

APLICAÇÃO DA REAÇÃO DE BUCHWALD E DE REAÇÕES DE  
CICLOADIÇÃO ENTRE COMPOSTOS MESOIÔNICOS E ALCINOS NA  
OBTENÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES

**LINDOMAR AUGUSTO DOS REIS**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ  
FEVEREIRO DE 2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

APLICAÇÃO DA REAÇÃO DE BUCHWALD E DE REAÇÕES DE  
CICLOADIÇÃO ENTRE COMPOSTOS MESOIÔNICOS E ALCINOS NA  
OBTENÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES

**LINDOMAR AUGUSTO DOS REIS**

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

Aprovado em 16 de fevereiro de 2006

Comissão Examinadora:



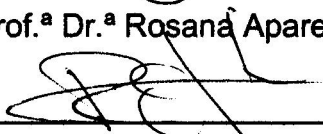
---

Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos - UFES



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Aparecida Giacomini - UENF



---

Prof. Dr. Raúl Ernesto Lopes Palácio - UENF



---

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

(Orientador)

APLICAÇÃO DA REAÇÃO DE BUCHWALD E DE REAÇÕES DE  
CICLOADIÇÃO ENTRE COMPOSTOS MESOIÔNICOS E ALCINOS NA  
OBTENÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES

**LINDOMAR AUGUSTO DOS REIS**

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

Orientador: Prof. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ  
FEVEREIRO DE 2006

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

25/2006

Reis, Lindomar Augusto

Aplicação da reação de Buchwald e de reações de cicloadição entre compostos mesoiônicos e alcinos na obtenção de polímeros condutores / Lindomar Augusto Reis. – Campos dos Goytacazes, 2006.

117f. : il.

Orientador: Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2006.

Área de concentração: Síntese

Bibliografia: f. 32-34; 76-78; 115-117

1. Polímeros condutores 2. Compostos mesoiônicos 3. Politiofenos 4. Reação de Buchwald 5. Poli-*p*-aminopiridina I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas II. Título

CDD 547.28

Aos meus queridos avós, Anedina e Juvêncio (*in memorium*).

Aos meus irmãos, Leandra e Geremias que sempre me deram força.

“O mistério não é um muro onde a  
inteligência esbarra, mas um oceano  
onde ela mergulha.”

Gustav Thibon

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Dados de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ obtidos para o composto (22).....	54
<b>Tabela 2.2:</b> Principais picos do espectro de massas do composto (22) .....	55
<b>Tabela 2.3:</b> Rendimento da preparação de (24) em função do número de equivalentes de (26).....	61
<b>Tabela 2.4:</b> Dados de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ obtidos para o composto (24 a).....	62
<b>Tabela 2.5:</b> Principais picos do espectro de massas do composto (24 a) .....	63



## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.1:</b> Mecanismo da eletropolimerização do furano .....	22
<b>Esquema 1.2:</b> Dopagem p do poli-p-fenileno (A).....	28
<b>Esquema 1.3:</b> Processos de dopagem da polianilina .....	29
<b>Esquema 2.1:</b> Abordagem sintética empregada na preparação dos tiofenos (17) .....	48
<b>Esquema 2.2:</b> Retrossíntese dos tiofenos 3 e/ou 4 funcionalizados (17) .....	49
<b>Esquema 2.3:</b> Rota sintética empregada na tentativa de preparação do mesoiônico (12 a).....	50
<b>Esquema 2.4:</b> Rota sintética empregada na tentativa de preparação do mesoiônico (13 a).....	50
<b>Esquema 2.5:</b> Rota sintética global sugerida para síntese dos tiofenos (17) .....	51
<b>Esquema 2.6:</b> Proposta do mecanismo para a formação do composto (22) .....	53
<b>Esquema 2.7:</b> Mecanismo proposto para formação do composto (24) .....	59
<b>Esquema 2.8:</b> Mecanismo proposto para a formação de (13 a).....	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Polímeros condutores mais estudados .....	18
<b>Figura 1.2:</b> Sistemas aromáticos que podem ser empregados na síntese de PICs .	19
<b>Figura 1.3:</b> Polimerização do acetileno utilizando catalisador de Ziegler-Natta.....	20
<b>Figura 1.4:</b> Síntese de Poli-p-fenileno a partir do Método de Kovacic.....	20
<b>Figura 1.5:</b> Síntese de Poli-3-alquiltiofeno (6) a partir do Método de McCullough....	21
<b>Figura 1.6:</b> Classificação dos materiais em termos da estrutura de bandas.....	24
<b>Figura 1.7:</b> Representação das ligações $\sigma$ e orbitais $p_z$ no poliacetileno .....	25
<b>Figura 1.8:</b> Alternância de ligações curtas e longas no poliacetileno .....	25
<b>Figura 1.9:</b> Band gap gerada pela alternância entre ligações curtas e longas .....	26
<b>Figura 1.10:</b> Estruturas ressonantes de alguns sistemas poliaromáticos .....	26
<b>Figura 2.1:</b> Possíveis formas canônicas do politiofeno.....	36
<b>Figura 2.2:</b> Preparação de politiofenos a partir de dialotiofenos.....	37
<b>Figura 2.3:</b> Tipos de ligações na cadeia polimérica de politiofenos.....	38
<b>Figura 2.4:</b> Grau de aromaticidade de alguns compostos .....	39
<b>Figura 2.5:</b> Ataque eletrofílico no tiofeno (4).....	40
<b>Figura 2.6:</b> Sínteses industriais do tiofeno (4) .....	40
<b>Figura 2.7:</b> Método de Paal para síntese de tiofenos 2,5-dissubstituídos (5).....	41
<b>Figura 2.8:</b> Método de preparação de tiofenos 3-carboxilatos (7) .....	41
<b>Figura 2.9:</b> Método para preparação de tiofenos alquil e fenil-substituídos (10) .....	42
<b>Figura 2.10:</b> Método de preparação de tiofenos funcionalizados via mesoiônicos (12).....	42
<b>Figura 2.11:</b> Estrutura geral de sistemas mesoiônicos .....	43

<b>Figura 2.12:</b> (a) e (b) Reação de cicloadição 1,3-dipolar de mesoiônicos do tipo A com dipolarófilos, (c) Tautomerismo de mesoiônicos do tipo B.....	44
<b>Figura 2.13:</b> Mesoiônicos de interesse para síntese de tiofenos.....	45
<b>Figura 2.14:</b> Métodos usuais de preparação de mesoiônicos .....	46
<b>Figura 2.15:</b> Síntese de tiofenos a partir da reação de (12) com alcinos .....	46
<b>Figura 2.16:</b> Mesoiônicos que poderiam levar a obtenção de tiofenos substituídos nas posições 3 e/ou 4 .....	47
<b>Figura 2.17:</b> Reação de preparação de (22).....	52
<b>Figura 2.18:</b> Reação de preparação de (21).....	56
<b>Figura 2.19:</b> Polimerização do metanotritiol (21).....	56
<b>Figura 2.20:</b> Análise via CG-EM do óleo obtido após solvólise do composto (22) ...	57
<b>Figura 2.21:</b> Reação de preparação de (24).....	59
<b>Figura 2.22:</b> Tentativa de preparação de (13 a).....	64
<b>Figura 2.23:</b> Aspecto geral apresentado pelos cromatogramas após adição dos reagentes .....	66
<b>Figura 2.24:</b> Reação de alilação de (24 a) .....	67
<b>Figura 2.25:</b> Tentativa de hidroxilação de (24 a) .....	67
<b>Figura 3.1:</b> Tipos de poliaminopiridinas.....	97
<b>Figura 3.2:</b> Síntese química de poli- <i>m</i> -aminopiridinas.....	98
<b>Figura 3.3:</b> Reação de Goldberg .....	99
<b>Figura 3.4:</b> Metodologia de Buchwald para preparação de N-aril imidazol .....	99
<b>Figura 3.5:</b> Amidação de haletos de arila utilizando ligantes.....	100
<b>Figura 3.6:</b> Mecanismo da adição oxidativa / eliminação redutiva proposto por Zhang e colaboradores para reações com Cu (I) quelados .....	101
<b>Figura 3.7:</b> Mecanismo do complexo $\pi$ proposto por Zhang e colaboradores para reações com Cu (I) quelados .....	102
<b>Figura 3.8:</b> Proposta sintética para a poli- <i>p</i> -aminopiridina .....	105

<b>Figura 3.9:</b> Metodologia adotada na preparação de poli- <i>p</i> -aminopiridinas .....	106
<b>Figura 3.10:</b> Ligações de hidrogênio inter cadeias da poli- <i>p</i> -aminopiridina .....	106
<b>Figura 3.11:</b> Espectros de infravermelho da 6-bromo-3-aminopiridina e do sólido obtido após o término da reação .....	107
<b>Figura 3.12:</b> Espectros de absorção (linha contínua) e emissão (linha tracejada) na região uv-vis da poli- <i>p</i> -aminopiridina em ácido trifluoroacético .....	108
<b>Figura 3.13:</b> Voltamograma cíclico do filme da poli- <i>p</i> -aminopiridina em acetonitrila contendo 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de TEABF <sub>4</sub> .....	109
<b>Figura 3.14:</b> Circuito elétrico baseado no método da sonda de quatro pontas para medir condutividade de sólidos .....	114

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

APT - Attached Proton Test

CG-EM - Cromatógrafo Gasoso-Espectrômetro de Massas

ccd – cromatografia em camada delgada

d - dublete

DDQ - 2,3-Dicloro-5,6-Diciano-1,4-Benzoquinona

DMF - Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

dppp - 1,3-bis (diphenylphosphino)propane

$E_g$  – Band Gap

GPC - Gel Permeation Chromatography

h - horas

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

LDA – Diisopropilamida de Lítio

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

OTf - Triflato

PICs - Polímeros Intrinsecamente Condutores

PTs - Politiofenos

RDA - Retro-Diels-Alder

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

s - singlete

t. a - temperatura ambiente

TEABF<sub>4</sub> - Tetrafluoroborato Tetraetilamônio

$\delta$  - deslocamento químico

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Paulo Miranda pelo suporte tanto material quanto intelectual, pela orientação clara e grande amizade.

À prof<sup>a</sup>. Rosana pela presteza em todos os momentos, amizade e contribuição na realização deste trabalho.

Ao prof. Reginaldo pela viabilização das análises de uv-vis e grande amizade.

Ao prof. Raul por toda atenção dispensada.

Ao prof. Rodrigo Baguera pelas análises de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .

Ao Rosemberg pela ajuda e atenção dispensada.

Ao apoio dos técnicos e funcionários que contribuíram para realização deste trabalho, em especial ao Edson, Wallace, Robson, Maristela e Guto (UFES).

À FAPERJ/UENF pela bolsa concedida.

Aos amigos Fabielle e Leonardo pela ajuda, presteza, troca de idéias e companheirismo.

À Carol por tudo.

Aos amigos Felipe, Mendelssolm, Eduardo e Bruno pela ajuda e boa convivência.

Aos amigos de laboratório Neide, Almir, Patrícia, Max, Monique e Leise.

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

E, em especial, aos meus avós e meus irmãos por todo apoio e carinho.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>14</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>15</b>

## **CAPÍTULO 1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PICs)**

**16**

1. HISTÓRICO .....	17
2. PREPARAÇÃO DE PICs.....	19
2.1 Polimerização química.....	19
2.2 Polimerização eletroquímica.....	21
3. FATORES ESTRUTURAIS, CONDUÇÃO ELÉTRICA E DOPAGEM .....	24
4. APLICAÇÃO DE PICs .....	31
5. REFERÊNCIAS.....	32

## **CAPÍTULO 2 TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DE TIOFENOS FUNCIONALIZADOS NAS POSIÇÕES 3 E/OU 4 A PARTIR DE MESOIÔNICOS PARA A PRODUÇÃO DE NOVOS POLITIOFENOS**

**35**

1. INTRODUÇÃO .....	36
1.1 Politiofenos .....	36
1.1.1 Polimerização química de tiofenos.....	37
1.1.2 Polimerização eletroquímica de tiofenos.....	37
1.1.3 Politiofenos substituídos.....	38
1.2. Tiofeno.....	39
1.2.1 Síntese de tiofenos.....	40
1.3 Compostos mesoiônicos.....	43
1.3.1 Mesoiônicos 1,3-ditiólio-4-olatos (12) e 1,3-oxatiólio-5-olatos (13) .....	45
2. OBJETIVO.....	48
3. METODOLOGIA.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 Discussão dos resultados referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-ditiólio-4-olato (12 a).....	52
4.1.1 Preparação do metanotritiol triacetato (22) .....	52
4.1.2 Preparação do metanotritiol (21).....	56

4.2 Discussão dos resultados referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a).....	58
4.2.1 Obtenção da 2-alcoxi-1,3-oxatiolan-5-ona (24).....	58
4.2.2 Tentativa de obtenção do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a) e dos tiofenos funcionalizados (17).....	63
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	69
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	70
6.1 Geral.....	70
6.2 Procedimentos experimentais.....	71
6.2.1 Procedimentos experimentais referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-ditiólio-4-olato (12 a).....	71
6.2.1.1 Preparação do metanotritiol triacetato (22).....	71
6.2.1.2 Preparação do metanotritiol (21).....	72
6.2.2 Procedimentos experimentais referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a).....	72
6.2.2.1 Preparação do 2-metóxi-1,3-oxatiolan-5-ona (24 a).....	72
6.2.2.2 Preparação da 2-etóxi-1,3-oxatiolan-5-ona (24 b).....	73
6.2.2.3 Preparação do tetracloro de estanho (SnCl <sub>4</sub> ).....	73
6.2.2.4 Tentativa de obtenção do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a) e dos tiofenos funcionalizados (17) utilizando ácidos de Lewis.....	74
6.2.2.5 Tentativa de obtenção do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a) e dos tiofenos funcionalizados (17) utilizando anidrido trifluoroacético e 2,6-lutidina ..	75
7. REFERÊNCIAS.....	76
8. APÊNDICES.....	79

**CAPÍTULO 3**  
**PREPARAÇÃO DE POLI-*p*-AMINOPIRIDINAS UTILIZANDO**  
**A REAÇÃO DE BUCHWALD**  
**96**

1. INTRODUÇÃO.....	97
1.1 Poliaminopiridinas.....	97
1.2 Reação de Buchwald.....	98
2. OBJETIVO.....	104
3. METODOLOGIA.....	105
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	106
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	110
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	111
6.1 Geral.....	111
6.2 Procedimentos experimentais.....	111
6.2.1 Preparação da poli- <i>p</i> -aminopiridina.....	112
6.2.1.1 Voltametria cíclica da poli- <i>p</i> -aminopiridina.....	112



6.2.1.1 Condutividade da poli- <i>p</i> -aminopiridina após dopagem com iodo .....	113
7. REFERÊNCIAS.....	115

## RESUMO

Foram estudadas duas novas metodologias visando a preparação de polímeros condutores. A primeira parte do trabalho visou a síntese de tiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4 através de reações de cicloadição entre compostos mesoiônicos e alcinos. A obtenção destes tiofenos permitiria a síntese de politiofenos com alto grau de conjugação além de possibilitar a síntese de novos polímeros. Os intermediários chave para a síntese dos tiofenos são os mesoiônicos não substituídos 1,3-ditiólio-4-olato e 1,3-oxatiólio-5-olato, compostos que não foram sintetizados por nenhuma metodologia descrita na literatura.

A segunda parte do trabalho foi destinada ao uso da reação de Buchwald, uma metodologia desenvolvida recentemente para formação de ligações C-N, na síntese de poli-*p*-aminopiridina, um polímero condutor muito pouco estudado e com poucos métodos de polimerização química.

## ABSTRACT

Two new methodologies have been studied aiming at the conducting polymer preparation. The first part of the work intended for the synthesis of functionalized thiophenes at 3 and/or 4 positions through cycloaddition reactions among mesoionic compounds and alkynes. The attainment of these thiophenes would allow the synthesis of polythiophenes with high degree of conjugation besides making possible the synthesis new polymers. The keys intermediates for the synthesis of the thiophenes are the unsubstituted mesoionics 1,3-dithiolium-4-olate and 1,3-oxathiolium-5-olate. These compounds have not been synthesized by any described methodology in literature yet.

The second part of this work was concerned with the use of the Buchwald reaction, a methodology recently developed for building C-N bonds, in the synthesis of poly-*p*-aminopyridine. This kind of conducting polymer is somewhat studied and has few available methods for its chemical polymerization.

# **CAPÍTULO 1**

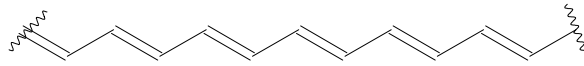
CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE POLÍMEROS  
INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PICs)

## 1. HISTÓRICO

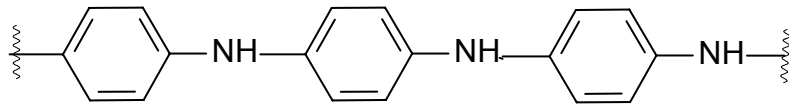
Até meados de 1970 os polímeros orgânicos eram utilizados principalmente como isolantes elétricos, substituindo os isolantes fabricados à base de papel, por serem mais leves e mais baratos (DE PAOLI e ZOPPI, 1993). Contudo, nas últimas décadas uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida com a finalidade de ser utilizada para conduzir eletricidade. Os polímeros membros desta classe, denominados de polímeros intrinsecamente condutores (PICs), possuem longos sistemas  $\pi$  conjugados, isto é, ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica (MAIA *et al.*, 2000).

Apesar de serem conhecidos desde a década de 60, o desenvolvimento destes polímeros conjugados com propriedades condutoras foi inicialmente inibido devido à rigidez da cadeia em uma estrutura conjugada, o que provoca uma intratabilidade extrema, de forma que a maioria dos primeiros exemplos de polímeros condutores era infusível, insolúvel e, com isso, de pouco valor tecnológico. No início dos anos 70 Shirakawa e colaboradores em 1974 demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras que atraiu pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid e colaboradores descobriram o processo de dopagem do poliacetileno com ácido de Lewis, tornando-se possível aumentar a condutividade em até 11 ordens de grandeza. O processo de dopagem envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica como será discutido na seção 3 deste capítulo.

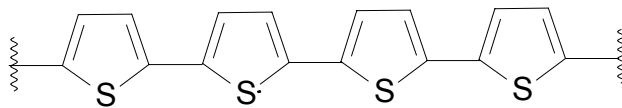
Desde o trabalho de MacDiarmid e colaboradores de 1977 o estudo sobre PICs tem expandido intensamente, levando ao surgimento de novas famílias de polímeros condutores que, com as devidas modificações químicas, podem exibir um intervalo de condutividade desde semicondutor até condutor, chegando a condutividades comparáveis a do cobre ( $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (SHIRAKAWA, 1995). Entre as famílias de polímeros condutores, as mais estudadas são as do poliacetileno, da polianilina, do politiofeno e a do polipirrol, Figura 1.1.



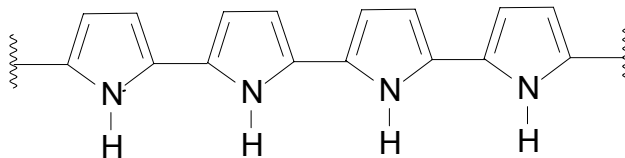
Poliacetileno



Polianilina



Politiófeno



Polipirrol

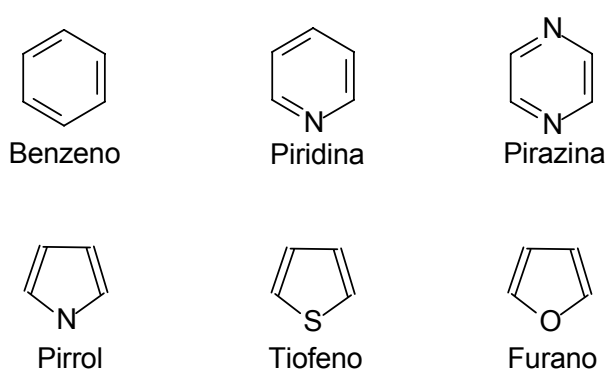
**Figura 1.1:** Polímeros condutores mais estudados

O grande impacto causado pela descoberta da possibilidade de se obter polímeros com condutividades elétricas elevadas nas demais áreas da ciência foi reconhecido em 2000, quando o Prêmio Nobel de Química foi concedido aos descobridores do processo de dopagem do poliacetileno: Alan MacDiarmid, Alan Heeger e Hideki Shirakawa.

As principais pesquisas nas áreas de PICs buscam uma maior compreensão das propriedades químicas, físicas e mecânicas destes materiais e principalmente tentam combinar, da melhor maneira possível, em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero e viabilizar uma maior exploração comercial destes materiais.

## 2. PREPARAÇÃO DE PICs

Com o aumento do interesse por polímeros intrinsecamente condutores (PICs) a partir da década de 80, houve uma intensificação nas pesquisas com o objetivo de otimizar e desenvolver métodos de preparação desses materiais. Na Figura 1.2 pode-se observar alguns sistemas aromáticos utilizados na síntese de polímeros condutores.



**Figura 1.2:** Sistemas aromáticos que podem ser empregados na síntese de PICs

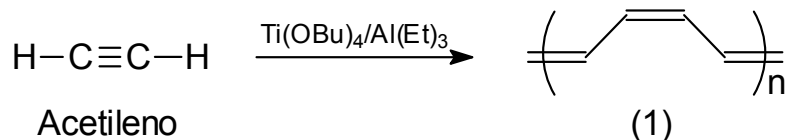
Essencialmente os PICs podem ser preparados através de polimerização química ou eletroquímica.

### 2.1 Polimerização química

A polimerização química envolve, na maioria dos casos, reações seqüenciais de adição de um monômero insaturado a um centro ativo como um radical livre, formado através da utilização de oxidantes (RONCALI, 1992), ou um complexo de coordenação (WANG *et al.*, 2003).

O poliacetileno (1), que é a estrutura conjugada mais simples entre os PICs com repetidas unidades  $[-(\text{CH}=\text{CH})_n-]$ , pode ser preparado através do contato de

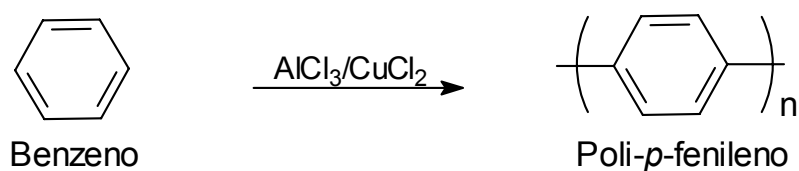
acetileno gasoso com uma alta concentração de catalisador de Ziegler-Natta, como  $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Al}(\text{Et})_3$ , em um reator (SHIRAKAWA *et al.*, 1974), Figura 1.3.



**Figura 1.3:** Polimerização do acetileno utilizando catalisador de Ziegler-Natta

Diferentes sistemas catalíticos (LUTTINGER, 1962; KLAVETTER e GRUBBS, 1988; KRAUSER *et al.*, 2004) e não catalíticos (AOKI *et al.*, 1988) têm sido descritos para a polimerização do acetileno, contudo, em todos os casos os polímeros obtidos possuem características isolantes e só apresentam caráter condutor após o processo de dopagem.

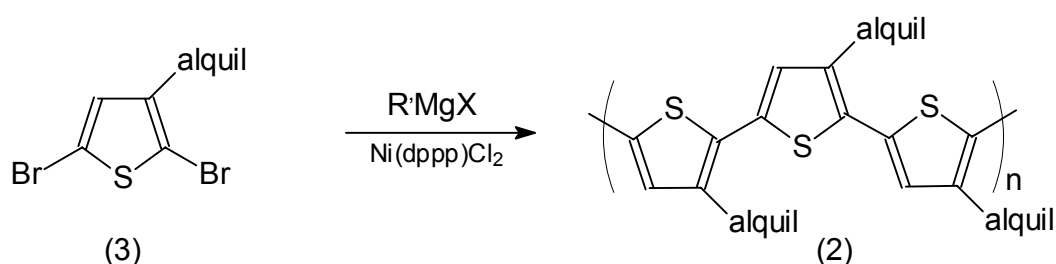
Polímeros condutores também podem ser preparados através da reação direta do monômero com oxidantes. O requisito básico para que o composto seja usado como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero que se deseja polimerizar. Vários métodos de oxidação química direta de monômeros têm sido descritos na literatura, como exemplo tem-se o método de Kovacic utilizado para a preparação de poli-*p*-fenilenos a partir de benzeno (KOVACIC e JONES, 1987). No sistema de Kovacic utiliza-se um ácido de Lewis como catalisador, no caso  $\text{AlCl}_3$ , e  $\text{CuCl}_2$  é o agente oxidante, Figura 1.4, sendo que a reação se passa em condições brandas (25-35 °C).



**Figura 1.4:** Síntese de Poli-*p*-fenileno a partir do Método de Kovacic



Algumas rotas utilizadas para preparação de PICs partem de monômeros com dois grupos ativos, como dialoaromáticos, que são eliminados na forma de pequenas moléculas após reação com metais como pode ser observado na preparação do poli-3-alkiltiofeno (2) a partir da reação do 2,5-dibromo-3-alkiltiofeno (3) e reagente de Grignard (McCULLOUGH *et al.*, 2001), sendo a reação catalisada por Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, Figura 1.5. Em geral, para este tipo de reação utilizam-se como catalisadores metais de transição como Co (II) e Ni (II).



**Figura 1.5:** Síntese de Poli-3-alkiltiofeno (6) a partir do Método de McCullough

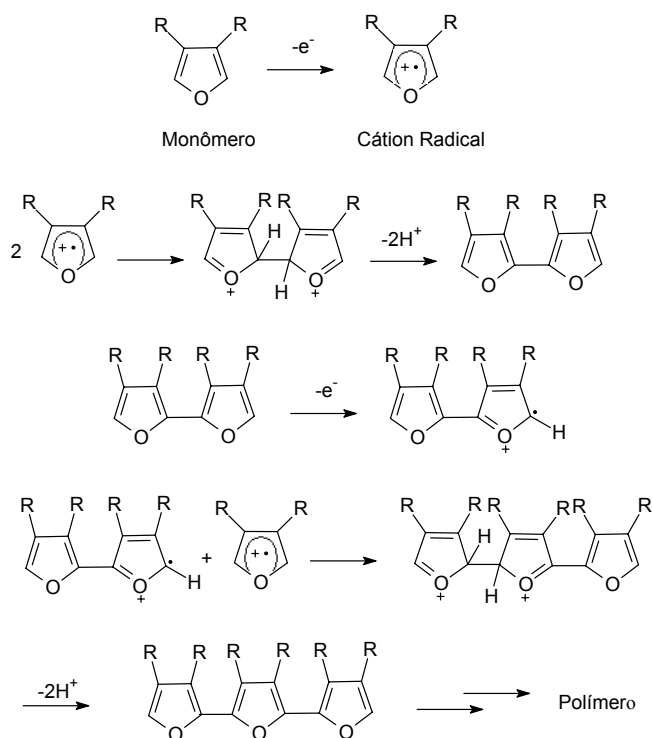
Vários métodos de polimerização química foram desenvolvidos para obtenção de outras famílias de polímeros condutores como polianilinas (BALLAV, 2004; FALCOU *et al.*, 2005), polipirróis (CALVO *et al.*, 2002) e outros PICs. Muitas pesquisas sobre as condições de síntese empregadas têm sido realizadas, sendo que a polimerização química é hoje considerada o melhor método para síntese de oligômeros e copolímeros com estrutura definida.

## 2.2 Polimerização eletroquímica

Nesta técnica as espécies ativas (ânions, cátions ou radicais) são formadas no eletrodo onde também ocorre a polimerização. A maioria dos monômeros conjugados pode ser oxidada eletroquimicamente, isso permite a obtenção, via eletropolimerização anódica, dos respectivos polímeros. A eletropolimerização catódica também pode ser utilizada em alguns casos, mas seu uso é bem mais restrito comparado ao processo anódico.

A eletropolimerização anódica é a técnica mais relatada para síntese de PICs, sendo o método mais utilizado na preparação de polímeros de heterociclos como o tiofeno, o pirrol, o furano e a anilina (UDUM, 2004). Comparada aos outros métodos, a eletropolimerização anódica apresenta várias vantagens como ausência de catalisador, deposição direta do polímero condutor na superfície do eletrodo e fácil controle da espessura do filme por deposição de carga (RONCALI, 1992).

O mecanismo de eletropolimerização anódica envolve tanto etapas eletroquímicas quanto químicas como pode ser visto no Esquema 1.1 onde tem-se a proposta mecanística para a eletropolimerização do furano (esta proposta mecanística também serve para outros heteroaromáticos como tiofeno e pirrol), sendo que este processo possui estequiometria eletroquímica com valores na faixa de 2,2 a 2,6 Faradays.mol<sup>-1</sup>, dependendo do polímero e da condição de síntese (MAIA *et al.*, 2000). A oxidação do monômero requer 2 Faradays.mol<sup>-1</sup>, com isso, o excesso de carga aplicado é despendido na oxidação reversível do polímero acarretando a sua dopagem, que ocorre simultaneamente à síntese.



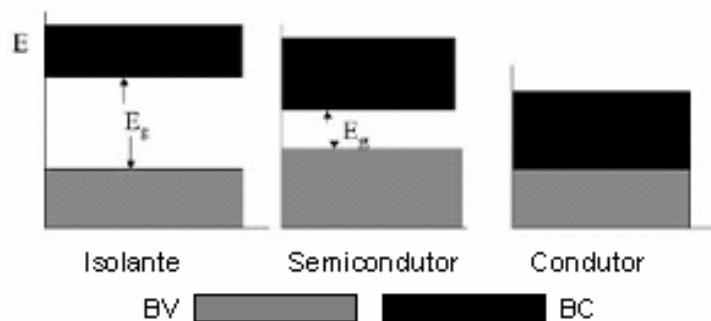
**Esquema 1.1:** Mecanismo da eletropolimerização do furano

O mecanismo de eletropolimerização considera inicialmente a formação de um cátion radical do monômero seguida pelo acoplamento de dois cátions radicais com posterior perda de dois prótons, ocorrendo assim a rearomatização do sistema. A reação continua com novos acoplamentos entre os cátions radicais do monômero e os cátions radicais dos oligômeros formados (DE PAOLI e ZOPPI, 1993).

As propriedades elétricas e físico-químicas do polímero eletrossintetizado irão depender diretamente das condições de síntese, como solvente, concentração do monômero, temperatura e condições elétricas aplicadas (MAIA *et al.*, 2000).

### 3. FATORES ESTRUTURAIS, CONDUÇÃO ELÉTRICA E DOPAGEM

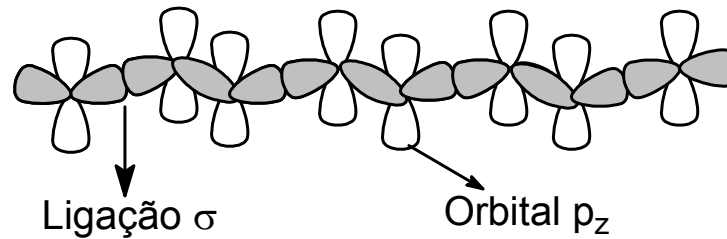
Segundo a clássica teoria das bandas de condução elétrica, o que irá determinar se um material apresentará caráter isolante, semicondutor ou condutor será a magnitude da diferença de energia apresentada entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), *band gap* ( $E_g$ ), do material, Figura 1.6 (RIANDE e CALLEJA, 2004).



**Figura 1.6:** Classificação dos materiais em termos da estrutura de bandas

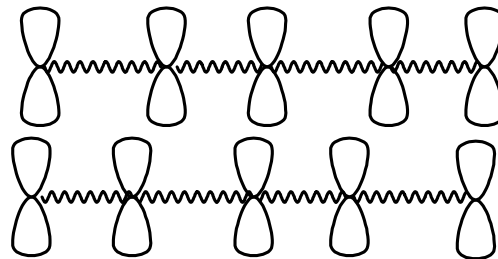
Normalmente materiais com *band gap* maiores que 4 eV são considerados isolantes à temperatura ambiente e materiais com  $E_g$  entre 4 e 1 eV são considerados semicondutores. Em um condutor, na temperatura ambiente, ocorre intersecção entre a banda de condução e a de valência, com isso, os elétrons podem se mover livremente ocorrendo assim a condução elétrica.

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  $sp^2$  (Figura 1.7) e por isso pode ser tratado como um análogo unidimensional da grafita (PRON e RANNOU, 2002).



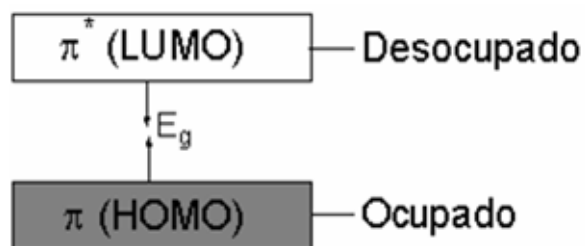
**Figura 1.7:** Representação das ligações  $\sigma$  e orbitais  $p_z$  no poliacetileno

Enquanto a grafita apresenta ligações C-C de comprimento equivalente, no poliacetileno há uma alternância entre ligações curtas (duplas) e longas (simples), Figura 1.8, provocada por um efeito chamado de Distorção de Peierls ou Efeito Jahn-Teller (ABDURAHMAN *et al.*, 2002).



**Figura 1.8:** Alternância de ligações curtas e longas no poliacetileno

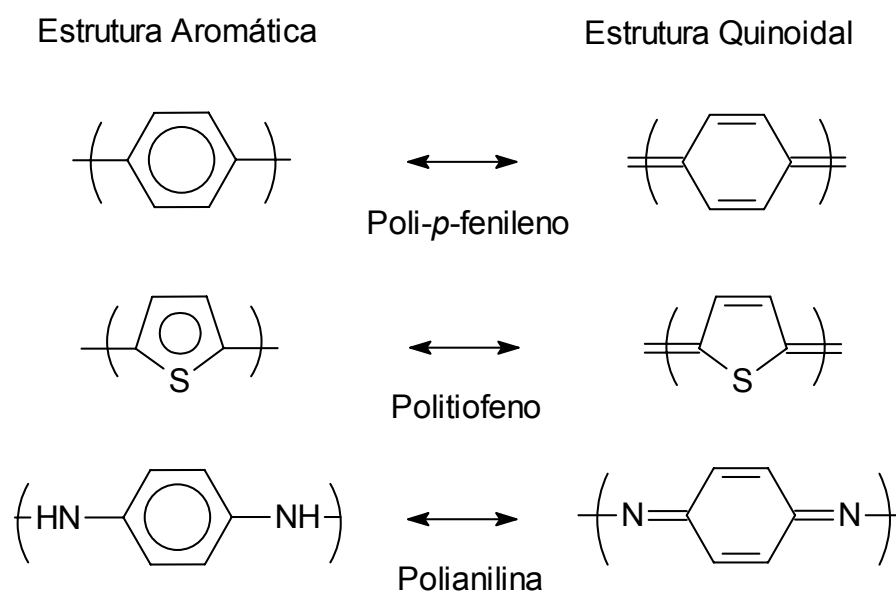
A alternância entre ligações curtas e longas no poliacetileno e demais polímeros conjugados tem um importante efeito nas propriedades elétricas desses materiais, pois provoca o surgimento de uma *band gap* ( $E_g$ ) entre os níveis HOMO, orbitais  $\pi$  totalmente ocupados (banda de valência), e LUMO, orbitais  $\pi^*$  totalmente vazios (banda de condução), Figura 1.9 (PRON e RANNOU, 2002). O valor da *band gap* gerada, no caso do poliacetileno, fica na faixa entre 1,5 e 2,0 eV (BRÉDAS, 1985) o que confere um caráter semicondutor ao polímero em seu estado fundamental (neutro).



**Figura 1.9:** Band gap gerada pela alternância entre ligações curtas e longas

A maioria dos polímeros conjugados apresenta um caráter semicondutor ou isolante no estado neutro.

No caso de poliaromáticos, o valor de  $E_g$  irá depender principalmente da magnitude da contribuição da estrutura quinônica para a geometria final do sistema polimérico, Figura 1.10. Em geral a  $E_g$  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 1.10:** 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 contribuir no valor final de  $E_g$ , alterando assim, as propriedades finais do polímero condutor.

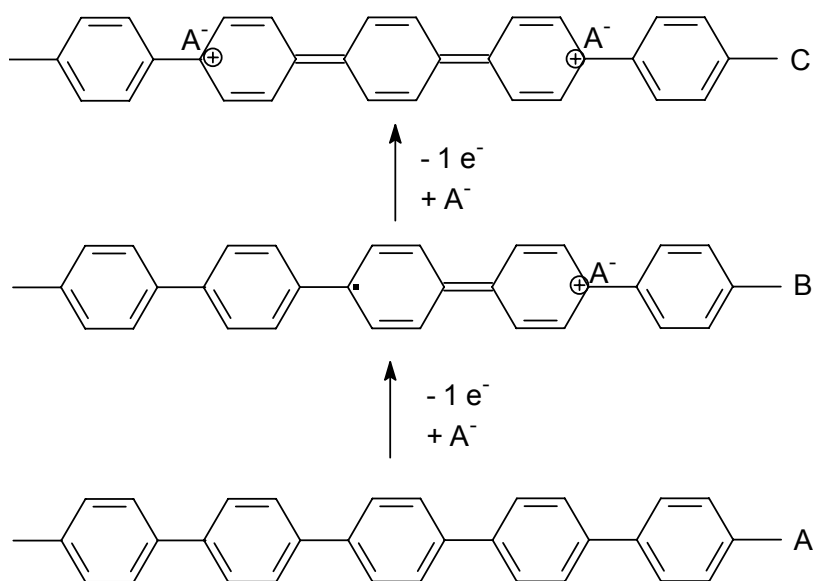
A propriedade semicondutora apresentada pelos polímeros conjugados atraiu pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid e colaboradores descobriram que tratando o poliacetileno com agentes oxidantes era possível provocar um aumento de condutividade de até 11 ordens de grandeza. O processo pelo qual um 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 serem diferentes. No caso dos semicondutores inorgânicos, a introdução de “impurezas” no retículo cristalino (na ordem de ppm) 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 chegar até a 50% em massa do polímero) não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas vizinhanças.

A condutividade elétrica depende diretamente da concentração e da mobilidade dos portadores de carga. No caso de sistemas conjugados  $\pi$  esta mobilidade é relativamente favorável e o ambiente isolante ou semicondutor apresentado pelos polímeros conjugados 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.

Polímeros conjugados como o poliacetileno e os poliaromáticos (como politiofeno, furano, pirrol, poli-*p*-fenileno) que não possuem nenhum centro com alcalinidade elevada em sua estrutura sofrem preferivelmente dopagem redox, que envolve a remoção (oxidação, dopagem tipo p) ou adição (redução, dopagem tipo n) de elétrons na cadeia polimérica. A dopagem do tipo 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 do sistema conjugado, totalmente ocupado (Figura 1.9), o que provoca o surgimento de lacunas que podem ser consideradas como espécies carregadas positivamente, havendo a inserção de um número apropriado de ânions ( $A^-$ ) entre as cadeias do polímero para neutralizar a carga positiva gerada. A remoção de elétrons do nível HOMO, banda de valência, gerando cargas positivas provoca a criação de um ambiente condutor no sistema.

No Esquema 1.2 tem-se a representação da dopagem p do poli-*p*-fenileno (A), onde ocorre inicialmente a remoção de um elétron ( $e^-$ ) levando à formação de um cátion radical (B), chamado pólaron. A adição de mais dopante ao sistema provoca um aumento na concentração de cátions radicais que podem ser ionizados ou combinados gerando dicátions (C), chamados bipólarons. A formação de pólarons e bipólarons na cadeia polimérica induz a formação de domínios quinoidais no polímero, 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 assim a condução. No poliacetileno as espécies radiculares e catiônicas geradas são chamadas de sólitons (SU, 1979).

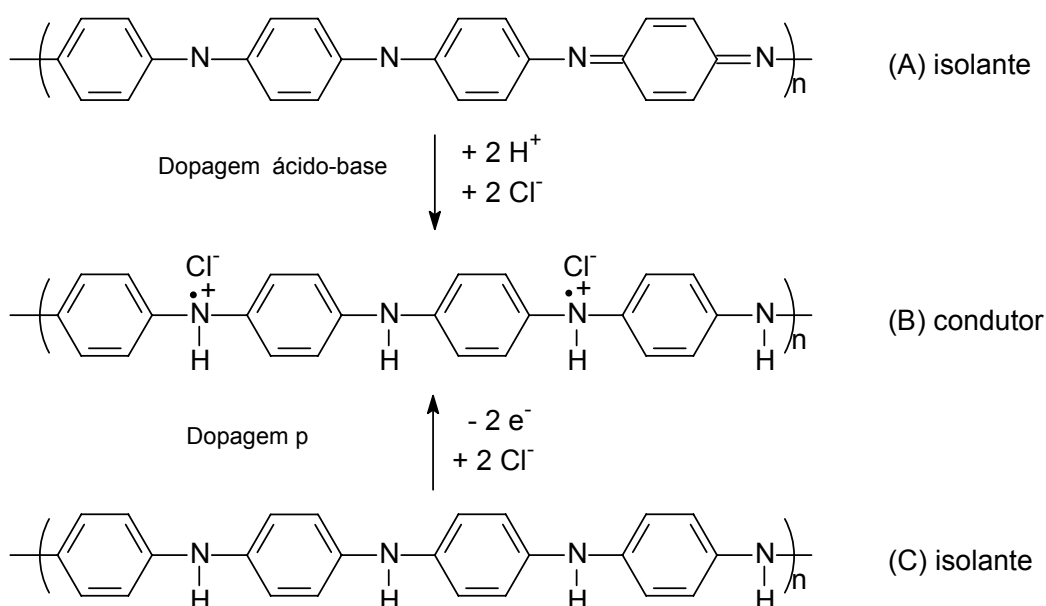


**Esquema 1.2:** Dopagem p do poli-*p*-fenileno (A)



Na dopagem n, é a adição de elétrons ao nível LUMO, desocupado (Figura 1.9), 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 no Esquema 1.2, havendo apenas inversão de cargas nas espécies apresentadas devido o processo de adição de elétrons ( $e^-$ ) e não de remoção como no caso da dopagem p.

Polímeros conjugados que apresentam em sua estrutura centros com alta basicidade, como a polianilina, além de sofrerem dopagem redox podem ser dopados por protonação, dopagem ácido-base (PRON e RANNOU, 2002). Neste processo de dopagem não ocorre adição nem remoção de elétrons, por exemplo, a polianilina na sua forma semi oxidada esmeraldina (A), isolante, pode ser protonada por um ácido forte como o HCl e levar à formação do sal esmeraldínio (B) que possui propriedades condutoras. O sal esmeraldínio (B), condutor, também poderia ser obtido por dopagem p da forma totalmente reduzida da polianilina, a leucoesmeraldina (C), caráter isolante, Esquema 1.3.



**Esquema 1.3:** Processos de dopagem da polianilina

Apesar do número de elétrons da cadeia do polímero não ser alterado na dopagem ácido-base, o processo de protonação também leva á formação de pólarons o que faz com que o polímero assuma uma estrutura de um radical polissemiquinoidal que favorece ao aumento da condutividade.

A descoberta do processo de dopagem impulsionou as pesquisas sobre polímeros condutores e distinguiu definitivamente os PICs dos demais materiais poliméricos.

## 4. APLICAÇÃO DE PICs

Diversas aplicações tecnológicas têm sido propostas e desenvolvidas para PICs baseando-se, principalmente:

- ✓ Na condutividade do polímero condutor puro ou de uma blenda do polímero condutor com um polímero convencional [aplicação em diodos emissores de luz (KIM *et al.*, 2004; LAVASTRE *et al.*, 2002)];
- ✓ Nas propriedades eletroquímicas de oxi-redução do polímero [janelas eletrocromáticas (RAUH, 1999), dispositivos para armazenamento de energia (SNAITH e FRIEND, 2004), músculos artificiais (BAUGHMAN, 1996)];
- ✓ Formação de estados excitados no polímero [componente de dispositivos para óptica não-linear (HALLER *et al.*, 2004)];
- ✓ Na morfologia/microestrutura do polímero [sensores químicos (DONG *et al.*, 2004), catálise (GIACOMINI, 2001)].

Muitas outras aplicações vêm surgindo para polímeros condutores à medida que as pesquisas descobrem novas propriedades destes materiais, como a supercondutividade apresentada pelo 3-hexiltiofeno a temperaturas muito baixas (SCHON *et al.*, 2001), e novos tipos de polímeros vão sendo sintetizados.

Uma coisa é certa, a pesquisa sobre PICs possui um futuro extraordinário.

## 5. REFERÊNCIAS

- ABDURAHMAN, A.; SHUKLA, A.; DOLG, M. *Ab Initio Many-Body Calculations on Infinite Carbon and Boron-Nitrogen Chains*. **Phys. Rev. B**, 65(11), 115106, 2002.
- AOKI, K.; KAKUDATE, Y.; USUBA, S.; YOSHIDA, M.; TANAKA, K.; FUJIWARA, S. *Raman Study of the Solid-State Polymerization of Acetylene at High Pressure*. **J. Chem. Phys.**, 89(1), 529-534, 1988.
- BALLAV, N. *High-Conducting Polyaniline via Oxidative Polymerization of Aniline by MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>*. **Materials Letters**, 58(26), 3257-3260, 2004.
- BAUGHMAN, R. H. *Conducting Polymer Artificial Muscles*. **Synth. Met.**, 78(3), 339-353, 1996.
- BRÉDAS, J. L. *Relationship Between Band gap and Bond Length Alternation in Organic Conjugated Polymers*. **J. Chem. Phys.**, 82(8), 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(8), 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(4), 1323-1329, 1985.
- CALVO, P. A.; RODRÍGUEZ, J.; GRANDE, H.; MECERREYES, D.; POMPOSO, J. A. *Chemical Oxidative Polymerization of Pyrrole in the Presence of m-Hydroxybenzoic Acid- and m-Hydroxycinnamic Acid-Related Compounds*. **Synth. Met.**, 126(1), 111-116, 2002.
- DE PAOLI, M. A.; ZOPPI, R. A. *Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais*. **Quím. Nova**, 16(6), 560-569, 1993.
- FALCOU, A.; DUCHÊNE, A.; HOURQUEBIE, P.; MARSACQ, D.; BALLAND-LONGEAU, A. *A New Chemical Polymerization Process for Substituted Anilines: Application to the Synthesis of Poly(N-alkylanilines) and Poly(o-alkylanilines) and Comparison of their Respective Properties*. **Synth. Met.**, 149(2), 115-122, 2005.
- GIACOMINI, M. T. (2001) *Preparação, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Filmes de Polítiofeno Contendo Eletrocatalisadores Dispersos*. Tese (Doutorado), São Carlos – SP, Universidade de São Paulo – USP, p.5.

- HALLER, M.; LUO, D.; LI, H.; KIM, T.-D.; LIAO, Y.; ROBINSON, B. H.; DALTON, L. R.; JEN, A. K.-Y. *A Novel Lattice-Hardening Process to Achieve Highly Efficient and Thermally Stable Nonlinear Optical Polymers*. **Macromolecules**, 37(3), 688-690, 2004.
- HESS, B. A.; SCHAAD, L. J. *Hueckel Molecular Orbital  $\pi$  Resonance Energies. Benzenoid Hydrocarbons*. **J. Am. Chem. Soc.**, 93(10); 2413-2416, 1971.
- KIM, W.; PALILIS, L. C.; UCHIDA, M.; KAFABI, Z. H. *Efficient Silole-Based Organic Light-Emitting Diodes Using High Conductivity Polymer Anodes*. **Chem. Mater.**, 16(23), 4681-4686, 2004.
- KLAVETTER, F. L.; GRUBBS, R. H. *Polycyclooctatetraene (Polyacetylene): Synthesis and Properties*. **J. Am. Chem. Soc.**, 110(23), 7807-7813, 1988.
- KOVACIC, P.; JONES, M. B. *Dehydro Coupling of Aromatic Nuclei by Catalyst-Oxidant Systems: Poly(p-Phenylene)*. **Chem. Rev.**, 87(2), 357-379, 1987.
- KRAFT, A. *Conducting Polymers*. In: JONES, W. **Organic Molecular Solids: Properties and Applications**. Florida, E.U.A: CRC Press, 1997, cap.11, p.348 e 349.
- KRAUSE, J. O.; NUYKEN, O.; BUCHMEISER, M. R. *Factors Relevant for the Ruthenium-Benzylidene-Catalyzed Cyclopolymerization of 1,6-Heptadiynes*. **Chem –Eur. J.**, 10(8), 2029-2035, 2004.
- LAVASTRE, O.; ILLITCHEV, I.; JEGOU, G.; DIXNEUF, P. H.; *Discovery of New Fluorescent Materials from Fast Synthesis and Screening of Conjugated Polymers*. **J. Am. Chem. Soc.**, 124(19), 5278-5279, 2002.
- LEE, Y.-S.; KERTESZ, M. *The Effect of Heteroatomic Substitutions on the Band gap of Polyacetylene and Polyparaphenylene Derivatives*. **J. Chem. Phys.**, 88(4), 2609-2617, 1988.
- LUTTINGER, L. B. *Hydridic Reducing Agent-Group VIII Metal Compound. A New Catalyst System for the Polymerization of Acetylenes and Related Compounds*. **J. Org. Chem.**, 27(5), 1591-1596, 1962.
- MACDIARMID, A. G. *Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40(14), 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(17), 1098-1101, 1977.
- MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. *Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras*. **Quím. Nova**, 23(2), 204-215, 2000.

- MCCULLOUGH, R. D.; LOEWE, R. S.; EWBANK, P. C.; LIU, J.; ZHAI, L. *Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity*. **Macromolecules**, 34(13), 4324-4333, 2001.
- PRON, A.; RANNOU, P. *Processible Conjugated Polymers: From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors*. **Prog. Polym. Sci.**, 27(1), 135-190, 2002.
- RAUH, R. D. *Electrochromic Windows: an Overview*. **Electrochim. Acta**, 44(18), 3165-3176, 1999.
- RIANDE, E.; CALLEJA, R. D. *Conducting Polymers*. In: **Electrical Properties or Polymers**. New York, EUA: Marcel Dekker, 2004, cap. 14, p.575-576.
- RONCALI, J. *Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications*. **Chem. Rev.**, 92 (4), 711-738, 1992.
- SCHON, J. H.; DODABALAPUR, A.; BAO, Z; KLOC, C.; SCHENKER, O.; BATLOGG, B. *Gate-induced Superconductivity in a Solution-Processed Organic Polymer Film*. **Nature**, 410, 189-192, 2001.
- SHIRAKAWA, H. *Synthesis and Characterization of Highly Conducting Polyacetylene*. **Synth. Met.**, 69(1), 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(1), 11-20, 1974.
- SNAITH, H. J.; FRIEND, R. H. *Photovoltaic Devices Fabricated from an Aqueous Dispersion of Polyfluorene Nanoparticles Using an Electroplating Method*. **Synth. Met.**, 147(1-3), 105-109, 2004.
- SU, W. P.; SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A.J. *Solitons in Polyacetylene*. **Phys. Rev. Lett.**, 42(25), 1698-1701, 1979.
- UDUM, Y. A.; PEKMEZ, K.; YILDIZ, A. *Electropolymerization of self-doped polythiophene in acetonitrile containing FSO<sub>3</sub>H*. **Synth. Met.**, 142(1), 7-12, 2004.
- WANG, F.; LAI, Y-H.; KOCHERGINSKY, N. M.; KOSTESK, Y. Y. *The First Fully Characterized 1,3-Polyazulene: High Electrical Conductivity Resulting from Cation Radicals and Polycations Generated upon Protonation*. **Org. Lett.**, 5(7), 995-998, 2003.

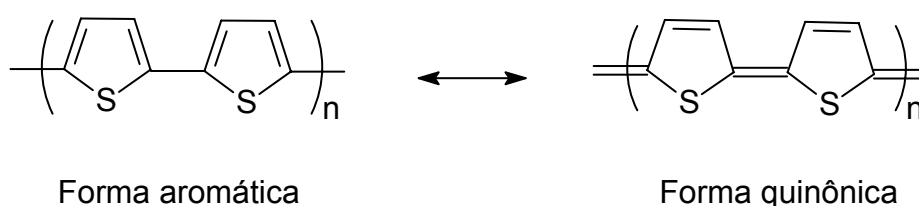
## **CAPÍTULO 2**

TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DE TIOFENOS  
FUNCIONALIZADOS NAS POSIÇÕES 3 E/OU 4 A PARTIR  
DE MESOIÔNICOS PARA A SÍNTESE DE NOVOS  
POLÍMEROS CONDUTORES

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Politiofenos

Entre as várias famílias de polímeros condutores, a família dos politiofenos (PTs) tem sido uma das mais estudadas. Do ponto de vista teórico, os PTs são utilizados como modelo para estudos de transporte de carga em PICs heteroaromáticos com um estado fundamental não degenerado, ou seja, polímeros com estruturas quinônicas e aromáticas não equivalentes energeticamente (RONCALI, 1992). No estado fundamental a forma aromática é a forma predominante do politiofeno (Figura 2.1). Por outro lado, a alta estabilidade ambiental das formas dopada e não dopada do politiofeno e sua versatilidade estrutural têm permitido a aplicação dos PTs em dispositivos eletrocromicos e eletrônicos (TACHIBANA *et al.*, 2002).



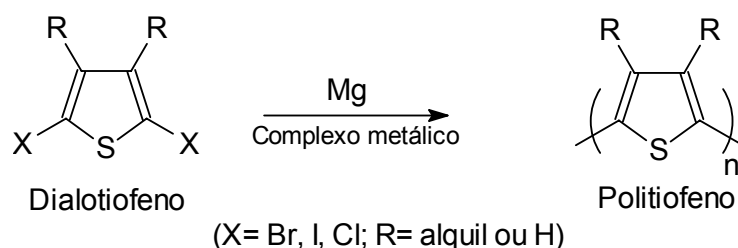
**Figura 2.1:** Possíveis formas canônicas do politiofeno

A preparação de politiofenos é conhecida desde de 1950 (MEISEL *et al.*, 1950), porém, somente a partir da década de 80, com o aumento do interesse por polímeros condutores, é que se intensificaram as pesquisas com o objetivo de aperfeiçoar os métodos de obtenção desses materiais. Como já mostrado no capítulo anterior, os politiofenos, assim como outros PICs, podem ser preparados através de polimerização química ou eletroquímica de tiofenos.



### 1.1.1 Polimerização química de tiofenos

Os métodos mais utilizados na síntese química de politiofenos envolvem reações de policondensação e desalogenação de 2,5-dialotiofenos utilizando complexos metálicos como catalisadores (McCULLOUGH *et al.*, 1993; ZHAI *et al.*, 2003), como pode ser observado na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Preparação de politiofenos a partir de dialotiofenos

Outros derivados de politiofenos têm sido preparados utilizando perclorato de cobre (II) como agente oxidante em acetonitrila, resultando em materiais poliméricos com condutividade próxima de  $8 \text{ S.cm}^{-1}$  (INOUE *et al.*, *apud* GORDON *et al.*, 1997). Politiofenos podem ser obtidos por ciclização de 1,4-dicetonas contendo anéis de tiofeno (WYNBERG e METSELAAR, *apud* RONCALI, 1992). Há ainda métodos de obtenção de PTs que realizam a polimerização via plasma (GROENEWOUD *et al.*, 2003) e fase vapor (WINTHER-JENSEN *et al.*, 2004).

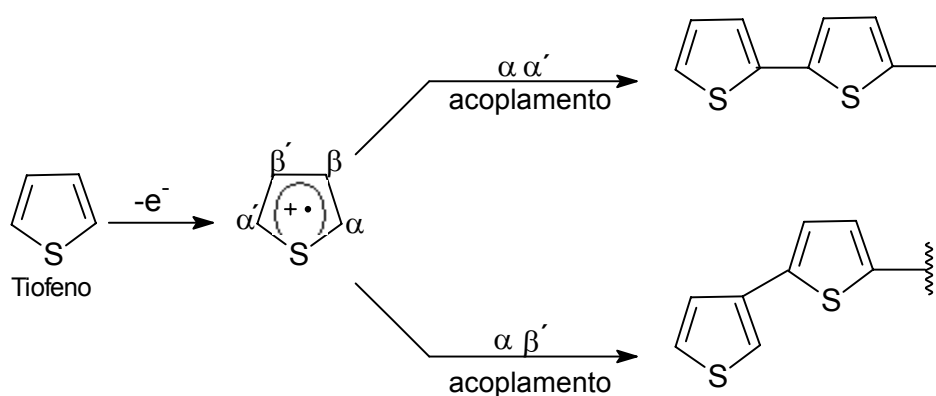
### 1.1.2 Polimerização eletroquímica de tiofenos

A eletropolimerização do tiofeno pode ser catódica (ZOTTI e SCHIAVON, *apud* RONCALI, 1992) ou anódica, sendo a última técnica a mais amplamente utilizada.

Como citado no capítulo anterior, a eletropolimerização anódica apresenta várias vantagens como ausência de catalisador, deposição direta do polímero condutor na superfície do eletrodo e fácil controle da espessura do filme por deposição de carga.

O mecanismo da eletropolimerização anódica do tiofeno é análogo ao mostrado para o furano (Capítulo 1, Esquema 1.1, Página 22).

A efetividade da extensão da conjugação ao longo da cadeia do politiofeno na condução elétrica é determinada por dois parâmetros: a razão entre os números de ligações  $\alpha$ - $\beta'$ / $\alpha$ - $\alpha'$  dos monômeros da cadeia (Figura 2.3) e a planaridade do sistema  $\pi$  conjugado (RONCALI, 1992).



**Figura 2.3:** Tipos de ligações na cadeia polimérica de politiofenos

As condições de síntese empregadas irão interferir diretamente nas propriedades elétricas e físico-químicas apresentadas pelo polímero.

### 1.1.3 Politiofenos substituídos

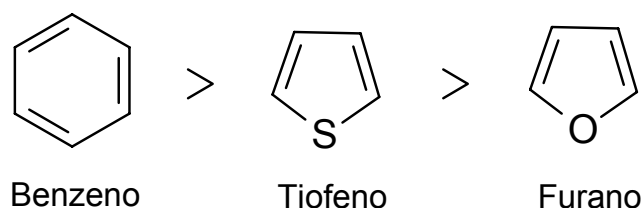
Entre as possíveis formas de alterar as propriedades de um polímero condutor, a polimerização de monômeros substituídos é o método que permite um maior controle das propriedades estruturais e eletrônicas deste polímero. A variação de substituintes altera significativamente as propriedades físicas do polímero, aumentando ainda mais a sua aplicabilidade (KIEBOOMS *et al.*, 2001).

Os politiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4 são os mais estudados entre os politiofenos substituídos, pois estes geralmente apresentam uma alta conjugação devido a menor probabilidade de acoplamentos  $\alpha$ - $\beta$  na cadeia polimérica o que

provoca uma maior condutividade (WALTMAN *et al.*, 1983). Desta forma, o desenvolvimento de metodologias sintéticas que possibilitem a preparação de novos politiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4 é uns dos principais caminhos na obtenção de materiais poliméricos com maior aplicação.

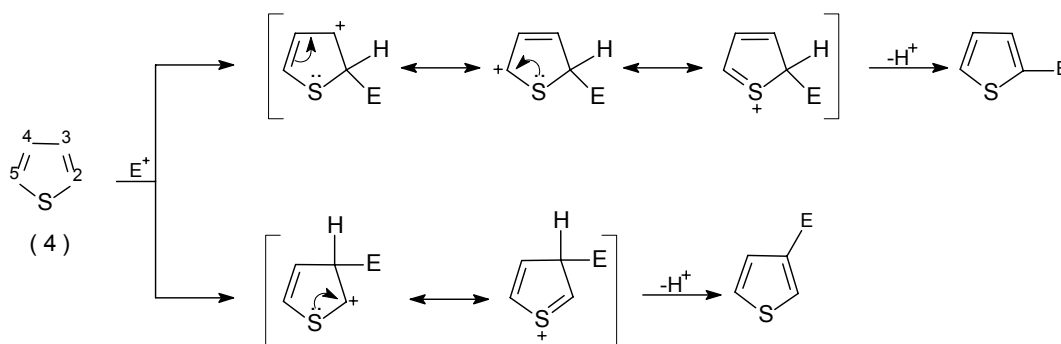
## 1.2. Tiofeno

O tiofeno (4) é um composto heterocíclico de anel pentagonal de caráter aromático menor do que o benzeno e maior do que o furano (BALABAN *et al.*, 2004), Figura 2.4. Como os demais compostos aromáticos, o tiofeno sofre preferencialmente reações de substituição com reagentes eletrofílicos.



**Figura 2.4:** Grau de aromaticidade de alguns compostos

As substituições eletrofílicas do tiofeno (4) ocorrem preferencialmente nas posições 2 e 5, Figura 2.5, em virtude da maior estabilidade do intermediário reativo originado após o ataque eletrofílico nessas posições. A maior estabilização por ressonância da carga positiva gerada no carbono 3 é o motivo da regioquímica observada no ataque eletrofílico (PAQUETTE, 1987).

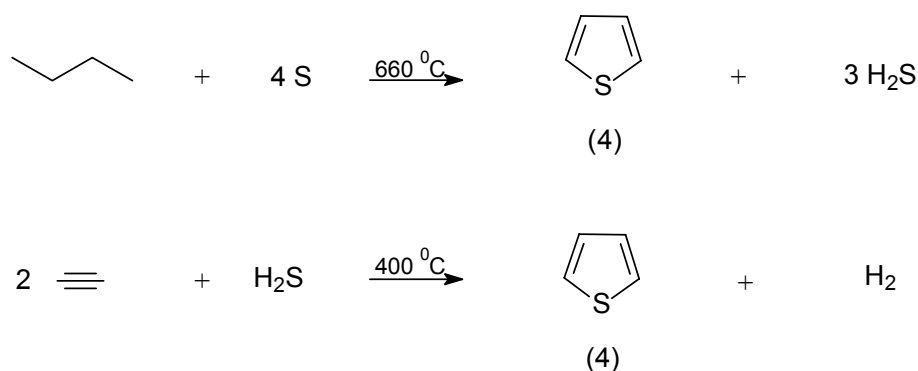


**Figura 2.5:** Ataque eletrofílico no tiofeno (4)

Tiofenos funcionalizados são aplicados diretamente ou como intermediários em vários tipos de indústria, entre estas: a farmacêutica (HU *et al.*, 2004), a agroquímica (LEGOCKI *et al.*, 2003) e a eletrônica (LAVASTRE *et al.*, 2002).

### 1.2.1 Síntese de tiofenos

Comercialmente o tiofeno (4) é sintetizado através de uma reação de ciclodesidrogenação do butano, ou seus correspondentes alcenos e dienos, na presença de enxofre, em fase gasosa a 660 °C (PAQUETTE, 1987). O tiofeno também pode ser preparado em condições similares a partir da reação do acetileno com sulfeto de hidrogênio (EICHER e HAUPTMANN, 1995), Figura 2.6.

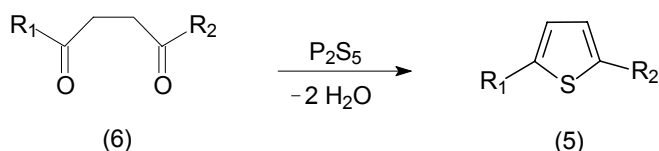


**Figura 2.6:** Sínteses industriais do tiofeno (4)

Tiofenos substituídos são sintetizados diretamente ou a partir do tiofeno (4) por diversos métodos. A síntese de tiofenos mono e dissustituídos a partir de (4), na maioria dos casos, gera quase que exclusivamente tiofenos substituídos nas posições 2 e/ou 5 devido aos fatores anteriormente citados, por exemplo, na cloração do tiofeno, 99,7 % do produto monoclorado é constituído de 2-clorotiofeno e 99 % do produto dissustituído trata-se do 2,5-diclorotiofeno (COONRADT *et al.*, 1948).

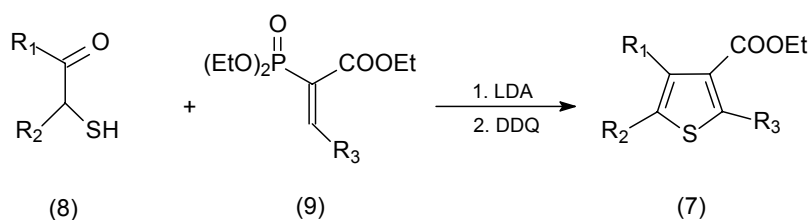
As sínteses de tiofenos substituídos por grupos funcionais nas posições 3 e/ou 4 geralmente utilizam tiofenos já halogenados nestas posições e a funcionalização na maioria das vezes se dá através de reações de metalação (ZHAI *et al.*, 2003).

Muitos métodos para obtenção direta de tiofenos substituídos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, entre eles o método de Paal onde tiofenos 2,5-dissustituídos (5) são preparados através de uma reação de sulfurização seguida de uma ciclocondensação de compostos 1,4-dicarbonílicos (6) (CAMPAIGNE e FOYE, 1952), Figura 2.7.



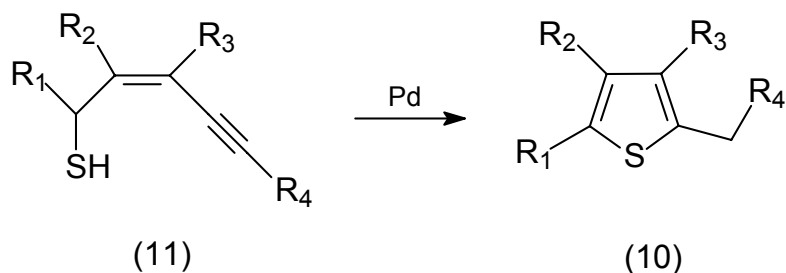
**Figura 2.7:** Método de Paal para síntese de tiofenos 2,5-dissustituídos (5)

Também é possível obter tiofenos 3-carboxilatos (7) através da reação entre  $\alpha$ -mercaptocetonas (8) e ésteres fosfanoacrílicos (9) (FEVIG *et al.*, 2001), Figura 2.8.



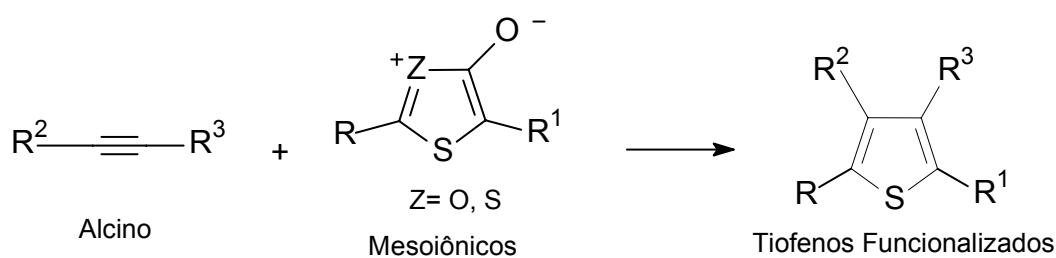
**Figura 2.8:** Método de preparação de tiofenos 3-carboxilatos (7)

Alguns tiofenos alquil e fenil-substituídos (10) foram sintetizados através da cicloisomerização, catalisada por paládio, de (Z)-2-eno-4-ino-1-tiols (11) (GABRIELE *et al.*, 2000), Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Método para preparação de tiofenos alquil e fenil-substituídos (10)

Além dos métodos mencionados, outras metodologias foram desenvolvidas no intuito de se preparar derivados de tiofeno. Uma das mais interessantes, devido à possibilidade de se obter tiofenos com uma grande variedade de substituintes, é a que utiliza reações de cicloadição seguidas de retro-Diels-Alder entre compostos mesoiônicos e alcinos (POTTS *et al.*, 1974, 1976 e 1977; GOTTHARDT *et al.*, 1976), Figura 2.10.

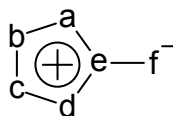


**Figura 2.10:** Método de preparação de tiofenos funcionalizados via mesoiônicos

A preparação de tiofenos a partir de composto mesoiônicos pode abrir um grande leque de possibilidades de síntese de tiofenos funcionalizados e por isso esses compostos serão tratados isoladamente na próxima secção.

### 1.3 Compostos mesoiônicos

São classificados como mesoiônicos os heterociclos dipolares de cinco membros (eventualmente com seis) em que tanto a carga positiva quanto a negativa encontram-se deslocalizadas. Desta maneira, torna-se impossível a representação satisfatória do sistema por uma estrutura de Lewis totalmente covalente ou totalmente polar (FABIAN e HESS, 2002). A Figura 2.11 mostra a forma geral utilizada para representação de sistemas mesoiônicos, onde a-f referem-se a átomos ou grupos derivados de carbono ou heteroátomos (O, S e N) (NEWTON e RAMSDEN, 1982). O anel carregado positivamente nos sistemas mesoiônicos possui seis elétrons deslocalizados sobre os orbitais p dos átomos constituintes do heterociclo sugerindo um tipo de aromaticidade nestes compostos.

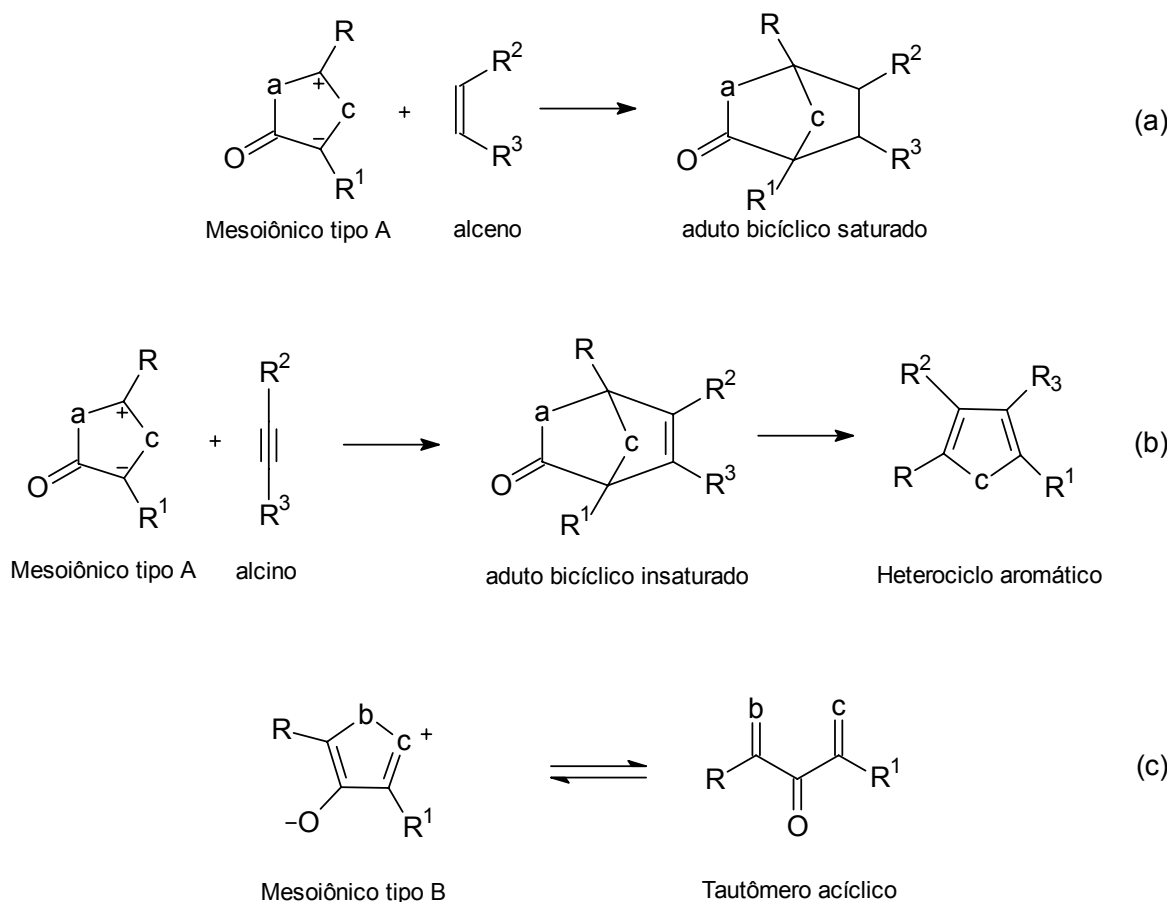


**Figura 2.11:** Estrutura geral de sistemas mesoiônicos

Os compostos mesoiônicos são divididos em duas classes, A e B, de acordo com a origem dos elétrons  $\pi$  do sistema (AVALOS *et al.*, 2005). Nos mesoiônicos do tipo A necessariamente a e c são heteroátomos, enquanto que nos do tipo B a presença dos heteroátomos ocorre nas posições b e d.

Estes fatores estruturais distinguem completamente as propriedades químicas apresentadas por estes dois tipos de mesoiônicos. A principal característica dos compostos da classe A é a possibilidade de reagirem em reações de cicloadição 1,3-dipolares com compostos dipolarófilos, como alcenos e alcinos, devido ao caráter ilídico dipolar apresentado pelas estruturas de ressonância deste tipo de sistema (Figura 2.12 a e b). Já os mesoiônicos do tipo B são simplesmente espécies dipolares que podem sofrer facilmente abertura do anel levando à formação de tautômeros acíclicos (Figura 2.12 c), que por sua vez podem sofrer outras

transformações (NEWTON e RAMSDEN, 1982). Há também a possibilidade de alguns mesoiônicos do tipo A apresentarem tautômeros acíclicos (HAMAGUCHI *et al.*, 2003).



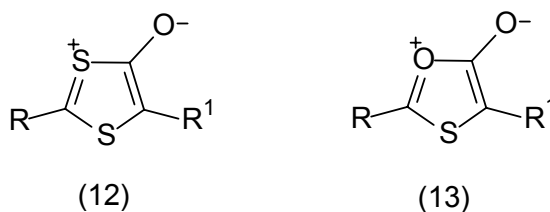
**Figura 2.12:** (a) e (b) Reação de cicloadição 1,3-dipolar de mesoiônicos do tipo A com dipolarófilos, (c) Tautomerismo de mesoiônicos do tipo B

Diferente da reação entre mesoiônicos e alcenos, Figura 2.12 (a), que dá origem a um aduto bicíclico saturado, a reação de mesoiônicos com alcinos leva à formação de um sistema bicíclico insaturado que pode sofrer uma reação de fragmentação conhecida como retro-Diels-Alder, RDA, (KWART e KING, 1968). A RDA neste caso leva à formação de sistemas heterocíclicos aromáticos substituídos de furanos (quando  $\underline{c} = \text{O}$ ) (POTTS e MARSHALL, 1979), pirróis (quando  $\underline{c} = \text{NR}$ ) (HERSHENSON, 1975) e tiofenos (quando  $\underline{c} = \text{S}$ ) (POTTS *et al.*, 1974, 1976 e 1977; GOTTHARDT *et al.*, 1976), sendo os substituintes nas posições 2 e 5 do composto



heteroaromático formado provenientes do sistema mesoiônico (átomos b e d), como pode ser observado na Figura 2.12 (b).

Devido ao nosso interesse na síntese de tiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4, uma atenção especial será dada a dois sistemas mesoiônicos do tipo A com átomos de enxofre na posição c. Estes são o 1,3-ditiólio-4-olato (12), que possui um segundo átomo de enxofre na posição a, e o 1,3-oxatiólio-5-olato (13), que possui um átomo de oxigênio na posição a, como pode ser observado na Figura 2.13. De acordo com o grau de substituição destes mesoiônicos (R e R<sup>1</sup> = H) a reação com alcinos poderia gerar novos tiofenos funcionalizados somente nas posições 3 e/ou 4, tornando possível o desenvolvimento de novos materiais baseados em polímeros condutores com aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia.

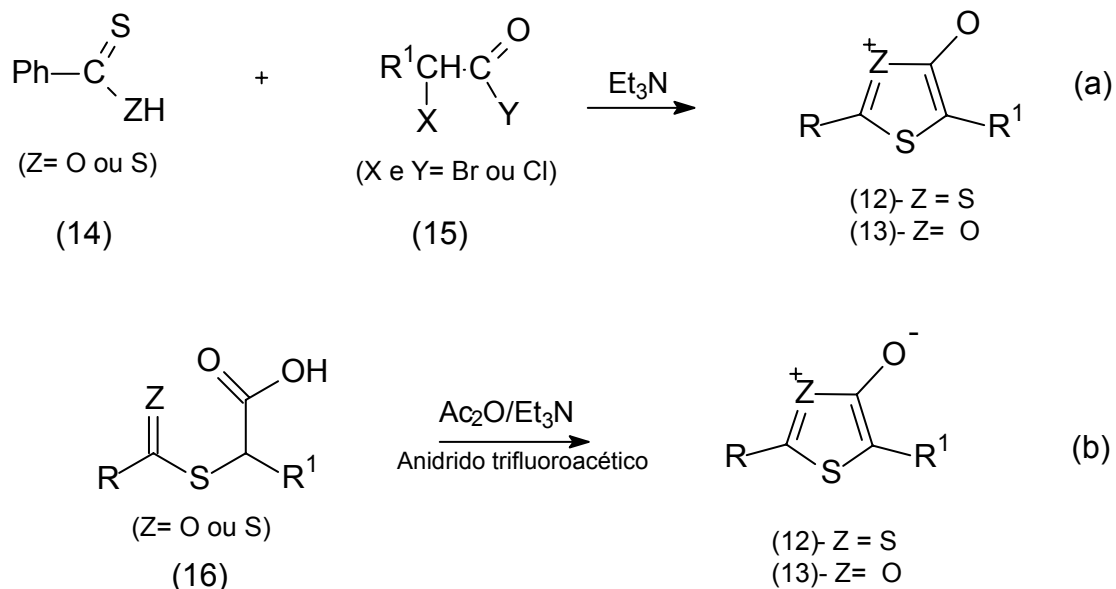


**Figura 2.13:** Mesoiônicos de interesse para síntese de tiofenos

### 1.3.1 Mesoiônicos 1,3-ditiólio-4-olatos (12) e 1,3-oxatiólio-5-olatos (13)

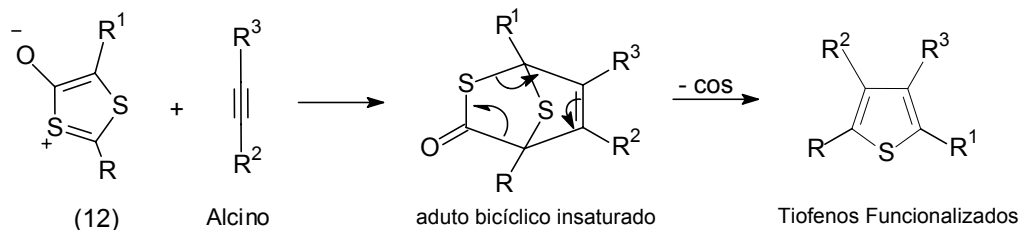
Os mesoiônicos das famílias dos 1,3-ditiólio-4-olatos (12) e 1,3-oxatiólio-5-olatos (13) têm sido obtidos principalmente através da reação entre ácidos tiobenzóicos (14) com haletos de  $\alpha$ -haloacila (15), ou por ciclodesidratação de derivados de tioésteres (16) com anidrido trifluoroacético ou uma mistura de anidrido acético e trietilamina, Figura 2.14, (NEWTON e RAMSDEN, 1982). Na primeira metodologia (Figura 2.14 a) a utilização de ácidos tiobenzóicos já acarreta na substituição da posição 2 (grupo R) dos sistemas (12) e (13) por um grupamento arila, sendo possível a variação do substituinte R<sup>1</sup> de acordo com o haleto de haloacila (15) utilizado. Já na metodologia que utiliza derivados de tioésteres (16), a funcionalização dos mesoiônicos (12) e (13) nas posições 2 e 5, no caso de (12), e 2 e 4, no caso de

(13), irá depender dos grupos R e R<sup>1</sup> do tioéster (16) utilizado, sendo que na maioria dos casos conhecidos estes grupos também são aromáticos.



**Figura 2.14:** Métodos usuais de preparação de mesoiônicos

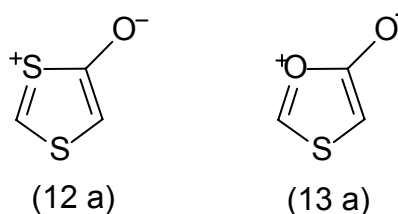
Vários mesoiônicos do tipo (12) já foram sintetizados com diferentes substituintes nas posições 2 e 5 e após reação com alcinos, muitos destes levaram à formação de tiofenos funcionalizados devido a reação de retro Diels-Alder sofrida pelo aduto bicíclico obtido na reação de cicloadição (Figura 2.15).



**Figura 2.15:** Síntese de tiofenos a partir da reação de (12) com alcinos

O número de mesoiônicos 1,3-oxatiólio-5-olatos (13) sintetizados até então é bem menor do que o de sistemas do tipo (12), provavelmente devido à maior instabilidade apresentada pelo sistema (13) (POTTS *et al.*, 1977). Apesar disto, os mesoiônicos (13) também apresentaram reatividade frente alcinos substituídos, levando também à formação de tiofenos funcionalizados. Contudo, como até hoje não se conseguiu sintetizar os sistemas mesoiônicos (12) e (13) não substituídos ( $R$  e  $R^1 = H$ ), a aplicação dos tiofenos obtidos a partir destes sistemas na síntese de polímeros condutores não foi possível. Tal restrição deve-se, como já discutido anteriormente (ver Figura 2.3, página 38), à existência de grupos substituintes nas posições 2 e 5 do tiofeno formado, justamente as que se unirão para formar a cadeia polimérica. Para que a condução elétrica seja maximizada é necessário que a polimerização ocorra em sua maior parte nas posições  $\alpha$  (2 e/ou 5) do tiofeno, exatamente as posições cujos substituintes são provenientes do sistema mesoiônico, ou seja, em suas posições  $\underline{b}$  e  $\underline{d}$  como pode ser visto na Figura 2.12 b, na página 44.

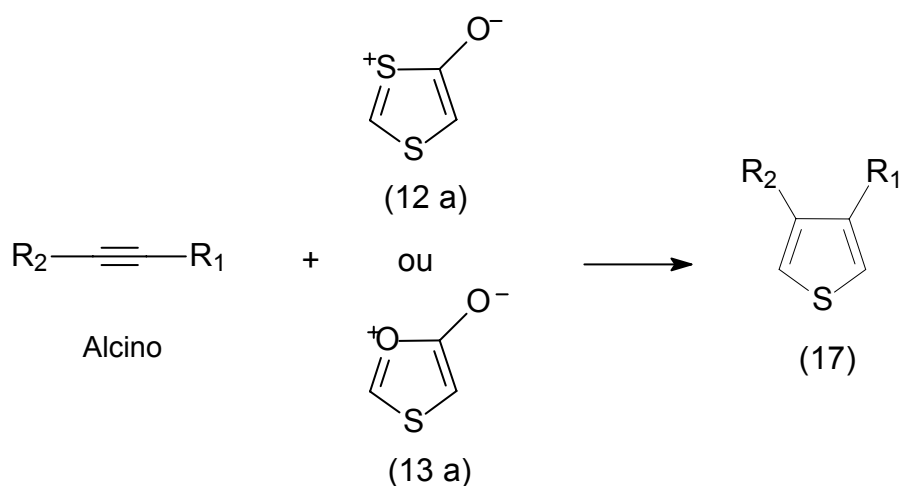
O desenvolvimento de metodologias que possam levar à formação dos sistemas mesoiônicos não substituídos (12 a) e (13 a), Figura 2.16, seria um novo impulso na área da pesquisa sobre polímeros condutores. Este fato permitiria a síntese de novos materiais que poderiam apresentar propriedades até então desconhecidas, aumentando ainda mais as possíveis aplicações destes materiais.



**Figura 2.16:** Mesoiônicos que poderiam levar a obtenção de tiofenos substituídos nas posições 3 e/ou 4

## 2. OBJETIVO

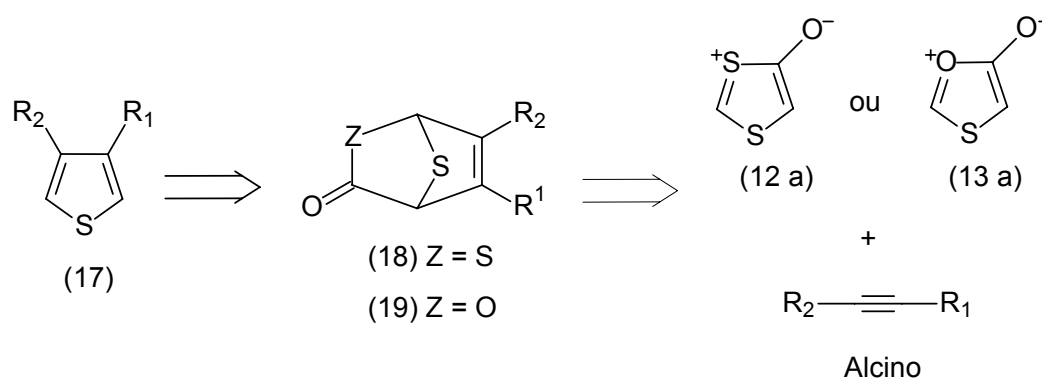
Esta parte do trabalho teve como finalidade tentar desenvolver uma nova metodologia sintética para tiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4 (17), empregando-se uma abordagem que envolve uma reação de Diels-Alder entre alcinos e compostos mesoiônicos como o 1,3-ditiólio-4-olato (12 a) e 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a), Esquema 2.1. Esta metodologia possibilitaria gerar tiofenos com um grande padrão de variação nos substituintes que, posteriormente, seriam polimerizados e teriam suas propriedades físicas determinadas.



**Esquema 2.1:** Abordagem sintética empregada na preparação dos tiofenos (17)

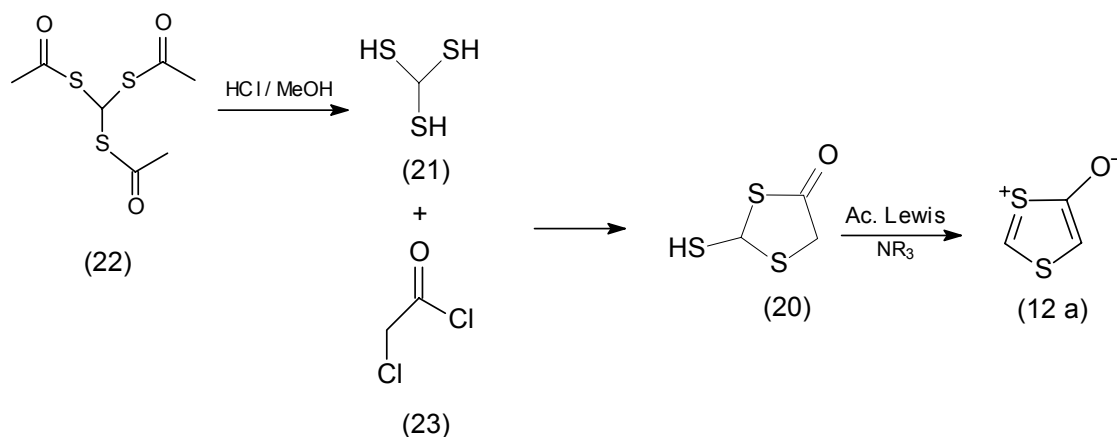
### 3. METODOLOGIA

As rotas sintéticas sugeridas para a preparação de tiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4 (17) foram baseadas nas reações de retro-Diels-Alder de uma 2,7-ditiobiciclo[2.2.1]ept-5-eno-3-ona (18) ou de uma 2-oxa-7-tiobiciclo[2.2.1]ept-5-eno-3-ona (19) com liberação de COS e CO<sub>2</sub> respectivamente. Estes biciclos poderiam ser obtidos pela cicloadição de um alcino com os compostos mesoiônicos (12 a) e (13 a), como mostrado na retrossíntese de (17), Esquema 2.2.



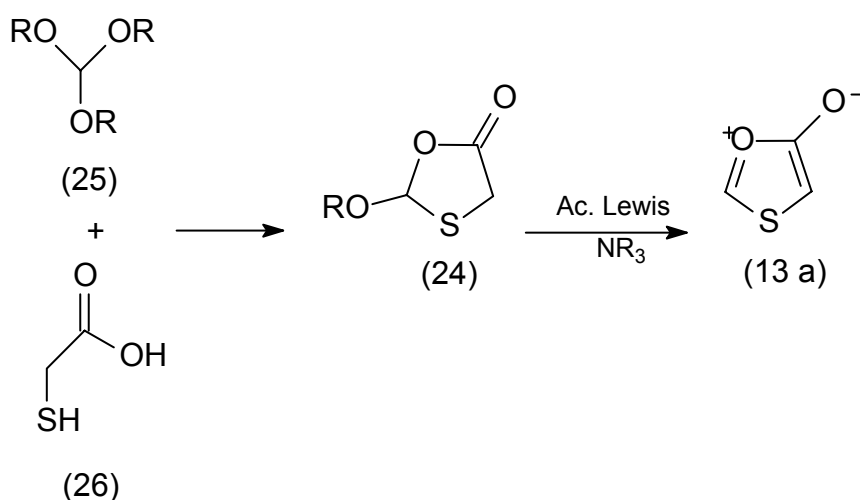
**Esquema 2.2:** Retrossíntese dos tiofenos 3 e/ou 4 funcionalizados (17)

O maior desafio encontrado na metodologia sugerida para obtenção dos tiofenos (17) é a preparação dos mesoiônicos (12 a) e (13 a), pois ainda não foram relatadas as sínteses destes compostos na literatura. Todos os 1,3-ditiólio-4-olatos e 1,3-oxatiólio-5-olatos até hoje sintetizados apresentam substituintes nas posições 2 e/ou 5 e 2 e/ou 4 respectivamente. Sendo assim, para o mesoiônico (12 a) propôs-se uma rota sintética, Esquema 2.3, onde este seria obtido através da reação de dessulfanilação e desprotonação do composto 2-mercapto-1,3-ditiolan-4-ona (20) com ácidos de Lewis “moles” (como sais de Pb<sup>2+</sup> ou Hg<sup>2+</sup>) e uma base impedida estericamente (por exemplo uma NR<sub>3</sub>), respectivamente. O composto (20) por sua vez seria derivado da reação do metanotritiol (21), obtido a partir do metanotritiol triacetilado (22) (OLSSON *et al.*, 1976), com cloreto de cloroacetila (23).



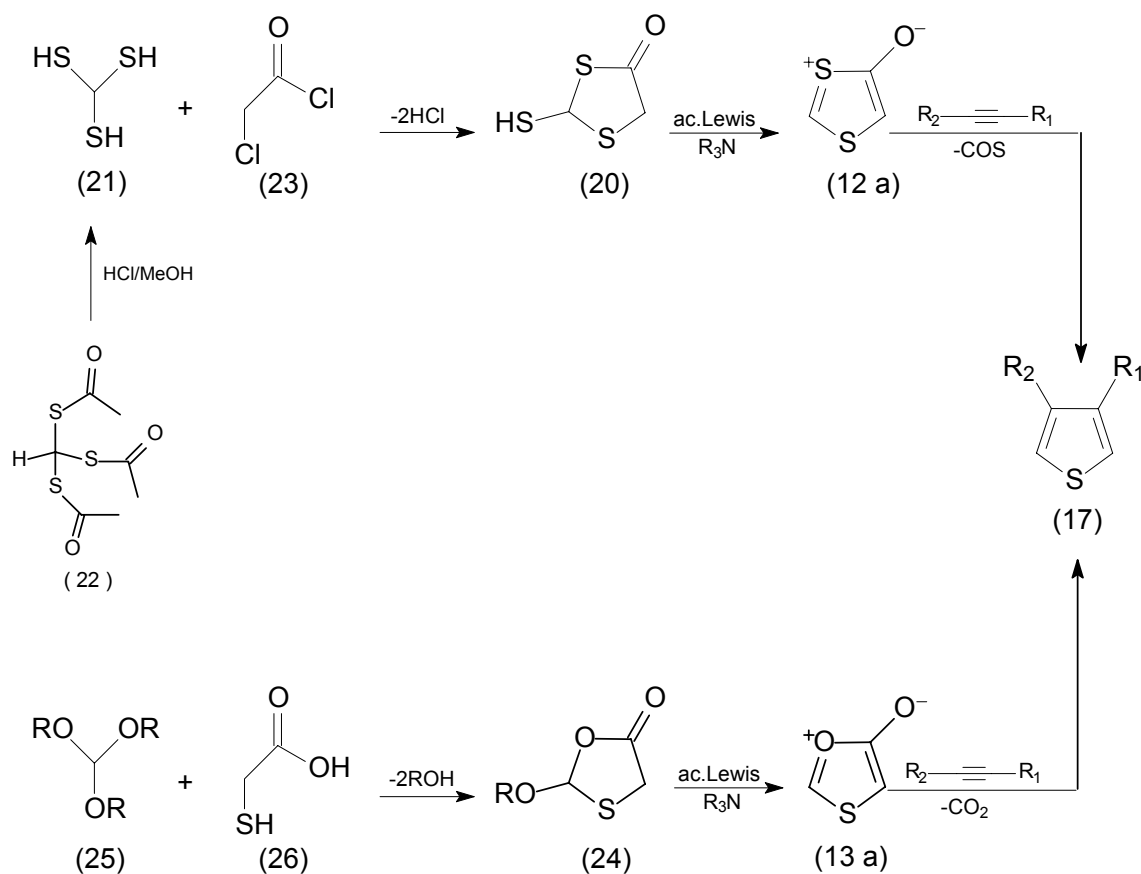
**Esquema 2.3:** Rota sintética empregada na tentativa de preparação do mesoiônico (12 a)

A rota sintética sugerida para obtenção do mesoiônico (13 a), Esquema 2.4, foi bem semelhante a do mesoiônico (12 a), e passa pela reação de desalcoxilação e desprotonação de um 2-alcoxi-1,3-oxatiolan-5-ona (24) utilizando ácidos de Lewis “duros” (como sais de Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>) (BLUMENKOPF *et al.*, 1990; SANTELLI e PONS, 1996) e uma base com severo impedimento estéreo, respectivamente. O composto (24) pode ser obtido através da reação de um ortoformiato de trialquila (25) com ácido mercaptoacético (26).



**Esquema 2.4:** Rota sintética empregada na tentativa de preparação do mesoiônico (13 a)

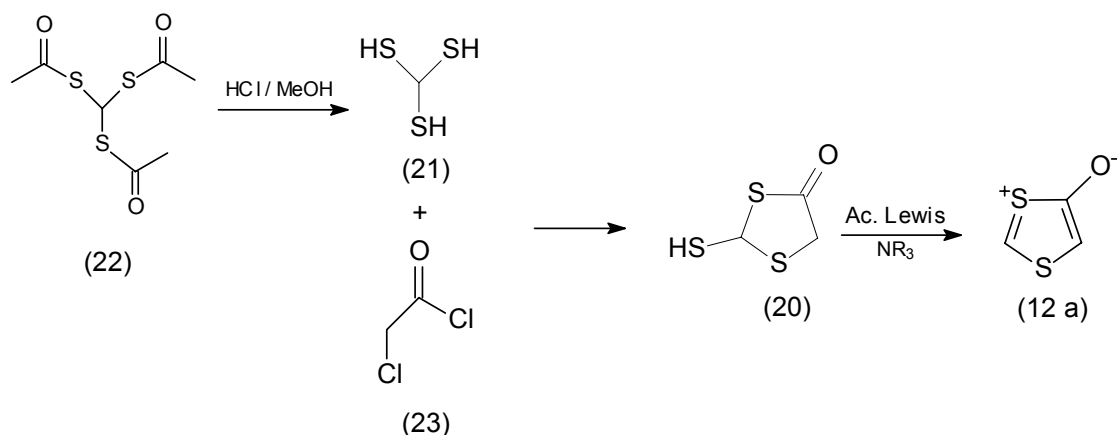
Após a preparação dos mesoiônicos (12 a) e (13 b), posterior reação destes com alcinos levaria à obtenção dos tiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4 (17) como demonstrado no Esquema 2.5.



**Esquema 2.5:** Rota sintética global sugerida para síntese dos tiofenos (17)

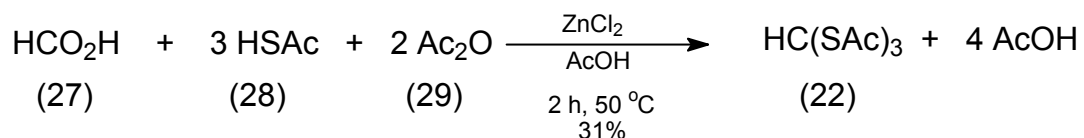
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Discussão dos resultados referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-ditiólio-4-olato (12 a)



#### 4.1.1 Preparação do metanotritiol triacetato (22)

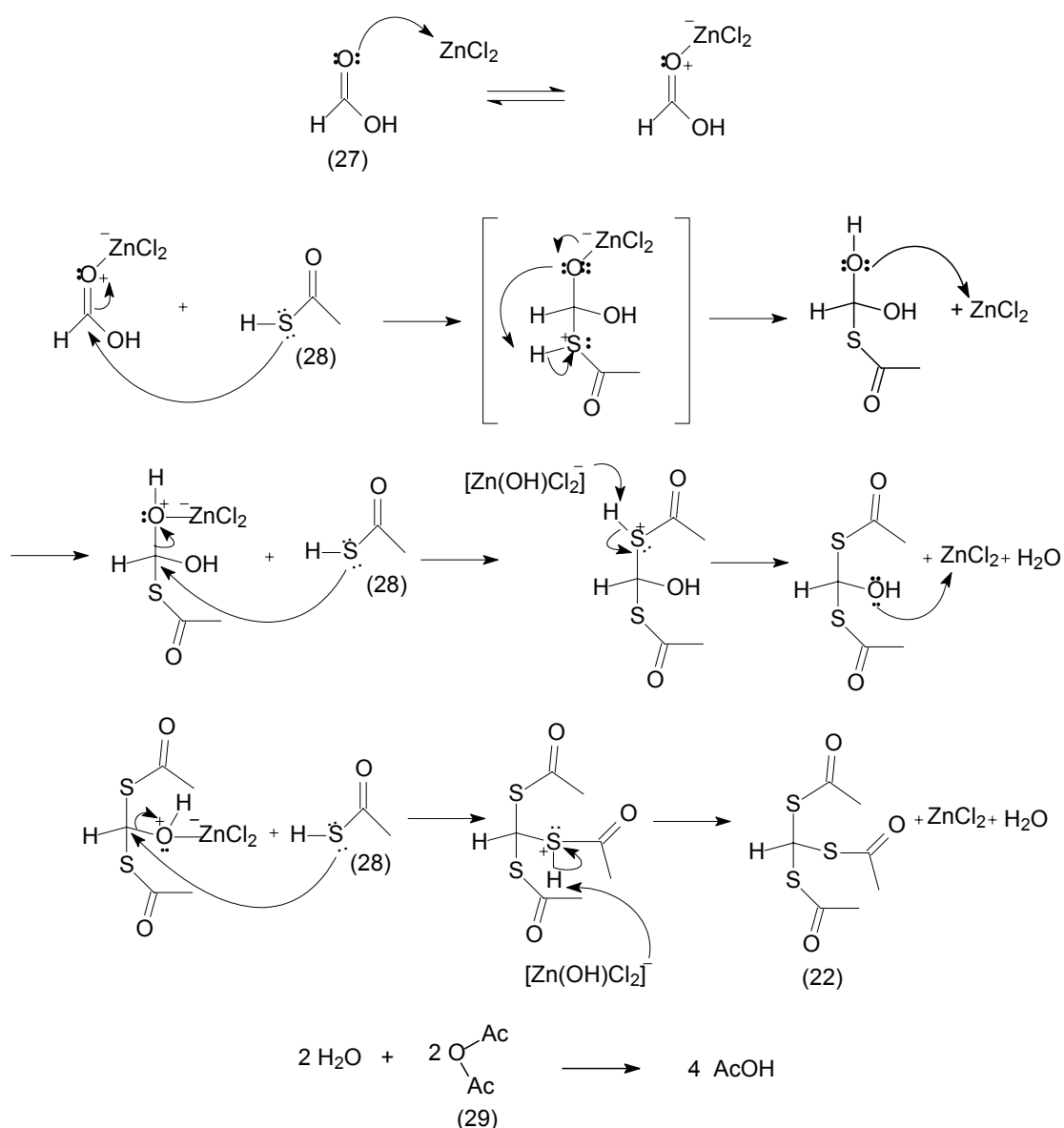
O passo inicial na tentativa de obtenção do mesoiônico (12 a) através da rota sintética sugerida foi a preparação do metanotritiol triacetilado (22), pois este é o material de partida para a obtenção de (21) que por sua vez, poderia levar à formação do intermediário sintético (20) após reação com cloreto de cloroacetila (23). Sendo assim, adotou-se o método descrito por Olsson (1976), onde (22) foi preparado através da reação de ácido fórmico (27) com ácido tioacético (28) na presença de anidrido acético (29) e  $\text{ZnCl}_2$ , Figura 2.17.



**Figura 2.17:** Reação de preparação de (22)

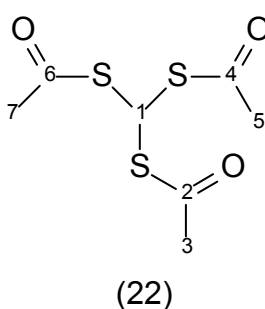


A reação de formação do composto (22) é catalisada pelo  $\text{ZnCl}_2$ , um bom ácido de Lewis, que forma um complexo com a carbonila do ácido fórmico (27) gerando desta maneira um bom grupo abandonador, facilitando a reação de tioacetilação. O anidrido acético (29) tem como função retirar a água gerada no meio reacional, como pode ser visto em uma proposta mecanística apresentada no Esquema 2.6 para a reação.



**Esquema 2.6:** Proposta do mecanismo para a formação do composto (22)

Após a purificação via recristalização em CS<sub>2</sub>, fez-se a caracterização do composto (22) por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (experimento APT) (APÊNDICES B e C, páginas 80 e 81 respectivamente), infravermelho (APÊNDICE D, página 82) e espectrometria de massas (APÊNDICE A, página 79). Na Tabela 2.1 tem-se a correlação dos dados obtidos nos espectros de RMN para o composto (22), sendo confirmada a presença das metilas referentes aos grupos tioacetilas ( $\delta$ 29,8) e os sinais do grupo metino tanto de <sup>1</sup>H (singlete em  $\delta$ 6,6) quanto de <sup>13</sup>C ( $\delta$ 44,0).



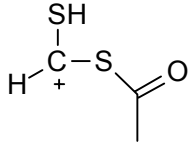
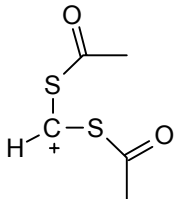
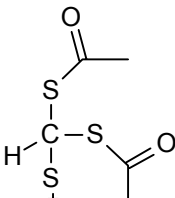
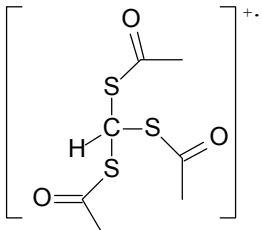
**Tabela 2.1:** Dados de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C obtidos para o composto (22)

H	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)
H <sub>1</sub>	6,6 (s)	C <sub>1</sub>	44,0
		C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>6</sub>	192,8
H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub>	2,3 (s)	C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> , C <sub>7</sub>	29,8

Observou-se no espectro de infravermelho um sinal intenso em 1697 cm<sup>-1</sup> característico de deformação axial de C=O de tioésteres.

Os principais sinais, com as possíveis fragmentações e suas respectivas intensidades relativas do espectro de massas de (22), estão relatados na Tabela 2.2. A biblioteca de dados do CG-EM utilizado na análise confirmou a estrutura do composto (22) como sendo a mais provável para o fragmentograma obtido.

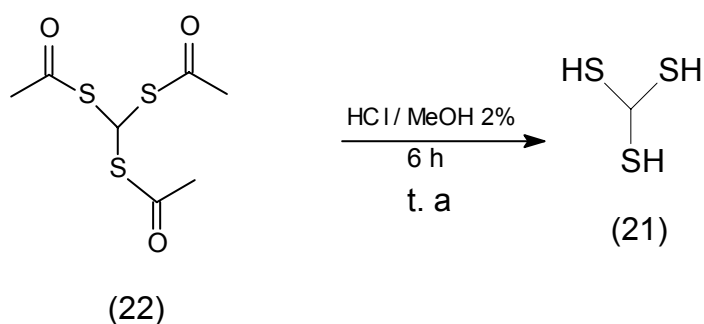
**Tabela 2.2:** Principais picos do espectro de massas do composto (22)

Íons (m/z)	% do pico base	Fragmento iônico
43	100	$\text{—}\equiv\text{O}^+$
121	25	
163	60	
195	31	
238	3	

O rendimento calculado da reação foi de 31% sendo este um pouco menor do que o descrito na referência utilizada que foi de 35% (OLSSON, 1976).

#### 4.1.2 Preparação do metanotritiol (21)

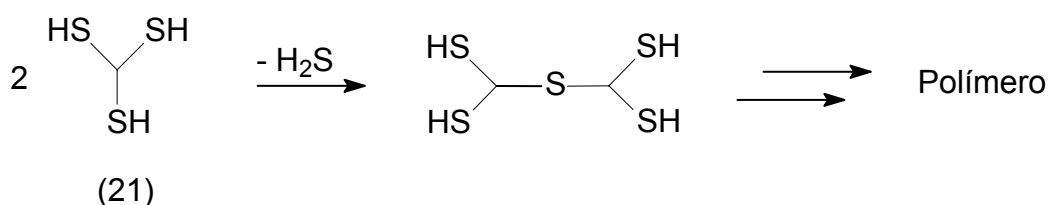
A reação de solvólise de (22) levando à formação do metanotritiol (21) foi realizada em uma solução metanólica de HCl 2% como descrito por Olsson (1976), Figura 2.18.



**Figura 2.18:** Reação de preparação de (21)

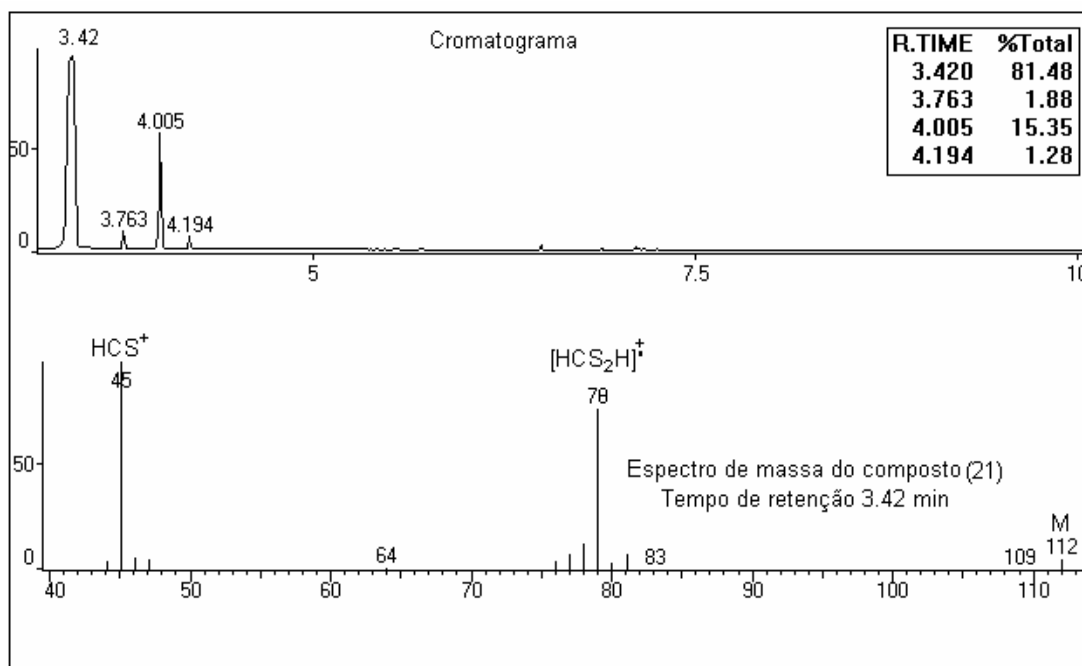
Embora o procedimento da reação de solvólise do composto (22) seja relativamente simples, o processo de purificação do composto (21) mostrou-se extremamente problemático.

O composto (21) sofre fácil polimerização à temperatura ambiente e com isso, após término da reação e extração da fase orgânica, obtém-se como produto bruto um óleo viscoso. Este óleo, possivelmente, se constitui do composto (21) e de seus derivados mono e diacetilados, além de oligômeros provenientes da polimerização de (21) como relatado por Olsson, Figura 2.19.



**Figura 2.19:** Polimerização do metanotritiol (21)

Sendo assim, tornou-se necessária a realização de uma destilação para purificação do metanotritiol (21). No procedimento descrito por Olsson, a destilação foi realizada sob pressão reduzida (2 mmHg), sem o uso de coluna ou condensador, utilizando-se um sistema constituído de um funil de gotejamento levemente aquecimento, um equalizador de pressão e um frasco sobre banho de gelo onde foi coletado o composto (21). Contudo, nenhum sistema de destilação utilizado em nosso trabalho experimental mostrou-se eficiente, sendo que, na maioria das vezes, a maior parte do composto (21) sofria polimerização antes de ser destilado, levando à obtenção de quantidades muito pequenas de metanotritiol (21). A análise de uma das alíquotas obtidas utilizando um dos sistemas de destilação que foram testados, no caso a destilação direta de um frasco contendo o produto bruto da reação de solvólise conectado por uma junta a um frasco de coleta sobre banho de nitrogênio líquido e pressão de aproximadamente 1 mmHg, por CG-EM (Figura 2.20) apresentou um espectro de massas semelhante ao mostrado no trabalho de Olsson, confirmando o formação do composto (21). Apesar do composto (21) ser o constituinte majoritário do óleo obtido na destilação, cerca de 80%, a análise cromatográfica mostrou uma quantidade considerável de impurezas.

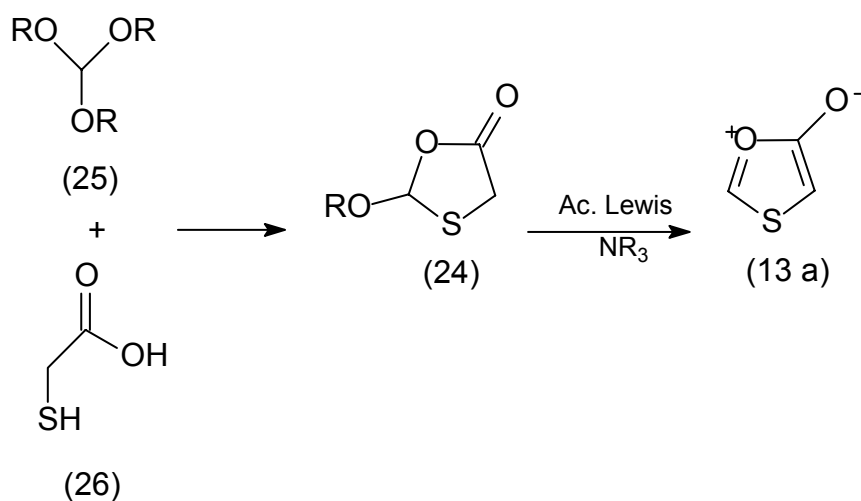


**Figura 2.20:** Análise via CG-EM do óleo obtido após solvólise do composto (22)

O uso de metanotritíol (21) não puro na tentativa de preparação do intermediário (20) através de reação com o cloreto de cloroacetila (23), levou à obtenção de uma mistura oleosa de compostos que não permitiu o isolamento de seus constituintes nem por cromatografia e nem por destilação. Além disso, o aumento da viscosidade e o escurecimento do produto bruto apresentados após contato com o ar indicam uma possível polimerização do material formado.

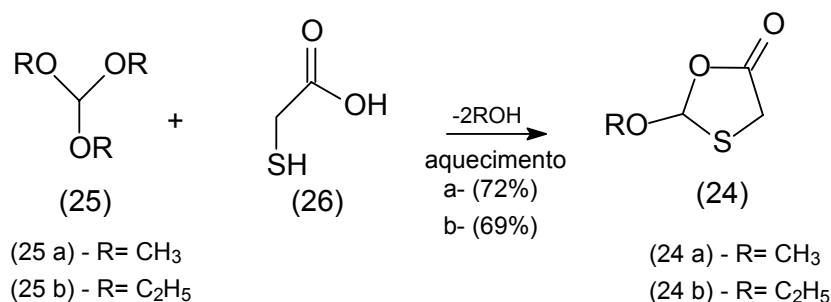
A difícil obtenção do metanotritíol puro (21) e o baixo rendimento apresentado pela reação inviabilizaram a rota sintética sugerida inicialmente para obtenção do mesoiônico (12 a). Desta forma, o trabalho experimental foi voltado para a segunda rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico (13 a).

#### 4.2 Discussão dos resultados referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a)



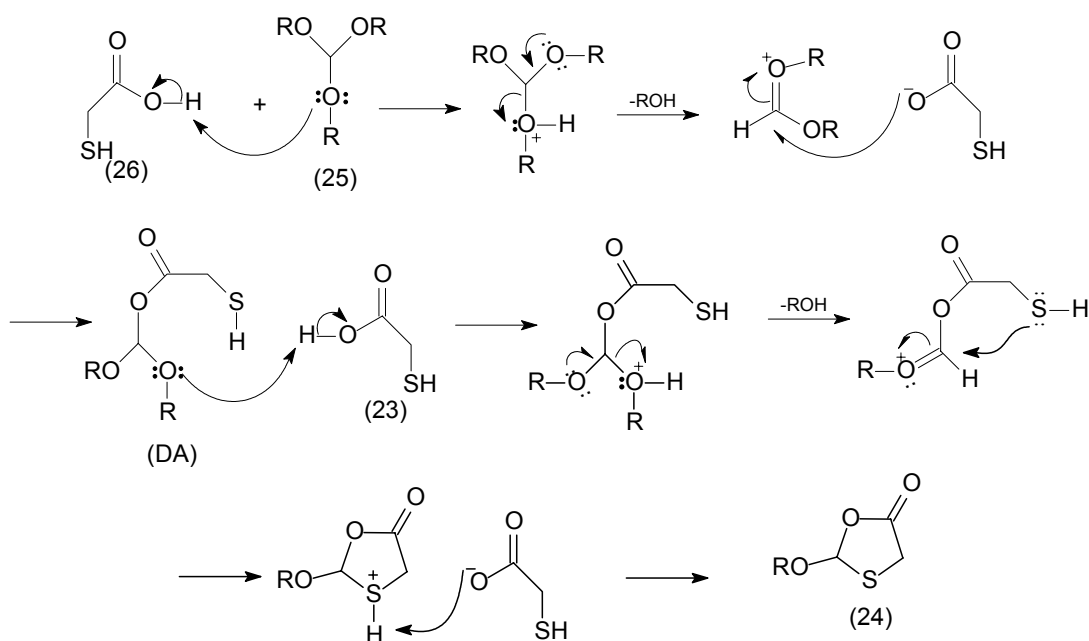
##### 4.2.1 Obtenção da 2-alcoxi-1,3-oxatiolan-5-ona (24)

O intermediário (24) foi sintetizado através da reação entre um ortoformiato de trialquila (25) com ácido mercaptoacético (26), como demonstrado na Figura 2.21.



**Figura 2.21:** Reação de preparação de (24)

O ortoformiato de alquila (25) na presença do ácido mercaptoacético (26), um dinucleófilo, é protonado pelo ácido levando à liberação de uma molécula de álcool. Através de um ataque nucleofílico o mercaptoacetato se adiciona ao carbono com uma carga parcial positiva. Na etapa final do mecanismo proposto, Esquema 2.7, ocorre a protonação de uma segunda alcoxila, seguida da liberação de outra molécula de álcool. O ataque nucleofílico intramolecular do enxofre resulta na estrutura cíclica de 1,3-oxatiolana (24). Ao término da reação dois equivalentes de álcool são gerados para cada equivalente do composto (24) formado.



**Esquema 2.7:** Mecanismo proposto para formação do composto (24)

No procedimento desenvolvido para preparação de (24), utilizou-se o próprio ortoformiato de trialquila (25) como solvente da reação. A temperatura aplicada na etapa de aquecimento da mistura reacional variou de acordo com o álcool gerado no meio. No caso do ortoformiato (25 a), como o álcool gerado é o metanol (ponto de ebulição de 64,5 °C), aplicou-se inicialmente um aquecimento de 80 °C, já no caso do ortoformiato (25 b) o álcool gerado é o etanol (ponto de ebulição de 78 °C) e com isso o sistema foi aquecido até 90 °C. Desta forma, à medida que o álcool era formado, este era retirado do meio reacional através de destilação, deslocando o equilíbrio da reação na direção do produto desejado. Foi observado que para obtenção de melhores rendimentos deve-se, após cessada a destilação do álcool, aquecer o sistema até o refluxo do ortoformiato em questão, sendo utilizado 110 °C para o ortoformiato (25 a) e 150 °C para o (25 b). Com o solvente em refluxo, além de se aplicar uma temperatura maior ao sistema, e conseqüentemente aumentar a possibilidade de colisões efetivas entre as moléculas, há uma diminuição do número de moléculas do solvente no meio. Com isto aumenta-se a probabilidade do intermediário dialcoxilado (DA, Esquema 2.7), já formado na etapa de destilação do álcool, ser protonado e daí gerar a 1,3-oxatiolana (24).

Outro fator importante na preparação de (24) é a razão entre o número de equivalentes adicionados do ácido (26) em relação à quantidade de ortoformiato empregada. Foi observado que quanto maior a concentração do ácido (26) no meio reacional, pelo menos na faixa de estudo em questão, menor foi o rendimento de (24), Tabela 2.3. Uma possível explicação para tal fato é a maior formação de dissulfetos provenientes de acoplamentos oxidativos de grupos tióis favorecidos pelo aquecimento da solução e o contato com oxigênio do ar. Isto explicaria a obtenção de um resíduo amarelo viscoso no fundo do balão após destilação do produto bruto da reação. Observou-se também que os rendimentos obtidos da reação de preparação de (24) a partir do ortoformiato (25 b) são mais baixos comparados aos rendimentos obtidos a partir de (25 a). Um dos fatores que podem estar provocando menores rendimentos na metodologia que emprega o ortoformiato (25 b) provavelmente seja as temperaturas mais elevadas.



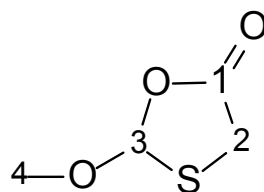
**Tabela 2.3:** Rendimento da preparação de (24) em função do número de equivalentes de (26)

Nº de equivalentes do ácido (26)	Nº de equivalentes do ortoformiato (25)	Rendimento de (24) via (25 a)	Rendimento de (24) via (25 b)
1	6	72	69
2	6	67	52
4	6	58	47

A caracterização dos compostos (24 a) e (24 b) foi feita por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , infravermelho e espectrometria de massas. Para realização da etapa posterior da rota sintética sugerida, utilizou-se a 1,3-oxatolana (24 a), pois este composto foi de fácil purificação enquanto que a obtenção do composto (24 b) puro apresentou-se bem mais difícil devido ao ponto de ebulição próximo ao do ácido (26), o que acarretou em contaminação do composto (24 b) com traços de ácido, provocando a hidrólise da 1,3-oxatolana (24 b) quando em contato com umidade do ar, levando à formação de ácido (26). Análise de infravermelho de alíquotas do composto (24 b) após exposição ao ar (APÊNDICE N, página 91) confirmou o surgimento de uma banda larga entre  $3300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  característica de deformação axial de ligação O-H de ácidos carboxílicos, também foi observado um deslocamento da absorção da ligação C=O de  $1782\text{ cm}^{-1}$  para  $1693\text{ cm}^{-1}$  indicando a abertura do anel. Assim sendo, serão apresentados e discutidos nesta secção apenas os dados dos espectros obtidos para o composto (24 a), contudo os espectros obtidos para o composto (25 b) encontram-se em anexo (APÊNDICES de I a M, páginas 87-90).

Os dados dos espectros de RMN tanto de  $^1\text{H}$  quanto de  $^{13}\text{C}$  (APÊNDICES F e G, páginas 84 e 85 respectivamente) estão em total acordo com a estrutura de (24 a) como mostrado na Tabela 2.4. O espectro de  $^{13}\text{C}$  confirma a existência de 4 tipos de carbono na estrutura enquanto que os dois dubletos que aparecem em aproximadamente  $\delta 3,8$  e  $\delta 3,6$  no espectro de  $^1\text{H}$  são referente aos hidrogênios do grupo metileno. A constante de acoplamento,  $J = 17\text{ Hz}$ , observada é característica

de acoplamento de hidrogênios geminais. Este acoplamento ocorre porque estes núcleos se encontram em ambientes de natureza eletromagnética diferentes devido à geometria não planar do anel.



(24 a)

**Tabela 2.4:** Dados de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  obtidos para o composto (24 a)

H	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)
		C <sub>1</sub>	172,0
H <sub>2</sub>	3,8 (d) e 3,6 (d)	C <sub>2</sub>	30,6
H <sub>3</sub>	6,5 (s)	C <sub>3</sub>	105,4
H <sub>4</sub>	3,5 (s)	C <sub>4</sub>	54,3

Na análise de infravermelho de (24 a), APÊNDICE H (página 86), observou-se um sinal intenso em  $1780\text{ cm}^{-1}$  característica de  $\gamma$ -lactonas saturadas resultante da deformação axial de C=O.

O fragmentograma de massas (APÊNDICE E, página 83) apresentou picos coerentes com a estrutura do composto (24 a) como demonstrado na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5:** Principais picos do espectro de massas do composto (24 a)

Íons (m/z)	% do pico base	Fragmento iônico
46	100	$\text{H}_2\text{C}=\overset{+}{\text{S}}$
61	59	
74	75	$+\text{O}\equiv\text{C}-\text{S}^+$
103	14	
134	2	

Os dados espectrais obtidos para o composto (24 b) também confirmaram a estrutura do mesmo, sendo o rendimento calculado para ambas as reações de aproximadamente 70%, 72% para (24 a) e 69 % para (24 b).

#### 4.2.2 Tentativa de obtenção do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a) e dos tiofenos funcionalizados (17)

A preparação do mesoiônico (13 a) pela rota sintética sugerida passaria por uma reação do composto (24 a) com um ácido de Lewis (A.L.) acarretando na formação de um íon carbênio que após desprotonação por uma base apropriada ( $\text{NR}_3$ ) levaria à formação do mesoiônico (13 a), Esquema 2.8.



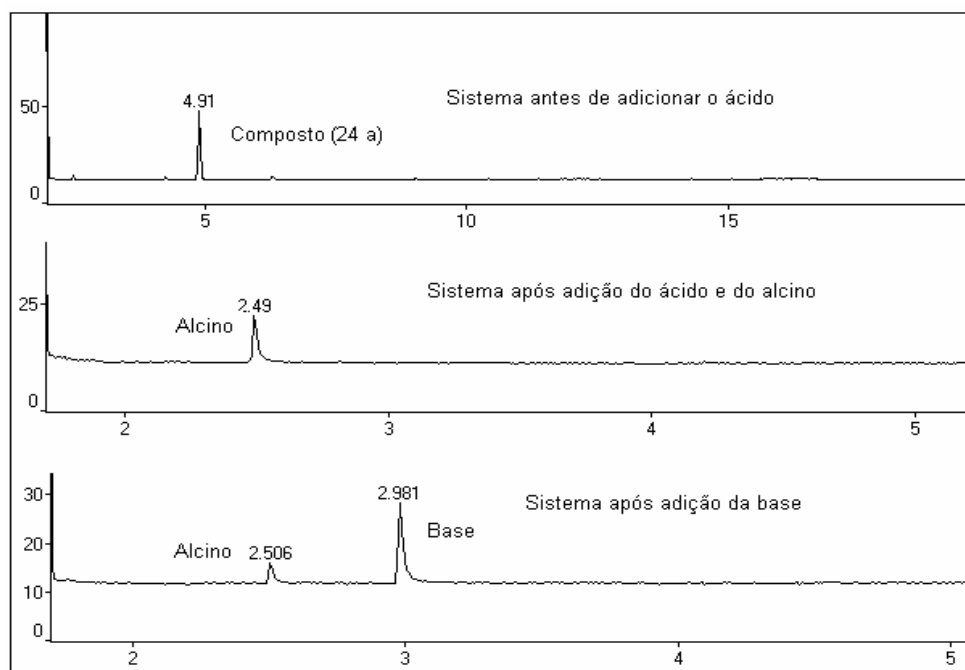
Devido ao fato de mesoiônicos pouco substituídos apresentarem uma maior reatividade, em alguns casos formando até mesmo dímeros (NEWTON e RAMSDEN, 1982), esperava-se a impossibilidade de isolamento do composto (13 a). Com isso a maioria das reações de tentativa de formação do mesoiônico (13 a) foi realizada já na presença de alcinos no meio reacional, para que desta forma, caso houvesse a formação do mesoiônico, este já reagiria com o alcino e conseqüentemente levaria à formação dos tiofenos (17). Também foi utilizado em algumas reações anidrido maléico ao invés de alcinos na tentativa de verificação da formação do composto mesoiônico. Não foi observada a formação do composto (13a) em nenhuma das tentativas realizadas.

Nos testes realizados com cada ácido, variaram-se as quantidades de ácido utilizadas (1 ou 2 equivalentes), a ordem de adição do ácido e da base ao balão contendo o composto (24 a), a base utilizada, a temperatura do meio reacional quando da adição do ácido (-5 a 0 °C, -60 a -50 °C e -78 °C) e o tempo de reação (2, 8, 24, 48 e 72 horas).

O acompanhamento dessas reações levou às seguintes constatações:

- ✓ A adição de ácido ao meio já contendo qualquer uma das aminas utilizadas levou à reação do ácido preferencialmente com a amina, ficando, portanto, o composto (24 a) inerte no meio;
- ✓ Não foi observada diferença nos resultados obtidos utilizando 1 ou 2 equivalentes de ácido em relação ao composto (24 a);
- ✓ A variação da temperatura do meio no momento da adição do ácido não provocou nenhuma mudança perceptível no comportamento do sistema;
- ✓ Foi observado consumo total do composto (24 a) após adição de ácido no meio reacional isento de base na presença ou não de alcinos.

A observação da reação preferencial do ácido com a amina levou à definição de um procedimento padrão nos testes realizados posteriormente, sendo que a partir daí, a adição dos reagentes ao frasco contendo (24 a) seguiu uma ordem definida, primeiro o ácido, depois o alcino e em seguida a base. O acompanhamento da reação após a adição de cada reagente mostrou um comportamento semelhante para todos os ácidos, Figura 2.23.

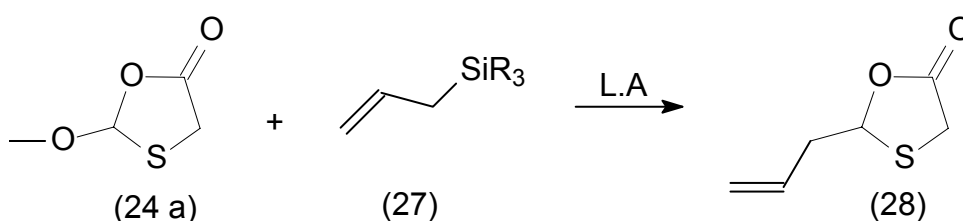


**Figura 2.23:** Aspecto geral apresentado pelos cromatogramas após adição dos reagentes

O consumo da 1,3-oxatolana (24 a) após a adição dos ácidos indica a formação de complexos entre o composto e o ácido, o que foi caracterizado pela mudança de cor apresentada pelos sistemas. Devido à presença do ácido, só foi possível acompanhar as reações via ccd e CG-EM após tratamento das misturas reacionais com soluções diluídas de NaOH. Esse método acarretou na impossibilidade de detecção do complexo metálico devido ao fato destes reagirem na presença de água provocando, possivelmente, a abertura do anel da 1,3-oxatolana (24 a) e formação de sais metálicos. Como não foi feito um estudo sobre o tipo de complexo que pode estar se formando entre o composto (24 a) e os ácidos utilizados, torna-se difícil definir o que possa realmente estar acontecendo na reação entre o ácido e a 1,3-oxatolana (24 a) e definir se o problema está na etapa de desmetoxilação ou de desprotonação.

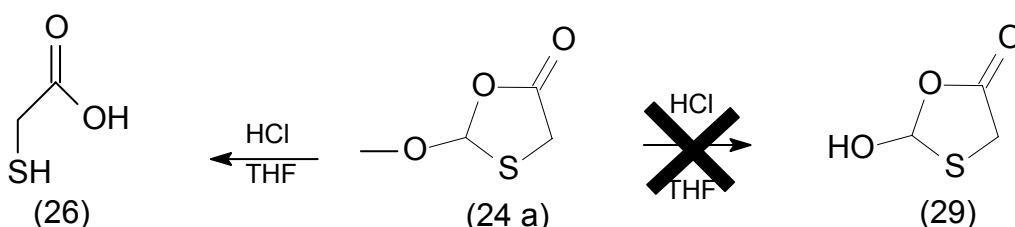
Uma possível maneira de tentar descobrir onde se encontra o erro da metodologia empregada, seria confirmando se a reação de desmetoxilação está ou não ocorrendo. Isso poderia ser feito adicionando um alilsilano (27) na solução contendo o ácido de Lewis e o composto (24 a), Figura 2.24. A formação do composto alilado (28) indicaria a não abertura do anel durante a reação de complexação do composto

(24 a) e o ácido, e seria um indício da formação do íon carbênio. Desta forma, seria provável que o problema durante a reação de tentativa de preparação do mesoiônico (13 a) estaria na etapa de desprotonação e talvez com o uso de outro tipo de base fosse possível obter o produto desejado.



**Figura 2.24:** Reação de alilação de (24 a)

Foi testada também a adaptação de uma metodologia de preparação de enecarbamatos a partir de hidroxycarbamatos utilizando anidrido trifluoroacético e 2,6-lutidina (OLIVEIRA *et al.*, 1999) na obtenção do mesoiônico (13 a) a partir de (24a). Como a metodologia foi descrita para compostos hidroxilados, tentou-se converter a 2-metóxi-1,3-oxatiolana (24 a) para a 2-hidroxi-1,3-oxatiolana (29) utilizando uma solução muito diluída de HCl em THF, Figura 2.25, porém o anel mostrou extremamente sensível à presença de ácidos próticos levando a abertura do mesmo e formação do ácido mercaptoacético como foi observado por meio de análise em CG-EM do óleo obtido após a tentativa de hidroxilação do composto (24a), APÊNDICE Q, página 94.



**Figura 2.25:** Tentativa de hidroxilação de (24 a)

A tentativa de reação direta do composto (24 a) com o anidrido trifluoroacético e 2,6-lutidina não teve sucesso, sendo que o composto apresentou-se inerte às condições utilizadas mesmo utilizando temperatura e pressão mais altas do que as relatadas na referência.



## 5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Apesar de não ter sido possível a preparação dos tiofenos funcionalizados nas posições 3 e/ou 4 (17), os resultados obtidos na tentativa de preparação dos compostos mesoiônicos (12 a) e (13 a) pelas rotas sintéticas sugeridas podem contribuir para novas tentativas de obtenção destes compostos no futuro.

A tentativa de preparação do intermediário 1,3-ditiolana (20) a partir do metanotritiol (21) mostrou-se extremamente complicada devido ao grande desafio que é a obtenção do composto (21) puro. Por outro lado, a metodologia adotada para a preparação do intermediário 1,3-oxatiolana (24) apresentou-se eficaz com a obtenção de rendimentos satisfatórios dos compostos (24 a) e (24 b): sendo ambos cerca de 70%. Esta metodologia poderia ser aplicada na tentativa de preparação de 1,3-ditiolanas utilizando-se ao invés de ácido mercaptoacético o ácido tiomercaptoacético, o que evitaria a necessidade de produção do composto (21).

Os compostos (24 a) e (24 b) mostraram-se muito sensíveis na presença de ácidos próticos, sofrendo rápida abertura do anel.

A tentativa de preparação do mesoiônico (13 a) utilizando ácidos de Lewis não levou ao produto desejado, porém foi constatada a formação de complexos entre o ácido e o composto (24 a) indicado pela mudança de cor do sistema e pela não detecção do composto (24 a) no meio reacional após adição do ácido. A reação da 1,3-oxatiolana (24 a) com alilsilanos poderia indicar se o composto (24 a) está ou não sofrendo abertura do anel quando em contato com ácido de Lewis. Desta forma seria possível determinar se o problema da metodologia está no ácido ou nas aminas utilizadas.

Devido a complexidade do padrão de reatividade encontrado, a preparação dos sistemas mesoiônicos (12 a) e (13 a) não é trivial e por isso a síntese de mesoiônicos deste tipo não substituídos continua ainda sendo um desafio para químicos sintéticos de todo mundo.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 Geral

Durante a realização dessa etapa do trabalho, todas as reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (ccd), sendo utilizadas cromatofolhas de alumínio MERCK com sílica gel 60 GF<sub>254</sub> como fase estacionária.

Todos os solventes utilizados nas reações e separações foram de grau técnico, tendo sido previamente tratados. Os solventes foram evaporados em um evaporador rotativo FISATOM, operando à pressão reduzida.

A análise dos compostos foi feita em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) SHIMADZU modelo QP5050A (LCQUI-UENF) utilizando-se um método com as seguintes especificações:

- Coluna: DB-5, 30 metros, DI 0,25 mm .
- Gás de arraste: He.
- Temperatura do injetor: 200 °C.
- Programa de temperatura para a coluna:
- Temperatura inicial: 50 °C (1 minuto).
- Temperatura final: 230 °C (7 minutos).
- Rampa de temperatura: 15 °C.min<sup>-1</sup> (12 minutos).

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C às respectivas freqüências de 400 MHz e 100 MHz foram registrados em espectrômetro JEOL (LCQUI-UENF), utilizando como solvente clorofórmio deuterado. Para as análises de RMN de <sup>119</sup>Sn utilizou-se um espectrômetro BRUKER (IQ-UFF) operando em 111,8 MHz.

As análises de infravermelho foram realizadas empregando-se um espectrômetro SHIMADZU, modelo FTIR 8300 (LCQUI-UENF).

## 6.2 Procedimentos experimentais

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

### 6.2.1 Procedimentos experimentais referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-ditiólio-4-olato (12 a)

#### 6.2.1.1 Preparação do metanotritiol triacetato (22)

A um balão de fundo redondo de 250 mL, equipado com agitação magnética, contendo cloreto de zinco (43,0 g) em ácido acético glacial (100 mL), adicionaram-se ácido fórmico (3,8 mL; 4,6 g; 0,10 mol), ácido tioacético (21,5 mL; 23,0 g; 0,30 mol) e anidrido acético (19,0 mL; 20,5 g; 0,20 mol). A mistura reacional foi agitada magneticamente durante 2 horas à temperatura de 50 °C e em seguida transferida para um béquer de 500 mL contendo gelo (250 g) e HCl concentrado (25 mL). A fase líquida da mistura foi transferida para um funil de separação de 1 L onde fez-se a extração com CCl<sub>4</sub> (4 vezes de 80 mL), sendo a fase extraída lavada sucessivamente com água destilada gelada (3 vezes de 70 mL), solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de carbonato de sódio (3 vezes de 70 mL) e novamente água destilada gelada (3 vezes de 70 mL). Removeu-se o solvente no rota evaporador obtendo-se um óleo residual de cor laranja intensa e de odor repugnante, sendo este dissolvido em dissulfeto de carbono e resfriado para cristalização.

Obtiveram-se 7,38 g (31% de rendimento) de um sólido cristalino de cor laranja que foi analisado por CG-EM (APÊNDICE A, página 79; Tabela 2.2, página 55), RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (APÊNDICE B e C, páginas 80 e 81 respectivamente; Tabela 2.1, página 54) e infravermelho (APÊNDICE D, página 82) onde foi confirmada a estrutura do composto (22).

### **6.2.1.2 Preparação do metanotritiol (21)**

Cristais de (22) (7,00 g; 0,03 mol) foram dissolvidos em uma solução metanólica de HCl 2 % (30 mL) contida em um balão de fundo redondo de 50 mL, equipado com agitação magnética. A solução foi agitada magneticamente por 6 horas à temperatura ambiente. Em seguida, transferiu-se a solução para um funil de separação de 250 mL e adicionou-se água destilada gelada (30 mL), fazendo-se a extração com diclorometano (4 vezes de 30 mL). Lavou-se a fase orgânica com água destilada gelada (3 vezes de 25 mL) e o solvente foi evaporado. Obteve-se um óleo laranja que foi transferido para um balão de fundo redondo de 50 mL e acoplado a uma junta de destilação diretamente conectada a um recipiente de coleta, que se encontrava parcialmente imerso em nitrogênio líquido, destilando-se desta forma à baixa pressão (cerca de 1 mmHg) o óleo inserido no balão sobre banho de água a 60 °C.

Obteve-se 0,750 g de um óleo de cor laranja que foi analisado via CG-EM (Figura 2.20, página 57), sendo constatado que o principal constituinte do óleo obtido por destilação foi o composto (21) (81% do óleo, 0,608 g, 18% de rendimento).

Porém, não foi possível a obtenção do composto (21) puro, o que impossibilitou a continuação da rota sintética sugerida para a obtenção do composto (12 a).

### **6.2.2 Procedimentos experimentais referentes à rota sintética que passa pela preparação do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a)**

#### **6.2.2.1 Preparação do 2-metóxi-1,3-oxatiolan-5-ona (24 a)**

A um balão de fundo redondo de 50 mL, equipado com agitação magnética e conectado a um sistema de destilação, contendo ortoformiato de trimetila (25 a) (20 mL; 18,3 g, 0,17 mol) adicionou-se gota à gota ácido mercaptoacético (26) (2 mL; 2,65 g; 0,03 mol). A solução foi agitada magneticamente e aquecida à temperatura de 80 °C, sendo desta forma destilada uma primeira fração de líquido do balão reacional. Após o término da destilação, a solução foi aquecida até 110 °C,

obtendo uma segunda fração de líquido por destilação. O término da segunda destilação foi determinado quando a solução do frasco reacional começou a torna-se levemente amarela. Trocou-se o balão de coleta e realizou-se uma destilação à baixa pressão (cerca de 1 mmHg) e à temperatura de 80 °C.

Obtiveram-se 2,9 g (72% de rendimento) de um líquido incolor que foi analisado por CG-EM (APÊNDICE E, página 83; Tabela 2.5, página 63), RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (APÊNDICE F e G, páginas 84 e 85 respectivamente; Tabela 2.4, página 62) e infravermelho (APÊNDICE H, página 86) onde foi confirmada a estrutura do composto (24 a).

#### **6.2.2.2 Preparação da 2-etóxi-1,3-oxatiolan-5-ona (24 b)**

Para preparação do composto (24 b) adotou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para o composto (24 a) utilizando-se ortoformiato de trietila (25 b) (30 mL; 27,9 g; 0,19 mol) no lugar do ortoformiato de trimetila (25 a) e aquecimento de 90 °C durante a primeira destilação e 150 °C durante a segunda. A destilação à baixa pressão foi realizada a 100 °C, obtendo-se 3,00 g de um líquido incolor (69% de rendimento) que foi analisado por CG-EM (APÊNDICE I, página 87), RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (APÊNDICE J e L, páginas 88 e 89 respectivamente) e infravermelho (APÊNDICE M, página 88) onde foi confirmada a estrutura do composto (24 b).

#### **6.2.2.3 Preparação do tetracloreto de estanho ( $\text{SnCl}_4$ )**

A um balão de fundo redondo, equipado com agitação magnética e conectado a um sistema de condensação, contendo aproximadamente 50 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adicionou  $\text{SOCl}_2$  e após cessada a violenta liberação de gases aqueceu-se o balão reacional à temperatura de 90 °C. Ao término da coleta da primeira fração do destilado, trocou-se o balão de coleta e aqueceu-se o sistema a 140 °C. A segunda fração obtida foi tratada com  $\text{P}_2\text{O}_5$  e redestilada, obtendo-se 21,2 g de um líquido incolor a 113,2-114,3 °C, que foi analisado via RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (APÊNDICE P, página 93). Na análise de RMN utilizou-se  $(\text{Me})_4\text{Sn}$  como referência e clorofórmio deuterado

como solvente. Também foi feita a análise de uma alíquota de  $\text{SnCl}_4$  comercial (APÊNDICE O, página 92) para comparação do deslocamento químico observado. Os resultados obtidos confirmaram a formação do  $\text{SnCl}_4$ .

#### **6.2.2.4 Tentativa de obtenção do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a) e dos tiofenos funcionalizados (17) utilizando ácidos de Lewis**

O procedimento descrito abaixo foi adotado utilizando como ácido de Lewis  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3$ . Utilizou-se como base trietilamina, diisopropiletilamina e 2,6-lutidina.

Procedimento padrão adotado:

A um balão de fundo redondo de 50 mL de três bocas, equipado com agitação magnética, conectado a um mini condensador e sob atmosfera de nitrogênio foi adicionado o composto (24 a) (0,134 g, 1 mmol) dissolvido em diclorometano (15 mL). Dependendo do teste realizado, o balão reacional foi submetido a um dos seguintes sistemas de resfriamento: gelo /  $\text{NaCl}$  (-5 a 0 °C), acetato de etila /  $\text{N}_2$  líquido (-60 a -50 °C) e gelo seco / acetona (-78 °C). Após o resfriamento do sistema, adicionou gota a gota o ácido de Lewis (1 ou 2 equivalentes em relação ao composto (24 a)) sendo observada uma mudança na coloração do sistema de incolor para amarelo (no caso do  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{AlCl}_3$ ), rosa escuro (no caso do  $\text{TiCl}_4$ ) e marrom claro (para o  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ). Dez minutos após a adição do ácido retirou-se uma alíquota do sistema reacional e tratou-a com uma solução aquosa 5% de  $\text{NaOH}$ , fazendo-se posteriormente uma análise via CG-EM. Em seguida, adicionou-se à solução 1 equivalente, em relação ao composto (24 a), de alcino. Os alcinos utilizados foram o 1-octino, 2-hexino e o metil-2-butinoato, sendo que em alguns casos, ao invés do alcino, adicionou-se anidrido maléico. Logo após a adição do alcino retirou-se uma nova alíquota do sistema tratando-a como supracitado com  $\text{NaOH}$  5%. Cerca de 30 minutos após a adição do alcino, adicionou-se ao sistema de 1 a 3 equivalentes de base (trietilamina, diisopropiletilamina ou 2,6-lutidina)

retirando-se em seguida outra amostra para análise via GC-EM. O sistema foi então aquecido até 50 °C e mantido em refluxo até o término do tempo reacional, que variou entre 2, 8, 24, 48 e 72 horas, acompanhando-se a reação via ccd e CG-EM.

As análises realizadas apresentaram um mesmo padrão de picos independente da base ou do ácido utilizado (Figura 2.23, página 66), não sendo observada a formação de nenhuma nova espécie no meio reacional.

#### **6.2.2.5 Tentativa de obtenção do mesoiônico 1,3-oxatiólio-5-olato (13 a) e dos tiofenos funcionalizados (17) utilizando anidrido trifluoroacético e 2,6-lutidina**

A um tubo de pressão de 15 mL, equipado com agitação magnética, contendo o composto (24 a) (0,238 g, 1,8 mmol) e 2,6-lutidina (4 mL, 34 mmol) dissolvidos em tolueno (10 mL) adicionou-se gota à gota anidrido trifluoroacético (0,8 mL, 5,4 mmol). A solução foi mantida sobre agitação por 7 horas à temperatura ambiente sendo, então, retirada uma alíquota do meio reacional para análise via CG-EM (APÊNDICE R, página 95). O tubo foi lacrado e aquecido até 150 °C por 12 horas e em seguida deixou-se o sistema retornar à temperatura ambiente. A análise de uma nova alíquota do meio reacional por CG-EM indicou que não havia ocorrido nenhuma modificação no sistema, sendo obtido um cromatograma idêntico ao anterior à etapa de aquecimento.

## 7. REFERÊNCIAS

- AVALOS, M.; BABIANO, R.; CINTAS, P.; JIMENEZ, J. L.; PALACIOS, J. C. *Exploiting Synthetic Chemistry with Mesoionic Rings: Improvements Achieved with Thioisomünchnones*. **Acc. Chem. Res.**, 38(6), 460-468, 2005.
- BALABAN, A. T.; ONICIU, D. C.; KATRITZKY, A. R. *Aromaticity as a Cornerstone of Heterocyclic Chemistry*. **Chem. Rev.**, 104(5), 2777-2812, 2004.
- BLUMENKOPF, T. A.; BRATZ, M.; CASTAÑEDA, A.; LOOK, G. C.; OVERMAN, L. E.; RODRIGUEZ, D.; THOMPSON, A. *Preparation of Eight-Membered Cyclic Ethers by Lewis Acid Promoted Acetal-Alkene Cyclizations*. **J. Am. Chem. Soc.**, 112 (11), 4386-4399, 1990.
- CAMPAIGNE, E.; FOYE, W. O. *The Synthesis of 2,5-diarylthiophenes*. **J. Org. Chem.**, 17(10), 1405-1412, 1952.
- COONRADT, H. L.; HARTOUG, H. D.; JOHNSON, G. C. *The Chlorination of Thiophene. II. Substitution Products; Physical Properties of the Chlorothiophenes; The Mechanism of the Reaction*. **J. Am. Chem. Soc.**, 70(7), 2564-2568, 1948.
- EICHER, T.; HAUPTMANN, S. *Five-membered Heterocycles*. In: **The Chemistry of Heterocycles**. New York, EUA: Thieme, 1995, p.71-79.
- FABIAN, J.; HESS, B. A. *Sulfur-Containing Mesoionic Compounds: Theoretical Study on Structure and Properties*. **Int. J. Quantum Chem.** 90(3), 1055-1063, 2002.
- FEVIG, T. L.; PHILLIPS, W. G.; LAU, P. H. *A Novel and Expeditious Approach to Thiophene-3-carboxylates*. **J. Org. Chem.**, 66(7), 2493-2497, 2001.
- GABRIELE, B.; SALERNO, G.; FAZIO, A. *Novel Synthesis of Substituted Thiophenes by Palladium-Catalyzed Cycloisomerization of (Z)-2-en-4-yne-1-thiols*. **Org. Lett.**, 2(3), 351-352, 2000.
- GOTTHARDT, H.; WEISSHUHN, M. C.; CHRISTL, B. *A New Preparative Entry Derivatives by Way of Thermal [3+2]-Cycloaddition Reactions of Mesoionic 1,3-dithiolones to Alkynes*. **Chem. Ber.**, 109, 753-760, 1976.
- GROENEWOUD, L. M. H.; ENGBERS, G. H. M.; FEIJEN, J. *Plasma Polymerization of Thiophene Derivatives*. **Langmuir**, 19(4), 1368-1374, 2003.
- HAMAGUCHI, M.; TOMIDA, N.; MOCHIZUKI, E.; OSHIMA, T. *Fast Ring Opening of Unstable Mesoionic 1,3-dioxolylium-4-olates to Acyloxyketenes: Formation of [2+2] Cycloadducts of Acyloxyketene with Several Ketenophiles*. **Tetrahedron**, 44(43), 7945-7948, 2003.
- HERSHENSON, F. M. *Synthesis of 4-keto-4,5,6,7-tetrahydroindoles via Münchnone Intermediates*. **J. Org. Chem.**, 40(9), 1260-1264, 1975.

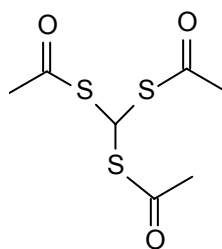


- HU, W.; BURLI, R. W.; KAIZERMAN, J. A.; JOHNSON, K. W.; GROSS, M. I.; IWAMOTO, M.; JONES, P.; LOFLAND, D.; DIFUNTORUM, S.; CHEN, H.; BOZDOGAN, B.; APPELBAUM, P. C.; MOSER, H. E. *DNA Binding Ligands With Improved in Vitro and in Vivo Potency Against Drug-Resistant Staphylococcus aureus*. **J. Med. Chem.**, 47(18), 4352-4355, 2004.
- INOUE, M. B.; VELAZQUEZ, E. F.; INOUE, M. *One-Step Chemical Synthesis of Doped Polythiophene by use of Copper(II) Perchlorate as an Oxidant*. *Synth. Met.*, 24(3), 223-229, 1988. *Apud* GORDON, G. W.; GEOFFREY, M. S.; PETER, R. T. *Polyanilines and Polythiophenes*. In: **Conductive Electroactive Polymers**. Pennsylvania, USA: Technomis Publishing Company, 1997, p. 129.
- KIEBOOMS, R.; MENON, R.; LEE, K. *Synthesis, Electrical, and Optical Properties of Conjugated Polymers*. In: NALWA, H. S.(ed.) **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. San Diego, EUA: Academic Press, 2001, 8 ed., cap.1, p.102.
- KWART, H.; KING, K. *The Reverse Diels-Alder or Retrodiene Reaction*. **Chem. Rev.**, 68(4), 415-447, 1968.
- LAVASTRE, O.; ILLITCHEV, I.; JEGOU, G.; DIXNEUF, P. H.; *Discovery of New Fluorescent Materials from Fast Synthesis and Screening of Conjugated Polymers*. **J. Am. Chem. Soc.**, 124 (19), 5278-5279, 2002.
- LEGOCKI, J.; MATYSIAK, J.; NIEWIADOMY, A.; KOSTECKA, M. *Synthesis and Fungistatic Activity of New Groups of 2,4-Dihydroxythiobenzoyl Derivatives Against Phytopathogenic Fungi*. **J. Agric. Food Chem.**, 51(2), 362-368, 2003.
- McCULLOUGH, R. D.; LOWE, R. D.; JAYARAMAN, M.; ANDERSON, D. L. *Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-alkylthiophenes)*. **J. Org. Chem.** 58(4), 904-912, 1993.
- MEISEL, S. L.; JOHNSON, G. C.; HARTOUGH, H. D. *Polymerization of Thiophene and Alkylthiophenes*. **J. Am. Chem. Soc.**, 72(5), 1910-1912, 1950.
- NEWTON, C. G.; RAMSDEN, C.A. *Meso-ionic Heterocycles (1976-1980)*. **Tetrahedron**, 38(20), 2965-3011, 1982.
- OLIVEIRA, D. F.; MIRANDA, P. C. M. L.; CORREIA, C. R. D. *Efficient and Expeditious Protocols for the Synthesis of Racemic and Enantiomerically Pure Endocyclic Enecarbamates from N-Acyl Lactams and N-Acyl Pyrrolidines*. **J. Org. Chem.**, 64(18), 6646-6652, 1999.
- OLSSON, K.; ADOLFSSON, L.; ANDERSSON, R. *Methanetrithiol (trithioorthoformic acid)*. **Chem. Scrip.**, 10, 122-125, 1976.
- PAQUETTE, L. A. *Furano, pirrol y tiofeno*. Em: **Fundamentos de Química Heterocíclica**, México: Limusa, 1987, p.113-156.

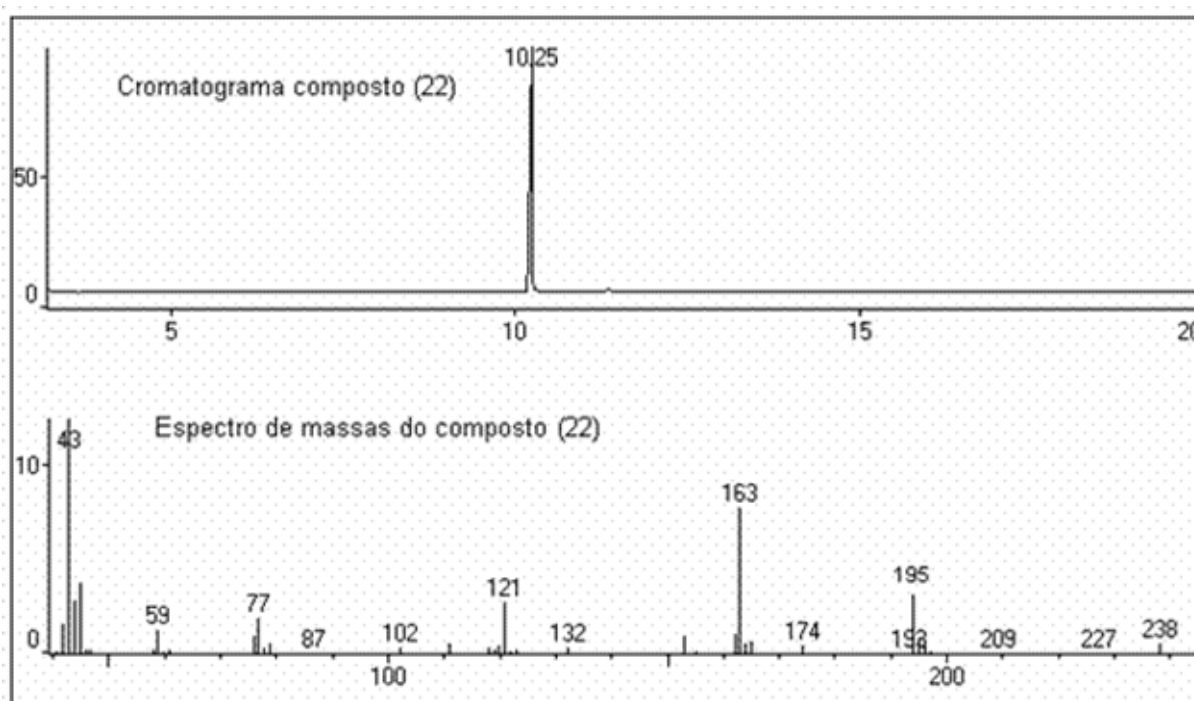
- POTTS, K. T.; MARSHALL, J. L. *Mesoionic Compounds. 47. Cycloadditions with the 4(5H)-oxazolone System.* **J. Org. Chem.**, 44(4), 626-628, 1979.
- POTTS, K.T.; CHEN, S. J.; KANE, J.; MARSHALL, J. L. *Mesoionic Compounds. 39. Synthesis of Some Functionally Substituted Five-Membered Systems Using 1,2-bielectrophiles as Cyclization Agents.* **J. Org. Chem.**, 42(9), 1633-1638, 1977.
- POTTS, K.T.; CHOUDHURY, D. R.; ELLIOTT, A. J.; SINGH, U. P. *Mesoionic Compounds. 38. The Anhydro-2-aryl-1,3-dithiolium Hydroxide System.* **J. Org. Chem.**, 41(10), 1724-1728, 1976.
- POTTS, K.T.; HOUGHTON, E.; SINGH, U. P. *Mesoionic Compounds. XXXI. The Preparation and Cycloaddition Reaction of the Anhydro-4-hydroxythiazolium Hydroxide System with Acetylenic Dipolarophiles.* **J. Org. Chem.**, 39(25), 3627-3631, 1974.
- RONCALI, J. *Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications.* **Chem. Rev.**, 92(4), 711-738, 1992.
- SANTELLI, M.; PONS, J.M. *Lewis Acid-Promoted Acetal Substitution Reactions.* In: **Lewis Acids in Organic Synthesis**, Florida, E.U.A: CRC Press, 1996, p.185-230.
- TACHIBANA, M.; TANAKA, S.; YAMASHITA, Y.; YOSHIZAWA, K. *Small Band-gap Polymers Involving Tricyclic Nonclassical Thiophene as a Building Block.* **J. Phys. Chem. B.**, 106(14), 3549-3556, 2002.
- WALTMAN, R. J.; BARGON, J.; DIAZ, A. F. *Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films.* **J. Phys. Chem.**, 87(8), 1459-1463, 1983.
- WINTHER-JENSEN, B.; CHEN, J.; WEST, K.; WALLACE, G. *Vapor Phase Polymerization of Pyrrole and Thiophene Using Iron(III) Sulfonates as Oxidizing Agents.* **Macromolecules**, 37(16), 5930-5935, 2004.
- WYNBERG, H.; METSELAAR, J. *A Convenient Route to Polythiophenes.* *J. Synth. Commun.*, 14(1), 1-9, 1984. *Apud* RONCALI, J. *Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications.* **Chem. Rev.**, 92(4), 711-738, 1992.
- ZHAI, L.; PILSTON, R. L.; ZAIGER, K. L.; STOKES, K. K.; McCULLOUGH, R. D. *A Simple Method to Generate Side-Chain Derivatives of Regioregular Polythiophene via the GRIM Metathesis and Post-Polymerization Functionalization.* **Macromolecules**, 36(1), 61-64, 2003.
- ZOTTI, G.; SCHIAVON, G. *Poly(2,5-thienylene)-Coated Electrodes Formed by Electroreduction of a Nickel Adduct with 2,5-dibromothiophene.* *J. Electroanal. Chem.*, 163(1-2), 385-388, 1984. *Apud* RONCALI, J. *Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications.* **Chem. Rev.**, 92(4), 711-738, 1992.

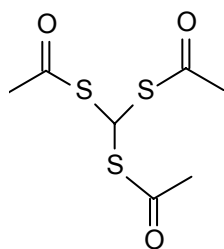
## 8. APÊNDICES

## APÊNDICE A – Análise de CG-EM do composto (22)

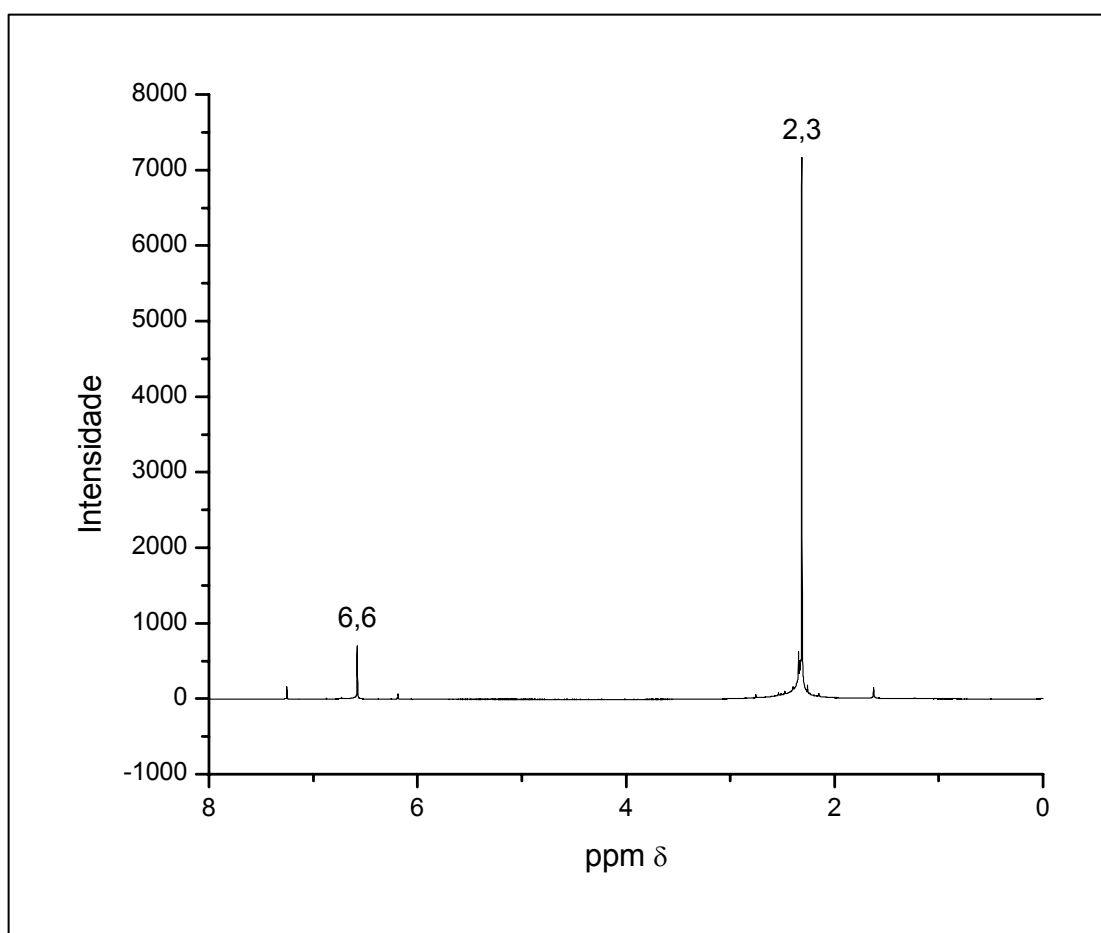


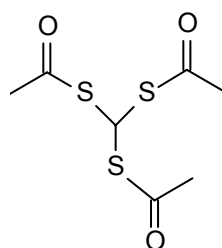
(22)



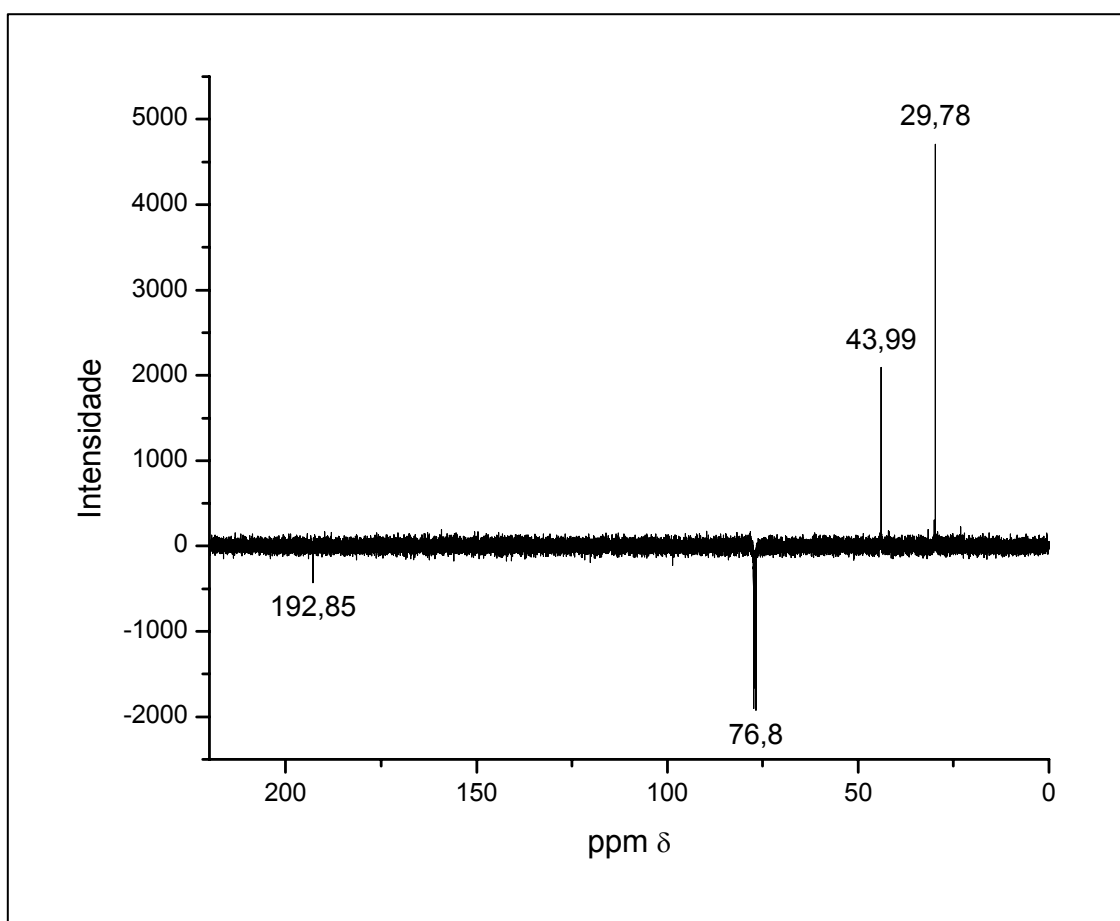
APÊNDICE B – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (22)

(22)

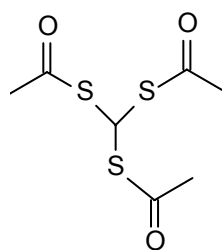


APÊNDICE C – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (experimento APT) do composto (22)

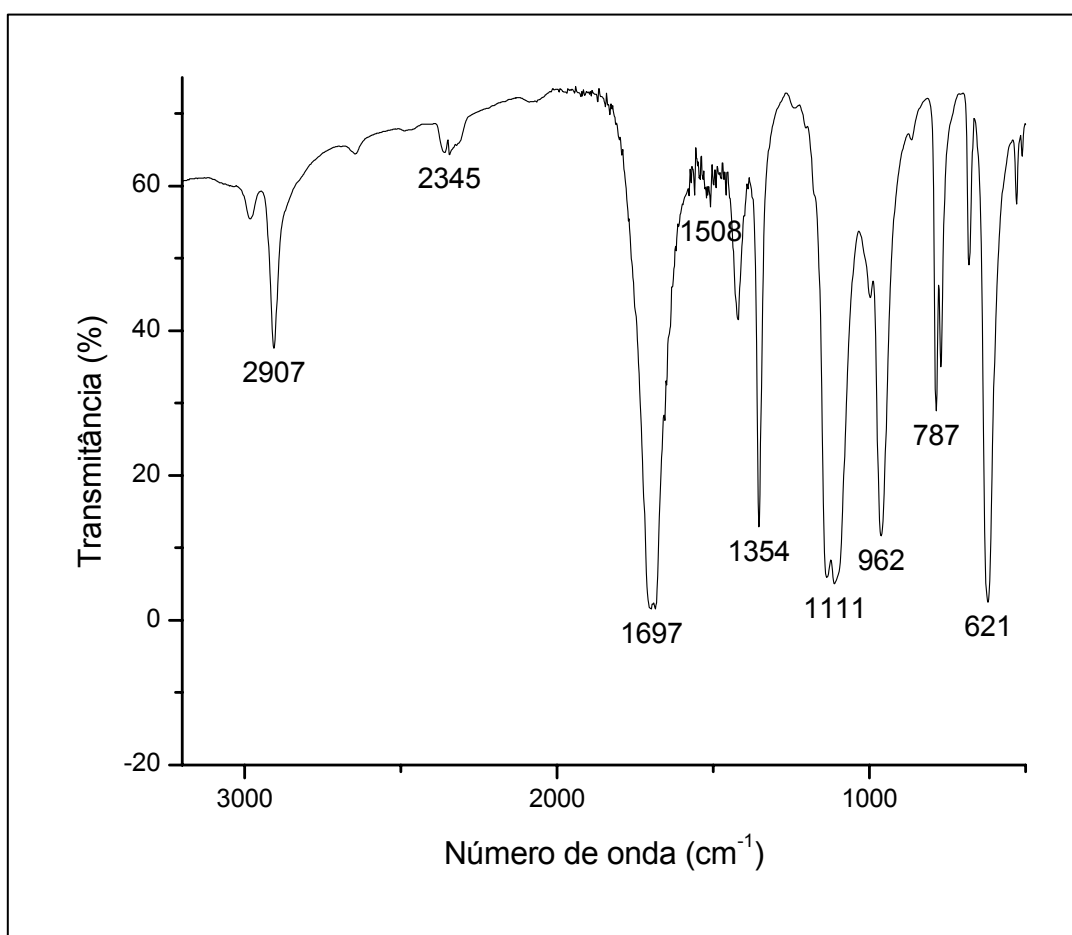
(22)



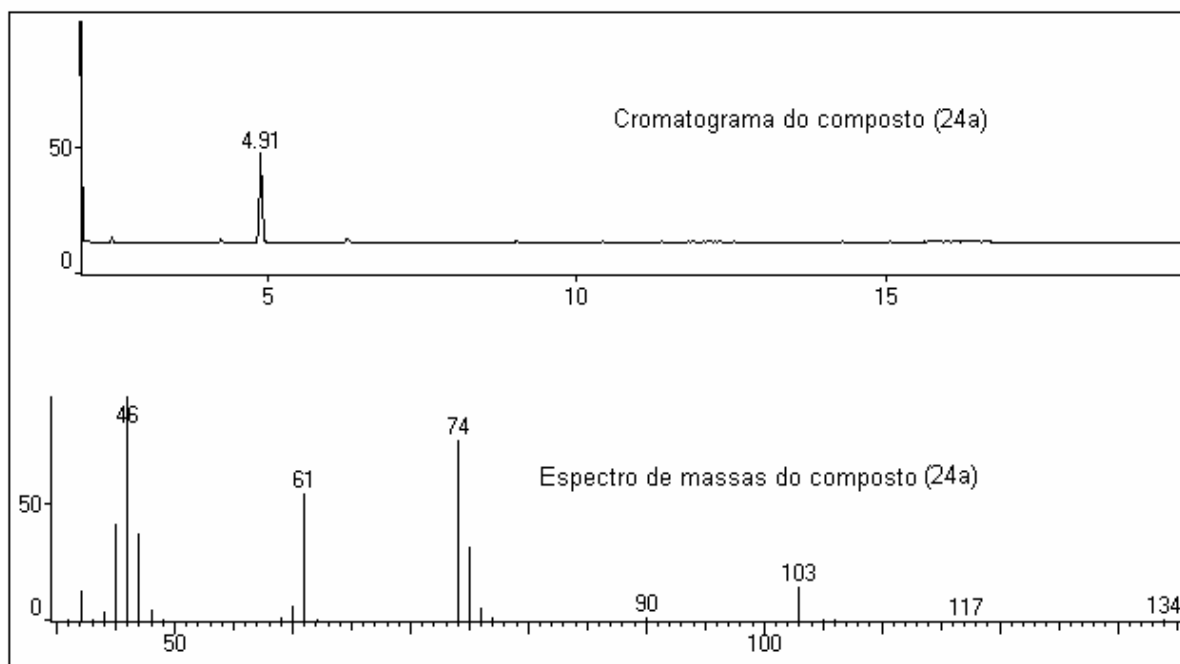
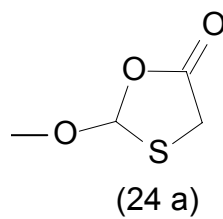
## APÊNDICE D – Espectro de infravermelho do composto (22)

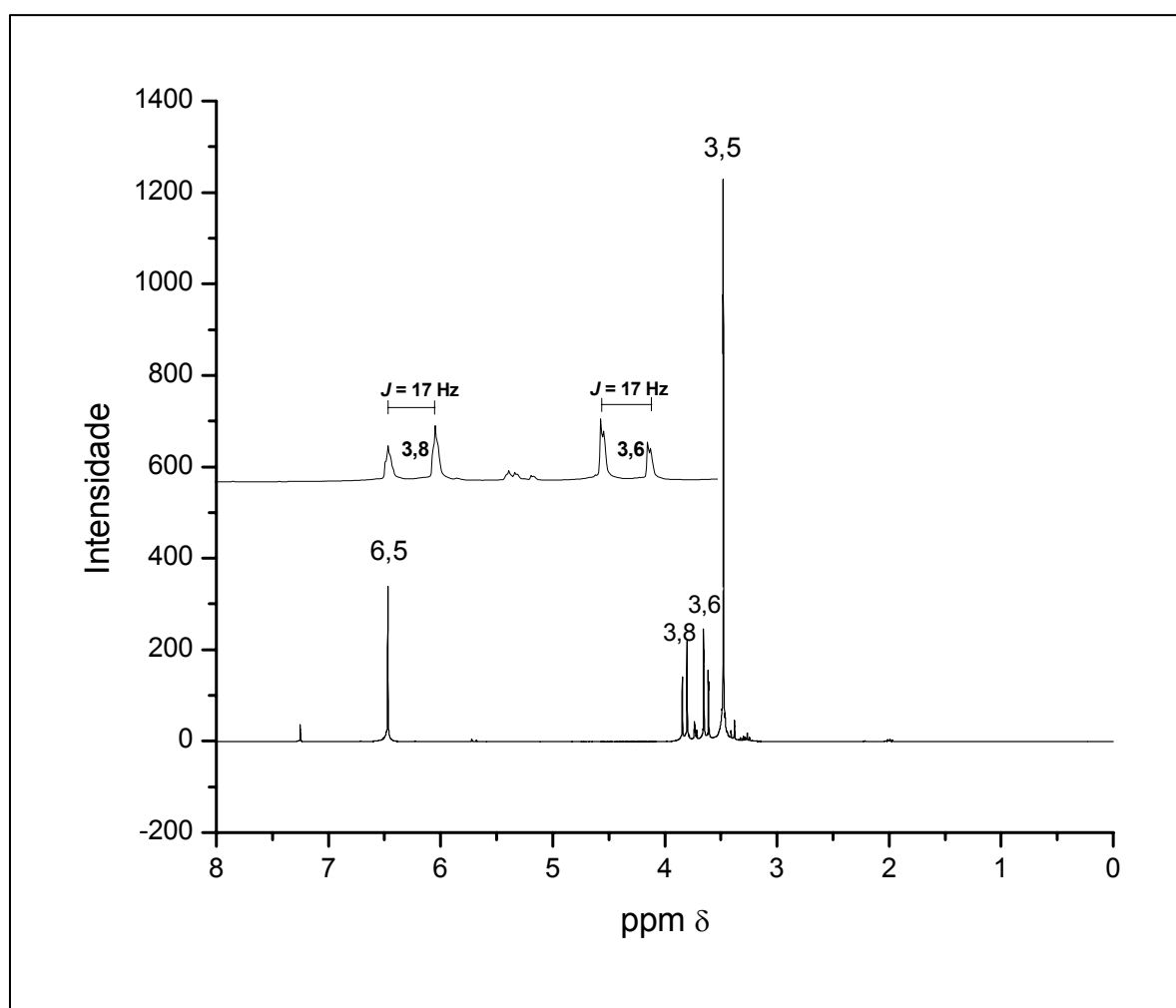
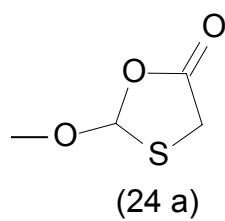


(22)

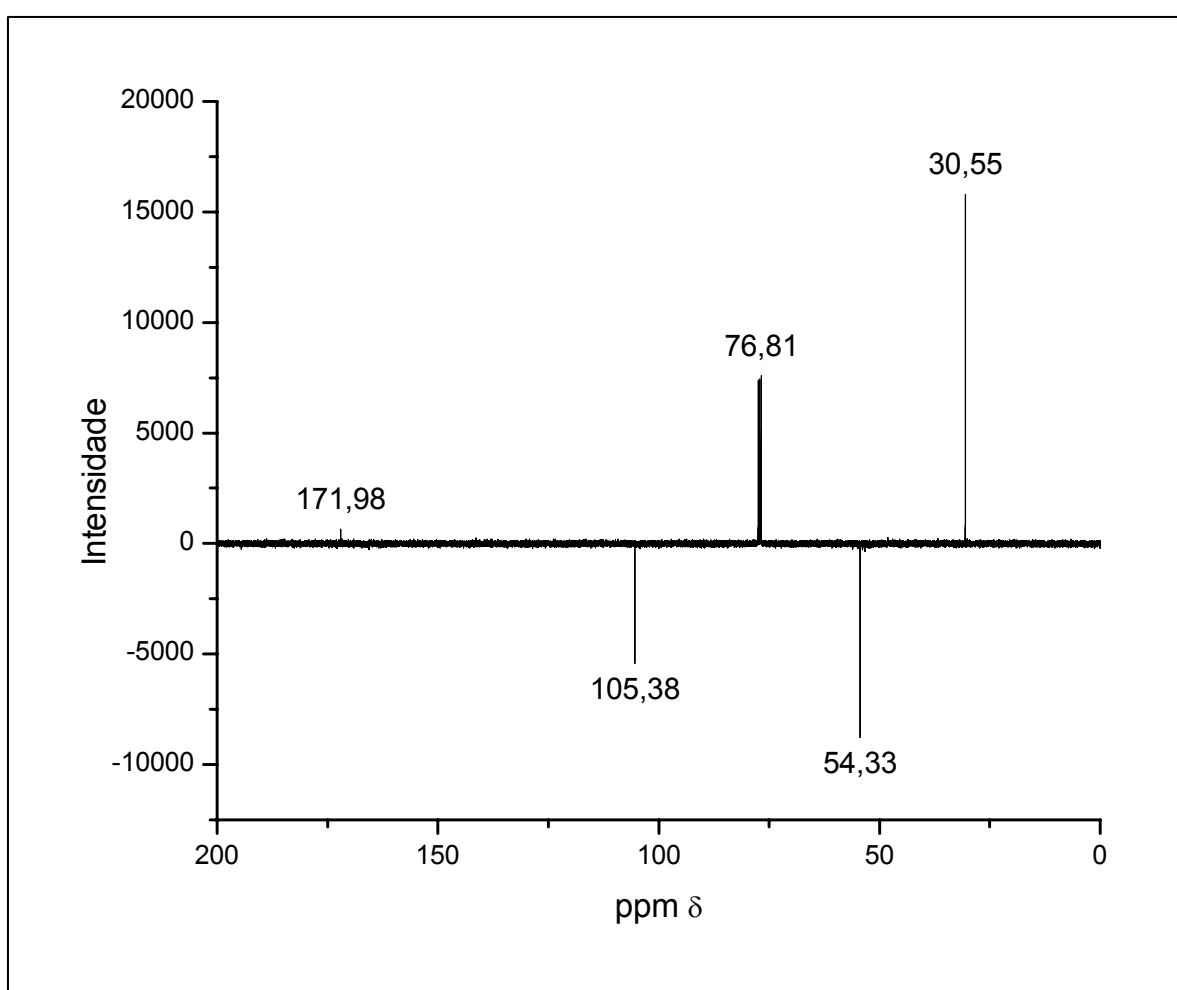
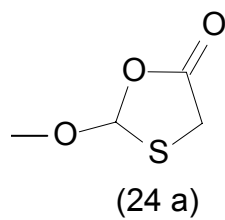


## APÊNDICE E – Análise de CG-EM do composto (24 a)

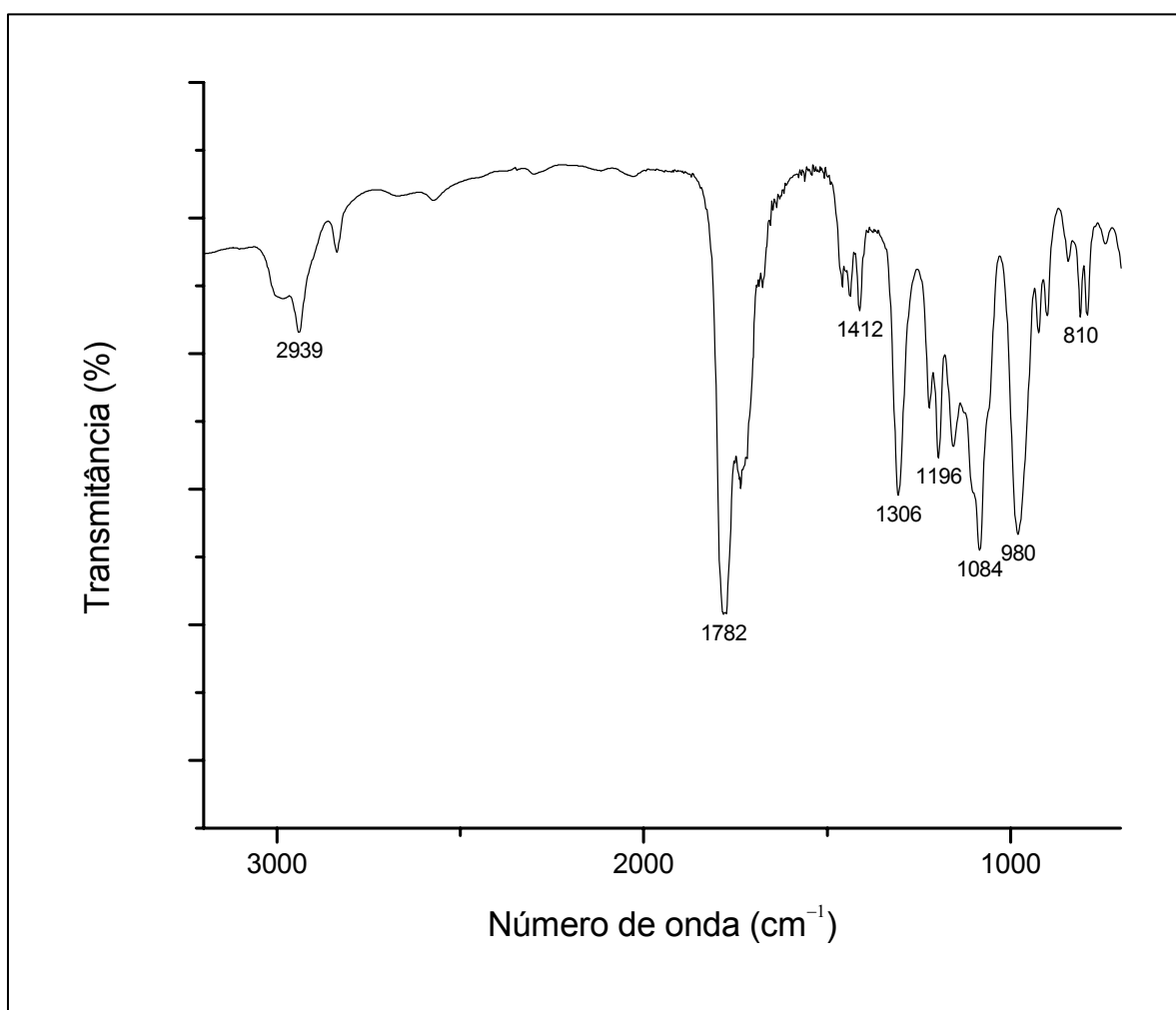
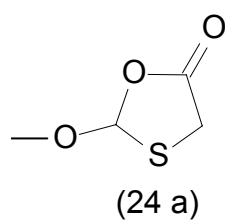


APÊNDICE F – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (24 a)

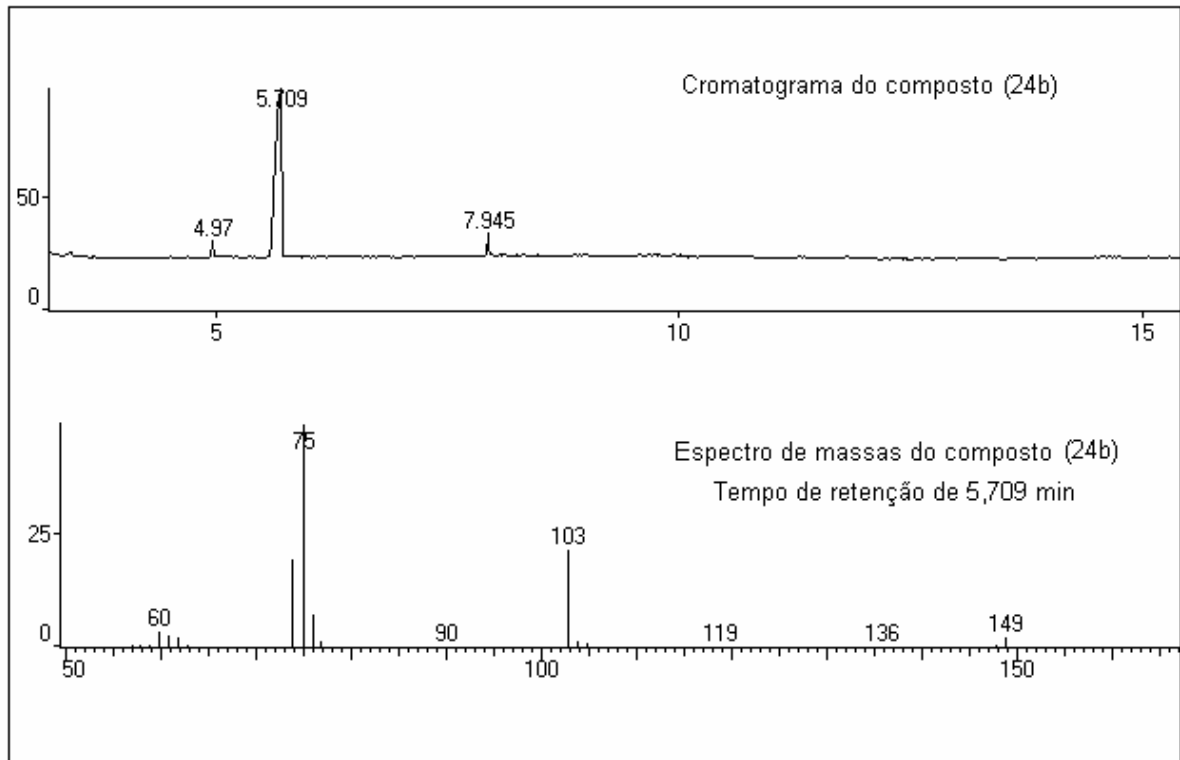
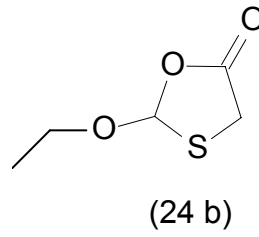


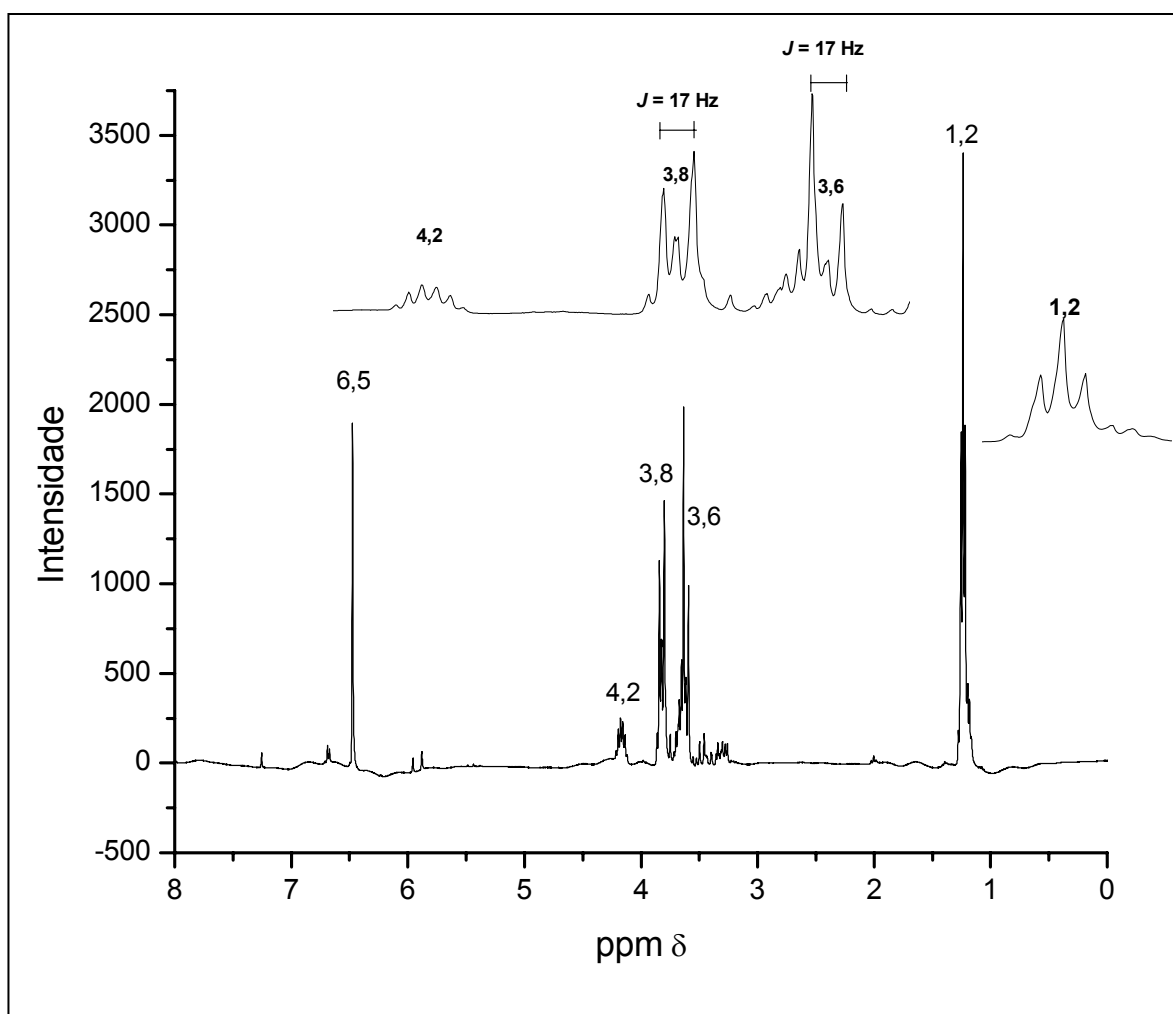
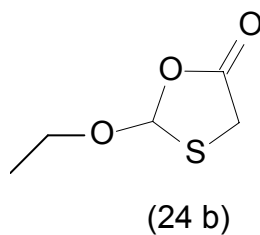
APÊNDICE G – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (experimento APT) do composto (24 a)

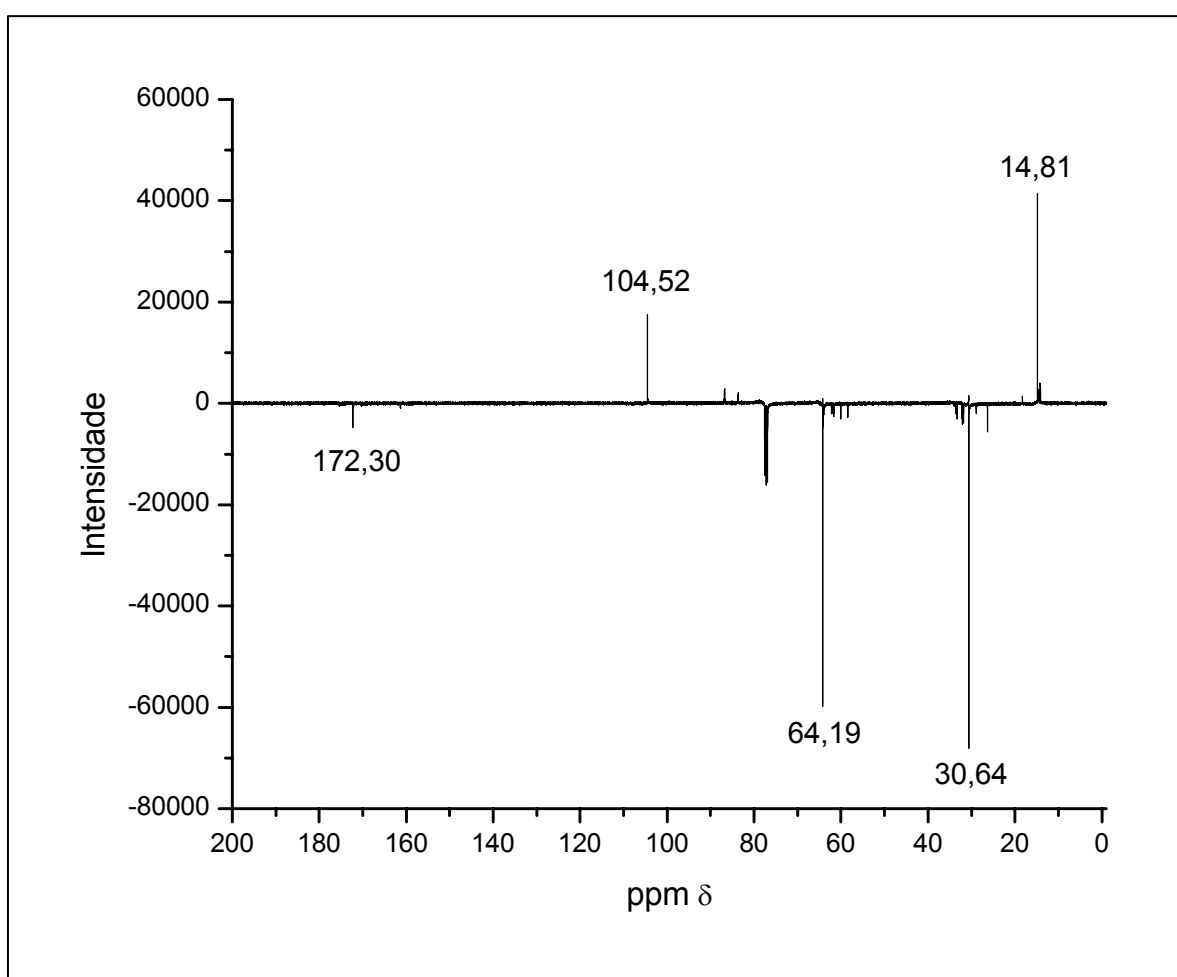
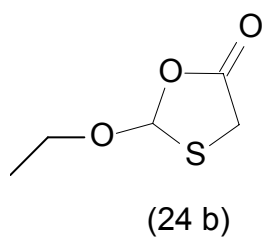
## APÊNDICE H – Espectro de infravermelho do composto (24 a)



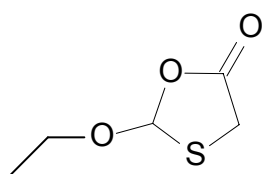
## APÊNDICE I – Análise de CG-EM do composto (24 b)



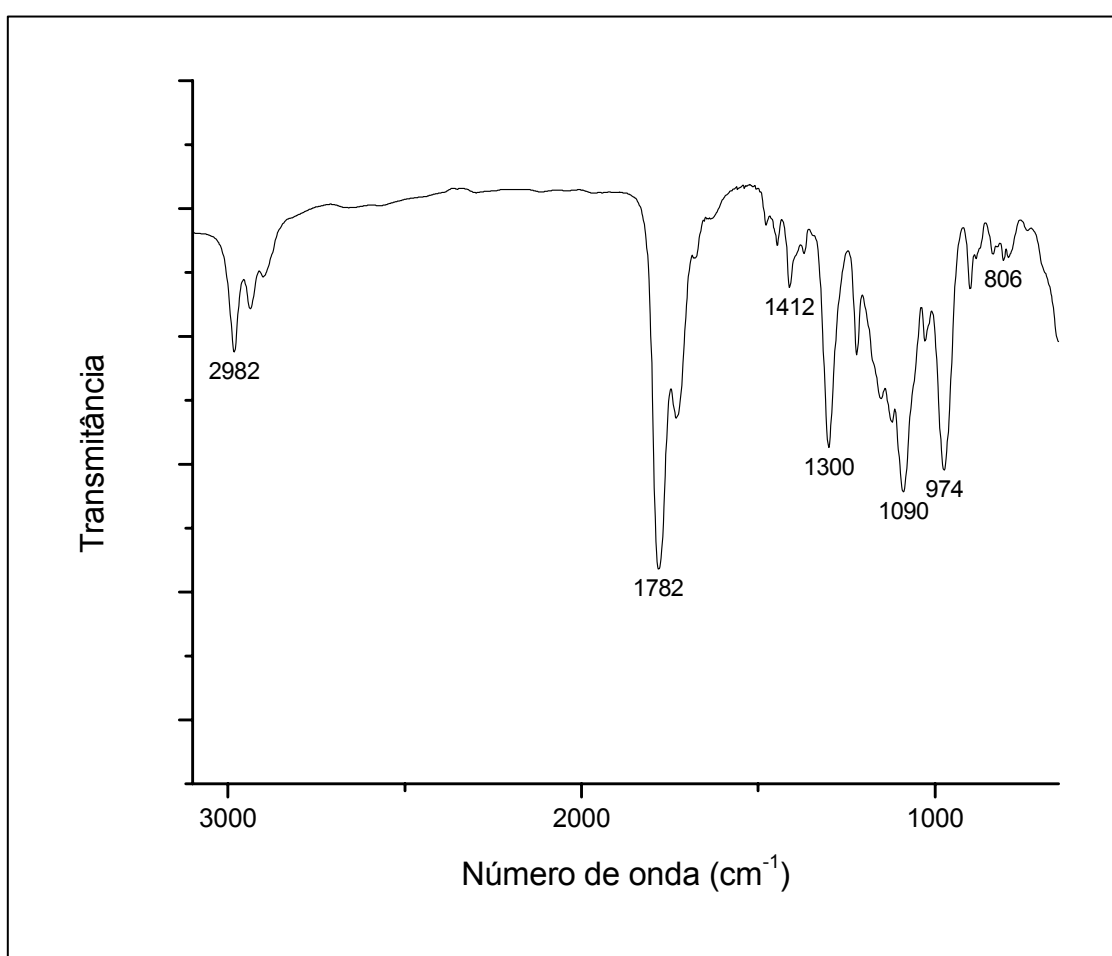
APÊNDICE J – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto (24 b)

APÊNDICE L – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (experimento APT) do composto (24 b)

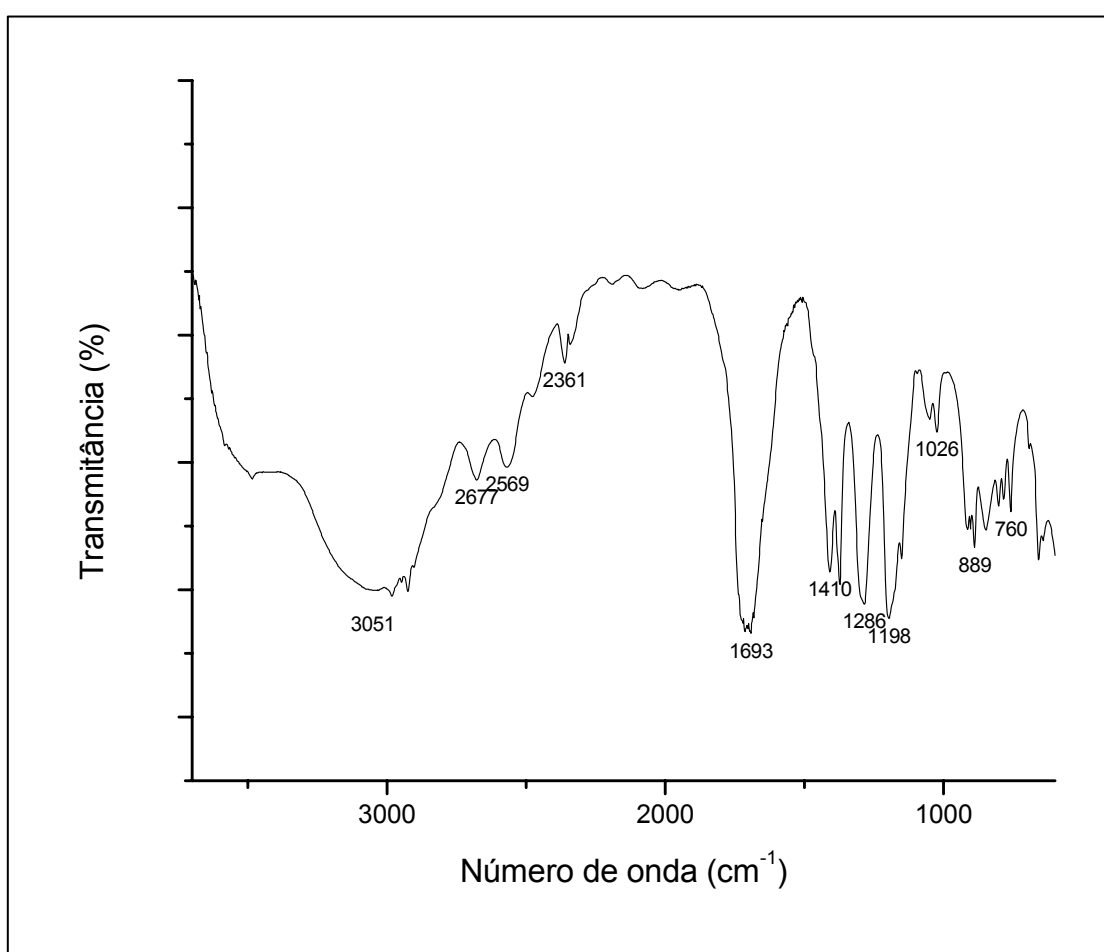
## APÊNDICE M – Espectro de infravermelho do composto (24 b)

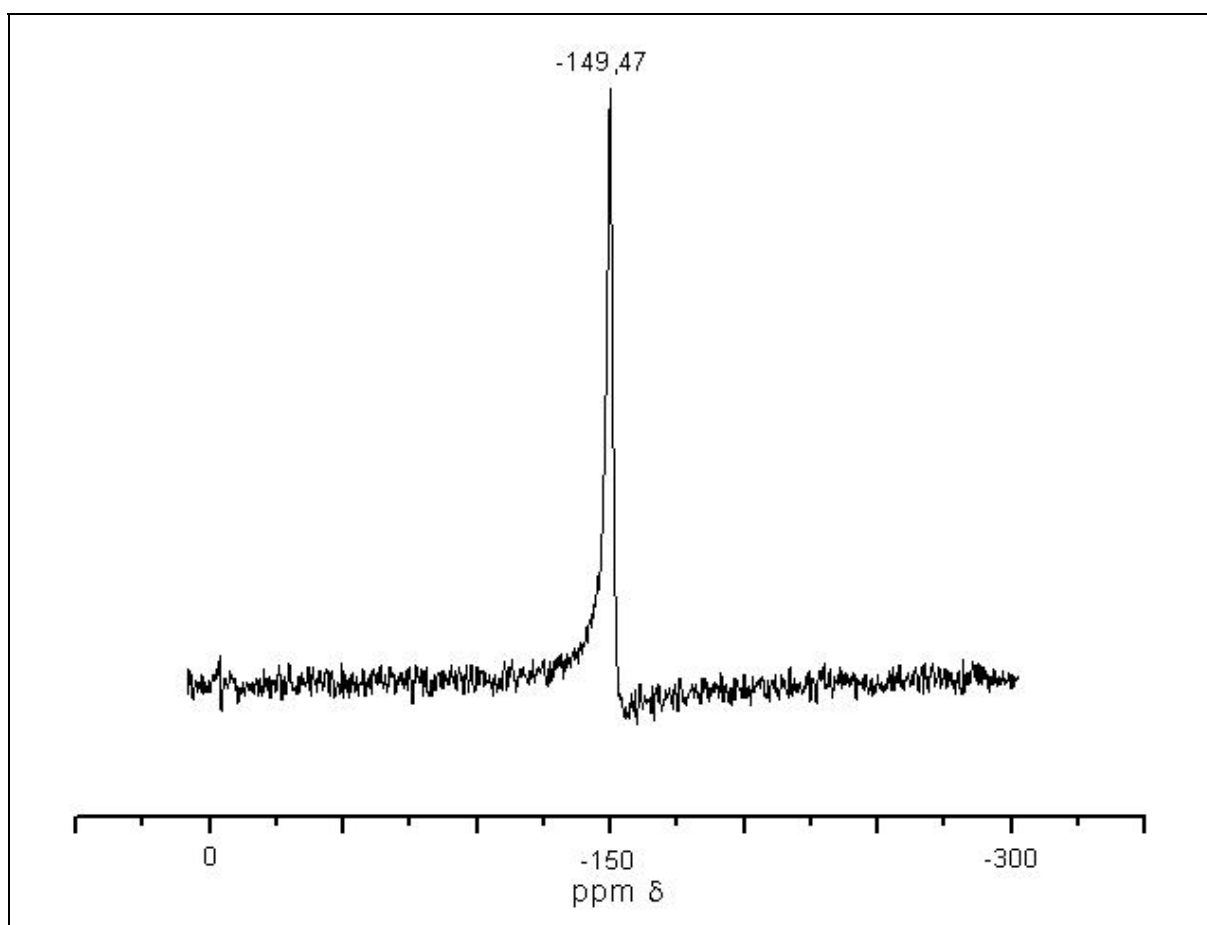


(24 b)



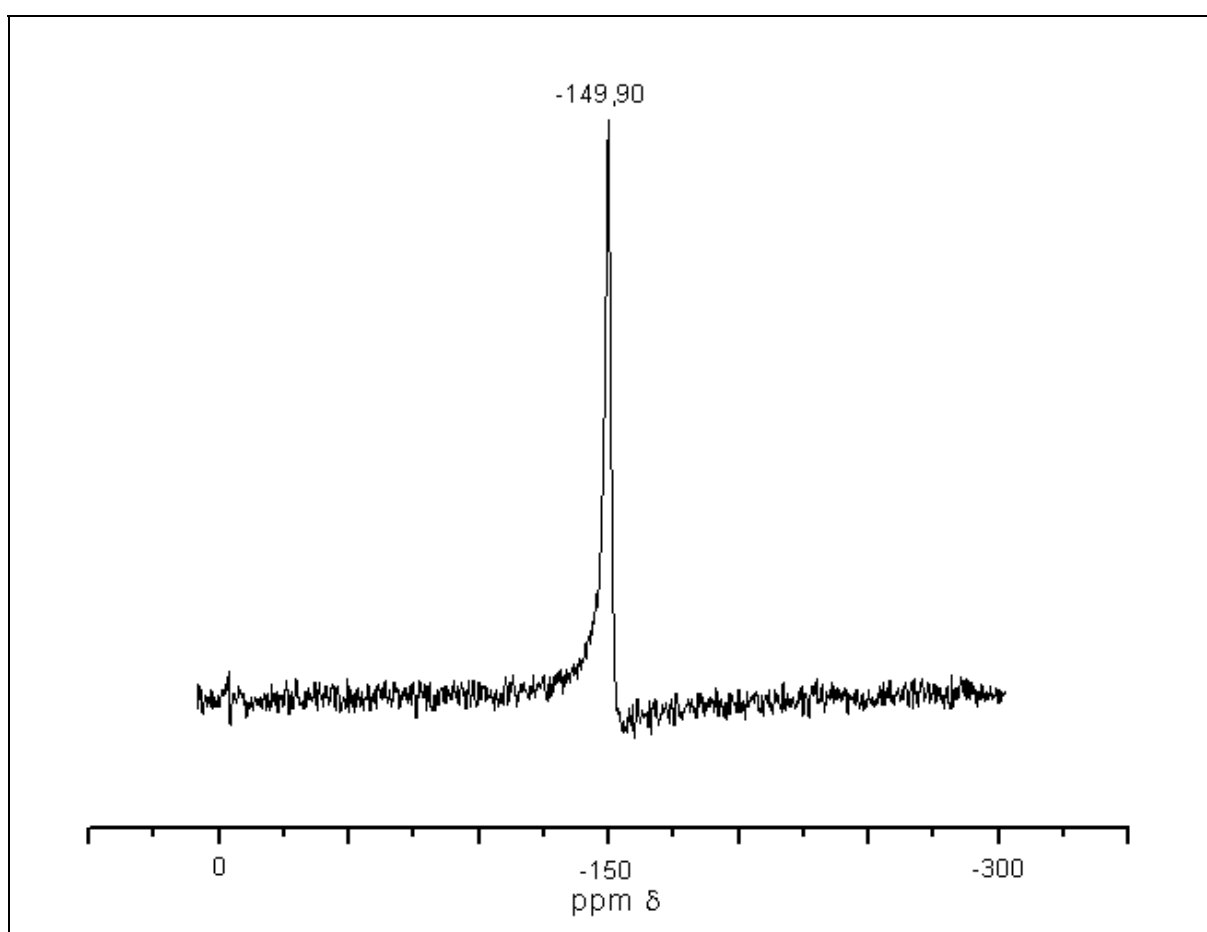
APÊNDICE N – Espectro de infravermelho do composto (24 b) após o contato  
com o ar



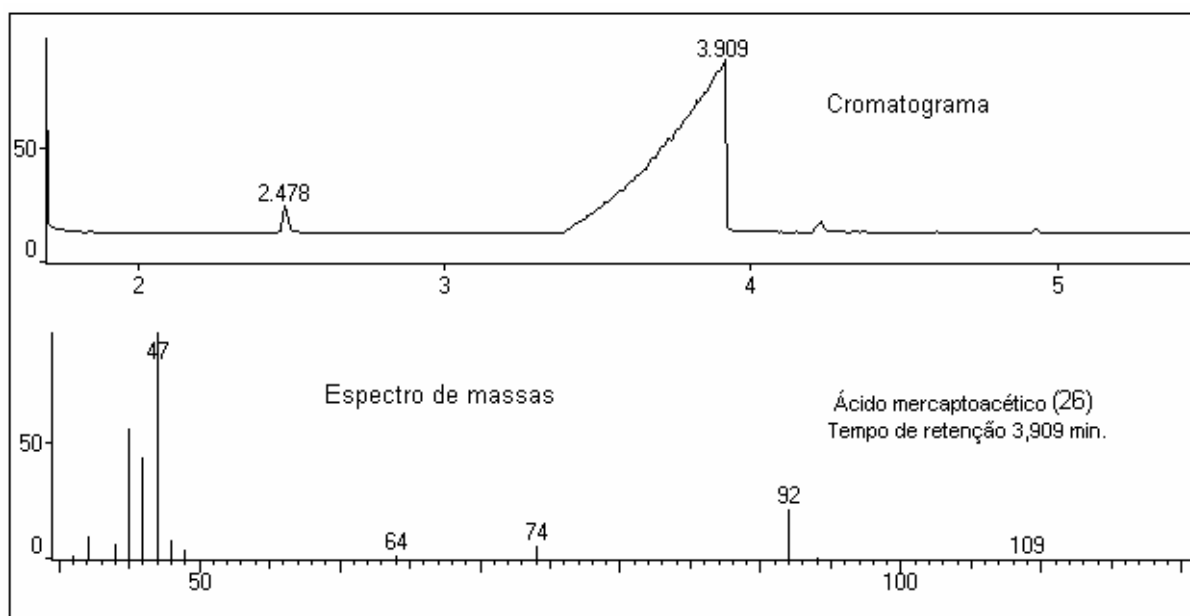
APÊNDICE O – Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do  $\text{SnCl}_4$  comercial



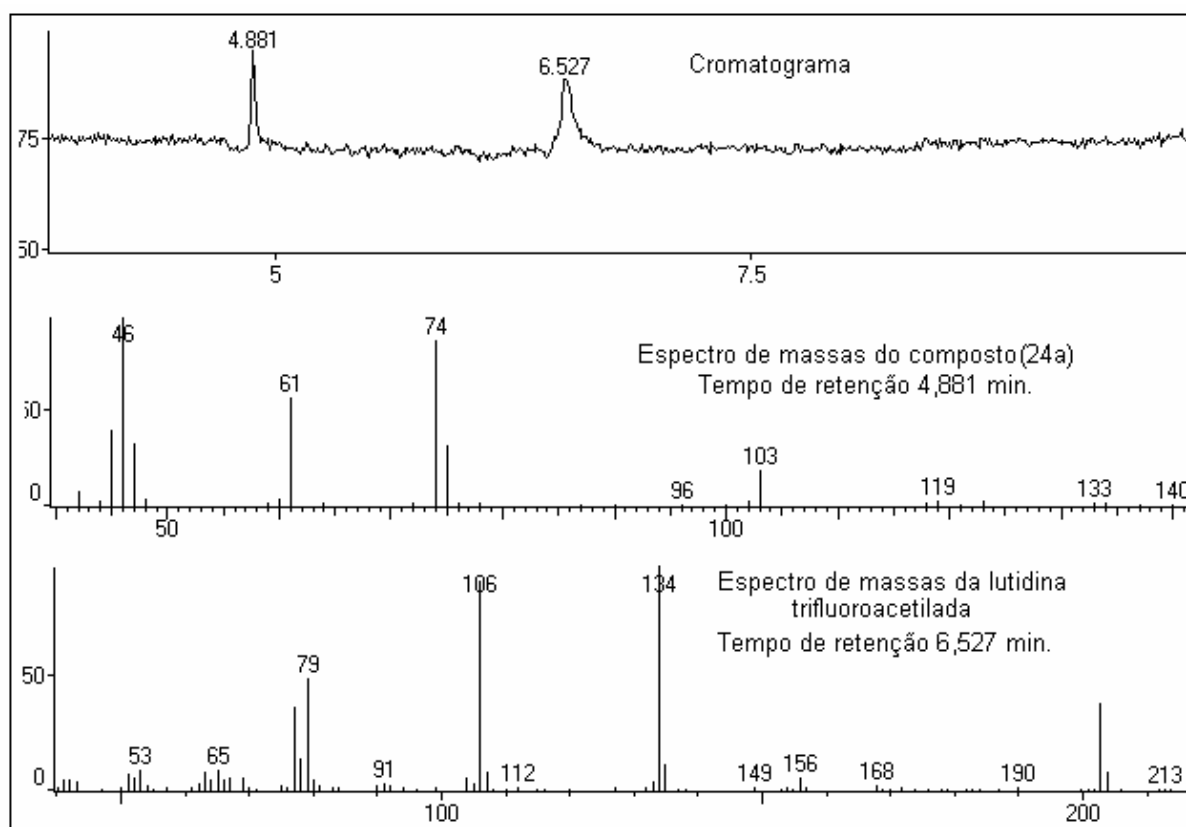
APÊNDICE P – Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  do  $\text{SnCl}_4$  preparado a partir do  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SOCl}_2$



APÊNDICE Q – Análise de CG-EM do óleo obtido após tentativa de preparação do composto (29)



APÊNDICE R – Análise de CG-EM da reação de tentativa de preparação do mesoiônico (13 a) utilizando anidrido trifluoroacético



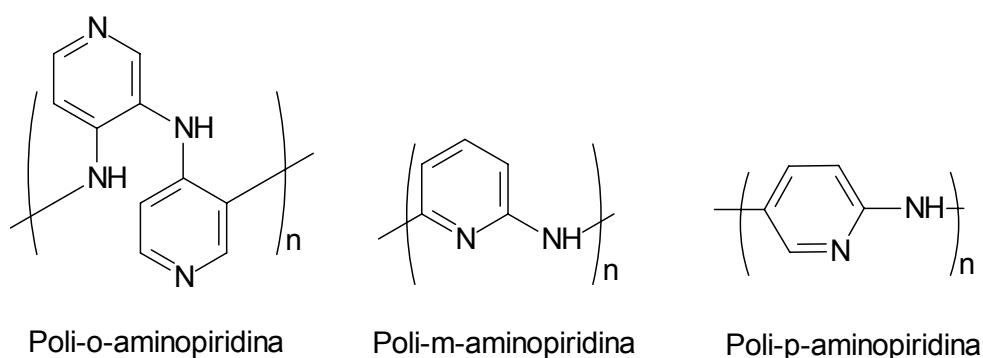
## **CAPÍTULO 3**

PREPARAÇÃO DE POLI-*p*-AMINOPIRIDINA UTILIZANDO A  
REAÇÃO DE BUCHWALD

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Poliaminopiridinas

As poliaminopiridinas são polímeros conjugados nitrogenados muito pouco estudados podendo ser obtidos, de acordo com o monômero utilizado na polimerização, na forma de poli-*o*-aminopiridinas, poli-*m*-aminopiridinas e poli-*p*-aminopiridinas (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** Tipos de poliaminopiridinas

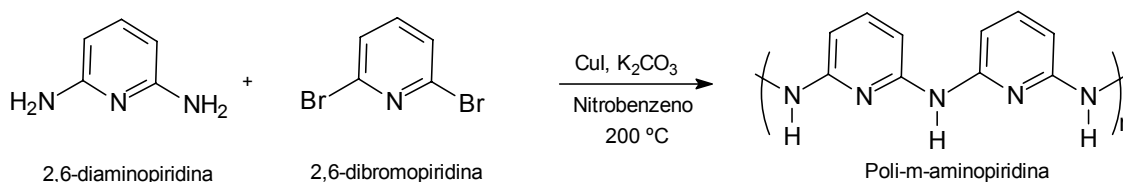
Algumas aplicações utilizando as propriedades elétricas apresentadas por estes materiais já foram descritas na literatura como o uso na construção de baterias (KAN *et al.*, 2002) e eletrodos modificados (KAN *et al.*, 2001), sendo a estrutura em *para* (*p*) da poliaminopiridina a mais utilizada devido a melhor conjugação apresentada por este sistema.

Assim como os demais polímeros condutores, as poliaminopiridinas 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 a poliaminopiridina (HAYAT *et al.*, 1986), geralmente, emprega-se a 2-aminopiridina como monômero na eletropolimerização, pois esta leva a obtenção de materiais poliméricos de mais alta

condutividade, devido à estrutura em *para* do polímero obtido, sendo relatadas poli-*p*-aminopiridinas com condutividade de até  $5 \text{ S.cm}^{-1}$  após dopagem com íons  $\text{Ag}^+$  (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 polímeros, sendo realizados poucos estudos sobre este tipo de polimerização. Uma das metodologias adotadas na síntese química de poliaminopiridinas utiliza reações de Ullmann que levam à policondensação entre diaminopiridinas e dibromopiridinas. Estas reações geralmente utilizam altas temperaturas, cerca de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 3.2 para a preparação da poli-*m*-aminopiridina (GOTO *et al.*, 1997).

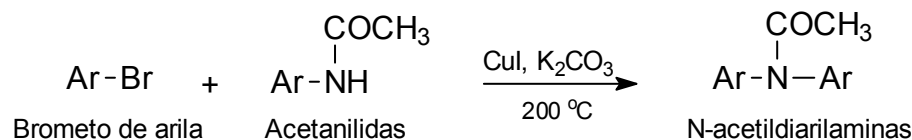


**Figura 3.2:** Síntese química de poli-*m*-aminopiridinas

O desenvolvimento de metodologias que possam facilitar a preparação destes polímeros poderia auxiliar em um melhor estudo das propriedades apresentadas por estes materiais, aumentando suas possíveis aplicações.

## 1.2 Reação de Buchwald

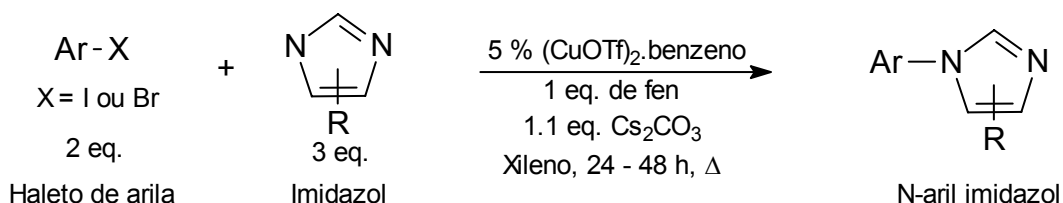
A reação de Buchwald é uma recente metodologia desenvolvida para a formação de ligações C-N em compostos arílicos e heteroarílicos (BUCHWALD *et al.*, 2001). Esta metodologia é um aprimoramento da quase centenária reação de Goldberg, um tipo de reação de Ullmann que utiliza brometos de arila e acetanilidas na presença de carbonato de potássio e iodeto de cobre para a obtenção de N-acetildiarilaminas (FREEMAN *et al.*, 1978), Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Reação de Goldberg

Reações clássicas de formação de ligações C-N em compostos aromáticos como as reações de Goldberg e Ullmann necessitam de altas temperaturas. Com isso, a sensibilidade de alguns grupos funcionais às condições aplicadas limita o uso dessas metodologias (ZHANG *et al.*, 2005). Além disso, essas reações utilizam quantidades muito grandes de cobre, provocando um grave problema ambiental devido à geração de rejeitos químicos (HASSAN *et al.*, 2002).

No final da década de 90, Buchwald e colaboradores (1999) descobriram que empregando a 1,10-fenantrolina (fen), um ligante quelante, como aditivo, era possível a obtenção de N-aryl imidazóis utilizando reações de condensação de Ullmann com condições muito mais brandas entre haletos de arila e imidazóis (Figura 3.4). Na metodologia descrita por Buchwald, além do aditivo, foram utilizados  $(\text{CuOTf})_2$ .benzeno como fonte de cobre (quantidades catalíticas) e  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  como base, as temperaturas reacionais variaram entre 110–125 °C. A maior parte das reações apresentou um rendimento superior a 90 %.

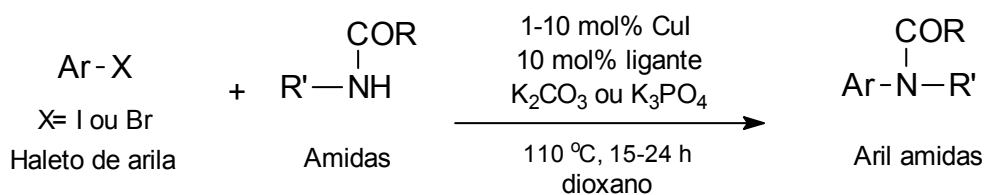


**Figura 3.4:** Metodologia de Buchwald para preparação de N-aryl imidazol

Durante a realização do trabalho de preparação dos N-aryl imidazóis, Buchwald constatou que a chave para o sucesso da metodologia adotada foi o uso da 1,10-fenantrolina. 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 considerou não muito claro o papel da 1,10-fenantrolina e sugeriu que, possivelmente, o quelante poderia prevenir a agregação ou melhorar a solubilidade dos complexos de cobre ativos que catalisam a reação, ou inibir a decomposição do catalisador.

A descoberta do uso de quelantes em sistemas metálicos catalíticos levou o grupo de Buchwald no MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) a estudarem a eficiência de outros ligantes em reações de formação de ligações carbono-heteroátomo que utilizavam cobre como catalisador. Desta forma, em 2001, Buchwald e colaboradores publicaram um trabalho sobre amidação de haletos de arila e N-arilação de heterociclos nitrogenados que foi a base de vários outros estudos na área de reações catalisadas por cobre. Neste trabalho, o grupo de Buchwald através do uso da 1,2-*trans*-cicloexanodiamina como ligante, conseguiu aprimorar a reação de Goldberg, fazendo a amidação de haletos de arila em condições muito mais brandas (Figura 3.5) do que o método clássico (Figura 3.3), sendo obtidos rendimentos, na maioria dos casos, maiores que 90%.



**Figura 3.5:** Amidação de haletos de arila utilizando ligantes

Observou-se que o aprimoramento da reação de Goldberg realizado pelo grupo de Buchwald foi eficiente até mesmo em substratos não compatíveis com sistemas catalíticos de paládio como amidas secundárias e haletos de arila com grupos NH<sub>2</sub> ligados ao anel aromático (BUCHWALD *et al.*, 2001).

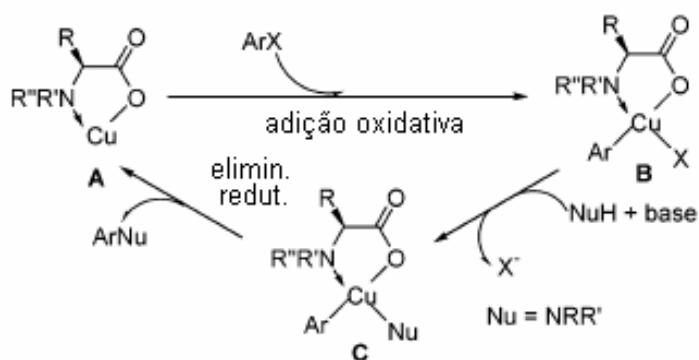
A maior eficiência obtida para reação de Goldberg utilizando ligantes chamou muito a atenção de vários grupos de pesquisas do mundo todo levando a realização de



vários estudos sobre este tipo de reação com aditivos bidentados. Muitas bases como  $K_3PO_4$ ,  $KOH$ ,  $K_2CO_3$  e  $Cs_2CO_3$  mostraram-se eficientes quando utilizadas, e uma grande quantidade de ligantes bidentados foram testados com sucesso como dietilsalicilamidas (KWONG e BUCHWALD, 2003), diaminas (ANTILLA *et al.*, 2002 e 2004; WANG *et al.*, 2005) e aminoácidos (ZHANG *et al.*, 2003 e 2005). Normalmente usa-se  $CuI$  como fonte de cobre (I), contudo o uso de  $CuBr$ ,  $CuCl$  parece não comprometer muito a eficiência das reações (ZHANG Z. *et al.*, 2005).

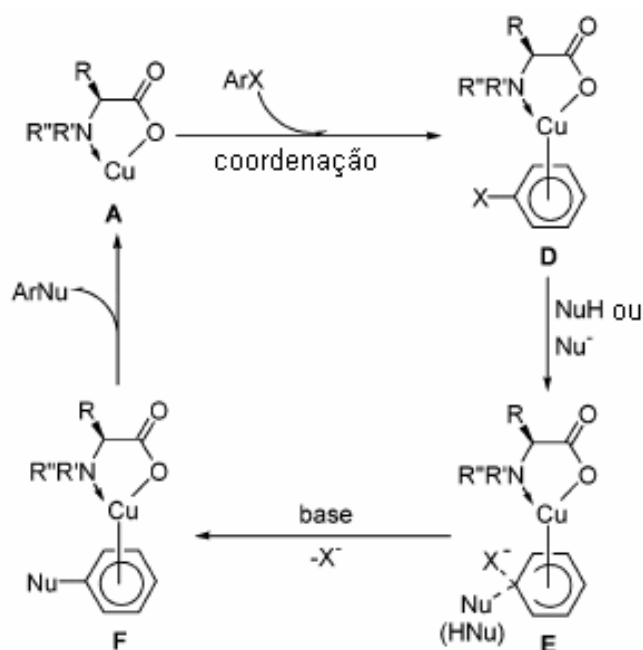
Como relatado anteriormente, a ação do ligante bidentado no aumento da eficiência das reações catalisadas por cobre não foi bem definida no início, contudo, levando em consideração dois dos principais mecanismos propostos para reações do tipo da de Ullmann, Zhang e colaboradores (2005) propuseram as seguintes explicações para os bons resultados obtidos quando estes utilizaram aminoácidos como ligantes em reações de formação de ligações C-N entre haletos de arila e aminas ou heterociclos nitrogenados:

- ✓ Tomando como base o mecanismo de adição oxidativa / eliminação redutiva proposto por Cohen e colaboradores (1974), Figura 3.6, a quelatação do  $Cu(I)$  com um aminoácido poderia tornar o  $Cu(I)$  mais reativo para a adição oxidativa, ou/e estabilizar o intermediário **B**, responsável pelo acoplamento do nucleófilo, gerado após a adição oxidativa.



**Figura 3.6:** Mecanismo da adição oxidativa / eliminação redutiva proposto por Zhang e colaboradores para reações com  $Cu(I)$  quelados

- ✓ Baseando-se no mecanismo do complexo  $\pi$  proposto por Paine (1987), Figura 3.7, o Cu (I) quelado poderia formar com o anel aromático o complexo  $\pi$  D, mais deficiente em elétrons, que por sua vez facilitaria o ataque nucleofílico do nitrogênio de aminas, amidas e heterociclos nitrogenados.



**Figura 3.7:** Mecanismo do complexo  $\pi$  proposto por Zhang e colaboradores para reações com Cu (I) quelados

Seja qual for o verdadeiro mecanismo das reações que utilizam cobre com aditivos quelantes, é muito provável que o ligante permita a formação de intermediários mais reativos, favorecendo a formação da ligação C-N.

O emprego de ligantes bidentados em reações catalisadas por cobre para formação de ligações C-N mostrou-se eficaz tanto para brometos quanto para iodetos de arila. O sucesso desta metodologia já está sendo confirmado para reações de formação de ligações entre carbonos aromáticos e outros heteroátomos, como o enxofre (KWONG e BUCHWALD, 2002) e o oxigênio (CRISTAU *et al.*, 2004). Há trabalhos que também utilizaram reações catalisadas por cobre na presença de quelantes para formação de ligações C-C (XIE *et al.*, 2005).

A versatilidade desta metodologia é extremamente grande, surgindo cada vez mais novas aplicações para este tipo de reação. Contudo, apesar de já ser descrito o uso de clássicas reações de Ullmann na síntese de polímeros condutores (GOTO *et al.*, 1997), até o momento nenhum trabalho empregou a metodologia desenvolvida por Buchwald para preparação deste tipo de material. Sendo assim, devido a grande eficiência demonstrada por esta técnica na formação de ligações C-N, é promissor o uso destas reações na síntese de polímeros nitrogenados como as poliaminopiridinas.

## 2. OBJETIVO

Esta parte do trabalho teve como propósito o emprego da reação do Buchwald, uma metodologia desenvolvida recentemente que é muito eficiente na formação de ligações C-N, na síntese de poli-*p*-aminopiridinas. Estes polímeros condutores possuem pouquíssimos relatos de síntese química, sendo normalmente utilizado o método eletroquímico.

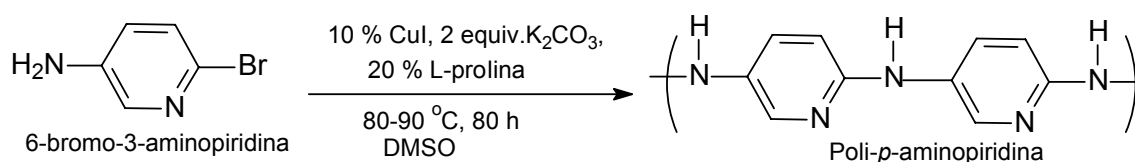
O desenvolvimento de novos métodos para obtenção de poliaminopiridinas poderia possibilitar um melhor estudo das propriedades destes polímeros e conseqüentemente aumentar suas aplicações.

### 3. METODOLOGIA

Para a obtenção das poli-*p*-aminopiridinas foi sugerido o emprego da reação de Buchwald, uma metodologia desenvolvida recentemente que mostrou-se extremamente eficiente na formação de ligações entre carbonos aromáticos e nitrogênio (BUCHWALD *et al.* 2001). Normalmente, a ligação C-N é formada através do ataque nucleofílico do nitrogênio de uma amina (KWONG e BUCHWALD, 2003), amida (BUCHWALD *et al.* 2001) ou heterociclo nitrogenado (ANTILLA *et al.*, 2004) a um haleto de arila.

Para preparação das poli-*p*-aminopiridinas sugeriu-se como monômero um anel piridínico que contivesse tanto o centro nucleofílico quanto o eletrofílico, possibilitando a formação da cadeia polimérica através de sucessivos acoplamentos entre moléculas do mesmo tipo, pois desta forma os oligômeros formados continuariam reativos no meio reacional, provocando o crescimento da cadeia nas posições desejadas, sendo por isso utilizada a 6-bromo-3-aminopiridina.

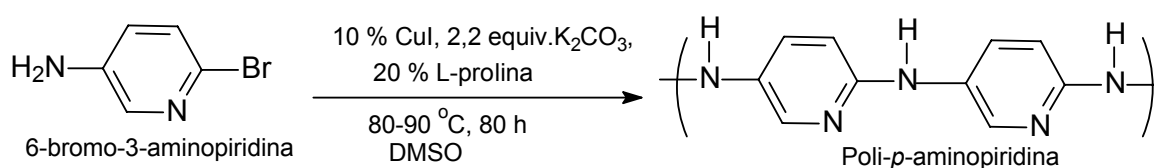
As condições reacionais (assim como o tipo de ligante, base e solvente) foram definidas através de levantamento bibliográfico. O trabalho realizado por Zhang e colaboradores (2005) foi usado como referência devido à semelhança de alguns de seus substratos com o monômero empregado em nosso trabalho. Desta forma, utilizaram-se o aminoácido L-prolina como ligante, o  $K_2CO_3$  como base, o DMSO como solvente e temperaturas reacionais entre 80-90 °C, Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Proposta sintética para a poli-*p*-aminopiridina

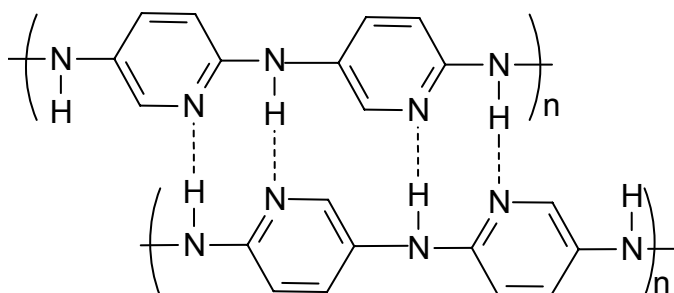
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Reação de Buchwald mostrou-se eficiente, porém foi observada a necessidade da utilização de uma quantidade 10 % maior de  $K_2CO_3$  para a obtenção da poli-*p*-aminopiridina, um sólido marrom escuro, Figura 3.9.



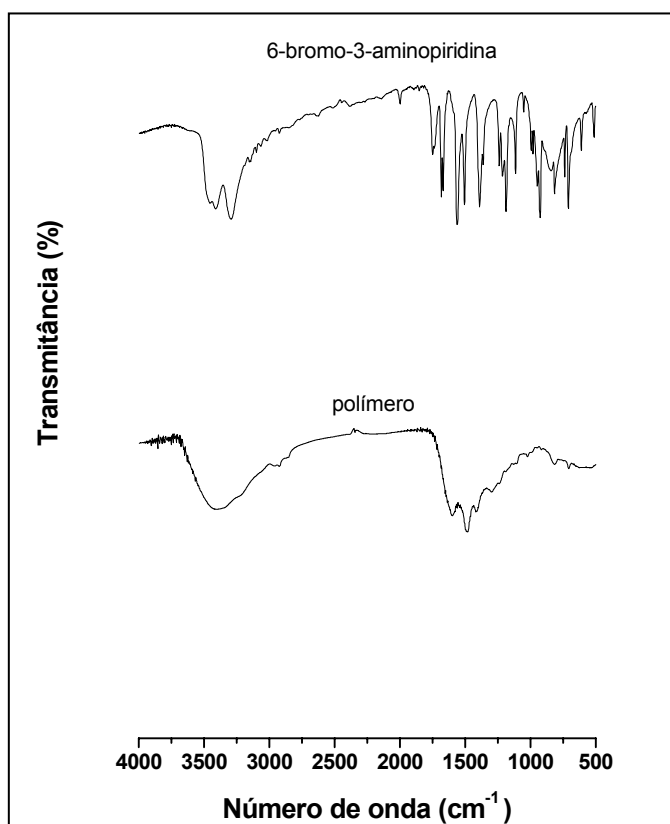
**Figura 3.9:** Metodologia adotada na preparação de poli-*p*-aminopiridinas

A primeira característica constatada no polímero obtido foi a insolubilidade do material frente a solventes orgânicos apróticos como diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, DMSO e DMF. O sólido mostrou-se muito pouco solúvel em metanol e apresentou uma boa solubilidade em ácido fórmico e ácido trifluoroacético. A solubilidade em solventes próticos pode ser um indício de formação de ligações de hidrogênio inter cadeias da poliaminopiridina (LEUNG *et al.*, 2002), Figura 3.10, desta forma, a protonação de alguns centros básicos (nitrogênicos) poderia causar a repulsão das cadeias, diminuindo a aglomeração e resultando no aumento da solubilidade.



**Figura 3.10:** Ligações de hidrogênio inter cadeias da poli-*p*-aminopiridina

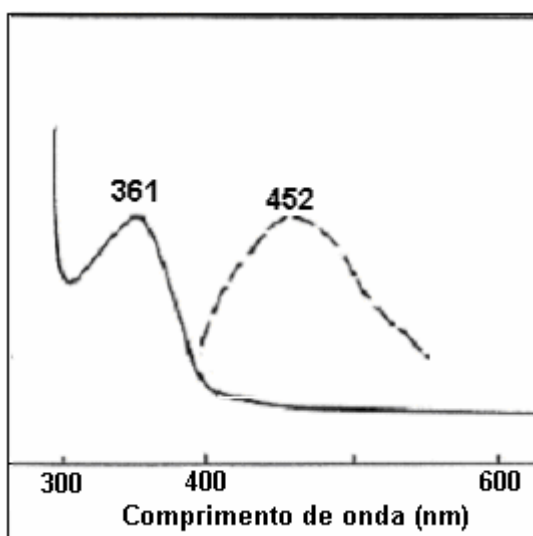
A análise de infravermelho do sólido obtido, Figura 3.11, mostrou que não houve o surgimento de nenhuma nova banda de absorção no espectro do polímero em relação ao espectro obtido para o monômero, 6-bromo-3-aminopiridina, indicando a não formação de nenhuma outra espécie no meio reacional além da poli-*p*-aminopiridina. O alargamento das bandas referentes ao estiramento de ligações N-H, entre 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , e deformação angular, próximo a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , em aminas, é outro fator que comprova a formação da poli-*p*-aminopiridina.



**Figura 3.11:** Espectros de infravermelho da 6-bromo-3-aminopiridina e do sólido obtido após o término da reação

As análises de absorção e emissão na região do uv-vis, Figura 3.12, para o polímero obtido foram realizadas utilizando como solvente ácido trifluoroacético, sendo observado um pico de absorção em 361 nm, resultado que é muito próximo ao descrito por Park e colaboradores (1996) para a poli-*p*-aminopiridina em acetonitrila

que foi de 375 nm, podendo o deslocamento hipsocrômico de 14 nm ser referente ao efeito do uso de diferentes solventes. A absorção em 361 nm (transição  $\pi-\pi^*$ ) confere uma *band gap* de aproximadamente 3,5 eV ao polímero, indicando um caráter semicondutor ao material.

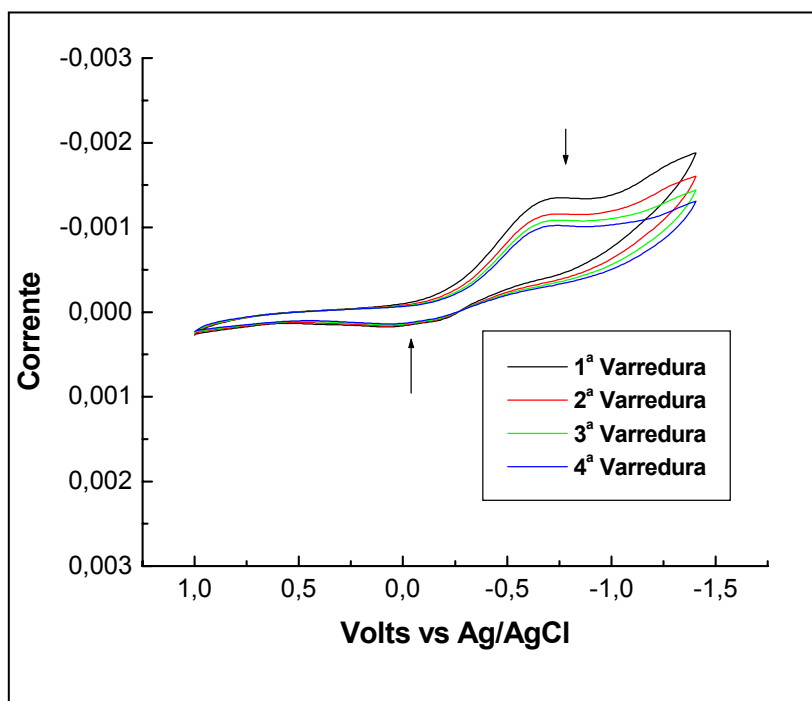


**Figura 3.12:** Espectros de absorção (linha contínua) e emissão (linha tracejada) na região uv-vis da poli-*p*-aminopiridina em ácido trifluoroacético

A análise de voltametria cíclica de filmes de poli-*p*-aminopiridina, Figura 3.13, indicou um pico de redução próximo a  $-0,8$  V, sendo esta redução eletroquimicamente irreversível. Porém, a redução do polímero pode ser quimicamente reversível através da utilização de metais como o zinco, caso da bateria construída por Kan e colaboradores (2002) utilizando poli-*p*-aminopiridina como catodo e zinco como anodo em uma solução de  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnCl}_2$  e  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH = 5,5). A bateria de Kan mostrou um comportamento de descarga semelhante à baterias de  $\text{Li-SOCl}_2$ .

O fato da redução eletroquímica não ser reversível pode ser uns dos motivos para a diminuição da intensidade dos picos dos voltamogramas após sucessivas varreduras de um mesmo filme, pois ocorre uma diminuição na concentração de espécies passíveis de redução na superfície do filme diminuindo a corrente gerada.





**Figura 3.13:** Voltamograma cíclico do filme da poli-*p*-aminopiridina em acetonitrila contendo 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TEABF<sub>4</sub>

Utilizando a técnica da sonda quatro pontas (GIROTTO e SANTOS, 2002), tentou-se determinar a condutividade do polímero em seu estado neutro, polímero não dopado, porém, devido ao valor relativamente alto da *band gap* da poli-*p*-aminopiridina, 3,5 eV, o material apresentou características praticamente isolantes não sendo possível realizar a medida. Contudo, após a dopagem da poli-*p*-aminopiridina utilizando uma solução 5% de iodo em acetona obteve-se um material com uma condutividade de 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>.

Embora não tenha sido medido o peso molecular médio das cadeias do polímero, o que impossibilita o cálculo do rendimento da reação, vale mencionar que após o término das 80 horas de reação, não foi detectada a presença de monômeros no meio reacional, este fato, junto à pouca solubilidade apresentada pelo polímero obtido, é uma indicação de formação de grandes cadeias poliméricas.

## 5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As condições reacionais utilizadas mostraram-se eficientes para a preparação da poli-*p*-aminopiridina, sendo observada a necessidade de uma quantidade maior de base para a obtenção de resultados satisfatórios. Seria interessante a realização deste tipo de reação de polimerização utilizando outros tipos de ligantes, solventes e bases para que desta forma houvesse uma otimização ainda maior para a síntese de polímeros.

As análises realizadas estão de acordo com a estrutura esperada do polímero e com os resultados já descritos na literatura para a poli-*p*-aminopiridina. A utilização de outras técnicas na caracterização do polímero como RMN, GPC (para determinação do peso molecular médio) e viscosidade enriqueceriam ainda mais a caracterização, além de servirem como referência para os demais estudos que vierem a ser realizados sobre este tipo de polímero, pois devido aos poucos trabalhos publicados sobre poliaminopiridinas, não são relatados na literatura dados referentes a esses tipos de análises.

A dopagem da poli-*p*-aminopiridina com composto retirador de elétrons, no caso iodo, provocou um aumento considerável na condutividade apresentada pelo material, que em seu estado neutro possui caráter praticamente isolante. O emprego de outros processos de dopagem para a poli-*p*-aminopiridina poderia levar a materiais com condutividades mais elevadas, pois pelos indícios apresentados, a pouca solubilidade do polímero e a não detecção de monômeros após o término da reação, houve a formação de longas cadeias poliméricas.

Contudo podemos considerar que, após os resultados obtidos na realização deste trabalho, a reação de Buchwald surge como uma nova alternativa na preparação de polímeros nitrogenados condutores, mostrando eficiência na síntese química de materiais que até então eram obtidos quase que exclusivamente através de métodos eletroquímicos.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 Geral

Os solventes utilizados nas reações e separações foram de grau técnico, tendo sido previamente tratados. Os solventes foram evaporados em um evaporador rotativo FISATOM, operando à pressão reduzida.

As análises de infravermelho foram realizadas empregando-se um espectrômetro SHIMADZU, modelo FTIR 8300 (LCQUI-UENF). Nas análises de absorção e fluorescência utilizaram-se um espectrofotômetro uv-vis VARIAN, modelo CARY 1E, e um espectrofotômetro de fluorescência HITACHI, modelo F-2000, respectivamente, ambos do DQUI-UFES.

Para as 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 para montagem do sistema da sonda quatro pontas (Figura 3.14, página 114). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando-se um potenciostato / galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 10 (LCQUI-UENF).

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 Preparação da poli-*p*-aminopiridina

A um balão de 25 mL contendo 6-bromo-3-aminopiridina (200 mg, 1,2 mmol), CuI (23 mg, 0,12 mmol), *L*-prolina (28 mg, 0,25 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (345 mg, 2,6 mmol), equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se DMSO (10 mL). A solução foi mantida sobre aquecimento entre 80-90 °C por 80 horas, sendo observado, após o início do aquecimento, o surgimento de uma coloração azul escuro na solução. Com o passar do tempo, a solução tornou-se marrom. Cerca de 30 horas após o início da reação, notou-se a formação de um precipitado marrom nas paredes do frasco reacional. Cessado o aquecimento a 80 °C, foi conectado ao balão contendo a solução de estudo um sistema de destilação e retirou-se o solvente através de uma destilação à baixa pressão (cerca de 1 mmHg) aquecendo o sistema a aproximadamente 60 °C. Obteve-se um sólido marrom escuro no fundo do balão que foi lavado com água durante filtração em funil analítico. Em seguida, lavou-se o sólido com uma solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH 10 % até a observação do não amarelamento do líquido que entrou em contato com o sólido durante o processo de filtração. O sólido foi seco em estufa a 60 °C por cerca de 24 horas, sendo obtidos 62 mg de um sólido marrom escuro que foi confirmado através das análises tratar-se da poli-*p*-aminopiridina.

O polímero e o monômero foram analisados por infravermelho utilizando pastilhas de KBr (Figura 3.11, página 107). Para as análises de absorção e fluorescência, preparou-se uma solução dissolvendo 2 mg de poli-*p*-aminopiridina em 10 mL de ácido trifluoroacético (Figura 3.12, página 108).

Os procedimentos das análises de voltametria cíclica e condutividade da poli-*p*-aminopiridina são descritas detalhadamente nas secções seguintes.

#### 6.2.1.1 Voltametria cíclica da poli-*p*-aminopiridina

Por meio do gotejamento de uma solução de poli-*p*-aminopiridina em ácido trifluoroacético sobre eletrodos de platina de 1 cm<sup>2</sup>, foram preparados os filmes do polímero para análise por voltametria cíclica. Após a adição de uma gota sobre o

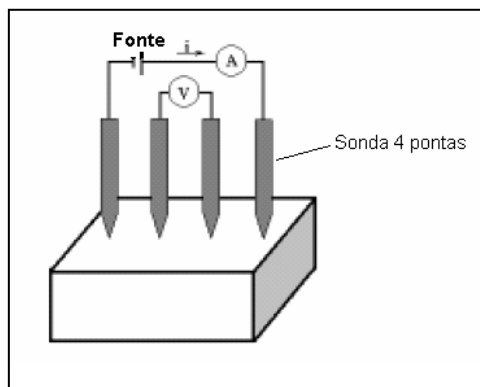
eletrodo, esperou-se a evaporação do solvente para que uma nova gota fosse adicionada. Este procedimento foi adotado até a obtenção de um filme uniforme do polímero sobre a superfície da platina.

Uma célula com três elétrodos foi empregada para as medidas voltamétricas, sendo o eletrodo de platina contendo o filme de polímero utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, como eletrólito empregou-se uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de TEABF<sub>4</sub>. A velocidade de varredura foi de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  fazendo-se a leitura dos quatro ciclos seguintes entre  $-1,4 \text{ V}$  e  $1,0 \text{ V}$  (Figura 3.13, página 109).

#### **6.2.1.1 Condutividade da poli-*p*-aminopiridina após dopagem com iodo**

A um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio, contendo a poli-*p*-aminopiridina (60 mg) foi adicionada uma solução 5% de iodo em acetona (20 mL). A solução foi mantida sobre agitação magnética à temperatura ambiente por 40 horas. Em seguida, filtrou-se a solução utilizando um funil analítico, sendo o sólido obtido, seco em um sistema de baixa pressão (aproximadamente 1 mmHg) por cerca de 6 horas. Foram obtidos 56 mg de sólido após a secagem. O sólido foi prensado em um sistema utilizando 8 toneladas por 10 minutos, obtendo-se uma pastilha com espessura de 0,319 mm e diâmetro de 12 mm.

A condutividade do polímero dopado com iodo foi medida utilizando-se o método da sonda quatro pontas (ou de quatro terminais) montando-se um circuito como o mostrado na Figura 3.14 (GIROTTTO e SANTOS, 2002). A pastilha do polímero dopado foi colocada sob as quatro pontas da sonda, sendo aplicadas tensões entre 0,5 V e 5,0 V. 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 segundo o trabalho de Girotto e Santos (2002), que forneceu o valor de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  para a condutividade do polímero.



**Figura 3.14:** Circuito elétrico baseado no método da sonda de quatro pontas para medir condutividade de sólidos

## 7. REFERÊNCIAS

- ANTILLA, J. C.; BASKIN, J. M.; BARDER, T. E.; BUCHWALD, S. L. *Copper-Diamine-Catalyzed N-Arylation of Pyrroles, Pyrazoles, Indazoles, Imidazoles, and Triazoles*. **J. Org. Chem.**, 69(17), 5578-5587, 2004.
- ANTILLA, J. C.; KLAPARS, A.; BUCHWALD, S. L. *The Copper-Catalyzed N-Arylation of Indoles*. **J. Am. Chem. Soc.**, 124(39), 11684-11688, 2002.
- BUCHWALD, S. L.; KIYOMORI, A.; MARCOUX, J. F. *An Efficient Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Halides with Imidazoles*. **Tetrahedron Lett.**, 40(14), 2657-2660, 1999.
- BUCHWALD, S. L.; KLAPARS, A.; ANTILLA, J. C.; HUANG, X. *A General and Efficient Copper Catalyst for the Amidation of Aryl Halides and the N-Arylation of Nitrogen Heterocycles*. **J. Am. Chem. Soc.**, 123(31), 7727-7729, 2001.
- COHEN, T.; WOOD, J.; DIETZ, A. G. *Organocopper Intermediates in the Exchange Reaction of Aryl Halides with Salts of Copper(I). The Possible Role of Copper(III)*. **Tetrahedron Lett.**, 15(40), 3555-3558, 1974. Apud 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(13), 5164-5173, 2005.
- CRISTAU, H.-J.; CELLIER, P. P.; HAMADA, S.; SPINDLER, J.-F.; TAILLEFER, M. *A General and Mild Ullmann-Type Synthesis of Diaryl Ethers*. **Org. Lett.**, 6(6), 913-916, 2004.
- FREEMAN, H. S.; BUTLER, J. R.; FREEDMAN, L. D. *Acetyldiarylaminines by Arylation of Acetanilides. Some Applications and Limitations*. **J. Org. Chem.**, 43(26), 4975-4978, 1978.

- GOTO, H.; IINO, K.; AKAGI, K.; SHIRAKAWA, H. *Syntheses and ESR Characterizations of Conjugated Polymers with Nitrogen Atoms*. **Synth. Met.**, 85(1-3), 1683-1684, 1997.
- 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(5), 1359-1469, 2002.
- HAYAT, U.; BARTLETT, P. N.; DODD, G. H. *Electrochemical Synthesis of Poly(2-aminopyridine)*. **Polym. Commun.**, 27(12), 362-363, 1986.
- KAN, J-Q.; LI, X.; LI, Y.F. *Synthesis and Properties of Poly-2-aminopyridine*. **Acta Phys-Chim. Sin.**, 18(2), 106-111, 2002.
- KAN, J-Q; LI, X.; KONG, Y.; LI, Y. *Electrocatalysis of Uric Acid with Poly-2-aminopyridine-modified Electrode*. **B. Electrochem.**, 17(9), 421-424, 2001.
- KWONG, F. Y.; BUCHWALD S. L. *A General, Efficient, and Inexpensive Catalyst System for the Coupling of Aryl Iodides and Thiols*. **Org. Lett.**, 4(20), 3517-3520, 2002.
- KWONG, F. Y.; BUCHWALD S. L. *Mild and Efficient Copper-Catalyzed Amination of Aryl Bromides with Primary Alkylamines*. **Org. Lett.**, 5(6), 793-796, 2003.
- 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.; SHIAO, M.-Y.; CHOU, P.-T. *Self-Complementarity of Oligo-2-aminopyridines: A New Class of Hydrogen-Bonded Ladders*. **J. Am. Chem. Soc.**, 124(16), 4287-4297, 2002.
- 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. Pol. Chem.** 38(24), 4407-4418, 2000.



- PAINE, A. J. *Mechanisms and Models for Copper Mediated Nucleophilic Aromatic Substitution. 2. Single Catalytic Species from Three Different Oxidation States of Copper in an Ullmann Synthesis of Triarylaminines.* **J. Am. Chem. Soc.**, 109(05), 1496-1502, 1987.
- PARK, D-S; SHIN, Y-B; PARK, S-M. *Characterization of Electrochemically Prepared Polyaminopyridines.* **Electroanal.**, 8(1), 44-48, 1996.
- WANG, P-S.; LIANG, C-K.; LEUNG, M-K. *An Improved Ullmann–Ukita–Buchwald–Li Conditions for CuI-Catalyzed Coupling Reaction of 2-pyridones with Aryl Halides.* **Tetrahedron**, 61(11), 2931-2939, 2005.
- XIE, X.; CAI, G.; MA, D. *CuI/L-Proline-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Halides with Activated Methylene Compounds.* **Org. Lett.**, 7(21), 4693-4595, 2005.
- ZHANG, H.; CAI, Q.; MA, D. *Mild Method for Ullmann Coupling Reaction of Amines and Aryl Halides.* **Org. Lett.**, 5(14), 2453-2455, 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(13), 5164-5173, 2005.
- ZHANG, Z.; MAO, J.; ZHU, D.; WU, F.; CHEN, H.; WAN, B. *Highly Efficient Copper-Catalyzed N-arylation of Alkylamines with Aryl Iodides Using Phosphoramidite as Ligand.* **Catal. Commun.**, 6(12), 784–787, 2005.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)