campos de força eletromagnéticos normalmente atribuídos nas descrições mecânico-quânticas das moléculas. Na ausência de luz circularmente polarizada os pares enantioméricos são formados nas mesmas proporções, resultando em misturas racêmicas. Ainda, como observado pela primeira vez por Pasteur em 1848, as moléculas quirais nas células da nossa Biota são todas do mesmo tipo, como as D-glicose e D-ribose entre as oses e os L-aminoácidos nas proteínas ⁴⁰.

Nossa Biota, apenas a Biota conhecida até agora, tem uma homoquiralidade definida, e isto representa um ponto difícil para todas as teorias de Biogênese, Isto é válido não apenas para os monômeros relativamente simples, mas para os próprios biopolímeros, como as proteínas e os ácidos nucleicos. As hélices são objetos quirais e as α -hélices das proteínas são todas “enroladas” para a direita, ou seja, elas formam-se no sentido horário quando vistas da extremidade N-terminal, e o mesmo acontece para as cadeias de D-desoxirribose-fosfato da dupla hélice do DNA: “enrolam-se” para a direita quando vistas da extremidade 5'-fosfato ⁴⁰.

1.8. Polímeros quirais: Uma breve revisão da literatura

Os polímeros quirais são vastamente utilizados para a resolução de enantiômeros, como fases estacionárias quirais (FEQs), através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O mecanismo de separação de enantiômeros por cromatografia quiral está fundamentado na diferença de energia entre os complexos diastereoisoméricos transitórios formados entre a fase quiral e os enantiômeros do soluto. As diferenças em estabilidade destes complexos levam a diferentes tempos de retenção dos enantiômeros na coluna. O enantiômero que forma o complexo menos estável elui primeiro. A diferença de energia livre de formação dos adsorbatos diastereoisoméricos formados deve ter um valor satisfatório para que ocorra tal separação ⁴¹. Uma diferença de energia livre de apenas 12 cal/mol, em temperatura ambiente, já possibilita a resolução de enantiômeros ⁴². Vale salientar que as FEQs podem ser preparadas a partir de outras moléculas quirais,

além dos polímeros oticamente ativos, que são adsorvidas ou quimicamente ligadas a um suporte, que é usualmente a sílica ⁴³. Polímeros naturais, oticamente ativos, como os polissacarídeos celulose, amilose, quitosana e inulina, derivatizadas em ésteres ou carbamatos, têm sido usados como FEQs ^{44,45}. Segundo Millot, as proteínas, que são polímeros de alta massa molecular compostas por subunidades quirais, têm sido empregadas no desenvolvimento de FEQs. Entre elas, podemos citar a albumina de soro bovino (BSA), a albumina de soro humano (HSA) e a pepsina ⁴⁶. Entre os polímeros oticamente ativos com habilidade para reconhecimento quiral, também estão alguns derivados de polímeros vinílicos, de poliamidas, de poliuretanas e do poliacetileno, que são totalmente sintéticos ⁴⁷.

Quando cadeias laterais enantioméricas são ligadas ao anel do tiofeno, politiofenos quirais são obtidos, que podem apresentar potenciais aplicações em ótica não-linear e como materiais luminescentes circularmente polarizados, como sensores enantiosseletivos, catalisadores e adsorventes. A atividade ótica dos politiofenos quirais é influenciada pela regioregularidade, pela natureza dos substituintes quirais, e pelos modos de agregação nas estruturas supramoleculares, em solução e no estado sólido ^{48, 49}.

Cagnoli e colaboradores sintetizaram polímeros e copolímeros, a partir do acoplamento oxidativo com FeCl_3 , de monômeros de tiofeno β -funcionalizados (funcionalizados na posição 3) com cisteína ⁴ e Andreani e co-autores relataram a síntese de um novo monômero precursor de politiofenos regioregulares quirais, bem como destacaram o potencial dos politiofenos oticamente ativos em aplicações tecnológicas como materiais para eletrodos e membranas enantiosseletivas ^{50,51}.

Além da derivatização de monômeros com moléculas quirais, encontramos na literatura alguns exemplos de indução de quiralidade através da complexação de polímeros e oligômeros com aminas quirais ou com polissacarídeos. Nestes últimos, na formação dos complexos, a quiralidade é induzida com os oligotiofenos localizados nos canais internos das hélices do polímero, e controlada pela conformação do hospedeiro ⁵²⁻⁵⁴. Em politiofenos, a indução da quiralidade pode ser conseguida, também, com a polimerização de monômeros aquirais utilizando-se cristais líquidos colestéricos, como solventes. A quiralidade desses polímeros, que não têm substituinte quirais, deriva da assimetria produzida pelo meio de cristal líquido quiral durante a polimerização. A assimetria deve-se as interações que ocorrem durante a propagação do processo no meio de cristal líquido, que funciona como um guia para a formação da estrutura quiral ^{55,56}.

Também, merece destaque os estudos realizados com os derivados de polipirrol no “*design*” de polímeros opticamente ativos. Segundo Costello e colaboradores, a síntese de monômeros de pirrol opticamente estáveis e suas oxidações eletroquímicas a polímeros quirais foi descrita, por Salmon e Saloma, em 1989 e em 1990, Delabouglise e Garnier relataram a síntese dos primeiros polipirróis quirais, conseguidos via substituição de aminoácidos quirais na posição 3 da molécula do pirrol. Também, existem relatos da ligação de aminoácidos ou pequenos fragmentos de peptídeos e outras moléculas quirais na posição *N* do pirrol. Navarro e colaboradores, descreveram a síntese de uma ampla série de monômeros de pirrol *N*-substituídos, que podem ser usados como precursores de fases poliméricas quirais. As propriedades de discriminação quiral de vários polipirróis 3-substituídos, polimerizados quimicamente, têm sido demonstradas, embora em poucos trabalhos, através de experimentos com sensores quirais para fases de vapor⁵⁷⁻⁶².

2. Motivação

Inicialmente, o que nos motivou foi a possibilidade de sintetizar Fases Estacionárias Quirais (FEQs) poliméricas, a partir de moléculas já consagradas neste uso, como é o caso das DNBs. Os polímeros seriam modificados com moléculas quirais e em seguida imobilizados em sílica. Achávamos que se estas moléculas fossem ligadas a um polímero, e não diretamente à sílica, aumentaria-se o contato com os analitos quirais, conseqüentemente, obtendo-se uma melhor resolução.

Notamos, porém, que nos faltava um melhor conhecimento destes polímeros, já que era uma nova área a ser implementada no grupo de trabalho, o que redirecionou as nossas atividades para síntese e caracterização dos mesmos.

Estabelecer as conseqüências da polimerização em relação à manutenção da quiralidade, ao comportamento térmico, à extensão das cadeias poliméricas, seriam conhecimentos iniciais importantes para o desenvolvimento de estratégias para a utilização destes polímeros, seja para a aplicação em FEQs, ou para outras possíveis aplicações.

3. Objetivos

- 1 - Sintetizar e caracterizar monômeros de pirrol e novos monômeros de tiofeno, modificados com (*R*)-(-) e (*S*)-(+)-*N*-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina;
- 2 - Sintetizar e caracterizar novos polímeros e copolímeros, a partir dos derivados quirais de pirrol e tiofeno;
- 3 - Imobilizar em sílica gel o monômero 3-tiofenoetilacetato;
- 4 - Copolimerizar tiofeno modificado com o 3- tiofenoetilacetato imobilizado na sílica gel.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais, métodos e equipamentos

Todos os reagentes foram fornecidos pela Aldrich e Acros e usados como recebidos. Os solventes, todos de grau analítico, foram secos por procedimentos convencionais e destilados antes do uso.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em um espectrômetro Varian Unity Plus com frequência de 300 MHz para prótons; os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro FTIR Bruker IFS66; os espectros de UV-visível foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer lambda 6; e as difratometrias foram feitas em um difratômetro de Raios-X Siemens D5000 usando radiação Cu, 40kV e 40mA, numa varredura angular 2θ de 5.0° a 90.0° ($0.02^\circ/s$).

As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu TGA50 sob atmosfera de N_2 com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$; as medidas de rotação óptica foram feitas em um polarímetro Perkin- Elmer 241 e para as microscopias eletrônicas, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6360 e um JEOL JSM-5900; e um microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM 902 – 80kV, com detecção para EDS.

As análises elementares foram determinadas num equipamento Carlo Erba; para as determinações das massas dos monômeros, através de ESI-MS, foi utilizado um espectrômetro de massa Q-TOF (Micromass, Manchester, UK); e as massas moleculares dos polímeros (M_n , M_w) foram mensurados via cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) contra padrões de poliestireno (PS) usando duas colunas Polymer Laboratories PLGel $5\mu m$ Mixed-C, um detetor RI Shodex RI-71 e uma bomba Shimadzu LC-10, em THF, a uma taxa de fluxo de $1,0 \text{ mL/min}$.

4.2. Sínteses

4.2.1. Sínteses dos precursores dos monômeros

R(-)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicina [*R(-)DNB*] (**3**) e *S(+)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina* [*S(+)*DNB] [74927-72-3] (**4**)

1,8 g (7,8 mmol) do cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla foi adicionado a 1,2 g (8,2 mmol) do aminoácido *R(-)* α -fenilglicina em 30 mL de THF sêco. Deixou-se sob agitação por 10 dias em temperatura ambiente (t. a.). Após este período, a mistura foi filtrada e removeu-se o solvente sob pressão reduzida. Acrescentou-se solução saturada de NaHCO₃ ao resíduo e esta solução foi lavada com éter etílico (2 x 30mL). O extrato aquoso foi acidificado com HCl 10% até pH~5,0 e foram feitas extrações com éter etílico. Os extratos em éter foram secos com MgSO₄ anidro e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Obtendo-se 88% (2,4 g; 6,8 mmol) de um sólido amarelo-claro (lit.79%)⁶².

Seguiu-se o mesmo procedimento para a síntese de *S(+)*DNB. Obtendo-se 91% (2,4 g; 7,1 mmol) de um sólido amarelo-claro (lit.82%)⁶².

Infravermelho (KBr), cm⁻¹: 3390 - 3080, 1735, 1647, 1338, 721.

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆), δ : 13,2 (s, 1H), 9,9 (d, 1H), 9,1 (d, 2H), 8,9 (t, 1H), 7,3 – 7,5 (m, 5H) e 5,6 (d, 1H)⁶².

R(-) e *S(+)*DNB foram sintetizados de acordo com o método de Pirkle et al.⁶³, levemente modificado por Navarro et al.⁶².

*1-(3'-Bromopropil)pirrol*⁶² (**7**) [100779-91-7]

13,2 g (100 mmol) de 2,5-dimetóxitetraidrofurano ($d=1,02$ g/mL), 21,9 g (100 mmol) de hidrobrometo de 3-bromopropilamina e 18,5 g de acetato de sódio foram adicionados, sob agitação, a uma solução de ácido acético/água destilada (1:1; 75 mL). Manteve-se sob aquecimento (90 a 100°C) durante ~2 horas, resfriou-se e extraiu-se com CH₂Cl₂ (2x100mL). O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto purificado em coluna cromatográfica de sílica gel (70-230 Mesh), usando-se, como eluente, ciclohexano/acetato de etila (8:2). Obteve-se 82% (15,5 g; 82,5 mmol) de rendimento (lit. 44%)⁶² de um líquido castanho.

Infravermelho (KBr), cm⁻¹: 3098, 2964-2937, 1437, 1243 e 728

RMN ¹H (300 MHz, CD₃OD) δ : 6,6 (t, 2H), 6,0 (t, 2H), 4,0 (t, 2H), 3,2 (t, 2H) e 2,1 (m, 2H).

*1-(3'-Iodopropil)pirrol*⁶² (**8**) [167867-84-7]

15,5 g de 1-(3-Bromopropil)pirrol (82,5 mmol) e 16,0 de NaI (107 mmol) foram adicionados, sob agitação, a 150 mL de acetona. Manteve-se refluxo por ~ 3 horas, em seguida o precipitado formado (NaBr) foi filtrado e lavado com éter etílico. A solução resultante foi evaporada sob pressão reduzida e, novamente, acrescentado mais 60 mL de acetona, refluxo por mais 1,5 horas, sob agitação. Repetiu-se a filtração, a lavagem com éter e a evaporação do solvente por mais duas vezes (até não mais restar precipitado). Obteve-se 86% (16,6 g; 85,8 mmol) de rendimento (lit. 96%)⁶² de um líquido castanho.

Infravermelho (KBr), cm⁻¹: 3098, 2932, 1440, 1215 e 725

RMN ¹H (300 MHz, CD₃OD) δ : 6,6 (t, 2H), 6,0 (t, 2H), 3,9 (t, 2H), 3,0 (t, 2H) e 2,1 (m, 2H).

3-(2'-Bromoetil)tiofeno⁶⁴ (**10**) [570070-76-5]

11,4 g de 2-(3-Tienil)etanol ($d = 1,14$ g/mL; 88,0 mmol) diluídos em 30 mL de CHCl_3 , foram adicionados a 8,12 g de tribrometo de fósforo ($d = 2,88$ g/mL; 30 mmol) também diluídos em clorofórmio (10 mL), muito lentamente, mantendo-se a temperatura a $\sim 0^\circ\text{C}$ (banho de gelo) durante a adição. Em seguida, permitiu-se a elevação da temperatura até temperatura ambiente. Após 24 horas, iniciou-se o acompanhamento da reação por cromatografia gasosa (GC), e após 48 horas o meio reacional foi submetido a seguinte sequência de lavagens: solução de NaCl saturada gelada (vagarosamente), solução de NaHCO_3 10% gelada e solução de NaHSO_3 gelada (2 x 100 mL). Repetiu-se todas as lavagens (2 x 50 mL). O extrato orgânico foi concentrado sob pressão reduzida. Obteve-se 62% (10,6 g; 55,5 mmol) de rendimento (lit. 70%)⁶⁴ de um líquido castanho.

Infravermelho (KBr), cm^{-1} : 3102, 3045, 2964, 2857 e 1275.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7,33 (m, 1H, anel do tiofeno); 7,12 – 7,03 (m, 2H, anel do tiofeno); 3,61 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, CH_2) e 3,26 ppm (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, CH_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 138,82; 127,56; 125,53; 121,61; 33,50 e 33,20 ppm.

3-(2'-Iodoetil)tiofeno⁶⁵ (**11**) [114896-65-0]

10,6 g de 3-(2'-Bromoetil)tiofeno (55,5 mmol) e 10,1 g de KI (61,1 mmol) foram adicionados a 60 mL de acetona, sob agitação. Manteve-se sob agitação e refluxo. Acompanhou-se a reação por GC, e após 24 horas o meio reacional foi filtrado, o precipitado lavado com éter etílico e toda a solução resultante concentrada sob pressão reduzida. Obtendo-se 85% (11,2 g; 47,0 mmol) de rendimento (lit. 82%)⁶⁵.

Infravermelho (KBr), cm^{-1} : 3102, 3045, 2961, 2826 e 1169.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7,33 (m, 1H, anel do tiofeno); 7,12 – 6,99 (m, 2H, anel do tiofeno); 3,39 (t, 2H, $J = 6,9$ Hz, CH_2) e 3,27 ppm (t, 2H, $J = 6,9$ Hz, CH_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 140,50; 127,55; 125,57; 121,26; 34,40 e 5,12 ppm.

4.2.2. Sínteses dos monômeros derivados do pirrol ⁶²

R(-)-N-(3,5-Dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila [R(-)DNBP] (12) [258344-87-5] e S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila [S(+)-DNBP] (13) [258344-89-7]

1,3 g de *R(-)*DNB ou *S(+)*DNB (3,8 mmol), 1,2 g de 1-(3-Iodopropil)pirrol (5 mmol) e 0,8 g (3,8 mmol) de [1,8-Bis-(dimetilamino)-naftaleno] (próton-sponge[®]), foram adicionados em 40 mL de acetonitrila. Manteve-se sob aquecimento, ~50°C, e agitação por 2 horas. Filtrou-se para eliminação do precipitado, e a solução evaporada sob pressão reduzida. Acrescentou-se mais 40 mL de acetonitrila e manteve-se, novamente, sob aquecimento e agitação por mais 1,5 horas. Repetiu-se as filtrações até não mais haver precipitado. A mistura foi separada por cromatografia em coluna de sílica gel (70-230 mesh) e eluída com hexano/ acetato de etila (8:2). O produto separado foi cristalizado de CHCl₃/éter etílico, obtendo-se um sólido amarelo com 65% (1,1 g, 2,4 mmol) de rendimento (lit. 70%) ⁶², para o monômero *R(-)* e 83% (1,4 g, 3,1 mmol) de rendimento (lit. 73%) ⁶², para o monômero *S(+)*.

m/z 453,1913 [M+H]⁺.

Infravermelho (KBr), cm⁻¹: 3348, 3120, 2986 - 2870, 1743, 1654, 1539, 1348, e 760 - 688.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 9,1 (t, 1H), 8,9 (d, 2H), 7,4 (m, 5H), 6,4 (t, 2H), 6,0 (t, 2H), 5,7 (d, 1H), 4,0 - 4,2 (m, 2H), 3,7 (t, 2H), 2,0 - 1,9 (m, 2H) e 1,6 (s, 1H).

Análise elementar calculada para C₂₂H₂₀N₄O₇ (452): C - 58,41%, H - 4,42% e N - 12,40%.

Encontrada para *R(-)*: C - 58,38%, H - 4,34% e N - 12,07%.

Encontrada para *S(+)*: C - 58,51%, H - 4,39% e N - 12,23%.

Rotação óptica: $[\alpha]_D^{26} = -63,2^\circ$ para *R(-)* e $[\alpha]_D^{26} = +63,8^\circ$ para *S(+)* (c = 1 em THF).

4.2.3. Sínteses dos monômeros derivados do tiofeno ⁶²

R(-)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila [R(-)DNBT] (14) [917867-94-8]
e S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila [S(+)-DNBT] (15) [917867-95-9]

3,50 g de *R(-)* ou *S(+)*DNB (10,0 mmol) foram adicionados a 35 mL de uma solução de acetonitrila seca contendo 3,30g (13,8 mmol) de 3-(2'-Iodoetil)tiofeno, seguido pela adição de 2,10 g (10,0 mmol) de próton-sponge[®] (1,8-Bis(dimetilamino)naftaleno), manteve-se sob agitação a ~50°C por 3 h. A mistura foi separada por cromatografia em coluna de sílica gel (70-230 mesh) e eluída com hexano/ acetato de etila (8:2). O produto separado foi cristalizado de CHCl₃/éter etílico, obtendo-se um sólido de coloração creme com 51% (2,3 g, 5,0 mmol) de rendimento, para o monômero *R(-)* e 48% (2,2 g, 4,8 mmol), para o monômero *S(+)*.

m/z 456,1794 [M+H]⁺.

Infravermelho (KBr), cm⁻¹: 3292, 3110-3050, 2946, 2875, 1742, 1658, 1541, 1345 e 784.

RMN ¹H (CDCl₃): 9,14 (t, *J* = 2,1 Hz, 1H aromático); 8,95 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H aromáticos); 7,71 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H, NH); 7,42-7,32 (m, 5H fenílicos); 7,18 (t, *J* = 3,6 Hz, 1H anel do tiofeno); 6,79 (d, *J* = 3,6 Hz, 2H anel do tiofeno); 5,75 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H, CH); 4,44 (m, 2H, CH₂) e 2,96 ppm (m, 2H, CH₂).

RMN ¹³C (CDCl₃): 170,48; 161,94; 148,51; 137,12; 136,79; 135,39; 129,17; 128,99; 127,95; 127,43; 127,36; 125,68; 121,77; 121,36; 66,14; 57,36 e 29,20 ppm.

Análise elementar calculada para C₂₁H₁₇N₃O₇S (455): C - 55,38%, H - 3,76%, N- 9,23% e S- 7,04%.

Encontrada para *R(-)*: C - 55,26%, H - 3,55%, N - 9,03% e S - 7,15%.

Encontrada para *S(+)*: C - 55,09%, H - 3,60%, N - 9,04% e S - 7,10%.

Rotação óptica: $[\alpha]_D^{28} = -76,2^\circ$ para *R(-)* e $[\alpha]_D^{28} = +76,0^\circ$ para *S(+)* (c = 1 em THF).

4.2.4. Sínteses dos polímeros derivados do pirrol

Poli R(-)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila [poli R(-)DNBP] (16) [861243-18-7] e Poli S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila [poli S(+)-DNBP] (17)

Em 100 ml de CHCl_3 sêco contendo 1,2 g de FeCl_3 (7,2 mmol) dissolvidos, foram adicionados, lentamente, 500 mg de *R(-)DNB* (0,1 mmol) também dissolvidos em CHCl_3 (50 mL) e manteve-se sob agitação e atmosfera de N_2 . Após 48 horas, acrescentou-se MeOH ao meio reacional, filtrou-se e lavou-se exaustivamente com MeOH. Após retirada do solvente em alto vácuo por 6 horas, obteve-se um pó de coloração negra, com 58% de rendimento (288 mg).

Análise elementar encontrada: C – 55,03%, H – 3,73% e N – 11,14%

Observaram-se os mesmos procedimentos para a síntese do poliS(+)-DNBP, mantendo-se as mesmas massas do monômero e FeCl_3 , bem como o mesmo volume de clorofórmio sêco. Ao final obteve-se um pó, também, de coloração negra, com 56% de rendimento (281 mg).

Análise elementar encontrada: C – 55,73%, H – 3,84% e N – 11,24%

Infravermelho (KBr), cm^{-1} : 3395, 3100, 2970 - 2890, 1744, 1660, 1550, 1340 e 714.

4.2.5. Sínteses dos polímeros derivados do tiofeno

Poli R(-)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila [poli R(-)DNBT] (18) [917867-96-0] e Poli S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila [poli S(+)-DNBT] (19) [917867-97-1]

Em 20 mL de CHCl_3 sêco contendo 200 mg de FeCl_3 (1,2 mmol) em suspensão, foram adicionados, lentamente, 100 mg de *R(-)DNBT* (0,2 mmol) dissolvidos também em clorofórmio (10 mL). Manteve-se a reação sob agitação e atmosfera de N_2 . Após 48 horas, acrescentou-se MeOH ao meio reacional, filtrou-se e lavou-se exaustivamente com MeOH. Após retirada do solvente em alto vácuo por 6 horas, obteve-se um pó de coloração vinho, com um rendimento de 60% (60 mg).

Análise elementar encontrada: C – 53,32%, H – 3,24%, N – 8,60% e S – 6,87%.

Observaram-se os mesmos procedimentos para o poliS(+)DNBT, mantendo-se as mesmas massas do monômero e FeCl₃, bem como o mesmo volume de clorofórmio sêco. Ao final obteve-se um pó, também, de coloração vinho, com um rendimento de 70% (70 mg).

Análise elementar encontrada: C – 53,93% , H – 3,25%, N – 8,67% e S – 6,96%.

Infravermelho (KBr), cm⁻¹: 3440 - 3290, 3080, 2960 - 2880, 1745, 1663, 1547, 1349 e 733.

4.2.6. Síntese do copolímero de R(-)DNBT e S(+)DNBT

Poli R(-)-co-S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila [poli R(-)-co-S(+) DNBT] (14-co-15)

Em 20 ml de CHCl₃ sêco contendo 200 mg de FeCl₃ (1,2 mmol) em suspensão, foram adicionados, lentamente, 51 mg de R(-) DNBT (0,1 mmol) e 51 mg de S(+) DNBT (0,1 mmol) dissolvidos também em clorofórmio (10 mL). Manteve-se a reação sob agitação e atmosfera de N₂. Após 48 horas de reação acrescentou-se MeOH ao meio reacional, filtrou-se e lavou-se exaustivamente com MeOH. Após retirada do solvente em alto vácuo por 6 horas, obteve-se um pó de coloração vinho, com rendimento de 70% (70 mg).

Análise elementar encontrada: C – 53,77%, H – 3,60%, N – 8,78% e S - 6,17%.

Infravermelho (KBr), cm⁻¹: 3403 – 3237, 3093, 2970 - 2850, 1747, 1663, 1541, 1354 e 727.

4.2.7. Sínteses dos copolímeros de R(-) DNBT ou S(+) DNBT com 3-tiofenoetilacetato (3-TEA)

Poli R(-)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila-co-3-tiofenoetilacetato [poli R(-)DNBT-co-3TEA] (21)

Em 60 mL de CHCl_3 sêco contendo 762 mg de FeCl_3 (4,7 mmol) em suspensão, adicionou-se uma mistura de 195 mg de *R(-)*DNBT (0,4 mmol) e 70 mg de 3-tiofenoetilacetato (0,4 mmol) também dissolvidos em CHCl_3 . A adição da mistura ao FeCl_3 foi realizada de forma lenta. Manteve-se sob agitação e atmosfera de N_2 . Após 48 horas de reação adicionou-se metanol, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Filtrou-se e lavou-se exaustivamente com MeOH. Após retirada do solvente em alto vácuo por 6 horas, obteve-se um sólido de coloração marron (180 mg).

Poli S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-(3-tienil)etila-co-3-tiofenoetilacetato [poli S(+)-DNBT-co-3TEA] (22)

Em 60 mL de CHCl_3 sêco contendo 716 mg de FeCl_3 (4,42mmol) em suspensão, adicionou-se uma mistura de 184 mg de *S(+)*DNBT (0,4 mmol) e 66 mg de 3-tiofenoetilacetato (0,4 mmol) também dissolvidos em CHCl_3 . Manteve-se todas as condições da síntese do poli *R(-)*-co-3-TEA. Ao final obteve-se um sólido de coloração marron (150 mg).

Infravermelho (KBr), cm^{-1} : 3418 – 3295, 2953, 1742, 1670, 1540, 1338 e 724.

4.2.8. Modificação de Sílica Gel com *N*- β -Aminoetil- γ -aminopropil-trimetóxisilano (AEAPTS) ⁶⁶ (24)

Inicialmente a sílica gel 60 (230-400 Mesh) foi ativada, por aquecimento em forno horizontal, a 160°C sob pressão reduzida por 10 horas.

Utilizando-se uma rota heterogênea, em 35ml de THF sêco colocou-se 2,0g de sílica sob intensa agitação. Em seguida adicionou-se 1,76g (7,92mmol) de AEAPTS, diluído em 15mL de THF sêco. Manteve-se agitação, refluxo e atmosfera de N_2 por 72 horas. Ao final das 72 horas, filtrou-se todo o material e fez-se sucessivas lavagens com CH_2Cl_2 , MeOH e THF, na tentativa de manter na sílica apenas a AEAPTS imobilizada. Ainda, retirou-se o restante dos solventes em alto vácuo por 6 horas.

Análise elementar*: C - 16,16%, H – 4,09% e N – 4,61%.

4.2.9. Formação da amida entre AEAPTS immobilizada na sílica e 3-TEA (monômero âncora) (25)

Em 2,9g de sílica modificada com AEAPTS em 40mL de THF sêco foi acrescentado o 3-TEA (1,7g – 10mmol) dissolvido em THF sêco (30mL). Manteve-se agitação, refluxo e atmosfera de N₂ durante 72 horas. Ao final das 72 horas, filtrou-se o material e fizeram-se sucessivas lavagens com CH₂Cl₂, MeOH e THF. O restante dos solventes foi retirado em alto vácuo por 6 horas.

Análise elementar*: C – 18,46%, H – 4,04%, N - 4,77% e S – 2,33%.

*Consideramos para finalidade de cálculos, da análise elementar, que o silano ligou-se à sílica de forma bidentada.

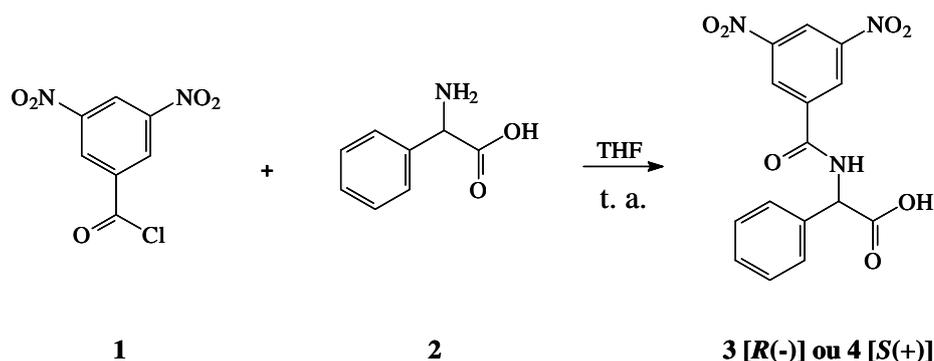


Figura 5.2. Síntese da *R*(-)*DNB* ou *S*(+)*DNB*

O 1-(3'-Bromopropil)pirrol (**7**) foi preparado pela condensação do hidrobrometo de 3-bromopropilamina (**6**) com o 2,5-dimetóxitetrahidrofurano (**5**), em ácido acético glacial, para se obter um pirrol N-substituído em uma única etapa (fig. 5.3). Os rendimentos desta reação são dependentes dos substituintes da amina e podem variar de 40 a 90%. Este método que foi desenvolvido, principalmente, por Clauson-Kaas e colaboradores⁶², e tem as vantagens de ser bastante simples, utilizar condições moderadas e apresentar bons rendimentos. Nesta síntese, onde o material de partida é ácido, são necessárias as adições de acetato de sódio e água como agentes tamponantes para evitar a oxidação do pirrol formado durante a reação. Foi obtido um rendimento de 82% (lit. 44%)⁶².

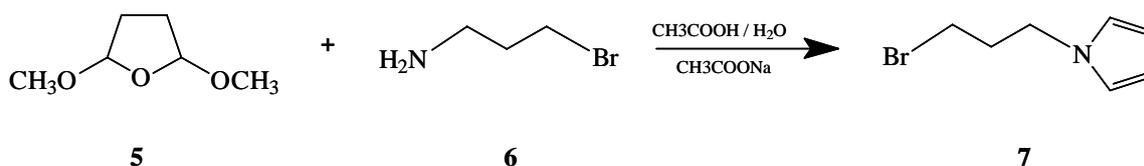


Figura 5.3. Síntese do 1-(3'-Bromopropil)pirrol

Em seguida, foi sintetizado o 1-(3'-Iodopropil)pirrol (**8**) a partir do 1-(3'-Bromopropil)pirrol (**7**) (fig. 5.4), utilizando iodeto de sódio, ou iodeto de potássio, em acetona sob refluxo, com um rendimento de 86% (lit. 96%). A substituição do bromo pelo iodo foi efetuada tendo em vista a etapa de esterificação posterior, cujo rendimento é

melhorado devido à maior nucleofugacidade do iodo, facilitando o ataque do grupo carboxilato (ver adiante).

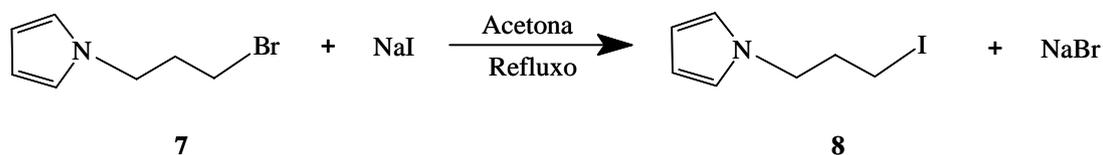


Figura 5.4. Síntese do 1-(3'-Iodopropil)pirrol

Para a síntese do 3-(2'-Bromoetil)tiofeno (**10**) (fig. 5.5), partimos do respectivo álcool (3-(2'-hidroxietil)-tiofeno) (**9**), reagindo-o com o tribrometo de fósforo (PBr_3). É uma reação clássica que merece cuidado quanto ao controle da temperatura no início da reação, e também quanto ao manuseio dos reagentes, que são voláteis e extremamente tóxicos. Foi obtido um rendimento de 62% (lit. 70%)⁶⁴.

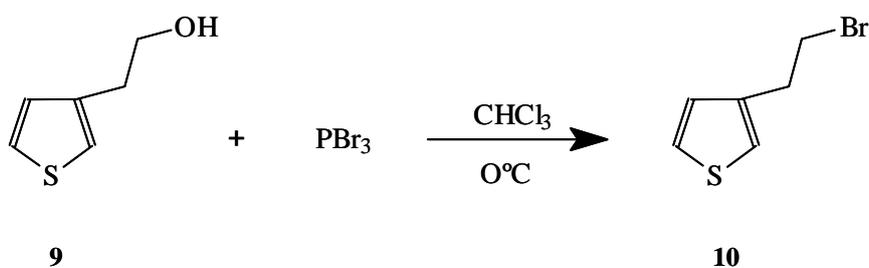


Figura 5.5. Síntese do 3-(2'-Bromoetil)tiofeno

O 3-(2'-iodoetil)tiofeno (**11**) foi preparado a partir do 3-(2'-Bromoetil)tiofeno (**10**) (fig. 5.6), também objetivando melhores resultados na reação de esterificação com as DNBs (**3** e **4**). Para a sua síntese, seguimos o procedimento descrito acima, obtendo-se um rendimento de 85% (lit. 82%)⁶⁵.

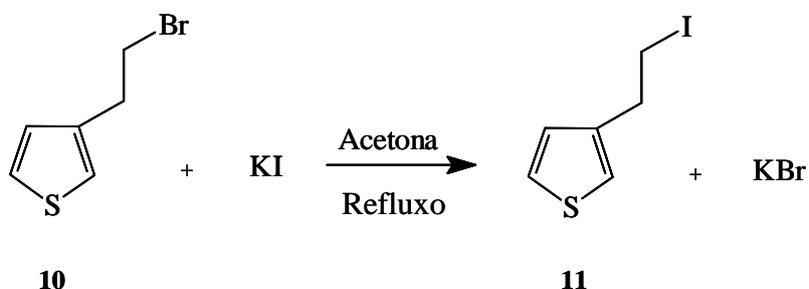


Figura 5.6. Síntese do 3-(2'-Iodoetil)tiofeno

5.2. Monômeros

Nas rotas sintéticas escolhidas para as esterificações preferimos não utilizar as metodologias que fazem a ativação do grupo carboxila com a diciclohexil carbodiimida (DCC), ou a derivatização do ácido em seu respectivo cloreto. Também não usamos, nestas reações de substituições nucleofílicas, a trietilamina. Todos estes reagentes foram evitados por provocarem epimerização parcial ou a completa racemização dos produtos, segundo Navarro et al.⁶².

Desta forma, utilizamos os derivados halogenados do pirrol e do tiofeno e, alternativamente em substituição à trietilamina, usamos a [1,8 – Bis – (dimetilamino) – naftaleno], também denominada de “*próton-sponge*®”, que é uma base estericamente impedida. O impedimento estérico desta base, evita a abstração do hidrogênio ligado ao carbono quiral, nas DNBs, e conseqüentemente não leva à racemização dos produtos⁶².

Nas sínteses para a obtenção das *R*(-) e *S*(+)-*N*-(3'',5'')-Dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 3-(1'-pirrolil)propila [*R*(-)DNBP (**12**) e *S*(+)DNBP (**13**)] (fig. 5.7), monômeros modificados de pirrol com as DNBs (**3** e **4**), conseguimos um rendimento de 65% (lit. 70%) para o monômero *R*(-) e 83% (lit. 73%), para o monômero *S*(+)⁶².

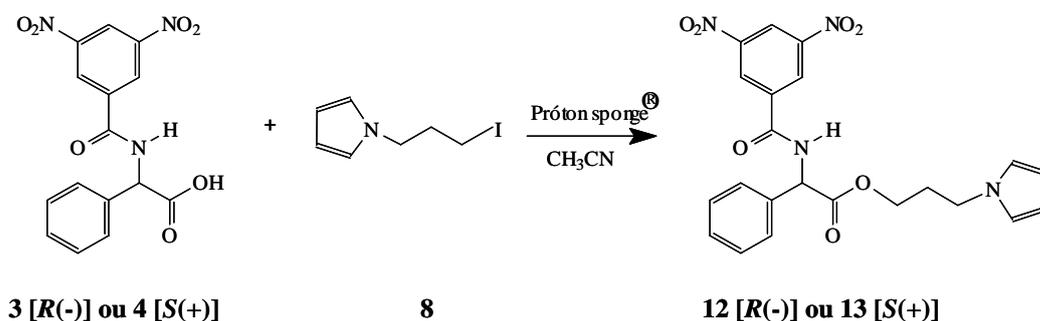


Figura 5.7. Síntese do *R(-)*DNBP ou *S(+)*DNBP

Os monômeros modificados de tiofeno (fig. 5.8), *R(-)* e *S(+)*-*N*-(3'',5''-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 2-(3'-tienil)etila [*R(-)*DNBT (**14**) e *S(+)*DNBT (**15**)], foram obtidos com rendimentos de 51% para o monômero *R(-)* e 49% para o monômero *S(+)*.

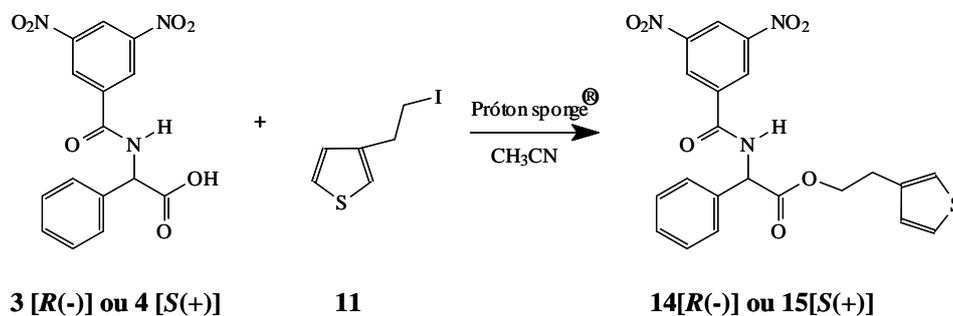


Figura 5.8. Síntese do *R(-)*DNBT ou *S(+)*DNBT

Infravermelho

Na caracterização espectroscópica por infravermelho, realizada utilizando pastilhas de KBr, os espectros são idênticos para os enântiômeros *R*(-) e *S*(+), tanto para o pirrol quanto para o tiofeno.

Para o *R*(-)DNBP (**12**) ou *S*(+)DNBP (**13**) (fig. 5.9), observou-se em 3348 cm^{-1} uma banda referente à deformação axial do grupo N-H de amida; em torno de 3120 cm^{-1} , tem-se um sinal referente aos estiramentos dos C-H aromáticos do anel do pirrol e das deformações axiais de C-H do grupo fenil; de 2986 a 2870 cm^{-1} estão os sinais dos grupos CH_2 alquílicos; em 1743 cm^{-1} , encontramos a banda referente a absorção do grupo carbonila; o estiramento referente à amida I, em 1654 cm^{-1} ; em 1539 e 1348 cm^{-1} , encontramos as deformações axiais assimétricas e simétricas, respectivamente dos grupos nitroaromáticos; na região que vai de 760 cm^{-1} até 688 cm^{-1} , possivelmente, estão sobrepostos sinais referentes à deformação angular fora do plano de C-H dos anéis aromáticos do benzeno e do monômero do pirrol^{68,69}.

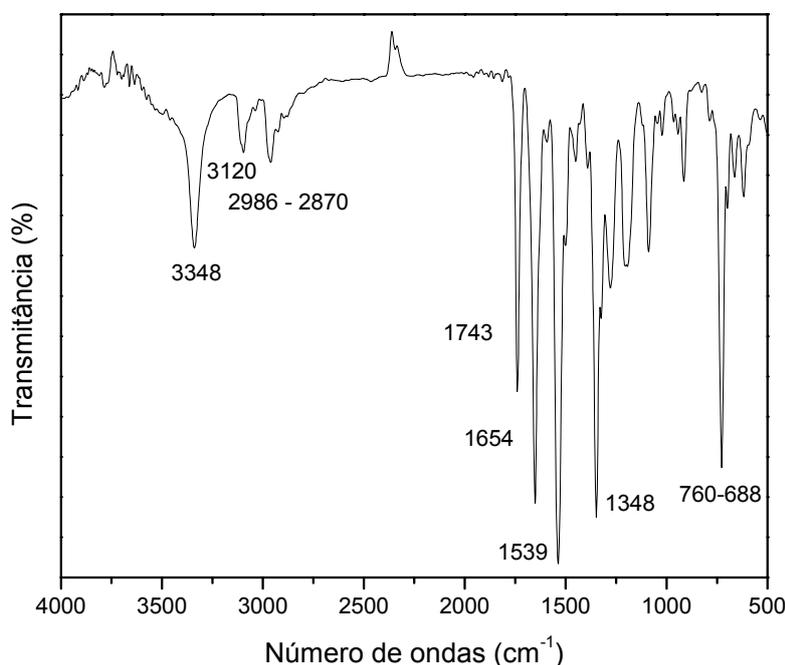


Figura 5.9. Espectro de infravermelho do *R*(-)DNBP ou *S*(+)DNBP

Para *R*(-)-DNBT (**14**) ou *S*(+)-DNBT (**15**) (fig. 5.10), o espectro de infravermelho evidenciou a banda em 3292 cm^{-1} , característica do estiramento N-H de amida; na faixa que vai de 3110 a 3050 cm^{-1} , foram observados os estiramentos referentes aos C-H, alfa (posição 2) e beta (posição 3), do anel do tiofeno e aos C-H do grupo fenil; em 2946 e 2875 cm^{-1} , encontramos os estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, dos grupos CH_2 alquílicos; a 1742 cm^{-1} , temos a banda referente ao grupo carbonila e em 1658 cm^{-1} , o outro estiramento de amida (amida I); os grupos nitroaromáticos são evidenciados pelos sinais em 1541 e 1345 cm^{-1} e finalmente, destacamos o sinal referente à banda atribuída ao estiramento angular dos C-H(α) do anel do tiofeno, em 784 cm^{-1} .⁶⁹

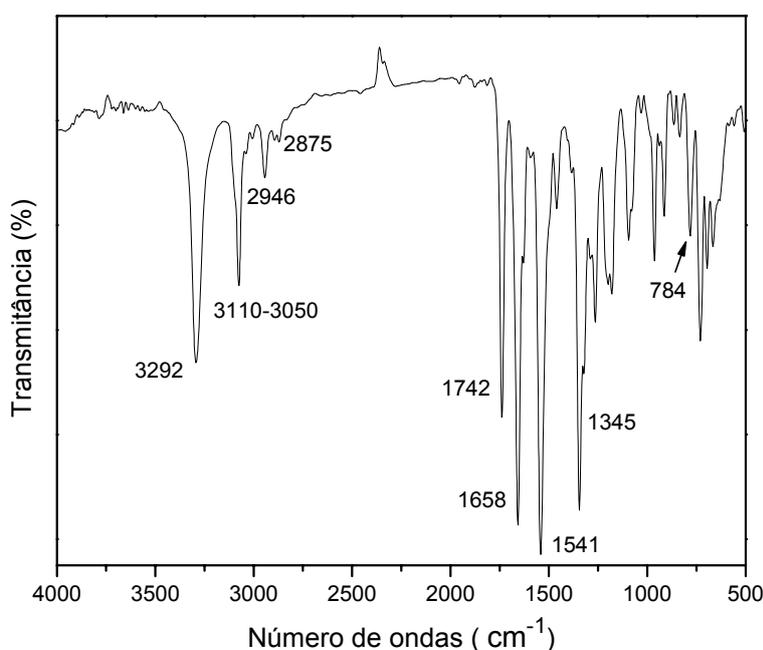


Figura 5.10. Espectro de infravermelho do *R*(-)-DNBT ou *S*(+)-DNBT

Este sinais estão de acordo com a estrutura dos monômeros de tiofeno esterificados com a *R*(-)-DNB (**3**) ou *S*(+)-DNB (**4**).

Discriminação quiral

Realizamos estudos de discriminação quiral por ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H) para os monômeros *R*(-)-DNBT (**14**) e *S*(+)-DNBT (**15**), utilizando como reagente de deslocamento o [tris-(3-trifluorometil hidroximetileno)-(+)-canforato] de európio (III), *Eu(tfc)*₃, semelhantes aos que foram realizados por Navarro et al.⁶² para os monômeros derivados do pirrol [*R*(-)-DNBP e *S*(+)-DNBP]. Na figura 5.11, mostramos o espectro de RMN ^1H do enantiômero *R*(-) na presença do *Eu(tfc)*₃. Os picos 8,95 (2H, nitroaromáticos); 7,71 (1H, NH); 7,42 a 7,32 (2H, fenil) e 5,75 (1H, CH) foram deslocados para campo baixo (fig. 5.11 b). Não foi observado o desdobramento de nenhum pico. Quando o mesmo experimento foi realizado misturando-se os monômeros *R*(-)-DNBT (**14**) e *S*(+)-DNBT (**15**) (fig. 5.11 c) foi observado o mesmo comportamento, mas com o desdobramento do sinal do próton amídico (NH), que apresentaram a mesma intensidade.

Em experimentos subseqüentes, pequenas quantidades do monômero *S*(+) foram adicionadas, aumentando a intensidade de apenas um dos sinais em 8,12 ppm (fig. 5.11 d). A ausência de desdobramento do sinal do próton N-H, no RMN ^1H da figura 5.11 indicou uma elevada pureza ótica para todos os monômeros (enantiômeros) sintetizados.

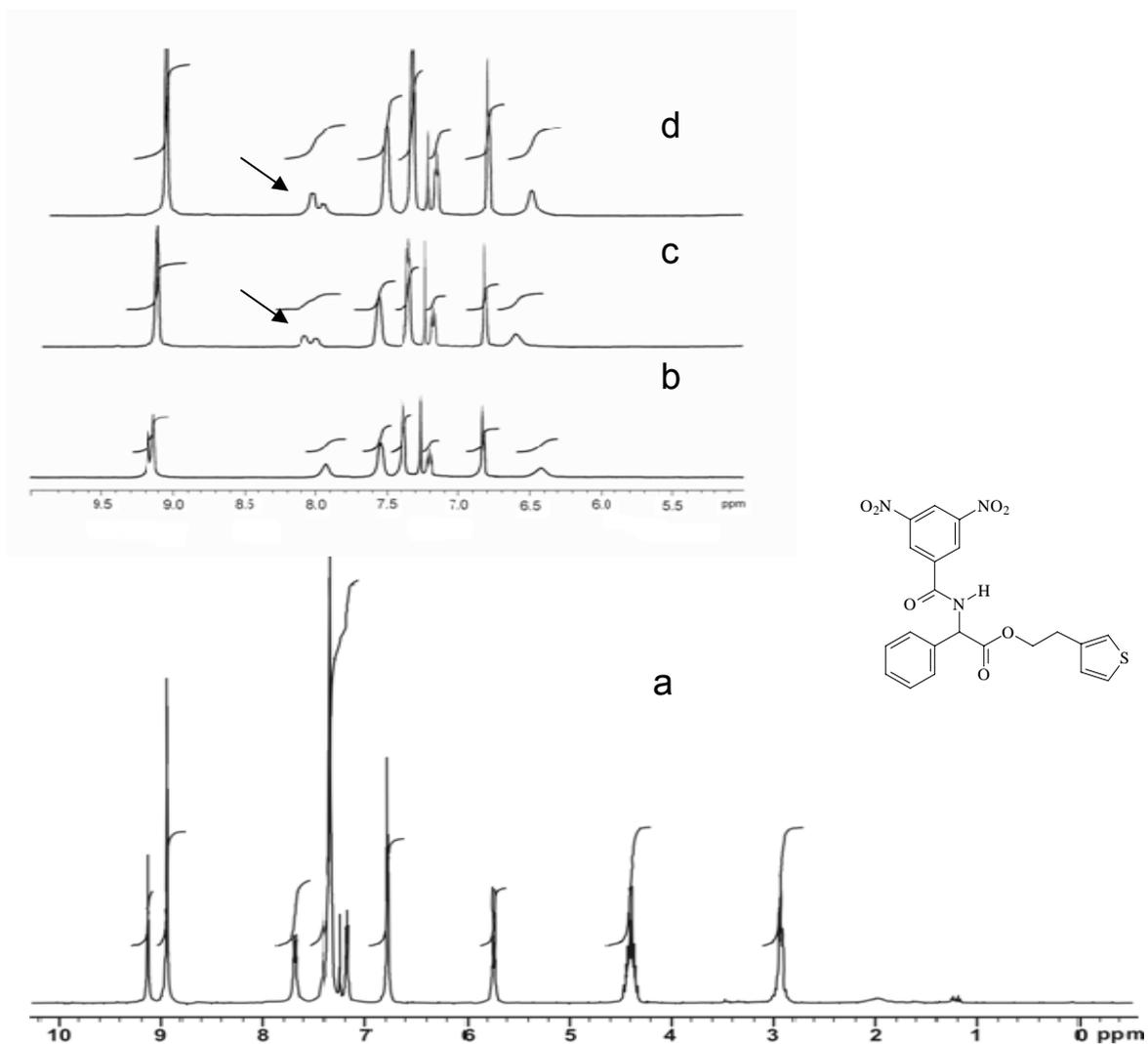


Figura 5.11. Discriminação quiral para os monômeros *R*(-)-DNBT e *S*(+)-DNBT na presença de *Eu(tfc)*₃. (a) Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do *R*(-)-DNBT; (b) Enantiômero *R*(-)-DNBT, na presença do *Eu(tfc)*₃; (c) mistura de *R*(-)-DNBT e *S*(+)-DNBT, na presença de *Eu(tfc)*₃; (d) Acréscimo de *S*(+)-DNBT

Espectrometria de massas

Para a investigação e confirmação das massas dos monômeros, utilizamos a *Espectrometria de Massas de Ionização por Electrospray* (ESI-MS). Esta técnica permite que a análise seja feita em temperatura ambiente sem a necessidade do aquecimento, típico da espectrometria de massas tradicional, evitando as possíveis degradações que podem ocorrer em moléculas orgânicas.

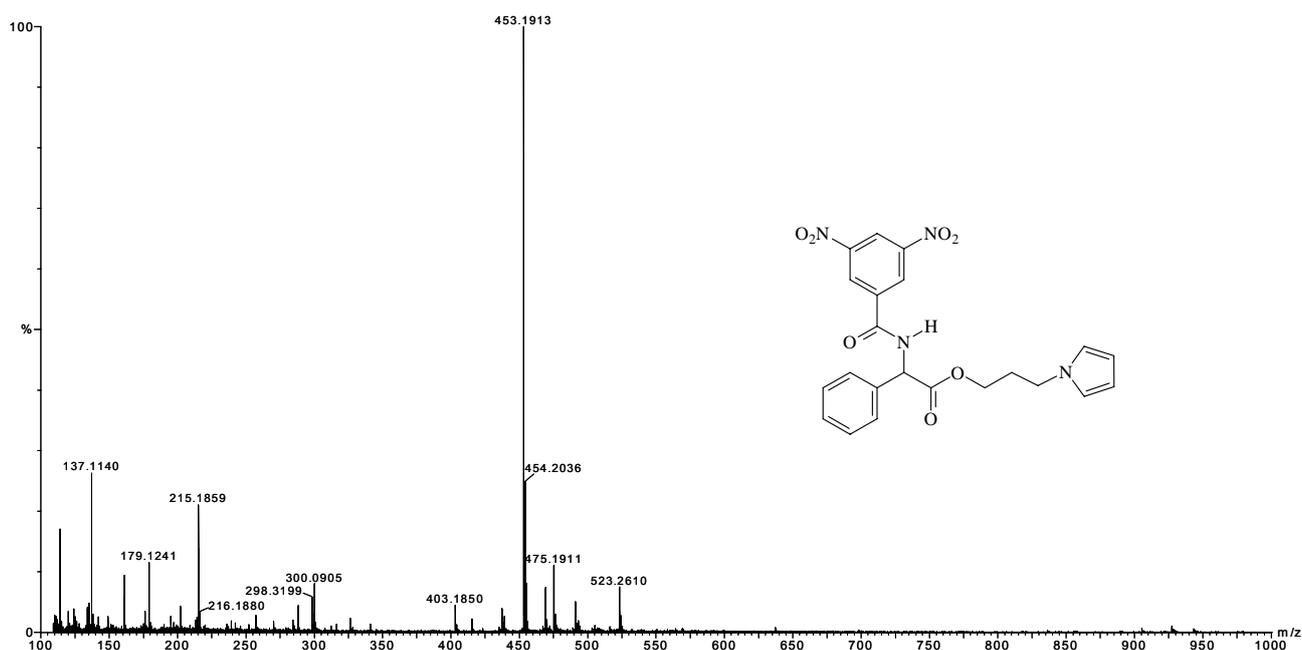


Figura 5.12. Espectrograma *ESI* do *R*(-)-DNBP

Na figura 5.12, mostramos o espectrograma de massas por ESI-MS do *R*(-)-DNBP (**12**) com o pico base de m/z 453,1913 $[M+H]^+$; e na figura 5.13, podemos observar o espectro de ESI-MS do *R*(-)-DNBT (**14**) com pico base de m/z 456,1794 $[M+H]^+$. Estes resultados, confirmaram as massas molares para os monômeros modificados de pirrol e tiofeno. Os demais espectrogramas de ESI-MS constam nos anexos.

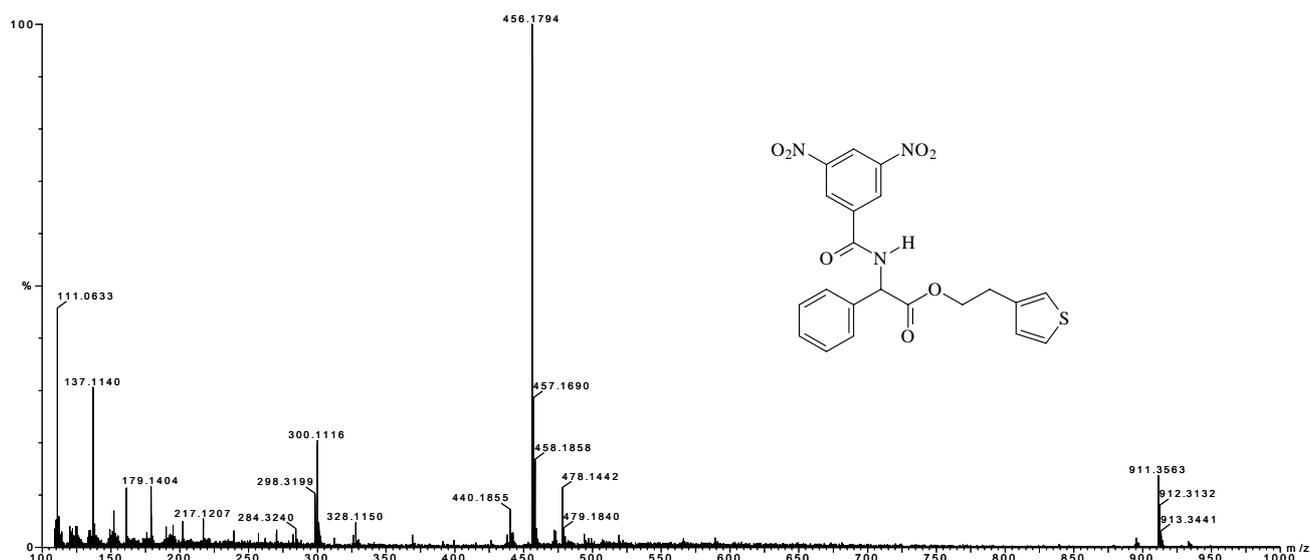


Figura 5.13. Espectrograma *ESI* do *R(-)*DNBT

Polarimetria

As rotações específicas foram $[\alpha]_D^{28} = -76,2^\circ$ e $[\alpha]_D^{28} = +76,0^\circ$ para *R(-)*DNBT (**14**) e *S(+)*DNBT (**15**), respectivamente. Para *R(-)*DNBP (**12**) e *S(+)*DNBP (**13**), as rotações específicas foram, respectivamente, $[\alpha]_D^{26} = -63,2^\circ$ e $[\alpha]_D^{26} = +63,8^\circ$. Estes resultados comprovam que as esterificações das *R(-)*DNB (**3**) e *S(+)*DNB (**4**) com o 1-(3-iodopropil)pirrol e com o 3-(2'-iodoetil)tiofeno, utilizando a “*próton-sponge*®”, impediu a abstração do próton do carbono quiral das amidas (DNBs), mesmo que parcialmente, preservando a atividade ótica nos monômeros modificados.

5.3. Polímeros

Para as sínteses dos polímeros utilizamos o FeCl_3 , como agente oxidante, em suspensões de clorofórmio. Na literatura científica a relação molar Fe^{3+} /monômero varia, para as sínteses de polipirrol e de politiofenos, e encontramos valores de 2,3 até 4,0^{70,71}.

Existe alguma polêmica, ainda, sobre o papel do cloreto férrico na obtenção dos politiofenos. Enquanto, Niemi e colaboradores⁷¹, afirmaram que a parte solúvel do FeCl_3

mostrou-se inerte, enquanto que a parcela em suspensão (parte insolúvel) é a que garante a atividade oxidante na polimerização de tiofenos. Em estudos cinéticos posteriores, utilizando solução de FeCl_3 em acetonitrila, Olinga e François ⁷² discordaram da necessidade do agente oxidante na forma insolúvel para que a polimerização do tiofeno aconteça, argumentando, ainda, que o rendimento da reação é limitado pelo potencial de oxidação, devido a formação de FeCl_2 na solução. Não obstante as discordâncias, a utilização do cloreto férrico em suspensão de clorofórmio é uma metodologia clássica nas sínteses de politiofenos.

Mantivemos, nas polimerizações, a razão molar Fe^{3+} /monômero maior ou igual a 5,0; o tempo racional em 48 horas; lavagens exaustivas com metanol na finalização do processo para a retirada do FeCl_3 e de outros subprodutos; e retirada do solvente restante, mantendo o sistema sob vácuo por seis horas.

O Poli *R*(-)-*N*-(3'',5''-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 3-(1'-pirrolil)propila [poli*R*(-)-DNBP (**16**)] e o Poli *S*(+)-*N*-(3'',5''-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 3-(1'-pirrolil)propila [poli*S*(+)DNBP (**17**)] (fig. 5.14), foram obtidos com rendimentos 58% e de 56%, respectivamente.

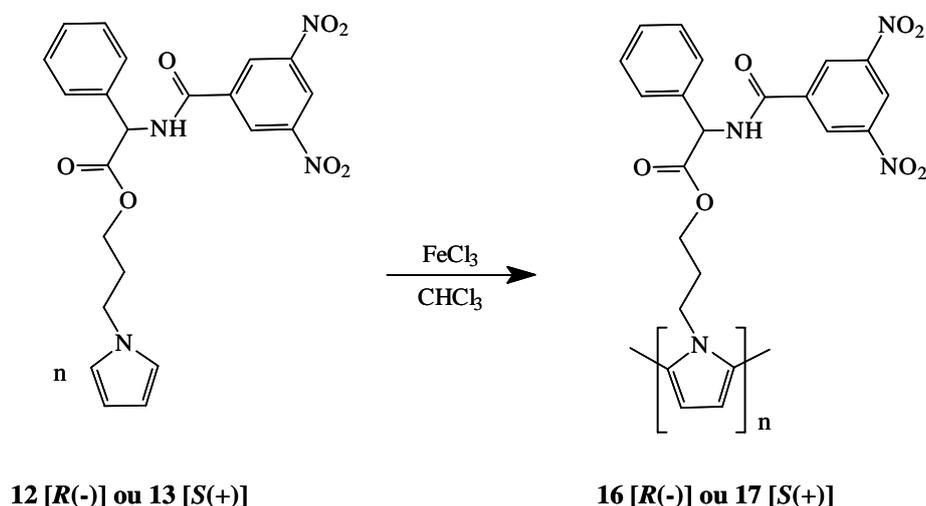


Figura 5.14. Síntese do poli*R*(-)-DNBP ou poli*S*(+)DNBP

Os rendimentos alcançados para o poli *R*(-)-*N*-(3'',5''-Dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 2-(3'-tienil)etila [poli*R*(-)DNBT (**18**)] e para o poli *S*(+)-*N*-(3'',5''-Dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 2-(3'-tienil)etila [poli*S*(+)DNBT (**19**)] (fig. 5.15) foram, respectivamente, de 60% e de 70%.

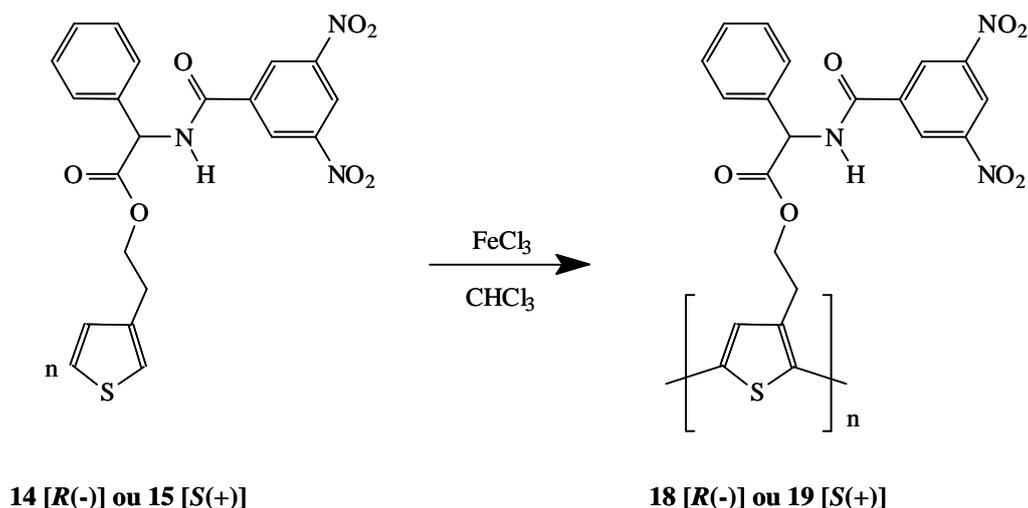


Figura 5.15. Síntese do poli*R*(-)DNBT ou poli*S*(+)DNBT

Infravermelho

Os estudos de espectroscopia de infravermelho, realizados utilizando pastilhas de KBr, apresentaram-se semelhantes para os poli*R*(-)DNBP (**16**) e poli*S*(+)DNBP (**17**) (fig. 5.16), e observamos todas as principais bandas que caracterizaram os monômeros (fig. 5.9): N-H de amida; C-H aromáticos, fenílicos e do pirrol; C-H alquílicos; carbonila; amida I; e as referentes aos grupos nitroaromáticos.

Em torno de 735 cm^{-1} , deveríamos observar o desaparecimento do sinal referente à deformação angular fora do plano de C-H do anel aromático do pirrol, evidenciando a polimerização do monômero. Nesta região ($743\text{ a }687\text{ cm}^{-1}$), entretanto, estão outros sinais de C-H aromáticos do benzeno que se sobrepõem ao sinal do pirrol, impedindo a identificação da formação do polímero através do acoplamento dos carbonos alfa. É interessante salientar que o sinal em torno de 3440 cm^{-1} , referente ao estiramento da

ligação N-H do anel do pirrol não é uma banda diagnóstica, no nosso caso, pois as moléculas de pirrol utilizadas são *N*-substituídas.

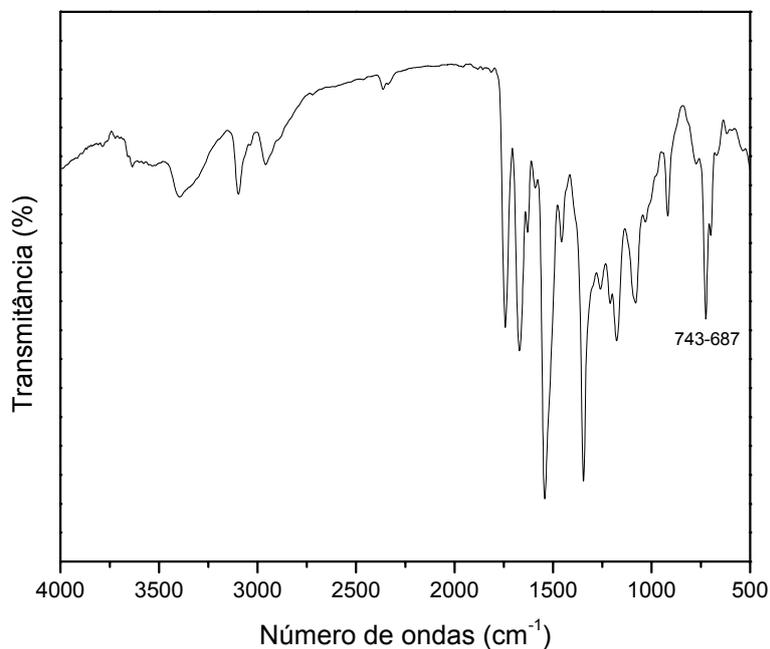


Figura 5.16. Espectro de infravermelho do poli*R*(-)-DNBP ou poli*S*(+)-DNBP

Para os poli*R*(-)-DNBT (**18**) e poli*S*(+)-DNBT (**19**) as análises de espectroscopia de infravermelho (fig. 5.17), além dos sinais das bandas presentes nos monômeros (fig. 5.10) já mencionados anteriormente, possibilitaram a constatação da polimerização.

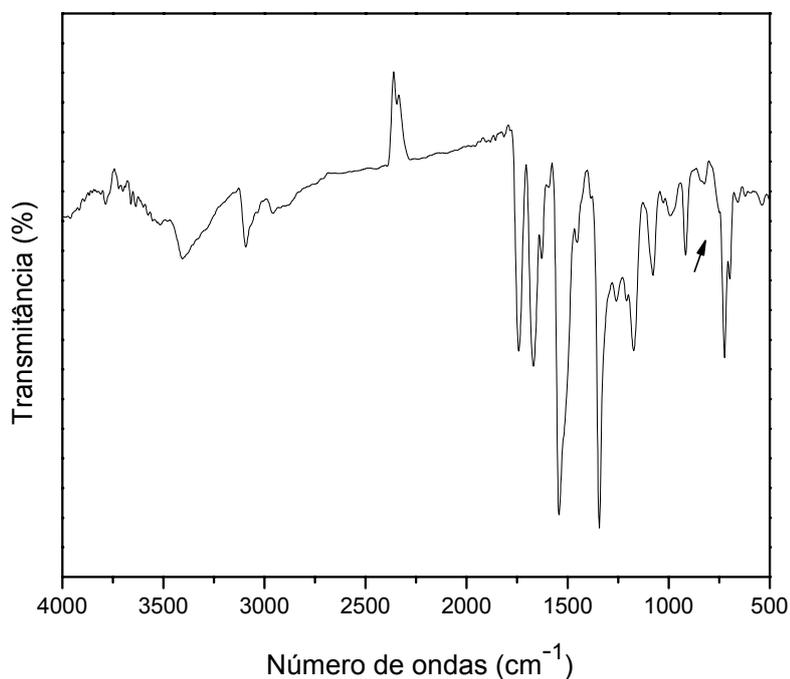


Figura 5.17. Espectro de infravermelho do poli*R*(-)DNBT ou poli*S*(+)DNBT

Como esperado, o sinal da banda em 784 cm^{-1} , atribuída ao estiramento angular dos C-H(α) do anel do tiofeno, está presente no espectro dos monômeros mas não é encontrada nos espectros dos polímeros, que são semelhantes para o poli*R*(-)DNBT (**18**) e poli*S*(+)DNBT (**19**). A ausência do sinal desta deformação angular indica claramente o acoplamento α - α dos monômeros.

Cromatografia

A *Cromatografia de Exclusão por Tamanho* (SEC, do inglês), também conhecida como *Cromatografia de Permeação em Gel* (GPC, do inglês), é uma técnica que permite fracionar as cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa. Cadeias são consideradas poliméricas quando a MM (massa molecular) é superior a 10.000. Valores abaixo deste e não menores que 1.000 são chamados oligômeros e valores acima de 1 milhão são considerados polímeros de massa molar ultra-alta⁷³.

A análise dos polímeros sintetizados através desta técnica possibilitou a determinação das *Massas Moleculares Numéricas Médias* (M_n); das *Massas Moleculares Ponderais Médias* (M_w); das *Massas Moleculares Z – Médias* (M_z) e da polidispersividade (M_w/M_n).

As massas moleculares médias obtidas para o poliR(-)DNBP (**16**), como mostradas na figura 5.18, foram $M_w = 3,3 \times 10^3$ g/mol , $M_n = 1,4 \times 10^3$ g/mol, $M_z = 6,9 \times 10^3$ g/mol e $M_w/M_n = 2,3$.

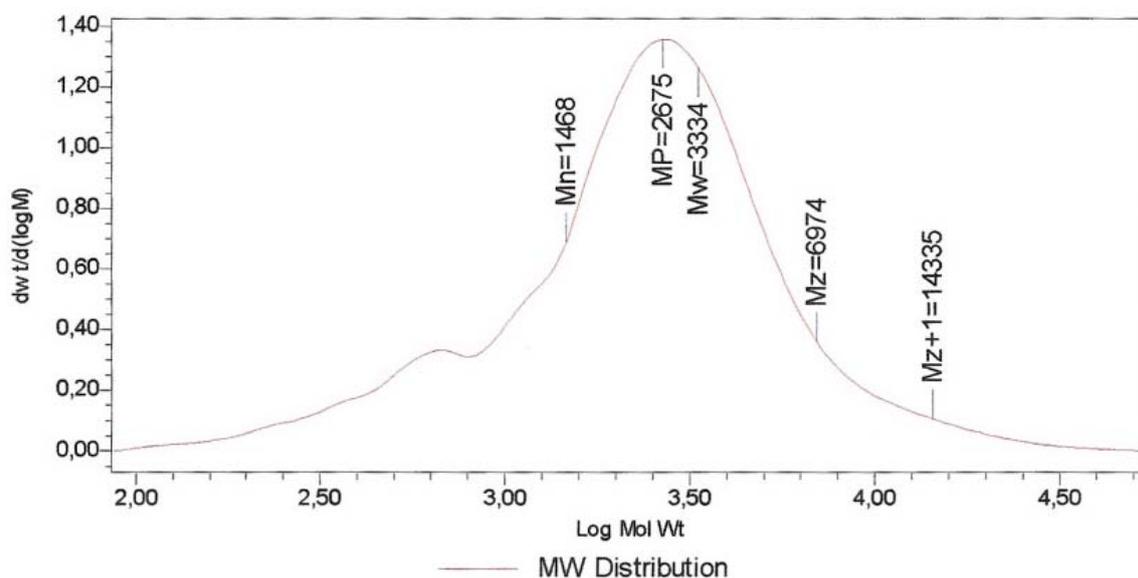


Figura 5.18. Cromatograma do poliR(-)DNBP

Para o poliS(+)**DNBP (17)**, obtivemos (fig. 5.19) $M_w = 4,7 \times 10^3$ g/mol , $M_n = 2,3 \times 10^3$ g/mol, $M_z = 8,7 \times 10^3$ g/mol e $M_w/M_n = 2,0$.

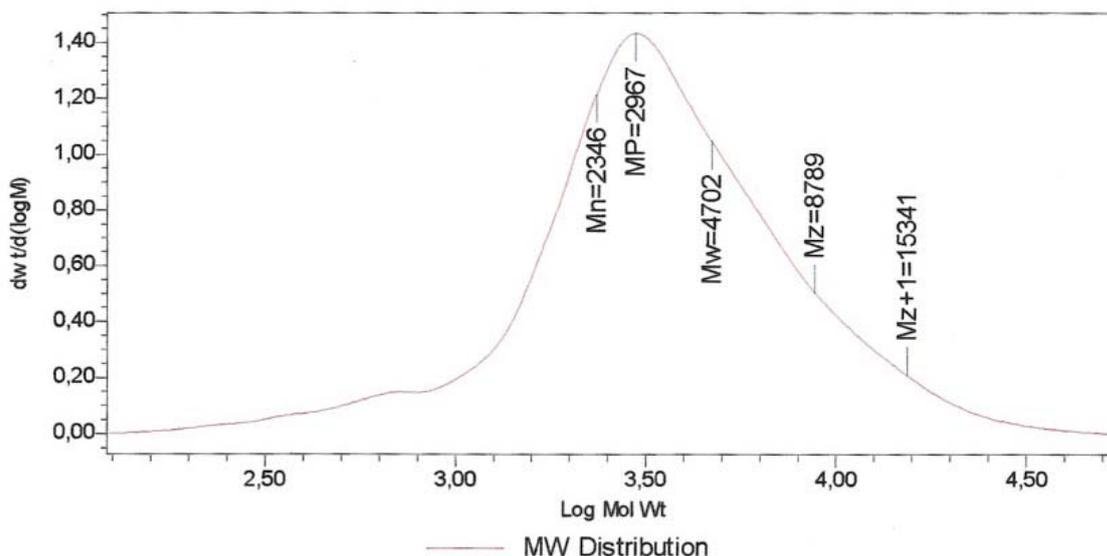


Figura 5.19. Cromatograma do poliS(+)**DNBP**

As massas moleculares médias encontradas para o poliR(-)**DNBT (18)** foram $M_w = 2,6 \times 10^4$ g/mol , $M_n = 8,4 \times 10^3$ g/mol, $M_z = 4,9 \times 10^4$ g/mol e $M_w/M_n = 3,1$; e para o poliS(+)**DNBT (19)**, $M_w = 3,2 \times 10^4$ g/mol , $M_n = 8,6 \times 10^3$ g/mol, $M_z = 6,9 \times 10^4$ g/mol e $M_w/M_n = 3,8$ (os demais cromatogramas constam nos anexos).

Relativamente, os polipirróis apresentaram uma polidispersividade menor, ou seja, cadeias com tamanhos mais regulares que as dos politiofenos. No entanto, os politiofenos exibiram M_n de 4 a 6 vezes maiores, quando comparados, respectivamente, os seus enantiômeros S e R, aos enantiômeros do mesmo tipo dos polipirróis.

As massas médias das cadeias dos politiofenos, expressadas em suas M_w , também foram maiores que as dos polipirróis, cerca de uma ordem de grandeza.

A partir das massas moleculares ponderais médias (M_w) podemos fazer uma estimativa do tamanho das cadeias dos polímeros através da relação M_w/MM_m , onde MM_m é a massa molar do monômero. Sendo assim, a constituição média dos polímeros

obtidos é a seguinte: poliR(-)DNBP (**16**), ~7 unidades; poliS(+)DNBP (**17**), ~10 unidades; poliR(-)DNBT (**18**), ~57 unidades; poliS(+)DNBT (**19**), ~70 unidades.

Embora, não tenhamos realizado estudos relacionando o tamanho e as massas médias das cadeias com os parâmetros reacionais, acreditamos que estas diferenças possam estar relacionadas às diferentes solubilidades das cadeias poliméricas formadas durante as sínteses.

Foi possível através dos resultados das análises por GPC, perceber que os tamanhos médios das cadeias, descritos acima para ambos os polímeros sintetizados, são sempre maiores quando estes são formados a partir dos enantiômeros S. As relações das massas moleculares ponderais médias, $MW_{\text{poliR}}/MW_{\text{poliS}}$, são próximas para os poli-DNBP (**16** e **17**) ($MW_{\text{poliR}}/MW_{\text{poliS}} = 0,7$) quando comparados aos poliDNBT (**18** e **19**) ($MW_{\text{poliR}}/MW_{\text{poliS}} = 0,8$), evidenciando uma influência da configuração do enantiômero aos fatores que limitam o crescimento das cadeias poliméricas.

Ultravioleta e visível

A espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) dos polipirróis (fig. 5.20), realizadas em THF, foram semelhantes para os enantiômeros R e S. Uma banda de absorção em $\lambda_{\text{máx}} = 251$ nm, referente à absorção $\pi-\pi^*$ dos grupos aromáticos presentes, aparece nos espectros dos monômeros e dos polímeros, sendo observado um alargamento desta banda no espectro dos polímeros. Também no espectro do polipirrol podemos observar um ombro entre 300 nm e 400 nm, relativa à absorção da cadeia oligomérica do pirrol. Adicionalmente, a ausência de bandas de absorção em regiões acima das que foram citadas, juntamente com os dados cromatográficos obtidos por GPC, indicam que a oxidação dos R(-)DNBP e S(+)DNBP, no meio $\text{FeCl}_3/\text{CHCl}_3$, não levou à obtenção de cadeias poliméricas e, sim, à formação de cadeias oligoméricas.

A partir deste parágrafo, trataremos os poliR(-)DNBP (**16**) e poliS(+)DNBP (**17**) como oligômeros e não como polímeros, mas continuaremos a usar as mesmas notações.

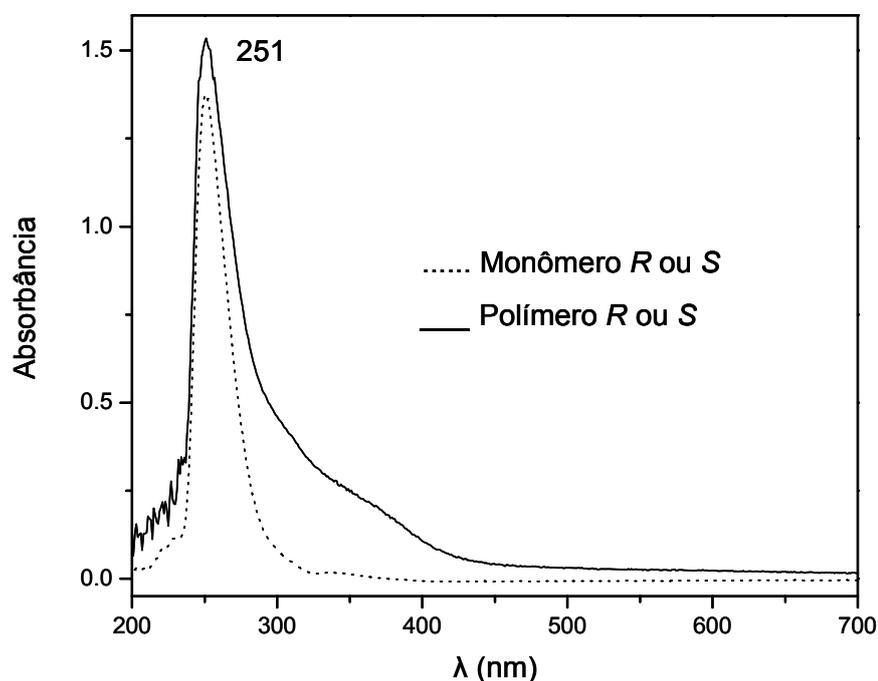


Figura 5.20. Espectro de UV-Vis do polipirrol R ou S e de seus respectivos monômeros

Os espectros de absorção no UV-Vis dos politiofenos e seus derivados, são geralmente caracterizados por uma larga e intensa banda com um máximo que varia com o tamanho da cadeia polimérica, com a estrutura do monômero e com o método de síntese. Um máximo em 480 nm, característico de longas cadeias poliméricas, é observado em politiofenos sintetizados eletroquimicamente. Este máximo pode ser deslocado para a faixa de absorção do azul, em torno de 418 nm, se o polímero for sintetizado quimicamente e está relacionado a impurezas (agentes oxidantes) e a defeitos estruturais⁷⁴. Os poliR(-)DNBT (**18**) e poliS(+)-DNBT (**19**) exibiram espectros UV-Vis idênticos (fig. 5.21), com bandas de absorção em $\lambda_{\text{máx}} = 226$ e 423 nm, em solução de THF. A banda de absorção que vai de, aproximadamente, 320 a 550 nm com um máximo em 423 nm é atribuída a absorção $\pi\text{-}\pi^*$ dos polímeros, indicando uma cadeia conjugada com baixa coplanaridade dos anéis de tiofeno, como esperado para politiofenos, modificados na posição 3, com substituintes volumosos. A mais alta energia de absorção em $\lambda_{\text{máx}} = 226$ nm é devido aos grupos aromáticos presentes nos substituintes da cadeia

polimérica. Nos monômeros, a absorção dos grupos aromáticos aparecem em $\lambda_{\text{máx}} = 248$ nm.

Estes resultados, juntamente com os dados das análises por *GPC*, indicam que os politiofenos adequam-se à definição de polímeros.

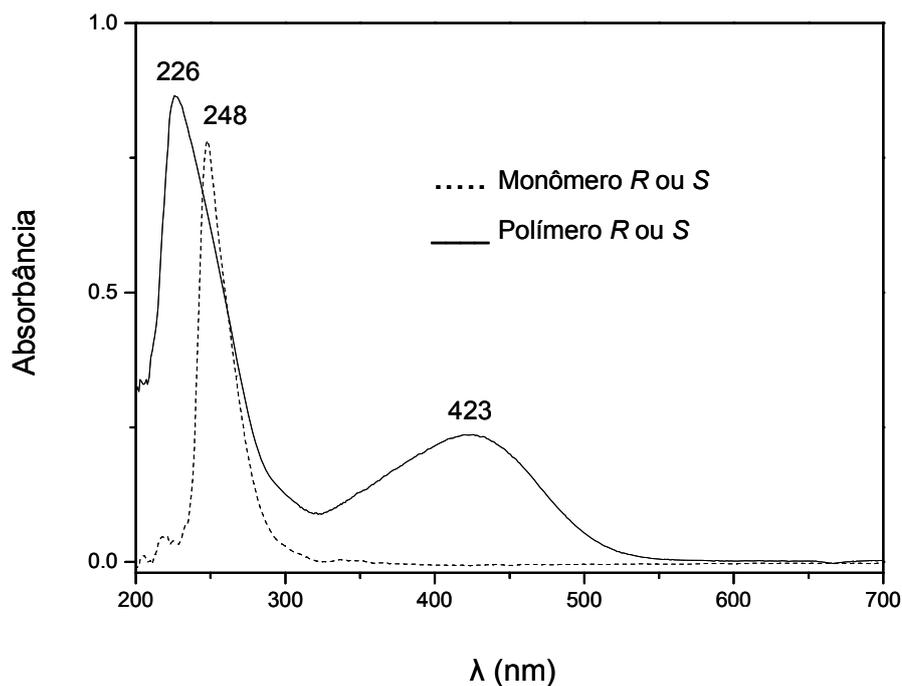


Figura 5.21. Espectro de UV-Vis do politiofeno R ou S e de seus respectivos monômeros

Análises Térmicas

As curvas das *Análises Termogravimétricas (TGA)* para os poliR(-)DNBP (**16**) ou poliS(+)*DNBP* (**17**) (fig. 5.22), apresentaram uma primeira etapa de decomposição iniciando em torno de 204 °C e indo até 411 °C, com um máximo de perda de massa em torno de 283 °C. Para ambos oligômeros, o percentual de perda de massa, nesta fase, correspondeu a 32% da massa total. Numa segunda etapa, a decomposição iniciou por volta de 412 °C e prosseguiu até 944 °C, com um máximo de perda de massa em 694 °C, representando uma perda de massa de 31% da massa total.

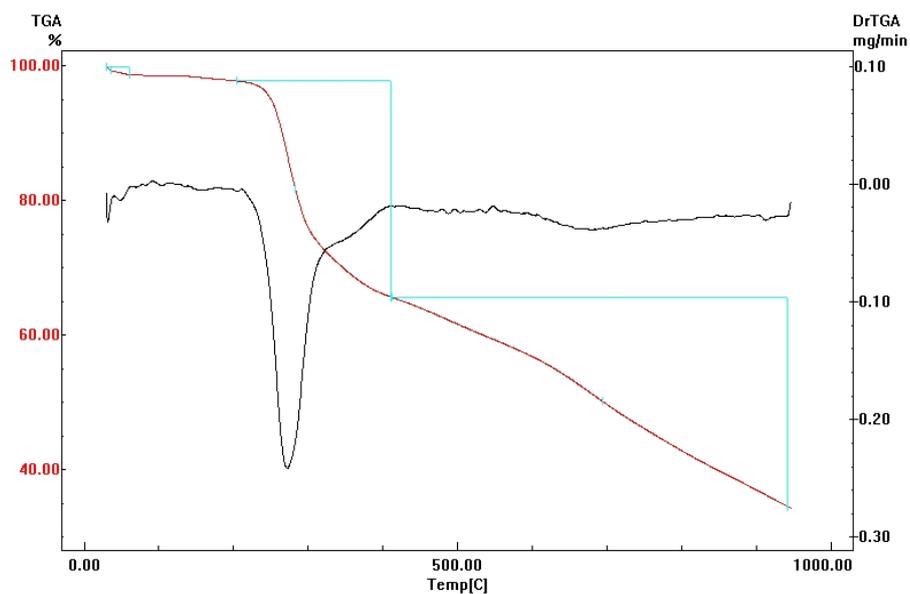


Figura 5.22. Termograma (*TGA*) do poliR(-)DNBP

Para os poliR(-)DNBT (**18**) e poliS(+)-DNBT (**19**) (fig. 5.23), as curvas de *TGA* mostraram que as decomposições térmicas iniciais vão de 210 °C até 443 °C, aproximadamente, com um máximo de perda em 326 °C. Numa segunda etapa, as decomposições foram, aproximadamente, de 443 °C até 946 °C, com um máximo em torno de 676 °C. As perdas de massa corresponderam, nestas etapas, a 38% e a 33%, respectivamente.

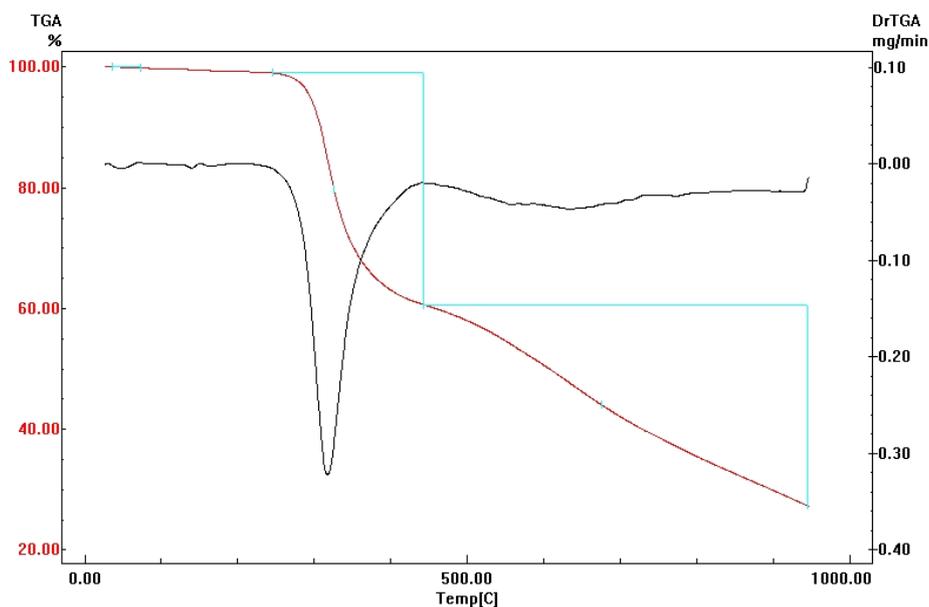


Figura 5.23. Termograma (*TGA*) do poliR(-)DNBT

Provavelmente, as primeiras etapas corresponderam ao início da decomposição da cadeia lateral [*R*(-)*DNB* (**3**) ou *S*(+)*DNB* (**4**)], evoluindo para a decomposição das cadeias oligoméricas e poliméricas. Ao final das análises, em 950 °C, restou uma massa residual de 35%, aproximadamente, contabilizadas as perdas iniciais de solventes (de 0,3 a 1,0%), para os poliR(-)DNBP (**16**) e poliS(+)*DNBP* (**17**). E para os poliR(-)DNBT (**18**) e poliS(+)*DNBT* (**19**), a massa residual foi cerca de 28% da massa total.

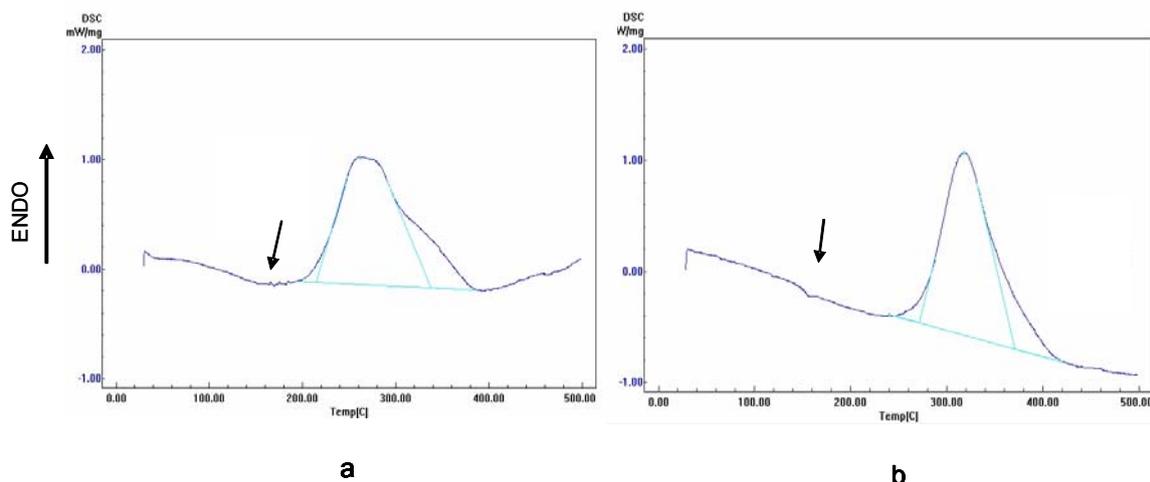


Figura 5.24. Termogramas (DSC) do poliR(-)DNBP (a); e do poliR(-)DNBT (b)

A *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*, permite a detecção de algumas transições importantes nos materiais, como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c). Pode, ainda, ajudar na identificação de eventos exotérmicos e endotérmicos, relacionados com modificações que ocorrem nas cadeias poliméricas como decomposição, reticulação, cristalização, etc.

Na figura 5.24, observam-se eventos endotérmicos referentes às perdas de massa iniciais do poliR(-)DNBP (**16**) (fig. 5.24 a) e do poliR(-)DNBT (**18**) (fig. 5.24 b), já descritas acima nas análises de *TGA*, com picos de temperatura em 262 °C ($\Delta H = 668$ J/g) e 319 °C ($\Delta H = 688$ J/g), respectivamente. As T_g , por serem transições de segunda ordem, nem sempre são de fácil visualização. Nos exemplos mencionados, acreditamos que esta transição aconteça em torno de 160 °C, para os dois compostos.

Polarimetria

A rotação específica da luz polarizada foi mensurada para cada um dos polímeros sintetizados utilizando THF como solvente.

Tabela 5.1. Rotação específica de todos os monômeros e polímeros sintetizados

| Entrada | Composto | Rotação específica^a |
|----------------|--|--|
| 1 | <i>R</i> (-)DNBP (12) | $[\alpha]_D^{26} = - 63,2^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = - 80,0^\circ$ ⁶² |
| 2 | <i>S</i> (+)DNBP (13) | $[\alpha]_D^{26} = + 63,8^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = + 80,0^\circ$ ⁶² |
| 3 | <i>R</i> (-)DNBT (14) | $[\alpha]_D^{28} = - 76,2^\circ$ ⁷⁵ |
| 4 | <i>S</i> (+)DNBT (15) | $[\alpha]_D^{28} = + 76,0^\circ$ ⁷⁵ |
| 5 | <i>poliR</i> (-)DNBP (16) | $[\alpha]_D^{20} = - 44,0^\circ$ |
| 6 | <i>poliS</i> (+)DNBP (17) | $[\alpha]_D^{20} = + 49,0^\circ$ |
| 7 | <i>poliR</i> (-)DNBT (18) | $[\alpha]_D^{20} = - 55,0^\circ$ $[\alpha]_D^{28} = - 29,0^\circ$ ⁷⁵ |
| 8 | <i>poliS</i> (+)DNBT (19) | $[\alpha]_D^{20} = + 53,0^\circ$ $[\alpha]_D^{28} = + 28,4^\circ$ ⁷⁵ |
| 9 | <i>Poli(RS)</i> DNBT (14-co-15) | $[\alpha]_D^{20} = - 0,3^\circ$ |

^a c = 1 g/mL.

A tabela 5.1 apresenta os valores de rotação específica $[\alpha]_D$ (c = 1 g/mL) para todos os monômeros e polímeros sintetizados. Podemos observar que os monômeros *R*(-)DNBP (**12**) e *S*(+)DNBP (**13**) apresentam valores de $[\alpha]_D^{26} = - 63,2^\circ$ e $[\alpha]_D^{26} = + 63,8^\circ$, respectivamente. Em temperaturas mais baixas (entradas 1 e 2) foram observados valores de rotação específica maiores, $[\alpha]_D^{20} = - 80,0^\circ$ e $[\alpha]_D^{20} = + 80,0^\circ$ para os enantiômeros R e S, conforme dados obtidos da literatura⁶¹. Relacionando os valores de $[\alpha]_D^{26}$ obtidos para os enantiômeros de pirrol substituídos [*R*(-)DNBP (**12**) e *S*(-)DNBP (**13**)] com os valores de $[\alpha]_D^{28} = - 76,2^\circ$ e $[\alpha]_D^{28} = + 76,0^\circ$ (entradas 3 e 4) para os monômeros *R*(-)DNBT (**14**) e *S*(-)DNBT (**15**), respectivamente, os monômeros com

grupamento tiofeno apresentam valores mais elevados de rotação específica. Todos os polímeros sintetizados (entradas 5 a 8), relativos aos respectivos monômeros, apresentaram valores de rotação específica menores. Incluindo-se, para o caso dos politiofenos (**18** e **19**), também foi observada uma diminuição do valor de $[\alpha]_D$ quando as medidas são efetuadas em temperatura mais elevada (entradas 7 e 8), que corrobora as medidas dos monômeros *R*(-)DNBP (**12**) e *S*(-)DNBP (**13**) (entradas 1 e 2).

Sintetizamos, para fins de verificação de rotação ótica (entrada 9), um copolímero (**14-co-15**) de *R*(-)DNBT (**14**) e *S*(+)DNBT (**15**) na razão molar de 1:1, e obtivemos $[\alpha]_D^{28} = -0,3^\circ$ ($c = 1$, em THF).

Microscopia eletrônica de varredura

A *Microscopia Eletrônica de Varredura* (MEV) foi utilizada para avaliação da morfologia dos materiais obtidos.

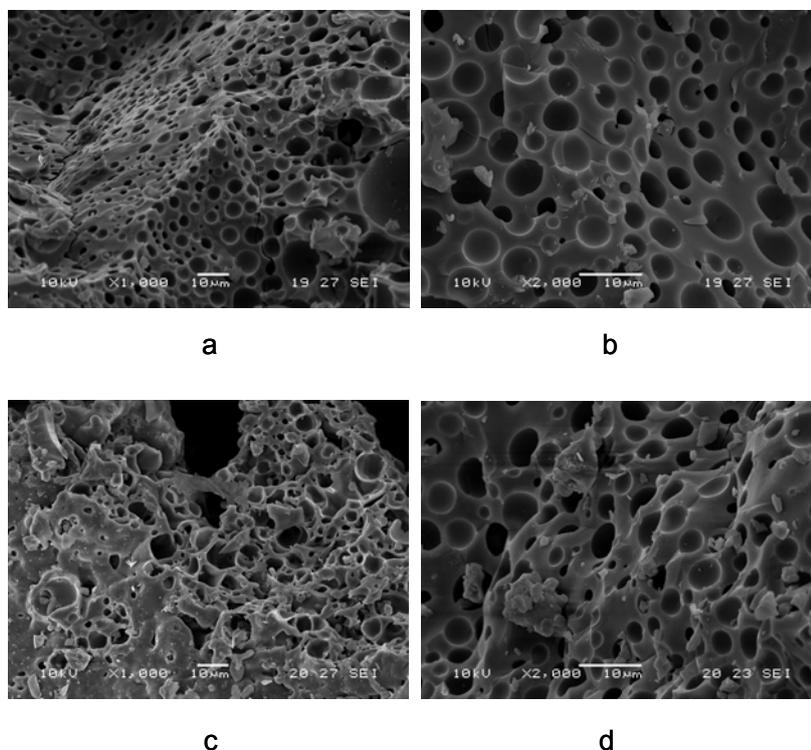


Figura 5.25. Micrografias eletrônicas do polipirrol *R*(-) (a e b); e do polipirrol *S*(+) (c e d)

Os polímeros foram avaliados na forma de pó, tal qual sintetizados (figs. 5.25 e 5.26); e na forma de pastilhas, que foram fragmentadas depois de prensadas (figs. 5.27 e 5.28).

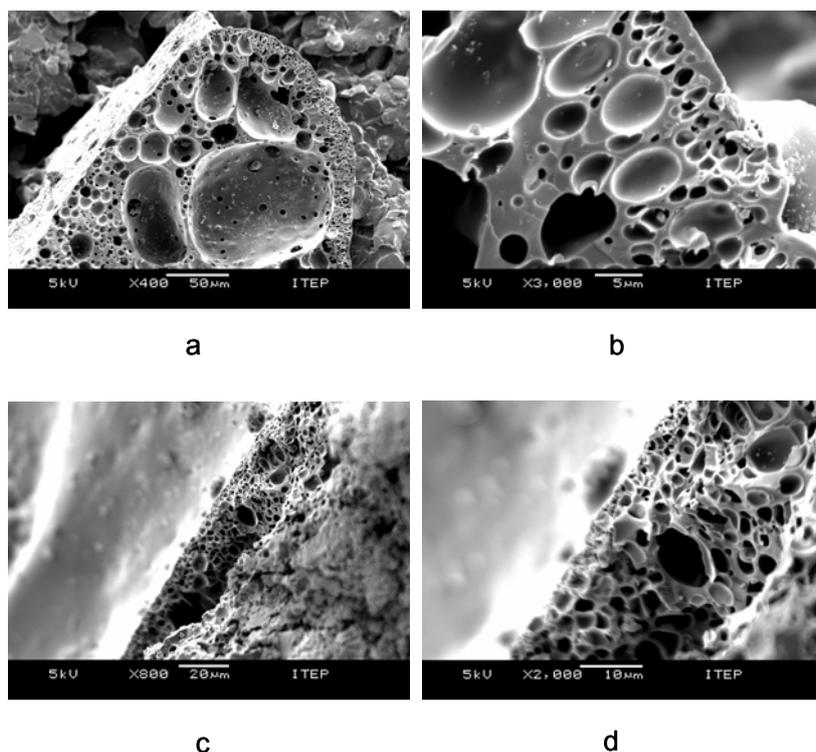


Figura 5.26. Micrografias eletrônicas do políetileno R(-) (a e b); e do políetileno S(+) (c e d)

As imagens das seções transversais dos poliR(-)DNBP (**16**) e poliS(+)DNBP (**17**) (fig. 5.25 e figs. 5.27 a - d) e dos poliR(-)DNBT (**18**) e poliS(+)DNBT (**19**) (figs. 5.26 e figs. 5.28 a - d), revelaram uma alta porosidade, tanto no material em pó quanto nos fragmentos das pastilhas. Os poros não foram destruídos sob a prensagem e, aparentemente, ficaram distribuídos de forma mais regular e foram dimensionados, em valores aproximados, numa faixa de 1 μm até 10 μm . As superfícies mostraram-se sem porosidade e uniforme. Em ambos compostos, foi possível, também, a observação de estruturas globulares.

A difratometria de Raios-X, demonstrou que todos os polímeros sintetizados são predominantemente amorfos (os difratogramas constam nos anexos).

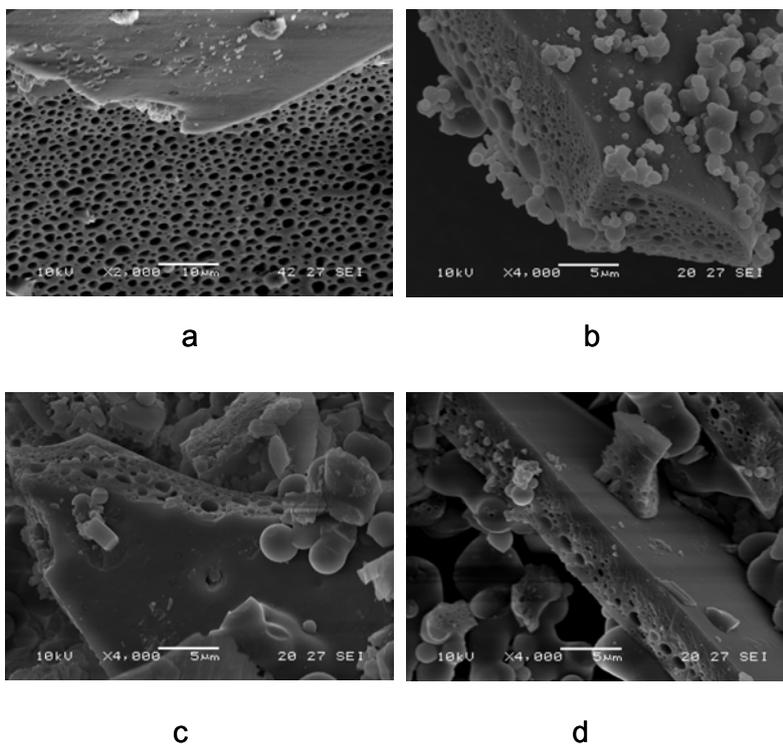


Figura 5.27. Micrografias eletrônicas do polipirrol R(-) (a e b); e do polipirrol S(+) (c e d)

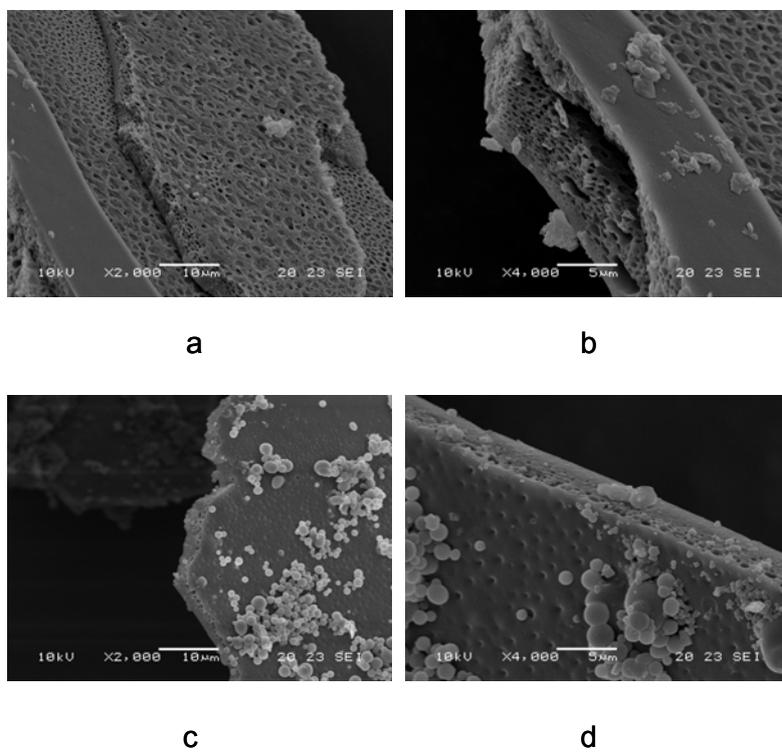


Figura 5.28. Micrografias eletrônicas do politiofeno R(-) (a e b) ; e do politiofeno S(+) (c e d)

5.4. Copolímeros

Nas copolimerizações foram mantidas as mesmas condições observadas para as polimerizações, ou seja, a relação Fe^{3+} /monômero maior ou igual a 5,0; o tempo reacional em 48 horas; lavagens exaustivas com metanol na finalização do processo para a retirada do FeCl_3 e de outros subprodutos; e retirada do solvente restante, mantendo o sistema sob vácuo por seis horas.

Utilizamos os monômeros R(-)DNBT (**14**), S(+)DNBT (**15**) e o 3-tiofenoetilacetato [3-TEA (**20**)], na obtenção dos Poli R(-) ou S(+)-N-(3'',5''-Dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 2-

(3'-tienil)etila-co-3''-tiofenoetilacetato [poli*R*(-)DNBT-co-3TEA (**21**) e poli*S*(+)DNBT-co-3TEA (**22**)] (fig. 5.29), e obtivemos 68% do copolímero *R*(-) e 60% do copolímero *S*(+).

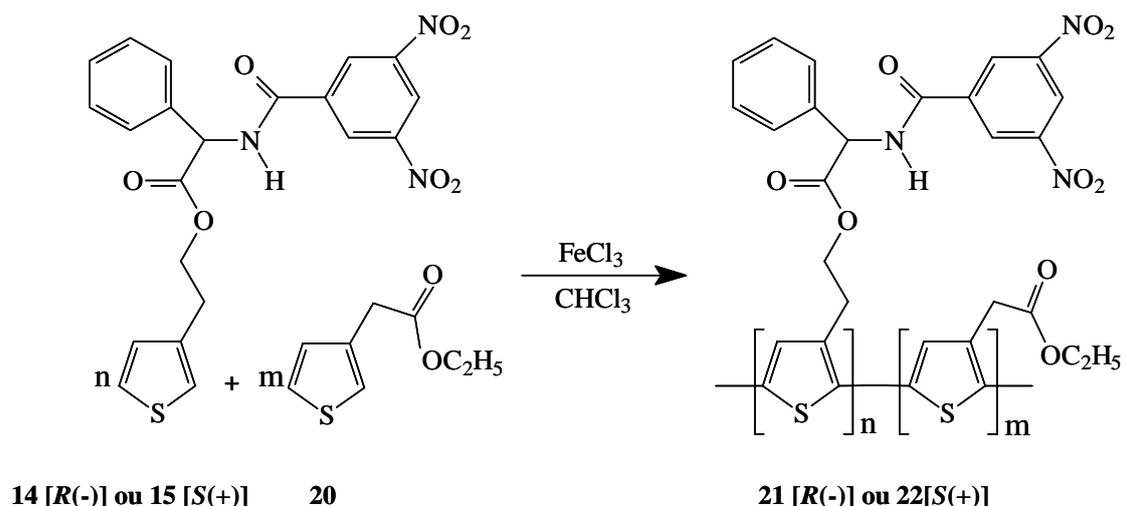


Figura 5.29. Síntese dos copolímeros poli*R*(-) ou *S*(+)DNBFGTE-co-3TEA

Infravermelho

Os espectros de infravermelho para os monômeros *R*(-)DNBT (**14**) e *S*(+)DNBT (**15**) já foram analisados quando tratamos das caracterizações destes monômeros. Preferimos discutir neste item o espectro de infravermelho do monômero 3-TEA (**20**), substância adquirida comercialmente, para facilitar a comparação com as discussões relativas aos copolímeros.

Podemos destacar no infravermelho do 3-TEA (**20**) (fig. 5.30), a presença dos estiramentos na região de 3100 a 2900 cm^{-1} , relativos às vibrações dos estiramentos C-H; o pico da absorção, em 1730 cm^{-1} , do estiramento do grupo carbonila; o sinal da absorção em 1436 cm^{-1} , das vibrações dos estiramentos do anel do tiofeno; os sinais na região de

1300 a 1200 cm^{-1} das vibrações dos estiramentos C-O; e a banda em 789 cm^{-1} correspondente ao estiramento angular dos C-H (α) do anel do tiofeno.

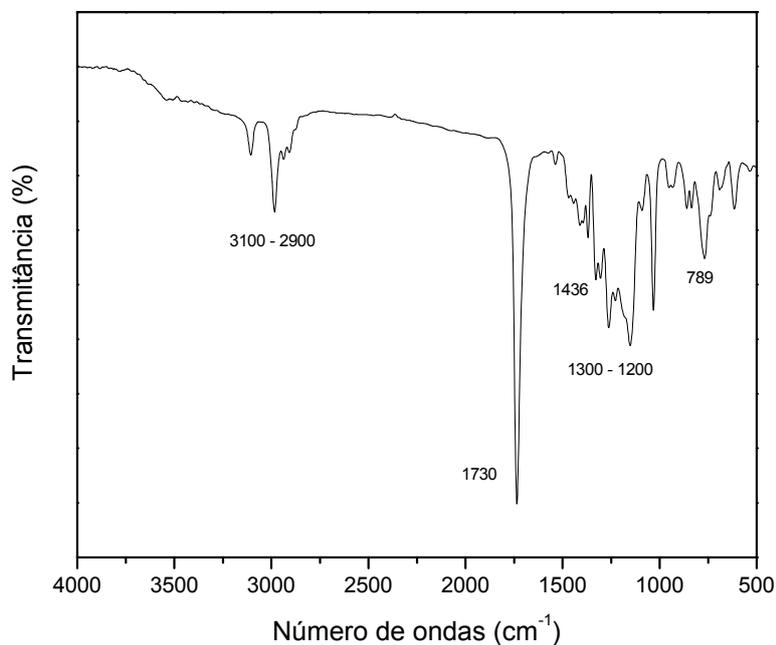


Figura 5.30. Espectro de infravermelho do 3-TEA

Os espectros de infravermelho dos copolímeros são idênticos para os poliR(-)DNBT-co-3TEA (**21**) e poliS(+)-DNBT-co-3TEA (**22**) (fig. 5.31), e muito semelhantes aos já analisados para os poliR(-)DNBT e poliS(+)-DNBT. Então, destacaremos apenas a ausência da banda em 789 cm^{-1} , evidenciando uma copolimerização através de acoplamentos α - α dos monômeros de tiofeno modificados.

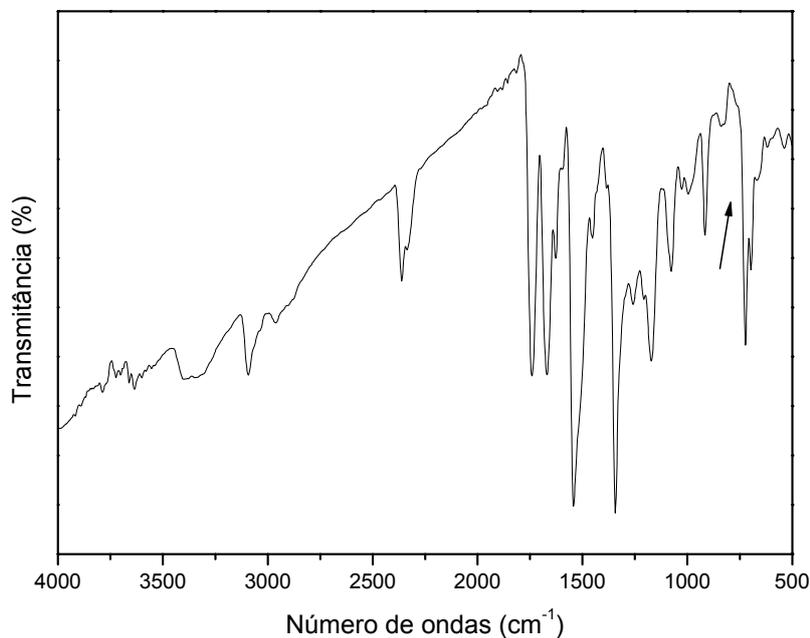


Figura 5.31. Espectro de infravermelho do poliR(-)DNBT-co-3TEA ou poliS(+)-DNBT-co-3TEA

Cromatografia

As análises por GPC revelaram para o copolímero R(-) (**21**) (fig. 5.32), $M_n = 6,2 \times 10^3$ g/mol, $M_w = 1,4 \times 10^5$ g/mol, $M_z = 1,1 \times 10^6$ g/mol e $M_w/M_n = 22,3$; e para o copolímero S(+)- (**22**) (fig. 5.33), $M_n = 2,9 \times 10^3$ g/mol, $M_w = 1,2 \times 10^5$ g/mol, $M_z = 9,8 \times 10^5$ g/mol e $M_w/M_n = 43,7$.

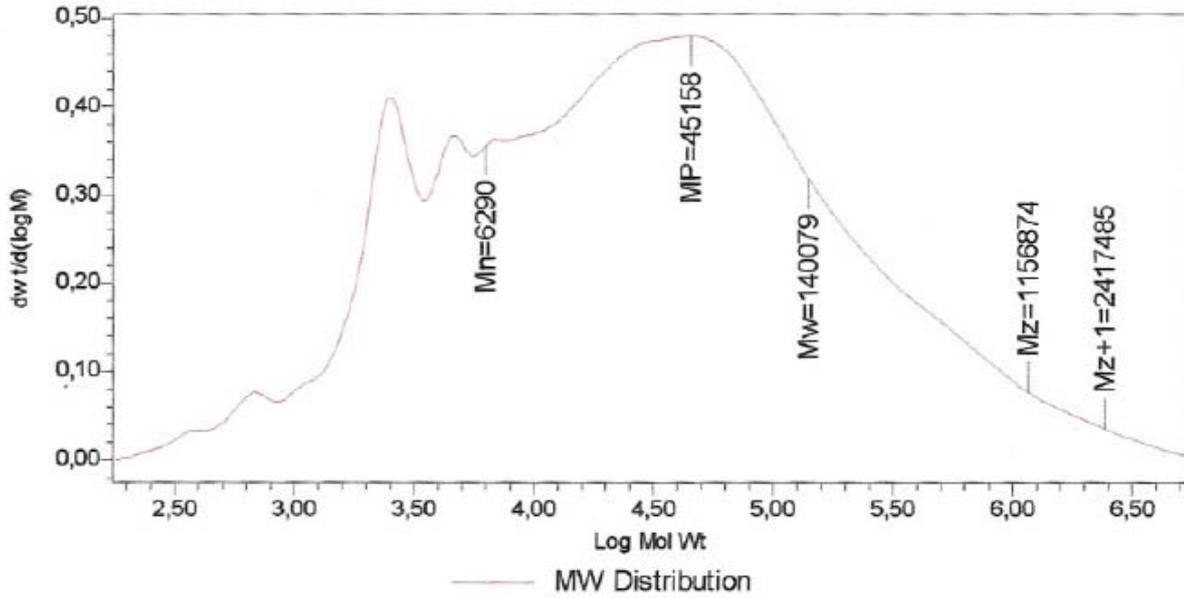


Figura 5.32. Cromatograma do copolímero R(-)

Estes dados mostraram que as cadeias do poliR(-)DNBT-co-3TEA (**21**) são mais numerosas e mais regulares que as do poliS(+)-DNBT-co-3TEA (**22**), como mostram suas M_n e polidispersividade.

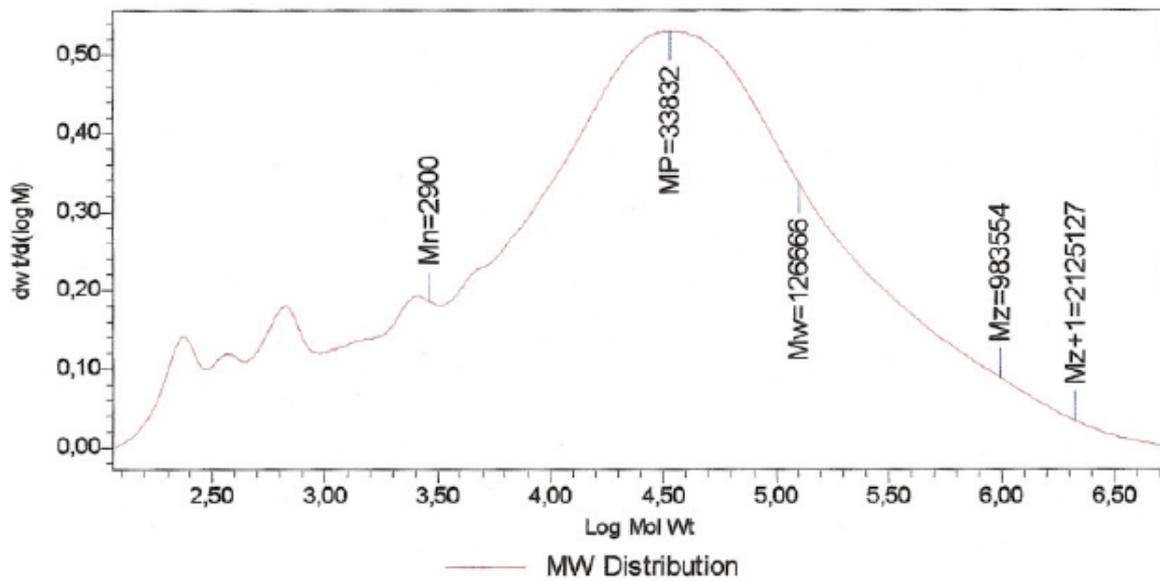


Figura 5.33. Cromatograma do copolímero S(+)

A polidispersão, em ambos copolímeros, assemelharam-se às observadas em polímeros ramificados (10 a 50)⁵, com uma distribuição de massas moleculares médias bem mais amplas que os polímeros discutidos no início deste capítulo.

Diferentemente, dos polipirróis (**16** e **17**) e politiofenos (**18** e **19**), o copolímero *R* (**21**) apresentou um tamanho médio de cadeias maior que as do copolímero *S* (**22**), embora com valores bastante próximos. O que fica mais evidente quando relacionamos suas massas moleculares ponderais médias: $MW_{\text{copoliS}}/ MW_{\text{copoliR}} = 0,9$.

Não foi possível, a partir destas análises, estimar o número de unidades constituintes, por se tratarem de copolímeros randômicos.

Análises Térmicas

As *TGA* evidenciaram três etapas de decomposição para os copolímeros *R* e *S* (**21** e **22**) (fig. 5.34 a). A primeira etapa iniciou em torno de 210 °C atingiu um máximo em, aproximadamente, 308 °C e finalizou por volta de 343 °C, o que representou uma perda de massa de 25 %. Obedecendo a mesma seqüência, a segunda etapa de decomposição iniciou 343 °C, atingiu um máximo em 372 °C e finalizou em 442 °C. A terceira etapa aconteceu de 442 °C até 945 °C, com um máximo de decomposição em 666 °C. As perdas de massa para as segunda e terceira etapas foram de 16% e 41%, respectivamente. A massa residual, com as análises realizadas até 950°C, ficou em torno de 18%.

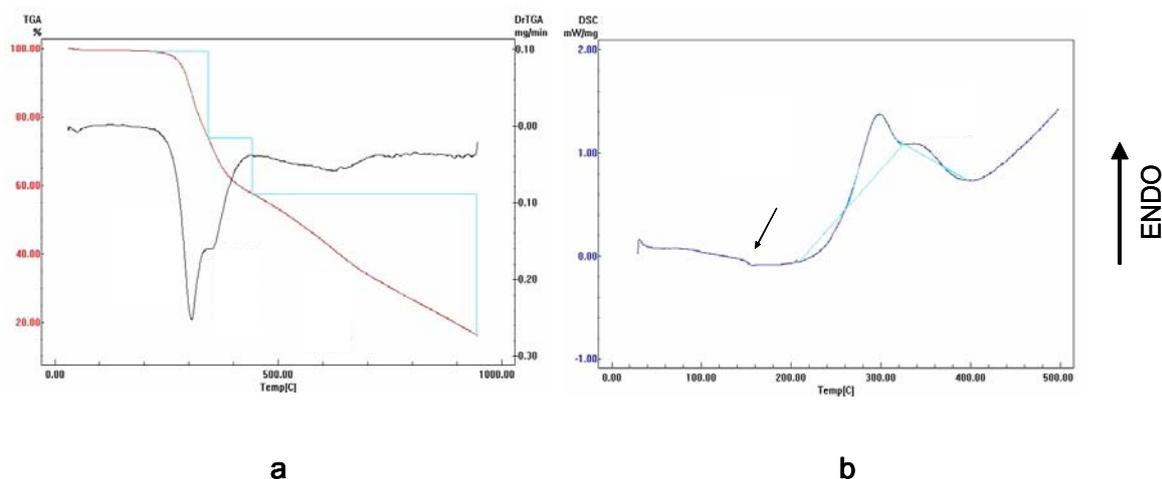


Figura 5.34. Termogramas de TGA (a) e de DSC (b) dos copolímeros

Observamos na figura 5.34 b, a transição vítrea em torno de 150 °C e eventos exotérmicos referentes às primeira e segunda etapas de decomposição dos copolímeros, com $\Delta H = 99 \text{ J/g}$ e $\Delta H = 12 \text{ J/g}$, respectivamente. Não houve contribuição significativa dos monômeros de 3-TEA (**20**) para o deslocamento da T_g , em relação aos poliR(-)DNBT (**18**) e poliS(+)-DNBT (**19**), no entanto, verificou-se um abaixamento do calor necessário para as decomposições. Isto pode ser um indicativo que na composição dos copolímeros exista um maior número de unidades de 3-TEA (**20**), relativamente, aos monômeros R(-)DNBT (**14**) e S(+)-DNBT (**15**).

Ultravioleta e visível

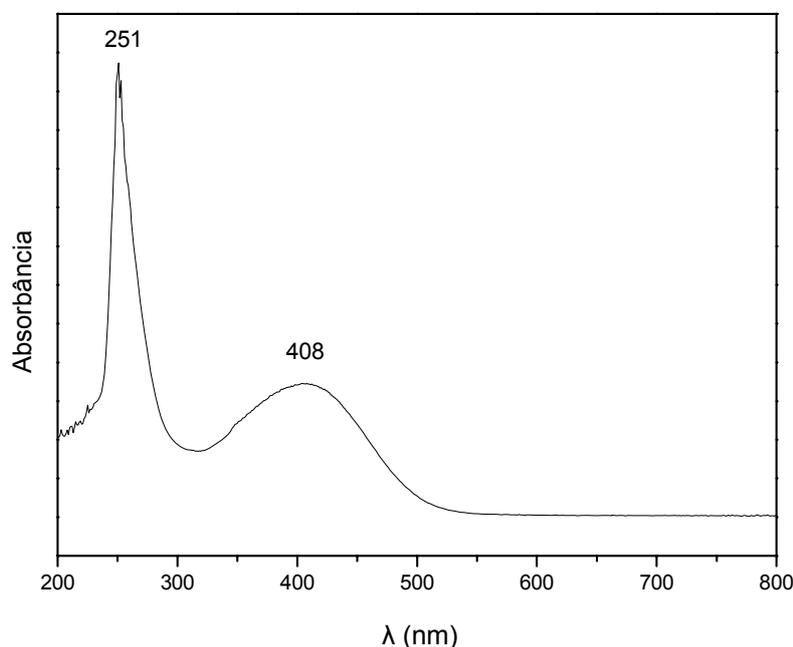


Figura 5.35. Espectro de UV-Vis do copolímero R(-) ou S(+)

Na espectroscopia de *UV-Vis* (fig. 5.35), o comportamento dos copolímeros (**21** e **22**) assemelhou-se aos dos poliR(-)DNBT (**18**) e poliS(+)-DNBT (**19**), embora, com um deslocamento mais acentuado para o azul da banda de absorção relativa às transições π - π^* da cadeia polimérica, indicando a baixa coplanaridade e a reduzida conjugação. Em 251 nm, aparece a absorção dos grupos aromáticos.

Obtivemos os valores $[\alpha]_D^{20} = -51^\circ$, para o poliR(-)DNBFGTE-co-3TEA (**21**); e $[\alpha]_D^{20} = +55^\circ$, para o poliS(+)-DNBFGTE-co-3TEA (**22**), utilizando THF como solvente. Foi possível a constatação da manutenção da quiralidade.

Os copolímeros (**21** e **22**), de acordo com as análises difratométricas de Raios-X, apresentaram-se predominantemente amorfos (os difratogramas constam nos anexos)

5.5. Imobilização de politiofeno modificado em sílica gel : experimentos preliminares

Como a nossa motivação inicial era a preparação de FEQs utilizando os polímeros modificados, realizamos alguns experimentos na tentativa de imobilizá-los em sílica.

A sílica gel é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. A reatividade química da superfície da sílica é determinada principalmente pelos grupos hidroxila (silanóis), os quais são fracamente ácidos com $pK_a \sim 7$, sendo que estes podem ser classificados em duas categorias: livres (isolados) [fig. 5.36 (a)] e ligados (ligações de hidrogênio) [fig. 5.36 (b)]. Além destes, verifica-se também a presença de grupos siloxanos [fig. 5.36 (c)] na superfície da sílica. Outras características estruturais como área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e estrutura do esqueleto SiO_2 , fazem diferir os diversos tipos de sílicas ⁷⁶.

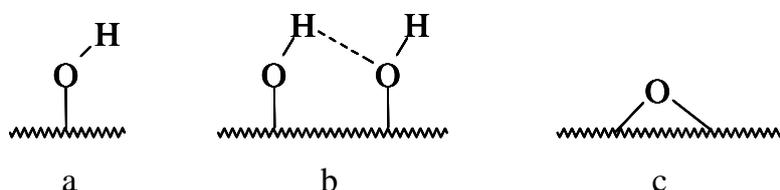


Figura 5.36. Composição típica da sílica gel: (a) – grupo silanol isolado; (b) – grupo silanol ligado por ligações de hidrogênio ou vicinal; (c) – grupo siloxano.

Inicialmente, a sílica foi funcionalizada utilizando-se um organossilano, N- β -aminoetil- γ -aminopropil-trimetóxisilano [AEAPTS; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$] (**23**) (fig. 5.37).

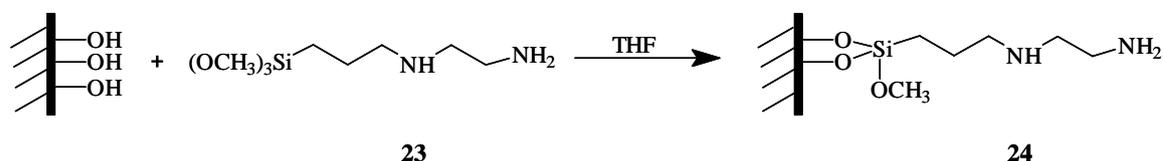


Figura 5.37. Reação de modificação da sílica com AEAPTS

Para a imobilização dos organossilanos na sílica é indispensável realizar a ativação dos grupos silanóis, que consiste na eliminação de moléculas de água residuais que estão formando ligações de hidrogênio com estes grupos, através de vácuo com aquecimento. O sucesso da reação depende da disponibilidade dos grupos Si-OH para formar ligações covalentes com o agente sililante de forma mono, bi ou tridentada (fig. 5.38)⁷⁷.

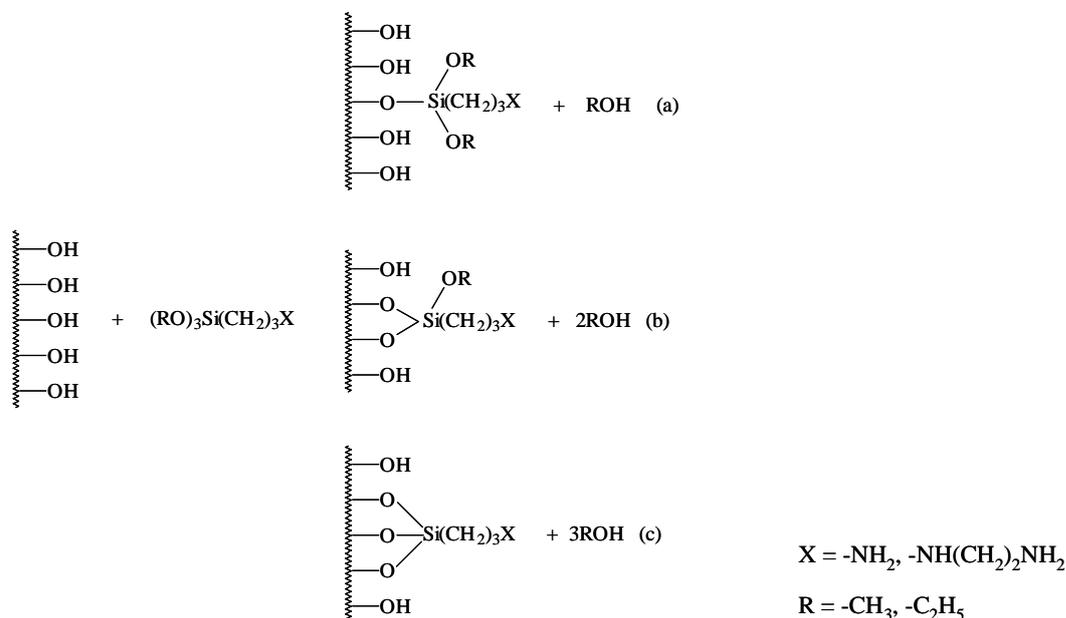


Figura 5.38. Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado⁷⁷.

Nesta fase utilizou-se a sílica-gel 60 (230-400 Mesh) para a realização dos experimentos, pois trata-se de um material bastante acessível e de custo reduzido. Mas, as suas características não a habilitam para a aplicação final que seria a produção de uma FEQ. Nas fases estacionárias deste tipo necessitam-se de partículas com tamanho médio, formato, área superficial específica e tamanho de poro adequados para a regulação de sua performance cromatográfica. Atualmente, o uso de partículas esféricas, embora mais caras, tem sido preferido, por estas apresentarem maior durabilidade e eficiência⁷⁸.

Em seguida, o 3-TEA (**20**) (monômero âncora) foi ligado ao organossilano através da formação de um amida (**25**) (amidasilano) (fig. 5.39), para a posterior polimerização com o monômero *R*(-)-DNBT (**14**) e *S*(+)-DNBT (**15**).

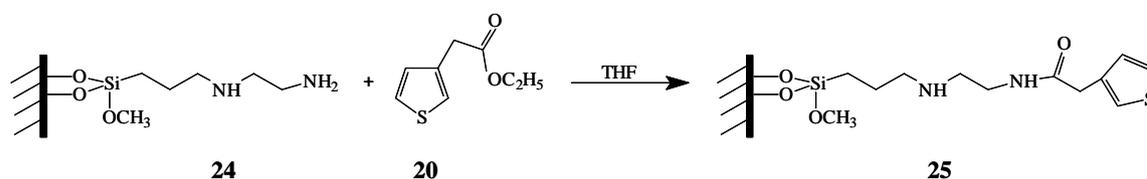


Figura 5.39. Reação de formação da amida entre o 3-TEA e a sílica modificada com AEAPTS (amidasilano)

Os resultados da análise elementar, tomando-se os percentuais relativos ao nitrogênio, e considerando-se que o organossilano ligou-se à sílica, em média, de forma bidentada, indicaram que aproximadamente 73% do AEAPTS (**23**) foi imobilizado. As análises, também sugeriram, em termos de enxofre, que na reação de formação de amida apenas 36% do monômero âncora [3-TEA (**20**)] reagiu com o aminossilano imobilizado (**24**). Certamente, a metodologia poderá ser aprimorada, com a realização de estudos das condições reacionais; e novos monômeros, inclusive mais reativos, deverão ser testados.

Microscopia eletrônica de transmissão e de varredura

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (fig. 5.40), observou-se que a superfície da sílica modificada (fig. 5.40 a) apresentou-se mais homogênea em sua morfologia, ou seja, os diâmetros médios dos poros foram menores do que os que são vistos na superfície da sílica não modificada (fig. 5.40 b). Acreditamos, que isto seja um indício da imobilização do AEAPTS (**23**) e posterior formação da amida (**25**) com o 3-TEA (**20**).

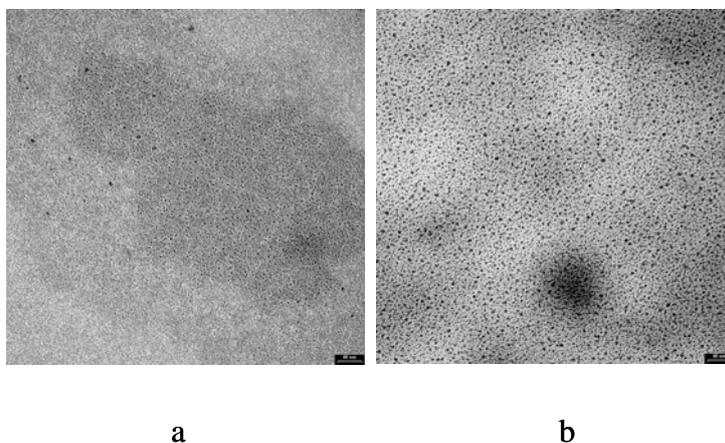


Figura 5.40. Micrografia de transmissão da sílica modificada (a) e sílica não modificada (b)

Microanálises da sílica modificada foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, com detecção da energia dispersiva de Raios-X, metodologia conhecida como EDS ou EDX. Os resultados confirmaram, no mapeamento realizado, a presença de enxofre e nitrogênio, nas superfícies da sílica modificada (**24**) (fig. 5.42).

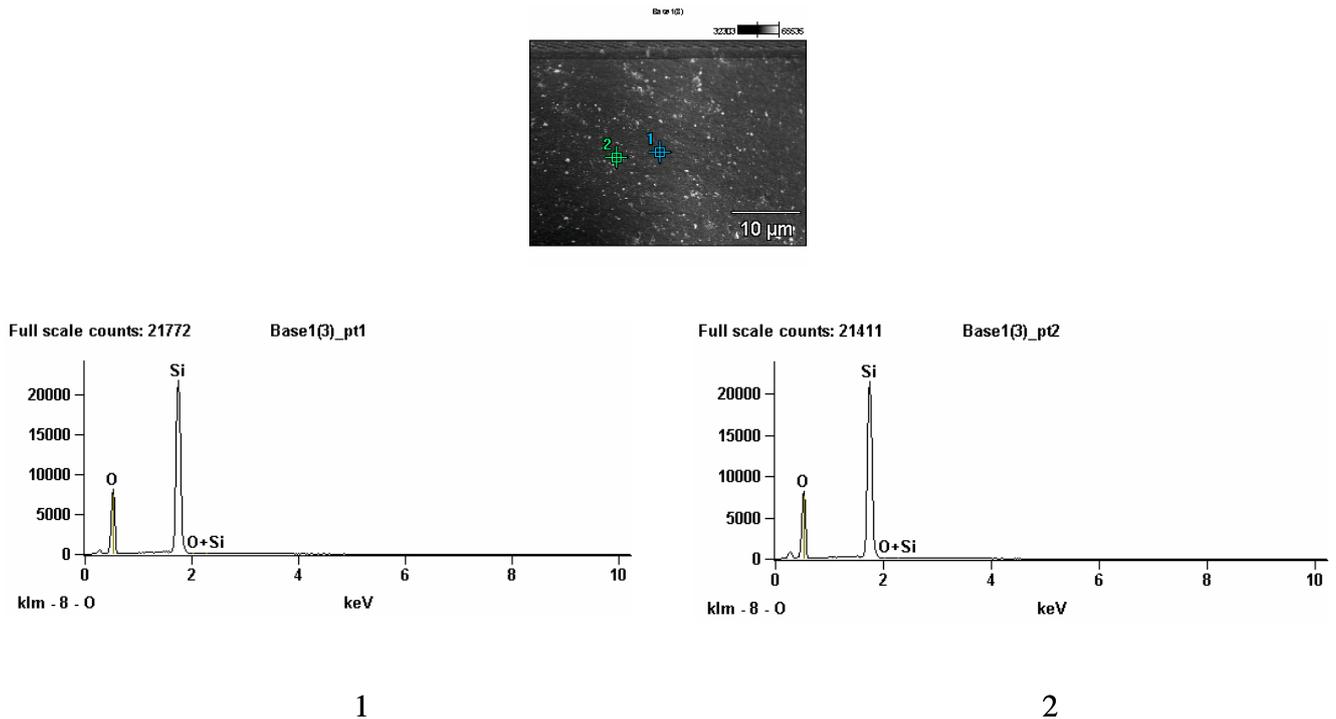


Figura 5.41. EDS da sílica não modificada

Os percentuais em massa observados na microanálise EDS para a sílica não modificada (fig. 5.41) foram, no ponto 1, 51,37% para o oxigênio e 48,63% para o silício; e no ponto 2, foram 51,99% para o oxigênio e 48,01% para o silício.

Os percentuais em massa para a sílica modificada (**25**) (fig. 5.42) no ponto 1, para o carbono, oxigênio, silício e enxofre, foram, respectivamente, 37,30%; 24,14%; 37,51%; e 1,05% ; para o nitrogênio não foram observados valores detectáveis nesta região da sílica modificada. No ponto 2, foram encontrados os seguintes percentuais em massa para o carbono, nitrogênio, oxigênio, silício e enxofre, respectivamente: 27,18%; 4,30%; 36,15%; 31,33%; e 1,04%.

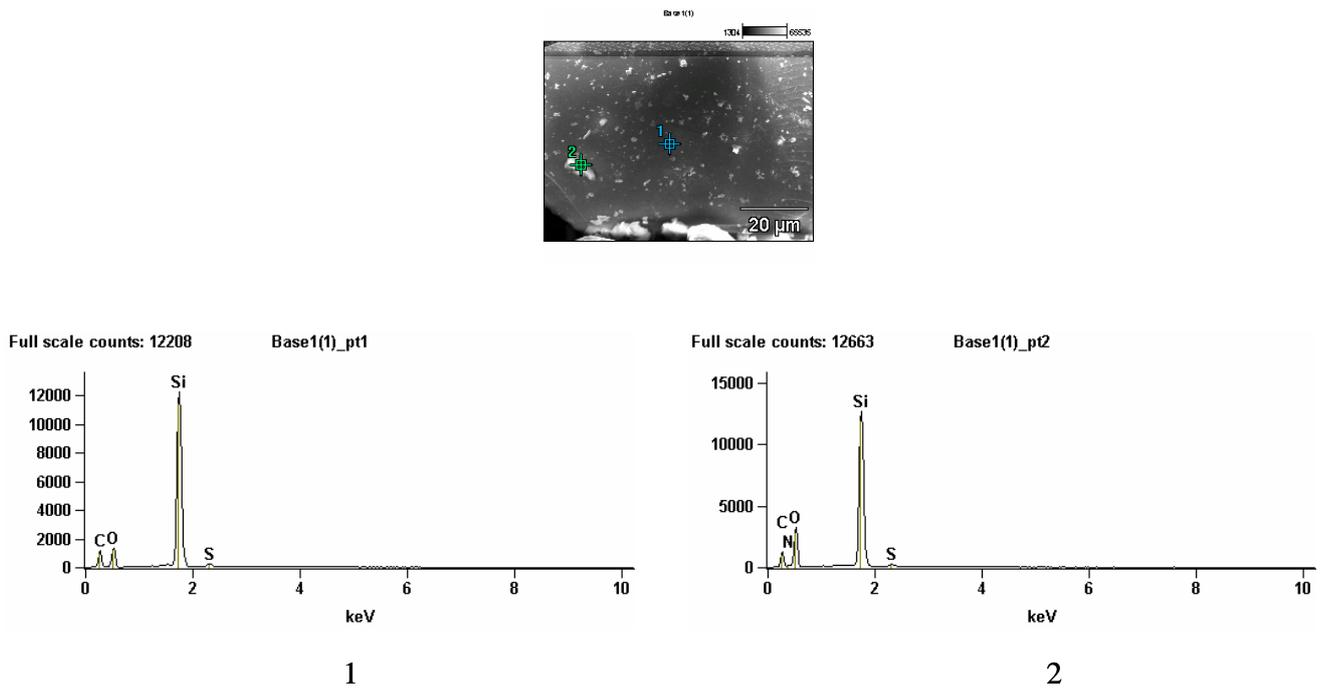


Figura 5.42. EDS da sílica modificada

Estes experimentos iniciais tinham como meta a avaliação da viabilidade da ancoragem do monômero e posterior crescimento da cadeia polimérica, decidimos prosseguir até a possível obtenção do polímero imobilizado na sílica.

A polimerização foi realizada observando-se os mesmos procedimentos anteriores, e os produtos caracterizados apenas morfologicamente por MEV (fig 5.43 c - d). A polimerização ocasionou uma aglomeração das partículas de sílica, indicando que esta metodologia não deverá ser utilizada para a produção das FEQs, já que a regularidade das partículas formadoras da fase fixa é essencial para a reprodutibilidade das resoluções cromatográficas.

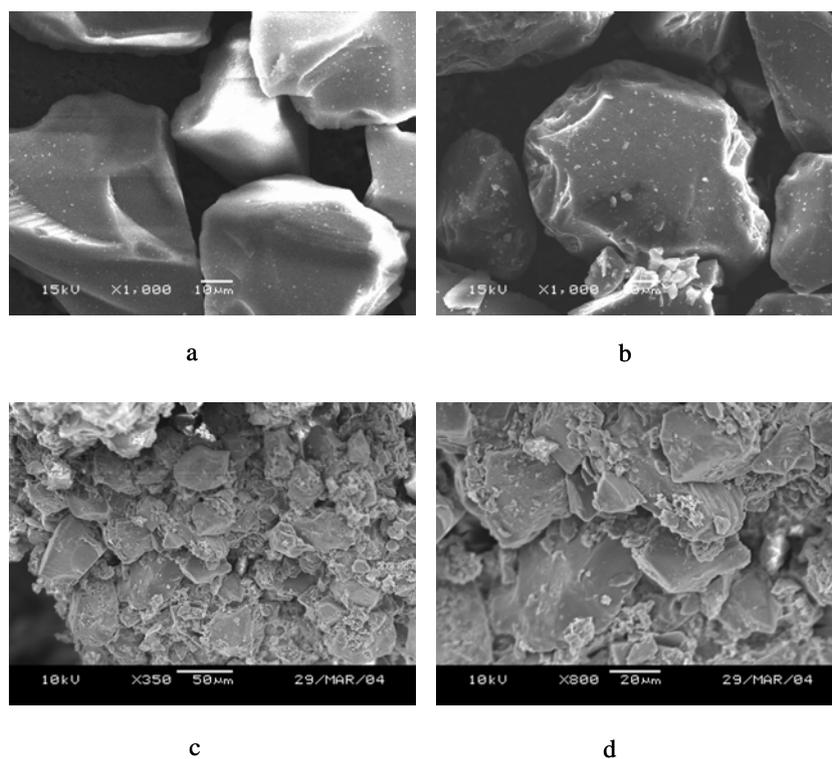


Figura 5.43. Sílica não modificada (a), sílica modificada com a amidasilano (b), sílica modificada com polímero (c) e (d).

Além das modificações e estudos dos parâmetros reacionais, sugeridos anteriormente, acrescentamos que atenção deverá ser dada à relação entre a massa do monômero âncora e a massa da sílica, para a redução da agregação das partículas durante a polimerização. Também, outras estratégias poderão ser usadas como a imobilização do polímero ou copolímero, sintetizados previamente, e só em seguida ligados à sílica através de monômeros devidamente funcionalizados.

6. Conclusões

- 1- Sintetizamos e caracterizamos monômeros de pirrol (**12** e **13**) (já descritos na literatura)⁶² e novos monômeros de tiofeno (**14** e **15**), modificados com (*R*)-(-) e (*S*)-(+)-*N*-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina⁷⁵;
- 2- Os monômeros modificados obtidos conservaram a atividade ótica;
- 3- Obtivemos polímeros de pirrol (**16** e **17**) e tiofeno (**18** e **19**) modificados, com atividade ótica; e com estabilidade térmica até 204 e 210 °C, respectivamente;
- 4- Os polímeros obtidos apresentaram-se com elevada porosidade;
- 5- Copolímeros de tiofeno modificado e 3-TEA (**21** e **22**) foram sintetizados, com atividade ótica preservada;
- 6- Ancoramos em sílica gel modificada com AEAPTS o 3-TEA (monômero âncora) (**25**);
- 7- Copolimerizamos tiofeno modificado com o monômero âncora.

7. Perspectivas

- 1- Realizar estudos com dicroísmo circular para elucidação do arranjo conformacional dos polímeros e copolímeros;
- 2- Investigar fatores reacionais que permitam o controle do comprimento das cadeias poliméricas e da rotação ótica;
- 3- Sintetizar novos polímeros e copolímeros a partir de monômeros de pirrol e tiofeno modificados com outras moléculas quirais;
- 4- Realizar, após a otimização dos experimentos preliminares de imobilização dos polímeros em sílica gel, a modificação de sílicas adequadas para a produção de FEQs poliméricas.

8. Referências bibliográficas

1. Stevens, M. P., *Polymer Chemistry : An introduction*, Oxford University Press, New York, **1999**.
2. Young, R. J., Lovell, P. A., *Introduction to Polymers*, second edition, Chapman & Hall, London, **1994**.
3. Mano, E. B., Mendes, L. C., *Introdução a Polímeros*, 2ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, **1999**.
4. Nicholson, J. W., *The Chemistry of Polymers*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
5. Canevarolo Jr., S. V., *Ciência dos Polímeros*, Artliber Editora, São Paulo, **2002**.
6. Heeger, J. A., *J. Phys. Chem B*, **105**, 8475–8491, **2001**.
7. Dyson, R. W. (ed.), *Specialty Polymers*, second edition, Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
8. Munk, P., *Introduction to Macromolecular Science*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1989**.
9. Odian, G., *Principles of Polymerization*, third edition, John Wiley & Sons., New York, **1991**.
10. Rosa, S. D., Chui, Q. S. H., Filho, R. B., Agnelli, J. A. M., *Polím. Ciên. eTecn.*, **12**, 311-317, **2002**.
11. Kloss J., Bugay, C., Akcelrud, L., Zawadzki, S. F., Wang, S. –H., *Polím. Ciên. eTecn.*, **15**, 1–5, **2005**.
12. Vogelsanger, N., Formolo, M. C., Pezzin, A. P. T., Schneider, A. L. S., Furlan, S. A., Bernardo, H. P., Pezzin, S. H., Pires, A. T. N., Duek, E. A. R., *Mater. Res.*, **6**, 359-365, **2003**.
13. Sinha, V. R., Bansal, K., Kaushik, R., Kumria, R., Trehan, A., *Int. J. Pharm.*, **278**, 1-23, **2004**.
14. Yu, L., Dean, K., Li, L., *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 576-602, **2006**.
15. Sokolsky-Papkov, M., Agashi, K., Olaye, A., Shakesheff, K., Domb, A. J., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **59**, 187-206, **2007**.
16. Shi, X., Sitharaman, B., Pham, Q. P., Liang, F., Wu, K., Billups, W. E., Wilson, L. J., Mikos, A. G., *Biomaterials*, **28**, 4078 - 4090, **2007**.
17. Fong, P., Shin'oka, T., Lopez-Soler, R. I., Breuer, C., *Prog. Pediatr. Cardiol.*,

- 21, 193-199, **2006**.
18. Dang, J.M., Leong, K.W., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **58**, 487-499, **2006**.
 19. Willerth, S.M, Sakiyama-Elbert, S. E., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **59**, 325-338, **2007**.
 20. George, P.M., Lyckman, A. W., La Van, D. A., Hegde, A., Leung, Y., Avasare, R., Testa, C., Alexander, P. M., Langer, R., Sur, M., *Biomaterials*, **26**, 3511-3519, **2005**.
 21. Barros, R. A., *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, **2006**.
 22. Wallace, G. G., Spinks, G. M., Teasdale, P. R., *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, **1997**.
 23. Lund, H., Baizer, M. M. (eds.), *Organic Electrochemistry: An introduction and a guide*, edition, Marcel Dekker INC, New York, **1991**.
 24. Omastová, M., Trchová, M., Kovárová, J., Stejskal, J., *Synth. Met.*, **138**, 447-455, **2003**.
 25. Gerard, M., Chaubey, A., Malhotra, B. D., *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 345-359, **2002**.
 26. Skotheim, T. A. (ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, **1986**.
 27. Geetha, S., Rao, C. R. K., Vijayan M., Trivedi, D. C., *Anal. Chim. Acta*, **568**, 119-125, **2006**.
 28. Ahuja, T., Mir, I. A., Kumar, D., Rajesh, *Biomaterials*, **28**, 791-805, **2007**.
 29. Cosnier, S., *Biosens. Bioelectron.*, **14**, 443-456, **1999**.
 30. Nogueira, A. F., Longo, C., De Paoli, M. –A. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1455-1468, **2004**.
 31. Saxena, V., Malhotra, B. D., *Curr. Appl. Phys.*, **3**, 293-305, **2003**.
 32. Mortimer, R. J., Dyer, A. L., Reynolds, J. R., *Displays*, **27**, 2-18, **2006**.
 33. Ramanavicius, A., Ramanaviciene, A., Malinauskas, A., *Electrochim. Acta*, **51**, 6025-6037, **2006**.
 34. Malinauskas, A., Garjonyte R., Mazeikiene, R., Jureviciute, I., *Talanta*, **64**, 121-129, **2004**.
 35. Armelin, E., Oliver, R., Liesa, F., Iribarren, J. I., Estrany, F., Alemán, C., *Prog. Org. Coat.*, **59**, 46-52, **2007**.
 36. Eliel, E. L., Wilen, S. H., *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1994**.
 37. Curran, D. P., Qi, H., Geib, S. J., DeMello, N., *JACS*, **116**, 3131-3132, **1994**.
 38. Lima, V. L. E., *Química Nova*, **20**, 657-663, **1997**.
 39. Barreiro, E. J., Ferreira, V. F., Costa, P. R. R., *Química Nova*, **20**, 647-656, **1997**.

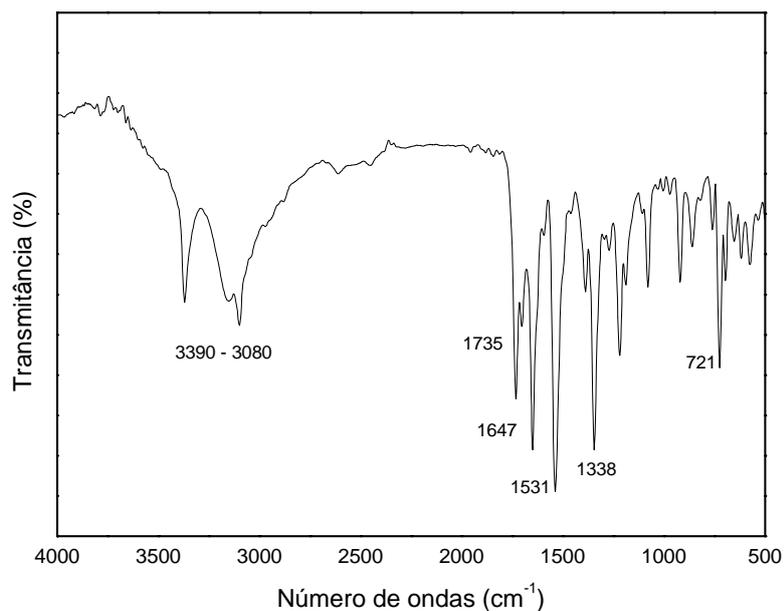
40. Ferreira, R., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 580, 1-8, **2002**.
41. Cass, Q. B., Degani, A. L.G., *Desenvolvimento de Métodos por HPLC – Fundamentos, Estratégias e Validação*, Editora da UFSCar, São Carlos, **2001**.
42. Welch, C. J., *J. Chromatogr. A*, 666, 3-26, **1994**.
43. Wainer, I. W., *Clinical Pharmacology*, 18, 139-182, **1993**.
44. Okamoto, Y., Kaida, Y., *J. Chromatogr. A*, 666, 403-419, **1994**.
45. Enein, H. Y. A., Ali, I., *Il Fármaco*, 57, 513–529, **2002**.
46. Millot, M. C., *J. Chromatogr. B*, 797, 131-159, **2003**.
47. Yamamoto, C., Okamoto, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 227-257, **2004**.
48. Arosio, P., Famulari, A., Catellani, M., Luzzati, S., Torsi, L., Meille, S. V., *Macromolecules*, 40, 3-5, **2007**.
49. Sakurai, S. –i., Goto, H., Yashima, E., *Org. Lett.*, 3, 2379-2382, **2001**.
50. Cagnoli, R., Lanzi, M., Mucci, A., Parenti, F., Schenetti, L., *Polymer*, 46, 3588-3596, **2005**.
51. Andreani, F., Angiolini, L., Caretta, D., Salatelli, E., *J. Mater. Chem.*, 8, 1109-1111, **1998**.
52. Hase, Y., Ishikawa M., Muraki, R., Maeda, K., Yashima, E., *Macromolecules*, 39, 6003-6008, **2006**.
53. Strounina, E. V., Kane-Maguire, L. A. P., Wallace, G. G., *Polymer*, 47, 8088-8094, **2006**.
54. Sanji, T., Kato, N., Tanaka, M., *Org. Lett.*, 8, 235-238, **2006**.
55. Goto, H., *Macromolecules*, 40, 1377-1385, **2007**.
56. Togashi, F., Ohta, R., Goto, H., *Tetrahedron Lett.*, 48, 2559-2562, **2007**.
57. Costello, B. P. J. L., Ratcliffe, N. M., Sivanand, P., *Synth. Met.*, 139, 43-55, **2003**.
58. Salmón, M., Saloma, M., Bidan, G., Genies, E. M., *Electrochim. Acta*, 34, 117-120, **1989**.
59. Ibrahim, S. K., Pickett, C. J., Sudbrake, C., *J. Electroanalyt. Chem.*, 387, 139-142, **1995**.
60. Pleus, S., Schwientek, M., *Synth. Commun.*, 27, 2917-2930, **1997**.
61. Pleus, S., Schwientek, M., *Synth. Met.*, 95, 233-238, **1998**.
62. Ribeiro, A. S., Kanazawa, A., Navarro, D. M. A. F., Moutet, J. –C., Navarro, M., *Tetrahedron: Asymmetry*, 10, 3735- 3745, **1999**.
63. Pirkle, W. H., House, D. W., Finn, J. M., *J. Chromatogr.*, 192, 143-158, **1980**.

64. Della-Casa, C., Costa-Bizzarri, P., Lanzi, M., Paganin, L., Bertinelli, F., Pizzoferrato, R., Sarcinelli, F., Casalboni, M., *Synth. Met.*, **138**, 409-417, **2003**.
65. Ykenoue, Y., Outani, N., Patil, A. O., Wudl, F., Heeger, A. J., *Synth. Met.*, **30**, 305-319, **1989**.
66. Kicinski, H., G., Kettrup, A., A., *Reactive Polymers*, **6**, 229-240, **1987**.
67. Edwar, J. T., Sheffer, R. H., *J. Org. Chem.*, **50**, 4855, **1985**.
68. Iroh, J.O., Wood, G. A., *Eur. Polymer J.*, **33**, 107-114, **1997**.
69. Silverstein, R. M., Webster, F. X., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, **2000**.
70. Thiéblemont, J. C., Planche, M. F., Petrescu, C., Bouvier, J. M., Bidan, G., *Synth. Met.*, **59**, 81-96, **1993**.
71. Niemi, V. M., Knuuttila, P., Österholm, J. -E., Korvola, J., *Polymer*, **33**, 1559-1562, **1992**.
72. Olinga, T., François, B., *Synth. Met.*, **69**, 297-298, **1995**.
73. Canevarolo Jr., S. V. (ed.), *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora Ltda, São Paulo, **2004**.
74. Skotheim, T. A. (ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, **1986**.
75. Ramos, J. C., Souto-Maior, R. S. Navarro, M., *Polymer*, **47**, 8095-8100, **2006**.
76. Hyun, M. H., Pirkle, W. H., *J. Chromatogr. A*, **876**, 221-227, **2000**.
77. Airoldi, C., Farias, R. F., *Química Nova*, **23**, 496-502, **2000**.
78. Cass, Q. B., Degani, A. L. G., Cassiano, N. M., Pedrazolli Jr., J., *J. Chromatogr. B*, **766**, 153-160, **2001**.

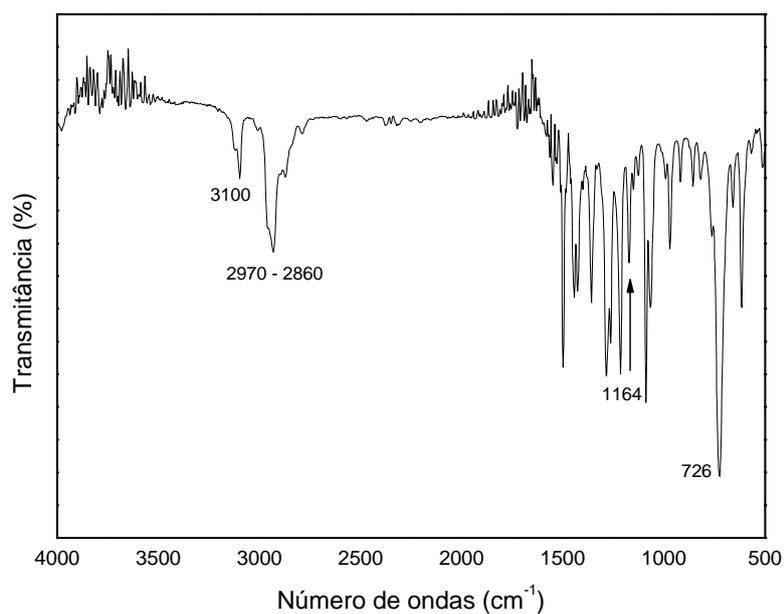
9. Anexos

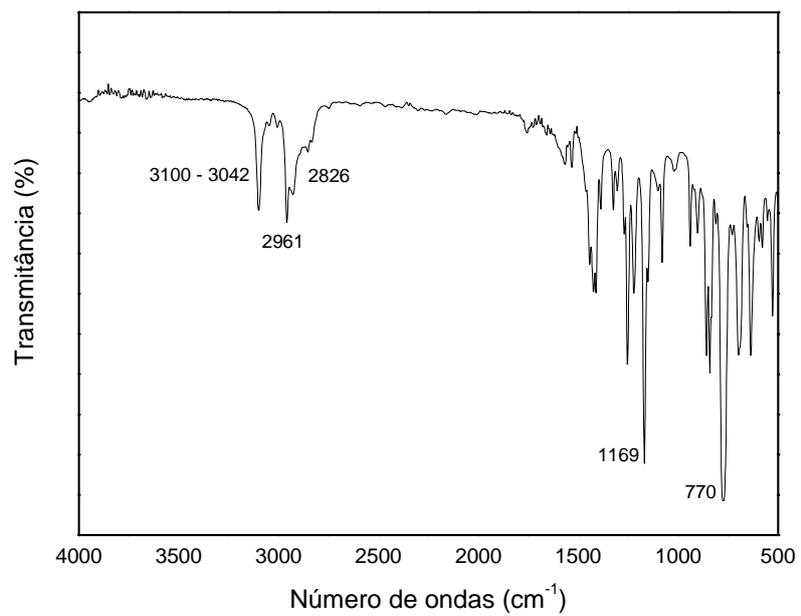
Espectros de Infravermelho

R(-)-DNB (**3**) ou *S*(+)-DNB (**4**)



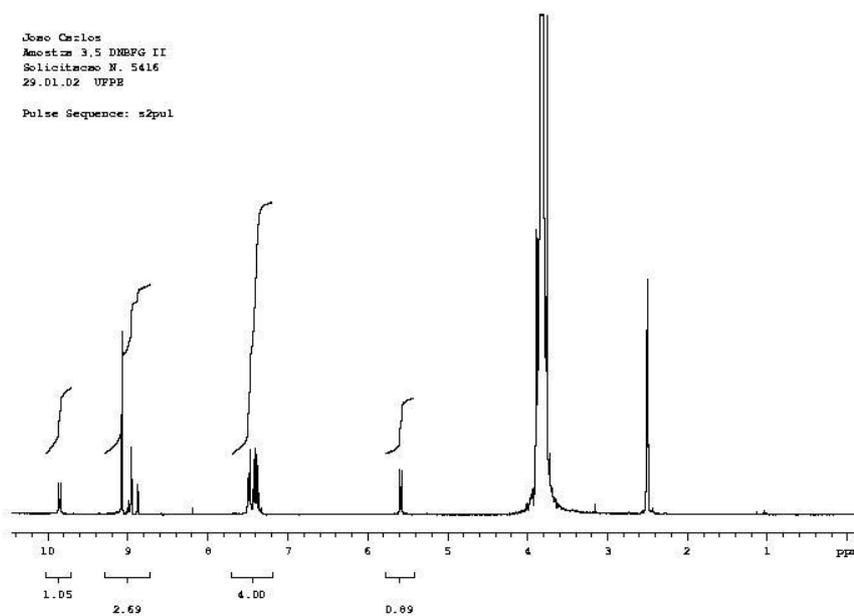
1-(3'-Iodopropil)pirrol (**8**)



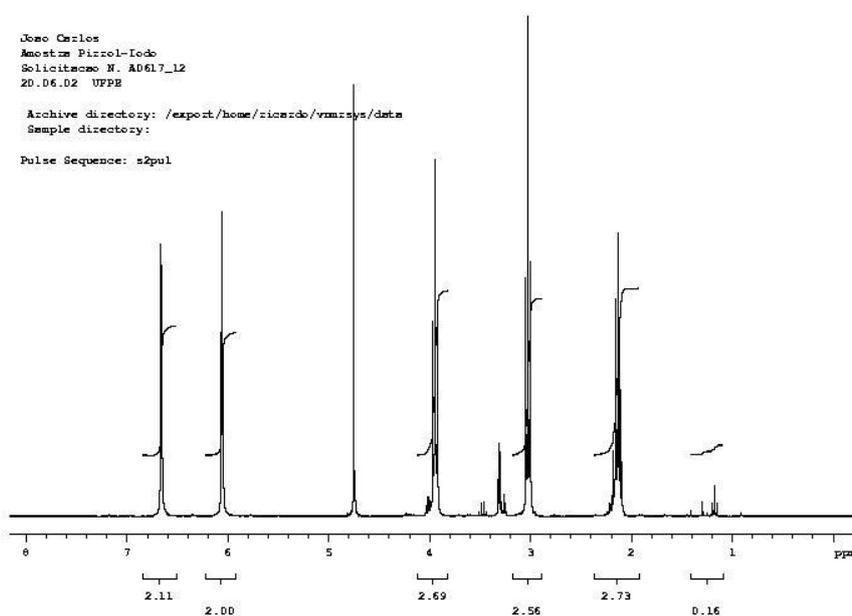
3-(2'-Iodoetil)tiofeno (**11**)

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

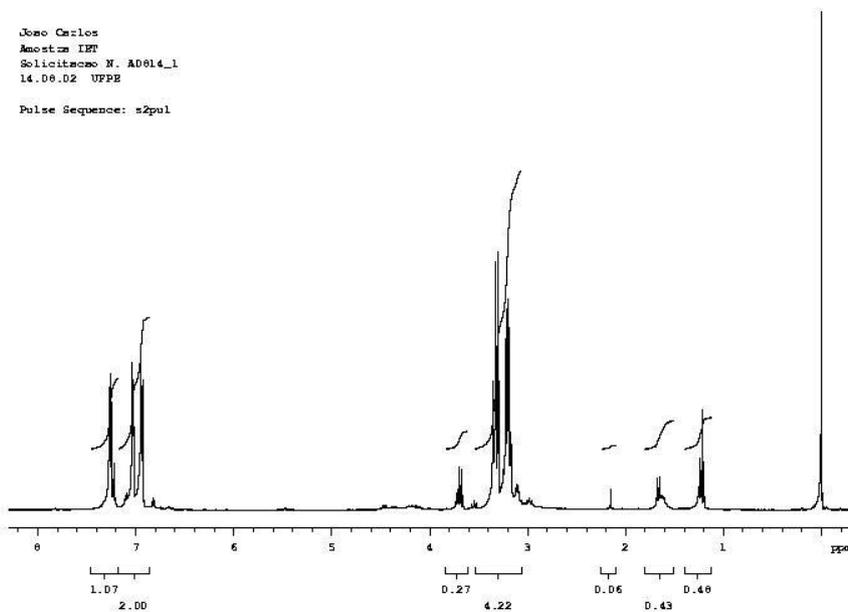
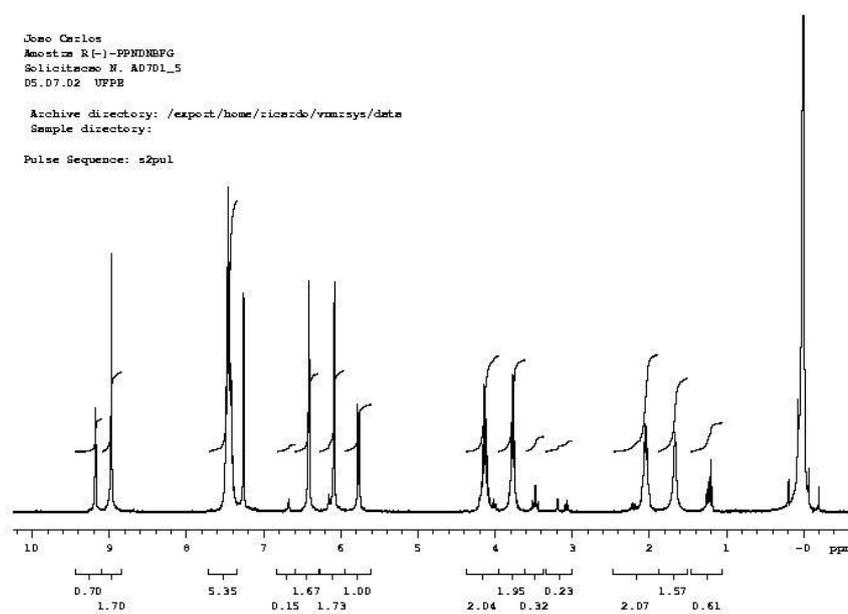
R(-)-DNB (3) ou *S*(+)-DNB (4)

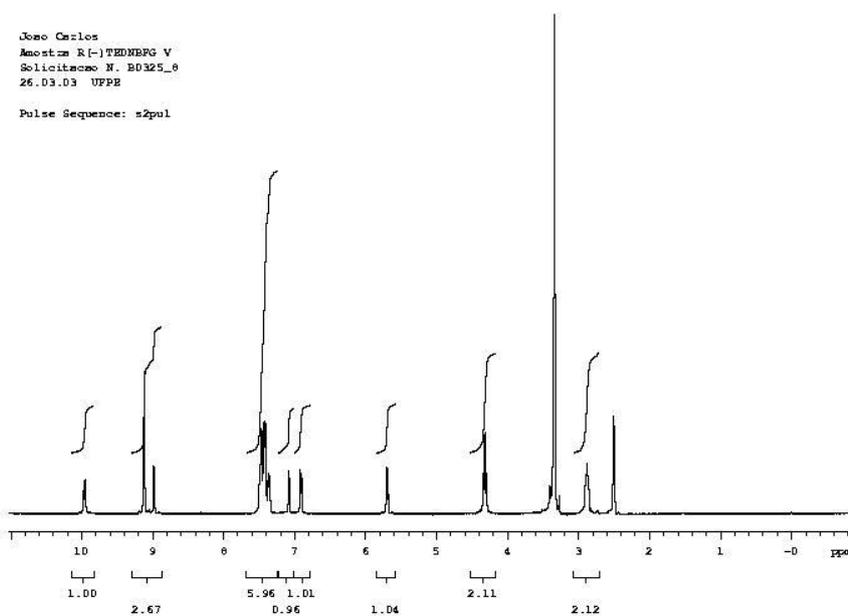


1-(3'-Iodopropil)pirrol (8)



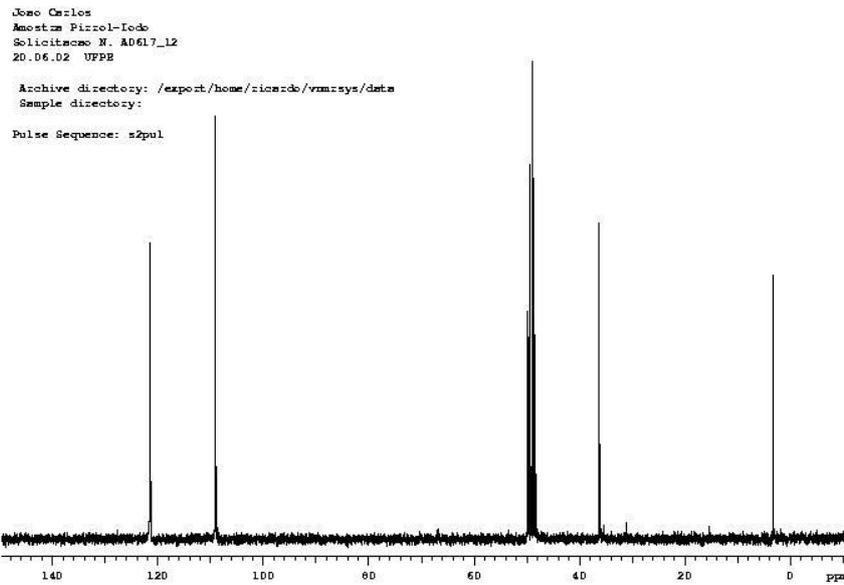
3-(2'-Iodoetil)tiofeno (11)

*R*(-)-DNBP (12) ou *S*(+)-DNBP (13)

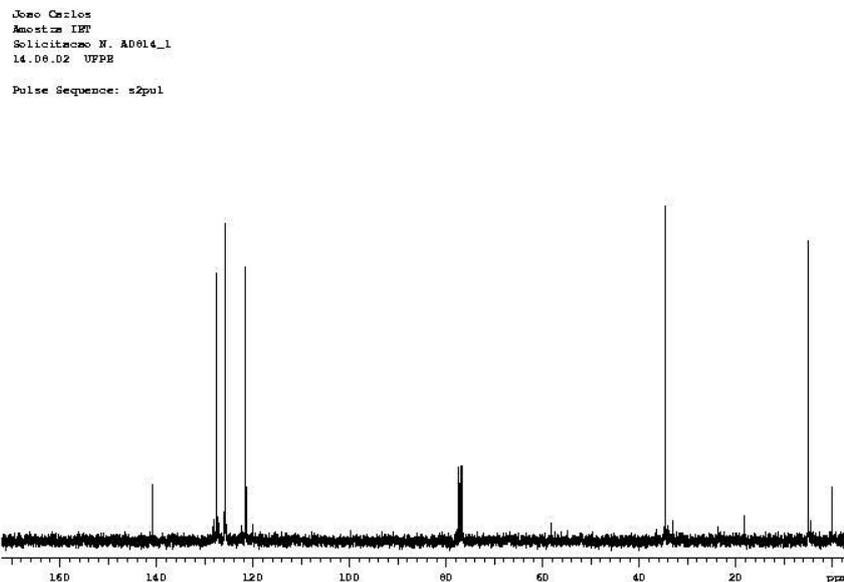
R(-)DNBT (14) ou S(+)-DNBT (15)

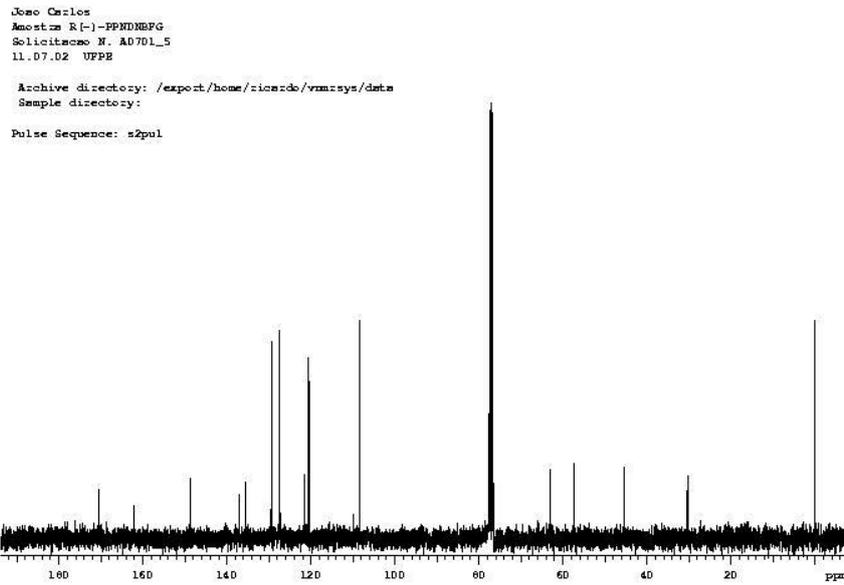
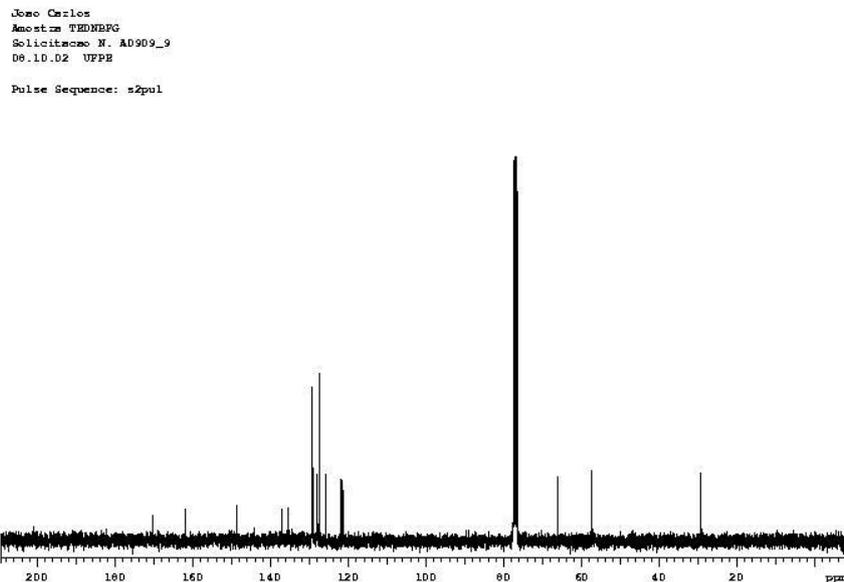
Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

1-(3'-Iodopropil)pirrol (8)



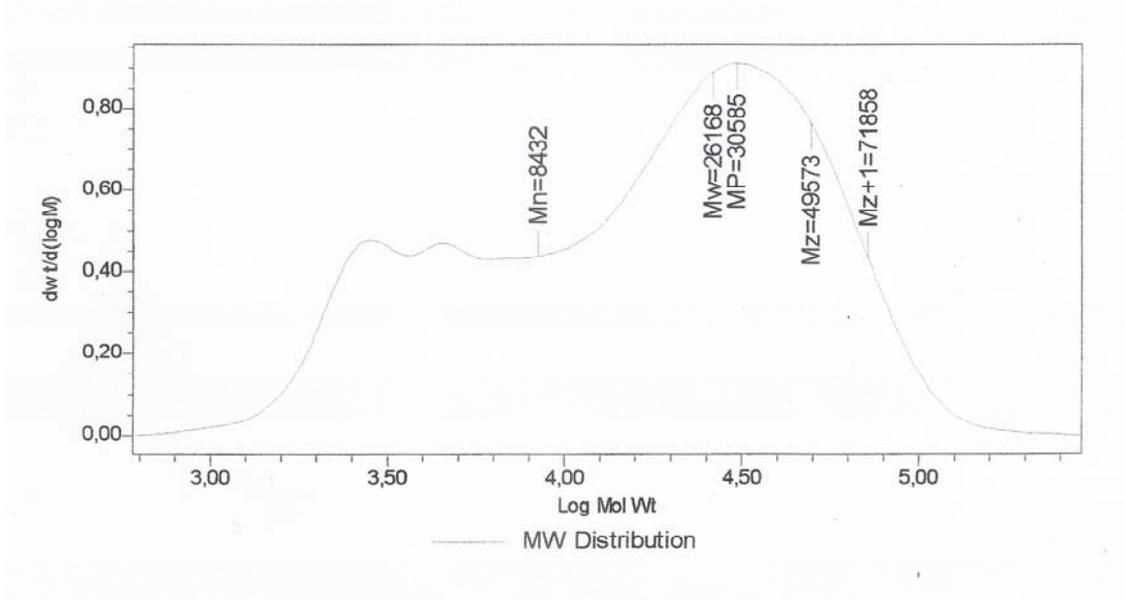
3-(2'-Iodoetil)tiofeno (11)



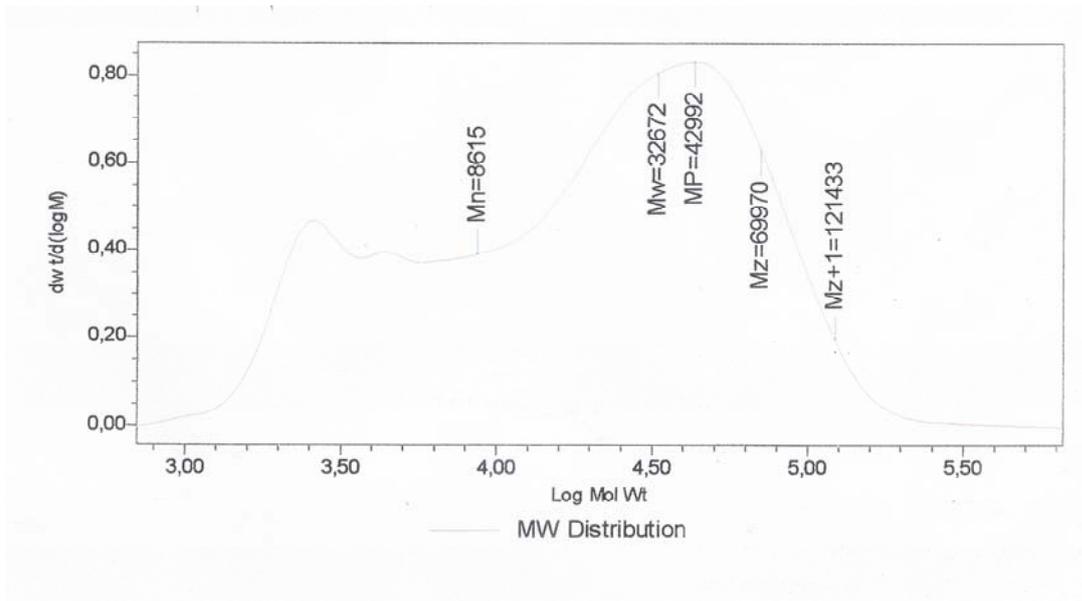
R(-)DNBP (12) ou S(+)-DNBP (13)**R(-)DNBT (14) ou S(+)-DNBT (15)**

Cromatogramas

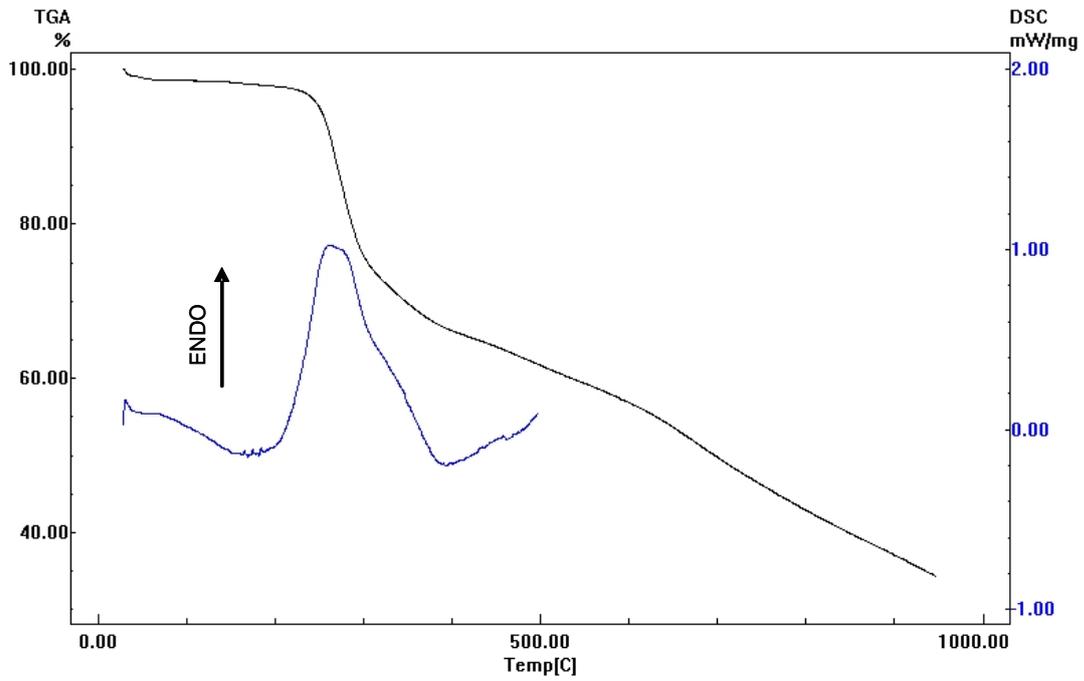
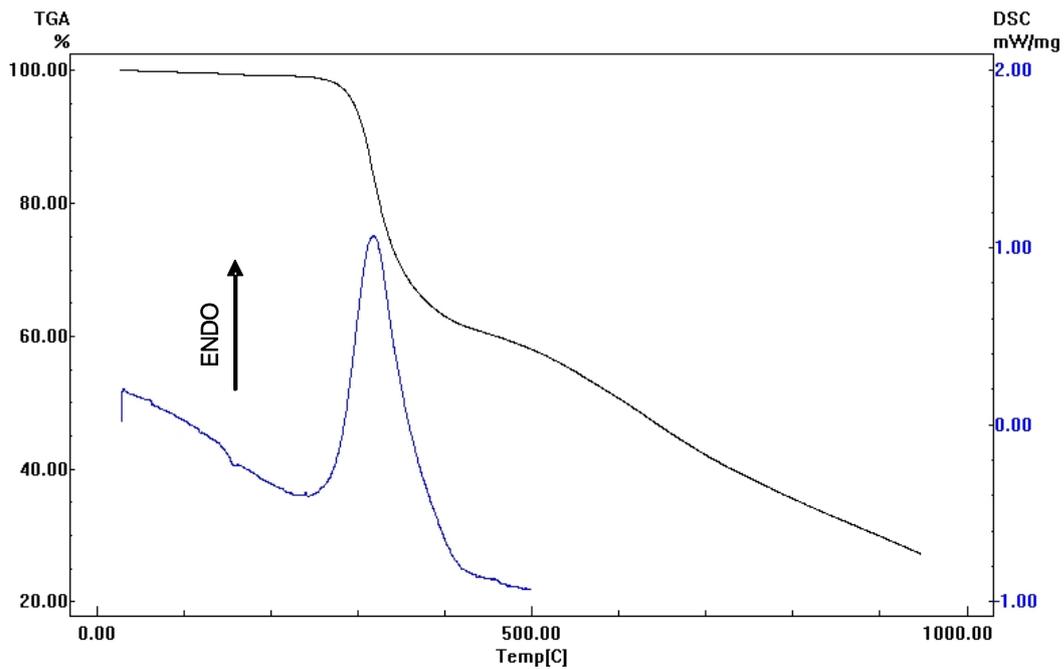
poliR(-)DNBT (18)

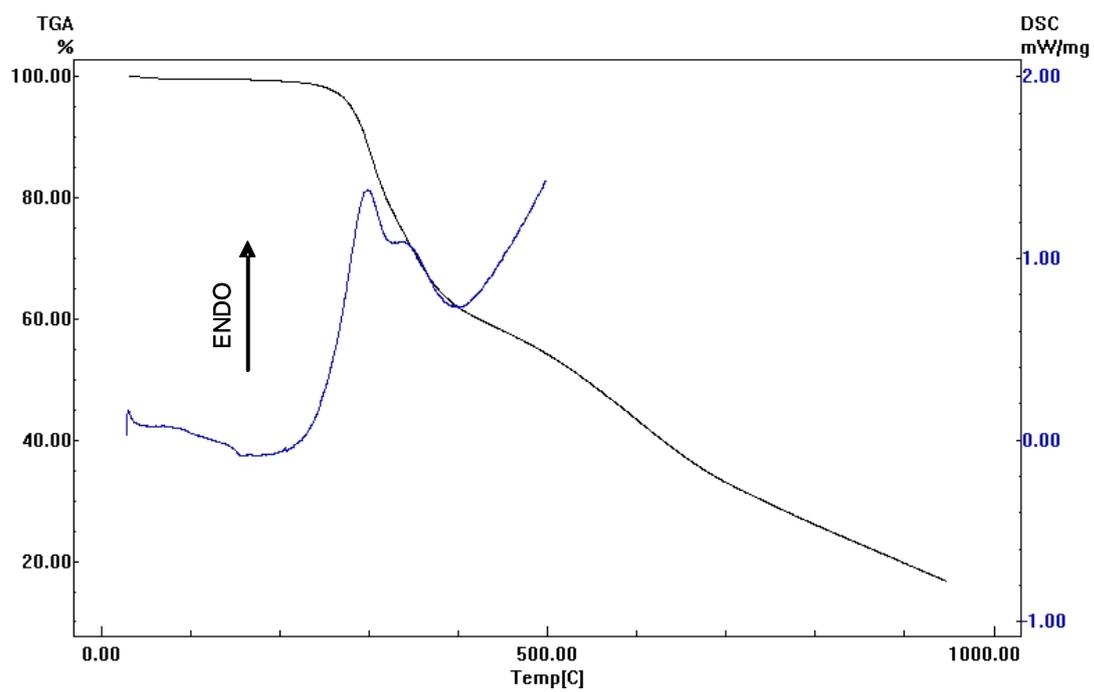


poliS(+)-DNBT (19)



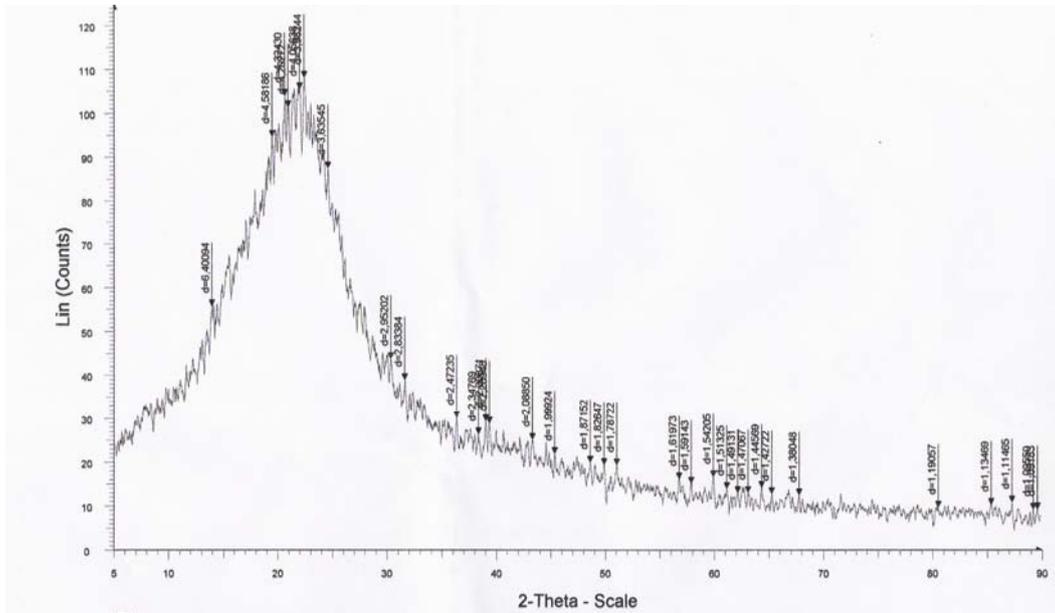
Termogramas

poliR(-)DNBP (**16**) (TGA eDSC)poliR(-)DNBT (**18**) (TGA e DSC)

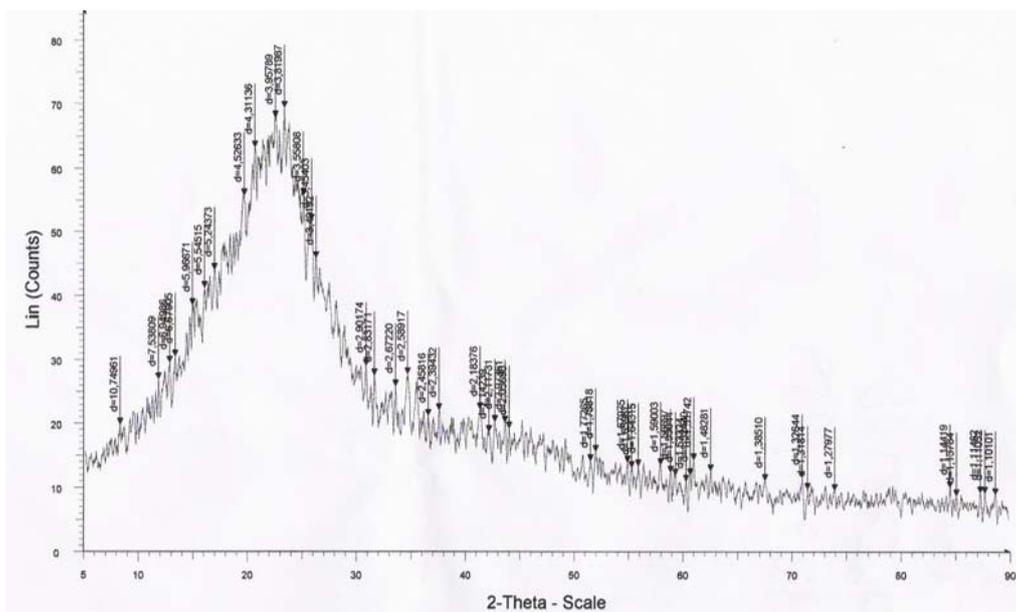
poliR(-)DNBT-co-3TEA (**21**) (TGA e DSC)

Difratogramas de Raios-X

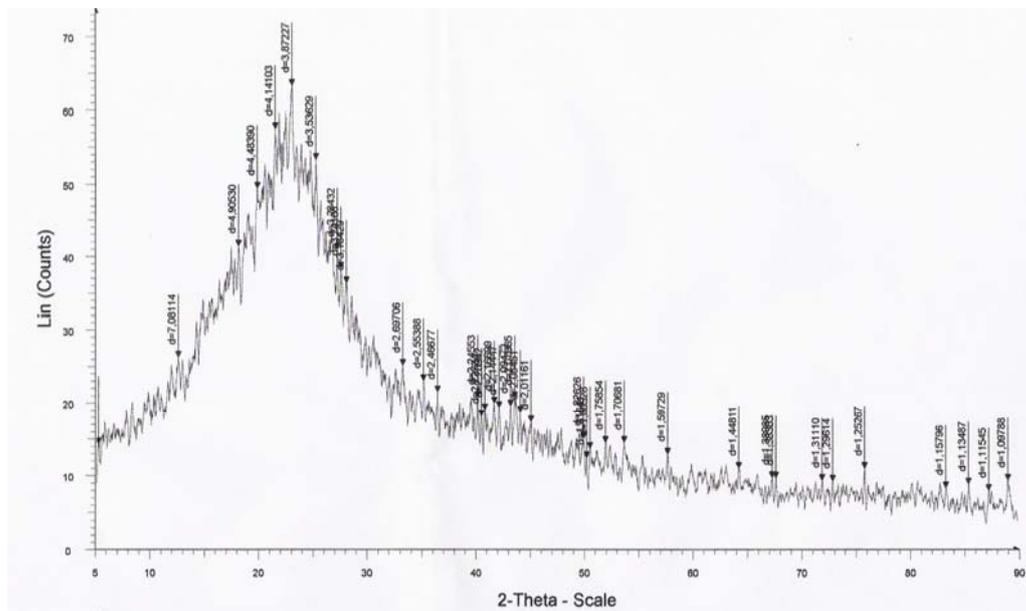
poliR(-)DNBP (16)



poliR(-)DNBT (18)



poliR(-)DNBT-co-3TEA (21)



10. Trabalhos publicados



Available online at www.sciencedirect.com

Polymer 47 (2006) 8095–8100

www.elsevier.com/locate/polymer

Synthesis and characterization of chiral polythiophenes: Poly [(*R*)-(–) and (*S*)-(+)-2-(3'-thienyl)ethyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]

João Carlos Ramos, Rosa Maria Souto-Maior, Marcelo Navarro*

Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE,
Cidade Universitária CEP, 50670-901 Recife, Pernambuco (PE), Brazil

Received 19 September 2006; accepted 27 September 2006
Available online 18 October 2006

Abstract

(*R*)-(–) (**1**) and (*S*)-(+)-2-(3'-Thienyl)ethyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**2**) monomers were synthesized, characterized, and polymerized in chloroform using FeCl₃ as an oxidizing agent. Molecular weights of 2.6×10^4 and 3.2×10^4 for **poly1** and **poly2**, respectively, were determined by SEC analysis. FTIR spectra of the polymers indicated the coupling of monomers through the α positions. UV–vis spectra showed absorption bands at $\lambda_{\text{max}} = 226$ and 423 nm for **poly1** and **poly2**, ascribed to transitions of side groups and polythiophene backbone, respectively. **Poly1** and **poly2** remained stable up to 210 °C. At higher temperatures, a two step weight loss degradation process was observed for both polymers by TGA analysis. ¹H NMR, in the presence of Eu(tfc)₃, and optical rotation measurements indicate the chiral properties of the monomers **1** ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -76.2$) and **2** ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +76.0$), and the maintenance of chirality after polymerization (**poly1** $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -29.0$ and **poly2** $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +28.4$, $c = 2.5$ in THF). According to scanning electron microscopic analysis, the polymers are highly porous.
© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Chiral polymer; Polythiophene; Phenylglycine

1. Introduction

The development in the field of conducting polymers, since the first experiments with doped polyacetylene [1–3], is remarkable. Conducting polymer properties have been largely investigated in the last three decades, and a variety of materials have emerged with potential practical applications such as electrochromic devices [4,5], electromagnetic radiation shields [6], light-emitting diodes [7] and gas sensors [8–10]. Research on structural features [11], on electrochemical [12,13] and optical properties [14], on new synthetic methodologies [15–18], as well as on thin film formation [19,20], and other chemical and physical aspects of these materials have been undertaken and reported in the literature.

Polythiophene and its derivatives are among the most extensively studied conducting polymers. Several methodologies have been developed for the synthesis of new thiophene derivatives bearing different functional groups. They have been polymerized by different techniques and methodologies [21–23] giving rise to polythiophenes having properties such as solubility [24,25], self-doping capacity [26], and low band gaps [27,28].

Recently, research on optically active polythiophenes, substituted with stereogenic centers, has become of great interest due to their potential application as materials for enantioselective electrodes and membranes [29,30].

Here, we report the synthesis and characterization of poly[(*R*)-(–)-2-(3'-thienyl)ethyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate] (**poly1**) and poly[(*S*)-(+)-2-(3'-thienyl)ethyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate] (**poly2**). The monomers (*R*)-(–)-2-(3'-thienyl)ethyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**1**) and (*S*)-(+)-2-(3'-thienyl)ethyl *N*-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**2**) were obtained

* Corresponding author. Tel.: +55 81 21267460; fax: +55 81 21268442.
E-mail address: navarro@ufpe.br (M. Navarro).

Available online at www.sciencedirect.com

Polymer 47 (2006) 8430–8435

polymerwww.elsevier.com/locate/polymer

Electrochemical polymerisation of thiophene derivative induced by Lewis acid: Electrosynthesis of poly[(*R*)-(–)-2-(3'-thienyl)ethyl-(3',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]

Adriana S. Ribeiro^{a,b}, Lívia M.O. Ribeiro^a, Stela M.M. Leite^a, José G. da Silva Jr.^a,
João C. Ramos^c, Marcelo Navarro^c, Josealdo Tonholo^{a,*}

^a Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, Tabuleiro do Martins 57072-970, Maceió-AL, Brazil

^b Campus de Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, Rod. AL.115, Km 6,5, 57300-000 Arapiraca-AL, Brazil

^c Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brazil

Received 11 August 2006; received in revised form 5 October 2006; accepted 11 October 2006

Available online 17 November 2006

Abstract

Films of poly[(*R*)-(–)-2-(3'-thienyl)ethyl-(3',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate] were deposited on ITO electrodes by potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic methods using a (C₂H₅)₄NBF₄/CH₃CN electrolyte system containing 20% boron trifluoride diethyl etherate. Polymerisation occurred as a charge dependent process at a potential of 1.4 V vs. Ag/Ag⁺(CH₃CN). The surface morphologies of the films so-formed were examined using atomic force microscopy. The film deposited by the galvanostatic method displayed more homogeneous grain geometry and a larger superficial area than those formed by the other methods. Cyclic voltammetry revealed a well defined redox couple at the anodic region, attributable to polymer *p*-doping, and a poorly defined redox pair at the cathodic region, attributable to the reduction of the nitro group. The polymeric films obtained were yellow in colour (λ_{\max} 425 nm) in the reduced state and light blue (λ_{\max} 745 nm) in the oxidised state. © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Substituted polythiophenes; Conducting polymers; Atomic force microscopy

1. Introduction

Electrochemical polymerisation has proven to be an extremely valuable technique for the synthesis of inherently conducting polymers. Amongst the advantages offered by this method are: (i) the conducting film is formed on the working electrode in a one-step process, (ii) the amount of polymer deposited on the electrode may be controlled through regulation of the total charge passed through the cell, (iii) only small amounts of monomer are required, and (iv) highly accurate and precise data concerning the characteristics and properties of the electropolymerised material are available through integrated electrochemical studies [1].

Conducting polymers produced from thiophene derivatives are environmentally and thermally stable [2,3], and they also display high conductivities and acceptable chromic and fluorescent properties. Consequently, such films have potential application in the production of micro-electrical devices [4], including electrochromic devices [5], antistatic coatings [6], sensors [7,8], batteries [9] and solar cells [10,11].

However, a critical obstacle to the further development of novel advanced materials concerns the ability to control the structure, properties and function of the synthesised polymer [3]. With respect to the electrosynthesis of polythiophene and its derivatives, the high oxidation potential (>1.6 V vs. SCE) of the thiophene monomers in common organic media, such as acetonitrile (CH₃CN), nitromethane or propylene carbonate, leads to the formation of poor quality conducting films. Moreover, the use of high potentials irreversibly damages the conjugated system through overoxidation [12–14].

* Corresponding author. Tel/fax: +55 82 3214 1389.
E-mail address: tonholo@qui.ufal.br (J. Tonholo).