

**SÍNTESE QUÍMICA DE POLIAMINOPIRIDINAS EMPREGANDO O
SISTEMA CATALÍTICO Cu/L-PROLINA**

LINDOMAR AUGUSTO DOS REIS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
JANEIRO DE 2011**

SÍNTESE QUÍMICA DE POLIAMINOPIRIDINAS EMPREGANDO O SISTEMA CATALÍTICO Cu//L-PROLINA

LINDOMAR AUGUSTO DOS REIS

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
JANEIRO DE 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

07/2011

Reis, Lindomar Augusto dos

Síntese química de poliaminopiridinas empregando o sistema catalítico Cu/L-prolina/ Lindomar Augusto dos Reis. – Campos dos Goytacazes, 2011.

85 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Paulo César Muniz de Lacerda Miranda.

Área de concentração: Síntese.

Bibliografia: f. 76-80.

1. Poliaminopiridinas 2. Reações de Ullmann 3. Catálise 4. Polímeros condutores 5. Polimerização química I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas II. Título.

CDD 541.39

SÍNTESE QUÍMICA DE POLIAMINOPIRIDINAS EMPREGANDO O
SISTEMA CATALÍTICO Cu/L-PROLINA

LINDOMAR AUGUSTO DOS REIS

Tese apresentada ao Centro de Ciência e
Tecnologia da Universidade Estadual do
Norte Fluminense, como parte das
exigências para obtenção do título de
Doutor em Ciências Naturais.

Aprovado em 27 de janeiro de 2011

Comissão Examinadora:

Dr. Rogério Valaski – INMETRO

Prof. Dr. Carlos Roberto Ribeiro Matos – UENF

Prof.^a Dr.^a Rosana Aparecida Giacomini – UENF

Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda - UENF

(Orientador)

Aos meus familiares e amigos que
sempre me deram força.

“A glória deve ser conquistada;
a honra por sua vez,
basta que não seja perdida.”

Arthur Schopenhauer

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de citações dos trabalhos pioneiros sobre uso de ligantes.....	25
Tabela 2. Teste de solubilidade das PAPI.....	41
Tabela 3. Validação das curvas de calibração do Br.....	46
Tabela 4. Avaliação das reatividades dos monômeros e efeito da temperatura na síntese de PAPI	48
Tabela 5. Tempo de escoamento das PAPI em ácido fórmico.....	49
Tabela 6. Síntese de PAPI a partir do monômero 3 a 100 °C	51
Tabela 7. Reações de policondensação de 6 empregando CuI/L-prolina	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Clássica reação de Ullmann.....	16
Figura 2: Reações de condensação de Ullmann e Goldberg	17
Figura 3: Metodologia de Buchwald para síntese de éteres diarílicos.....	20
Figura 4: α -Aminoácido como substrato quelante na condensação com brometo de arila	20
Figura 5: Ciclo catalítico proposto por Ma e colaboradores com base no mecanismo de formação do complexo π	21
Figura 6: Síntese de triarilaminas usando o protocolo de Goodbrand e Hu	22
Figura 7: Arilação de imidazóis utilizando 1,10-fenantrolina (1) como ligante ..	23
Figura 8: Reação de Goldberg assistida por ligantes	24
Figura 9: Possíveis ciclos catalíticos para arilação de nucleófilos catalisada por cobre	26
Figura 10: Mecanismo proposto pelo grupo de Buchwald para arilação de amidas catalisada por cobre	28
Figura 11: Classificação dos materiais conforme a estrutura de bandas	29
Figura 12: Alternância de ligações curtas e longas no poliacetileno	30
Figura 13: <i>Band gap</i> gerada pela alternância entre ligações curtas e longas ..	30
Figura 14: Estruturas ressonantes de alguns sistemas poliaromáticos.....	31
Figura 15: Dopagem p do poli- <i>p</i> -fenileno	33
Figura 16: Dopagem ácido-base da polianilina	34
Figura 17: Tipos de PAPI	35
Figura 18: Síntese química de <i>m</i> -PAPI empregando reações de Ullmann	36
Figura 19: Proposta sintética para obtenção de PAPI empregando o sistema catalítico Cu/L-prolina.....	39

Figura 20: Condições iniciais para obtenção de PAPI empregando o sistema catalítico CuI/L-prolina.....	40
Figura 21: Possíveis ligações cruzadas em PAPI	42
Figura 22: Possíveis ligações de hidrogênio intercadeias em <i>p</i> -PAPI.....	43
Figura 23: Formação de estruturas quinônicas nas PAPI	44
Figura 24: Possível condensação entre ligante e monômeros.....	44
Figura 25: Exemplo de curva analítica para determinação dos teores de Br ...	45
Figura 26: Cargas atômicas parciais dos monômeros 3 e 4 calculadas por NPA.....	47
Figura 27: Metodologias sintéticas para preparo de PAPI a partir de 3	52
Figura 28: RMN de ¹ H a 400 MHz da região aromática do monômero e das PAPI.....	53
Figura 29: RMN de ¹ H em DMSO-d ₆ a 400 MHz de PAPI preparadas a 80 °C	54
Figura 30: RMN de ¹ H em CF ₃ CO ₂ D a 400 MHz de PAPI preparadas a 100 °C	55
Figura 31: RMN de ¹³ C em estado sólido de PAPI preparadas a 100 °C.....	56
Figura 32: Espectros de infravermelho do monômero 3 e das PAPI.....	57
Figura 33: Difratogramas de raios-x de PAPI com diferentes <i>GP</i>	58
Figura 34: Espectros de absorção na região UV-VIS de PAPI com diferentes <i>GP</i> em ácido trifluoroacético	59
Figura 35: Estudo viscosimétrico das PAPI (<i>GP</i> = 64) a 30 °C	60
Figura 36: TGA e DTA de PAPI com <i>GP</i> = 7 a uma taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	61
Figura 37: TGA e DTA de PAPI com <i>GP</i> = 64 a uma taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂	62
Figura 38: Voltamograma cíclico de filme de PAPI em acetonitrila contendo 0,1 M de TEABF ₄	63

Figura 39: Espectros de infravermelho de PAPI ($GP = 64$) após dopagem ácida.....	64
Figura 40: Espectros de infravermelho de PAPI ($GP = 64$) após oxidação	65
Figura 41: Cargas atômicas parciais dos compostos 7-9 calculadas por NPA.....	67
Figura 42: Circuito elétrico baseado no método da sonda de quatro pontas para medir condutividade de sólidos	74

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

δ - Deslocamento químico

A - Ampère

cm - Centímetros

cps - contagem por segundo

Da - Dalton

dba - Dibenzilidenoacetona

DFT - Teoria de densidade funcional

DMF – N,N-dimetilformamida

DMA – N,N-dimetilacetamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

E - Energia

EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético

eV - Elétron-volt

GP - Grau de polimerização

h - hora

HOMO - Orbital molecular ocupado de mais alta energia

LUMO - Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

NMP - N-metil-2-pirrolidona

PAPI - Poliaminopiridinas

PIC - Polímeros intrinsecamente condutores

PM - Peso molecular

RMN - Ressonância magnética nuclear

S - Siemens

SEC - Cromatografia de exclusão por tamanho

T - Temperatura

t.a - Temperatura ambiente

TE - Tempo de escoamento

TEABF₄ - Tetrafluoroborato Tetraetilamônio

uA - Unidade de área

UV-VIS - Ultravioleta-visível

V - Volt

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Paulo Miranda por todo o suporte fornecido, pela orientação clara e amizade. Foram seis anos de convivência que contribuíram imensamente na minha formação pessoal e profissional.

À prof^a. Rosana pela presteza em todos os momentos, gentileza, amizade e contribuição na realização deste trabalho.

À Carol por tudo.

Ao Léo pela ajuda, presteza, troca de idéias e grande amizade.

À Neide pela ajuda na parte experimental, mas especialmente pela amizade.

Aos amigos de laboratório: Almir, Patrícia, Max, Marlon, Juliana, Letícia e Karla, pela ajuda e convivência agradável.

Aos colegas e professores da pós-graduação do programa de Ciências Naturais.

Aos pesquisadores Flávia Rosselli e Marcelo De Cicco (Divisão de Materiais - Inmetro) pelos cálculos de DFT.

Ao prof. Rubén Sánchez (LAMAV-UENF) pelas análises térmicas.

Ao apoio dos técnicos e funcionários que ajudaram neste trabalho, em especial, ao Robson (LCQUI-UENF) e ao André (LECIV-UENF).

Ao Edson por toda ajuda e atenção dispensada.

À FAPERJ/UENF pela bolsa concedida.

E, em especial, aos meus queridos avós e ao meu irmão por todo apoio e carinho.

RESUMO

Poliaminopiridinas (PAPI) foram preparadas quimicamente a partir de reações de policondensação de bromoaminopiridinas utilizando o sistema catalítico CuI/L-prolina. A alta eficiência deste sistema possibilitou o uso de apenas 10 mol% de CuI nas reações de polimerização. A formação do polímero foi confirmada através de análises de RMN e infravermelho. As melhores condições de síntese foram obtidas empregando a 3-amino-6-bromopiridina como monômero, temperatura de reação de 100 °C, K₃PO₄ como base e DMSO como solvente. Cálculos de teoria de densidade funcional (DFT) mostraram que valores positivos de carga parcial do carbono na ligação C-Br nas bromoaminopiridinas aumentam a reatividade destes monômeros. Os pesos moleculares (*PM*) dos polímeros foram estimados por análise de grupo terminal através de fluorescência de raios-x. Foram obtidas PAPI com *PM* de até 6000 Da. As maiores cadeias poliméricas de PAPI apresentaram estabilidade térmica até 170 °C de acordo com análises termogravimétricas (TGA). Estudos viscosimétricos em ácido fórmico indicaram o caráter polieletrólítico do polímero e o alto grau de agregação das PAPI em solução, o que explica a baixa solubilidade do material em solventes orgânicos comuns. Foi possível aumentar a condutividade elétrica das PAPI em cinco ordens de grandeza (até $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) a partir de dopagem ácido-base. A metodologia sintética aqui desenvolvida mostrou-se tão eficiente quanto a metodologia descrita por Kuwabara e colaboradores (2009) para a síntese de PAPI empregando complexos de Pd como catalisador, porém, o uso do sistema catalítico CuI/L-prolina é mais simples e barato.

ABSTRACT

Polyaminopyridines (PAPI) were chemically prepared from bromoaminopyridines by CuI/*L*-proline-catalyzed polycoupling reactions. The high system efficiency allowed the use of only 10 mol% of CuI in the polymerization reactions. The polymer formation was confirmed by analysis of NMR and IR. The best synthesis conditions employ the 3-amino-6-bromopyridine as monomer, K_3PO_4 as the base, DMSO as solvent and carrying out the reaction at 100 °C. DFT calculation indicated that positive values of partial charge of carbon in the C-Br bond in the bromoaminopyridines increase the monomer reactivities. The number-average molecular weights (*MW*) of the polymers were estimated by end-group analysis by x-ray fluorescence. PAPI were obtained with *MW* up to 6000 Da. TGA analysis of PAPy with higher polymer chains showed a thermal stability up to 170 °C. Viscosity measurements of polymer in formic acid indicated the polyelectrolytic nature and the high aggregation degree of PAPy solutions, which explains the low material solubility in common organic solvents. It was possible to increase the PAPI electrical conductivity in five orders of magnitude (up to $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) from acid-base doping. The developed synthetic methodology proved to be as efficient as the method described by Kuwabara and co-workers (2009) for the PAPI synthesis employing Pd complexes as catalysts, in addition, the use of catalytic system CuI/*L*-proline is simpler and cheaper.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Histórico Sobre Reações de Ullmann e Goldberg	16
1.2 Trabalhos Pioneiros no Uso de Ligantes nas Reações de Ullmann e Goldberg	18
1.3 Considerações Mecanísticas	25
1.4 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)	28
1.4.1 Fatores estruturais, condução elétrica e dopagem de PIC.....	29
1.4.2 Poliaminopiridinas	35
2. OBJETIVO.....	37
3. METODOLOGIA.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Estudos Preliminares	40
4.2 Estudo Sistemático para Síntese de PAPI.....	46
4.3 Caracterização e Estudos das Propriedades das PAPI	53
4.3.1 Análises de RMN.....	53
4.3.2 Análises de infravermelho	56
4.3.3 Análises de difração de raios-x	57
4.3.4 Análises de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS)	58
4.3.5 Estudo viscosimétrico das PAPI.....	59
4.3.6 Análises térmicas	61
4.3.7 Estudo das propriedades eletroquímicas das PAPI	62
4.4 Tentativa de Síntese de Polianilina Empregando o Sistema Catalítico Cul/L-prolina	65
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	70
6.1 Geral	70
6.2 Procedimentos Experimentais	71
6.2.1 Teste de solubilidade	71
6.2.2 Procedimento padrão para síntese das PAPI	71
6.2.3 Procedimento padrão para síntese de Polianilinas	72
6.2.4 Determinação do teor de bromo a partir de fluorescência de raios-x	72

6.2.5 Determinação do teor de cobre a partir de fluorescência de raios-x	72
6.2.6 Análises de viscosidade	73
6.2.7 Medidas de condutividade da PAPI dopada.....	74
6.2.8 Oxidação das PAPI com iodo.....	75
6.2.9 Cálculos de cargas atômicas parciais	75
7. REFERÊNCIAS.....	76
8. APÊNDICES.....	81

1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico Sobre Reações de Ullmann e Goldberg

As reações de condensação de Ullmann e Goldberg estão entre as metodologias mais utilizadas em substituições nucleofílicas de haletos de arila. Estes compostos são relativamente inertes à substituição do átomo de halogênio a menos que o sistema seja ativado pela presença de grupos retiradores de elétrons (BUNNETT e ZHALER, 1951). Porém, metais e complexos metálicos podem participar destas reações por vários caminhos possibilitando sua execução. No caso das condensações de Ullmann e Goldberg, classe de reações que empregam cobre, o metal no meio de reação pode polarizar a ligação carbono-halogênio e, conseqüentemente, o ataque nucleofílico pode ocorrer inter ou intramolecularmente. Outros mecanismos de ação do cobre são sugeridos na literatura, por exemplo, a formação de um complexo π onde o metal atua como um grupo ativador do anel aromático do haleto de arila (LINDLEY, 1984).

A clássica reação de Ullmann, descrita inicialmente em 1901 (ULLMANN e BIELECKI, 1901 *apud* EVANO *et al.*, 2008), tem sido empregada ao longo dos anos na formação de ligações C(aril)-C(aril) entre dois núcleos aromáticos. Normalmente, dois equivalentes de haleto de arila reagem com dois equivalentes de cobre metálico a altas temperaturas (acima de 200 °C) para formar um diaromático e o haleto de cobre, como mostrado na Figura 1. Para as reações catalisadas, a facilidade de substituição do halogênio no anel aromático segue a ordem $I > Br > Cl \gg F$ (HASSAN *et al.*, 2002).

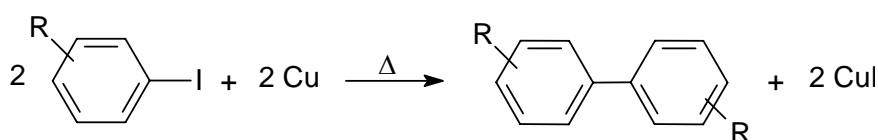


Figura 1: Clássica reação de Ullmann

Ainda no início do século passado, os trabalhos pioneiros de Ullmann e Goldberg sobre o uso de cobre em reações de substituição nucleofílica aromática levaram a novos caminhos para a formação de ligações C(aril)-N e C(aril)-O. Ullmann foi o primeiro a descrever a síntese de éteres diarílicos, enquanto Goldberg relatou pioneiramente a arilação de aminas e amidas através do uso de cobre catalítico, conforme apresentado na Figura 2 (KUNZ *et al.*, 2003). Esses estudos são considerados a base dos trabalhos realizados sobre reações de arilação catalisadas por cobre, sendo a importância de seus resultados demonstrada pela grande aplicação industrial destas metodologias, tais como síntese de intermediários farmacêuticos, agroquímica, química fina e polímeros (LINDLEY, 1984).

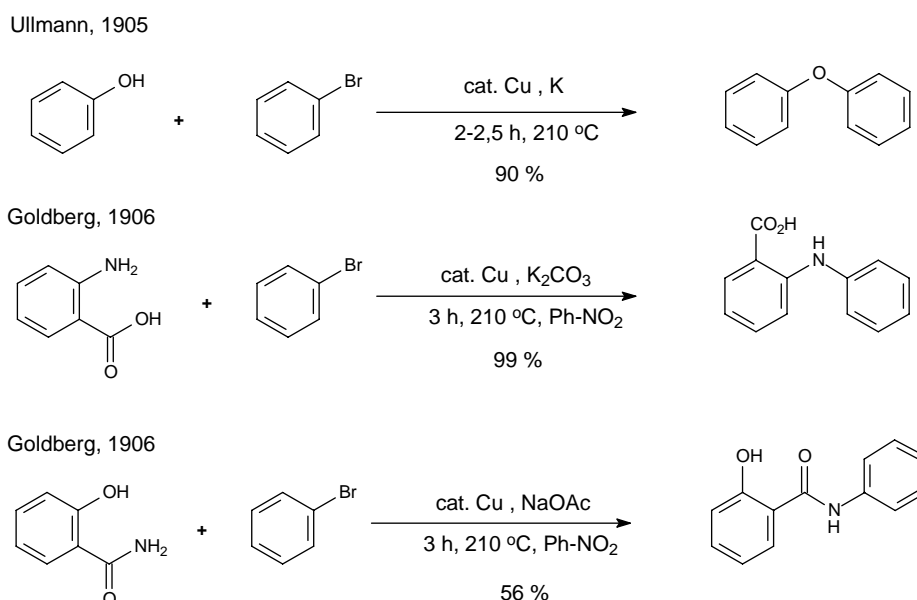


Figura 2: Reações de condensação de Ullmann e Goldberg

Apesar das variadas aplicações das reações de condensação de Ullmann-Goldberg, até o ano de 2000 a total potencialidade destas metodologias ainda estava longe de ser aproveitada. As condições relativamente drásticas de reação (altas temperaturas, bases fortes, quantidades estequiométricas de cobre ou sais de cobre e longo tempo de reação) necessárias para efetivar as transformações limitaram o uso geral destes métodos (LEY e THOMAS, 2003). Além disto, em meados da década de

90, a descoberta das reações de condensação catalisadas por complexos de sais de paládio com bases adaptadas diminuiu o interesse em relação às metodologias que empregavam cobre (HARTWIG, 1998). Um ponto crítico foi o rápido desenvolvimento de métodos de aminação catalisados por paládio (WOLFE *et al.*, 1998), pois até então, as reações de condensação de Ullmann e Goldberg mantinham uma posição exclusiva e inabalável na preparação de arilaminas. Ademais, as reações catalisadas por paládio podem ser realizadas em temperaturas muito mais baixas que as empregadas nas condensações Ullmann-Goldberg, o que faz com que as metodologias com Pd possam ser aplicadas em um número maior de substratos. O avanço dos procedimentos para formação de ligações carbono-heteroátomo usando Pd foi tão grande que hoje em dia os termos “reações de acoplamento” ou “reações de condensação” são diretamente relacionados à catálise por este metal. Contudo, estas condensações também possuem desvantagens como o alto custo do Pd, sua maior toxicidade em relação ao cobre e, também, restrições de aplicação em alguns substratos em razão da presença de determinados grupos funcionais livres como NH₂ e OH diretamente ligados ao haleto de arila (KWONG *et al.*, 2002). Essas desvantagens do Pd fizeram com que fosse reconsiderado o uso de outros metais, tais como cobre e níquel.

1.2 Trabalhos Pioneiros no Uso de Ligantes nas Reações de Ullmann e Goldberg

Um aspecto interessante sobre as condensações de Ullmann e Goldberg, descoberto logo após o início do desenvolvimento destas metodologias, é a capacidade de se aumentar a velocidade e o rendimento destas reações através da presença de substituintes na posição *orto* com potencial de coordenação (BELETSKAYA e CHEPRAKOV, 2004). Assim sendo, ácidos *o*-halobenzóicos (mesmo o ácido clorobenzóico) sofrem aaminação por anilinas em condições muito mais brandas que as normalmente empregadas para este tipo de condensação (PALACIOS e COMDOM, 2003). Os efeitos de substituintes coordenantes na posição *orto* foram as primeiras

evidências do que poderia ser feito para aperfeiçoar e ampliar o escopo de aplicações destas reações.

Weingarten publicou um estudo em 1964 sobre o aumento da velocidade de reação de fenóis para a produção de éteres diarílicos, uma condensação de Ullmann importante como processo industrial. Neste trabalho, foi demonstrado que impurezas presentes no solvente da reação provocavam um aumento na atividade catalítica. O tratamento do solvente com hidreto de lítio e alumínio e posterior destilação destruíam este acréscimo de atividade. A caracterização das impurezas possibilitou a identificação do composto como sendo um diéster. Outros diésteres foram testados no meio de reação, sendo que alguns produziram igual aumento na atividade catalítica, enquanto outros eram inativos. Weingarten não conseguiu explicar o fenômeno, mas sugeriu que alguns ésteres poderiam aumentar a solubilidade do cobre na reação, aumentando assim sua eficiência catalítica.

O aumento de atividade catalítica provocado tanto por substituintes *orto* coordenantes quanto por ésteres está diretamente relacionado ao mesmo fenômeno, a capacidade de determinados grupos funcionais atuarem como ligantes ou quelantes do cobre. Conforme será exposto nos próximos parágrafos, a aptidão de coordenar o cobre apresentada por alguns grupos de compostos levou a uma revolução nas condensações de Ullmann e Goldberg.

Em 1997, o grupo de pesquisa de Buchwald no MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) publicou um aprimoramento da condensação de Ullmann para formação de ligações C-O, conforme Figura 3 (MARCOUX *et al.*, 1997). Este novo procedimento foi caracterizado pelos seguintes aspectos: uso de quantidades catalíticas de cobre (0,25 a 2,5 mol %), emprego do acetato de etila como ligante e do carbonato de cério como base. As condições de reação aplicadas neste protocolo possibilitaram a utilização de grande variedade de brometos e iodetos de arila ativados e desativados na síntese de éteres diarílicos, sendo empregadas temperaturas menores que as usadas na metodologia clássica (comparar com a Figura 2, página 17). Contudo, o papel do ligante na aceleração da reação e solubilização do catalisador não foi muito discutido. Conforme citação dos autores, o emprego do acetato de etila ocorreu em razão da intenção de se aumentar a formação de complexos de Cu(I) mais

O grupo de Ma também conseguiu relacionar a atividade catalítica com as estruturas dos diferentes aminoácidos estudados. Aminoácidos com maiores grupos hidrofóbicos conduziram a maiores rendimentos do produto de condensação, enquanto aqueles com menores grupos hidrofóbicos levaram a rendimentos mais modestos. Os aminoácidos com grupos hidrofílicos foram ineficazes na formação do produto de condensação. Segundo os autores, as diferenças observadas poderiam ser resultados das diferentes solubilidades dos aminoácidos, ou de seus intermediários formados no meio de reação. Este trabalho também foi pioneiro a ressaltar o efeito do quelante no mecanismo da reação, sendo sugerido um papel chave para o quelato formado entre o Cu (I) e o aminoácido na catálise da reação. Com base nos resultados obtidos e no conhecido mecanismo do complexo π das condensações de Ullmann (PAINE, 1987), Ma e colaboradores propuseram o ciclo catalítico apresentado na Figura 5. No ciclo sugerido, o Cu(I) reage primeiramente com o sal do α -aminoácido para formar o quelato **A**, que coordenado com o haleto de arila fornece o complexo π , **B**. Em seguida, ocorre a formação do estado de transição **C**. Para os autores, esta é a etapa que determinaria a velocidade da reação já que o ataque intramolecular diminuiria a energia de ativação deste processo. Por fim, com o auxílio da base presente no meio da reação, HX é removido de **C** formando outro complexo π , **D**, que sofre decomposição fornecendo o produto de condensação e regenerando o Cu(I).

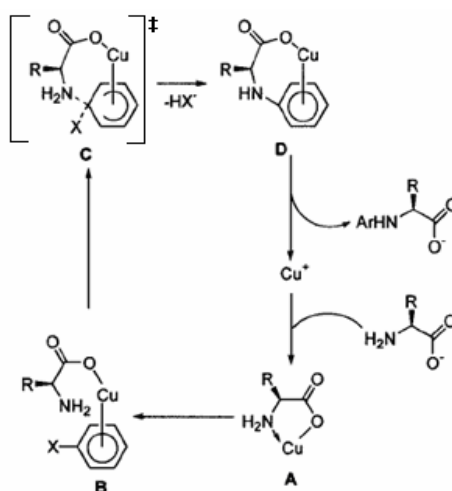


Figura 5: Ciclo catalítico proposto por Ma e colaboradores com base no mecanismo de formação do complexo π (MA *et al.*, 1998)

Apesar da importante contribuição do trabalho do grupo de Ma, eles não levaram em consideração o desenvolvimento de uma metodologia geral de reações de condensação ativadas por ligantes onde pudessem ser utilizados substratos não quelantes. A idéia de um “ativador quelante” para condensações catalisadas por cobre foi primeiramente proposta por Goodbrand e Hu, no início de 1999, na síntese de triarilaminas. Goodbrand e Hu reagiram iodetos de arila com mono ou diarilaminas na presença de um sistema catalítico constituído de cloreto de cobre (I) e 1,10-fenantrolina (**1**) como agente quelante e, desta forma, obtiveram triarilaminas em bons rendimentos empregando temperaturas relativamente brandas (Figura 6). O efeito do aumento da atividade catalítica provocado pelo aditivo quelante foi comprovado nos estudos realizados pelos autores. As reações empregando o ligante eram concluídas em 3 horas com tolueno em refluxo a aproximadamente 125 °C, enquanto que para as reações onde não foi usado o aditivo eram necessárias 6 horas e uma temperatura de 160 °C. Além da 1,10-fenantrolina, Goodbrand e Hu testaram outros quelantes tais como piridina, 1,8-bis(dimetilamino)-naftaleno, 8-hidroxiquinolina e N,N,N,N-tetrametiletenodiamina, porém, nenhum destes compostos foi eficiente no aumento da atividade catalítica da reação.

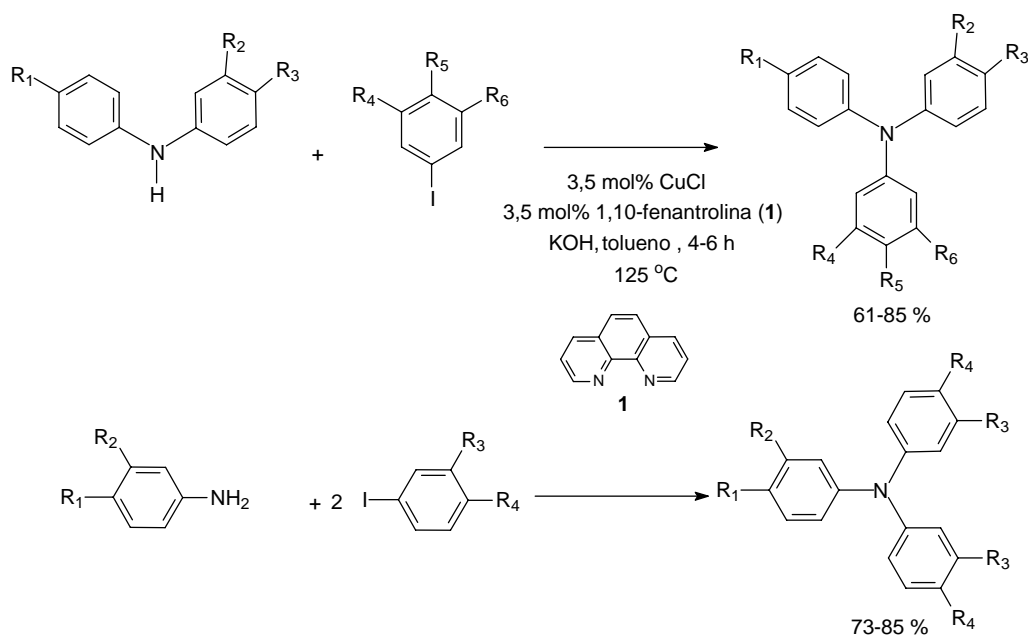


Figura 6: Síntese de triarilaminas usando o protocolo de Goodbrand e Hu

Independente do estudo realizado por Goodbrand e Hu, no mesmo ano, o grupo de Buchwald reportou a arilação de imidazóis com brometos e iodetos de arila também empregando a 1,10-fenantrolina (**1**) ou a dibenzilidenoacetona (dba) como ligantes, conforme apresentado na Figura 7 (KIYOMORI *et al.*, 1999). Foram utilizadas neste protocolo a mesma fonte de cobre (triflato de cobre (I)) e a mesma base (CsCO₃) da metodologia desenvolvida por este grupo, em 1997, para síntese de éteres diarílicos (MARCOUX *et al.*, 1997). A maioria das reações testadas apresentou um rendimento maior que 90 %. Um exemplo claro da importância do aditivo foi a reação do 5-bromo-*m*-xileno com imidazóis a 125 °C; na presença da 1,10-fenantrolina obteve-se um rendimento de 99 % do produto desejado depois de 36 horas, sendo que sem o aditivo, empregando-se as mesmas condições, o rendimento foi menor que 10 %. Na época, Buchwald e colaboradores consideraram não muito claro o papel da 1,10-fenantrolina e sugeriram que, possivelmente, o quelante poderia prevenir a agregação ou melhorar a solubilidade dos complexos de cobre ativos que catalisam a reação, ou ainda, inibir a decomposição do catalisador.

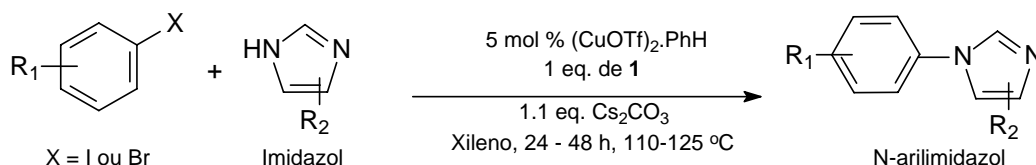


Figura 7: Arilação de imidazóis utilizando 1,10-fenantrolina (**1**) como ligante

Os resultados obtidos empregando aditivos quelantes nas reações de formação de ligações C-O fornecendo éteres diarílicos (MARCOUX *et al.*, 1997) e ligações C-N fornecendo N-arilimidazóis (KIYOMORI *et al.*, 1999) foram tão satisfatórios que o grupo de Buchwald passou a estudar a eficiência de outros ligantes na formação de ligações C-heteroátomo catalisada por cobre. Com isso, em 2001, estes pesquisadores relataram pela primeira vez a amidação de haletos de arila, reação de Goldberg, assistida por cobre na presença de aditivos quelantes. Neste estudo foram utilizadas 1,2-*trans*-cicloexanodiaminas como ligantes, dioxano como solvente e K₂CO₃ ou K₃PO₄ como base, conforme apresentado na Figura 8 (KLAPARS *et al.*, 2001). A

metodologia mostrou-se eficiente tanto para iodetos quanto para brometos e os rendimentos em sua maioria ficaram por volta de 90 %. A eficácia deste sistema catalítico foi comprovada pela reação realizada entre a benzamida e o 3,5-dimetiliodobenzeno à temperatura ambiente (t.a.), um fato inédito para uma reação de Goldberg, sendo obtido o rendimento de 90%. O sistema também apresentou eficiência na arilação de vários heterociclos como imidazóis, indóis, carbazóis e pirazóis. Até a amidação de alguns cloretos de arila foi possível empregando este método.

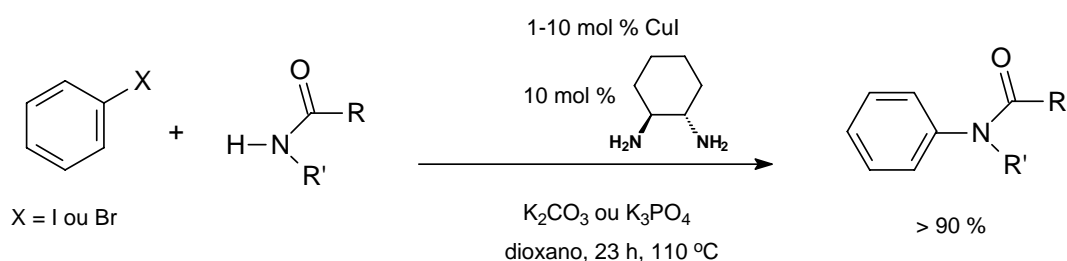


Figura 8: Reação de Goldberg assistida por ligantes

Os trabalhos citados anteriormente revitalizaram a área de pesquisa sobre reações de condensação catalisadas por cobre, servindo de base para vários outros estudos como demonstrado na Tabela 1, página 25. Muitos grupos de pesquisa começaram a estudar o desenvolvimento de novos sistemas cobre/ligante a fim de aumentar o escopo de aplicações destas reações em termos de tolerância de substrato, recuperação de cobre, condições de reação mais brandas em relação às metodologias clássicas, aumento de quimiosseletividade e regiosseletividade (MONNIER e TAILLEFER, 2009). Os avanços atingidos até então fazem das condensações catalisadas por cobre um método alternativo à catálise por paládio extremamente atrativo. Além das condensações para formação de ligações C-N e C-O apresentadas neste texto, metodologias análogas às citadas são também empregadas para formação de ligações C-C e C-S (KUNZ *et al.*, 2003; LEY e THOMAS, 2003; MONNIER e TAILLEFER, 2008).

Tabela 1. Número de citações dos trabalhos pioneiros sobre uso de ligantes

Grupo de Pesquisa	Tema do Artigo	Ano	Periódico	Nº de Citações até dez-2010 [*]
Buchwald	Síntese de éteres diarílicos	1997	J. Am. Chem. Soc.	201
Ma	Arlação de α -amino ácidos	1998	J. Am. Chem. Soc.	222
Goodbrand	Síntese de triarilaminas	1999	J. Org. Chem	199
Buchwald	Arlação de imidazóis	1999	Tetrahedron Lett.	193
Buchwald	Arlação de amidas	2001	J. Am. Chem. Soc.	469

Fonte ISI Web of Knowledge

1.3 Considerações Mecanísticas

Mais de uma década depois da primeira especulação mecanística feita por Ma e colaboradores (Figura 5, página 21) sobre o papel do ligante nas reações de condensação catalisadas por cobre, atualmente, dois possíveis ciclos catalíticos são sugeridos para essa classe de reações, como mostrado na Figura 9, página 26 (MONNIER e TAILLEFER, 2009). A diferença fundamental entre os dois ciclos é que no ciclo **I** inicialmente ocorre a adição do catalisador ao haleto de arila, enquanto que no ciclo **II** primeiramente ocorre a adição do catalisador ao nucleófilo. Ambos os ciclos tomam como base mecanismos de adição oxidativa e/ou transferência de elétrons havendo possíveis intermediários de Cu(I), Cu(II) e Cu(III) no decorrer da reação. Embora variadas fontes de cobre com diferentes números de oxidação serem empregadas com sucesso nestas reações, é comprovado que a espécie inicialmente ativa é o Cu(I) (STRIETER *et al.*, 2009) e como será exposto, resultados de estudos recentes sobre formação de ligações C-N indicam o ciclo **II** como o mais plausível.

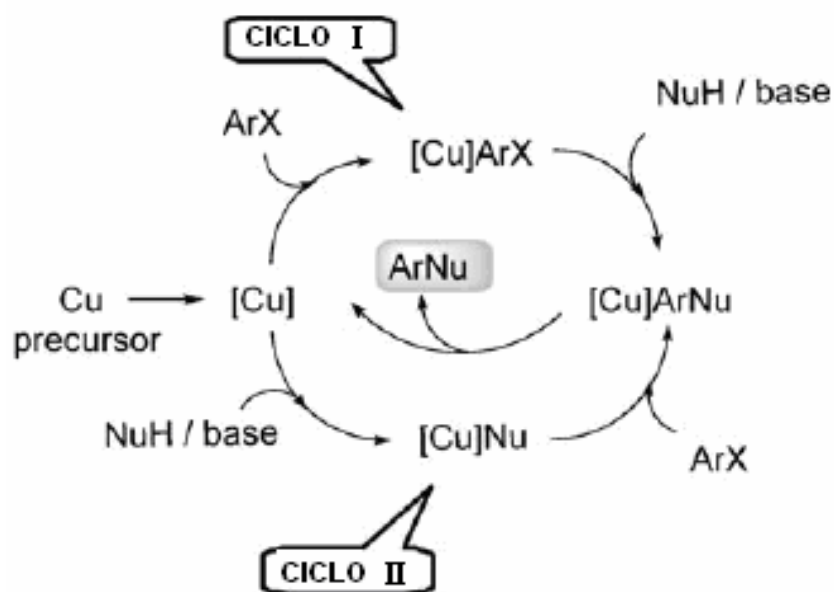


Figura 9: Possíveis ciclos catalíticos para arilação de nucleófilos catalisada por cobre (MONNIER e TAILLEFER, 2009)

Estudos cinéticos realizados pelo grupo de Buchwald sobre a arilação de amidas empregando diaminas como ligantes apontaram que a etapa determinante da velocidade da reação (a ativação do haleto) possui a seguinte equação na presença de uma alta concentração de ligante (STRIETER *et al.*, 2005):

$$\text{Velocidade} \approx k [Cu][ArX][Amida]$$

A equação acima sugere que na etapa de ativação do haleto o catalisador e o nucleófilo também estejam envolvidos, sendo um forte indício para a prévia formação de um intermediário Ligante-Cu-amidato ($[Cu]Nu$ na Figura 9). Cálculos teóricos usando teoria de densidade funcional (DFT) realizados por Zhang e colaboradores foram totalmente coerentes com as observações do estudo de Buchwald, mostrando que a inicial formação do intermediário ligante-Cu-nucleófilo é energeticamente mais favorecida (ZHANG *et al.*, 2007).

Em 2009, o grupo de Buchwald publicou outro estudo mecanístico sobre reações de Goldberg com ligantes. No trabalho em questão, foi utilizada a reação de arilação entre a 2-pirrolidinona e o 3,5-dimetiliodobenzeno como modelo e, novamente, foram empregadas diaminas (**2**) como ligantes. Com base em estudos cinéticos e termodinâmicos foi sugerido o mecanismo apresentado na Figura 10 (página 28) para estas reações. Os estudos cinéticos mostraram que em baixas concentrações de ligante a reação é inibida pela presença da amida no meio de reação, porém, ao ser aumentada a concentração da diamina o efeito da amida se inverte, verificando-se um aumento na velocidade da reação. Estas observações levaram os autores a sugerirem um mecanismo com múltiplos equilíbrios onde o intermediário ligante-Cu(I)-amidato (**E**) pode ser formado ou pela coordenação de **G** pela amida, ou através da associação do ligante em **F**, seguida da dissociação da amida. Formado o intermediário **E**, este reage com o iodeto de arila para levar à formação do produto N-arilado. Em baixas concentrações de ligante há predominância do equilíbrio entre **F** e **E** sobre o equilíbrio entre **G** e **E**, contudo, o aumento da concentração do ligante leva à formação de **E** em equilíbrio com **G**. Estas constatações explicam a dependência inversa da velocidade da reação em relação à concentração da amida em baixas concentrações de ligante e, também, a situação contrária quando na presença de altas concentrações do ligante. Neste contexto, o principal papel do ligante seria evitar a formação de múltiplas ligações da amida ao catalisador metálico (estrutura **F**) já que a espécie formada é inativa na conversão do haleto de arila.

Os resultados desse último estudo do grupo de Buchwald também indicaram a etapa de ativação do haleto como a determinante na velocidade da reação. Todavia, não foi possível definir com exatidão os processos eletrônicos e estruturais que levam da reação entre o intermediário **E** e o haleto de arila ao produto N-arilado. Mecanismos radicalares e de adição oxidativa - eliminação redutiva foram sugeridos pelos autores.

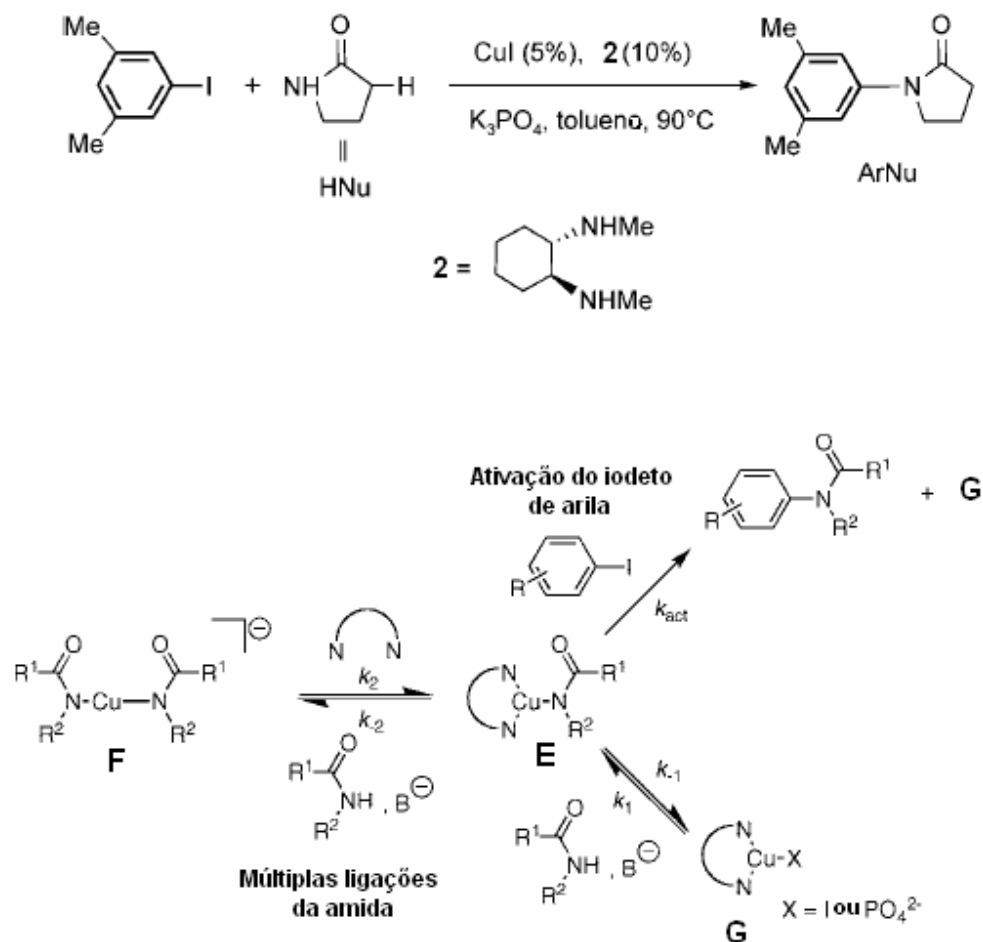


Figura 10: Mecanismo proposto pelo grupo de Buchwald para arilação de amidas catalisada por cobre (STRIETER *et al.*, 2009)

1.4 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)

A ciência de polímeros é uma das áreas onde as reações de Ullmann encontraram maior aplicabilidade, sendo utilizadas na síntese de diversos materiais orgânicos poliméricos (HASSAN *et al.*, 2002). O crescente interesse na síntese de polímeros orgânicos se deve principalmente aos trabalhos pioneiros de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger na década de 70 sobre PIC (SHIRAKAWA *et al.*, 1974; MACDIARMID *et al.*, 1977). No próximo tópico são abordados os fatores estruturais e os processos de dopagem que conferem a esta classe de polímeros propriedades elétricas únicas.

1.4.1 Fatores estruturais, condução elétrica e dopagem de PIC

Segundo a clássica teoria das bandas, o que determinará se um material apresentará caráter isolante, semicondutor ou condutor será a magnitude da diferença de energia (*band gap*) apresentada entre sua banda de valência (BV) e sua banda de condução (BC), como mostrado na Figura 11 (RIANDE e CALLEJA, 2004). Normalmente, materiais com *gap* maiores que 4 eV são considerados isolantes à temperatura ambiente e materiais com *gap* entre 4 eV e 1 eV são considerados semicondutores. Em um condutor ocorre interseção entre a banda de condução e a de valência, com isso, os elétrons podem se mover livremente, ocorrendo assim a condução elétrica.

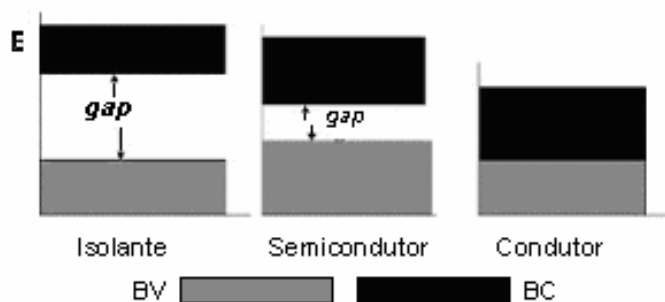


Figura 11: Classificação dos materiais conforme a estrutura de bandas

Embora a maioria dos semicondutores seja de natureza inorgânica, os polímeros orgânicos conjugados também apresentam caráter semicondutor. Em sistemas conjugados como o poliacetileno cada átomo de carbono está hibridizado em sp^2 e, por isso, pode ser tratado como um análogo unidimensional da grafita (PRON e RANNOU, 2002). Porém, enquanto a grafita apresenta ligações C-C de comprimentos equivalentes, no poliacetileno há uma alternância entre ligações curtas (duplas) e longas (simples) provocada por um efeito chamado de Distorção de Peierls ou Efeito Jahn-Teller, como demonstrado na Figura 12 (ABDURAHMAN *et al.*, 2002).

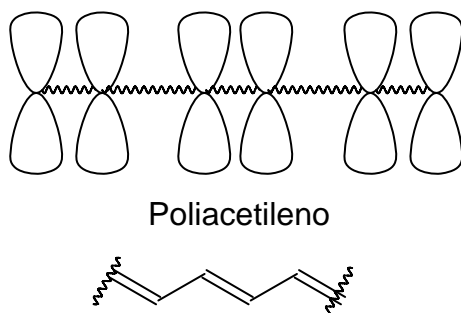


Figura 12: Alternância de ligações curtas e longas no poliacetileno

A alternância entre ligações curtas e longas no poliacetileno e demais polímeros conjugados tem um importante efeito nas propriedades elétricas desses materiais, pois provoca o surgimento de uma *band gap* entre os níveis HOMO, orbitais π totalmente ocupados (banda de valência), e LUMO, orbitais π^* totalmente vazios (banda de condução), conforme exposto na Figura 13 (PRON e RANNOU, 2002). O valor do *gap* gerado, no caso do poliacetileno, fica entre 1,5 eV e 2,0 eV (BRÉDAS, 1985) o que confere um caráter semiconductor ao polímero em seu estado fundamental (neutro).

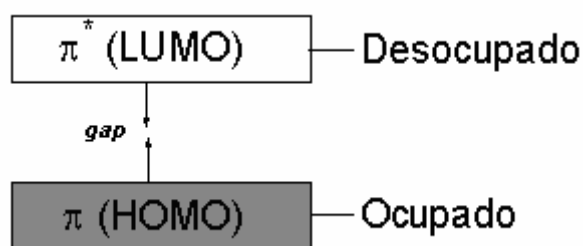


Figura 13: *Band gap* gerada pela alternância entre ligações curtas e longas

A maioria dos polímeros conjugados apresenta um caráter semiconductor ou isolante no estado neutro. No caso de poliaromáticos, o valor do *gap* irá depender principalmente da magnitude da contribuição da estrutura quinônica para a geometria final do sistema polimérico (Figura 14, página 31). Em geral a *band gap* diminui linearmente com o aumento da contribuição da estrutura quinônica, pois esta estrutura possui um menor potencial de ionização (maior energia do nível HOMO) e uma maior afinidade eletrônica (menor energia do nível LUMO) em relação à estrutura aromática (BRÉDAS, 1985).

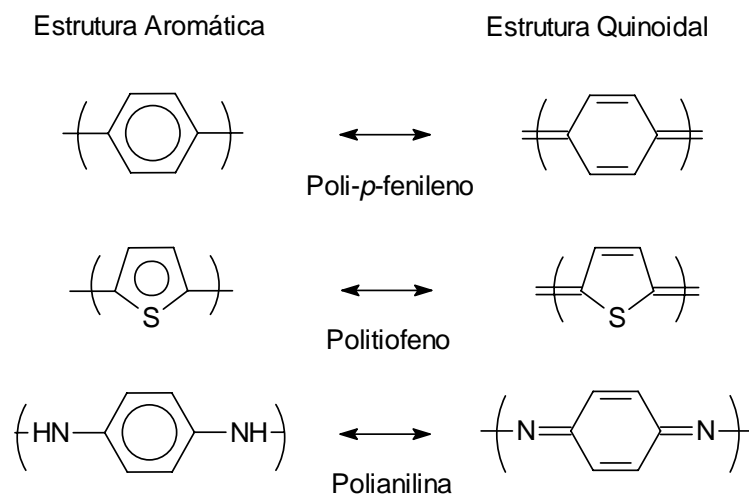


Figura 14: Estruturas ressonantes de alguns sistemas poliaromáticos

Outros fatores como energia ressonante de estabilização de anéis aromáticos (HESS e SCHAAD, 1971; LEE e KERTESZ, 1988), ângulo de torção interanelar (BRÉDAS *et al.*, 1985) e efeitos indutivos ou mesoméricos de substituintes (BRÉDAS *et al.*, 1986) também irão influenciar no valor do *gap*, alterando as propriedades finais do polímero condutor.

As propriedades semicondutoras apresentadas pelos polímeros conjugados atraíram pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid e colaboradores descobriram que tratando o poliacetileno com agentes oxidantes era possível provocar um aumento de condutividade de até 11 ordens de grandeza. O processo pelo qual um polímero semicondutor é levado a um estado condutor é chamado de “dopagem”. O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, embora a físico-química destes dois processos ser diferente. No caso dos semicondutores inorgânicos, a introdução de “impurezas” no retículo cristalino (na ordem de parte por milhão) provoca o aumento da condutividade com alteração da estrutura da banda do sólido (GIACOMINI, 2001). Por outro lado, na dopagem de um polímero, as “impurezas”, que podem atingir até 50% em massa do material, não são introduzidas nas cadeias, mas nas suas vizinhanças.

A condutividade elétrica depende diretamente da concentração e da mobilidade dos portadores de carga. No caso de sistemas conjugados π esta mobilidade é relativamente favorável e o ambiente isolante ou semicondutor

apresentado pelos polímeros em seus estados neutros é atribuído à baixa concentração de portadores. A dopagem é utilizada para aumentar a concentração dos portadores de carga, havendo essencialmente dois processos de dopagem: dopagem redox e dopagem ácido-base (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007).

Polímeros conjugados como o poliacetileno e os poliaromáticos (exemplos: politiofeno, polipirrol e poli-*p*-fenileno) que não possuem nenhum centro com alcalinidade elevada em sua estrutura sofrem preferivelmente dopagem redox. Este tipo de dopagem envolve a remoção (oxidação, dopagem tipo p) ou adição (redução, dopagem tipo n) de elétrons na cadeia polimérica. As dopagens dos tipos p e n podem ser realizadas tanto quimicamente, utilizando compostos receptores (tipo p) ou doadores (tipo n) de elétrons, quanto eletroquimicamente, oxidação anódica (tipo p) ou redução catódica (tipo n) (MACDIARMID, 2001).

Na dopagem p ocorre uma remoção de elétrons do nível HOMO totalmente ocupado do sistema conjugado (observar Figura 13, página 30), o que resulta no surgimento de lacunas que podem ser consideradas como espécies carregadas positivamente, havendo a inserção de um número apropriado de anions (X^-) entre as cadeias poliméricas para neutralizar a carga positiva. A remoção de elétrons do nível HOMO (banda de valência) provoca a criação de um ambiente condutor no sistema.

Na Figura 15 é representada uma dopagem tipo p do poli-*p*-fenileno (**H**), onde ocorre inicialmente a remoção de um elétron (e^-) levando à formação de um cátion radical (**I**), chamado pólaron. A adição de mais dopante ao sistema provoca um aumento na concentração de cátions radicais que podem ser ionizados ou combinados, o que gera dicátions (**J**), chamados bipólarons. A formação de pólarons e bipólarons na cadeia polimérica induz a formação de domínios quinoidais, o que provoca um aumento da contribuição da forma quinônica à estrutura geométrica final apresentada pelo polímero conjugado (KRAFT, 1997). Como discutido anteriormente, para sistemas poliaromáticos, este aumento da contribuição da forma quinônica provoca uma diminuição da *band gap*, favorecendo a condução elétrica.

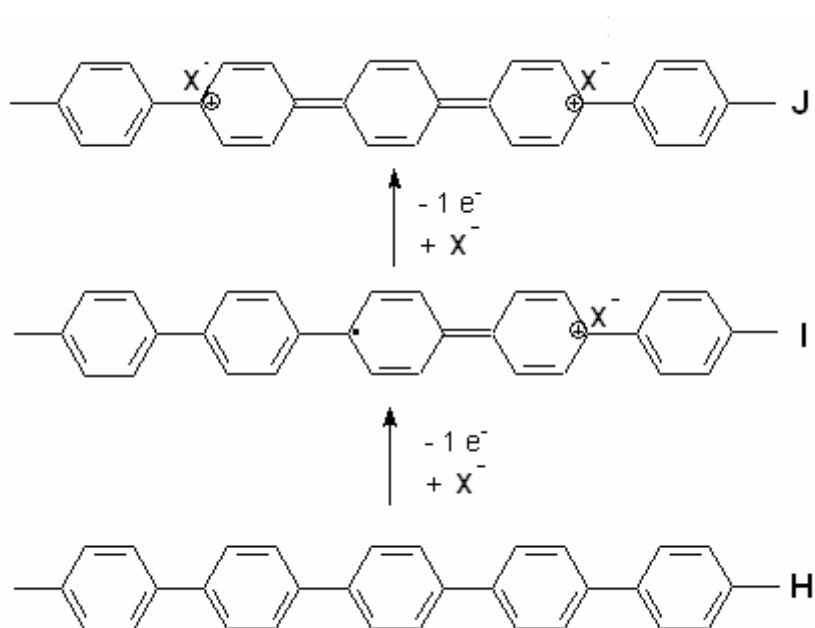


Figura 15: Dopagem p do poli-*p*-fenileno

Na dopagem n, é a adição de elétrons ao nível LUMO desocupado (Figura 13, página 30) que provoca o surgimento de um ambiente condutor. Neste caso, como a carga gerada é de natureza negativa, ocorre a inserção de cátions entre as cadeias do polímero para balanceamento das cargas. A representação de uma dopagem do tipo n em uma cadeia polimérica é análoga a apresentada para a dopagem p do poli-*p*-fenileno na Figura 15, havendo apenas inversão de cargas nas espécies ilustradas em razão do processo de adição de elétrons (e^-) e não de remoção como no caso da dopagem p.

Polímeros conjugados como a polianilina que apresentam em sua estrutura centros com alta basicidade além de sofrerem dopagem redox podem ser dopados por protonação, dopagem ácido-base (PRON e RANNOU, 2002). Neste processo de dopagem não ocorre adição ou remoção de elétrons, por exemplo, a polianilina na sua forma isolante semi-oxidada esmeraldina (**K**) pode ser protonada por um ácido forte como o HCl e levar à formação do sal esmeraldínio (**L**) que possui propriedades condutoras. O sal esmeraldínio (**L**) também poderia ser obtido por dopagem p da forma isolante totalmente reduzida da polianilina, a leucoesmeraldina (**M**), como apresentado na Figura 16. Apesar do número de elétrons da cadeia polimérica não ser alterado na

dopagem ácido-base, o processo de protonação também leva à formação de pólarons, o que faz com que o polímero assumira uma estrutura de um radical polissemiquinoidal que favorece ao aumento da condutividade (MACDIARMID, 2001).

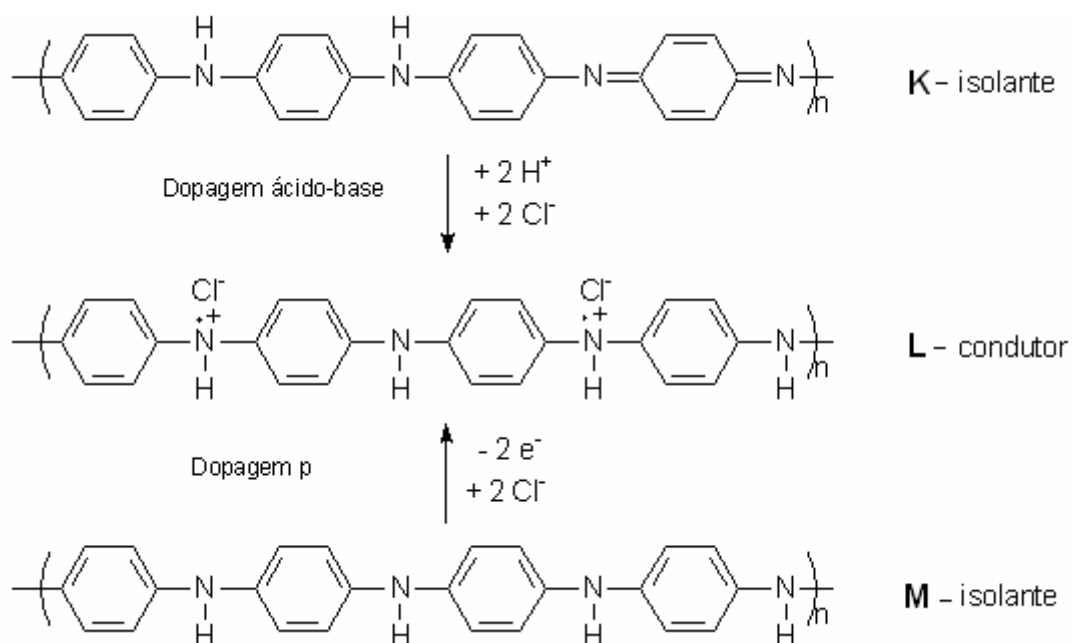


Figura 16: Dopagem ácido-base da polianilina

A descoberta dos processos de dopagem impulsionou as pesquisas sobre polímeros condutores e os distinguiu definitivamente dos demais materiais poliméricos. Muitas aplicações vêm surgindo para estes sistemas orgânicos conjugados à medida que as pesquisas sobre PIC avançam (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007). Desta forma, são de grande relevância os estudos sobre metodologias de preparo destes polímeros, pois assim, torna-se possível arquitetar o preparo de PIC com melhores propriedades elétricas, físicas e químicas.

1.4.2 Poliaminopiridinas

Apesar de estruturalmente semelhantes às polianilinas (um dos polímeros condutores mais estudados em razão de suas propriedades elétricas e ópticas únicas (MACDIARMID, 2001)), as poliaminopiridinas (PAPI) são uma família de PIC pouco investigada e podem ser preparadas na forma de poli-*o*-aminopiridinas (*o*-PAPI), poli-*m*-aminopiridinas (*m*-PAPI) e poli-*p*-aminopiridinas (*p*-PAPI), conforme mostrado na Figura 17.

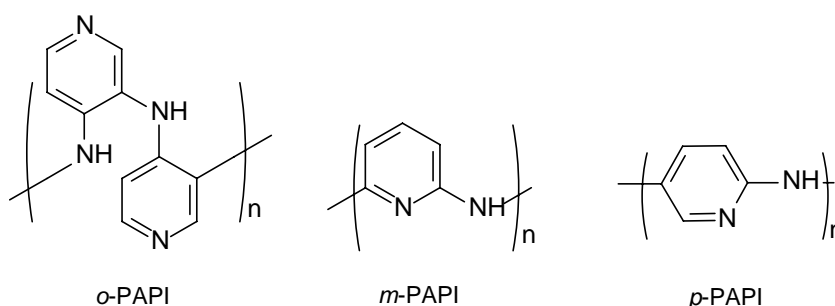


Figura 17: Tipos de PAPI

Como os demais PIC, as PAPI podem ser sintetizadas através de polimerização química ou eletroquímica, sendo o último método o mais utilizado (LI *et al.*, 2000). Desde a primeira síntese eletroquímica descrita para as poliaminopiridinas (HAYAT *et al.*, 1986), geralmente, emprega-se a 2-aminopiridina como monômero, pois esta leva à obtenção de materiais poliméricos de mais alta condutividade em razão da estrutura em *para* do polímero obtido. São relatadas *p*-PAPI com condutividade de até 5 S cm^{-1} após dopagem com íons Ag^+ (PARK *et al.*, 1996).

A baixa reatividade das aminopiridinas frente à polimerização química oxidativa (LI *et al.*, 2000) resultou em um certo abandono da rota química para preparação destes materiais e, por isso, um pequeno número de estudos sobre este tipo de polimerização foram realizados. Uma das poucas metodologias descritas para síntese química de PAPI utiliza reações clássicas de Ullmann entre diaminopiridinas e dialopiridinas, conforme mostrado na Figura 18 para a preparação da *m*-PAPI (GOTO *et al.*, 1997).

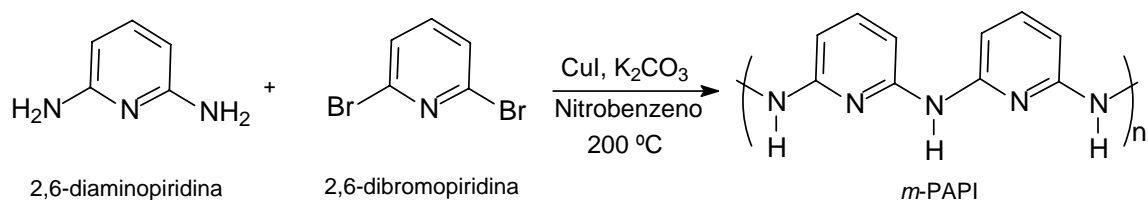


Figura 18: Síntese química de *m*-PAPI empregando reações de Ullmann

Algumas aplicações utilizando as propriedades elétricas apresentadas pelas PAPI já foram descritas na literatura. Kan e colaboradores (2002) relataram a construção de uma bateria constituída por um catodo de PAPI e um anodo de Zn em solução de 2,5 mol L⁻¹ de ZnCl₂ e 3 mol L⁻¹ de NH₄Cl (pH = 5,5). A bateria de Kan mostrou um comportamento de descarga semelhante às baterias de lítio. Outra área promissora para aplicação de PAPI é a construção de eletrodos modificados. Wang e colaboradores (2002) conseguiram determinar ácido úrico na presença de altas concentrações de ácido ascórbico empregando um eletrodo de carbono revestido por um filme de PAPI. Foi possível alcançar um limite de detecção de 10⁻⁹ mol L⁻¹ para o ácido úrico. Neste mesmo contexto, íons Ag⁺ foram quantificados utilizando um filme de PAPI suportado sobre um eletrodo de platina, obtendo-se uma faixa de linearidade entre 10⁻² mol L⁻¹ a 5.10⁻⁸ mol L⁻¹ para o analito (PARK *et al.*, 1996).

Com tudo isso, o desenvolvimento de metodologias sintéticas que possam facilitar a preparação de PAPI auxiliaria em um melhor estudo das propriedades destes polímeros e, conseqüentemente, poderia aumentar suas possíveis aplicações.

2. OBJETIVO

Preparar poliaminopiridinas (PAPI) a partir do uso de reações de condensação de Ullmann-Goldberg que utilizam sistemas catalíticos Cu/ligante. Este tipo de sistema catalítico apresentou alta eficiência na formação de ligações C-N em condensações de moléculas menores, o que torna promissor o seu emprego na síntese de polímeros condutores nitrogenados como as PAPI.

Avaliar a influência das principais variáveis sintéticas na formação da cadeia polimérica e definir as melhores condições de síntese para o material.

Caracterizar quimicamente a estrutura das PAPI obtidas e estudar algumas propriedades físicas, químicas e elétricas deste polímero.

3. METODOLOGIA

Para obtenção das poliaminopiridinas a partir de síntese química empregando sistemas catalíticos Cu/ligante foram escolhidas como monômeros a 3-amino-6-bromopiridina (**3**) e a 2-amino-5-bromopiridina (**4**). A escolha destas bromoaminopiridinas se deve ao fato das policondensações destes compostos conduzirem à formação preferencial de *p*-PAPI e, conforme mencionado, estas poliaminopiridinas devem possuir melhores propriedades elétricas em virtude da maior eficiência do sistema conjugado em *para* (BRÉDAS *et al.*, 1985).

Através de um levantamento bibliográfico rigoroso foi definido o conjunto Cu/*L*-prolina como sistema catalítico para as reações de acoplamento das bromoaminopiridinas. O CuI é a fonte de cobre mais empregada nas reações de condensação do tipo Ullmann, pois se trata de um sal barato e estável em relação as outras fontes de cobre normalmente utilizadas, além disso, vale lembrar que o Cu(I) é comprovadamente a espécie inicialmente ativa nestes ciclos catalíticos (STRIETER *et al.*, 2009). Por outro lado, o uso de aminoácidos como ligantes é extremamente atrativo em decorrência da facilidade de obtenção e de seu baixo custo. Muitos são os protocolos, principalmente do grupo de Ma, que comprovam a eficiência desta classe de ligantes, sendo dado um papel de destaque para a *L*-prolina. Em um trabalho do grupo supracitado sobre arilação de aminas e N-heterociclos (ZHANG *et al.*, 2005), estes pesquisadores empregaram a *L*-prolina na arilação de algumas bromopiridinas relativamente semelhantes aos monômeros **3** e **4**. Desta maneira, este protocolo foi tomado como base para iniciar os estudos sistemáticos das reações de policondensação. Na Figura 19 (página 39) é apresentada a proposta sintética para a obtenção das PAPI.

Em junho de 2009, Kuwabara e colaboradores publicaram a síntese química de PAPI a partir da policondensação das bromoaminopiridinas **3** e **4**, contudo, na metodologia desenvolvida por esses pesquisadores foram utilizados complexos de Pd como catalisadores.

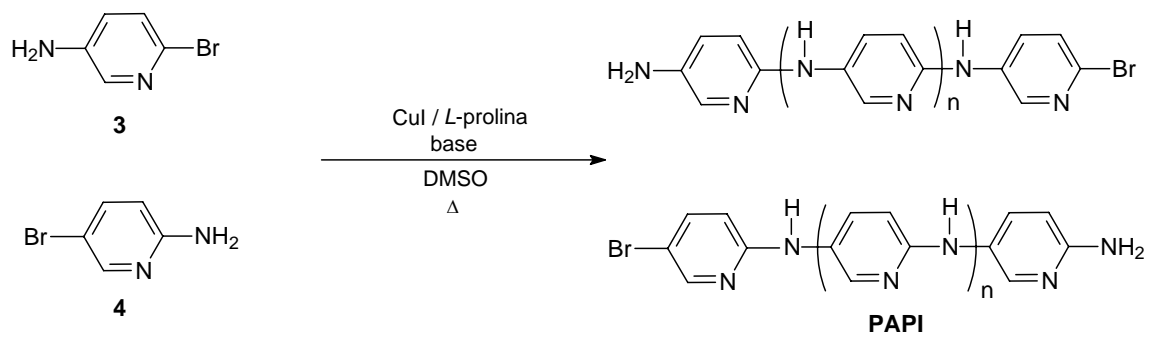


Figura 19: Proposta sntetica para obtenção de PAPI empregando o sistema catalítico CuI/L-prolina

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos Preliminares

Os estudos sintéticos iniciais foram realizados utilizando o monômero 3-amino-6-bromopiridina (**3**). Foram empregadas as melhores condições de reação descritas para sistemas piridínicos no protocolo do grupo de Ma para arilação de N-heterociclos (ZHANG *et al.*, 2005), conforme apresentado na Figura 20. Porém, o tempo de reação foi aumentado de 40 para 80 horas. Após as etapas de lavagem e isolamento foi obtido um sólido marrom escuro como produto, semelhante ao relatado em metodologias tanto eletroquímicas (KOKETSU *et al.*, 1993) quanto químicas (KUWABARA *et al.*, 2009) para síntese de PAPI.

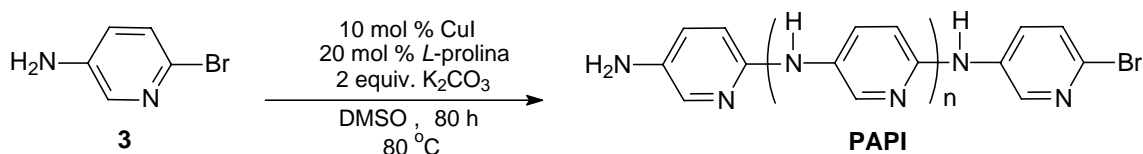


Figura 20: Condições iniciais para obtenção de PAPI empregando o sistema catalítico CuI/L-prolina

O material obtido apresentou pouca solubilidade em DMSO sendo solúvel apenas em ácidos orgânicos próticos, como mostrado na Tabela 2, página 41. Parte dos resultados de solubilidade apontou uma contradição em relação os resultados descritos em trabalhos anteriores sobre PAPI. No trabalho de Koketsu e colaboradores (1993) as PAPI preparadas por metodologia eletroquímica também se mostraram insolúveis em solventes orgânicos como hexano e clorofórmio, porém, diferentemente do apresentado na Tabela 2, o material foi levemente solúvel em água e metanol e possuía boa solubilidade em DMF e DMSO. Análises de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em DMF dessas PAPI obtidas eletroquimicamente indicaram um peso molecular médio (*PM*) de aproximadamente 897 Da, ou seja, um grau

de polimerização (*GP*) de apenas 7. Provavelmente, o tamanho reduzido das cadeias poliméricas do material possibilitou a sua dissolução em uma maior variedade de solventes. Tal constatação, foi uma indicação que as reações de policondensação empregando o sistema catalítico CuI/*L*-prolina resultaram em PAPI com maiores graus de polimerização.

Tabela 2. Teste de solubilidade das PAPI

Solvente	Solubilidade*
Hexano	Insolúvel
Clorofórmio	Insolúvel
Metanol	Insolúvel
Acetonitrila	Insolúvel
NMP	Insolúvel
DMF	Insolúvel
DMSO	Pouco solúvel
Ácido Fórmico	Solúvel
Ácido Trifluoracético	Solúvel

* 5 mg de material em 0,5 mL de solvente

No já mencionado trabalho de Kuwabara e colaboradores (página 38) foi relatada a insolubilidade das poliaminopiridinas em clorofórmio e metanol. No entanto, verificou-se que de acordo com o tipo de ligante usado para complexar o Pd eram obtidos materiais solúveis e materiais insolúveis em DMF e DMSO. Segundo os autores, a diferença de solubilidade entre os polímeros ocorreu em virtude de alguns sistemas catalíticos de Pd levarem à formação de PAPI com ligações cruzadas, conforme apresentado na Figura 21, o que poderia reduzir a solubilidade do material. Por sua vez, sistemas que inibiram esse tipo de ligação resultaram em PAPI solúveis com estrutura exclusivamente em *para* com *PM* de aproximadamente 7600 Da, segundo análises de SEC em DMF/LiCl. Os pesquisadores não conseguiram caracterizar o material insolúvel e, por isso, não se obteve a confirmação efetiva de que estas ligações cruzadas foram as responsáveis pela insolubilidade das poliaminopiridinas.

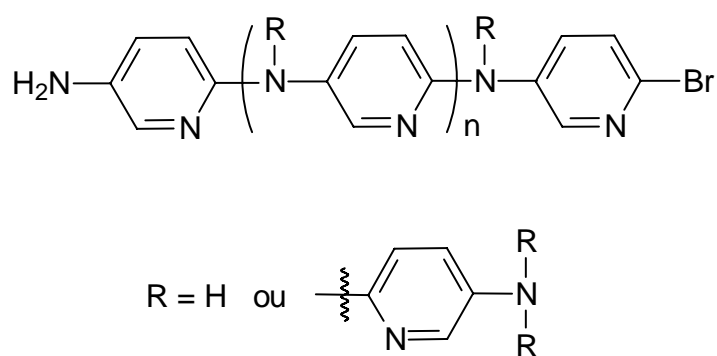


Figura 21: Possíveis ligações cruzadas em PAPI

Além do tamanho da cadeia do polímero e da ocorrência de ligações cruzadas no material, um fator que deve ser levado em consideração na discussão da solubilidade das PAPI são as interações entre as cadeias poliméricas. Conforme mostrado na Figura 22 (página 43), estruturalmente as poliaminopiridinas possibilitam várias ligações de hidrogênio intercadeias. Estas ligações de hidrogênio tipo “escada” já foram observadas em oligo-2-aminopiridinas (LEUNG *et al.*, 2002) e podem dificultar a dissolução dos polímeros em decorrência do aumento do grau de agregação do material. PAPI podem ser analisadas como sendo uma espécie de “híbrido” entre polipiridinas e polianilinas, desta forma, é coerente esperar alguma similaridade no comportamento destes polímeros quando em solução. Polipiridinas não substituídas foram insolúveis em solventes orgânicos comuns, inclusive em solventes polares como DMF e apresentaram boa solubilidade em ácido fórmico (YAMAMOTO *et al.*, 1994). No caso das polianilinas, muitos estudos abordam a agregação entre as cadeias destes polímeros em razão do fenômeno influenciar diretamente as determinações dos *PM* através de métodos como SEC, espalhamento de luz e viscosidade. A adição de sais como LiCl e LiBF₄ nas soluções do polímero diminui a agregação e leva a resultados mais confiáveis de *PM* (LIAO *et al.*, 1995; YANG *et al.*, 2003). Porém, mesmo com o uso de desagregantes podem ser observadas diferenças de quase 30 % nos valores de *PM* obtidos por técnicas diferentes (KOLLA *et al.*, 2005). A agregação verificada em polímeros relativamente parecidos com as PAPI é um forte indício que tal fator pode também atuar nestes materiais e

contribuir significativamente para a baixa solubilidade do polímero. Provavelmente, a boa solubilidade das PAPI em solventes práticos como o ácido fórmico e o ácido trifluoroacético seja resultado da protonação dos nitrogênios das cadeias do polímero, o que levaria à formação de cargas positivas nas mesmas e, conseqüentemente, à desagregação por repulsão eletrostática.

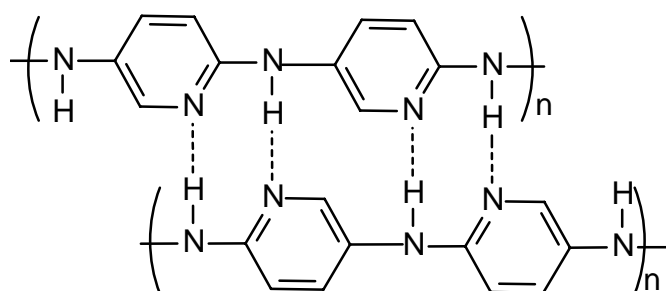


Figura 22: Possíveis ligações de hidrogênio intercadeias em *p*-PAPI

Para a realização do estudo sistemático das reações de policondensação com o sistema CuI/*L*-prolina foi necessário determinar os pesos moleculares das PAPI preparadas à medida que as condições de reação foram alteradas, pois sem uma estimativa dos valores de *PM* não é possível estabelecer os rendimentos das reações e os respectivos *GP* dos materiais, o que impossibilita a definição das melhores condições de síntese. A insolubilidade das PAPI obtidas nos estudos preliminares em solventes orgânicos comuns inviabilizou o uso da técnica de SEC para a determinação dos pesos moleculares. Tentativas de dissolução das poliaminopiridinas em DMSO, DMF e NMP usando o agente desagregante LiCl não obtiveram sucesso. Além disso, tentou-se oxidar o material com iodo a fim de reduzir o número de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas a partir da formação de estruturas quinônicas no polímero, como exposto na Figura 23, página 44. O menor número de ligações de hidrogênio poderia diminuir o grau de agregação das PAPI e, conseqüentemente, aumentar sua solubilidade. Contudo, após os testes não foi verificada melhora significativa na solubilidade do material.

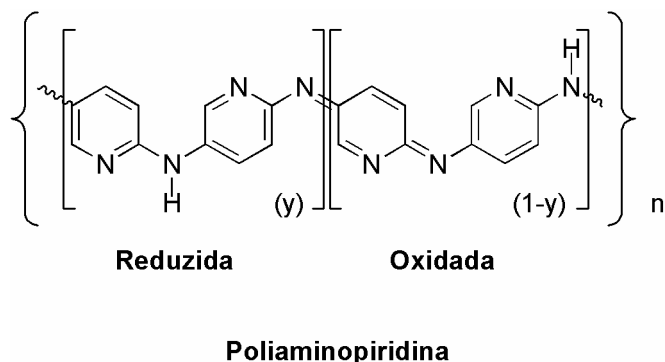


Figura 23: Formação de estruturas quinônicas nas PAPI

No intuito de contornar o obstáculo imposto pela pouca solubilidade das PAPI em solventes comuns, a metodologia de análise de grupos terminais foi adotada para estimar os pesos moleculares destes materiais. Como é mostrado na Figura 19 (página 39), teoricamente, para cada cadeia de PAPI formada a partir da policondensação dos monômeros **3** e **4** há um átomo de bromo. Assim sendo, o teor de Br é inversamente proporcional ao grau de polimerização e, conseqüentemente, ao peso molecular do polímero. Cabe ressaltar que os valores de *PM* obtidos a partir da correlação com seus respectivos teores de Br podem ser superestimados em razão da substituição do átomo de Br durante a reação e/ou etapas de lavagem do polímero por espécies nucleofílicas diferentes aos monômeros ou seus oligômeros. No caso do sistema catalítico Cu/*L*-prolina, substituições indesejadas do átomo de Br merecem atenção especial já que a própria *L*-prolina (**5**) possui habilidade nucleofílica para uma possível substituição do Br, conforme demonstrado na Figura 24 com relação aos monômeros.

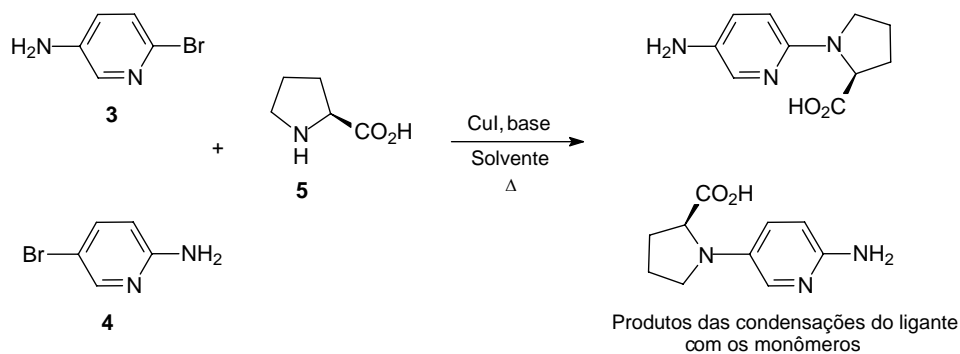


Figura 24: Possível condensação entre ligante e monômeros

A técnica analítica utilizada para quantificação do teor de Br foi a fluorescência de raios-x de energia dispersiva. As curvas de calibração foram construídas a partir de misturas de polianilina/KBr e correlações satisfatórias entre intensidades de sinais e teores de Br foram alcançadas. O uso de polianilina como matriz para o KBr foi importante para garantir condições analíticas similares entre os padrões e as amostras de PAPI. A fluorescência de raios-x não destrói o polímero durante a análise, o que é uma grande vantagem quando se trabalha com produtos preparados em síntese de pequena escala. Na Figura 25 é exemplificada uma das curvas analíticas empregadas nas quantificações dos teores de Br.

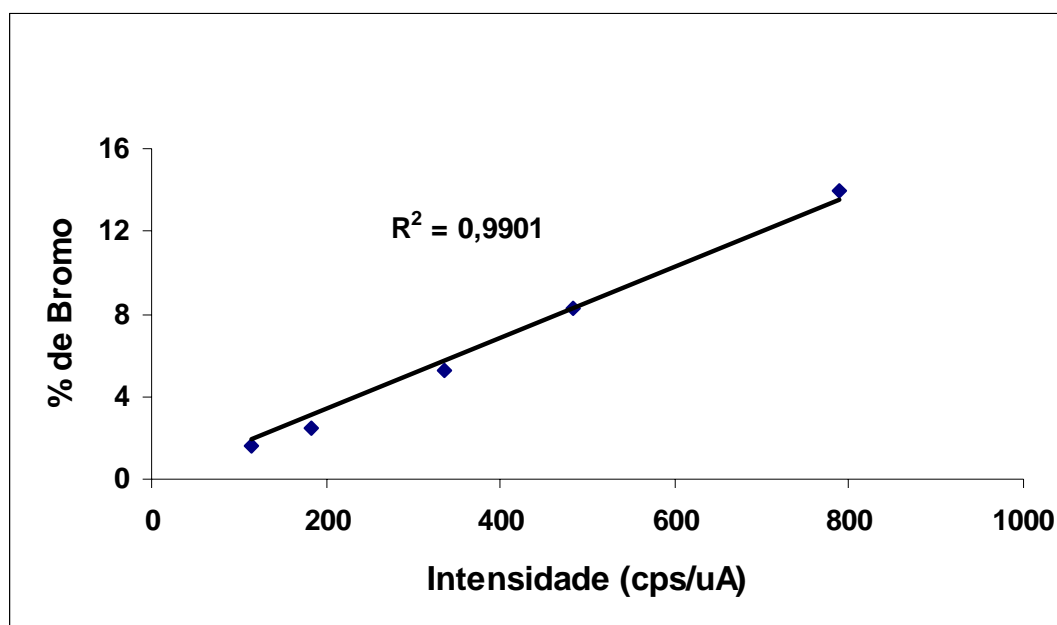


Figura 25: Exemplo de curva analítica para determinação dos teores de Br

Durante as análises de fluorescência das PAPI, para validar as curvas de calibração e confirmar a exatidão dos resultados fornecidos, os monômeros também tiveram seus teores de bromo determinados e apresentaram uma excelente correlação com seus *PM*, como demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3. Validação das curvas de calibração do Br

Monômero	% de Br	GP	PM_{Calc} / PM_{Real}
3 (lote 1)	46,6	0,98	171,2/173
3 (lote 2)	46,3	1,00	172,8/173
4	45,1	1,05	177,6/173

A relação entre a porcentagem de Br e o PM do material foi dada através da seguinte equação:

$$\% \text{ Br} = 8000 / PM ,$$

sendo $PM = 92 \times GP + 81$.

As análises de fluorescência também permitiram fazer uma estimativa do teor de cobre nos polímeros preparados. Desta forma, foi constatado que o procedimento inicial de lavagem do produto da reação com solução aquosa de NH_4OH 10 % não estava sendo efetivo e materiais com até 5% de cobre foram observados. O uso de solução aquosa de EDTA dissódico (pH=4) reduziu os teores de cobre a menos de 1%. A dificuldade de obtenção de poliaminopiridinas livres de íons metálicos após o procedimento de síntese se deve à alta capacidade quelante destes polímeros. Esta característica potencializa o uso das poliaminopiridinas na fabricação de eletrodos modificados (PARK *et al.*, 1996; KAN *et al.*, 2001).

4.2 Estudo Sistemático para Síntese de PAPI

A fim de definir as melhores condições de síntese das PAPI, primeiramente foram avaliadas as reatividades dos monômeros e o efeito da temperatura no grau de polimerização dos materiais formados, sendo os resultados apresentados na Tabela 4, página 48. A maioria dos testes

realizados neste trabalho foi repetida no mínimo uma vez. As demais condições de reação utilizadas foram semelhantes às descritas na Figura 20, página 40.

A análise dos resultados da Tabela 4 indicou que o monômero **3** possui uma maior reatividade em relação ao monômero **4**, já que levou à formação de polímeros com maiores *PM* e rendimentos mais satisfatórios (comparações entre os testes 1 e 6, 2 e 7, e 4 e 8, conforme Tabela 4). Cálculos de cargas atômicas parciais usando teoria de densidade funcional (DFT) a partir do método NPA (*Natural Population Analysis*) indicaram uma carga parcial positiva de 0,090 para o átomo de carbono ligado ao Br no monômero **3**, por outro lado, para o monômero **4** foi calculada uma carga parcial negativa de -0,214 no mesmo tipo de átomo (Figura 26). A maior carga positiva do carbono ligado ao bromo do monômero **3** em relação ao carbono do monômero **4** parece aumentar a velocidade da etapa de ativação do haleto e, conforme mencionado na seção 1.3, esta etapa determina a velocidade da reação de condensação. O grupo de Kuwabara observou o mesmo comportamento entre estes monômeros nas sínteses de PAPI empregando complexos de Pd como catalisadores e valores próximos aos aqui apresentados de cargas parciais foram calculados por estes pesquisadores (KUWABARA *et al.*, 2009). Além do método NPA, as cargas atômicas parciais dos monômeros **3** e **4** também foram determinadas empregando os métodos AIM (*Atoms-in-Molecules*) e o ChelpG (*CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method*), sendo também verificados valores de cargas parciais mais positivos para o átomo de carbono ligado ao bromo no monômero **3** (APÊNDICE A, página 81).

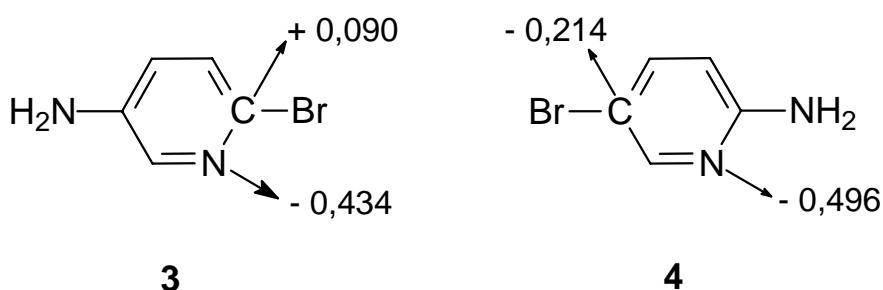
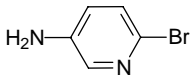
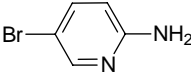


Figura 26: Cargas atômicas parciais dos monômeros **3** e **4** calculadas por NPA

A reduzida reatividade do monômero **3** resultou na formação de pequenos oligômeros e, no caso das reações à temperatura de 80 °C (Tabela 4, teste 5), a solubilidade do material na solução de EDTA usada no procedimento de lavagem impossibilitou o isolamento do produto, o que inviabilizou a determinação do teor de bromo. A preparação dos polímeros em escala sintética maior facilitou os processos de extração e purificação, levando à formação de materiais com maiores *GP* (Tabela 4, teste 6).

Em um primeiro momento, os resultados em relação à variação da temperatura de reação induzem à idéia que o uso de temperaturas mais elevadas resulta em polímeros com maiores graus de polimerização. Contudo, o valor extremamente alto de *GP* para as condensações do monômero **3** a 115 °C (Tabela 4, teste 4) indicou a necessidade de análises adicionais do material. Assim sendo, realizou-se a determinação dos tempos de escoamento (TE) das soluções das PAPI em ácido fórmico a 30 °C utilizando um viscosímetro do tipo Ubbelohde. Os resultados são apresentados na Tabela 5, página 49.

Tabela 4. Avaliação das reatividades dos monômeros e efeito da temperatura na síntese de PAPI

Teste	Monômero	Temp (°C)	<i>GP</i> / <i>PM</i> ^a	Rend (%)
1	 3	80	21/2013	44
2	3	100	46/4313	61
3	3	100	64/5969	73 ^b
4	3	115	1805/166141	55
5	 4	80	-	0 ^c
6	4	80	3/357	20 ^{bd}
7	4	100	6/633	23
8	4	115	15/1461	28

^a Calculados a partir da correlação com o teor de Br. ^b Escala sintética duas vezes maior. ^c Não foi obtido material para análise de teor de bromo. ^d Material lavado apenas com água destilada.

O tempo de escoamento é proporcional à viscosidade da solução do polímero, desta maneira, para um par polímero-solvente a uma mesma temperatura e concentração, o aumento de *PM* deve provocar um aumento de TE (LUCAS *et al.*, 2001). Todavia, esse comportamento não é observado nos resultados da Tabela 5. O menor tempo de escoamento das PAPI preparadas a 115 °C em relação às sintetizadas a 100 °C, apesar do valor de *PM* muito mais elevado das primeiras, sugere a obtenção de valores superestimados de graus de polimerização a partir da correlação com o teor de bromo. De acordo com o que foi anteriormente discutido, substituições do átomo de bromo por espécies nucleofílicas diferentes dos monômeros causam esta superestimação. Ao que tudo indica, à temperatura de 115 °C ocorre uma maior proporção de reações de condensação entre ligante e bromoaminopiridinas que nas demais temperaturas de estudo. Análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, apresentadas nas seções referentes à caracterização do material, também apontam para a condensação da *L*-prolina. Os resultados de TE também indicam que as cadeias das PAPI preparadas a 100 °C são maiores que as das obtidas a 80 °C e vão ao encontro do que foi observado na correlação com os resultados de fluorescência de raios-x. Conforme será mostrado em seções posteriores do texto, as análises de infravermelho, difratometria de raios-x e análises térmicas são coerentes com esta constatação.

Tabela 5. Tempo de escoamento das PAPI em ácido fórmico

GPT(°C)*	Concentração (g dL⁻¹)	TE (s)
21/80	0,5	623
64/100	0,5	674
1805/115	0,5	631

*Temperatura de polimerização

Não é possível determinar a magnitude da superestimação dos valores de *GP* e *PM* calculados a partir das análises de fluorescência, porém, uma correlação aceitável é encontrada entre os teores de Br e os *PM* dos materiais sintetizados em temperaturas de até 100 °C.

Os resultados até aqui discutidos indicam que poliaminopiridinas com mais elevados graus de polimerização são obtidas a partir do emprego do monômero **3** e da aplicação de uma temperatura de reação de 100 °C. Fixados estes dois parâmetros, outros estudos foram realizados para avaliar as demais variáveis que podem influenciar na reação de policondensação e seus resultados são apresentados na Tabela 6, página 51.

Os estudos mostraram que entre as bases inorgânicas utilizadas o grau de eficiência na reação de policondensação segue a ordem $K_3PO_4 > K_2CO_3 > Cs_2CO_3$ (comparação entre os testes 1, 2 e 3, conforme Tabela 6). Não houve diferença significativa entre os valores de *GP* das PAPI preparadas empregando K_3PO_4 ou K_2CO_3 , contudo, melhores rendimentos foram alcançados com o uso da primeira base. Esta observação indica que há uma menor dispersão no tamanho das cadeias das PAPI sintetizadas na presença de K_3PO_4 . Estudos recentes consideram que a função principal da base nas reações de condensação para formação de ligações C-N é a desprotonação da espécie nucleofílica (STRIETER et al., 2009) e, para tanto, fatores como a capacidade de ionização da base no solvente da reação e o seu contra-íon têm influência direta na sua atividade (YANG et al., 2009).

Aproximadamente 70% das condensações que levam à formação da cadeia do polímero ocorrem nas primeiras 40 horas de reação (Tabela 6, comparação entre teste 1 e 5), o que sugere uma continuação da polimerização nas espécies já precipitadas em virtude destes materiais não apresentarem uma boa solubilidade em DMSO.

A grande importância do uso da *L*-prolina como agente quelante para a eficiência do sistema catalítico foi confirmada com os resultados apresentados no teste 6 da Tabela 6, onde a ausência do ligante no meio de reação levou à formação de PAPI com grau de polimerização e rendimento baixos. A formação das oligoaminopiridinas na ausência da *L*-prolina é uma evidência de habilidade quelante por parte do monômero **3** em relação ao Cu (I), no entanto, este quelato deve ser menos efetivo para condensações que o quelato formado entre o cobre e o aminoácido. Cálculos de cargas atômicas parciais a partir de DFT apontaram para valores negativos relativamente altos para os átomos de

nitrogênio dos anéis piridínicos dos monômeros (Figura 26, página 47), o que suporta a hipótese de habilidade quelante por parte do composto **3**.

Resultados menos satisfatórios foram obtidos a partir do uso de DMF como solvente (comparação entre testes 5 e 7, Tabela 6). Possivelmente, a pior solubilidade das PAPI em DMF em relação ao DMSO seja o fator responsável pela diferença constatada.

Tabela 6. Síntese de PAPI a partir do monômero 3 a 100 °C

Teste	Base	Tempo (h)	GP / PM ^a	Rend (%)
1	K ₂ CO ₃	80	46/4313	61
2	K ₃ PO ₄	80	45/4221	80
3	Cs ₂ CO ₃	80	30/2841	45
4	K ₃ PO ₄	80	64/5969	87 ^b
5	K ₂ CO ₃	40	32/3025	62
6	K ₂ CO ₃	40	7/725	28 ^c
7	K ₂ CO ₃	40	18/1737	32 ^d

^a Calculados a partir da correlação com o teor de Br. ^b Escala sintética duas vezes maior. ^c Sem uso de L-prolina. ^d Uso de DMF ao invés de DMSO como solvente.

Os resultados do estudo sistemático mostraram que as melhores condições de síntese para preparo de PAPI usando o sistema catalítico Cu/L-prolina passam pelo emprego do monômero **3**, temperatura de reação de 100 °C, K₃PO₄ como base e DMSO como solvente. Em todos os testes foi utilizada uma razão Cu/L-prolina de 1:2.

A metodologia sintética aqui desenvolvida para preparo de poliaminopiridinas empregando catálise por cobre levou à formação de polímeros com pesos moleculares próximos aos obtidos a partir das reações com paládio (KUWABARA *et al.*, 2009). No entanto, o sistema catalítico Cu/L-prolina é consideravelmente mais simples e barato que o seu análogo à

base de Pd, como demonstrado na Figura 27. Cabe ressaltar que da mesma maneira que os resultados de *PM* calculados através da correlação com os teores de bromo são superestimados, os valores fornecidos por SEC provavelmente também sejam em virtude do alto grau de agregação das cadeias do polímero. Kolla e colaboradores (2005) obtiveram valores de *PM* por SEC até 30 % maiores que os fornecidos por espalhamento de luz para polianilinas, sendo assim, não pode ser descartado um efeito similar ou até mesmo maior para as análises das PAPI.

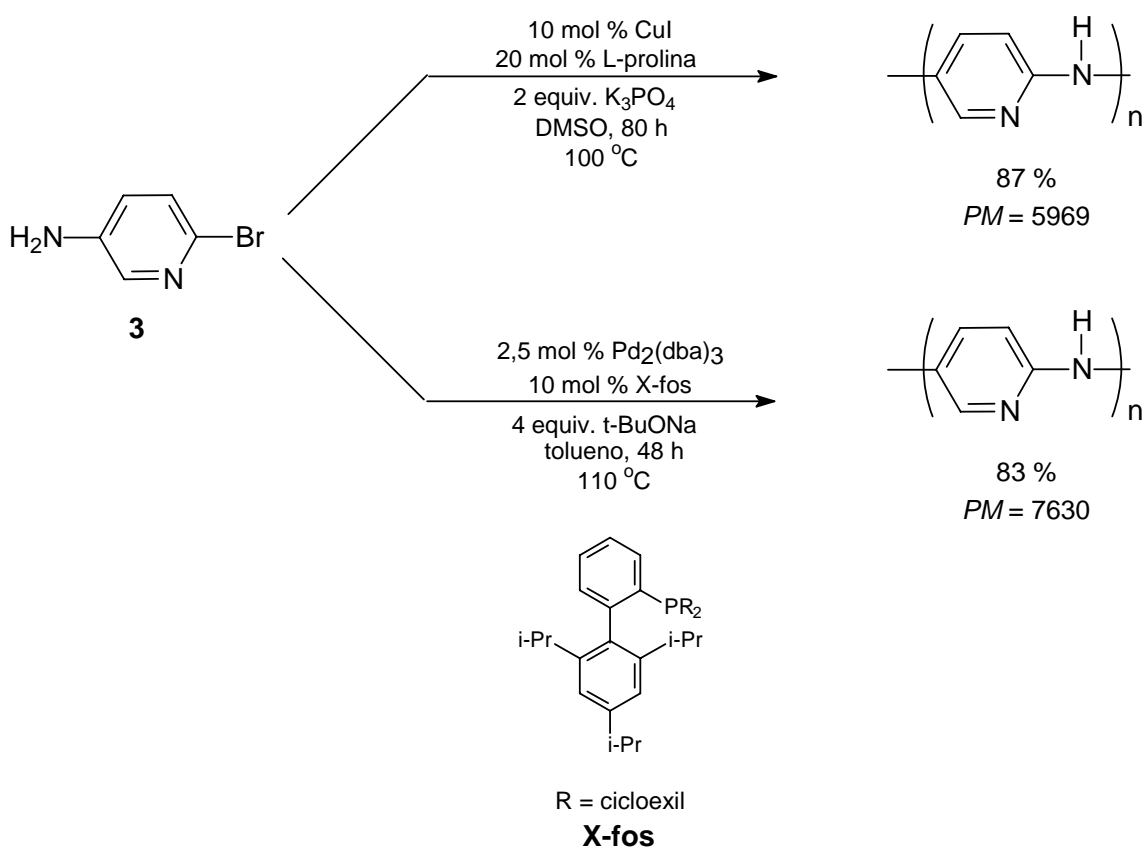


Figura 27: Metodologias sintéticas para preparo de PAPI a partir de **3**

4.3 Caracterização e Estudos das Propriedades das PAPI

4.3.1 Análises de RMN

As análises de RMN de ^1H foram realizadas em DMSO e ácido trifluoroacético deuterados (Para revisar aspectos teóricos sobre análises de RMN recomenda-se ler SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A comparação entre os espectros obtidos do monômero **3** e das PAPI em DMSO indica a formação da estrutura polimérica, sendo o sinal largo entre 6-9 ppm referente aos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos da cadeia do polímero, como demonstrado na Figura 28. O deslocamento desse sinal para maiores valores de ppm no espectro em ácido trifluoroacético é um forte indício de que em meio ácido ocorra a protonação dos átomos de nitrogênio da estrutura das PAPI, o que justifica a solubilidade destes materiais principalmente em solventes próticos. Conforme discutido anteriormente, a repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas carregadas positivamente em virtude da protonação dos centros básicos pode provocar a diminuição no grau de agregação do polímero e, conseqüentemente, aumentar a sua solubilidade.

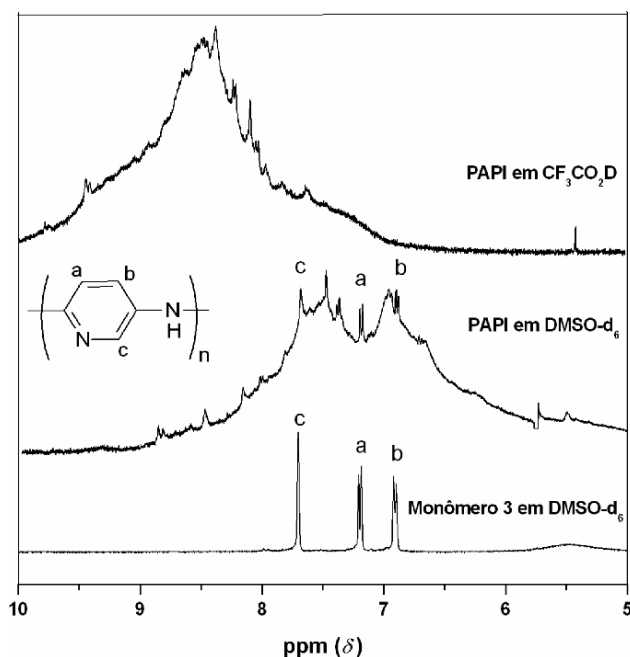


Figura 28: RMN de ^1H a 400 MHz da região aromática do monômero e de PAPI

Apesar da qualidade dos espectros de RMN de ^1H dos polímeros não ser a ideal em virtude, principalmente, das características inerentes do material, eles também sugerem a condensação da *L*-prolina ao monômero **3** com o uso de temperaturas mais elevadas. O espectro de ^1H de PAPI preparadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ não apresentou sinais além daqueles referentes às presenças de água e DMSO entre 5-1 ppm (região onde deveria aparecer a maioria dos sinais da *L*-prolina), conforme apresentado na Figura 29. No entanto, o mesmo perfil não é verificado no espectro de PAPI preparadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, sendo constatada a existência de alguns sinais na referida região (Figura 30, página 55). A qualidade do espectro impossibilita uma correlação detalhada com a estrutura da *L*-prolina, contudo, a presença de sinais próximos a determinadas regiões, como o observado em 4,6 ppm (provavelmente correspondente ao hidrogênio α da *L*-prolina), sugere a condensação do ligante ao monômero **3**.

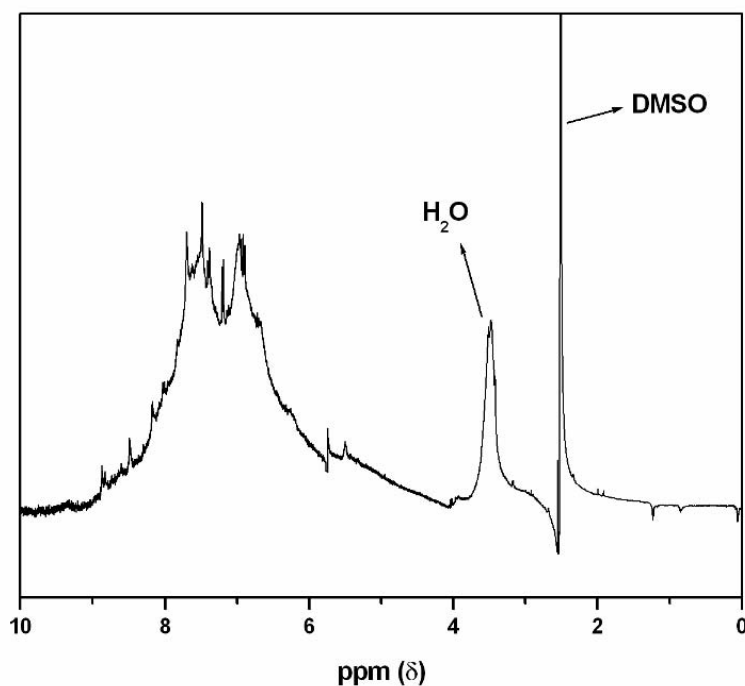


Figura 29: RMN de ^1H em DMSO-d_6 a 400 MHz de PAPI preparadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$

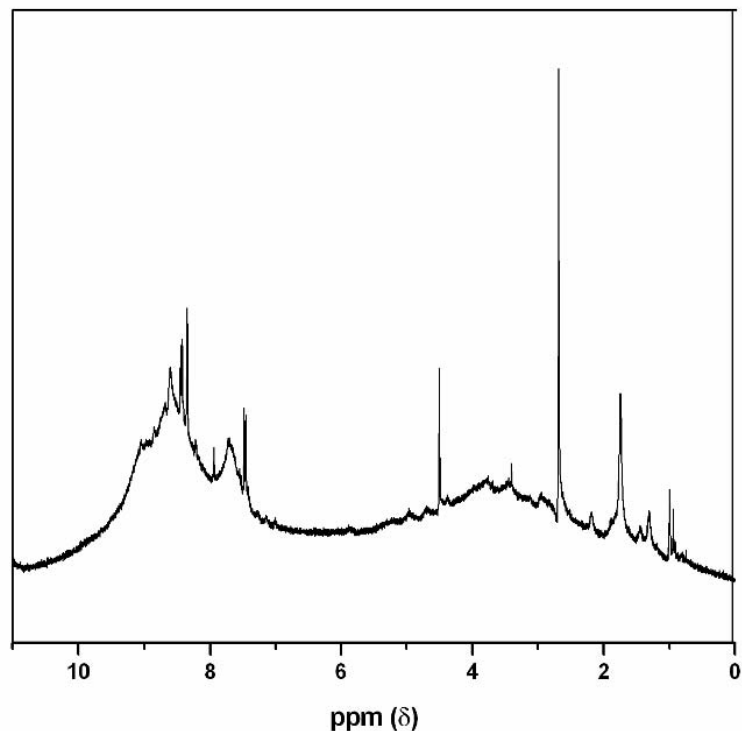


Figura 30: RMN de ^1H em $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ a 400 MHz de PAPI preparadas a 100 °C

O resultado da análise de RMN em estado sólido de ^{13}C do polímero sintetizado a 100 °C também indicou o acoplamento da *L*-prolina (Figura 31, página 56). O sinal largo entre 100-180 ppm corresponde aos átomos de carbono do anel piridínico (provavelmente, entre 170-180 ppm haja a contribuição no sinal do carbono da carboxila da estrutura da *L*-prolina), enquanto que o sinal entre 15-50, ao que tudo indica, é proveniente da estrutura do aminoácido acoplada às cadeias poliméricas. A maior intensidade do sinal da região de aromáticos evidencia que o número de condensações do ligante ao monômero **3** e à cadeia do polímero é consideravelmente menor que o de condensações entre as moléculas de bromoaminopiridina e seus oligômeros. Esta observação é coerente com o maior valor de tempo de escoamento verificado para as PAPI preparadas a 100 °C em relação às sintetizadas a 80 °C (Tabela 5, página 49). Os espectros completos de RMN de ^1H e ^{13}C do monômero **3** são apresentados nos APÊNDICES B e C, páginas 82 e 83, respectivamente.

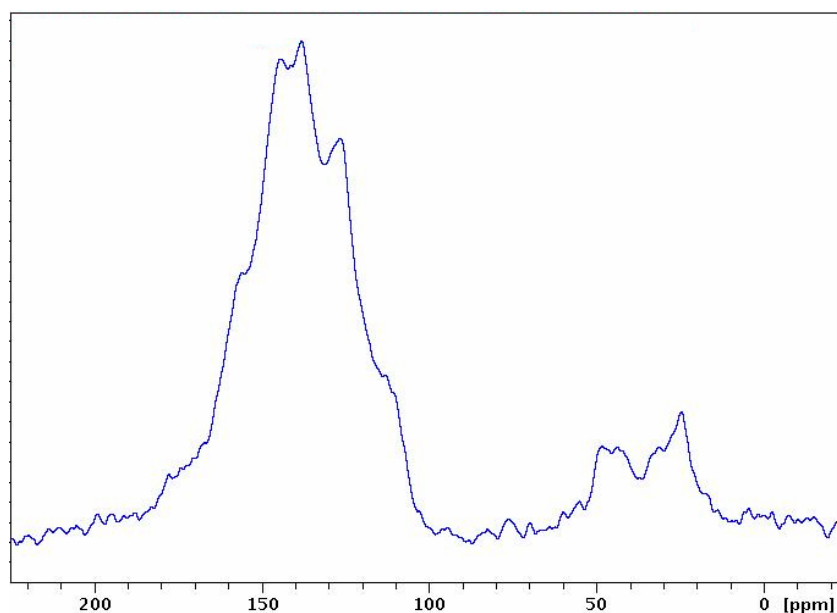


Figura 31: RMN de ^{13}C em estado sólido de PAPI preparadas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.3.2 Análises de infravermelho

A formação da estrutura polimérica também foi confirmada por espectroscopia de infravermelho (Figura 32, página 57). As bandas de estiramento e de deformação angular de N-H de aminas primárias podem ser observadas entre $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ e 1684 cm^{-1} , respectivamente, no espectro do monômero **3**; a proveniente da absorção em decorrência da deformação das ligações C-H do anel piridínico é verificada próxima a 800 cm^{-1} e as resultantes de estiramentos da ligação C-Br aparecem em números de onda menores que 700 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A estrutura fina das bandas de estiramento de N-H e de outras bandas do polímero são notavelmente mais largas quando comparadas àquelas presentes no monômero, o que é consistente com a formação do polímero. De acordo com o apresentado na Figura 32, o alargamento das bandas é proporcional ao grau de polimerização do material, indicando que a determinação de *GP* através da correlação com o teor de bromo para polímeros preparados até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ é satisfatória.

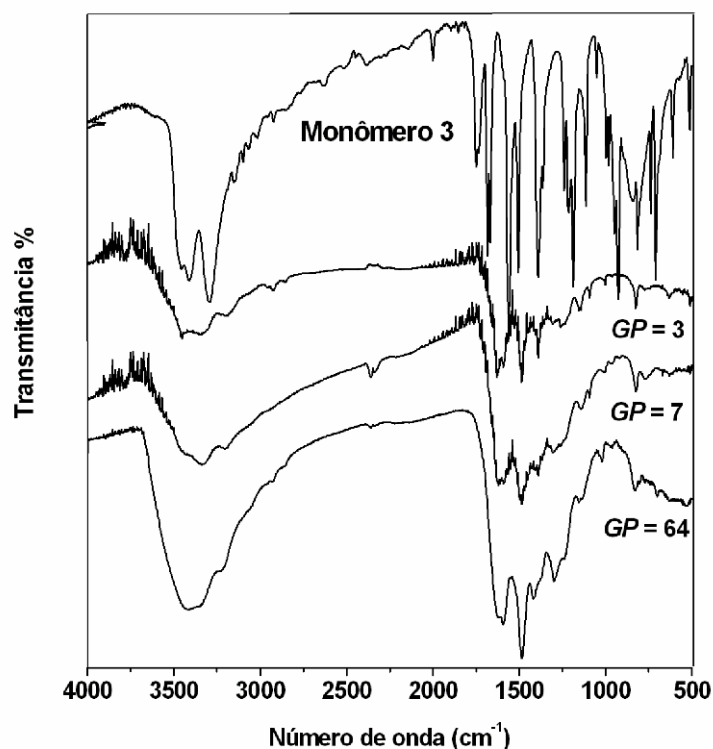


Figura 32: Espectros de infravermelho do monômero **3** e das PAPI

4.3.3 Análises de difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x obtidos para as PAPI são apresentados na Figura 33, página 58. Foi verificado que as PAPI com maiores *GP* possuem caráter predominantemente amorfo. O deslocamento do centro da banda larga nos difratogramas para ângulos menores à medida que o grau de polimerização aumenta (de 35° , $GP = 3$, para 25° , $GP = 64$) indica a existência de um maior espaço intermolecular entre as cadeias poliméricas mais longas, pois segundo a Lei de Bragg, a distância interplanar em um arranjo de átomos ou moléculas é inversamente proporcional ao valor do ângulo θ (SKOOG *et al.*, 2002). Apesar da provável formação de agregados, principalmente, em virtude de ligações de hidrogênio, possivelmente, o crescimento da estrutura rígida das PAPI durante a polimerização resulte em um maior afastamento das cadeias vizinhas que não fazem parte de um mesmo agregado. Assim como verificado nas análises por infravermelho, os resultados de difratometria de raios-x apresentaram uma boa correlação com os *GP* estimados a partir do teor de bromo.

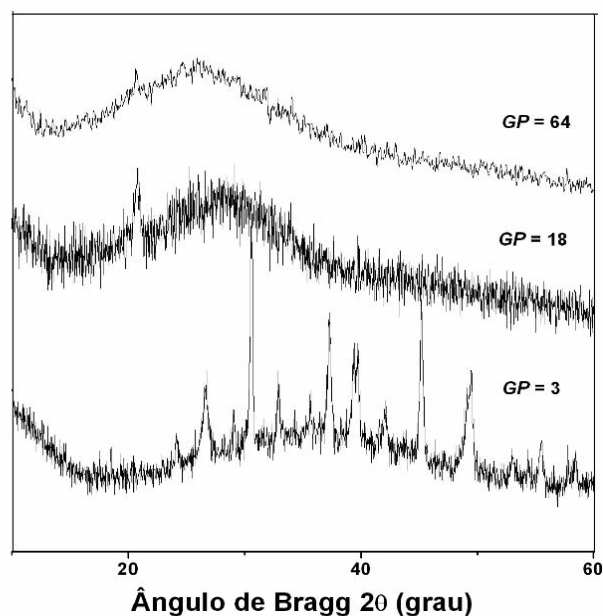


Figura 33: Difratogramas de raios-x de PAPI com diferentes *GP*

4.3.4 Análises de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS)

As análises de absorção na região do UV-VIS das PAPI também apresentaram concordância com os valores calculados de *GP* a partir dos resultados obtidos por fluorescência de raios-x. Foram verificados o aumento da intensidade do pico de absorção na região entre 380-400 nm e o deslocamento do sinal para maiores comprimentos de onda para os polímeros com valores mais elevados de graus de polimerização, o que sugere o crescimento da cadeia polimérica, conforme apresentado na Figura 34, página 59. Este resultado é próximo ao descrito por Park e colaboradores (1996) para poliaminopiridinas preparadas eletroquimicamente em acetonitrila (375 nm), sendo, provavelmente, o deslocamento batocrômico observado em razão das diferenças entre os solventes empregados nas análises e entre os *GP* dos materiais preparados. A absorção em aproximadamente 400 nm (transição $\pi-\pi^*$) permite fazer uma estimativa de *band gap* de aproximadamente 3,1 eV ao polímero, o que indica o caráter semicondutor do material em seu estado neutro.

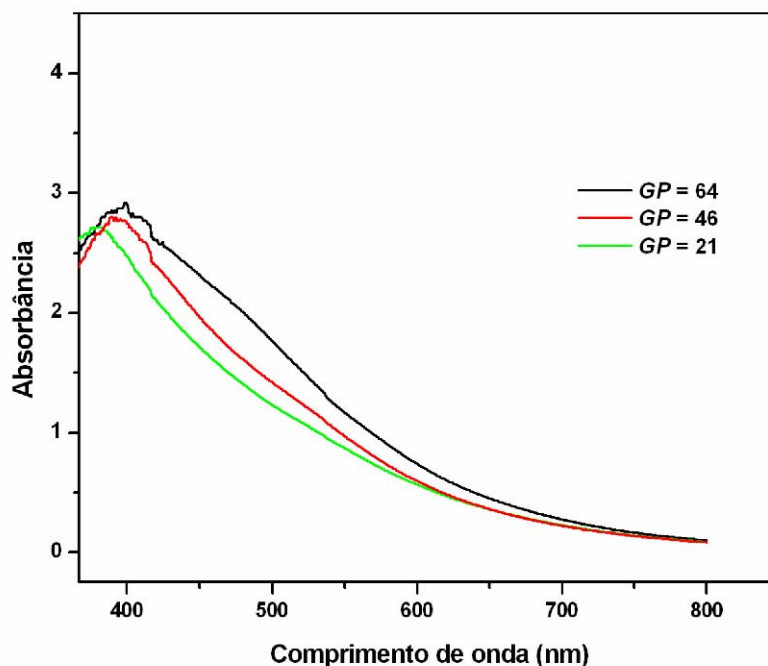


Figura 34: Espectros de absorção na região UV-VIS de PAPI com diferentes GP em ácido trifluoroacético

4.3.5 Estudo viscosimétrico das PAPI

A natureza polieletrólítica das PAPI em soluções próticas em função da formação de cargas positivas resultantes da protonação dos centros básicos da cadeia do polímero foi confirmada com a observação do coeficiente angular negativo do gráfico entre viscosidade reduzida (η_{Red}) *versus* concentração do polímero, para o par PAPI-ácido fórmico à temperatura de 30 °C (LIAO *et al.*, 1995), como apresentado na Figura 35 (página 60). A repulsão eletrostática entre as estruturas positivamente carregadas provoca um aumento no volume hidrodinâmico das cadeias e, conseqüentemente, a viscosidade específica do material aumenta (LUCAS *et al.*, 2001). Contudo, a forte tendência à agregação das cadeias das PAPI faz com que o aumento na viscosidade específica seja proporcionalmente menor que o aumento verificado na concentração do polímero em solução, o que justifica o perfil apresentado pelo gráfico.

A adição de formiato de sódio às soluções das PAPI na tentativa de diminuir o caráter polieletrólítico do polímero não foi capaz de inverter a tendência observada em relação ao gráfico da Figura 35 para o par PAPI-HCOOH. Contudo, os menores valores de viscosidade calculados indicam uma possível diminuição no grau de agregação do polímero. Análises posteriores de infravermelho das PAPI empregadas nos estudos viscosimétricos mostraram que a dissolução do polímero em ácido fórmico concentrado não leva à quebra das cadeias poliméricas, o que fortalece a hipótese da diminuição do caráter polieletrólítico do polímero em meio tamponado (APÊNDICE D, página 84).

Em estudos similares realizados com soluções de polipiridinas, a adição de formiato possibilitou uma total inversão no gráfico viscosidade reduzida *versus* concentração (YAMAMOTO *et al.*, 2000), o que indica uma maior propensão das cadeias de PAPI à agregação.

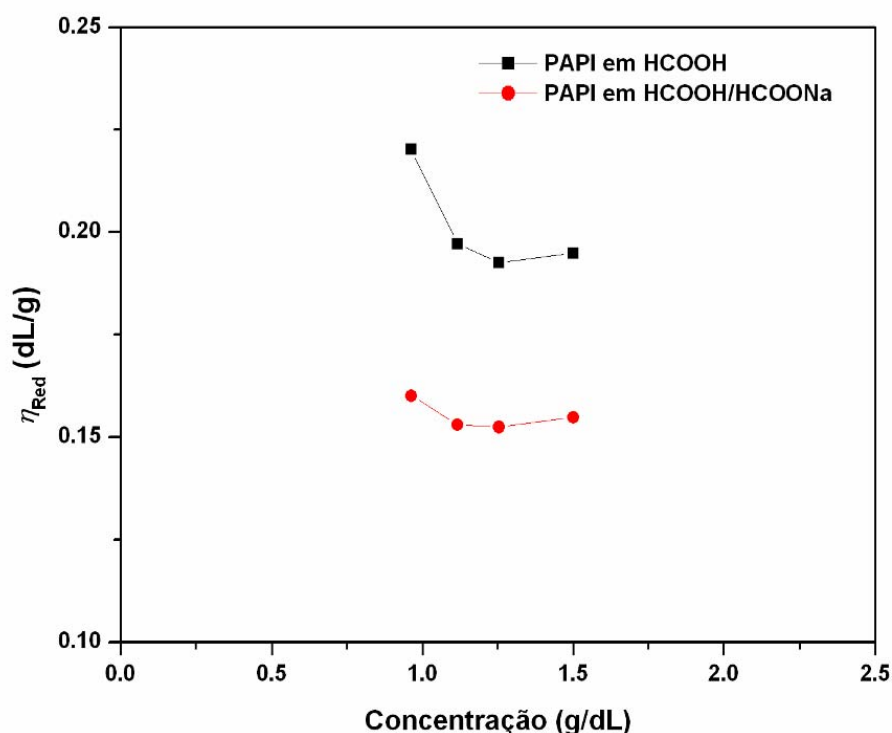


Figura 35: Estudo viscosimétrico das PAPI ($GP = 64$) a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.3.6 Análises térmicas

As análises termogravimétricas (TGA) e térmicas diferenciais (DTA) das PAPI indicaram perda de água em temperaturas entre 65-70 °C (Para revisão de aspectos teóricos e experimentais sobre análises térmicas ler LUCAS *et al.*, 2001). A resistência térmica à degradação apresentada pelo polímero mostrou-se diretamente relacionada ao grau de polimerização do material. Para PAPI com *GP* igual a 7 uma degradação apreciável começou a ser verificada à temperatura de aproximadamente 120 °C, como mostrado na Figura 36, ao passo que materiais com *GP* igual a 64 começaram a se decompor em temperaturas a partir de 170 °C, conforme Figura 37 (página 62). Assim como observado nas análises de infravermelho, difração de raios-x e absorção no UV-VIS, os resultados das análises térmicas também são concordantes com os valores estimados de *GP* a partir da correlação com o teor de bromo das PAPI sintetizadas com o uso de temperaturas até 100 °C.

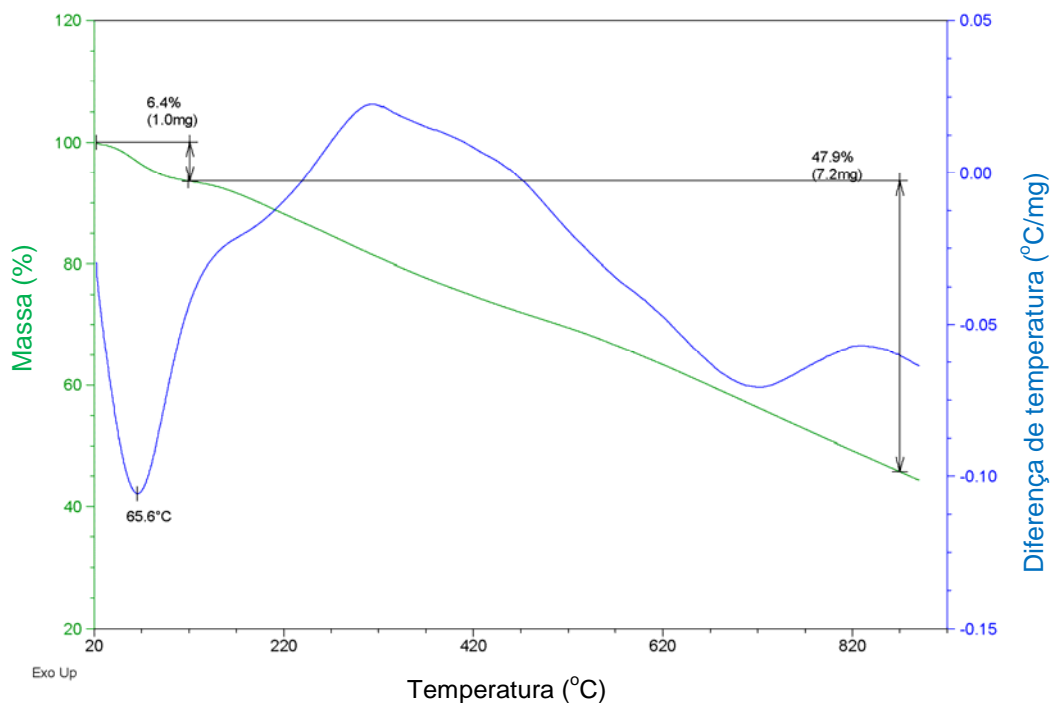


Figura 36: TGA (verde) e DTA (azul) de PAPI com $GP = 7$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2

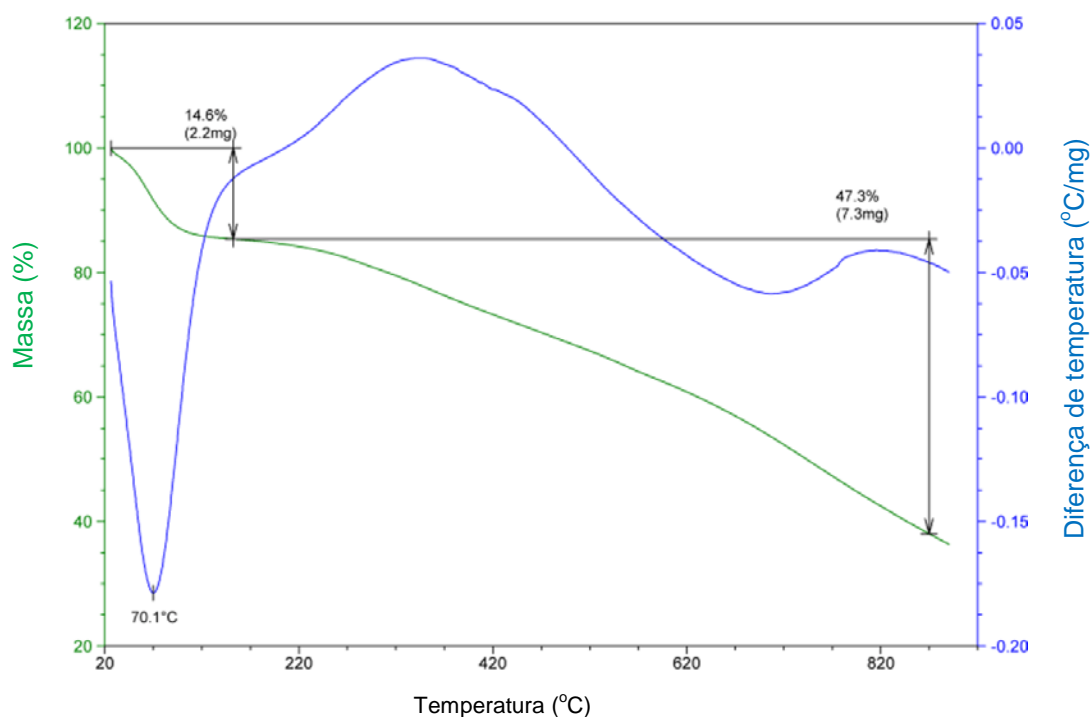


Figura 37: TGA (verde) e DTA (azul) de PAPI com $GP = 64$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2

4.3.7 Estudo das propriedades eletroquímicas das PAPI

Análises voltamétricas dos filmes das PAPI indicaram um pico de redução eletroquímica irreversível próximo a $-0,8\text{ V}$, como demonstrado na Figura 38 (REIS, 2006), página 63. No entanto, a redução do polímero pode ser quimicamente reversível através da utilização de metais (KAN *et al.*, 2002). A redução eletroquímica irreversível do material provocou a diminuição das intensidades dos picos nos voltamogramas após varreduras sucessivas de um mesmo filme. Tal fenômeno ocorre em decorrência da queda na concentração de espécies passíveis de oxirredução na superfície do filme.

As PAPI em seu estado neutro apresentaram características praticamente isolantes nas análises de condutividade elétrica empregando a técnica de sonda de quatro pontas, sendo obtidos valores menores que 10^{-9} S cm^{-1} (GIROTTTO e SANTOS, 2002). Contudo, após a dopagem do polímero

($GP = 64$) utilizando uma solução 5% de iodo em acetona/HCl 95:5 foram obtidos materiais com condutividade de até $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. O valor de condutividade apresentado pelo polímero dopado não é tão elevado quanto alguns já descritos na literatura para outros polímeros condutores (SHIRAKAWA, 1995), no entanto, o aumento de cinco ordens de grandeza na condutividade após a etapa de dopagem é um bom indício do potencial destes materiais para dispositivos elétricos.

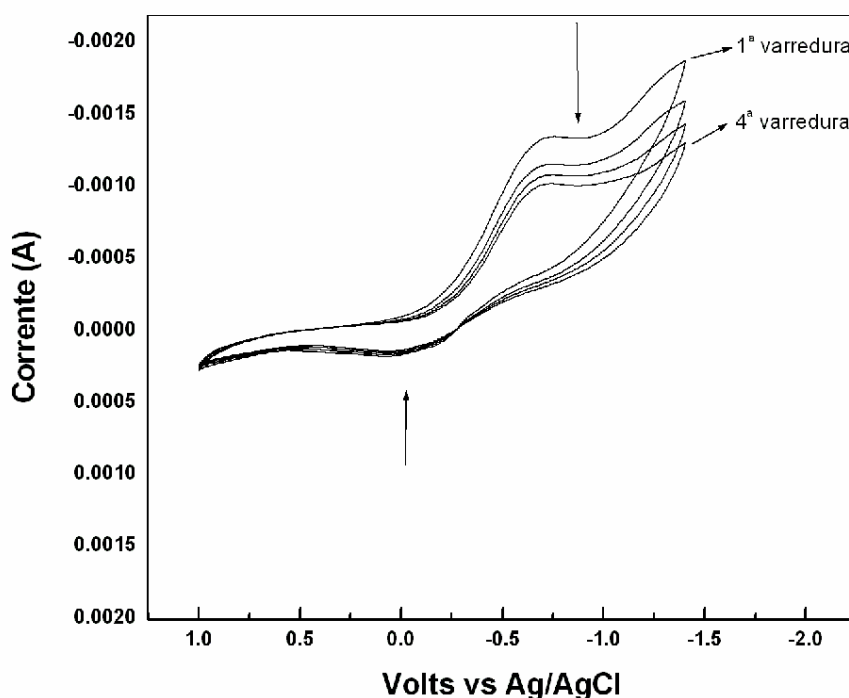


Figura 38: Voltamograma cíclico de filme de PAPI em acetonitrila contendo 0,1 M de TEABF_4

A comparação entre os espectros de infravermelho de PAPI neutras e após o processo de dopagem (Figura 39, página 64) indicou que este polímero sofre o mesmo tipo de dopagem ácido-base da polianilina. O perfil apresentado no espectro de PAPI dopadas é semelhante ao verificado em polianilinas protonadas (PING *et al.*, 1996). O aumento de condutividade após a dopagem sugere o surgimento de estruturas quinônicas na cadeia polimérica a partir da oxidação das PAPI pelo iodo. Como discutido anteriormente, quanto maior a contribuição da estrutura quinônica na cadeia do polímero, menor é o *band gap* do material (BRÉDAS, 1985).

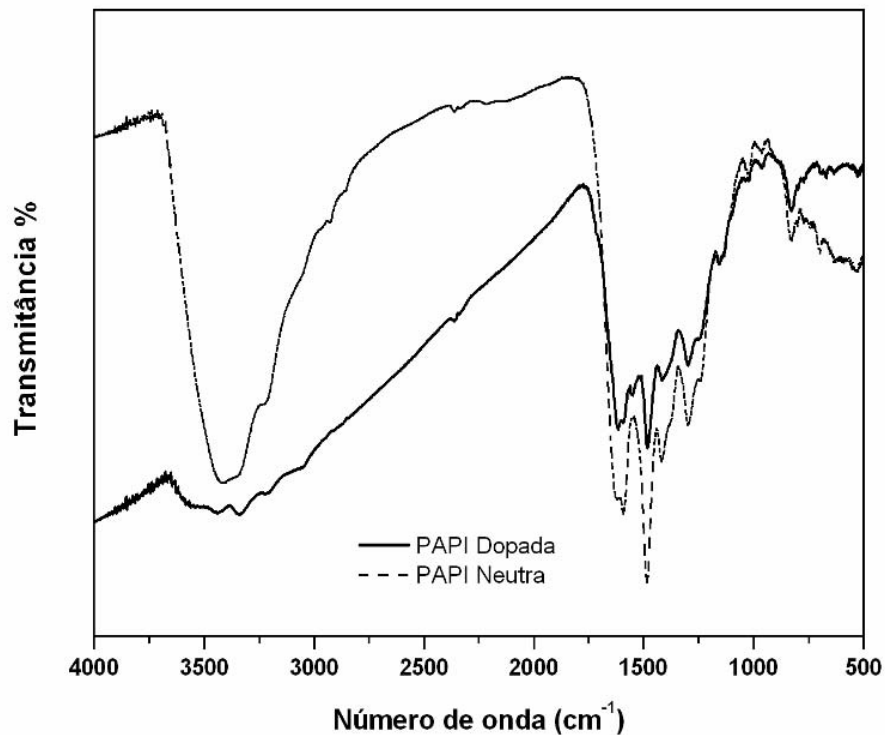


Figura 39: Espectros de infravermelho da PAPI ($GP = 64$) após dopagem ácida

PAPI oxidadas ($GP = 64$) empregando solução de iodo 5% em acetona (sem HCl) apresentaram uma condutividade de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Apesar da ausência do ácido prótico, os espectros de infravermelho destes materiais apresentaram um perfil semelhante ao das PAPI dopadas com iodo/HCl (Figura 40, página 65). Uma justificativa para este fenômeno é a possível dopagem das PAPI pelos íons cobre ainda presentes no polímero.

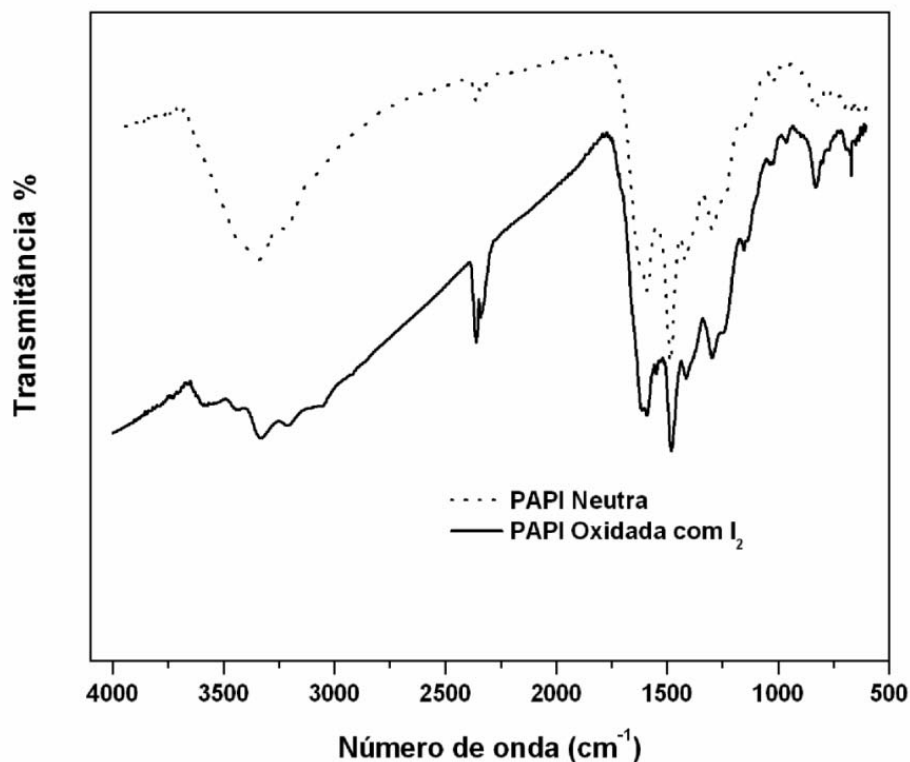


Figura 40: Espectros de infravermelho de PAPI ($GP = 64$) após oxidação

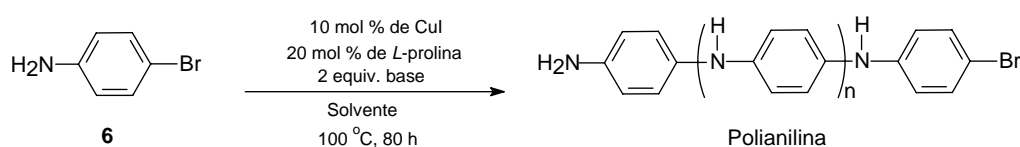
4.4 Tentativa de Síntese de Polianilina Empregando o Sistema Catalítico Cu/L-prolina

Na tentativa de avaliar a eficiência do sistema catalítico Cu/L-prolina na síntese de outros polímeros condutores baseados em cicloaromáticos haloaminados, foi realizado um estudo a fim de se obter polianilina a partir da reação de policondensação da 4-bromoanilina (**6**), sendo os resultados apresentados na Tabela 7, página 66. Assim como no caso das PAPI, as estimativas dos valores PM das polianilinas foram feitas através da correlação com o teor de bromo e foi empregada a mesma equação apresentada na página 46. Contudo, para determinação do grau de polimerização foi utilizada a seguinte equação:

$$PM = 91 \times GP + 81$$

Constatou-se que a 4-bromoanilina possui uma baixa reatividade frente às condições de síntese utilizadas, sendo obtidos materiais com baixo grau de polimerização (testes 1 e 3, conforme Tabela 7). O uso de diferentes tipos de bases inorgânicas e a alteração do solvente no meio de reação não propiciaram melhoras significativas nos resultados obtidos.

Tabela 7. Reações de policondensação de **6** empregando CuI/L-prolina



Teste	Solvente	Base	GP/PM ^a	Rendimento
1	DMSO	K ₂ CO ₃	6/627	58
2	DMSO	Cs ₂ CO ₃	-	0 ^b
3	DMSO	Li ₂ CO ₃	4/445	62
4	DMSO	K ₃ PO ₄	-	0 ^b
5	DMF	Li ₂ CO ₃	-	0 ^b

^a Calculados a partir da correlação com o teor de Br. ^b O sólido residual da evaporação do solvente apresentou grande solubilidade nas soluções utilizadas no procedimento padrão de lavagem e com isso não se obteve material para análise de teor de bromo.

Assim como para os monômeros **3** e **4**, foram calculadas as cargas atômicas parciais do monômero **6** a partir de teoria de densidade funcional. Utilizando o método NPA, foi encontrado um valor de carga parcial de - 0,160 para o átomo de carbono ligado ao bromo, o que vai ao encontro da pouca reatividade observada para o composto **6**, conforme anteriormente discutido.

A concordância entre os resultados obtidos experimentalmente em relação às reatividades dos monômeros **3**, **4** e **6** e os cálculos teóricos de cargas atômicas parciais, em especial da ligação C-Br, indicam o uso de DFT

como uma ferramenta útil para avaliar a reatividade de possíveis monômeros para reações de policondensação empregando tanto sistemas catalíticos de cobre quanto de paládio. Neste contexto, as cargas atômicas parciais dos compostos 5-amino-2-bromopirimidina (**7**), 2-amino-5-bromopirimidina (**8**) e 2-amino-5-bromopirazina (**9**) foram calculadas a partir do método NPA e os resultados são apresentados na Figura 41. De acordo com os cálculos, os compostos **7** e **9** devem apresentar boas reatividades à policondensação em razão das cargas parciais positivas nos seus respectivos átomos de carbono ligados ao bromo. Com isso, é promissor o uso de sistemas catalíticos cobre/ligante semelhantes ao aqui estudado para preparação de classes de polímeros nitrogenados como poliaminopirimidinas e poliaminopirazinas. Além do método NPA, as cargas atômicas parciais dos compostos **6-9** também foram calculadas utilizando os métodos AIM e ChelpG (APÊNDICE E, página 85).

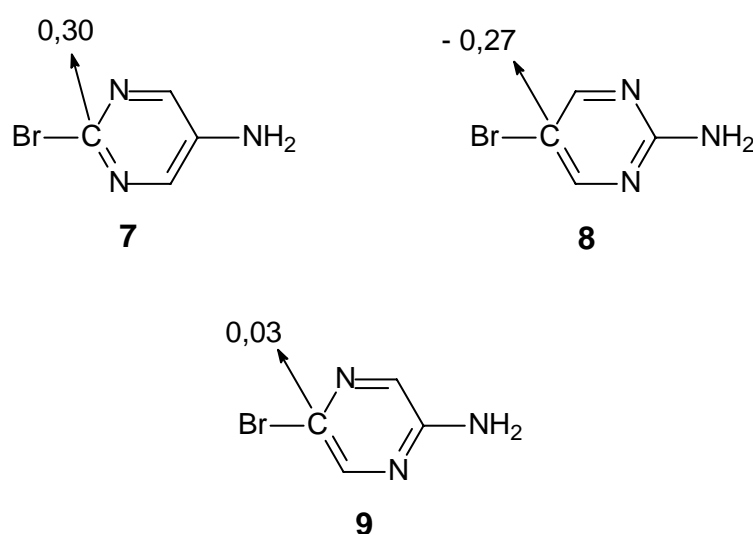


Figura 41: Cargas atômicas parciais dos compostos **7-9** calculadas por NPA

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O emprego do sistema catalítico CuI/L-prolina mostrou-se eficiente no preparo de poliaminopiridinas, sendo a formação do polímero confirmada através de análises de RMN de ^1H e ^{13}C e infravermelho.

A determinação dos pesos moleculares a partir da correlação com os teores de bromo das PAPI preparadas com temperaturas de até 100 °C apresentou concordância com os resultados fornecidos por análises de difratometria de raios-x, análises térmicas e espectroscopias de infravermelho e UV-VIS. Contudo, em razão da condensação do próprio ligante à estrutura do monômero e/ou do polímero, os valores de *PM* calculados através da análise de grupo terminal são superestimados. Temperaturas de reação maiores que 100 °C inviabilizam o uso do sistema catalítico CuI/L-prolina, já que conduzem preferencialmente à condensação do ligante. Provavelmente, para temperaturas mais elevadas, o uso de N-N-dimetilglicina como ligante seja mais eficaz em virtude da menor habilidade nucleofílica deste aminoácido.

Testes de solubilidade e estudos viscosimétricos indicaram a existência de um alto grau de agregação entre as cadeias das poliaminopiridinas, sendo a formação de ligações de hidrogênio intercadeias responsável por grande parte da tendência à formação de agregados. O caráter de polietrólito apresentado pelo polímero em meio ácido e as análises de RMN de ^1H em ácido trifluoracético deuterado comprovam a protonação dos centros básicos da cadeia polimérica e justificam a solubilidade das PAPI exclusivamente em solventes próticos. Além dos aspectos relacionados aos graus de agregação e polimerização, a formação de ligações cruzadas na estrutura do polímero pode influenciar na solubilidade das poliaminopiridinas. Desta forma, a relação entre o uso do sistema CuI/L-prolina e a formação deste tipo de ligação deve ser melhor avaliada.

A dopagem ácida das PAPI em meio oxidante provocou um aumento considerável na condutividade apresentada pelo material, que em seu estado neutro possui caráter praticamente isolante. Foi observado um incremento na condutividade dos polímeros a partir da simples oxidação com iodo, o que pode

ser resultado de uma possível dopagem das PAPI por íons cobre. Os resultados obtidos indicam que as poliaminopidinas podem ser dopadas pelos mesmos processos empregados em polianilinas.

Cálculos de DFT foram ferramentas eficazes para justificar a reatividade dos monômeros estudados. Eles mostraram que a carga atômica parcial do carbono ligado ao halogênio tem um papel fundamental na eficiência das reações de condensação. O uso deste tipo de cálculo para avaliar a reatividade de possíveis monômeros para síntese de novos materiais deve auxiliar na escolha de sistemas mais suscetíveis às reações de policondensação catalisadas por metais como cobre e paládio.

As modernas reações de Ullmann-Goldberg surgem como mais uma alternativa para preparação de polímeros condutores nitrogenados, mostrando resultados satisfatórios para reações de condensação em condições relativamente brandas. A utilização de sistemas catalíticos simples como o Cu/L-prolina e várias outras combinações possíveis de cobre/ligante fundamentam o uso do termo “revolução” ao descrever o efeito da descoberta do uso de ligantes na área de reações de condensação catalisadas por cobre.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Geral

Os solventes de grau técnico utilizados nas reações e separações foram previamente tratados. Um evaporador rotativo FISATOM operando à pressão reduzida foi empregado nas etapas onde foram necessárias evaporação e/ou concentração de solventes.

As análises de infravermelho e de fluorescência de raios-x por energia dispersiva foram realizadas em espectrômetros SHIMADZU, modelos FTIR 8300 (LCQUI-UENF) e EDX 700 (LECIV-UENF), respectivamente. Pastilhas de KBr foram utilizadas nas análises de infravermelho. Os difratogramas de raios-x dos polímeros foram obtidos a partir de um difratômetro SEIFERT modelo URD-65 (LCFIS-UENF) com radiação Co-K α . As análises térmicas foram realizadas em um instrumento 2960 SDT V3.OF (LAMAV-UENF) de 20 a 900°C a uma taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. Nas análises de absorção no UV-VIS foi empregado um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo 1601 PC (LCQUI-UENF).

Os espectros de RMN em estado líquido de ¹H e ¹³C às respectivas frequências de 400MHz e 100MHz foram registrados em um espectrômetro JEOL modelo ECLIPSE+ 400 (LCQUI-UENF). Para a análise de RMN de ¹³C em estado sólido foi empregado um espectrômetro Bruker Avance II (IQ-UNICAMP).

Nas análises de condutividade foram empregadas uma sonda CASCADE, modelo C4S-54/50, uma fonte de alimentação de tensão MINIPA, modelo MPC- 303 DI, e dois multímetro MINIPA, modelos MDM-8146 e ET-2600, sendo montado o sistema de sonda quatro pontas apresentado na Figura 42, página 74.

O Cul utilizado foi previamente lavado com THF anidro utilizando extrator Soxhlet.

6.2 Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais relatados a seguir referem-se aos melhores resultados obtidos.

6.2.1 Teste de solubilidade

A solubilidade das PAPI preparadas foi avaliada a partir do método descrito por Li e colaboradores (2000): Uma quantidade determinada de polímero (5 mg) foi dispersa em um frasco contendo um volume fixo de solvente ou solução de LiCl 0,1 M (0,5 mL). A mistura foi agitada por 24 h à temperatura ambiente e, em seguida, a solubilidade foi avaliada para cada solvente do estudo.

6.2.2 Procedimento padrão para síntese das PAPI

A um balão de 50 mL contendo o monômero **3** ou **4** (500 mg, 3 mmol), CuI (55 mg, 0,3 mmol), *L*-prolina (67 mg, 0,6 mmol) e uma base inorgânica (2 equivalentes), equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se DMSO (25 mL). A solução foi mantida sobre aquecimento por 80 h. Em seguida, foi conectado ao balão um sistema de destilação e o solvente foi retirado através de uma destilação à baixa pressão (cerca de 1 mmHg) a 60 °C. Obteve-se um sólido marrom escuro no fundo do recipiente. Durante filtração em funil analítico, o sólido foi lavado com água destilada, solução aquosa de EDTA dissódico (pH=4), novamente água destilada e seco utilizando sistema de vácuo. O sólido foi armazenado em estufa a 50 °C por cerca de 24 horas e, após atingir o equilíbrio térmico com o ambiente em um dessecador, foi pesado em uma balança analítica.

6.2.3 Procedimento padrão para síntese de Polianilinas

Na tentativa de síntese de polianilinas empregando o sistema Cu/L-prolina foi adotado o mesmo procedimento padrão descrito acima para as PAPI, porém, foi utilizado como monômero o composto **6**.

6.2.4 Determinação do teor de bromo a partir de fluorescência de raios-x

As curvas de calibração foram construídas a partir de misturas de polianilina/KBr com diferentes porcentagem de bromo. A polianilina foi preparada por polimerização química empregando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, conforme descrito por Bastos (2008). Cinco misturas de polianilina/KBr com 1,6%; 2,5%; 5,3%; 8,3% e 14% de bromo foram preparadas gravimetricamente. As misturas foram homogeneizadas com o auxílio de almofariz e pistilo de porcelana. Em seguida, cada mistura foi analisada em um espectrômetro de fluorescência de raios-x. As curvas de calibração de bromo foram obtidas a partir do gráfico plotado entre o teor de bromo das misturas polianilina/KBr versus as respectivas intensidades da banda $K\alpha$ do Br. Após a construção das curvas de calibração, os polímeros sintetizados foram analisados e os teores de bromo determinados empregando as equações das curvas de calibração.

6.2.5 Determinação do teor de cobre a partir de fluorescência de raios-x

Os teores de cobre dos polímeros foram estimados a partir da relação entre os resultados semiquantitativos fornecidos pelo espectrômetro para os dois elementos (Cu e Br) e o valor do teor de bromo determinado através das curva de calibração de polianilina/KBr.

6.2.6 Análises de viscosidade

Quatro soluções de PAPI em ácido fórmico com concentrações de 0,963; 1,116; 1,254 e 1,500 g dL⁻¹ foram preparadas e seus respectivos tempos de escoamento determinados por um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde (LCQUI-UENF). Foram realizadas cinco medidas de TE por concentração e levou-se em consideração a média dos valores obtidos. Após o término das medidas em ácido fórmico, foi adicionado uma massa de formiato de sódio às soluções dos polímeros a fim de se obter uma concentração de aproximadamente 0,1 M de HCOONa. Em seguida, o tempo de escoamento das soluções tamponadas foi determinado conforme descrito acima. Durante as análises o viscosímetro ficou submerso em um banho termostatizado à temperatura de 30 ± 1 °C.

A viscosidade reduzida (η_{Red}) de cada solução foi calculada a partir da razão entre sua viscosidade específica (η_{sp}) e a concentração da solução. A viscosidade específica foi determinada utilizando a seguinte equação (LUCAS *et al.*, 2001):

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0 ,$$

sendo t o tempo de escoamento da solução do polímero e t_0 o tempo de escoamento do solvente puro. Neste caso, t_0 foi considerado o tempo de escoamento do ácido fórmico para o sistema PAPI/ácido fórmico e o tempo de escoamento para uma solução 0,1 M de formiato de sódio em ácido fórmico para o sistema PAPI/HCOOH/HCOONa.

Nas determinações dos tempos de escoamento para as PAPI sintetizadas a diferentes temperaturas (resultados apresentados na Tabela 7), foram preparadas três soluções do polímero em ácido fórmico com concentração de aproximadamente 0,5 g dL⁻¹, uma para cada temperatura de estudo. O tempo de escoamento foi determinado conforme o procedimento descrito acima.

6.2.7 Medidas de condutividade da PAPI dopada

Adotou-se o seguinte procedimento de dopagem para o polímero: A um balão de 100 mL contendo a PAPI (200 mg), equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se uma solução 5% de iodo em acetona/HCl 9:1 (60 mL). A solução foi mantida sobre agitação magnética à temperatura ambiente por 48 horas. Em seguida, filtrou-se a solução utilizando um funil analítico e o sólido obtido foi seco sob baixa pressão (aproximadamente 1 mmHg) e pesado. Finalmente, o material foi prensado em um sistema utilizando 8 toneladas por 10 minutos, sendo obtida uma pastilha que teve sua espessura determinada através do uso de um paquímetro.

A condutividade do polímero dopado foi calculada a partir do método de sonda quatro pontas (ou de quatro terminais) montando-se um circuito como o mostrado na Figura 42. A pastilha do polímero dopado foi colocada sob as quatro pontas da sonda e tensões entre 0,5 V e 4,5 V foram aplicadas. As correntes e as tensões medidas no circuito foram anotadas e estes valores, mais a medida da espessura da pastilha, foram plotados em uma planilha do programa computacional Microsoft Excel formatada conforme o trabalho de Giroto e Santos (2002).

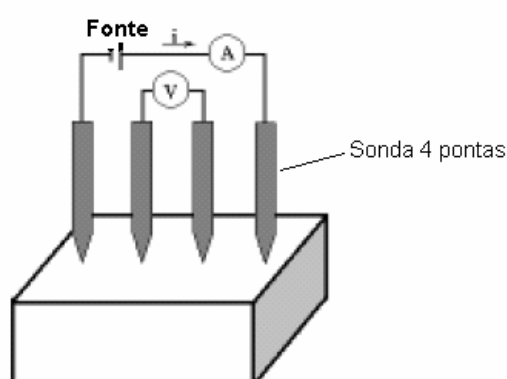


Figura 42: Circuito elétrico baseado no método da sonda de quatro pontas para medir condutividade de sólidos (GIROTO e SANTOS, 2002)

6.2.8 Oxidação das PAPI com iodo

Adotou-se o mesmo procedimento descrito no primeiro parágrafo da seção acima, 6.2.7, porém, foi empregada uma solução 5 % de iodo em acetona.

6.2.9 Cálculos de cargas atômicas parciais

Os cálculos de cargas atômicas parciais foram realizados empregando teoria de densidade funcional (DFT) a partir do programa computacional Gaussian 03 versão D.01. A aproximação para o funcional de troca e correlação escolhido para este trabalho foi o PBE1PBE, que é um funcional do tipo híbrido. Três métodos de cálculo foram empregados nas determinações das cargas parciais: o AIM (Atoms-in-Molecules), o CHelpG (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method), e o NPA (Natural Population Analysis).

7. REFERÊNCIAS

- ABDURAHMAN, A.; SHUKLA, A.; DOLG, M. *Ab Initio Many-Body Calculations on Infinite Carbon and Boron-Nitrogen Chains*. **Phys. Rev. B**, 65, 115106, 2002.
- BASTOS, N. M. S. Síntese e Caracterização de Propriedades Químicas e Físicas de Poli(o-alcoxi)anilinas. Dissertação (Mestrado), Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ, 2008.
- BELETSKAYA, I. P.; CHEPRAKOV, A. V. *Copper in Cross-Coupling Reactions The Post-Ullmann Chemistry*. **Coord. Chem. Rev.**, 248, 2337-2364, 2004.
- BRÉDAS, J. L. *Relationship Between Band gap and Bond Length Alternation in Organic Conjugated Polymers*. **J. Chem. Phys.**, 82, 3808-3811, 1985.
- BRÉDAS, J. L.; HEEGER, A.J.; WUDL, F. *Towards organic polymers with very small intrinsic band gaps. I. Electronic structure of polyisothianaphthene and derivatives*. **J. Chem. Phys.**, 85, 4673-4678, 1986.
- BRÉDAS, J. L.; STREET, G.B.; THÉMANS, B.; ANDRÉ, J. M. *Organic Polymers Based on Aromatic Rings (Polyparaphenylene, Polypyrrole, Polythiophene): Evolution of the Electronic Properties as a Function of the Torsion Angle Between Adjacent Rings*. **J. Chem. Phys.**, 83, 1323-1329, 1985.
- BUNNETT, J. F.; ZAHLER, R. E. *Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions*. **Chem. Rev.**, 49, 273-412, 1951.
- EVANO, G.; BLANCHARD, N.; TOUMI, M. *Copper-Mediated Coupling Reactions and Their Applications in Natural Products and Designed Biomolecules Synthesis*. **Chem. Rev.**, 108, 3054-3131, 2008.
- GIACOMINI, M. T. *Preparação, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Filmes de Poliofeno Contendo Eletrocatalisadores Dispersos*. Tese (Doutorado), São Carlos – SP, Universidade de São Paulo – USP, 2001.
- GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. *Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: como Efetuá-las Corretamente*. **Quím. Nova**, 25, 639, 2002.
- GOODBRAND, H. B.; HU, N. X. *Ligand-Accelerated Catalysis of the Ullmann Condensation: Application to Hole Conducting Triarylaminines*. **J. Org. Chem.** 64, 670-674, 1999.
- GOTO, H.; IINO, K.; AKAGI, K.; SHIRAKAWA, H. *Syntheses and ESR Characterizations of Conjugated Polymers with Nitrogen Atoms*. **Synth. Met.**, 85, 1683-1684, 1997.
- HARTWIG, J. F. *Carbon-Heteroatom Bond-Forming Reductive Eliminations of Amines, Ethers, and Sulfides*. **Acc. Chem. Res.**, 31, 852-860, 1998.
- HASSAN, J.; SEVIGNON, M.; GOZZI, C.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M. *Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction*. **Chem. Rev.**, 102, 1359-1469, 2002.

- HAYAT, U.; BARTLETT, P. N.; DODD, G. H. *Electrochemical Synthesis of Poly (2-aminopyridine)*. **Polym. Commun.**, 27, 362-363, 1986.
- HESS, B. A.; SCHAAD, L. J. *Hueckel Molecular Orbital .pi. Resonance Energies. Benzenoid Hydrocarbons*. **J. Am. Chem. Soc.**, 93, 2413-2416, 1971.
- KAN, J-Q; LI, X.; KONG, Y.; LI, Y. *Electrocatalysis of Uric Acid with Poly-2-aminopyridine-modified Electrode*. **B. Electrochem.**, 17, 421-424, 2001.
- KAN, J-Q.; LI, X.; LI, Y.F. *Synthesis and Properties of Poly-2-aminopyridine*. **Acta Phys-Chim. Sin.**, 18, 106-111, 2002.
- KIYOMORI, A.; MARCOUX, J. F.; BUCHWALD, S. L. *An Efficient Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Halides with Imidazoles*. **Tetrahedron Lett.**, 40, 2657-2660, 1999.
- KLAPARS, A.; ANTILLA, J. C.; HUANG, X.; BUCHWALD, S. L. *A General and Efficient Copper Catalyst for the Amidation of Aryl Halides and the N-Arylation of Nitrogen Heterocycles*. **J. Am. Chem. Soc.**, 123, 7727-7729, 2001.
- KOKETSU, J.; KATO, K.; ANDO, F.; FUJIMIRA, Y. *Electrochemical Polymerization of 3-aminopyridine and Some Characteristics*. **Synth. Met.**, 60, 45-49, 1993.
- KOLLA, H. S.; P. SURWADE, S. P.; ZHANG, X.; MACDIARMID, A. G.; MANOHAR, S. K. *Absolute Molecular Weight of Polyaniline*. **J. Am. Chem. Soc.**, 127, 16770-16771, 2005.
- KRAFT, A. *Conducting Polymers*. Florida, E.U.A, CRC Press, 1997.
- KUNZ, K.; SCHOLZ, U.; GANZER, D. *Renaissance of Ullmann and Goldberg Reactions – Progress in Copper Catalyzed C-N-, C-O- and C-S-Coupling*. **Synlett.**, 15, 2428-2439, 2003.
- KUWABARA, J.; MORI, H.; TERATANI, T.; AKITA, M.; KANBARA, T. *Regioregulated Syntheses of Poly(aminopyridine)s by Pd-catalyzed Amination Reaction*. **Macromol. Rapid Commun.**, 30, 997-1001, 2009.
- KWONG, F. Y.; KLABARS, A.; BUCHWALD S. L. *Copper-Catalyzed Coupling of Alkylamines and Aryl Iodides: An Efficient System Even in an Air Atmosphere*. **Org. Lett.**, 4, 581-584, 2002.
- LEE, Y-S.; KERTESZ, M. *The Effect of Heteroatomic Substitutions on the Band gap of Polyacetylene and Polyparaphenylene Derivatives*. **J. Chem. Phys.**, 88, 2609-2617, 1988.
- LEUNG, M-K.; MANDAL, A. B.; WANG, C-C.; LEE, G-H.; PENG, S-M.; CHENG, H-L.; HER, G-R.; CHAO, I.; LU, H-F.; SUN, Y-C.; SHIAOH, M-Y.; CHOU, P-T. *Self-Complementarity of Oligo-2-aminopyridines: A New Class of Hydrogen-Bonded Ladders*. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 4287-4297, 2002.
- LEY, S. V.; THOMAS, A. W. *Modern Synthetic Methods for Copper-Mediated C(aryl)-O, C(aryl)-N, and C(aryl)-S Bond Formation*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42, 5400-5449, 2003.
- LI, X-G; HUANG, M-R; LI, F.; CAI, W-J; JIM, Z.; YANG, Y-L. *Oxidative Copolymerization of 2-pyridylamine and Aniline*. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 38, 4407-4418, 2000.

- LIAO, Y. H.; KWEI, T. K.; LEVON, K. *Investigation of The Aggregation Phenomenon of Polyaniline in Dilute-Solutions*. **Macromol. Chem. Phys.**, 196, 3107–3116, 1995.
- LINDLEY, J. *Copper Assisted Nucleophilic Substitution of Aryl Halogen*. **Tetrahedron**, 40, 1433-1456, 1984.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, Brasil, E-papers, 2001.
- MA, D.; ZHANG Y.; YAO, J.; WU, S.; TAO, F. *Accelerating Effect Induced by the Structure of α -Amino Acid in the Copper-Catalyzed Coupling Reaction of Aryl Halides with α -Amino Acids*. *Synthesis of Benzolactam-V8*. **J. Am. Chem. Soc.**, 120, 12459-12467, 1998.
- MACDIARMID, A. G. *Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40, 2581-2590, 2001.
- MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LUIS, E. J.; GAU, S. C. *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. **Phys. Rev. Lett.**, 39, 1098-1101, 1977.
- MARCOUX, J. F.; DOYE, S.; BUCHWALD, S. L. *A General Copper-Catalyzed Synthesis of Diaryl Ethers*. **J. Am. Chem. Soc.**, 119, 10539-10540, 1997.
- MONNIER, F.; TAILLEFER, M. *Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions: Copper Makes a Difference*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47, 3096-3099, 2008.
- MONNIER, F.; TAILLEFER, M. *Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 48, 6954-6971, 2009.
- PAINE, A. J. *Mechanism and Models for Copper Mediated Nucleophilic Aromatic-Substitution. 2. A Single Catalytic Species from 3 Different Oxidation-States of Copper in an Ullmann Synthesis of Triarylamines*. **J. Am. Chem. Soc.**, 109, 1496-1502, 1987.
- PALACIOS, M. D.; COMDOM, R. F. P. *Synthesis of 11H-Pyrido[2,1-b]quinazolin-11-one and Derivatives Using Ultrasound Irradiation*. **Synth. Commun.**, 33, 1771-1775, 2003.
- PARK, D-S; SHIN, Y-B; PARK, S-M. *Characterization of Electrochemically Prepared Polyaminopyridines*. **Electroanal.**, 8, 44-48, 1996.
- PING, Z.; NAUER, G. E.; NEUGEBAUER, H.; THEINER, J.; NECKEL, A. *In Situ Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) Spectroscopic Investigations on the Base-Acid Transitions of Leucoemeraldine*. **Electrochim. Acta**, 42, 1693-1700, 1997.
- PRON, A.; RANNOU, P. *Processible Conjugated Polymers: From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors*. **Prog. Polym. Sci.**, 27, 135-190, 2002.
- REIS, L. A. *Aplicação da Reação de Buchwald e de Reações de Cicloadição Entre Compostos Meso-iônicos e Alcinos na Obtenção de Polímeros Condutores*. Dissertação (Mestrado), Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 2006.

- RIANDE, E.; CALLEJA, R. D. *Conducting Polymers*. New York, EUA, Marcel Dekker, 2004.
- SHIRAKAWA, H. *Synthesis and Characterization of Highly Conducting Polyacetylene*. **Synth. Met.**, 69, 3-8, 1995.
- SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S.; ITO, T. *Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on Surface of Concentration Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution*. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 12, 11-20, 1974.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro, Brasil, LTC, 2007.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre, Brasil, Bookman, 2002.
- SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. *Conjugated Polymers: Processing and Applications*. Florida, E.U.A, CRC Press, 2007.
- STRIETER, E. R.; BHAYANA, B.; BUCHWALD, S. L. *Mechanistic Studies on the Copper-Catalyzed N-Arylation of Amides*. **J. Am. Chem. Soc.**, 131, 78-88, 2009.
- STRIETER, E. R.; BLACKMOND, D. G.; BUCHWALD, S. L. *The Role of Chelating Diamine Ligands in the Goldberg Reaction: A Kinetic Study on the Copper-Catalyzed Amidation of Aryl Iodides*. **J. Am. Chem. Soc.**, 127, 4120-4121, 2005.
- ULLMANN, F.; BIELECKI, J. **Chem. Ber.**, 34, 2174, 1901. *Apud* EVANO, G.; BLANCHARD, N.; TOUMI, M. *Copper-Mediated Coupling Reactions and Their Applications in Natural Products and Designed Biomolecules Synthesis*. **Chem. Rev.**, 108, 3054-3131, 2008.
- WANG, Z.; ZHANG, D.; ZHANG, Y.; ZHOU, S. *A Novel Poly(4-Aminopyridine)-Modified Electrode for Selective Detection of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid*. **Anal. Lett.**, 35, 1453-1464, 2002.
- WEINGARTEN, H. *Mechanism of the Ullmann Condensation*. **J. Org. Chem.**, 29, 3624-3626, 1964.
- WOLFE, J. P.; WAGAW, S.; MARCOUX, J-F.; BUCHWALD, S. L. *Rational Development of Practical Catalysts for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation*. **Acc. Chem. Res.**, 31, 805-818, 1998.
- YAMAMOTO, T.; MARUYAMA, T.; ZHOU, Z.; ITO, T.; FUKUDA, T.; YONEDA, Y.; BEGUM, F.; IKEDA, T.; SASAKI, S.; TAKEZOE, H.; FUKUDA, A.; KUBOTA, K. *π -Conjugated Poly(pyridine-2,5-diyl), Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), and Their Alkyl Derivatives. Preparation, Linear Structure, Function as a Ligand to Form Their Transition Metal Complexes, Catalytic Reactions, n-Type Electrically Conducting Properties, Optical Properties, and Alignment on Substrates*. **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 4832-4845, 1994.
- YAMAMOTO, T.; TAKEUCHI, M.; KUBOTA, K. *New Information on Linear and Stiff π -Conjugated Poly(pyridine-2,5-diyl)*. **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, 38, 1348-1351, 2000.

YANG, C-T.; FU, Y.; HUANG, Y-B.; YI, J.; GUO, Q-X.; LIU, L. *Room-Temperature Copper-Catalyzed Carbon–Nitrogen Coupling of Aryl Iodides and Bromides Promoted by Organic Ionic Bases*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 48, 7398-7401, 2009.

YANG, D.; ADAMS, P. N.; GOERING, R.; MATTES, B. R. *New methods for determining the molecular weight of polyaniline by size exclusion chromatography*. **Synth. Met.**, 135-136, 293-294, 2003.

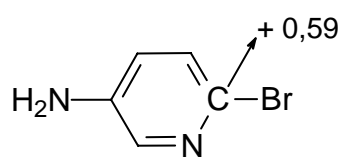
ZHANG, H.; CAI, Q.; MA, D. *Amino Acid Promoted CuI-Catalyzed C-N Bond Formation between Aryl Halides and Amines or N-Containing Heterocycles*. **J. Org. Chem.**, 70, 5164-5173, 2005.

ZHANG, S-L.; LIU, L.; FU, Y.; GUO, Q-X. *Theoretical Study on Copper(I)-Catalyzed Cross-Coupling between Aryl Halides and Amides*. **Organometallics**, 26, 4546–4554, 2007.

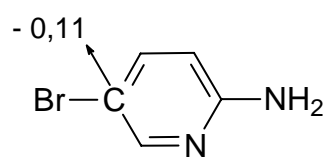
8. APÊNDICES

APÊNDICE A – Cargas atômicas parciais dos monômeros **3** e **4**

Método AIM

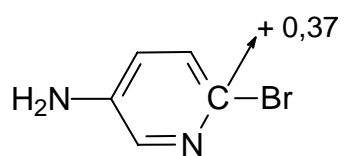


3

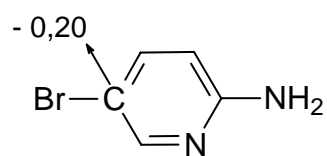


4

Método ChelpG

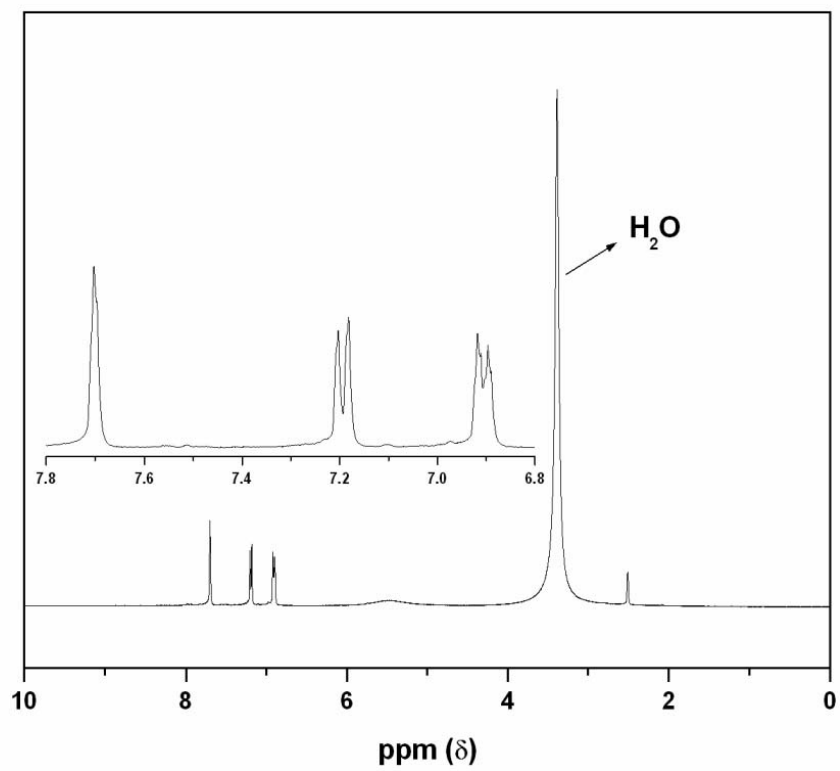
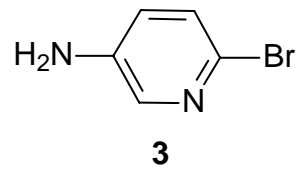


3

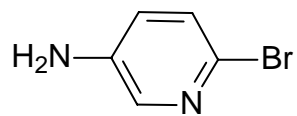


4

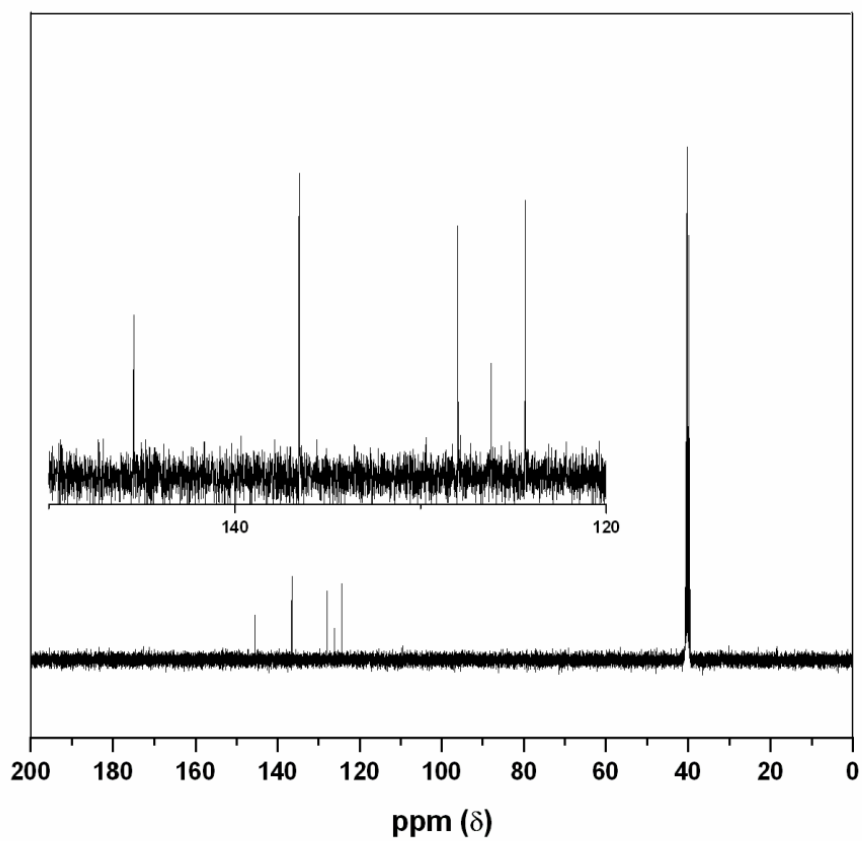
APÊNDICE B – Espectro de RMN de ^1H do composto **3**



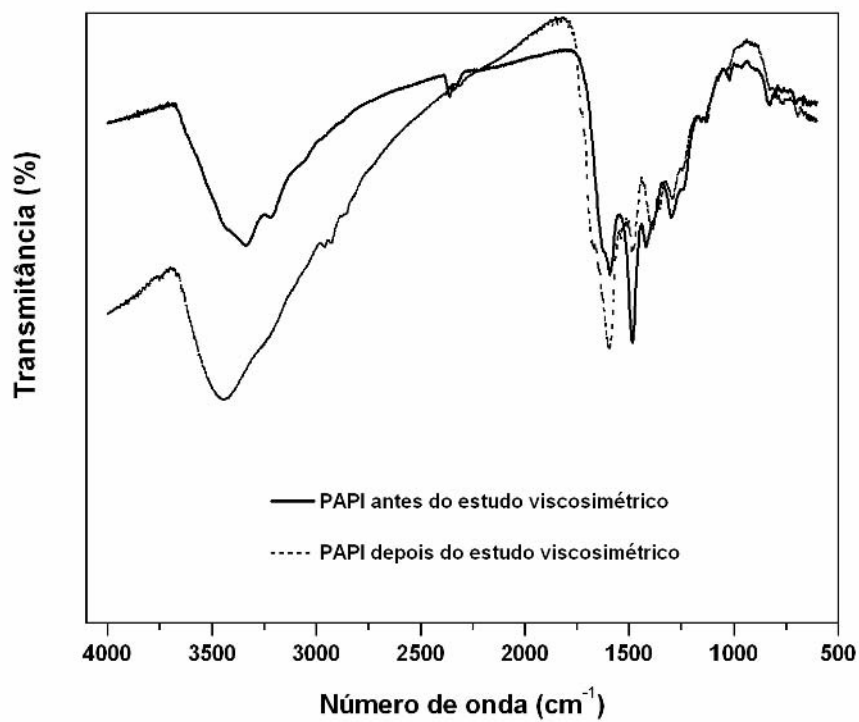
APÊNDICE C – Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3**



3

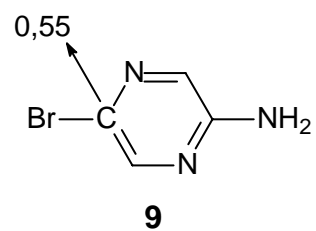
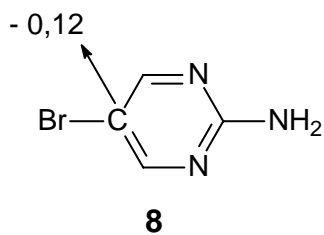
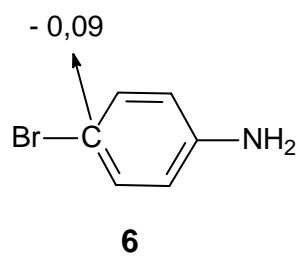


APÊNDICE D – Espectros de infravermelho das PAPI (GP = 64) empregadas no estudo viscosimétrico



APÊNDICE E – Cargas atômicas parciais dos monômeros **6-9**.

Método AIM



Método ChelpG

