
Universidade de São Paulo
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Raquel Maria Ferreira de Sousa

**Síntese e aplicação de oligômeros de
poli(fluorenilenovinileno)**

São Paulo

Data de depósito na CPG:
/ /2008

Raquel Maria Ferreira de Sousa

**Síntese e aplicação de oligômeros de
poli(fluorenilenovinileno)**

*Dissertação apresentada no Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para a obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Orgânica)*

Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber

São Paulo

2008

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Sousa, Raquel Maria Ferreira de
S725s Síntese e aplicação de oligômeros de poli (fluorenilenovinileno) /
Raquel Maria Ferreira de Sousa. -- São Paulo, 2008.
162p

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gruber, Jonas

I. Polímeros : Condutor 2. Síntese : Química orgânica
I. T. II. Gruber, Jonas, orientador.

547.84 CDD

Raquel Maria Ferreira de Sousa

“Síntese e aplicação de oligômeros de poli(fluorenileno vinileno)”

*Dissertação apresentada no Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para a obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Orgânica).*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Aos meus queridos pais,
Albertino V. de Sousa e
Maria F. de Sousa,
Pelo imenso amor, confiança
e toda dedicação dada à minha formação.*

Às minhas queridas irmãs,

Isabel M. F. de Sousa e

Paula F. F. de Sousa

Por todo amor, apoio,

Companheirismo e eterna amizade.

Ao meu querido
Rodrigo A. A. Muñoz
Por toda ajuda e
Imenso carinho, paciência e amor.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por permitir a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Jonas Gruber pela orientação, confiança, ensinamentos e aos muitos conselhos dados.

À Dra. Rosamaria W. C. Li pela grande ajuda e companheirismo no laboratório.

Ao Prof. Hans Viertler pelo auxílio no laboratório e à Prof^a. Vera Pardini pelos ensinamentos durante as monitorias.

Ao Prof. Luiz F. Silva Jr., à Prof^a. Andrea M. Aguilar e à Prof^a. Helena Maria C. Ferraz por todo ensinamento e conselhos durante a iniciação científica.

Ao Prof. Ivo Hümmelgen, à Dra. Michelle S. Meruvia e aos colegas da UFPR pela imensa ajuda nos trabalhos desenvolvidos em Curitiba.

A toda minha família pelo apoio e carinho.

Aos meus grandes amigos Eduardo C. Ramos e Ricardo L. Szulc pela imensa ajuda, conselhos e todo companheirismo.

Às minhas amigas de longa data Tatiane M. Tanizaki, Renata M. Saito, Daniela M. Soares, Claudia A. Barge, Fernanda Amaral e Vera Lúcia B. Silva que com apoio e amizade participaram desta caminhada.

Às amigas Jilian N. Freitas e Ana Paula F. Santos pela participação em cada etapa deste trabalho, além de todo apoio e amizade.

Aos amigos Adriano Benvenho, Luis Rogério Santos, Ricardo Curilazo, Camila Gonçalves, Elaine Yamauchi e Daiane Barbosa, não só pelo auxílio no laboratório, mas, principalmente pelo apoio e pela amizade.

Aos amigos do bloco 5, Nelson Domingues, Zé Eduardo Pandini, Roberto Gomes, Derivaldo Paiva e Giovana Barassoni pelos empréstimos de reagentes e, também, pelo apoio e amizade.

Às funcionárias Nilza e Sandra por toda ajuda e amizade.

Aos funcionários Márcio e Fernando, da Central Analítica, pelos auxílios e treinamentos.

Aos funcionários Milton, Emiliano e Cibele, da secretaria de pós-graduação, por sempre nos auxiliarem de maneira eficiente.

À Paula C. C. Junqueira pela revisão desta dissertação.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

Resumo

Sousa, R. M. F. **Síntese e aplicação de oligômeros de poli(fluorenileno vinileno)**. 2008. 163p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Nos últimos anos, vem crescendo o interesse em investigar o fenômeno da magnetorresistência em diversos materiais (inorgânicos ou orgânicos), uma vez que esse fenômeno se encontra diretamente ligado à fabricação de discos rígidos com elevada capacidade de armazenamento de dados. Estudos anteriores mostraram que o polímero PDO14FV apresenta magnetorresistência de intensidade superior as apresentadas por materiais inorgânicos. Sendo assim, o presente trabalho pretendeu desenvolver a síntese e caracterização de dois oligômeros, o dímero (DO14FV-dim) e o trímero (DO14FV-trim), e investigar o fenômeno da magnetorresistência nesses materiais. Surpreendentemente, esses oligômeros apresentaram magnetorresistência superior àquela obtida com o polímero correspondente. Esses resultados poderão contribuir, em trabalhos futuros, na elucidação do mecanismo desse fenômeno em materiais orgânicos.

A síntese dos oligômeros foi feita por reação de Wittig, obtendo-se moléculas de estrutura bem definida e com configuração *trans*, sendo caracterizadas por métodos espectroscópicos.

Visando outras aplicações, os oligômeros e o polímero foram estudados em sensores de gases, na diferenciação entre tipos e marcas de chá. Foi observado que quanto maior é a molécula, maior é seletividade, e, portanto, o polímero foi quem apresentou os melhores resultados.

Palavras-chaves: Polímeros condutores, magnetorresistência, síntese orgânica, poli(fluorenilenovinileno), sensor de gás.

Abstract

Sousa, R. M. F. **Synthesis and application of oligomers of poly(fluorenylene vinylene)**. 2008. 163p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

There is a growing interest in investigating the phenomenon of magnetoresistance in various materials (both organic and inorganic), since it is directly linked to the manufacture of high capacity hard disk drives. Previous studies showed that the polymer PDO14FV presents magnetoresistance with higher intensity than inorganic materials. Therefore, this work consisted in the synthesis and characterization of two oligomers, the dimer (DO14FV-dim) and trimer (DO14FV-trim), of this polymer and the investigation of magnetoresistance in these materials. Surprisingly, these oligomers presented higher magnetoresistance than that exhibited by the polymer. These results may contribute in future works aiming the elucidation of the mechanism of this phenomenon in organic materials.

The synthesis of the oligomers was performed by Wittig reaction. Molecules of well defined structure and *trans* configuration were obtained and characterized by spectroscopic methods.

Aiming other applications, the oligomers and polymer were tested in gas sensors, for the discrimination between different types and brands of tea. It was observed that the greater the molecule, the greater the selectivity, and therefore, the polymer gave the best results.

Keywords: Conducting polymers, magnetoresistance, organic synthesis, poly(fluorenylenevinylene), gas sensors.

Abreviaturas

Alq₃: tris-(8-hidroxiquinolina)alumínio

APP: ácido polifosfórico

BuLi: butillítio

DEG: dietilenoglicol

DMSO: dimetilsulfóxido

DO14FV-dim: 1,2-bis(9,9-dioctil-4-fluorenil)eteno

DO14FV-trim: 9,9-dioctil-1,4-bis[1,2-(9,9-dioctil-4-fluorenil)vinileno]fluoreno

EDTA: ácido etilenodiaminotetraacético

E_{gap}: energia da lacuna proibida

GC-MS: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

HMPA: hexametilfosforamida

HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia

HO-PPV: poli(2,5-diheptilóxi-*p*-fenilenovinileno)

IR: infravermelho

LSMO: La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃

LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia

GMR: magnetorresistência gigante

MC: magnetocorrente

MOS: óxido de metal semiconductor

MPS: 3-mercaptopropiltrimetoxisilano

MR: magnetorresistência

NBS: *N*-bromossuccinimida

NBT: (*N,N*-8-di(naftalen-1-il)-*N,N*-8-difenil-benzidina)

OMAR: magnetorresistência orgânica

OLEDs: diodos orgânicos emissores de luz

PC: polímeros condutores

PPV: poli(*p*-fenilenovinileno)

PFO: polifluoreno

PDO14FV: poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenilenovinileno)

PDO27FV: poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno)

PMMA: poli(metilmetacrilato)

RMN: ressonância magnética nuclear

RR-P3HT: poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)

RRa-P3OT: poli(3-octiltiofeno-2,5-diil)

T₆: sextiofeno

THF: tetraidrofurano

Índice de Fórmulas Moleculares

Fórmula	Nome	Discussão (pág.)	Preparação (pág.)
C ₇ H ₅ BrO ₂	ácido o-bromobenzóico (7)	42	91
C ₇ H ₇ Br	o-bromotolueno (16)	53	101
C ₇ H ₉ BO ₂	ácido 2-metilfenilborônico (17)	53	102
C ₈ H ₉ Br	1-bromo-2,5-dimetilbenzeno (4)	40	89
C ₈ H ₁₁ BO ₂	ácido 2,5-dimetilfenilborônico (5)	41	90
C ₉ H ₉ BrO ₂	o-bromobenzoato de etila (8)	43	92
C ₁₄ H ₁₀ O	4-metilfluorenona (19)	54	103
C ₁₄ H ₁₂	4-metil-9H-fluoreno (20)	54	104
C ₁₅ H ₁₂ O	1,4-dimetilfluorenona (10)	46	94
C ₁₅ H ₁₄	1,4-dimetil-9H-fluoreno (11)	47	95
C ₁₆ H ₁₆ O ₂	2-metil-2'-carboxibifenilo (18)	54	102
C ₁₇ H ₁₈ O ₂	2,5-dimetil-2'-carboxibifenilo (9)	44	93
C ₃₀ H ₄₂ Br ₂	4-dibromometil-9,9-dioctilfluoreno (23)	54	106
C ₃₀ H ₄₂ O	9,9-dioctilfluoreno-4-carbaldeído (25)	54	107
C ₃₀ H ₄₃ Br	4-bromometil-9,9-dioctilfluoreno (22)	54	105

Fórmula	Nome	Discussão (pág.)	Preparação (pág.)
C ₃₀ H ₄₄	4-metil-9,9-dioctilfluoreno (21)	54	104
C ₃₁ H ₄₄ Br ₂	1,4-bis-bromometil-9,9- dioctilfluoreno (13)	50	98
C ₃₁ H ₄₆	1,4-dimetil-9,9'- dioctilfluoreno (12)	48	97
C ₄₈ H ₅₈ BrP	brometo de 4- (trifenilfosfoniometil)-9,9- dioctilfluoreno (24)	54	108
C ₆₀ H ₈₄	1,2-bis(9,9-dioctil-4- fluorenil)eteno (1)	55	109
C ₆₇ H ₇₄ Br ₂ P	dibrometo de 1,4-bis- (trifenilfosfoniometil)-9,9- dioctilfluoreno (14)	51	100
C ₉₁ H ₁₂₆	9,9-dioctil-1,4-bis[1,2-(9,9- dioctil-4- fluorenil)vinileno]fluoreno (2)	55	110

Índice de Figuras

Figura 2.1: Estrutura do composto T ₆ e de poli(tienileno vinileno).....	15
Figura 2.2: Esquema da válvula de spin contendo LSMO/T ₆ /LSMO.....	15
Figura 2.3: Estrutura do composto Alq ₃ [tris-(8-hidroxiquinolina) alumínio].....	17
Figura 2.4: Esquema da válvula de spin contendo LSMO/ Alq ₃ /Co.....	17
Figura 2.5: (a) Curva para T ₆ ; (b) Curva para Alq ₃	18
Figura 2.6: Estrutura de algumas espécies π -conjugadas.....	21
Figura 2.7: Estrutura de derivados de poli(flourenileno vinileno).....	22
Figura 3.1: Correlação entre nariz humano e eletrônico.....	28
Figura 3.2: Interação do gás com sensores de polímeros condutores.....	31
Figura 3.3: Sensor de polímero condutor.....	32
Figura 4.1: Estrutura do dímero (DO14FV-dim) 1 e do trímero (DO14FV-trim) 2	35
Figura 5.2.1: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100 Ω : a) Au/DO14FV-dim /Al, b) Au/DO14FV-trim /Al.....	60
Figura 5.2.2: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100 Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Au/DO14FV-dim /Al, b) Au/DO14FV-trim /Al....	61
Figura 5.2.3: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100 Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Au/DO14FV-dim /Al, b) Au/DO14FV-trim /Al....	62
Figura 5.2.4: fotografias realizadas em microscópio do dispositivo DO14FV-dim.....	63

Figura 5.2.5: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100 Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Au/DO14FV-dim /Au, b) Au/DO14FV-trim /Au.....	65
Figura 5.2.6: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100 Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Al/DO14FV-dim /Al, b) Al/DO14FV-trim /Al.....	66
Figura 5.3.1: Gráficos de resposta ao longo do tempo: a) DO14FV-dímero, b) DO14FV-trímero e c) PDO14FV-polímero.....	69
Figura 5.3.2: Pontos da curva resposta utilizados para determinação dos parâmetros R_a , T_1 e T_2	70
Figura 5.3.3: Resultado na análise de chá com DO14FV-dímero.....	71
Figura 5.3.4: Resultado na análise de chá com DO14FV-trímero.....	72
Figura 5.3.5: Resultado na análise de chá com DO14FV-polímero.....	73
Figura 5.3.6: Gráficos de resposta ao longo do tempo: a) DO14FV-dímero, b) DO14FV-trímero e c) PDO14FV-polímero.....	74
Figura 5.3.7: Resultado na análise de chá com DO14FV-dímero.....	75
Figura 5.3.8: Resultado na análise de chá com DO14FV-trímero.....	76
Figura 5.3.9: Resultado na análise de chá com DO14FV-polímero.....	77
Figura 7.2.1: Esquema do dispositivo Vidro/Au/Blenda/Al: (a) Visão lateral (b) Visão superior.....	116
Figura 7.2.2: Exemplo de dispositivo Au/Blenda/Al.....	117
Figura 7.2.3: Esquema do circuito elétrico do dispositivo Au/Blenda/Al em série com o resistor (R).....	117
Figura 7.3.1: Esquema do equipamento utilizados na aquisição dos dados.....	120
Figura 7.3.2: Esquema do sensor de gases.....	121

Índice de Esquemas

Esquema 1.1: Mecanismo da reação de Gilch.....	3
Esquema 1.2: Mecanismo radicalar da reação de Gilch.....	4
Esquema 1.3: Mecanismo aniônico da reação de Gilch.....	4
Esquema 1.4: Mecanismo da reação de acoplamento de McMurry.....	5
Esquema 1.5: Mecanismo da reação de acoplamento de Heck.....	6
Esquema 1.6: Mecanismo da reação de Wittig.....	7
Esquema 1.7: Mecanismo de estabilização da ilida.....	9
Esquema 1.8: Reação de Horner-Wittig.....	9
Esquema 1.9: Reação de Horner-Wittig.....	10
Esquema 1.10: Reação de Heck.....	10
Esquema 5.1.1: Rota sintética para a preparação do sal de fosfônio 14	40
Esquema 5.1.2: Mecanismo da reação de preparação do composto 4	41
Esquema 5.1.3: Mecanismo da reação de preparação do composto 5	42
Esquema 5.1.4: Mecanismo da reação de preparação do composto 7	43
Esquema 5.1.5: Mecanismo da reação de preparação do composto 8	44
Esquema 5.1.6: Reação de formação do catalisador Pd(PPh ₃) ₄	45
Esquema 5.1.7: Ciclo catalítico da reação de Suzuki.....	46

Esquema 5.1.8: Mecanismo da reação de preparação do composto 10	46
Esquema 5.1.9: Mecanismo da reação de preparação do composto 11 por Wolff-Kishner.....	47
Esquema 5.1.10: Mecanismo da reação de preparação do composto 11 catálise ácida.....	48
Esquema 5.1.11: Mecanismo da reação de preparação do composto 12 por catálise de transferência de fase.....	49
Esquema 5.1.12: Mecanismo da reação de preparação do composto 12 utilizando-se butillítio como base.....	50
Esquema 5.1.13: Mecanismo da reação de preparação do composto 13	51
Esquema 5.1.14: Mecanismo da reação de preparação do composto 14	52
Esquema 5.1.15: Rota sintética para a preparação do sal de fosfônio 24 e aldeído 25	53
Esquema 5.1.16: Mecanismo da reação de preparação do composto 25	55
Esquema 5.1.17: Reações de Wittig para a obtenção dos oligômeros 1 e 2	56
Esquema 5.1.18: Mecanismo de isomerização dos oligômeros 1 e 2 ..	57

Índice de Tabelas

Tabela 7.1.1: Análise do composto 4	90
Tabela 7.1.2: Análise do composto 5	91
Tabela 7.1.3: Análise do composto 7	92
Tabela 7.1.4: Análise do composto 8	93
Tabela 7.1.5: Análise do composto 9	94
Tabela 7.1.6: Análise do composto 10	95
Tabela 7.1.7: Análise do composto 11	96
Tabela 7.1.8: Análise do composto 12	98
Tabela 7.1.9: Análises do composto 13	99
Tabela 7.1.10: Análises do composto 14	100
Tabela 7.1.11: Análise do composto 16	101
Tabela 7.1.12: Análise do composto 17	102
Tabela 7.1.13: Análise do composto 18	103
Tabela 7.1.14: Análise do composto 19	103
Tabela 7.1.15: Análise do composto 20	104
Tabela 7.1.16: Análises do composto 21	105
Tabela 7.1.17: Análises do composto 22	106
Tabela 7.1.18: Análises do composto 23	107
Tabela 7.1.19: Análises do composto 25	108
Tabela 7.1.20: Análises do composto 24	109
Tabela 7.1.21: Análises do composto 1	110
Tabela 7.1.22: Análises do composto 2	111

Sumário

1. Síntese de oligômeros.....	1
2. Magnetorresistência.....	11
3. Nariz Eletrônico.....	26
3. Objetivos.....	34
5. Resultados e discussão.....	37
5.1 Síntese.....	39
5.2 Magnetorresistência.....	58
5.3 Sensores de gases.....	67
6. Conclusões.....	78
7. Parte Experimental.....	81
7.1 Síntese e caracterizações.....	83
7.1.1 Equipamentos utilizados.....	84
7.1.1.1 Espectroscopia de RMN.....	84
7.1.1.2 Espectroscopia no IR.....	84
7.1.1.3 Ponto de fusão.....	84
7.1.1.4 Análise Elementar.....	84
7.1.2 Tratamento dos solventes.....	85

7.1.2.1	Tetracloroeto de carbono.....	85
7.1.2.2	Tetraidrofurano (THF).....	85
7.1.2.3	Acetona anidra.....	85
7.1.2.4	Tolueno.....	86
7.1.2.5	Dioxano.....	86
7.1.3	Tratamento dos reagentes.....	86
7.1.3.1	<i>N</i> -Bromossuccinimida (NBS).....	86
7.1.3.2	Peróxido de benzoíla.....	86
7.1.3.3	Cloreto de tionila.....	87
7.1.3.4	Ativação do cobre(0).....	87
7.1.3.5	Preparação de trimetilborato.....	87
7.1.3.6	Preparação de Pd(PPh ₃) ₄	88
7.1.4	Descrição das reações.....	89
7.1.4.1	Preparação do 1-bromo-2,5-dimetilbenzeno (4)... ..	89
7.1.4.2	Preparação de ácido 2,5-dimetilfenilborônico (5).. ..	90
7.1.4.3	Preparação de ácido <i>o</i> -bromobenzóico (7).....	91
7.1.4.4	Preparação de <i>o</i> -bromobenzoato de etila (8).....	92
7.1.4.5	Preparação de 2,5-dimetil-2'-carbetoxibifenilo (9).....	93
7.1.4.6	Preparação de 1,4-dimetilfluorenona (10).....	94
7.1.4.7	Preparação de 1,4-dimetil-9H-fluoreno (11).....	95
7.1.4.8	Preparação de 1,4-dimetil-9,9'-dioctilfluoreno (12).....	97

7.1.4.9	Preparação de 1,4-bis-bromometil-9,9-dioctilfluoreno (13).....	98
7.1.4.10	Preparação do dibrometo de 1,4-bis-(trifenilfosfoniometil)-9,9-dioctilfluoreno (14).....	100
7.1.4.11	Preparação de <i>o</i> -bromotolueno (16).....	101
7.1.4.12	Preparação de ácido 2-metilfenilborônico (17)....	102
7.1.4.13	Preparação de 2-metil-2'-carbetoibifenilo (18)..	102
7.1.4.14	Preparação de 4-metilfluorenona (19).....	103
7.1.4.15	Preparação de 4-metil-9H-fluoreno (20).....	104
7.1.4.16	Preparação de 4-metil-9,9-dioctilfluoreno (21)...	104
7.1.4.17	Preparação de 4-bromometil-9,9-dioctilfluoreno (22).....	105
7.1.4.18	Preparação de 4-dibromometil-9,9-dioctilfluoreno (23).....	106
7.1.4.19	Preparação do 9,9-dioctilfluoreno-4-carbaldeído (25).....	107
7.1.4.20	Preparação do brometo de 4-(trifenilfosfoniometil)-9,9-dioctilfluoreno (24).....	108
7.1.4.21	Preparação do dímero 1,2-bis(9,9-dioctil-4-fluorenil)eteno – DO14FV-dím - (1).....	109
7.1.4.22	Preparação do trímero 9,9-dioctil-1,4-bis[1,2-(9,9-dioctil-4-fluorenil)vinileno]fluoreno – DO14FV-trim - (2).....	110
7.2	Magnetorresistência.....	112
7.2.1	Equipamentos Utilizados.....	113
7.2.1.1	Deposição de materiais para a construção de filmes.....	113

7.2.1.2 Aparelho para medidas elétricas de dispositivos.....	113
7.2.2 Preparação de amostras.....	113
7.2.3 Limpeza do substrato.....	114
7.2.4 Silanização dos substratos.....	114
7.2.5 Deposição do metal.....	115
7.2.6 Deposição da blenda (oligômero/PMMA).....	116
7.2.7 Estrutura de medidas.....	117
7.3 Sensores de Gases.....	119
7.3.1 Aquisição de dados e equipamentos utilizados.....	120
7.3.2 Preparação do sensor.....	121
7.3.3 Preparação das amostras de chás.....	121
Apêndice 1 : Referências.....	122
Apêndice 2 : Súmula Curricular.....	134

Capítulo 1:
Síntese de Oligômeros

1. Síntese de Oligômeros

Polímeros conjugados como, por exemplo, poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) e seus inúmeros derivados, vêm sendo pesquisados devido à sua aplicabilidade em diversos setores, mas particularmente nos ramos da eletrônica (transistores) e da optoeletrônica (OLEDs e células solares)¹.

A síntese e estudo das propriedades de pequenos oligômeros correspondentes a esses polímeros têm sido explorados, na última década, por muitos grupos de pesquisa. Os pontos atraentes nesses estudos são: facilidade de síntese dos compostos com elevada pureza e controle absoluto sobre o tamanho das cadeias (estruturas bem definidas)².

A maioria dos oligômeros contendo grupos vinilênicos, bem como seus correspondentes polímeros descritos na literatura, foi sintetizada por basicamente cinco tipos de reações: Gilch, McMurry, Heck, Wittig e Horner-Wittig.

A rota de Gilch é interessante pela sua simplicidade, pois basta reagir um monômero bromometilado com a base *t*-BuOK para se obter o polímero. No entanto, durante o processo reacional é comum formar-se gel insolúvel, o que reduz o rendimento. Além disso, estudos apontam para a sensibilidade

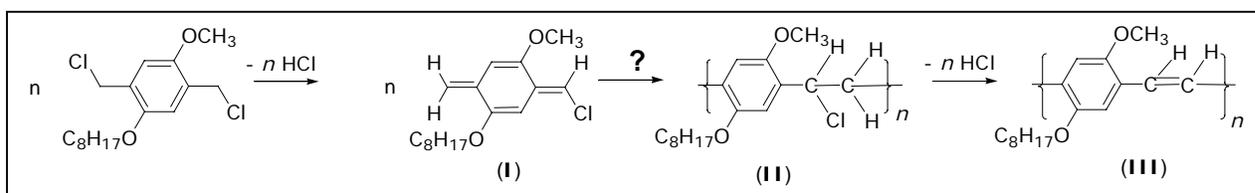
¹ Gruber, J.; Li, R.W.C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, Properties, and Applications of Poly(*p*-phenylene vinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol.8, pp. 163-184.

² Liu, Q.; Liu, W.; Yao, B.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F.; Synthesis and chain-length dependent properties of monodisperse oligo(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-vinylene)s. *Macromolecules* **2007**, 40, 1851-1857.

1. Síntese de Oligômeros

em relação à temperatura e à base utilizadas³ e a dificuldade em se obter resultados reprodutíveis (polímero de mesma massa molar) quando as reações são, por exemplo, realizadas em THF.

O mecanismo dessa reação (Esquema 1.1) não está completamente elucidado. Geralmente, os trabalhos concordam com a primeira e a terceira etapas do mecanismo, porém, há divergências quanto à segunda etapa.



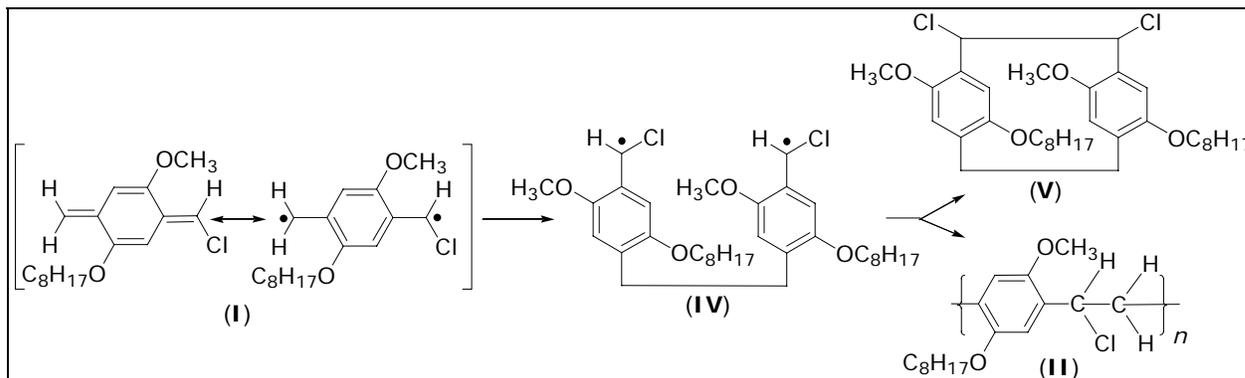
Esquema 1.1: Mecanismo da reação de Gilch.

No trabalho de Wiesecke e Rehahn⁴, é proposto que a segunda etapa da polimerização seja do tipo radicalar (Esquema 1.2), uma vez que é detectado o subproduto **V**. Portanto, após o ataque da base e formação do intermediário **I** (ver Esquema 1.1), este apresenta duas estruturas de ressonância, nas quais uma é um dirradical que polimeriza, além de poder formar dímeros como o dirradical **IV** ou composto ciclizado **V**.

³ Hontis, L.; Vrindts, V.; Vanderzande, D.; Lutsen, L.; Verification of radical and anionic polymerization mechanisms in the sulfinyl and the Gilch route. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3035-3044.

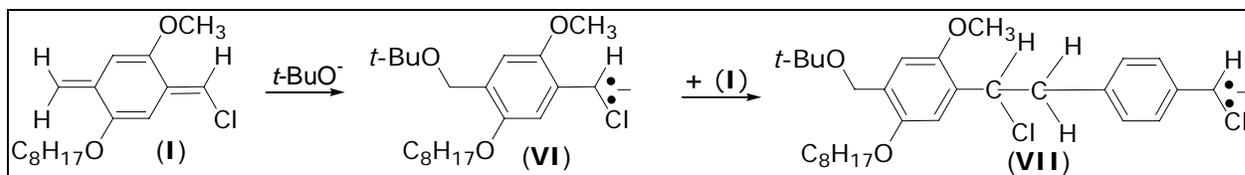
⁴ Wiesecke, J.; Rehahn, M.; [2,2]Paracyclophanes with defined substitution pattern—key compounds for the mechanistic understanding of the Gilch reaction to poly-(p-phenylene vinylene)s. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 567-570.

1. Síntese de Oligômeros



Esquema 1.2: Mecanismo radicalar da reação de Gilch.

No recente trabalho de Schwalm *et al.*⁵ (Esquema 1.3), é proposto que a polimerização possa ser também do tipo aniônica. Portanto, após a formação do intermediário **I**, ocorre novo ataque da base e formação de **VI** que, reagindo com **I**, forma **VII** e, por consequência, a cadeia polimérica vai crescendo aniônicamente.



Esquema 1.3: Mecanismo aniônico da reação de Gilch.

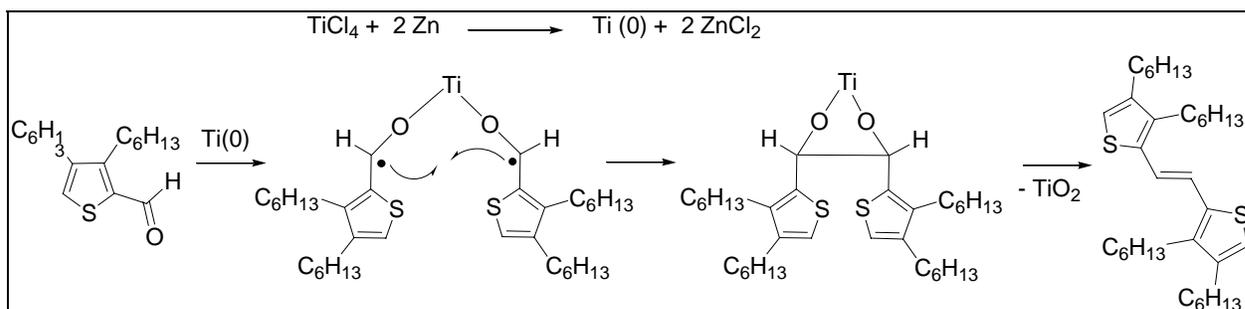
Contudo, pode-se notar que essa rota não pode ser utilizada na preparação de oligômeros, uma vez que não se tem o controle sobre o tamanho da cadeia formada, seja assumindo que ocorra por mecanismo

⁵ Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M.; Toward controlled gilch synthesis of poly(*p*-phenylene vinylenes): anionic vs radical chain propagation, a mechanistic reinvestigation. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8842-8854.

1. Síntese de Oligômeros

radicalar, seja por aniônico. Assim, outros procedimentos são utilizados nas sínteses de oligômeros contendo grupos vinilênicos.

No trabalho de Jestin *et al.*⁶, por exemplo, são preparados oligotienilenovinilenos pelo método de McMurry (Esquema 1.4). Essa reação ocorre por meio do acoplamento radicalar de dois carbonos carbonílicos (cetonas ou aldeídos), proporcionado por titânio (0), o qual é gerado *in situ* pela reação de TiCl_4 com um agente redutor (LiAlH_4 ou Zn).



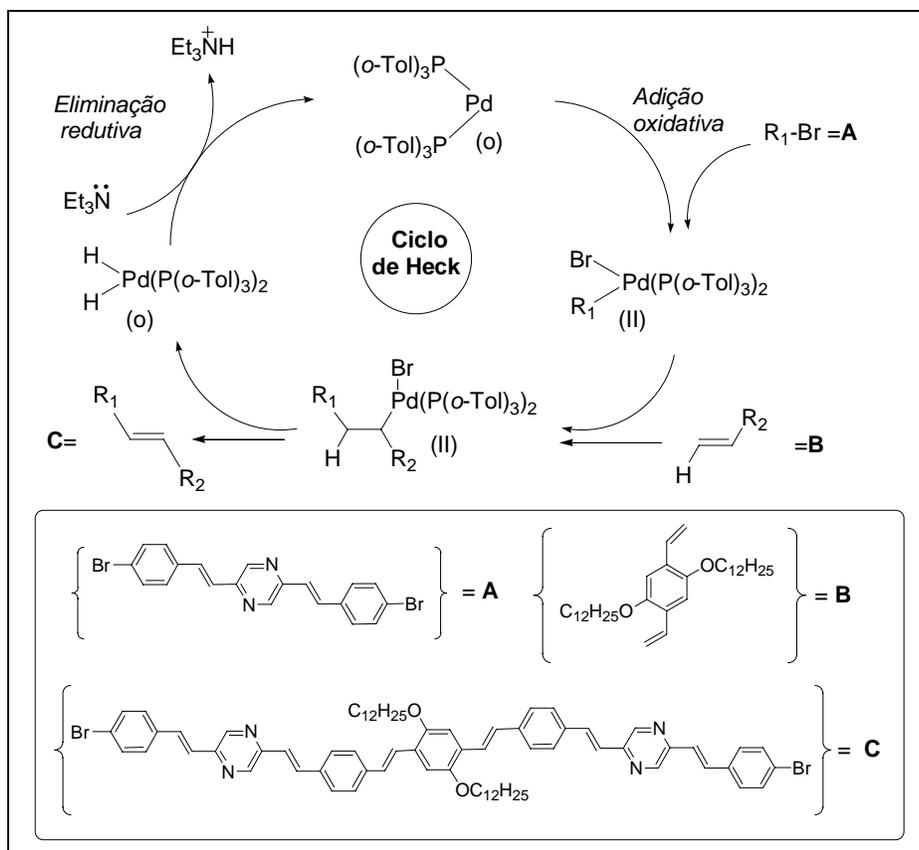
Esquema 1.4: Mecanismo da reação de acoplamento de McMurry.

Outro método que pode ser utilizado na síntese de oligômeros é o de Heck, no qual se observa o acoplamento de um haleto com um alceno para se formar um novo alceno. Essa reação, catalisada por paládio (0), forma um intermediário organometálico que oxida a paládio (II). Geralmente, utilizam-se complexos de paládio (II), como por exemplo, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, que são reduzidos, *in situ*, com aminas, fosfinas, alcenos, entre outros.

⁶ Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Extended thienylenevinylene oligomers as highly efficient molecular wires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942-945.

1. Síntese de Oligômeros

O Esquema 1.5 mostra o mecanismo de um acoplamento de Heck para formar um oligômero de um derivado de poli(*p*-fenilenovinileno)⁷. Observa-se que se trata de um ciclo catalítico, no qual, o paládio (0) – na espécie de $\text{Pd}(\text{P}(o\text{-Tol})_3)_2$ - (gerado pela reação de redução do $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ com tri-*o*-toluilfosfina) sofre uma adição oxidativa do haleto (composto **A**), resultando em um intermediário organometálico que é adicionado ao alceno (composto **B**), seguido de eliminação de hidreto e formação do novo alceno (composto **C**), que é o oligômero desejado. Segue, no ciclo, uma eliminação redutiva, recuperando o catalisador.

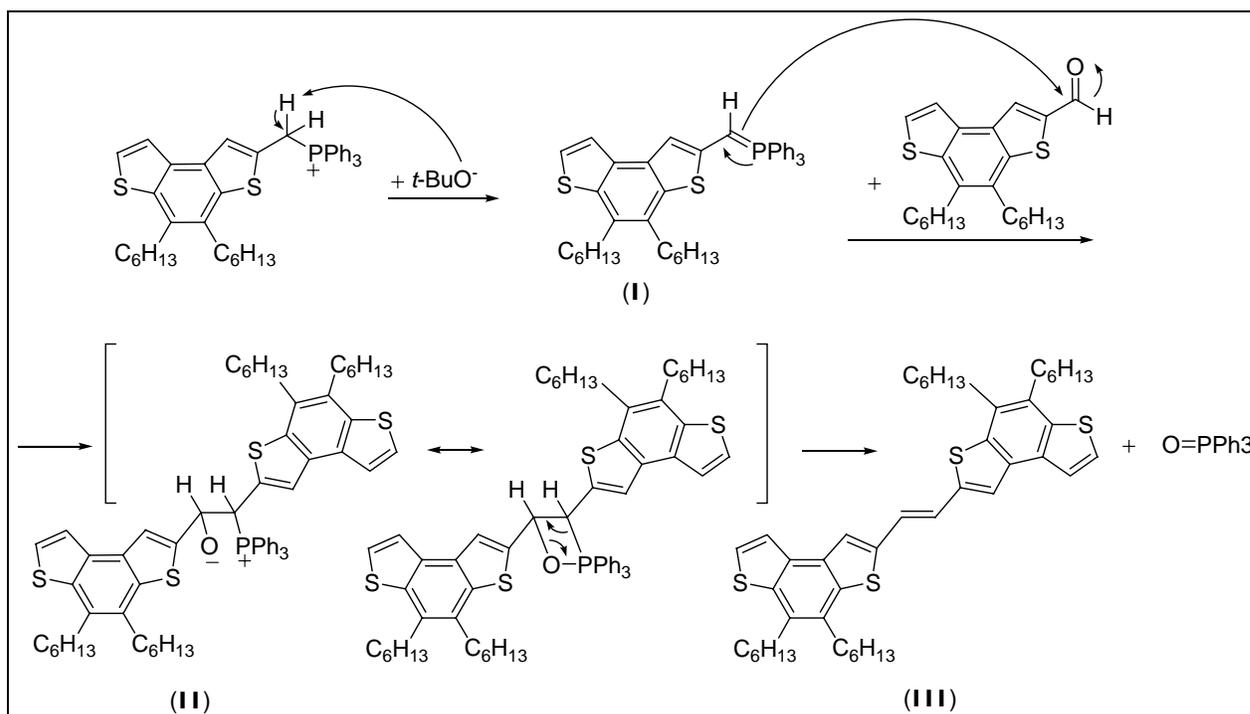


Esquema 1.5: Mecanismo da reação de acoplamento de Heck.

⁷ Peng, Z.; Galvin, M. E.; Polymers with high electron affinities for light-emitting diodes. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1785-1788.

1. Síntese de Oligômeros

A reação de Wittig, também é um método muito utilizado na preparação de oligômeros e polímeros. No trabalho de Nichide *et al.*⁸ (Esquema 1.6), um sal de fosfônio é reagido com uma base ($t\text{-BuO}^-$, MeO^- , BuLi) para formar uma ilida (composto **I**), que por sua vez faz uma adição nucleofílica ao aldeído formando a betaína (composto **II**), que se decompõe em trifenilfosfinóxido e em alceno (composto **III**), que é o oligômero desejado.



Esquema 1.6: Mecanismo da reação de Wittig.

Muitas vezes, a reação de Wittig não se torna satisfatória para a preparação de oligômeros/polímeros porque pode resultar não apenas em

⁸ Nishide, Y.; Osuga, H.; Saito, M.; Aiba, T.; Inagaki, Y.; Doge, Y.; Tanaka, K.; Synthesis and properties of a series of well-defined and polydisperse benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophene oligomers. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9141-9151.

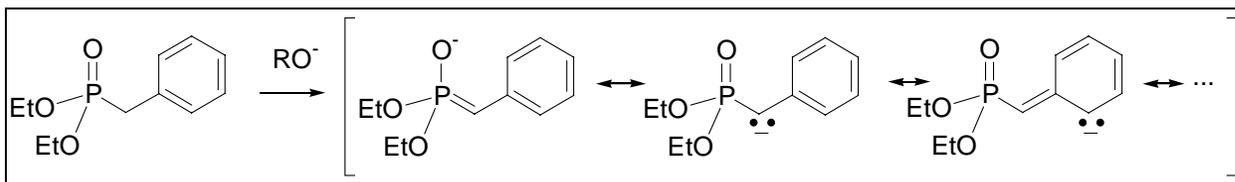
1. Síntese de Oligômeros

produtos com configuração *trans*, mas também com configuração *cis*. No caso dos oligômeros aqui mostrados, os quais apresentam sistemas π -conjugados, isso é menos pronunciado. A formação de isômeros *cis* e *trans* depende da estabilidade da ilida. Se ela possuir grupos com sistemas não conjugados ou que não sejam doadores de elétrons ela se torna instável, formando, preferencialmente, diastereoisômeros do tipo *syn* da betaína. Isso reflete na obtenção de alceno com configuração *trans*. Quando o substituinte é doador de elétrons, a ilida formada é estável e a obtenção de diastereoisômero *anti* da betaína é preferencial, resultando em alcenos com configuração *trans*. A eventual presença de oligômeros/polímeros com configuração *cis* pode ser contornada realizando-se isomerização do alceno à configuração *trans* pelo refluxo em tolueno ou *p*-xileno contendo traços de iodo.

No entanto, existe ainda uma maneira de evitar a obtenção de oligômeros/polímeros com configuração *cis*. Seria a realização da reação com éster fosfonato ao invés do sal de fôsfônio, uma vez que, devido às suas estruturas de ressonância (Esquema 1.7)⁹, apresenta maior estabilidade que qualquer sal de fôsfônio, garantido assim a uniformidade na configuração.

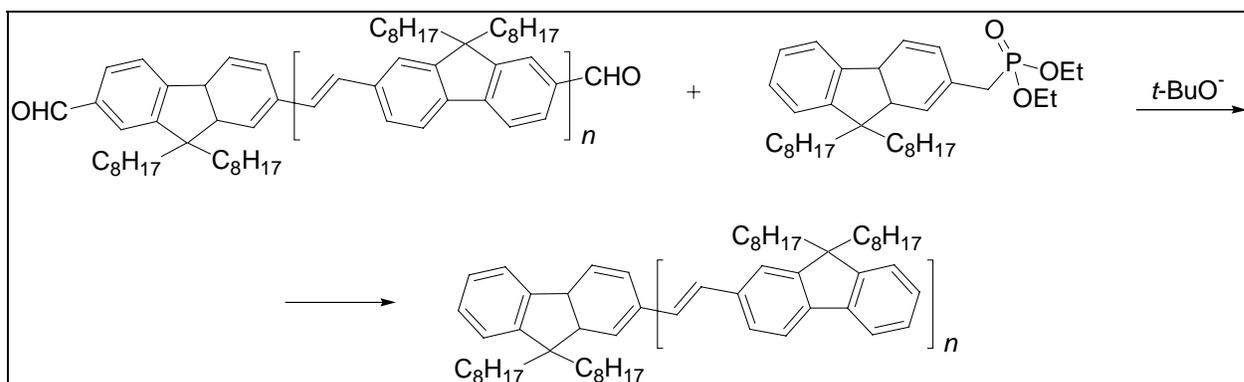
⁹ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*; Oxford University Press Inc: New York, 1a. Edição, p. 817 (2001).

1. Síntese de Oligômeros



Esquema 1.7: Mecanismo de estabilização da ílida.

Nesse caso, a reação é chamada de Horner-Wittig, sendo muito utilizada na preparação de oligômeros com grupos vinilênicos. Um exemplo é o trabalho de Liu *et al.*² no qual foi preparada uma série de oligômeros derivados de poli-(*p*-fenilenovinileno), como mostra o Esquema 1.8.

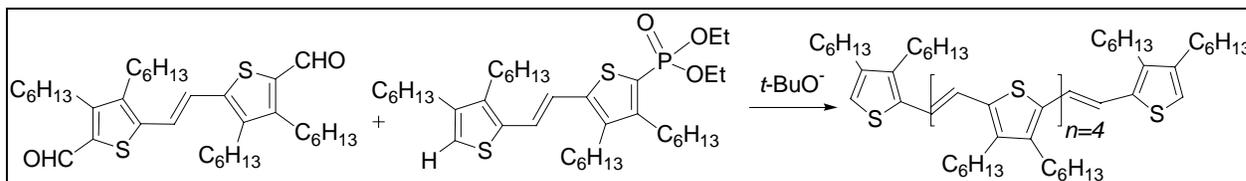


Esquema 1.8: Reação de Horner-Wittig.

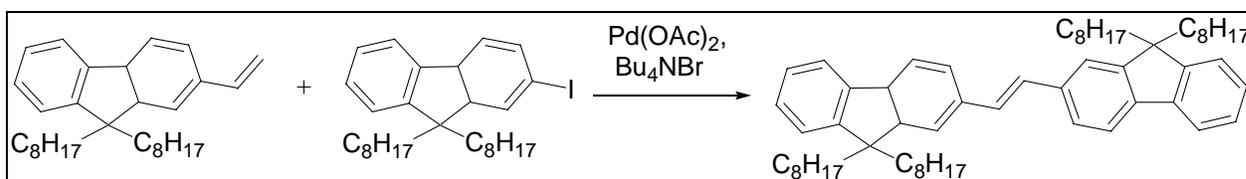
Quando se deseja preparar diversos oligômeros derivados de um determinado polímero, às vezes, é conveniente mesclar os procedimentos de síntese. Jestin *et al.*, por exemplo, utilizam acoplamento de McMurry para preparar dímeros (Esquema 1.4) e reação de Horner-Wittig para preparar hexâmeros (Esquema 1.9). Liu *et al.* preparam seus oligômeros, de três a 11

1. Síntese de Oligômeros

unidades, através de reação de Horner-Wittig (Esquema 1.8) e o dímero por reação de Heck (Esquema 1.10).



Esquema 1.9: Reação de Horner-Wittig.



Esquema 1.10: Reação de Heck.

Portanto, existe uma série de procedimentos que permitem a preparação de oligômeros. Mas esses procedimentos podem ser mais fáceis ou mais complexos que a preparação do respectivo polímero. Além disso, o material de partida para essas reações pode não ser comercial, exigindo uma série de reações prévias para prepará-lo.

Capítulo 2:
Magnetorresistência

2. Magnetorresistência

Na eletrônica convencional, estudava-se a passagem de elétrons através de materiais e dispositivos como metais, semicondutores, resistores, indutores, capacitores, transistores etc. Recentemente, os estudos passaram a focar não o movimento dos elétrons, mas sim o movimento de seus *spins*. Foi chamada, portanto, de *spintronics* ("spintrônica") a tecnologia que estuda o movimento desses *spins* e sua influência na corrente elétrica¹.

O prêmio Nobel de física de 2007 foi concedido a Albert Fert e Peter Grünberg² pela descoberta da magnetorresistência gigante (GMR). Seus estudos nesse assunto tiveram início em 1988 e esse ano é considerado o marco inicial da spintrônica.

Fert *et al*³. mostraram, a partir de um "sanduíche" de material magnético e não magnético, Fe/Cr/Fe, que a corrente que atravessa esse dispositivo é influenciada por magnetização. Por meio da aplicação de um campo magnético externo é possível agir sobre a orientação dos *spins* controlando o movimento dos elétrons e resultando na diminuição ou aumento da resistência elétrica do material em até 50%.

¹ Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; Von Molna, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M.; Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science* **2001**, *294*, 1488-1495.

² Fert., A.; Grünberg, P.; The Discovery of Giant Magnetoresistance - Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2007 – 9 de outubro de **2007**.

³ Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Eitenne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J.; Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *61*, 2472-2475.

2. Magnetorresistência

Após essa descoberta, foi possível construir dispositivos capazes de detectar campos magnéticos muito pequenos por meio da medida da variação de corrente elétrica, como sensores de campo magnético⁴ que são utilizados na indústria automotiva⁵ ou ainda na medicina⁶, para acompanhar marcadores magnéticos no interior do corpo humano.

Em 1993, devido à sensibilidade da magnetorresistência, foram desenvolvidas as primeiras cabeças de leitura de discos rígidos por GMR⁷, que, tempos depois, passaram a ser utilizadas na maioria dos computadores de mesa, *notebooks*, tocadores de MP3 e outros eletrônicos portáteis, pois, uma vez que foi possível detectar campos magnéticos menores, também foi possível armazenar bits em espaços cada vez menores, aumentando assim a densidade de informação armazenada no disco rígido, bem como a diminuição de seu tamanho.

Nas cabeças de leitura dos discos rígidos, há um dispositivo denominado válvula de *spin*, que é formado por um "sanduíche" de material ferromagnético e de semicondutor não magnético. Esse dispositivo, alterna sua resistência elétrica de baixa para alta em função da presença ou ausência de campos magnéticos, permitindo a utilização prática do fenômeno

⁴ Fert, A.; Petroff, F.; Schelp, L. F.; Schuhl A.; Magnetic field sensor and method for making same. U.S. Patent 6,291,993 B1, Sep. 18, 2001.

⁵ Heremans, J.; Solid state magnetic field sensors and I applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1993**, *26*, 1149-1168.

⁶ Mukhopadhyaya, S. C.; Chomsuwan, K.; Gooneratne, C. P.; Yamada, S.; A novel needle-type SV-GMR sensor for biomedical applications. *IEEE Sensors J.* **2007**, *7*, 401-408.

⁷ Daughton, J. M.; Chen, Y. J.; GMR materials for low field applications. *IEEE Trans. Mag.* **1993**, *29*, 2705-2710.

2. Magnetorresistência

de GMR. No entanto, devido ao tamanho físico desse dispositivo, existem alguns *spins* que ficam dispersos na interface entre o material ferromagnético e o material semiconductor, impondo dificuldades em aumentar a eficiência das válvulas de *spin*⁸.

Nessa linha de semicondutores aplicados à spintrônica, uma nova classe de materiais vem sendo estudada, que é a dos semicondutores orgânicos que apresentam sistemas π -conjugados. Esses materiais possibilitam a preparação de filmes finos que diminuem a possibilidade de dispersão de *spins* e, portanto, aumentam a eficiência das válvulas de *spin*.

O prêmio Nobel de Química do ano 2000, concedido a MacDiarmid, Heeger e Shirakawa⁹ pela descoberta dos polímeros condutores (e semicondutores) como, por exemplo, o poliacetileno¹⁰, impulsionou muitos grupos de pesquisa a estudar propriedades semicondutoras de materiais com sistemas π -conjugados (pequenas moléculas, oligômeros e polímeros).

O sexitiofeno (T_6) é um oligômero de estrutura rígida (Figura 2.1) conhecido na eletrônica orgânica por ser, assim como o poli(tienileno vinileno), um bom semiconductor para aplicação em transistores orgânicos¹¹ e por apresentar eletroluminescência (emissão de luz visível quando excitado

⁸ Majundar, S.; Majundar, H. S.; Laiho, R.; Österbacka, R.; Comparing small molecules and polymer for future organic spin-valves. *J. Alloys Comp.* **2006**, *423*, 169-171.

⁹ Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G.; Shirakawa; H.; Conductive polymers - Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2000 - 8 de dezembro de **2000**.

¹⁰ Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578-580.

¹¹ Dodabalapur, A.; Torsi, L.; Katz, H. E.; Organic transistors: two-dimensional transport and improved electrical characteristics. *Science*, **1995**, *268*, 270-271.

2. Magnetoresistência

por corrente elétrica) com rendimento elevado. Esse oligômero é utilizado, portanto, em diodos emissores de luz orgânicos OLEDs (organic light-emitting diodes)¹².

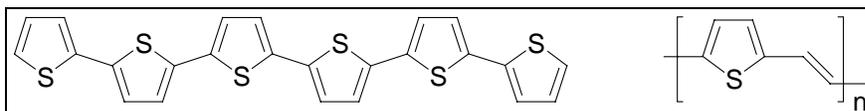


Figura 2.1: Estrutura do composto T_6 e de poli(tienileno vinileno).

Dediu *et al.*¹³ prepararam a primeira válvula de *spin* orgânica, utilizando como semiconductor o T_6 e como eletrodos ferromagnéticos o $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ chamado também de LSMO, como está mostrado na Figura 2.2.

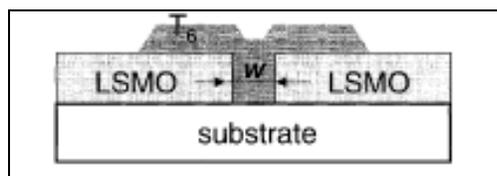


Figura 2.2: Esquema da válvula de *spin* contendo LSMO/ T_6 /LSMO¹³.

Com esse dispositivo, contendo filmes de 100 nm de T_6 , foram feitos ensaios, aplicando-se um campo de 1 T e variando-se a temperatura de 0 a 300 K. Foi observada magnetoresistência (MR) de até 25%, sendo que

¹² Santato, C.; Capelli, R.; Loi, M. A.; Murgia, M.; Cicoira, F.; Roy, V. A. L.; Stallinga, P.; Zamboni, R.; Rost, C.; Karg, S. F.; Muccini, M.; Tetracene-based organic light-emitting transistors: optoelectronic properties and electron injection mechanism *Synth. Met.* **2004**, *146*, 329–334.

¹³ Dediu, V.; Murgia, M.; Maticotta, F. C.; Taliani, C.; Barbanera, S.; Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Commun.* **2002**, *122*, 181-184.

2. Magnetorresistência

quanto mais baixa era a temperatura menor era o efeito observado. Com isso, pode-se concluir que o efeito é dependente do transporte de *spins* polarizados e, portanto, a mobilidade do filme é importante.

Além disso, em ensaios realizados a temperatura ambiente, nos quais as espessuras dos filmes de T_6 variam de 70 a 500 nm, foi observado que a MR é mais pronunciada em filmes de 100-150 nm. Foi portanto, possível verificar, em um filme de 140 nm, a diminuição de 30% na resistência elétrica com a aplicação de campo magnético, magnitude essa comparável à observada em válvulas de *spin* inorgânicas³. Com esse resultado, pôde-se concluir também que o efeito é dependente de *spins* polarizados que são injetados no filme orgânico, justificando a importância da espessura.

Pouco tempo depois da descoberta de Dediu *et al.*, em 2004, o tris-(8-hidroxiquinolina)alumínio (Alq_3) (Figura 2.3), o qual é conhecido por ser um composto comumente utilizado em OLEDs¹⁴ como camada injetora de elétrons, foi testado em válvula de *spin* por Xiong *et al.*¹⁵.

¹⁴ Tang, C. W.; Van Slyke, S. A.; Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.

¹⁵ Xiong, Z. H.; Wu, Di; Vardeny, Z. V.; Shi, J.; Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature* **2004**, *427*, 821-824.

2. Magnetorresistência

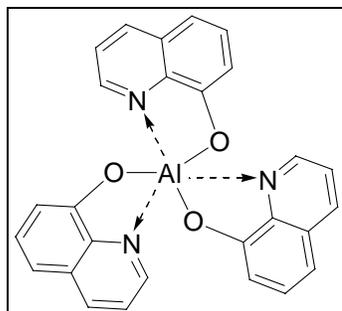


Figura 2.3: Estrutura do composto Alq_3 [tris-(8-hidroxiquinolina)alumínio].

Nesse trabalho, Xiong *et al.* utilizaram em seus dispositivos um eletrodo ferromagnético de LSMO (assim como Dediu *et al.*) e outro de cobalto com contatos de alumínio, conforme mostrado na Figura 2.4.

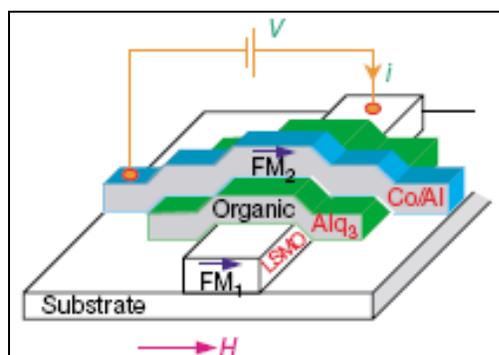


Figura 2.4: Esquema da válvula de *spin* contendo LSMO/ Alq_3 /Co¹⁵.

Foi notado que o eletrodo de LSMO é muito estável à oxidação, se comparado aos de níquel, ferro, cobalto, entre outros. Além disso, é de fácil reutilização. Sendo assim, foi realizado um ensaio de uma válvula de *spin*, a 11 K, contendo um filme de 160 nm de espessura de Alq_3 e observou-se 40%

2. Magnetorresistência

de MR negativa. Apesar de o mesmo efeito de MR negativa ter sido observado no dispositivo LSMO/T₆/LSMO, a MR medida nesse último aumentava com a temperatura enquanto que com o Alq₃ diminuía, como está mostrado na Figura 2.5.

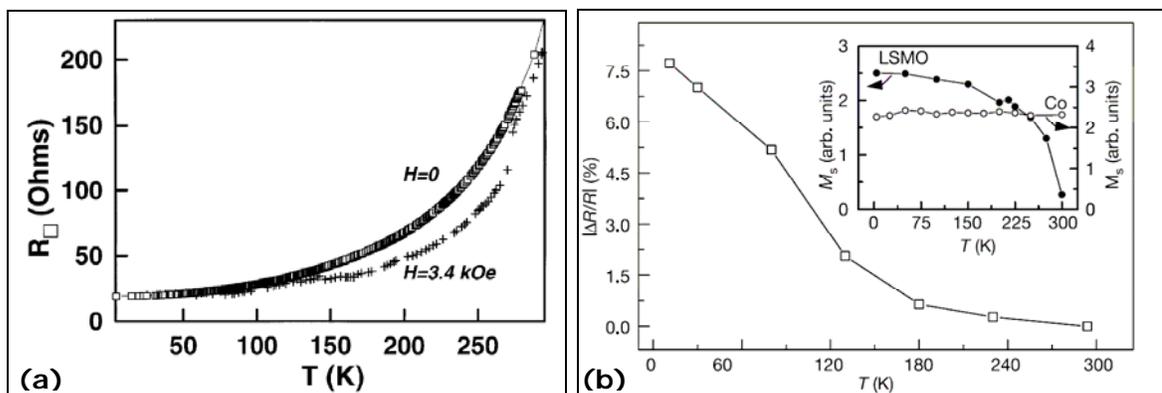


Figura 2.5: (a) Curva para T₆¹³; (b) Curva para Alq₃¹⁵.

Em 1990, Burroughes *et al.*¹⁶ iniciaram estudos de uma família de polímeros conjugados que apresentam eletroluminescência. Trata-se dos derivados de poli(*p*-fenilenovinileno), PPV, dando origem ao desenvolvimento de OLEDs destinados a *displays* (mostradores) de tamanho grande e flexível. A partir de então, muitos estudos sobre eletroluminescência em compostos orgânicos foram conduzidos.

¹⁶ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; MacKay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Homes, A. B.; Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature*, **1990**, *347*, 539-541.

2. Magnetorresistência

Baseando-se num trabalho mais antigo conduzido por Wittmer Zschokke-Gränacher¹⁷ em que a intensidade da eletroluminescência de OLEDs de antraceno (Figura 2.6) podia ser modulada pela aplicação de campo magnético, Davis e Bussmann¹⁸, em 2004, mostraram por meio de um diodo formado por dois filmes orgânicos, Alq₃ e NBT (*N,N*-8-di(naftaleno-1-il)-*N,N*-8-difenil-benzidina), que variando o campo magnético de 0 a 2 T obtinham, a 100 K, um aumento de 20% na eletroluminescência quando utilizavam um dos eletrodos ferromagnéticos (Gd/Alq₃/NBT/Co) e cerca de 10% quando nenhum eletrodo ferromagnético (Al/Alq₃/NBT/Au) era usado.

Efeitos similares, porém de menor intensidade (cerca de 1,5%), foram observados em OLEDs poliméricos como, por exemplo, de poli(2,5-diheptilóxi-*p*-fenileno vinileno) (HO-PPV)¹⁹ (Figura 2.6). Em 2004, Wohlgenannt e col.²⁰ observaram magnetorresistência da ordem de 10% em dispositivos envolvendo o polímero condutor polifluoreno (PFO) (Figura 2.6). Os autores sugeriram nomear esse fenômeno de *magnetorresistência*

¹⁷ Wittmer, M.; Zschokke-Gränacher, I.; Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4187-4194.

¹⁸ Davis, A. H.; Bussmann, K.; Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq₃)/*N,N'*-Di(naftaleno-1-yl)-*N,N'*-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2004**, *22*, 1885-1891.

¹⁹ Frankevich, E.; Zakhidov, A.; Yoshino, K.; Maruyama, Y.; Yakushi, K.; Photoconductivity of poly(2,5-diheptyloxy-*p*-phenylene vinylene) in the air atmosphere: magnetic-field effect and mechanism of generation and recombination of charge carriers. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 4498-4508.

²⁰ Francis, T. L.; Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M.; Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.* **2004**, *6*, 185-191.

2. Magnetorresistência

orgânica (OMAR) e segundo eles, dispositivos magnetorresistivos fabricados com polímeros deverão ser mais baratos do que os inorgânicos, pois além de poderem ser dispostos em substratos flexíveis e transparentes não necessitam de eletrodos ferromagnéticos como ocorre nas válvulas de *spin*. Nesse trabalho, descrevem a construção de um dispositivo tipo OLEDs composto de PEDOT/PFO/Ca, sendo observada OMAR maior que 10%, aplicando-se campo magnético de 0 a 100 mT, a temperatura ambiente.

Outros estudos foram realizados permitindo algumas conclusões como: a independência da OMAR com o tipo de eletrodo (injetor de elétrons) utilizado; a independência da espessura do filme, embora quanto maior a espessura maior deve ser a voltagem aplicada; verificação de OMAR positiva ou negativa, dependendo da voltagem aplicada; e pouca variação com a temperatura. Tudo isso sugere, portanto, que o fenômeno está ligado ao transporte de buracos que ocorre nos polímeros, diferentemente das válvulas de *spin* em que o transporte é oriundo de elétrons, já que o fenômeno depende do transporte de *spins* orientados.

Assim, o grupo de Wohlgenannt teve a idéia de desenvolver, no ano seguinte, a mesma estrutura de dispositivo sob as mesmas condições de quando foi utilizado PFO, porém empregando como semicondutor Alq₃²¹. Foi obtida uma magnetorresistência acima de 10%, porém de mesma magnitude

²¹ Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Francis, T.; Wohlgenannt, M.; Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices. *Solid State Commun.* **2005**, *134*, 631-636.

2. Magnetoresistência

da observada com PFO e com o dispositivo de Davis e Bussmann, que utilizaram eletrodos não ferromagnéticos em seus dispositivos com Alq₃.

Em seguida, Wohlgenannt e col.²² estudaram o comportamento de outros materiais contendo sistemas π -conjugados: poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (RR-P3HT), poli(3-octiltiofeno-2,5-diil) (RRa-P3OT), PPE, Pt-PPE e pentaceno, cujas estruturas são mostradas na Figura 2.6.

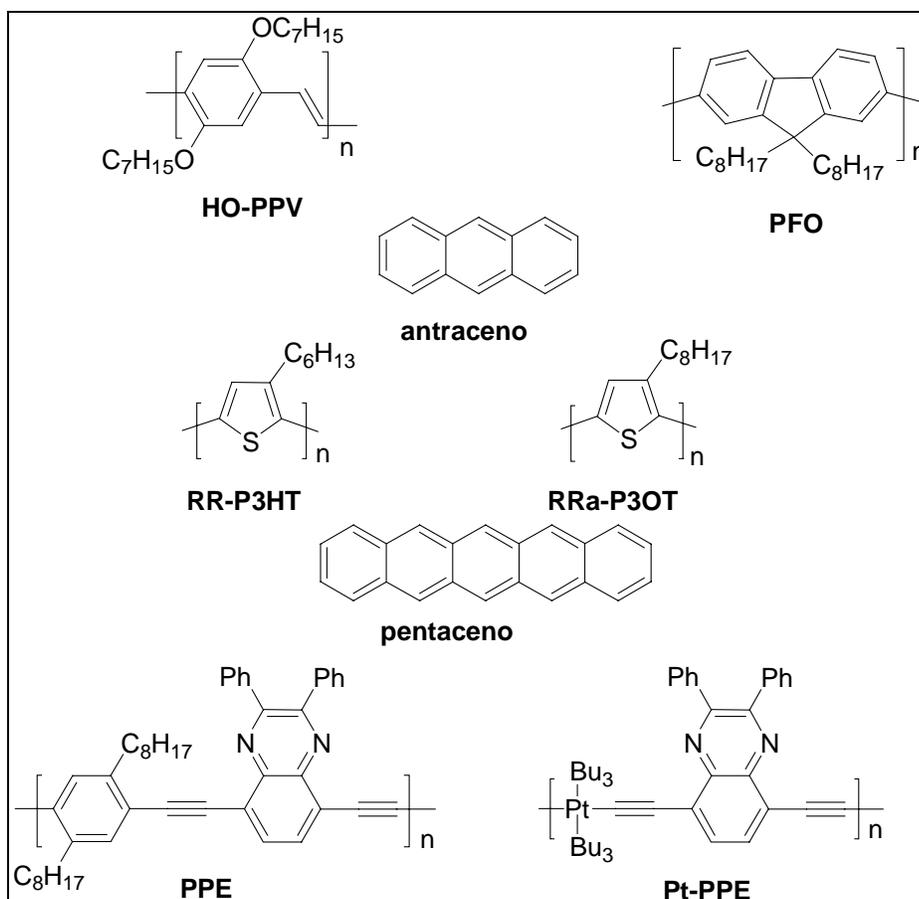


Figura 2.6: Estrutura de algumas espécies π -conjugadas.

²² Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Francis, T. L.; Sheng, Y.; Nguyen, D. T.; Wohlgenannt, M.; Köhler, A.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S.; Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205202/1-12.

2. Magnetorresistência

Todos esses compostos apresentaram magnetorresistência muito baixa, no máximo 2,5%, o que sugere que há algo nas estruturas do PFO e do Alq₃ que é responsável pela elevada OMAR. Pode-se concluir nesse trabalho que a MR não se deve a *spin* eletrônico, eletrodos ou impurezas.

Na mesma época em que se desenvolveram esses trabalhos, o grupo de pesquisa do Prof. J. Gruber (Instituto de Química da USP) em colaboração com o do Prof. I. A. Hümmelgen (Departamento de Física da UFPR), em meio aos estudos de eletroluminescência de seus polímeros derivados de poli(flourenileno vinileno) (PDO27FV, PDO14FV)^{23,24} (Figura 2.7), decidiram investigar também a OMAR, obtendo resultados interessantes.

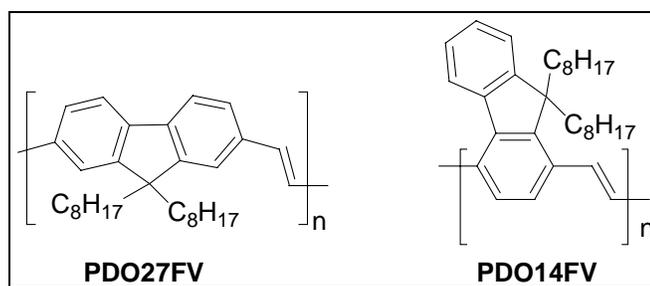


Figura 2.7: Estrutura de derivados de poli(flourenileno vinileno).

Assim, por meio de um dispositivo sanduíche composto de PDO27FV (filme, 250 nm de espessura) e dois eletrodos não ferromagnéticos,

²³ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(flourenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517-522.

²⁴ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Garcia, T. L.; Oliveira, H. P. M.; Atvars, T. D. Z.; Nogueira, A. F.; Electrochemical synthesis, characterization and photophysics of a poly(flourenylene vinylene) derivative. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 104-109.

2. Magnetorresistência

Al/PDO27FV/Sn, aplicando-se 200 mT de campo magnético a temperatura ambiente foi medida uma magnetorresistência negativa acima de 100%²⁵, valor que superou inclusive o da válvula de *spin* de Albert Fert.

Com esse resultado, decidiu-se estender as medidas para o outro polímero, o PDO14FV. Para tanto, preparou-se um dispositivo com os mesmos eletrodos do polímero anterior (Al/PDO14FV/Sn), realizando-se medidas sob as mesmas condições (espessura do filme polimérico, campo magnético e temperatura), obtendo-se magnetorresistência negativa acima de 200%²⁶, resultado ainda mais surpreendente. Também foram feitos experimentos que permitiram observar variações significativas nos espectros de absorção de PDO27FV e PDO14FV provocadas pela aplicação de campos magnéticos, evidenciando efeitos magneto-ópticos²⁷.

Experimentos com moléculas mais rígidas e com elevado grau de cristalinidade, como o 2,6-difenilindenofluoreno, foram realizados recentemente²⁸. Nenhuma OMAR foi observada apesar da presença de anéis fluorênicos na estrutura dessas moléculas, sugerindo a possibilidade de o fenômeno ser restrito a polímeros que contenham tal unidade.

²⁵ Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Gomez, J. A.; Graeff, C. F. O.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Magnetoresistive hybrid transistor in vertical architecture. *Phys. Stat. Sol. (a)* **2005**, *202*, R158-R160.

²⁶ Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Hybrid magnetic transistor. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 27-30.

²⁷ Meruvia, M. S.; Freire, J. A.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J.; Graeff, C. F. O.; Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Org. Electron.* **2007**, *8*, 695-701.

²⁸ J Serbena, J. P. M.; Hümmelgen, I. A.; Hadizad, T.; Wang, Z. Y.; Hybrid permeable-base transistors based on an indenofluorene derivative. *Small* **2006**, *2*, 372-374.

2. Magnetorresistência

Analisando os resultados descritos de magnetorresistência orgânica, pode-se concluir que polímeros da família PPV contendo unidades fenilênicas substituídas por grupos alcóxi (p. ex. HO-PPV) apresentam OMAR muito inferior a de polímeros com unidades fluorênicas (PFO). Por outro lado, a introdução de unidades vinilênicas no PFO (originando polímeros como PDO27FV e PDO14FV) aumentam a OMAR em 10 a 20 vezes.

Embora a magnetorresistência observadas nas válvulas de *spin* inorgânicas seja bem explicada nos polímeros, não se tem ainda uma clara visão de sua origem. Wohlgenannt *et al.* mencionam que teorias baseadas em forças de Lorentz, *hopping* e interações elétron-elétron podem explicar magnetorresistência positiva. No entanto, a OMAR observada em dispositivos orgânicos pode ser tanto positiva quanto negativa, dependendo das condições utilizadas no ensaio (por exemplo, magnitude do potencial aplicado na medida da resistência).

Assim, ainda são necessários muitos estudos experimentais e teóricos a fim de elucidar o mecanismo da magnetorresistência em compostos orgânicos. Esse investimento é importante uma vez que o conhecimento profundo do fenômeno pode resultar, num futuro breve, em surpreendentes aplicações no campo da microeletrônica.

Os trabalhos desenvolvidos e descritos nesta dissertação de mestrado inserem-se no contexto acima exposto e buscam, entre outros, a preparação

2. Magnetorresistência

de novos materiais magnetorresistivos, além de contribuir ao entendimento global da OMAR em materiais orgânicos.

Capítulo 3:

Nariz Eletrônico

3. Nariz Eletrônico

Sentir e distinguir o aroma de variados perfumes, o odor de um alimento estragado ou mesmo identificar um vinho de boa qualidade já não é mais privilégio do nariz humano. Há mais de 30 anos¹



pesquisas engajadas no desenvolvimento de narizes artificiais mostram que a sua eficiência pode superar a do nariz humano. Alguns narizes eletrônicos, por exemplo, conseguem distinguir safras de vinho da mesma marca².

Embora existam técnicas bem estruturadas para a identificação de gases como a cromatografia gasosa, a espectrometria de massa, o infravermelho entre outras, todas elas têm um alto custo e fornecem muitas vezes dados complexos, já que o odor é composto por vários tipos de moléculas voláteis. Essas técnicas são úteis apenas quando se deseja identificar as substâncias que compõe um odor específico. O nariz eletrônico distingue odores que podem ser constituídos por várias substâncias diferentes e detecta o conjunto dessas substâncias.

¹ Gardner, J. W.; Bartlett, P. N.; A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B* **1994**, 18-19, 211-220 .

² Di Natale, C.; Davide, F. A. M.; D'Amico, A.; Nelli, P.; Sberveglieri, G.; Nelli, P.; Faglia, G.; Perego, C; Complex chemical pattern recognition with sensor array: the discrimination of vintage years of wine. *Sens. Actuators B* **1995**, 24-25, 801-804.

3. Nariz Eletrônico

Caso seja relevante identificar as moléculas que compõe a mistura odorífera, bem como analisar compostos voláteis do tipo carcinogênico ou tóxico, pode-se acoplar, por exemplo, um nariz eletrônico à saída de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GCMS)³.

Apesar de o nariz artificial ser bem diferente do nariz humano, quanto aos seus sensores, materiais constituintes e órgãos, ambos apresentam praticamente as mesmas etapas de detecção e processamento dos sinais, como mostra a Figura 3.1.

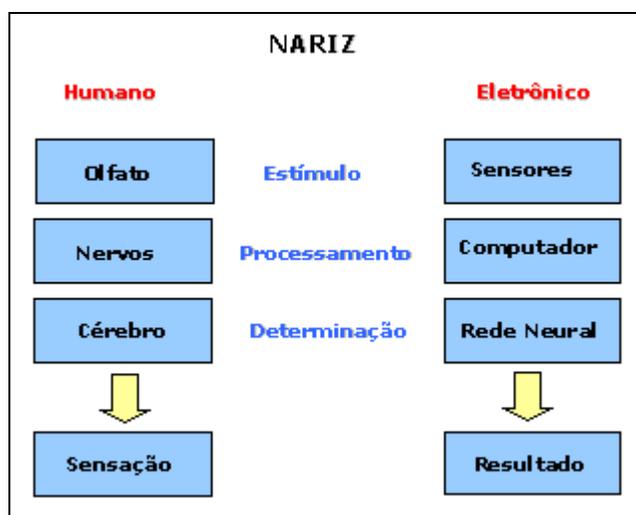


Figura 3.1: Correlação entre nariz humano e eletrônico.

Portanto, se no sistema olfativo humano, um conjunto de células receptoras olfativas são responsáveis pelo primeiro contato com as moléculas gasosas gerando um estímulo, nos narizes eletrônicos, é um

³ Ampuero, S.; Bosset, J. O.; The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sens. and Actuators B* **2003**, *94*, 1-12.

3. Nariz Eletrônico

conjunto de sensores de gases (por exemplo, MOS, polímero condutor (CP), entre outros) que faz esse papel.

No bulbo olfativo, o estímulo é convertido em sinais elétricos que são conduzidos pelos nervos até o cérebro. No nariz eletrônico, o estágio correspondente seria o pré-processamento dos dados, em que os sinais emitidos pelos sensores são digitalizados e pré-processados por um programa de computador.

Por fim, no ser humano, os sinais elétricos enviados ao cérebro passam por um processo de reconhecimento do odor. No nariz eletrônico, a caracterização é feita por um sistema de reconhecimento de padrões, como por exemplo, rede neural.

Assim, como o nariz humano, o nariz eletrônico pode tanto apresentar sensibilidade, isto é, capacidade de distinguir os odores em relação a sua concentração, como também seletividade, ou seja, capacidade de distinguir determinado odor entre vários odores. Além disso, podem, da mesma forma que as células olfativas, apresentar sensibilidade de sobreposição, ou seja, mais de um sensor/célula distinto pode sentir o mesmo odor com sensibilidade diferente.

No trabalho de Branca *et al.*⁴, os autores compararam a eficiência de um nariz eletrônico (utilizando sensores de óxido de metais condutores-MOS)

⁴ Branca, A.; Simonian, P.; Ferrante, M.; Novas, E.; Negri, R. M.; Electronic nose based discrimination of a perfumery compound in a fragrance. *Sens. Actuators B* **2003**, *92*, 222-227.

3. Nariz Eletrônico

a um nariz humano e a um GCMS na detecção de uma substância (*p*-mentil-8-tiol-3-ona) de odor cítrico adicionada, em diferentes concentrações (1, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} % massa/massa), a uma determinada fragrância. O GCMS detectou a substância apenas em soluções com concentração acima de 10^{-1} %. Na análise sensorial humana, a uma concentração de até 10^{-1} %, a maioria das pessoas conseguiu sentir a substância na fragrância, porém em concentrações mais baixas (10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} %) apenas aproximadamente 30% das pessoas conseguiu detectar. Na análise com narizes eletrônicos foi possível detectar a substância em concentrações de 1 a 10^{-4} %, mostrando-se, portanto mais sensível do que o nariz humano.

Os sensores de gases presentes nos narizes eletrônicos têm seu funcionamento baseado na variação de alguma propriedade física quando em contato com a substância volátil.

Por exemplo, em sensores semicondutores de óxido metálico (MOS), as moléculas de gás adsorvidas em sua superfície reagem (oxidação/redução) com oxigênio causando a variação da resistência (ou condutividade) do óxido metálico. Para a operação do sensor são necessárias temperaturas elevadas (200-500 °C), implicando em elevado gasto de energia ao longo de toda a análise.

3. Nariz Eletrônico

Em sensores de polímeros condutores (CP), o filme polimérico dopado sofre mudanças nas conformações de suas cadeias, sendo elas alongadas ou contraídas de acordo com o tipo de gás adsorvido (Figura 3.2). Isso faz com que ocorra variação de resistência elétrica do material.

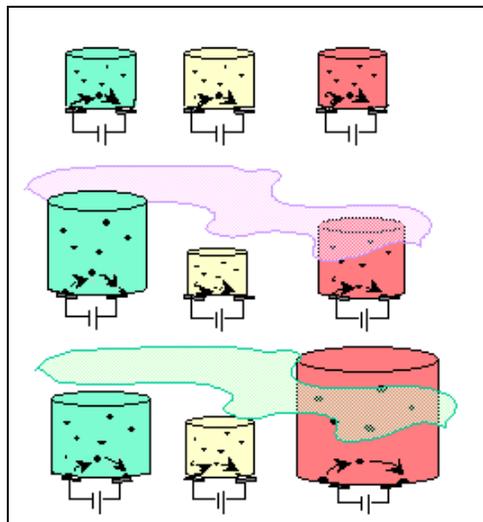


Figura 3.2: Interação do gás com sensores de polímeros condutores⁵.

Os sensores a base de polímeros condutores são constituídos, geralmente, por uma placa de material isolante contendo, sobre a sua superfície, um par de eletrodos condutores interdigitados, sobre os quais o filme polimérico dopado é depositado, seja por *casting*, *dip-coating* ou *spin-coating* (Figura 3.3).

⁵ www.firstscience.com (acessado em 20/03/2008).

3. Nariz Eletrônico

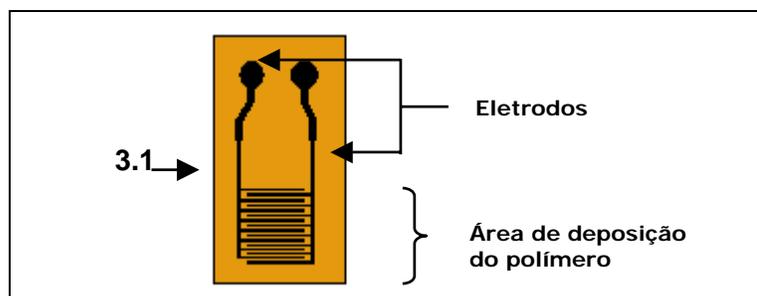


Figura 3.3: Sensor de polímero condutor.

Os polímeros condutores mais utilizados são os polipirróis⁶, as polianilinas⁷ e os politiofenos⁸, que podem ser dopados com uma série de dopantes distintos, resultando em uma grande variedade de sensores com diferentes seletividades.

Nos últimos anos, vêm sendo estudados sensores de gases utilizando poli(*p*-fenilenovinilenos) (PPVs) como polímero condutor. Esses sensores se mostraram eficientes na identificação de solventes orgânicos^{9,10,11}, na

⁶ De Melo, C. P.; Neto, B. B.; De Lima, E. G.; De Lira, L. F. B.; De Souza, J. E. G.; Use of conducting polypyrrole blends as gas sensors. *Sens. Actuators B*. **2005**, *109*, 348-354.

⁷ Anitha, G.; Subramanian, E.; Dopant induced specificity in sensor behaviour of conducting polyaniline materials with organic solvents, *Sens. Actuators B*, **2003**, *92*, 49-59.

⁸ Chang, J. B.; Liu, V.; Subramanian, V.; Sivula, K.; Luscombe, C.; Murphy, A.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 014506-1 - 014506-7.

⁹ Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J.; Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene vinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with unusual response to organic vapors. *e-Polymers* **2004**, *14*, 1-9.

¹⁰ Rosa, R. M.; Szulc, R. L.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Conducting polymer-based chemiresistive sensor for organic vapours. *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 138-142.

¹¹ Péres, L. O.; Gruber, J.; The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 67-69.

3. Nariz Eletrônico

determinação quantitativa de álcool em cerveja¹², de álcool em gasolina¹³ e na diferenciação de diversos tipos de queijo¹⁴.

Esses sensores de polímeros condutores dopados apresentam a grande vantagem de operar à temperatura ambiente, diferentemente dos de MOS, apresentando baixo consumo de energia. Além disso, são de fácil preparação e possibilitam uma vasta variação estrutural dos polímeros.

¹² Szulc, R. L.; Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes eletrônicos. Tese de Mestrado, IQ/USP (2007).

¹³ Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Composto polimérico eletricamente condutor para sensores de gases e uso do mesmo em análise de etanol em combustíveis. Pedido de patente nº. P. I. 0.705.627-3 (2007).

¹⁴ Gonçalves, C. S.; Síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados derivados de ferroceno e de bisfenol-A. Tese de Doutorado, IQ/USP (2008).

Capítulo 4:

Objetivos

4. Objetivos

Em função da surpreendente magnitude da magnetorresistência medida por nosso colaborador, Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen da UFPR, em dispositivos contendo polímeros sintetizados por nosso grupo de pesquisa, isto é, poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno), PFDO14FV, e poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenileno vinileno), PDO27FV (Figura 2.7), e buscando compreender melhor esse fenômeno, bem como tentando contribuir na elucidação de seu mecanismo, os seguintes objetivos foram estabelecidos para este trabalho.

- (a) Síntese e caracterização do dímero DO14FV-dim e do trímero DO14FV-trim, estruturalmente semelhantes ao polímero PDO14FV (Figura 4.1); ambos compostos inéditos.
- (b) Construção de dispositivos sanduíche (metal/oligômero/metal) e estudo de suas propriedades de magnetorresistência.

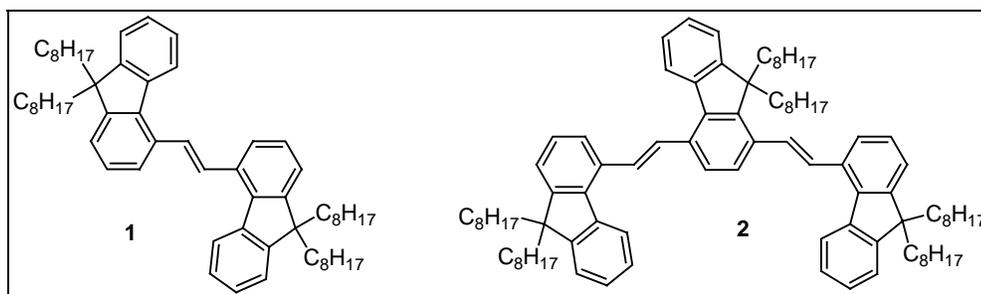


Figura 4.1: Estrutura do dímero (DO14FV-dim) **1** e do trímero (DO14FV-trim) **2**.

4. Objetivos

Além desses objetivos, há também interesse em verificar o comportamento desses novos materiais como camadas ativas em sensores de gases aplicados na distinção de diversos tipos e marcas de chás.

Capítulo 5:
Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Este capítulo é dividido em três partes:

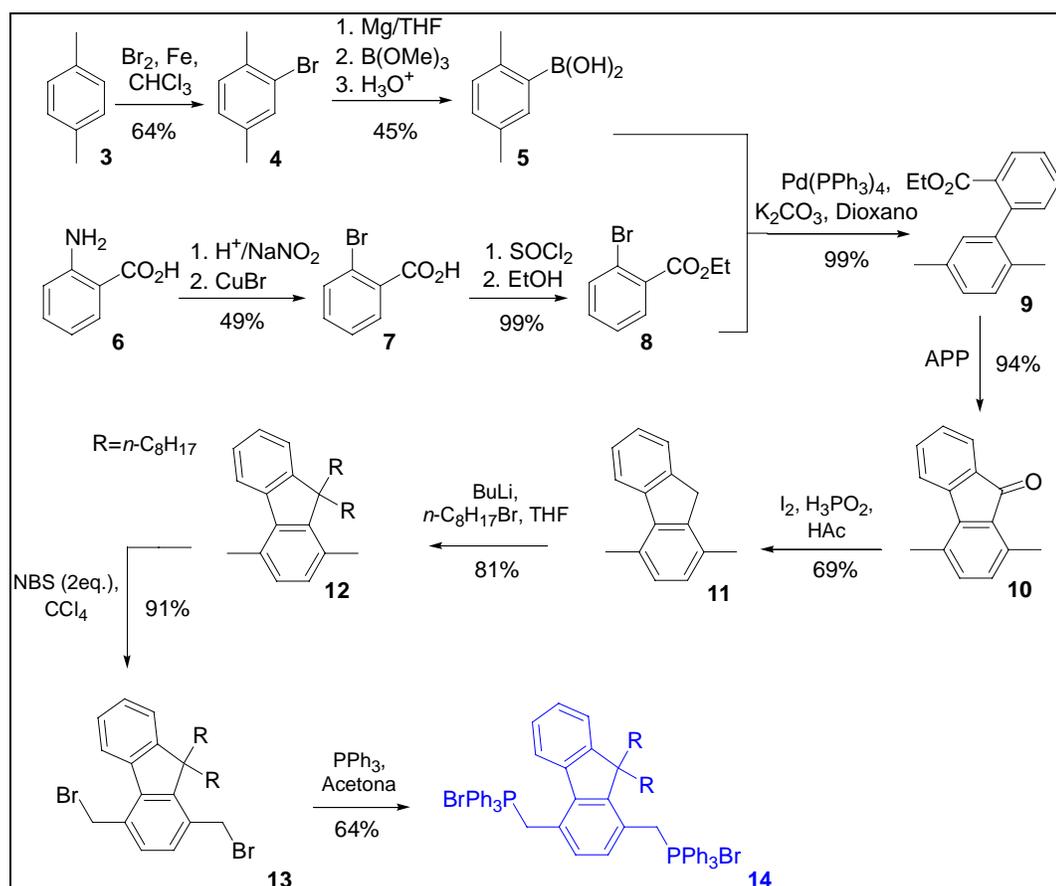
- 5.1 Reações e mecanismos envolvidos na síntese dos oligômeros.
- 5.2 Aplicação dos oligômeros preparados em dispositivos metal/oligômero/metálico e estudo de suas propriedades magnetorresistivas.
- 5.3 Aplicação dos oligômeros em sensores de gases aplicados à identificação de chás.

Capítulo 5.1:
Resultados e Discussão: Síntese

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

Os oligômeros foram sintetizados por meio de reações de Wittig (vide Capítulo 1). Para tanto, foi necessária a preparação de um aldeído e de dois sais de fosfônio.

No Esquema 5.1.1 é mostrada a rota sintética para a preparação do sal de fosfônio **14**, utilizado na síntese do trímero, bem como os rendimentos obtidos em cada etapa.

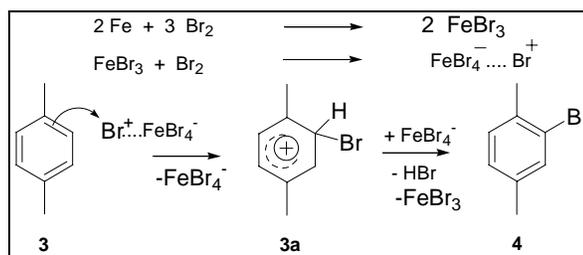


Esquema 5.1.1: Rota sintética para a preparação do sal de fosfônio **14**.

A primeira etapa consiste na obtenção do 2-bromo-1,4-dimetilbenzeno (**4**) por meio de bromação por substituição eletrofílica aromática de *p*-xileno

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

(3)¹. Nessa reação (Esquema 5.1.2), o ácido de Lewis (FeBr_3) foi gerado *in situ* pela reação de ferro com bromo. Ao ácido de Lewis combina-se mais uma molécula de bromo para formar um complexo que se dissocia num íon bromônio (eletrófilo) e em FeBr_4^- . Uma vez que, os substituintes metila são *orto* e *para* dirigentes, o eletrófilo (Br^+) ataca o anel aromático em posição *orto* a uma das metilas, formando o íon arênio **3a** que, após a remoção de um próton pela base FeBr_4^- , dá origem ao composto **4**.



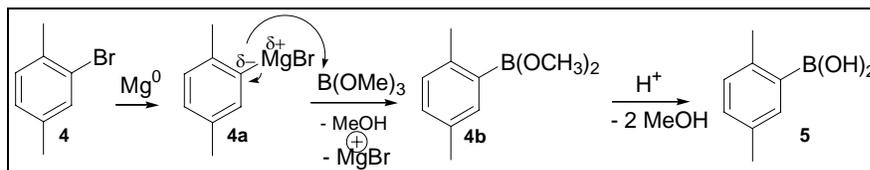
Esquema 5.1.2: Mecanismo da reação de preparação do composto **4**.

O composto **4** foi reagido com magnésio metálico formando o composto de Grignard (**4a**, Esquema 5.1.3), o qual através de uma substituição nucleofílica aromática por trimetilborato ($\text{B}(\text{OMe})_3$), seguida de hidrólise ácida², permitiu obter o ácido borônico **5**.

¹ Maxwell R. W.; Adams, R.; Study of the possible isomerism of certain analogs of resolvable diphenyl compounds. VII. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2959-2972.

² Seaman, W; Johnson, J. R.; Derivatives of phenylboric acid, their preparation and action upon bacteria. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 711-723.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese



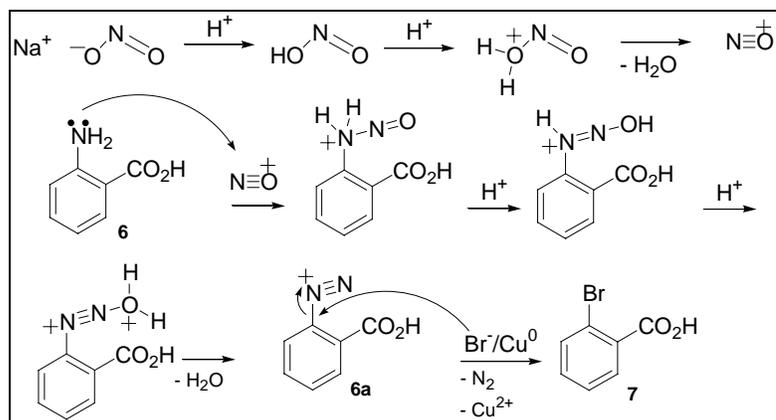
Esquema 5.1.3: Mecanismo da reação de preparação do composto 5.

Paralelamente, foi preparado o composto **7** (Esquema 5.1.4) por meio da diazotação do ácido antranílico (**6**) e subsequente tratamento com brometo e Cu^0 (reação de Sandmeyer)³. A adição de íon nitrito em meio ácido resulta em sua protonação e posterior dissociação em íon nitrônio que, por ser ácido, reage com o grupo amino do composto **6** formando o sal de diazônio **6a**. Em seguida, ocorre uma substituição nucleofílica aromática em que o Br^- ataca **6a** resultando no composto **7**.

O rendimento obtido foi de apenas 58%, provavelmente devido à dificuldade em manter a temperatura suficientemente baixa ao longo de toda a reação para que o sal de diazônio (**6a**) não se degradasse, formando ácido salicílico (2-hidroxibenzóico) ao invés de **7**. A formação desse subproduto ocorre uma vez que tanto íons Br^- como OH^- podem atuar como nucleófilo. Além disso, os bifenilos, oriundos do acoplamento de dois sais de diazônio, também são subprodutos que poderiam ser formados durante a diazotação, provocando uma diminuição no rendimento da reação.

³ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 428 e 937.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

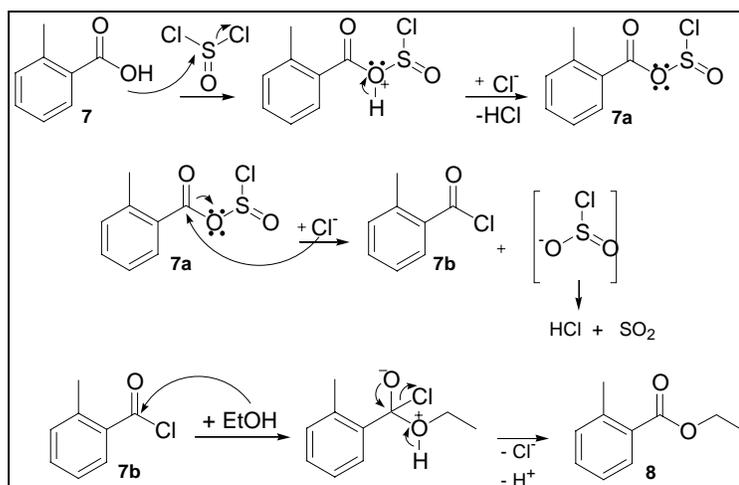


Esquema 5.1.4: Mecanismo da reação de preparação do composto **7**.

O composto **7** (Esquema 5.1.5) foi submetido a uma esterificação⁴ para a obtenção do éster **8**. A esterificação consiste em adicionar cloreto de tionila ao composto **7**, formando, a princípio, o clorossulfito de acila (**7a**). Pelo fato do ClSO_2^- ser um grupo de partida eficiente que se decompõe em SO_2 e Cl^- , observa-se uma $\text{S}_{\text{N}}2$ do Cl^- em **7a**, formando o cloreto de acila **7b**. A adição de etanol anidro à carbonila seguida da eliminação de Cl^- e H^+ (HCl gás) conduz à produção do éster **8**. Cabe ressaltar que, como há liberação de gases (HCl e SO_2), essas reações são irreversíveis, conduzindo à formação de éster em bons rendimentos.

⁴ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 692.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese



Esquema 5.1.5: Mecanismo da reação de preparação do composto **8**.

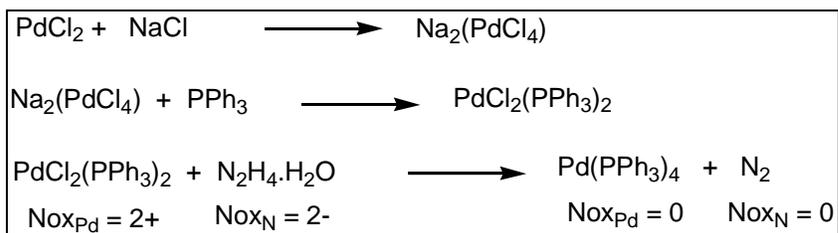
Após a obtenção do ácido borônico **5** e do éster **8**, prosseguiu-se com a preparação do bifenilo **9** (Esquema 5.1.1). Para prepará-lo optou-se pela reação de acoplamento de Suzuki⁵ entre esses dois compostos mediada pelo catalisador Pd(PPh₃)₄ (tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0)).

Devido à sensibilidade do catalisador, esse foi preparado no momento em que se realizou a reação⁶ (Esquema 5.1.6). Assim, reagiu-se Na₂[PdCl₄] (obtido pela reação de PdCl₂ com NaCl) com excesso de trifenilfosfina, obtendo-se PdCl₂(PPh₃)₂. Esse último foi tratado com N₂H₄.H₂O e essa reação reduziu o paládio (2+) a paládio (0), formando o complexo Pd(PPh₃)₄.

⁵ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517-522.

⁶ Barbiéri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R.; Método rápido, simples e eficiente de preparação de catalisadores: tetraquis(trifenilfosfina) paládio(0) e tetraquis(trifenilfosfina) platina (0). *Quim. Nova* **1991**, *14*, 212-215.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

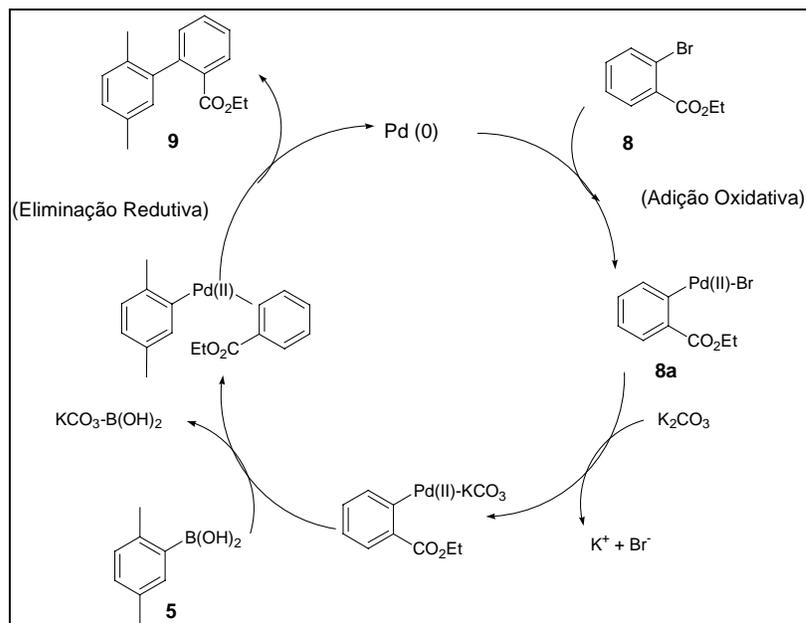


Esquema 5.1.6: Reação de formação do catalisador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

Com o catalisador pronto, prosseguiu-se com a reação de acoplamento (Esquema 5.1.7). Segundo Suzuki⁷, ocorre a adição oxidativa do éster **8** ao catalisador, seguida de substituição do bromo pela base $(\text{KCO}_3)^-$ tornando o composto mais reativo. O ácido borônico **5** reage com a base $(\text{KCO}_3)^-$ ocorrendo assim o acoplamento dos anéis e posterior eliminação redutiva do paládio (que agora poderá ser oxidado novamente por outra molécula de **8**) formando o bifenilo **9**. É importante ressaltar que, essa reação não seria possível se realizada com o ácido carboxílico **7**, ao invés do éster **8**, pois ocorreria a reação do ácido **7** com a base (KCO_3^-) após a formação do intermediário **8a**.

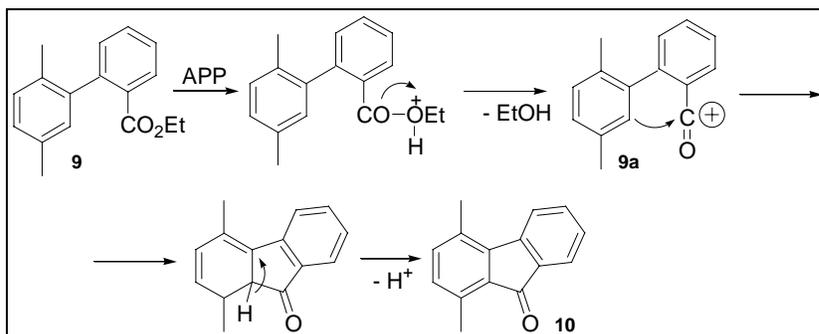
⁷ Miyaura, N.; Suzuki, A.; Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese



Esquema 5.1.7: Ciclo catalítico da reação de Suzuki.

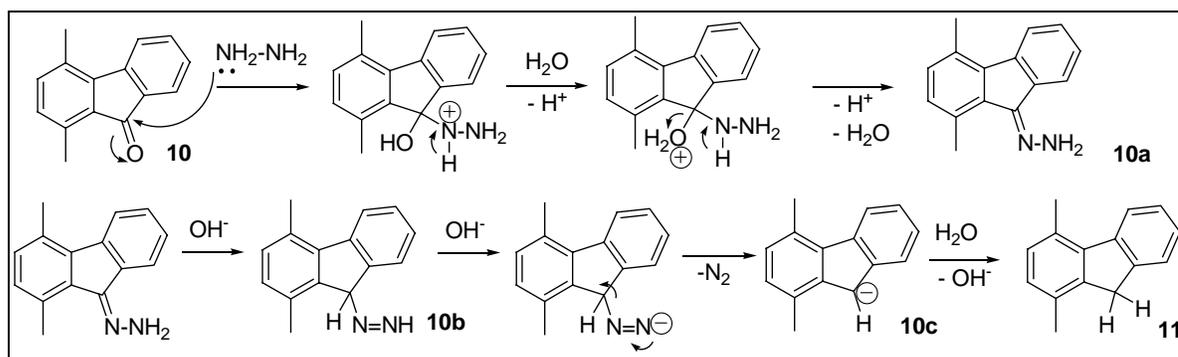
Em seguida, o bifênolo **9** (Esquema 5.1.8) sofre uma acilação de Friedel-Crafts intramolecular⁵, formando a fluorenona **10**. Nessa reação, o ácido polifosfórico protona o composto **9**, o qual elimina uma molécula de etanol formando o cátion acílio **9a**. Esse último faz uma substituição eletrofílica aromática intramolecular ao anel adjacente, resultando na fluorenona **10**.



Esquema 5.1.8: Mecanismo da reação de preparação do composto **10**.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

O passo seguinte da rota sintética é a preparação do fluoreno **11** por meio da redução da fluorenona **10**. Dois procedimentos diferentes foram testados para essa finalidade. O primeiro foi realizado por meio de uma reação de Wolff-Kishner⁵ (Esquema 5.1.9) em que, a hidrazina é adicionada ao carbono carbonílico da fluorenona **10**, obtendo-se a hidrazona **10a**, que sofre reação de óxido-redução. A base OH^- é adicionada ao carbono da hidrazona formando o intermediário **10b**. Na seqüência, observa-se a saída de N_2 (oxidação do nitrogênio) e a formação do intermediário **10c** que, com adição de H^+ da água, conduz ao fluoreno **11**.



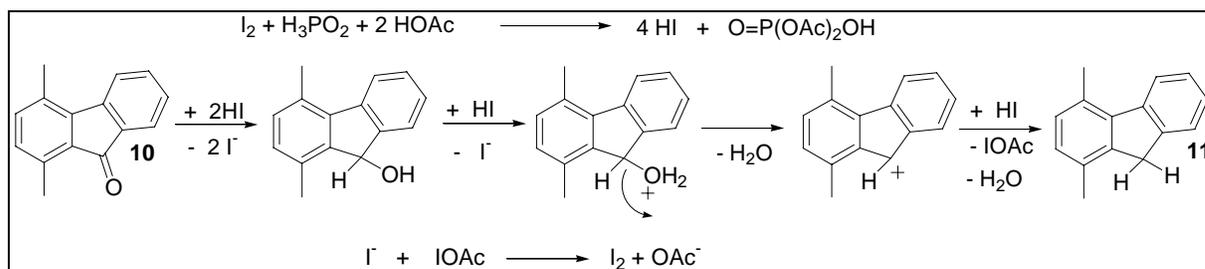
Esquema 5.1.9: Mecanismo da reação de preparação do composto **11** por Wolff-Kishner.

Porém, devido à escassez de hidrazina monohidratada, a dificuldade em comprá-la e a sua elevada toxicidade e periculosidade (explosiva) optou-se por um procedimento que utiliza ácido hipofosforoso e iodo⁸ (Esquema 5.1.10) para realizar a redução da fluorenona **10**.

⁸ Hicks, L. D.; Han, J. K.; Fry, A. J.; Hypophosphorous acid-iodine: a novel reducing system. Part 1: reduction of diaryl ketones to diaryl methylene derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7817-7820.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

Nessa reação, observa-se um ciclo catalítico em que ácido hipofosforoso reduz iodo a iodeto (na forma de HI), sob refluxo de ácido acético. O ácido iodídrico reduz a carbonila da fluorenona **10** protonando-a e liberando IOAc (contendo espécie I^+), sendo posteriormente convertido a iodo.



Esquema 5.1.10: Mecanismo da reação de preparação do composto **11** por catálise ácida.

Realizou-se, então, a alquilação do fluoreno **11** para obter o composto **12**. No projeto inicial, foi proposto realizar a reação empregando catálise de transferência de fase, seguindo o procedimento descrito por Makosza⁹. No entanto, por esse procedimento, obteve-se um rendimento máximo de 50%, mesmo após um tempo reacional de uma semana.

Assim, optou-se por outro procedimento¹⁰, no qual é adicionado iodeto de potássio (Esquema 5.1.11). O iodeto promove a coexistência de iodeto de octila e brometo de octila no meio reacional. Como a alquilação é uma reação

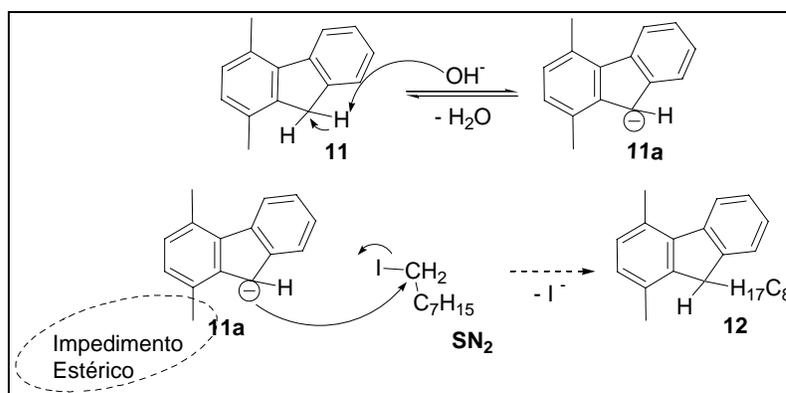
⁹ Makosza, M.; Catalytic alkylation of fluorene in an aqueous medium. *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1967**, *15*, 165-167.

¹⁰ Assaka, A. M.; Rodrigues, P. C.; Oliveira, A. R. M.; Ding, L.; Hu, B.; Karasz F. E.; Akcelrud, L.; Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence. *Polymer* **2004**, *45*, 7071-7081.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), a velocidade da reação é dependente do grupo de saída. O iodeto de octila é melhor reagente e grupo de partida do que o brometo, por ser uma base mais fraca. Com isso, consegue-se um rendimento de 49% num tempo reacional de apenas 24 horas, como descrito para fluoreno não substituído¹⁰.

No entanto, realizando-se alguns ensaios, não se observou a reação para o fluoreno **11**, mas sim a obtenção de uma mistura complexa de produtos. Acredita-se que, pelo fato de o iodeto de octila ser uma molécula maior do que o correspondente brometo, não se consiga a substituição devido ao impedimento estérico causado pela metila na posição 1.

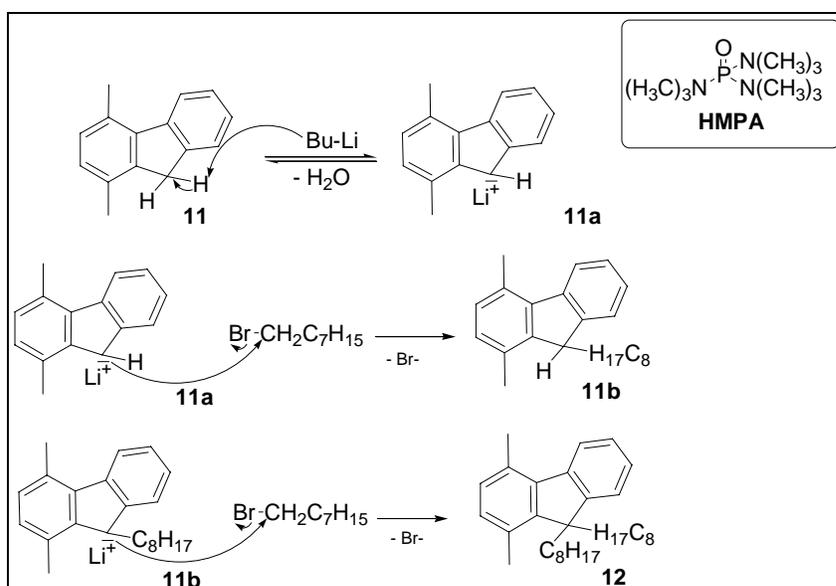


Esquema 5.1.11: Mecanismo da reação de preparação do composto **12** por catálise de transferência de fase.

Com isso, optou-se por abandonar a idéia de alquilação por catálise de transferência de fase e pela tentativa de utilizar butillítio como base⁵ (Esquema 5.1.12).

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

O fluoreno **11** é dissolvido em THF seco, adiciona-se sobre essa solução resfriada, através de lento gotejamento, HMPA (hexametilfosforamida) e butillítio. O oxigênio do HMPA (estrutura mostrada no Esquema 5.1.12) complexa-se fortemente com o lítio tornando o ânion butila mais reativo por não estar solvatado. Assim, um próton do fluoreno **11** é retirado, formando o intermediário **11a**, o qual ataca o bromooctano, realizando uma S_N2 e originando o produto monoalquilado **11b**, que reage novamente formando o fluoreno dialquilado **12**.

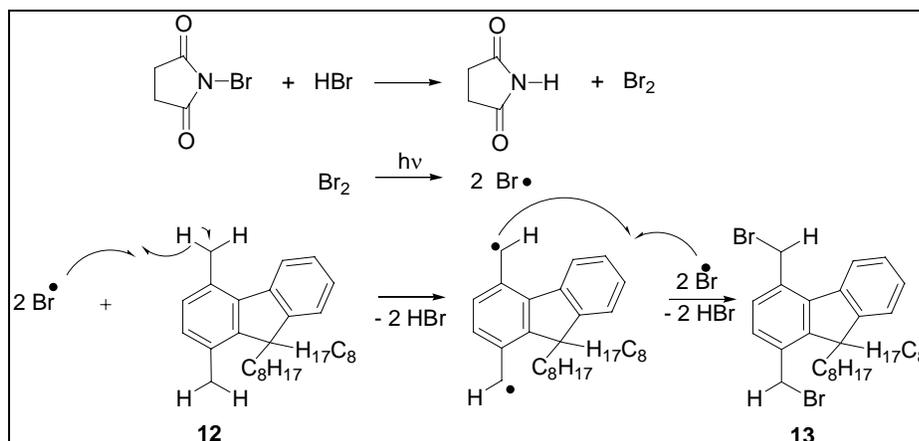


Esquema 5.1.12: Mecanismo da reação de preparação do composto **12** utilizando-se butillítio como base.

O fluoreno dioctilado **12** (Esquema 5.1.13) foi submetido a uma bromação benzílica⁵ com *N*-bromossuccinimida (NBS) em tetracloreto de carbono. Como se pôde observar, essa bromação é do tipo radicalar e requer

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

meio apolar e seco para que não ocorra uma substituição eletrofílica aromática, que levaria à bromação do anel ao invés das metilas laterais.

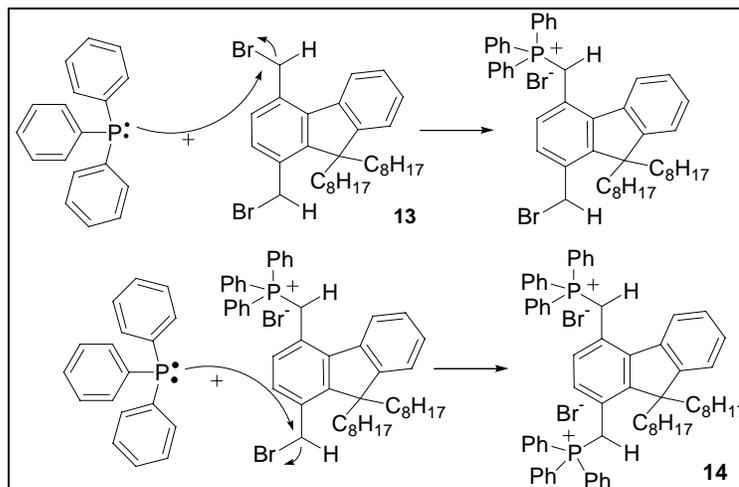


Esquema 5.1.13: Mecanismo da reação de preparação do composto **13**.

Por fim, para a obtenção do sal de fosfônio **14** (Esquema 5.1.14), realizou-se uma substituição nucleofílica em que, a trifenilfosfina (PPh₃) comporta-se como nucleófilo, ataca o carbono e liga-se ao bromo formando o composto **14**¹¹.

¹¹ Trad, H.; Jaballah, N.; Majdoub, M.; Roudesli, S.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis of a novel luminescent copolymer based on bisphenol A. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1314-1319.

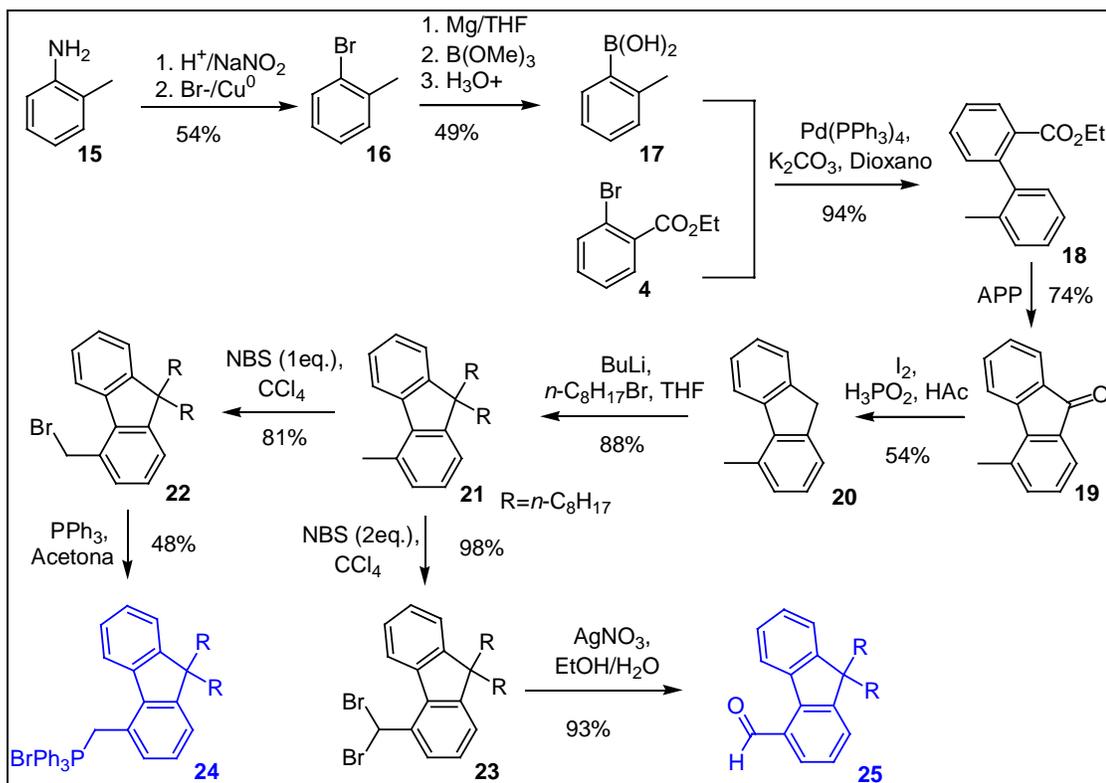
5.1 Resultados e Discussão: Síntese



Esquema 5.1.14: Mecanismo da reação de preparação do composto **14**.

Para se obter o sal de fôsfônio **24** e o aldeído **25** para a síntese do dímero foram realizadas as reações mostradas no Esquema 5.1.15 com os rendimentos obtidos em cada etapa.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese



Esquema 5.1.15: Rota sintética para a preparação do sal de foscônio **24** e do aldeído **25**.

Várias etapas envolvidas na preparação dos compostos **24** e **25** são semelhantes às já discutidas para o composto **14** (Esquema 5.1.1), exceto quanto aos substratos, que serão apresentadas de forma resumida.

Primeiramente, preparou-se o composto **16** por meio da diazotação de *o*-toluidina comercial (**15**) e subsequente tratamento com brometo e Cu^0 (reação de Sandmeyer).

Na seqüência, **16** foi reagido com magnésio metálico, formando o reagente de Grignard. Esse reagente foi tratado com trimetilborato seguido de hidrólise ácida, conduzindo ao ácido borônico **17**. Esse ácido foi reagido

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

com o éster **8**, por meio da reação de acoplamento de Suzuki, utilizando-se como catalisador o Pd(PPh₃)₄. Dessa reação resultou o bifênilo **18**.

Mediante a uma acilação de Friedel-Crafts intramolecular, o composto **18** foi tratado com APP (ácido polifosfórico) observando-se o fechamento do anel e a obtenção da fluorenona **19**, que foi reduzida ao fluoreno **20** utilizando-se I₂, H₃PO₂ e ácido acético.

Tendo em vista o bom rendimento obtido na reação de preparação do fluoreno dialquilado **12** pelo emprego de butillítio, optou-se por realizar a dialquilação de **20** pelo mesmo método, obtendo-se o composto **21**.

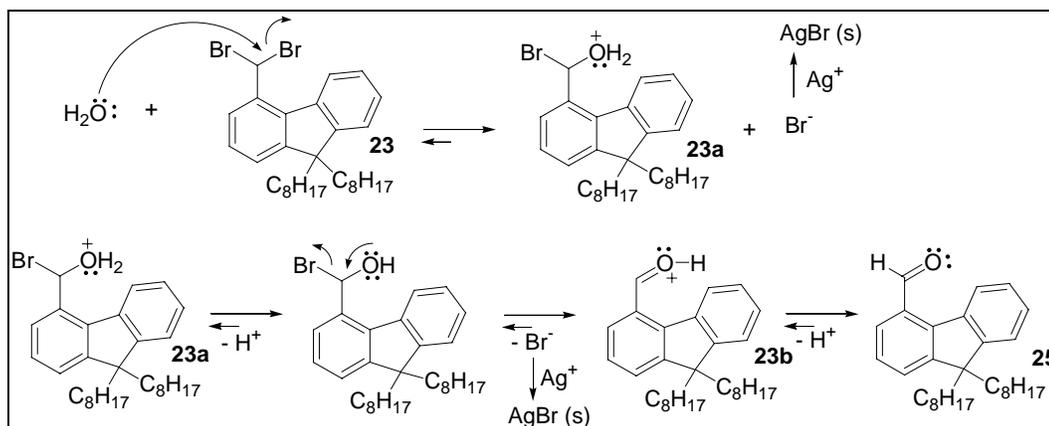
O composto **21** foi bromado na metila lateral, empregando-se um equivalente de NBS, obtendo-se **22**. O composto **22** foi reagido com trifetilfosfina, obtendo-se o sal de fosfônio **24**.

O tratamento do composto **21** com dois equivalentes de NBS conduziu ao produto dibromado **23**, o qual foi hidrolisado (Esquema 5.1.16) com uma solução de álcool, água e nitrato de prata, de acordo com o procedimento descrito por Demir e Reis¹². Nessa reação, primeiramente ocorre a substituição nucleofílica (S_N2) de um dos bromos por uma molécula de água, formando o intermediário **23a**. Na seqüência, ocorre uma eliminação do tipo E₁ do outro átomo de bromo (na forma de Br⁻) formando o intermediário **23b** que, com a saída de um próton, se converte ao aldeído **25**. Para facilitar a eliminação, principalmente do primeiro brometo, é colocado nitrato de prata

¹² Demir, A. S.; Reis, O.; A convenient and selective synthesis of unsymmetrical benzoinis via the cyanide ion catalyzed cleavage of benzils. *Tetrahedron* **2004**, 60, 3803-3811.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

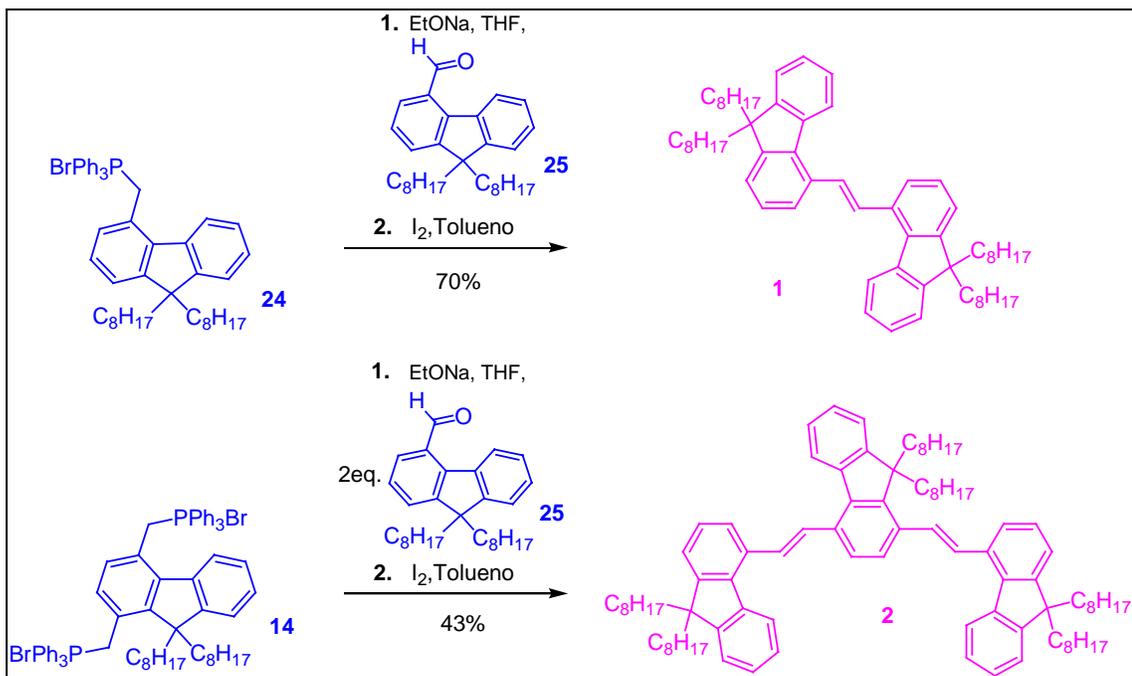
na solução. O íon prata (Ag^+) precipita os íons Br^- liberados na reação, deslocando o equilíbrio da reação em direção ao produto.



Esquema 5.1.16: Mecanismo da reação de preparação do composto **25**.

Finalmente, como está mostrado no Esquema 5.1.17, o sal de fôsfônio **24** foi reagido, por meio de reação de Wittig¹¹ (mecanismo discutido no capítulo 1, Esquema 1.6), com o aldeído **25**, utilizando-se como base etóxido de sódio para formar o dímero. Na síntese do trímero foram utilizados o sal de fôsfônio **14** e o aldeído **25**.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese

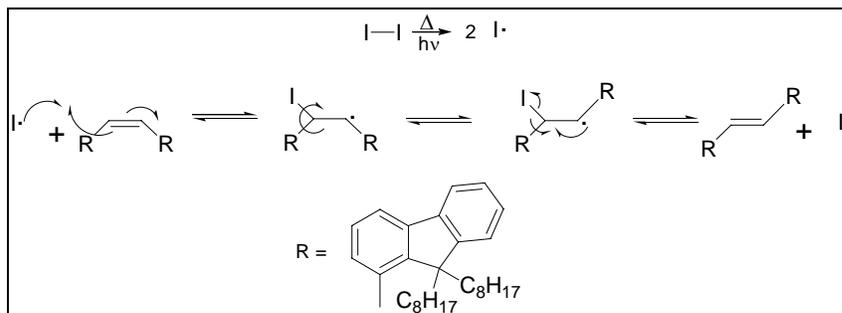


Esquema 5.1.17: Reações de Wittig para a obtenção dos oligômeros **1** e **2**.

Uma vez que a reação de Wittig não é estereoespecífica, tanto ligações *cis* quanto *trans* são formadas. Portanto, após cada reação, foi realizada uma isomerização com iodo¹³, para uniformizar todas as ligações vinilênicas na configuração *trans*, conforme mostrado no Esquema 5.1.18.

¹³ Sarker, A. M.; Gürel, E. E.; Ding, L.; Styche, E.; Lathti, P. M.; Karasz, F. E.; Light emitting poly(*para*-phenylenevinylene-*alt*-3-*tert*-butyl-*meta*-phenylenevinylenes). *Synth. Met.* **2003**, *132*, 227-234.

5.1 Resultados e Discussão: Síntese



Esquema 5.1.18: Mecanismo de isomerização dos oligômeros **1** e **2**.

Os oligômeros **1** e **2** foram caracterizados por RMN de 1H , IV e análise elementar. Ambos os compostos apresentaram uma banda em aproximadamente 960 cm^{-1} , característica de grupos vinilênicos de configuração *trans*. Cabe ressaltar que os espectros no IR foram muito importantes para a determinação dessa configuração, uma vez que, nos espectros de RMN de 1H , os sinais dos hidrogênios vinílicos ocorrem com mesmo deslocamento químico que os aromáticos, devido à conjugação estendida do sistema.

Capítulo 5.2:

Resultados e Discussão: Magnetorresistência

5.2 Resultados e Discussão: Magnetorresistência

A fim de realizar ensaios preliminares de magnetorresistência nos oligômeros, DO14FV-dim **1** e DO14FV-trim **2**, decidiu-se construir dispositivos sanduíche do tipo metal/oligômero/metálico, nos quais o oligômero formaria um filme fino e liso apresentando boa resistência mecânica*.

No entanto, ensaios preliminares mostraram que filmes preparados, por *spin-coating*, a partir de soluções dos oligômeros em clorofórmio (10 mg/mL), embora resultassem em filmes homogêneos, não apresentavam a resistência mecânica desejada, independentemente da velocidade do *spin-coater*.

Sendo assim, optou-se por preparar uma blenda do oligômero com PMMA (poli(metilmetacrilato), $\bar{M}_w \approx 15.000$) na proporção de 1:2 respectivamente e na concentração de 20 mg/mL de clorofórmio. Variaram-se quantidades de aplicação da solução (50-100 μ L) e velocidades de rotação do *spin-coater*, porém, apesar de conseguir a resistência mecânica desejada e do filme apresentar-se espesso, observou-se predominância das características do PMMA, que é um isolante. Resolveu-se, então, reduzir pela metade a concentração da blenda (10 mg/mL) e a proporção de oligômero no PMMA passou a ser de 1:1, conseguindo-se dessa forma preparar filmes com as propriedades morfológicas desejadas.

* Em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Ivo Hümmelgen – UFPR.

5.2 Resultados e Discussão: Magnetorresistência

A partir desses filmes, foram obtidas curvas de corrente versus potencial (Figura 5.2.1), as quais mostraram a existência de condução de corrente elétrica em ambos os sentidos (polarização direta e inversa). Cabe ressaltar que várias amostras apresentaram curto-circuito e tiveram que ser descartadas.

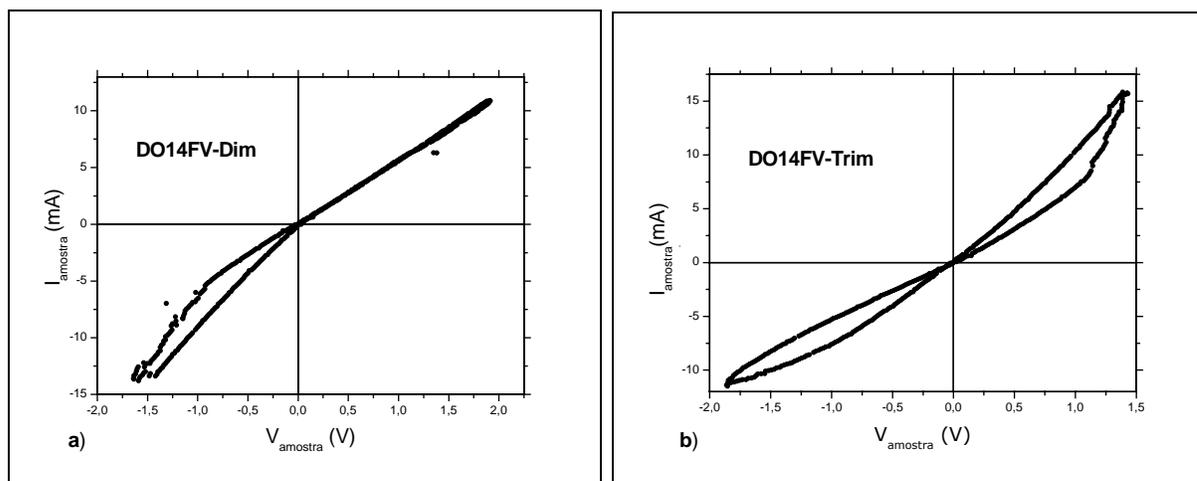


Figura 5.2.1: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100Ω : a) Au/DO14FV-dim /Al, b) Au/DO14FV-trim /Al.

É necessário dizer que, em geral, os pesquisadores costumam definir a magnetorresistência (MR) como $MR(B) \equiv [R(B) - R(0)]/R(0)$, em que $R(B)$ é a resistência sob aplicação de campo magnético e $R(0)$ a resistência sem campo. Porém, em alguns casos, é mais conveniente expressar o efeito do campo magnético sobre o dispositivo, como magnetocorrente (MC) que é definida por $MC(B) \equiv [I(B) - I(0)]/I(0)$, em que $I(B)$ é a corrente sob aplicação de campo magnético e $I(0)$ é a corrente sem campo. Portanto, quando MR é positiva, MC é negativa, e vice-versa.

5.2 Resultados e Discussão: Magnetoresistência

Decidiu-se, então, realizar as medidas de magnetocorrente nos dispositivos que funcionaram. Eles foram submetidos à varredura de tensão de até 2,5 V, sem e com a aplicação de campo magnético. Aparentemente, os filmes mostraram-se relativamente sensíveis, uma vez que foi observada a variação de corrente após a aplicação do campo magnético (Figura 5.2.2), sendo que o dímero se mostrou mais sensível que o trímero. Esses resultados são os melhores alcançados até então e não foi observada a sua reprodutibilidade. Fez-se necessário, portanto, preparar mais filmes tentando melhorar a sua morfologia e, conseqüentemente, a reprodutibilidade dos resultados.

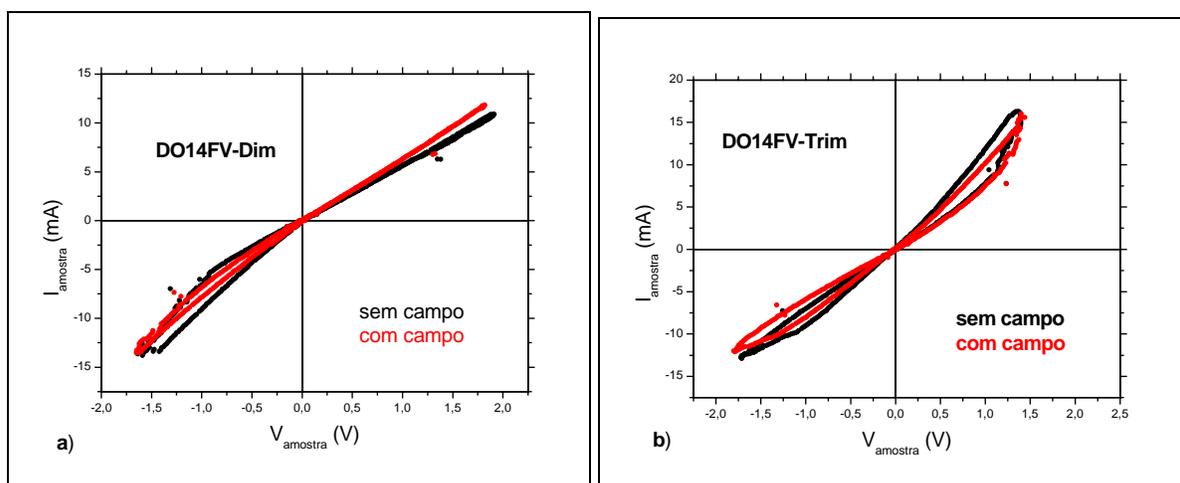


Figura 5.2.2: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Au/DO14FV-dim /Al, b) Au/DO14FV-trim /Al.

A fim de melhorar as propriedades do filme, foram preparadas amostras aplicando-se solução (10 mg/mL de clorofórmio) de oligômero e PMMA na proporção de 2:1, respectivamente. Variando-se a velocidade de

5.2 Resultados e Discussão: Magnetoresistência

rotação do *spin-coater*, foi possível obter filmes com resistência mecânica e predominância das propriedades dos oligômeros. Além disso, observou-se uma maior uniformidade do filme nos contatos, resultando em um maior número de contatos que funcionam em uma mesma amostra.

Foram também realizadas medidas de magnetocorrente (Figura 5.2.3) nesses novos filmes. O resultado para o dispositivo construído com DO14FV-dim foi de aproximadamente 50% de MC e para o dispositivo construído com DO14FV-trim foi de aproximadamente 80%, observando-se redução da intensidade da corrente com a aplicação do campo magnético (MC negativa). Isso significa que houve um aumento da resistência do filme (MR positiva).

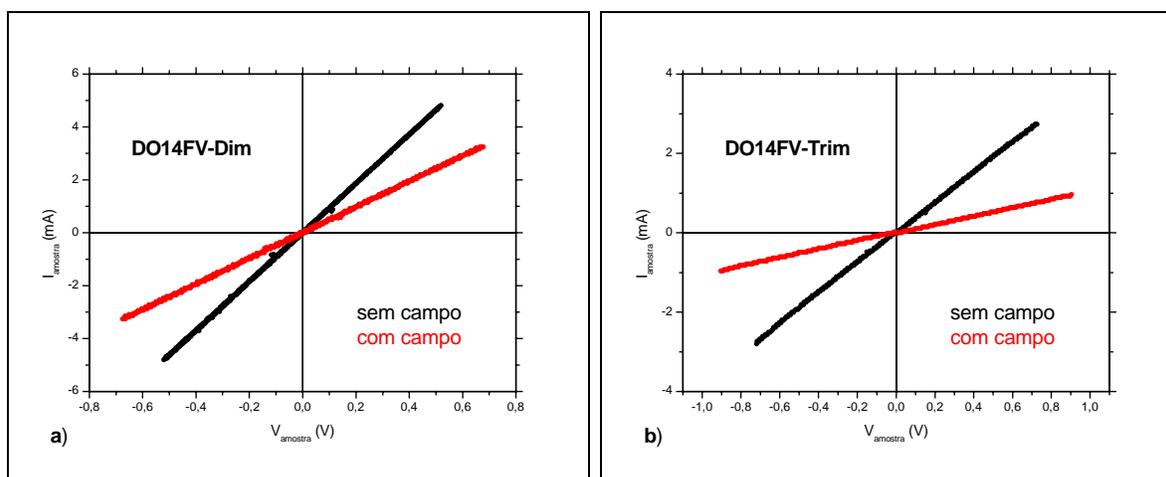


Figura 5.2.3: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Au/DO14FV-dim /Al, b) Au/DO14FV-trim /Al.

Apesar da detecção do fenômeno, não se observou reprodutibilidade. Além disso, fotografias realizadas pelo microscópio do dispositivo DO14FV-

5.2 Resultados e Discussão: Magnetoresistência

dim (Figura 5.2.4) mostraram a não uniformidade do filme bem como a presença de agregados.

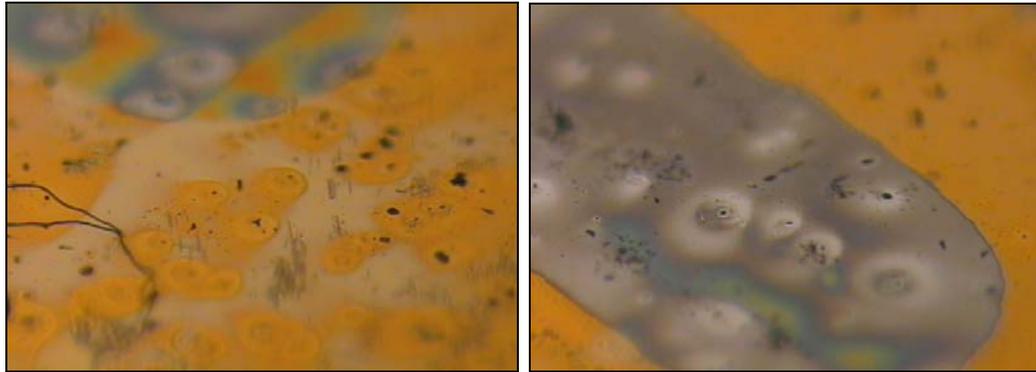


Figura 5.2.4: fotografias realizadas em microscópio do dispositivo DO14FV-dim.

Com isso, decidiu-se realizar novos estudos, preparando dispositivos com contatos, só de ouro ou só de alumínio, a fim de verificar o comportamento do sistema mediante a modificação da função trabalho* do metal, avaliando assim o comportamento da barreira de potencial*.

Lembrando que, em um dispositivo, feito por junção de metal e semicondutor, ao entrarem em equilíbrio termodinâmico, o nível de Fermi* deve ser o mesmo para ambos. Para que isso ocorra, inicia-se um processo de transferência de elétrons, sendo que o sentido da corrente dependerá dos valores das funções trabalho de seus constituintes. Portanto, em dispositivos

* Função trabalho (ϕ) : Energia necessária para "arrancar" um elétron do interior de um metal ou semicondutor e levá-lo para longe de sua superfície.

Barreira de potencial: Camada de cargas criada nos dois lados da junção metal-semicondutor, chamada também de barreira de Schottky.

Nível de Fermi: Nível de energia acima do qual não há bandas de energia ocupadas por elétrons a temperatura de 0 K.

5.2 Resultados e Discussão: Magnetoresistência

em que o semicondutor apresenta função trabalho menor do que a do metal, a transferência de elétrons ocorre do semicondutor para o metal e vice-versa.

Sabendo que o potencial de ionização (HOMO) do PDO14FV é estimado em 5,3 eV, que a energia de lacuna proibida E_{gap} (band-gap) é estimada em 2,8 eV⁵ e que quanto mais ligações conjugadas possui o sistema menor é o E_{gap} , pode-se assumir que os oligômeros apresentam, no mínimo, um E_{gap} maior que o polímero (PDO14FV), uma vez que o polímero, por ter maior cadeia, (maior número de monômeros ligados) apresenta uma quantidade maior de ligações conjugadas em relação aos oligômeros.

Baseando-se nisso, foi inicialmente construído um dispositivo com ambos os contatos em ouro, o qual tem uma função trabalho de cerca de 5,10 eV e, portanto, próximo ao HOMO dos oligômeros. Assim, realizaram-se varreduras de tensão de até 1 V, sem e com a aplicação de campo magnético (Figura 5.2.5). Com o dispositivo DO14FV-dim foi obtida MC negativa de 48% enquanto que com o dispositivo DO14FV-trim foi obtida MC negativa de 72%. Resultados que até então são semelhantes aos obtidos com dispositivos construídos com eletrodos de Au e Al.

5.2 Resultados e Discussão: Magnetoresistência

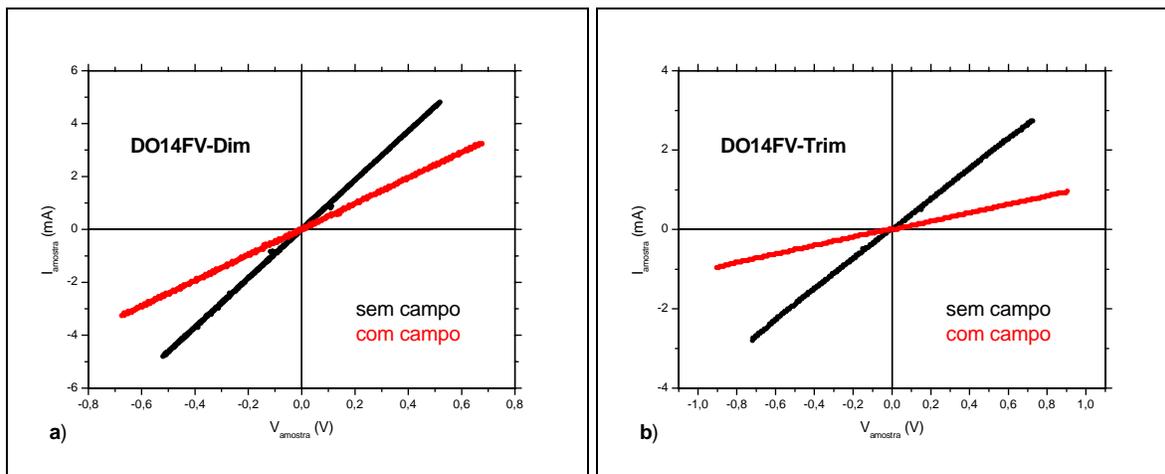


Figura 5.2.5: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Au/DO14FV-dim /Au, b) Au/DO14FV-trim /Au.

A fim de mudar a barreira de potencial, foi construído um dispositivo com ambos os contatos em alumínio, o qual apresenta função trabalho de 4,20 eV, e que portanto, fica provavelmente no meio do E_{gap} dos oligômeros. Assim, realizaram-se varreduras de tensão de até 1 V, sem e com a aplicação de campo magnético (Figura 5.2.6). Com o dispositivo DO14FV-dim foi obtida MC negativa de 480% enquanto que com o dispositivo DO14FV-trim foi obtida MC negativa de 350%. Resultados superiores aos obtidos até então.

5.2 Resultados e Discussão: Magnetorresistência

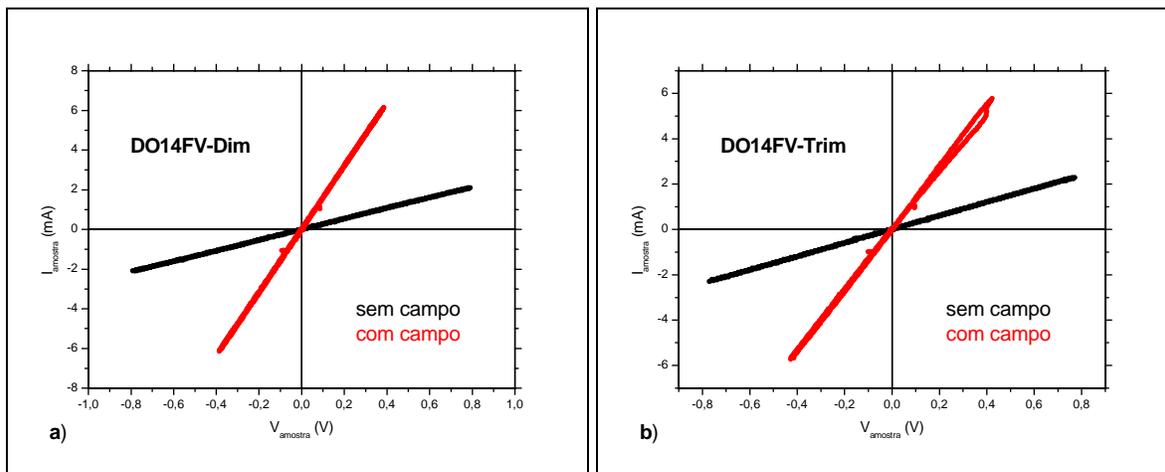


Figura 5.2.6: Curvas de I versus V de amostras ligadas em série no circuito com uma resistência de 100Ω , com e sem aplicação de campo magnético: a) Al/DO14FV-dim /Al, b) Al/DO14FV-trim /Al.

Assim, com esses resultados pode-se notar uma relação entre a estrutura do oligômero/polímero e a magnetorresistência obtida. Além disso, observa-se a obtenção de MR positiva ou negativa dependendo da função trabalho utilizada (eletrodo). No entanto, embora os oligômeros apresentem inegavelmente grande sensibilidade a magnetorresistência, não se observa à reprodutibilidade desses resultados bem como a uniformidade do filme, sendo ainda observados a presença de agregados. Ainda não é possível estabelecer um mecanismo que explique esse fenômeno nos semicondutores orgânicos, embora a magnitude obtida com eles seja muito superior a das válvulas de *spin* inorgânicas atualmente existentes.

Capítulo 5.3:

Resultados e Discussão: Sensores de gases

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

Conhecendo a grande aplicabilidade dos polímeros condutores em sensores de gases para narizes eletrônicos, tendo em mãos oligômeros de poli(fluorenileno vinileno) e sabendo-se que polímeros da família dos polifluorenos ainda não foram estudados nessa aplicação decidiu-se verificar o comportamento dos oligômeros preparados, bem como o comportamento do próprio polímero (cedido cordialmente pela Dra. Rosamaria Wu Chia Li), em sensores de gases.

Como nosso grupo realizou anteriormente pesquisas com sensores de gás para identificar marcas de café¹⁴ e tipos de queijo¹⁵, decidimos verificar a possibilidade de diferenciar chá preto e chá mate de marcas iguais ou distintas. E, numa etapa seguinte, realizar o mesmo trabalho, porém para chás de erva-doce, erva-cidreira, camomila e hortelã.

Para esse fim, foram depositados, por *casting*, filmes finos das blendas oligômero/PMMA ou do polímero, todos dopados com 20% de ácido 10-canforssulfônico. Em seguida, deu-se início às análises de cinco amostras de chás: Chá Mate Apichá, Chá Mate Leão, Chá Preto Apichá, Chá Preto Leão e Erva-Mate Pampas.

Um conjunto de quatro sensores do mesmo material, ou seja, quatro sensores de DO14FV-dímero, DO14FV-trímero ou PDO14FV-polímero, foi

¹⁴ Szulc, R. L.; Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes eletrônicos. Tese de Mestrado, IQ/USP (2007).

¹⁵ Gonçalves, C. S.; Síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados derivados de ferroceno e de bisfenol-A. Tese de Doutorado, IQ/USP (2008).

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

exposto por 15 segundos (tempo de resposta) em um recipiente fechado a ar saturado (a 25°C) com vapores de uma solução aquosa de chá (chamada de infusão) . Em seguida, esse mesmo conjunto foi exposto por 60 segundos a ar limpo e seco (tempo de recuperação). Obtivemos os resultados representados nos gráficos a seguir (Figura 5.3.1):

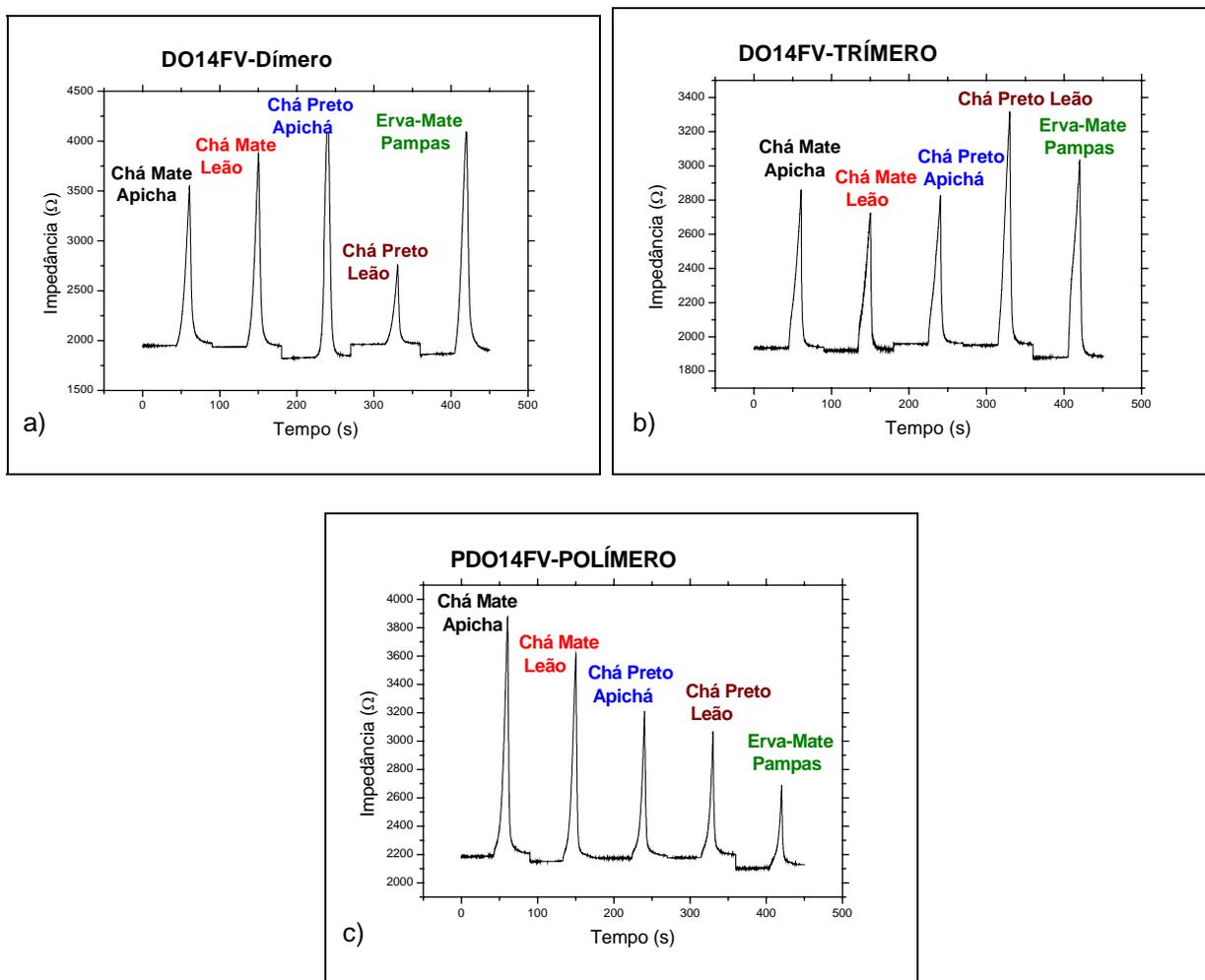


Figura 5.3.1: Gráficos de resposta ao longo do tempo: a) DO14FV-dímero, b) DO14FV-trímero e c) PDO14FV-polímero.

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

Pode-se notar que os três materiais apresentaram sensibilidade a todos os chás testados. Trata-se de um resultado interessante, uma vez que o emprego desse tipo de polímero/oligômero em sensores de gases é inédito.

Para verificar a capacidade dos sensores em distinguir os aromas testados, foram determinados, a partir dos gráficos de resposta ao tempo, parâmetros (Figura 5.3.2) como: resposta relativa (R_a), intervalo de tempo para alcançar meia R_a (T_1) e intervalo de tempo para alcançar meia recuperação (T_2).

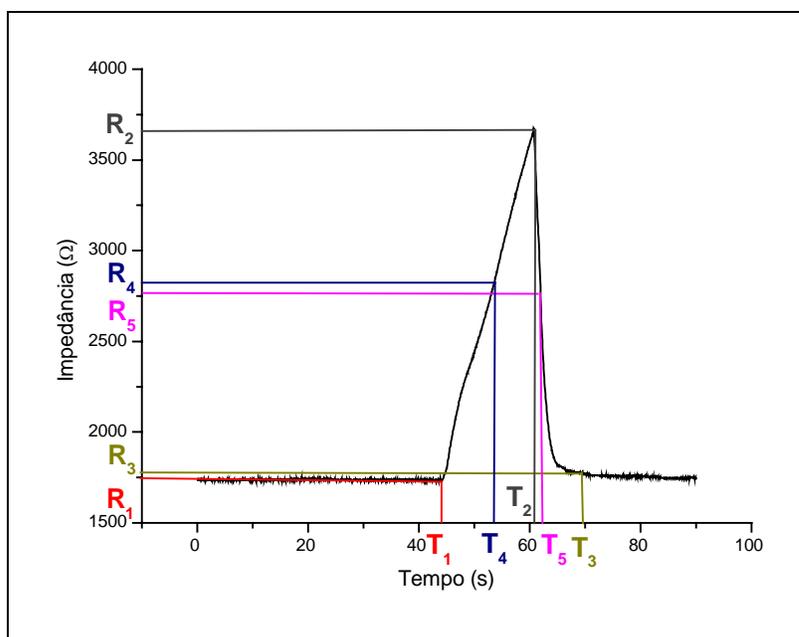


Figura 5.3.2: Pontos da curva resposta utilizados para determinação dos parâmetros R_a , T_1 e T_2 .

Os valores de R_a , T_1 e T_2 foram calculados utilizando-se as seguintes equações 1, 2 e 3:

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

$$1. R_a = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \quad 2. T_1 = T_{R4} - T_{R1} \quad 3. T_2 = T_{R5} - T_{R2}$$

Sendo que T_{R4} e T_{R5} são obtidos no gráfico a partir do cálculo de R_4 e R_5 pelas equações 4 e 5:

$$4. R_4 = \frac{R_2 - R_1}{2} \quad 5. R_5 = \frac{R_2 - R_3}{2}$$

Na seqüência, os valores de R_a , T_1 e T_2 foram plotados em um único gráfico 3D (Figura 5.3.3). Nessa figura, pode-se verificar que com os sensores preparados de DO14FV-dímero foi possível distinguir apenas dois tipos de chá: Mate Leão e Preto Apichá e duas marcas diferentes do Chá Mate: Apichá e Leão.

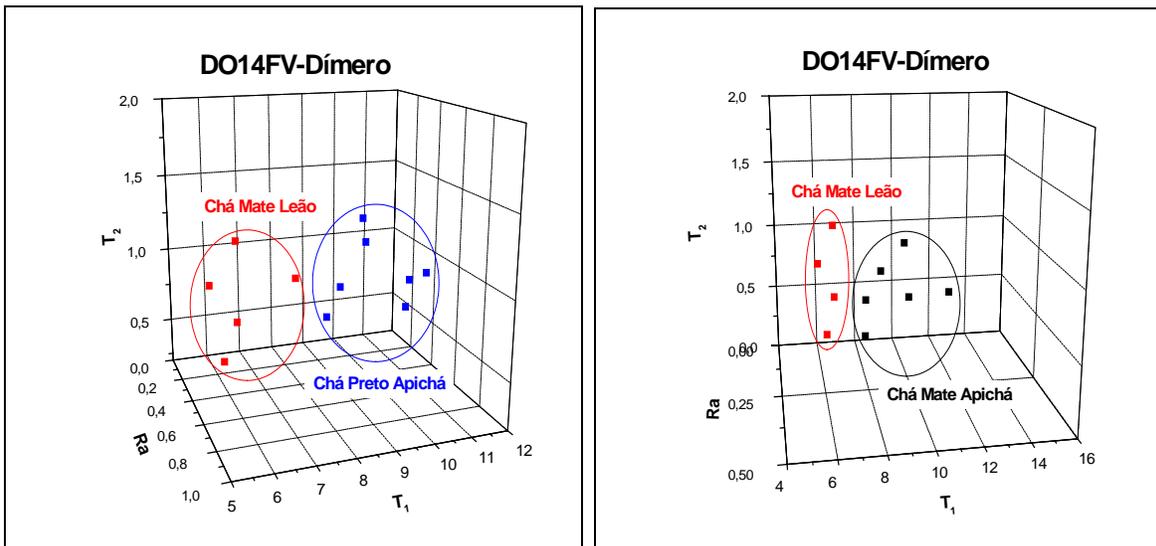


Figura 5.3.3: Resultado na análise de chá com DO14FV-dímero.

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

Em sensores preparados com DO14FV-trímero (Figura 5.3.4) observa-se que foi possível distinguir três chás, sendo um do tipo erva-mate da marca Pampas e outros dois do tipo mate de marca diferentes: Leão e Apichá. Lembrando que o chá do tipo mate, é feito de folhas e ramos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) tostados.

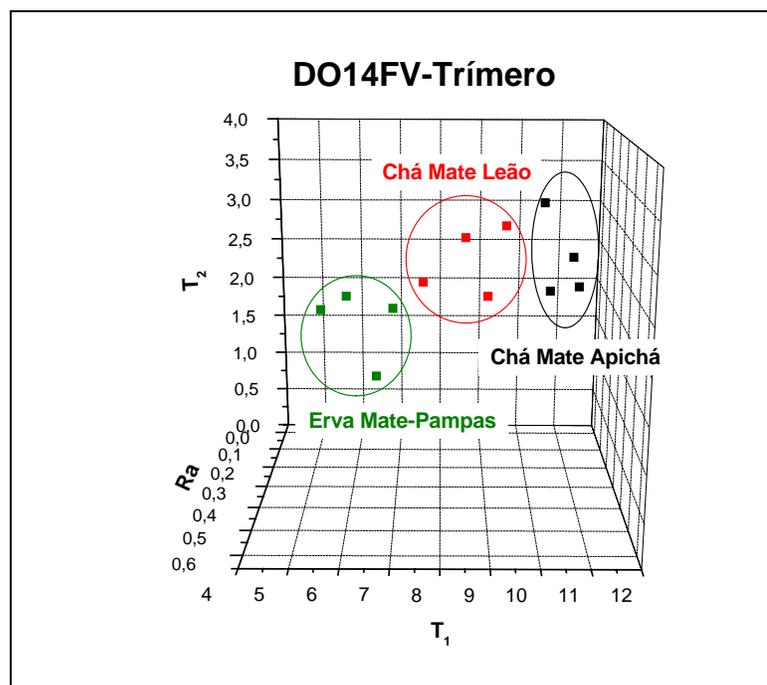


Figura 5.3.4: Resultado na análise de chá com DO14FV-trímero.

Utilizando sensores de PVO14FV-polímero (Figura 5.3.5) foi possível distinguir melhor os aromas do que com os sensores feitos de oligômeros. Nesse caso, entre quatro chás, dois são do tipo chá preto, porém, de marcas diferentes (Leão e Apichá), um deles é do tipo mate tostado da marca Leão e o outro é do tipo mate natural da marca Pampas.

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

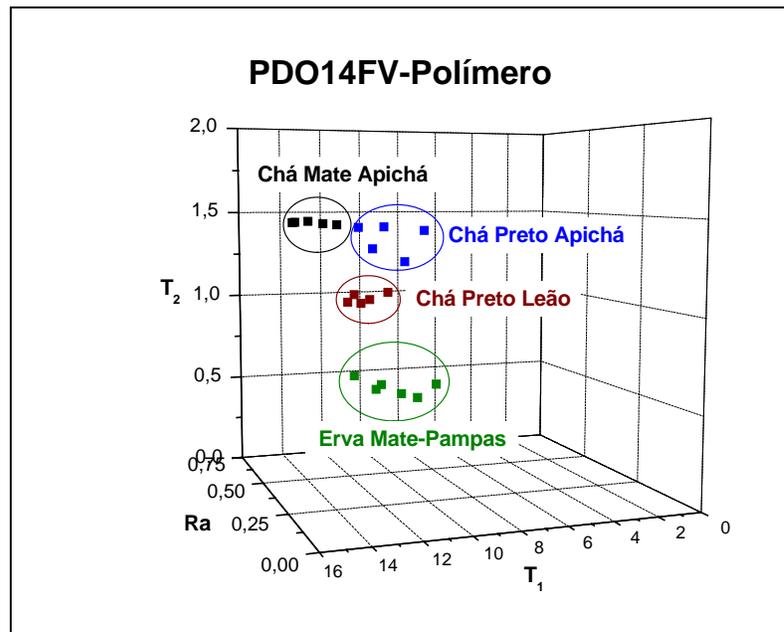


Figura 5.3.5: Resultado na análise de chá com DO14FV-polímero.

Em seguida, foram realizados testes com os seguintes chás: Camomila, Cidreira, Hortelã e Erva Doce, nas mesmas condições experimentais. Assim, foram obtidos os seguintes gráficos (Figura 5.3.6):

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

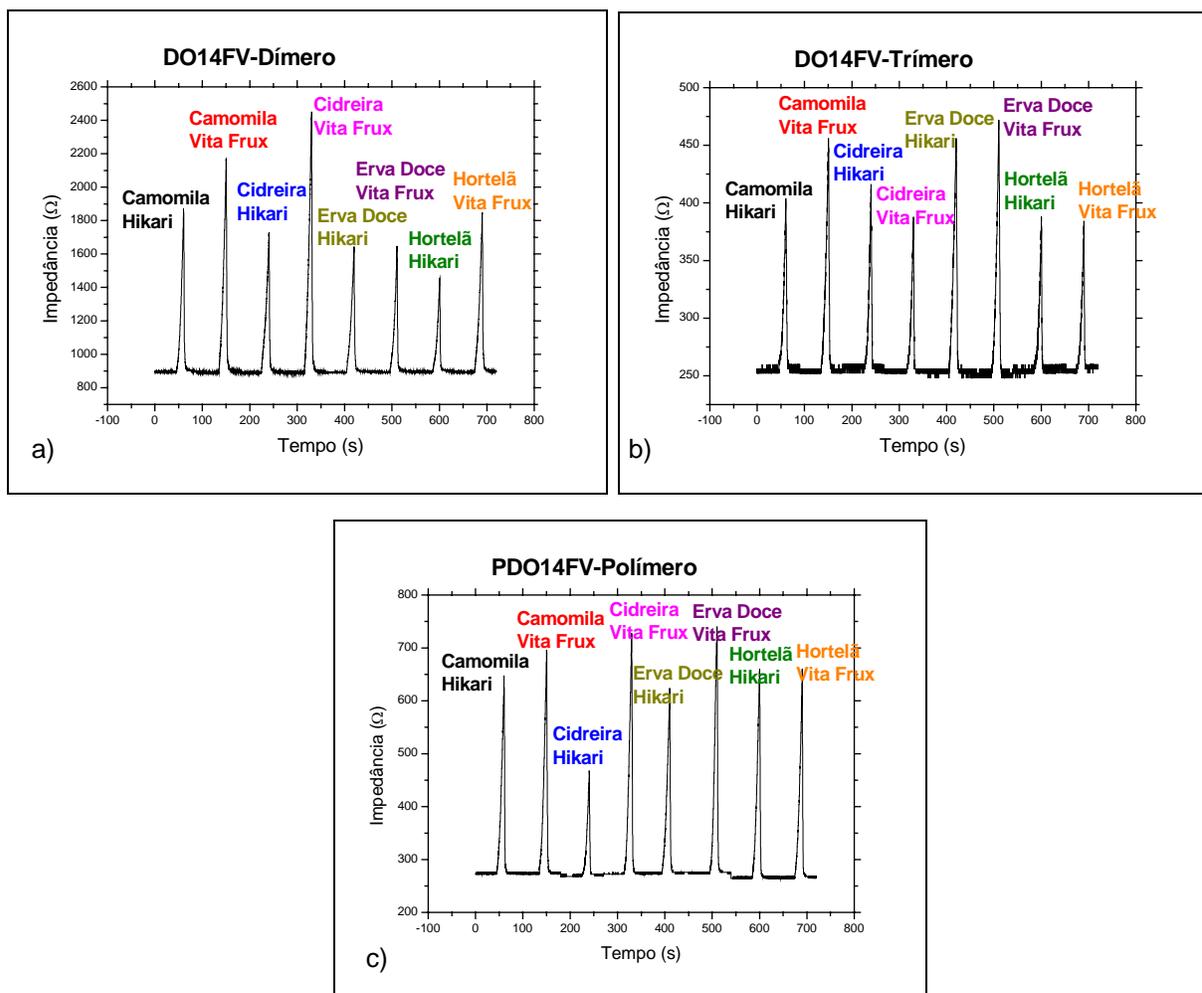


Figura 5.3.6: Gráficos de resposta ao longo do tempo: a) DO14FV-dímero, b) DO14FV-trímero e c) PDO14FV-polímero.

Os parâmetros R_a , T_1 e T_2 foram analisados e plotados em um gráfico 3D. Para os sensores preparados com o DO14FV-dímero foi possível apenas a distinção entre dois tipos de chá, hortelã e erva doce de marcas diferentes, Hikari e Vita Frux (Figura 5.3.7).

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

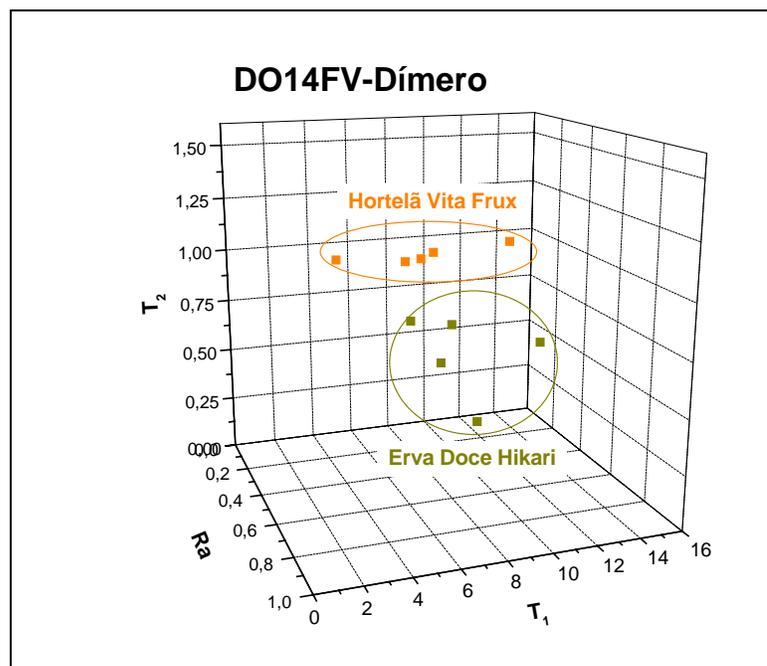


Figura 5.3.7: Resultado na análise de chá com DO14FV-dímero.

Sensores preparados com DO14FV-trímero possibilitaram a distinção de três chás (Figura 5.3.8), sendo um deles de camomila (Hikari) e os outros dois de hortelã, de marcas diferentes (Hikari e Vita Frux).

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

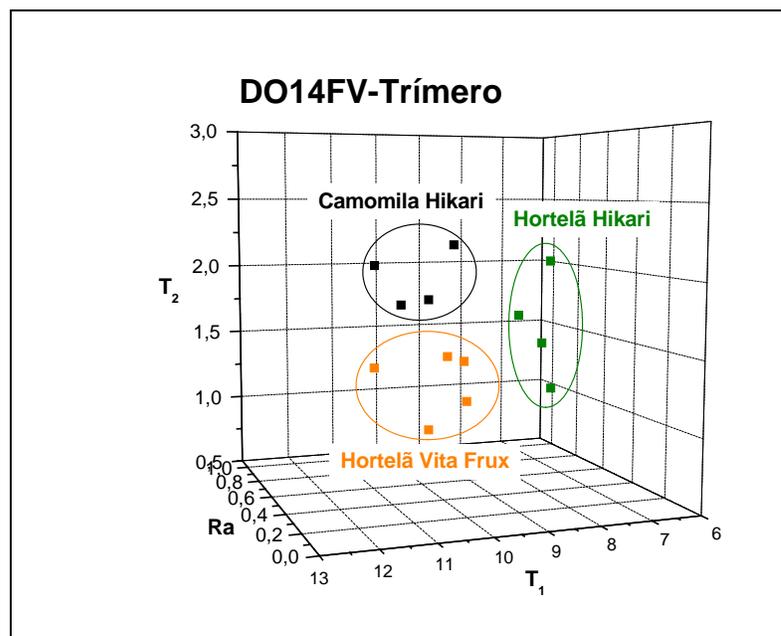


Figura 5.3.8: Resultado na análise de chá com DO14FV-trímero.

Utilizando sensores preparados com o PDO14FV-polímero (Figura 5.3.9) foi possível separar cinco tipos de chá, dois deles de camomila, porém, de marcas diferentes (Hikari e Vita Frux) e os outros três de hortelã (Hikari), cidreira e erva doce, ambos da Vita Frux.

5.3 Resultados e Discussão: Sensores de Gases

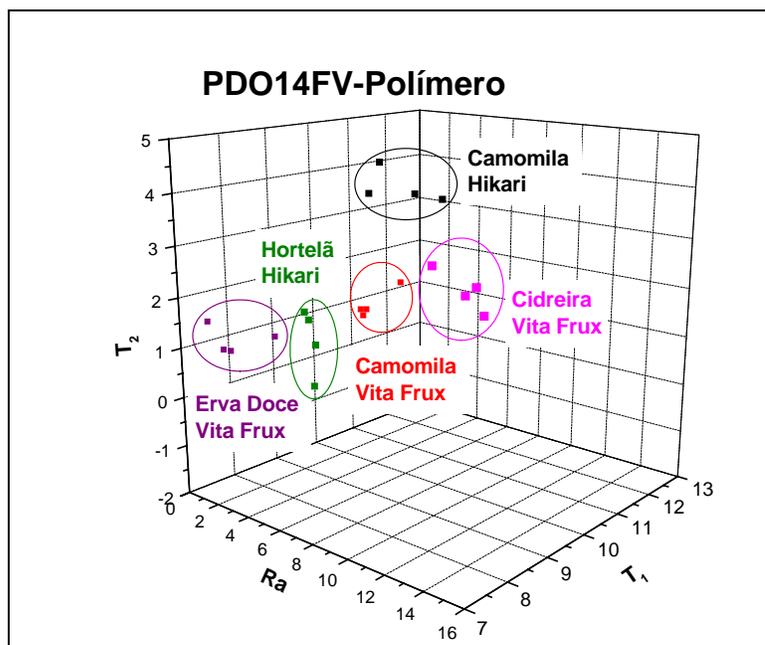


Figura 5.3.9: Resultado na análise de chá com DO14FV-polímero.

Com esses resultados, considerando o número de respostas obtidas, pode-se observar que, independentemente do tipo de conjunto de chás analisado, os sensores apresentam respostas semelhantes, ou seja, o DO14FV-dímero é menos sensível do que o DO14FV-trímero, que por sua vez tem respostas menos seletivas do que o PDO14FV-polímero. Isso se deve provavelmente ao tamanho da cadeia do material que quanto maior, maior a interação com o gás analisado e, portanto, tem maior sensibilidade e maior distinção entre os aromas.

Capítulo 6:

Conclusões

6. Conclusões

Foi possível sintetizar os oligômeros (DO14FV-dim e DO14FV-trim) por reação de Wittig, obtendo-se moléculas de estrutura bem determinada e todas com configuração *trans*. Além disso, a rota proposta continha alguns compostos que, assim como os oligômeros, são inéditos, sendo realizadas, portanto, as respectivas caracterizações.

Para ensaios de magnetorresistência foram construídos dispositivos do tipo sanduíche, metal/blenda de oligômero e PMMA/metálico. O emprego de PMMA se mostrou necessário para conferir resistência mecânica ao filme orgânico. Foi possível observar a existência de magnetorresistência nesses materiais, embora não se tenha conseguido perfeita reprodutibilidade nos experimentos.

Comparando-se as magnetorresistências exibidas por polifluorenileno (PFO) e poli(fluorenileno vinileno) (PDO14FV), nota-se uma diferença de 20 vezes (10% para PFO e 200% para PDO14FV). Já os oligômeros (dímero e trímero) derivados do PDO14FV apresentaram valores ainda maiores. É possível sugerir que o fenômeno esteja ligado à estrutura molecular e não à do polímero em si.

Assim, embora ainda não se possa estabelecer um mecanismo que explique o fenômeno da magnetorresistência, os estudos realizados nessa dissertação contribuirão para futuros trabalhos, uma vez que os oligômeros sintetizados aqui (DO14FV-dim e DO14FV-trim) continuarão a ser estudados

6. Conclusões

pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Ivo Hümmelgen do Departamento de Física da UFPR.

Quanto à aplicação dos oligômeros em sensores de gases, observou-se que não somente eles, mas inclusive o polímero, apresentam sensibilidade e seletividade na distinção entre tipos e marcas de chás. No entanto, foi notado que quanto maior a cadeia, maior é a seletividade. O polímero apresentou melhores resultados que o trímero, o qual distinguiu melhor que o dímero.

Capítulo 7:

Parte Experimental

7. Parte Experimental

Neste capítulo, serão descritas as partes experimentais relacionadas à síntese e às caracterizações dos compostos, bem como às aplicações dos oligômeros em dispositivos magnetorresistivos e em sensores de gases.

Capítulo 7.1:

Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.1 Equipamentos Utilizados

7.1.1.1 Espectroscopia de RMN

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados em espectrômetro Bruker AC-200, operando a 200 MHz e em espectrômetro Varian, operando a 300 MHz.

7.1.1.2 Espectroscopia no IR

Os espectros no IR foram obtidos com espectrofotômetro da marca Bomem modelo MB-100, com transformada de Fourier.

7.1.1.3 Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho da marca Electrotherm modelo 9100.

7.1.1.4 Análise Elementar

As análises elementares foram feitas em um aparelho Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHN, sendo a temperatura de combustão do material de 925 °C, em presença de oxigênio puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e detectados por TCD (detector de condutividade térmica).

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.2 Tratamento dos solventes¹

7.1.2.1 Tetracloreto de carbono

Em um balão de uma boca equipado com condensador de refluxo, manta de aquecimento com agitação magnética e tubo secante, foram introduzidos tetracloreto de carbono e uma pequena quantidade de pentóxido de fósforo. Após duas horas de refluxo, destilou-se o tetracloreto de carbono a pressão ambiente (*p. e.* = 73-74 °C; Lit.²: 76,54 °C) e armazenou-se em balão contendo peneiras moleculares 4Å, previamente ativadas, ou diretamente no balão reacional.

7.1.2.2 Tetraidrofurano (THF)

O THF foi tratado com FeSO₄ durante 24 horas para eliminação de peróxidos. Após filtração, secou-se com CaSO₄ anidro, refluxou-se sobre LiAlH₄ e destilou-se a pressão ambiente (*p. e.* = 62-63 °C; Lit.: 67 °C).

7.1.2.3 Acetona anidra

A acetona comercial foi seca com MgSO₄ anidro e filtrada. A seguir, foi refluxada com KmnO₄ por quatro horas e, com auxílio de uma coluna de Vigreux, foi destilada a pressão ambiente (*p. e.* = 56-57 °C; Lit.: 56,2 °C).

¹ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989.

² West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.2.4 Tolueno

O tolueno foi lavado com ácido sulfúrico concentrado, destilado a pressão ambiente (*p. e.* = 95-115 °C; Lit.: 110,6 °C) e armazenado sobre fio de sódio.

7.1.2.5 Dioxano

Em um erlenmeyer provido de agitação magnética, adicionaram-se 300 mL de dioxano e cerca de 2 g de SnCl₂. Deixou-se agitando por 12 horas, filtrou-se, e destilou-se a pressão ambiente (*p. e.* = 95-100 °C; Lit.: 101 °C). O dioxano foi armazenado em frasco âmbar.

7.1.3 Tratamento dos reagentes

7.1.3.1 *N*-Bromossuccinimida (NBS)

Recristalizou-se NBS de água (aproximadamente dez vezes a sua massa) e secou-se em dessecador a vácuo na presença de pentóxido de fósforo.

7.1.3.2 Peróxido de benzoíla

Peróxido de benzoíla comercial da marca Peróxidos do Brasil Ltda. foi seco em dessecador a vácuo na presença de pentóxido de fósforo.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.3.3 Cloreto de tionila

Destilou-se o cloreto de tionila comercial a pressão ambiente (*p. e.* = 74-75 °C; Lit.: 79 °C) e armazenou-se em frasco âmbar.

7.1.3.4 Ativação do cobre(0)³

Em um béquer contendo 0,5 g de cobre em pó, adicionou-se uma solução aquosa de EDTA a 0,02 M, deixou-se agitando por 10 minutos e, por decantação, lavou-se duas vezes com água e duas vezes com metanol. Filtrou-se em funil de Büchner até obter um sólido seco.

7.1.3.5 Preparação de trimetilborato⁴

Em um balão de três bocas, provido de agitação magnética, condensador de refluxo e tubo secante, adicionaram-se 16,0 g (262 mmol) de ácido bórico e 84,0 mL (2,07 mols) de metanol anidro e refluxou-se por 3 horas. A seguir, destilou-se, com coluna de vigreux, recolhendo a fração que apresentou intervalo de ebulição entre 52 e 60 °C. A fração destilada foi tratada com ácido sulfúrico concentrado em banho de gelo e água, até observar separação das fases. A fase superior, contendo o trimetilborato, foi separada e destilada a pressão ambiente (*p. e.* = 60 a 66 °C; Lit.: 68,7 °C), obtendo-se 11,9 g (110 mmol, 42%) de B(OMe)₃.

³ Lewin, A. H. ; Zovko, M. J.; Rosewater, W.H.; Cohen, T.; The use of complexing agents in the activation of copper for the ullmann biaryl synthesis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun. (London)* **1967**, 2, 80-81.

⁴ Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Mayfield D. L.; Gilbreath, J. R.; Procedures for the preparation of methyl borate. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 213-215.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.3.6 Preparação de Pd(PPh₃)₄⁵

7.1.3.6.1 Preparação da solução estoque de Na₂(PdCl₄)

Em um béquer de 15 mL, adicionaram-se 0,398 g (6,80 mmol) de NaCl, 0,604 g (3,40 mmol) de PdCl₂ e 5,0 mL de água destilada. Aqueceu-se até quase *secura*. Resfriou-se e adicionaram-se mais 5,0 mL de água destilada. Aqueceu-se novamente até *secura*. Resfriou-se e adicionou-se etanol até dissolução do sólido. Filtrou-se, recolhendo o filtrado em um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com etanol.

7.1.3.6.2 Preparação do catalisador

Em um béquer, adicionaram-se 27 mL (0,93 mmol) da solução estoque de Na₂(PdCl₄) e aqueceu-se, sob agitação magnética, para cerca de 60 °C quando então se adicionou 1,46 g (5,58 mmol) de trifenilfosfina. O aquecimento foi interrompido e foram adicionadas duas gotas de hidrazina monoidratada, deixando sob agitação por dois minutos. Filtrou-se o sólido em funil de Büchner, lavando com pequenas porções de éter etílico e deixando secar por alguns minutos. Obteve-se 0,82 g (0,71 mmol) de um sólido branco.

⁵ Barbiéri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R.; Método rápido, simples e eficiente de preparação de catalisadores: tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0) e tetraquis(trifenilfosfina)platina (0), *Quim. Nova*, **1991**, *14*, 212-215.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.4 Descrição das reações

7.1.4.1 Preparação do 1-bromo-2,5-dimetilbenzeno (4)⁶

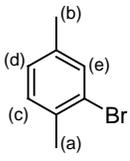
Em um balão de 500 mL de três bocas, provido de condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição, proteção contra luminosidade, banho de gelo e sal e agitação magnética, adicionaram-se uma solução contendo *p*-xileno comercial (**3**) (43,6 mL; 0,356 mol) em clorofórmio (30 mL) e palha de aço (Bombril®) (1,0 g). Com o auxílio do funil de adição, foi introduzida, lentamente, uma solução de bromo (19,1 mL; 0,373 mol) em clorofórmio (30 mL). Deixou-se agitando por 48 horas. Filtrou-se e lavou-se o sólido com clorofórmio. O filtrado foi lavado duas vezes com água destilada, uma vez com solução aquosa de metabissulfito de sódio (a 10%), uma vez com solução aquosa de NaOH (a 0,5%) e secou-se com MgSO₄. O produto final foi destilado a pressão reduzida (*p.e.*= 90-96 °C / 13 mmHg; lit.⁷: 88-89 °C / 13 mmHg) resultando em um líquido incolor (41,9 g; 0,226 mol; 64 %) que foi identificado como sendo o composto **4**.

⁶ Maxwell R. W.; Adams, R.; Study of the possible isomerism of certain analogs of resolvable diphenyl compounds. VII. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2959-2972.

⁷ West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77, p. b-329.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

Tabela 7.1.1: Análise do composto 4.

 <p>4</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 300 MHz)	2,28 (s, 3H _a); 2,34 (s, 3H _b); 6,99 (d, $J_{cd}=7,5$ Hz, 1H _c); 7,09 (d, $J_{de}=7,5$ Hz, 1H _d); 7,35 (s, 1H _e)
--	--	--

7.1.4.2 Preparação de ácido 2,5-dimetilfenilborônico (5)⁸

Em um balão de 500 mL de três bocas, provido de condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição, atmosfera de N_2 seco e agitação magnética, introduziram-se THF seco (80 mL) e raspas de magnésio (2,20 g; 91,7 mmol).

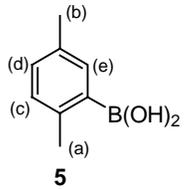
Sob refluxo, foi adicionada, lentamente, com auxílio de funil de adição, uma solução contendo **4** (15,1 g; 81,6 mmol) em THF seco (40 mL) e reservou-se. Em outro balão de 500 mL de três bocas, provido de tubo secante, funil de adição, atmosfera de N_2 seco, banho de etanol e gelo seco e agitação magnética, foram adicionados trimetilborato (18,3 mL; 163 mmol) e THF seco (90 mL). O meio reacional reservado foi transferido para o funil de adição e adicionado lentamente à solução de trimetilborato. Deixou-se reagir por 12 horas à temperatura ambiente. Por fim, adicionou-se ácido clorídrico, extraiu-se três vezes com diclorometano e secou-se com MgSO_4 . Obteve-se um sólido castanho que foi recristalizado de água, resultando em um sólido

⁸ Seaman, W; Johnson, J. R.; Derivatives of phenylboric acid, their preparation and action upon bacteria. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 711-723.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

branco (5,49 g; 36,6 mmol; 45 %) de *p. f.* 180,9-183,3 °C (lit.⁹: 186-191 °C) que foi identificado como sendo o composto **5**.

Tabela 7.1.2: Análise do composto **5**.

 5	RMN de ¹ H (δ, DMSO/TMS, 200 MHz)	2,24 (s, 3H _a); 2,33 (s, 3H _b); 6,95-7,05 (m, 2H _{c,d}); 7,24 (s, 1H _e)
---	--	--

7.1.4.3 Preparação de ácido *o*-bromobenzóico (**7**)¹⁰

Em um balão de 500 mL de 3 bocas, provido de termômetro, condensador de refluxo, agitação mecânica, banho de água, gelo e sal, foram introduzidos ácido antranílico comercial (**6**) (14,0 g; 0,100 mol), ácido bromídrico concentrado (a 48%) (25 mL) e água destilada (97 mL). O conteúdo do balão foi submetido a uma diazotação adicionando-se, lentamente, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, uma solução previamente resfriada de NaNO₂ (7,20 g; 0,100 mol) em água destilada (25 mL). Paralelamente, em outro balão de 500 mL, provido de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionaram-se CuSO₄.5H₂O (33,3 g; 0,130 mol) e solução de NaBr.2H₂O (13,9 g; 0,100 mol) em água destilada (111 mL). O sistema foi aquecido até a ebulição. Adicionou-se uma solução

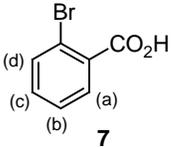
⁹ Handbook of Fine Chemicals And Laboratory Equipment, Sigma-Aldrich Co., p.672, 2000-2001.

¹⁰ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 428 e 937.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

de Na₂SO₃ (18,1 g; 0,143 mol) em água destilada (90 mL), observando-se precipitação de sólido branco (CuBr), o qual foi separado por decantação e lavado com água destilada. O sólido foi dissolvido em ácido bromídrico (a 48%) (69 mL). Resfriou-se a solução com banho de gelo e sal e adicionou-se, lentamente, o sal de diazônio. Aqueceu-se a mistura a 60 °C e deixou-se agitando até total liberação de gás (nitrogênio). Filtrou-se o sólido obtido em funil de Büchner e recristalizou-se de tolueno, obtendo-se um sólido castanho (9,90 g; 49,2 mmol; 49 %) de *p. f.* 147,9-149,6 °C (lit.¹¹: 150 °C) que foi identificado como sendo o composto **7**.

Tabela 7.1.3: Análise do composto **7**.

 7	RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ /TMS, 300 MHz)	7,36-7,42 (m, 2H _{b,c}); 7,71-7,74 (m, 1H _d); 7,98-8,01 (m, 1H _a)
---	--	--

7.1.4.4 Preparação de *o*-bromobenzoato de etila (**8**)¹²

Em um balão de 250 mL de três bocas, provido de condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição e agitação magnética, introduziram-se **7** (17,9 g; 88,9 mmol) e éter etílico seco (100 mL). Gotejou-se cloreto de tionila (14,1 ml; 0,194 mol) e, ao término da adição, o sistema foi mantido

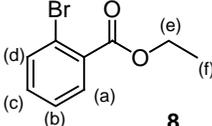
¹¹ West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77, p. b-1410.

¹² Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 692.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

em refluxo por quatro horas. Destilaram-se os excessos de cloreto de tionila e éter etílico. Adicionou-se, com auxílio de um funil de adição, etanol seco (170 mL) e deixou-se em refluxo por mais quatro horas. Evaporou-se o excesso de etanol, adicionou-se diclorometano, lavou-se com solução aquosa de bicarbonato de sódio (10%) e secou-se com MgSO₄. O produto obtido foi destilado a pressão reduzida (*p.e.* = 107-110 °C / 7 mmHg, lit.¹³: 117 °C / 17 mmHg), obtendo-se um líquido incolor (20,2 g; 88,1 mmol; 99 %) que foi identificado como sendo o composto **8**.

Tabela 7.1.4: Análise do composto **8**.

 8	RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ /TMS, 300 MHz)	1,41 (t, <i>J</i> _{ef} = 7,2 Hz, 3H _f); 4,37-4,44 (m, 2H _e); 7,27-7,38 (m, 2H _{c,b}); 7,63- 7,66 (m, 1H _d); 7,76-7,79 (m, 1H _a)
--	--	--

7.1.4.5 Preparação de 2,5-dimetil-2'-carbetoibifenilo (**9**)¹⁴

Em um balão de 250 mL de três bocas, provido de condensador de refluxo, atmosfera de N₂, agitação magnética, foram introduzidos **5** (3,78 g; 25,2 mmol), **8** (5,50 g; 24,0 mmol), dioxano (75 mL), solução de carbonato de potássio (22,7 g) em água destilada (82 mL) e Pd(PH₃)₄ (0,82 g;

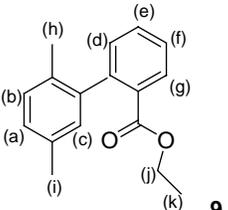
¹³ Marvel, C. S.; Johnston, H. W.; Meier, J. W.; Mastin, T. W.; Whitson J.; Himel, C. M.; The dissociation of hexaarylethanes. XVI. Alkyl and halogen derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 914-918.

¹⁴ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517-522.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

0,71 mmol). Deixou-se em refluxo por nove horas. Adicionou-se água destilada, extraiu-se com diclorometano, lavou-se com água destilada e secou-se com MgSO₄. O produto obtido foi purificado em coluna cromatográfica (óxido de alumínio básico, hexano/diclorometano 3:2), obtendo-se um óleo castanho claro (6,08 g; 23,9 mmol; 99 %) que foi identificado como sendo o composto **9**.

Tabela 7.1.5: Análise do composto **9**.

 <p style="text-align: right;">9</p>	RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ /TMS, 300 MHz)	0,96 (d, $J_{k,j} = 7,2$ Hz, 3H _k); 2,03 (s, 3H _i); 2,31 (s, 3H _h); 4,01-4,10 (m, 2H _j); 6,90 (s, 1H _c); 7,03-7,11 (m, 2H _{a,d}); 7,22 (d, $J_{ba}=7,5$ Hz, 1H _b); 7,37-7,53 (m, 2H _{e,f}); 7,93 (dd, $J_{gf}=7,2$ Hz, $J_{ge}=1,5$ Hz, 1H _g)
---	--	---

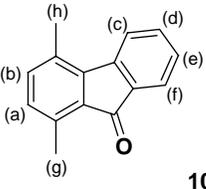
7.1.4.6 Preparação de 1,4-dimetilfluorenona (10)

Em um balão de 100 mL de duas bocas, provido de agitação mecânica e tubo secante, introduziram-se pentóxido de fósforo (60 g) e ácido fosfórico (34 mL) e deixou-se agitando a 90 °C por cerca de 3,5 horas, a fim de preparar o APP (ácido polifosfórico). A seguir, com o APP ainda quente adicionou-se **9** (3,55 g; 14,0 mmol) e deixou-se reagindo por mais 6 horas, quando, então, completou-se a reação. Adicionou-se gelo, extraiu-se com diclorometano, lavou-se com solução aquosa de NaOH (0,5 M), solução aquosa de ácido acético (a 3%), água e secou-se com MgSO₄. Obteve-se um

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

sólido amarelo-alaranjado (2,75 g; 13,2 mmol; 94 %) de *p. f.* 86,1-87,6 °C (lit.¹⁵: *p. f.* = 88-89 °C) que foi identificado como sendo o composto **10**.

Tabela 7.1.6: Análise do composto **10**.

 10	RMN de ¹ H (δ , CDCl ₃ /TMS, 300 MHz)	2,52 (s, 3H _h); 2,58 (s, 3H _g); 6,92 (d, J_{ab} =7,8 Hz, 1H _a); 7,09 (d, J_{ba} =7,8 Hz, 1H _b); 7,23-7,28 (m, 1H _d); 7,42-7,47 (m, 1H _e); 7,58 (d, J_{cd} =7,5 Hz, 1H _c); 7,63 (d, J_{fe} =7,5 Hz, 1H _f)
--	---	--

7.1.4.7 Preparação de 1,4-dimetil-9H-fluoreno (**11**)

7.1.4.7.1 Redução com Hidrazina

Em um balão de 25 mL de uma boca, provido de condensador de refluxo, tubo secante e agitação magnética, introduziram-se dietilenoglicol (DEG) (3,2 mL) e o composto **10** (0,620 g; 2,90 mmol). Aqueceu-se para cerca de 70 °C e adicionou-se lentamente, com auxílio de uma pipeta de Pasteur, hidrazina monoidratada (1,20 mL; 92,5 mmol). Ao término da adição, uma solução previamente preparada de KOH (0,590 g; 10,5 mmol) dissolvido em DEG (2,4 mL) foi adicionada ainda quente sobre o meio reacional, o qual foi refluxado por três horas. Em seguida, adicionou-se etanol (5,5 mL) e seguiu-se um breve refluxo de 10 minutos. Após resfriar a temperatura ambiente, adicionaram-se água destilada (23 mL) e ácido

¹⁵ Colonge J.; Daunis, H.; Condensation of benzene hydrocarbons with some cyclohexene derivatives. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2238-2241.

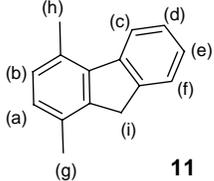
7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

clorídrico concentrado (4,5 mL). Resfriou-se a solução a 10 °C e filtrou-se em funil de Büchner, obtendo-se um sólido branco (0,520 g; 2,70 mmol; 91 %) que foi identificado como sendo o composto **11**.

7.1.4.7.2 Redução com HI¹⁶

Em um balão de 250 mL de três bocas, provido de condensador de refluxo, agitação magnética e sob N₂, introduziram-se iodo (0,41 g) e ácido acético (50 mL). Sob refluxo adicionou-se ácido hipofosforoso (a 50%) (2,4 mL). Com auxílio de funil de adição foi transferido, durante uma hora, solução de **13** (1,00 g; 4,80 mmol) em ácido acético (15 mL) e deixou-se o sistema em refluxo por 24 horas. Adicionou-se água, extraiu-se com hexano, lavou-se com água destilada e secou-se com MgSO₄. O produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica (sílica gel, hexano) obtendo-se um sólido branco (0,63 g; 3,3 mmol; 69 %) de *p. f.* = 78,7-81,3 °C (lit.¹⁷: 82,5 °C) que foi identificado como sendo o composto **11**.

Tabela 7.1.7: Análise do composto **11**.

 11	RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ /TMS, 300 MHz)	2,39 (s, 3H _g); 2,71 (s, 3H _h); 3,79 (s, 2H _i); 7,02-7,10 (m, 2H _{d,e}); 7,25-7,41 (m, 2H _{c,f}); 7,58 (d, <i>J</i> _{ab} =7,5 Hz, 1H _a); 7,94 (d, <i>J</i> _{ba} =7,5 Hz, 1H _b)
--	--	--

¹⁶ Hicks, L. D.; Han, J. K.; Fry, A. J.; Hypophosphorous acid-iodine: a novel reducing system. Part 1: reduction of diaryl ketones to diaryl methylene derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7817-7820.

¹⁷ Cologne J.; Sibeud, J.; A general procedure for preparation of fluorene hydrocarbons. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1953**, 75-78.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.4.8 Preparação de 1,4-dimetil-9,9'-dioctilfluoreno (12)

7.1.4.8.1 Alquilação por meio de catálise por transferência de fase¹⁸

Em um balão de 25 mL de uma boca dotado de agitação magnética, introduziram-se **11** (0,440 g; 2,30 mmol) e DMSO (dimetilsulfóxido) (2,1 mL). Deixou-se solubilizar e introduziram-se 0,800 g de KOH triturado e 0,050 g de KI. Deixou-se solubilizar e resfriou-se para cerca de 10 °C. Com auxílio de uma pipeta de Pasteur, adicionou-se lentamente, 1-bromooctano (1,20 g; 6,22 mmol) durante cerca de 20 minutos. Deixou-se agitando a temperatura ambiente por 24 horas. Adicionou-se água e extraiu-se com diclorometano. O solvente foi removido por roto-evaporação e, então, foi realizado um arraste a vapor a fim de destilar o bromooctano que não reagiu. Após o término do arraste, a fração orgânica foi novamente extraída com diclorometano e seca com MgSO₄ anidro. Após realizar o espectro de RMN de ¹H, verificou-se a presença de uma mistura complexa de produtos.

7.1.4.8.2 Alquilação utilizando-se butillítio como base

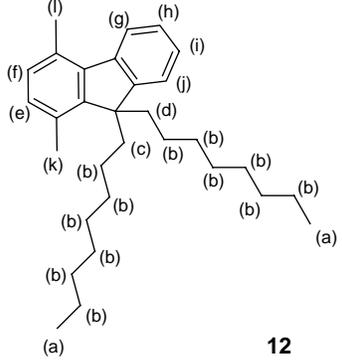
Em balão de 100mL de três bocas, provido de septo, tubo secante, N₂ seco, agitação magnética, banho de gelo seco e etanol, foram introduzidos uma solução de **11** (1,01 g; 5,20 mmol) em THF seco (20,2 mL) e HMPA (6,1 mL). Após a homogeneização, foi adicionado lentamente, com auxílio de

¹⁸ Assaka, A. M.; Rodrigues, P. C.; Oliveira, A. R. M.; Ding, L.; Hu, B.; Karasz F. E.; Akcelrud, L.; Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence. *Polymer* **2004**, *45*, 7071-7081.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

seringa, butillítio (1,6 M) (3,80 mL; 6,10 mmol). Retirou-se o banho até que a temperatura atingisse cerca de 0 °C, sendo recolocado e mantido por 45 minutos. Adicionou-se, com auxílio de seringa, 1-bromooctano (0,970 mL; 5,61 mmol), deixando-se sob agitação por uma hora a temperatura ambiente. Repetiu-se o procedimento para a adição de mais butillítio (1,6 M) (3,80 mL; 6,10 mmol) e 1-bromooctano (0,970 mL; 6,10 mmol). Ao término da reação, adicionou-se água e ácido clorídrico até pH neutro, extraiu-se com diclorometano e secou-se com MgSO₄. O produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica (sílica gel, hexano), obtendo-se um óleo incolor (1,76 g; 4,19 mmol; 81 %) que foi identificado como sendo o composto **12**.

Tabela 7.1.8: Análise do composto **12**.

 <p style="text-align: center;">12</p>	<p style="text-align: center;">RMN de ¹H (δ, CDCl₃/TMS, 200 MHz)</p>	<p style="text-align: center;">0,77-0,84 (m, 6H_a); 1,02-1,13 (m, 24H_b); 1,87-2,02 (m, 2H_d); 2,20-2,35 (m, 2H_c); 2,44 (s, 3H_k); 2,66 (s, 3H_l); 6,90-7,02 (m, 2H_{h,i}); 7,24-7,35 (m, 3H_{j,e,g}); 7,81-7,84 (m, 1H_f)</p>
--	--	---

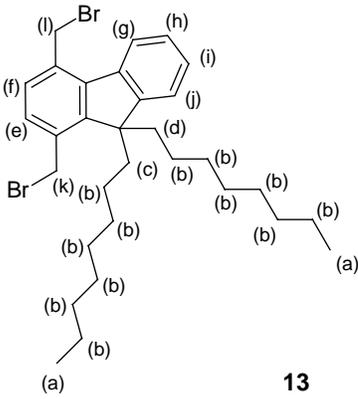
7.1.4.9 Preparação de 1,4-bis-bromometil-9,9-dioctilfluoreno (**13**)¹⁴

Em um balão de 25 mL, provido de condensador de refluxo, tubo secante, agitação magnética e iluminação incandescente de 500 W, foram introduzidos o composto **12** (1,08 g; 2,57 mmol), NBS (0,972 g;

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

5,46 mmol), peróxido de benzoíla (0,07 g) e tetracloreto de carbono (20 mL). Refluxou-se por três horas sob constante iluminação. Evaporou-se o solvente, adicionou-se clorofórmio, filtrou-se, lavou-se com água destilada e secou-se com MgSO₄. O óleo obtido foi purificado em coluna cromatográfica (sílica gel, 9:1 hexano/diclorometano), obtendo-se um óleo castanho (1,36 g; 2,35 mmol; 91 %) que foi identificado como sendo o composto **13**.

Tabela 7.1.9: Análises do composto **13**.

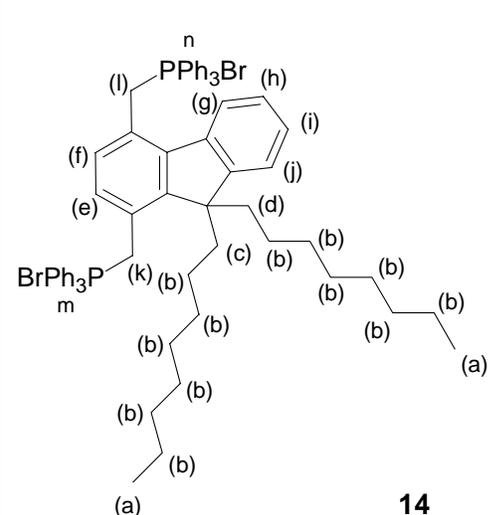
 <p style="text-align: center;">13</p>	<p>RMN de ¹H (δ, CDCl₃/TMS, 300 MHz)</p>	<p>0,77-0,82 (m, 6H_a); 1,01-1,26 (m, 24H_b); 2,00-2,13 (m, 2H_d); 2,20-2,30 (m, 2H_c); 4,76 (s, 2H_k); 4,88 (s, 2H_l); 7,30-7,44 (m, 5H_{f,g,h,i,j}); 7,93-7,96 (m, 1H_e)</p>
	<p>IR (KBr, filme, cm⁻¹)</p>	<p>3046, 3019 (w, ν_{Ar C-H}); 2927, 2854 (s, ν_{C-H}); 1463 (m, δ_{C-H}); 1208 (m, ν_{C-Br}); 748 (w, γ_{C-H})</p>
	<p>Análise Elementar</p>	<p>Anal. Calcd. para C₃₁H₄₄Br₂= C: 64,59; H: 7,69. Encontrada= C: 64,64; H: 8,06</p>

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.4.10 Preparação do dibrometo de 1,4-bis-(trifenilfosfoniometil)-9,9-dioctilfluoreno (**14**)¹⁹

Em um balão de 100 mL, provido de agitação magnética, condensador de refluxo e tubo secante, foram introduzidos o composto **13** (0,63 g; 1,1 mmol), trifenilfosfina (0,63 g; 2,4 mmol) e acetona anidra (75 mL). Refluxou-se por 48 horas. Filtrou-se o meio reacional e lavou-se o sólido branco várias vezes com éter etílico, seguido de secagem sob vácuo. Obteve-se um sólido branco (0,66 g; 0,71 mmol; 64 %) de *p. f.* = 169,4-172,9 °C que foi identificado como sendo o composto **14**.

Tabela 7.1.10: Análises do composto **14**.

 <p style="text-align: center;">14</p>	RMN de ¹ H (δ , CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	0,78-1,24 (m, 30H _{a,b}); 1,94 (m, 4H _{c,d}); 5,78 (d, $J_{I(PCH)}=14,5$ Hz, 2H _i); 5,97 (d, $J_{K(PCH)}=14,9$ Hz, 2H _k); 6,79-6,87 (m, 2H _{e,f}); 7,05-7,14 (m, 4H _{g,h,i,j}); 7,64-7,79 (m, 30H _{m,n})
	IR (KBr, pastilha, cm ⁻¹)	3056 (w, $\nu_{Ar\ C-H}$); 2927, 2853 (s, ν_{C-H}); 1620 (w, $\nu_{C=C}$); 1461, 1437 (m, δ_{C-H}); 1108, 996 (m, ν_{C-C6H5}); 836, 742 (w, γ_{C-H})

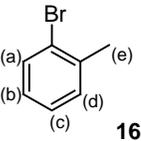
¹⁹ Trad, H.; Jaballah, N.; Majdoub, M.; Roudesli, S.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis of a novel luminescent copolymer based on bisphenol A. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1314-1319.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.4.11 Preparação de *o*-bromotolueno (16)

Preparou-se o sal de diazônio conforme o procedimento 7.1.4.3, porém com algumas diferenças²⁰. Foram utilizados *o*-toluidina comercial (15) (35,0 g; 0,330 mol), HBr 37% (115 mL) puro para solubilização e solução de NaNO₂ (25,0 g; 0,360 mol) em água destilada (35 mL) para diazotação. Após finalizar a adição da solução de NaNO₂, foi conectado ao balão um condensador de refluxo, sendo adicionado sobre o meio reacional cobre em pó (2,1 g), previamente ativado, e aqueceu-se a reação até todo o gás (N₂) ser liberado. Por arraste à vapor, o produto foi removido do meio reacional. Extraíu-se com diclorometano e secou-se com MgSO₄. O composto foi destilado sob pressão reduzida (*p. e.* = 49-50 °C / 9 mmHg; Lit.²¹: 59,1 °C / 10 mmHg), obtendo-se um líquido amarelo claro (32,3 g; 0,180 mol, 54 %) que foi identificado como sendo o composto 16.

Tabela 7.1.11: Análise do composto 16.

 16	RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	2,38 (s, 3H _e); 6,98-7,05 (m, 1H _d); 7,13-7,19 (m, 2H _{b,c}); 7,50 (d, <i>J</i> _{ab} =8,0 Hz, 1H _a)
---	--	--

²⁰ Bigelow, L. A.; *O*-Bromotoluene. *Organic Syntheses* **1929**, 9, 22-23.

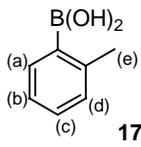
²¹ West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77, p.t-358.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.4.12 Preparação de ácido 2-metilfenilborônico (17)

Preparou-se de acordo com o procedimento descrito em 7.1.4.4, utilizando-se raspas de magnésio (3,30 g; 0,147 mol), THF seco (72 mL), solução de **16** (18,4 g; 0,108 mol) em THF seco (54 mL), solução de trimetilborato (24,8 mL; 215 mmol) em THF seco (80 mL). Após recristalização de água, obteve-se um sólido branco (7,19 g; 53,1 mmol; 49 %) de *p. f.* = 162,3-164,9 °C (lit.²²: 171 °C) que foi identificado como sendo o composto **17**.

Tabela 7.1.12: Análise do composto **17**.

	RMN de ¹ H (δ, DMSO/TMS, 200 MHz)	2,38 (s, 3H _e); 7,06-7,26 (m, 3H _{b,c,d}); 7,41 (d, J _{ab} =6,5 Hz, 1H _a)
---	--	---

7.1.4.13 Preparação de 2-metil-2'-carbetoxibifenilo (18)

Preparou-se de acordo com o procedimento 7.1.4.5, utilizando-se **17** (3,05 g; 22,5 mmol), **4** (4,92 g; 21,5 mmol), trifenilfosfina (0,730 g; 0,630 mmol), dioxano (85 mL) e solução K₂CO₃ (20,3 g) em água destilada (71 mL). Após purificação em coluna cromatográfica (óxido de alumínio básico, 3:2 hexano/diclorometano), obteve-se um óleo castanho claro

²² Yabroff, D.L.; Branch, G. E. K.; Bettman, B.; The relative strengths of some hydrocarbon derivatives of boric acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1850-1857.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

(4,88 g; 20,3 mmol; 94 %) que foi identificado como sendo o composto **18**²³.

Tabela 7.1.13: Análise do composto **18**.

	RMN de ¹ H (δ , CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	0,94 (t, $J_{kj}=7,0$ Hz, 3H _k); 2,05 (s, 3H _i); 3,98-4,08 (m, 2H _j); 7,04-7,25 (m, 5H _{b,c,d,f,g}); 7,37-7,56 (m, 2H _{a,e}); 7,96 (dd, $J_{hg}=7,7$ Hz, $J_{hf}=1,1$ Hz, 1H _h)
--	---	--

7.1.4.14 Preparação de 4-metilfluorenona (**19**)

Preparou-se de acordo com o procedimento 7.1.4.6, utilizando-se pentóxido de fósforo (57 g), ácido fosfórico (32 mL) e **18** (4,50 g; 23,2 mmol). Obteve-se um sólido castanho (3,32 g; 17,1 mmol; 74 %) de *p. f.* = 89,7-90,9 °C (lit.²⁴: 90,6-91,4 °C) que foi identificado como sendo o composto **19**.

Tabela 7.1.14: Análise do composto **19**.

	RMN de ¹ H (δ , CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	2,57 (s, 3H _h); 7,13-7,30 (m, 4H _{c,d,e,f}); 7,43-7,69 (m, 3H _{a,b,g})
--	---	---

²³ Penhoat, M.; Leleu, S.; Dupas, G.; Papamicaël, C.; Marsais F.; Levacher, V.; Meyers' bicyclic lactam formation under mild and highly stereoselective conditions. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8385-8389.

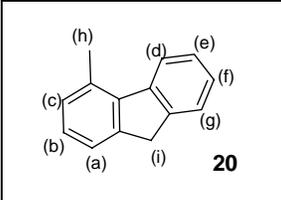
²⁴ Orchin, M.; Woolfolk, E. O.; Aromatic cyclodehydrogenation. I. 4-Methylfluorene from 2,2'-dimethylbiphenyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 122-124.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

7.1.4.15 Preparação de 4-metil-9H-fluoreno (20)

Preparou-se de acordo com o procedimento 7.1.4.7.2, utilizando-se ácido acético (200 mL), iodo (2,3 g), ácido hipofosforoso 50% (13,6 mL) e solução de **19** (5,50 g; 17,1 mmol) em ácido acético (70 mL). Após purificação em coluna cromatográfica (sílica gel, 8:2 hexano/diclorometano), obteve-se um sólido branco (1,66 g; 8,54 mmol; 54 %) de *p. f.* = 68,3-70,1 °C (lit.: 71,6-72,5 °C) que foi identificado como sendo o composto **20**.

Tabela 7.1.15: Análise do composto **20**.

	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	2,74 (s, 3H _h); 3,91 (s, 2H _i); 7,13-7,42 (m, 5H _{b,c,d,e,f}); 7,56 (d, $J_{gf}=7,5$ Hz, 1H _g); 7,93 (d, $J_{ab}=7,5$ Hz, 1H _a)
--	--	---

7.1.4.16 Preparação de 4-metil-9,9-dioctilfluoreno (21)

Preparou-se de acordo com o procedimento 7.1.4.8.2, utilizando-se **20** (1,30 g; 7,20 mmol), HMPA (7,9 mL), THF (22 mL), duas alíquotas de butillítio (1,6 M) (5,10 mL; 8,19 mmol) e duas alíquotas de 1-bromooctano (1,30 mL; 7,50 mmol). Após purificação em coluna cromatográfica (sílica gel, hexano), obteve-se um óleo incolor (2,56 g; 6,33 mmol; 88 %), que foi identificado como sendo o composto **21**.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

Tabela 7.1.16: Análises do composto 21.

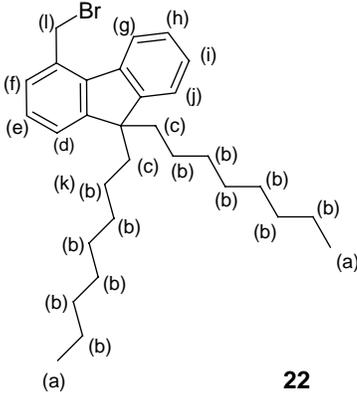
<p style="text-align: center;">21</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,77-0,82 (m, 6H_a); 1,03-1,25 (m, 24H_b); 1,90-1,97 (m, 4H_c); 2,71 (s, 3H_l); 7,10-7,37 (m, $6\text{H}_{d,e,g,h,i,j}$); 7,83-7,86 (m, 1H_f)
	IR (KBr, filme, cm^{-1})	3042, 3013 (w , $\nu_{\text{Ar C-H}}$); 2955, 2927, 2854 (s, $\nu_{\text{C-H}}$); 1590 (w , $\nu_{\text{C=C}}$); 1454 (m, $\delta_{\text{C-H}}$); 778, 736 (w , $\gamma_{\text{C-H}}$)
	Análise Elementar	Anal. Calcd. para $\text{C}_{30}\text{H}_{44}$: C: 89,04; H: 10,96. Encontrada= C: 89,03; H: 10,74

7.1.4.17 Preparação de 4-bromometil-9,9-dioctilfluoreno (22)

Preparou-se de acordo com o procedimento 7.1.4.9, utilizando-se **21** (0,550 g; 1,36 mmol), NBS (0,290 g; 1,63 mmol), peróxido de benzoíla (0,028 g; 0,17 mmol) e tetracloreto de carbono (12 mL). Após purificação em coluna cromatográfica (sílica gel, 1:1 hexano/diclorometano), obteve-se um óleo amarelo claro (0,520 g; 1,10 mmol; 81 %), que foi identificado como sendo o composto **22**.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

Tabela 7.1.17: Análises do composto **22**.

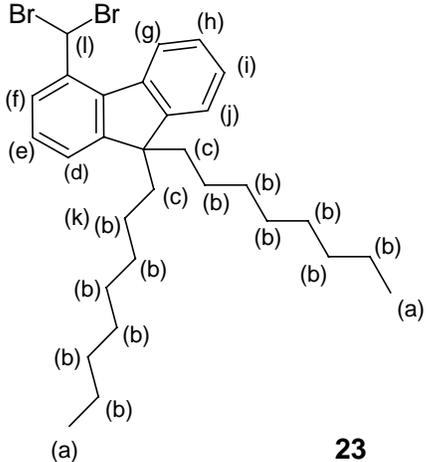
 <p style="text-align: center;">22</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,77-0,84 (m, 6H_a); 1,02-1,21 (m, 24H_b); 1,90-1,99 (m, 4H_c); 4,91 (s, 2H_l); 7,17-7,43 (m, $6\text{H}_{d,e,g,h,i,j}$); 7,95 (d, $J_{fe}=6,1$ Hz, 1H_f)
	IR (KBr, filme, cm^{-1})	3049, 3014 (w, $\nu_{\text{C-H}}$); 2955, 2927, 2853 (s, $\nu_{\text{C-H}}$); 1599 (w, $\nu_{\text{C=C}}$); 1459 (m, $\delta_{\text{C-H}}$); 1207 (m, $\nu_{\text{C-Br}}$); 736 (w, $\gamma_{\text{C-H}}$)
	Análise Elementar	Anal. Calcd. para $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{Br}$: C: 74,51; H: 8,96. Encontrada= C: 74,60; H: 9,03

7.1.4.18 Preparação de 4-dibromometil-9,9-dioctilfluoreno (**23**)

Preparou-se de acordo com o procedimento 7.1.4.9, utilizando-se **22** (1,02 g; 2,52 mmol), NBS (1,60 g; 8,80 mmol), peróxido de benzoíla (0,080 g; 0,49 mmol) e tetracloreto de carbono (20 mL). Após purificação, em coluna cromatográfica (sílica gel, 1:1 hexano/diclorometano), obteve-se um óleo castanho (1,40 g; 2,50 mmol; 98%) que foi identificado como sendo o composto **23**.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

Tabela 7.1.18: Análises do composto **23**.

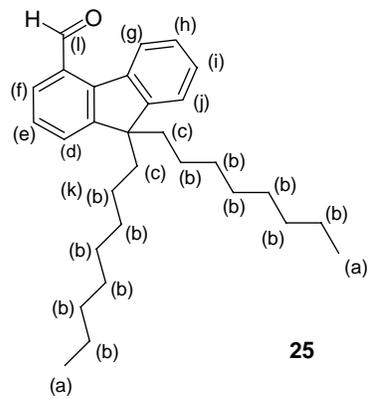
 <p style="text-align: center;">23</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,77-0,88 (m, 6H_a); 1,02-1,25 (m, 24H_b); 1,91-1,99 (m, 4H_c); 7,26-7,39 (m, $5\text{H}_{d,e,h,i,j}$); 7,54 (s, 1H_l); 7,83 (d, $J_{gh}=6,5$ Hz, 1H_g); 7,96 (d, $J_{fe}=7,5$ Hz, 1H_f)
	IR (KBr, filme, cm^{-1})	3048, 3016 (w, $\nu_{\text{Ar C-H}}$); 2926, 2853 (s, $\nu_{\text{C-H}}$); 1599 (w, $\nu_{\text{C=C}}$); 1458, 1428 (m, $\delta_{\text{C-H}}$); 735 (w, $\gamma_{\text{C-H}}$); 693 (w, $\nu_{\text{C-Br}}$)
	Análise Elementar	Anal. Calcd. para $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Br}_2$ = C: 64,06; H: 7,53. Encontrada= C: 63,71; H: 7,20

7.1.4.19 Preparação do 9,9-dioctilfluoreno-4-carbaldeído (**25**)

Em um balão de 50 mL, provido de condensador de refluxo, foram introduzidos **23** (0,260 g; 0,460 mmol), etanol (19 mL) e uma solução de AgNO_3 (0,160 g; 0,900 mmol) em água destilada (4 mL). Refluxou-se por 75 minutos. Extraíu-se com éter etílico e secou-se com MgSO_4 anidro. Obteve-se um sólido amarelo (0,180 g; 0,430 mmol, 93%) de *p. f.* = 67,2-68,9 °C que foi identificado como sendo o composto **25**.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

Tabela 7.1.19: Análises do composto 25.

 <p style="text-align: center;">25</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,77-0,84 (m, 6H _a); 1,02-1,26 (m, 24H _b); 1,95-2,04 (m, 4H _c); 7,37-7,47 (m, 4H _{g,h,i,j}); 7,58 (d, $J_{de}=7,5$ Hz, 1H _d); 7,86 (d, $J_{fe}=7,5$ Hz, 1H _f); 8,44-8,49 (m, 1H _e); 10,67 (s, 1H _l)
	IR (KBr, pastilha, cm^{-1})	3068, 3048 (w, $\nu_{\text{Ar C-H}}$); 2955, 2827, 2854 (s, $\nu_{\text{C-H}}$); 2728 (w, $\nu_{\text{CO-H}}$); 1704 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1628, 1568 (w, $\nu_{\text{C=C}}$); 1457 (m, $\delta_{\text{C-H}}$); 738 (w, $\gamma_{\text{C-H}}$)
	Análise Elementar	Anal. Calcd. para $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}$ C: 86,07; H: 10,11. Encontrada= C: 85,74; H: 9,81

7.1.4.20 Preparação do brometo de 4-(trifenilfosfoniometil)-9,9-dioctilfluoreno (24)

Preparou-se segundo o procedimento descrito em 7.1.4.10, utilizando-se **22** (0,510 g; 1,00 mmol), trifenilfosfina (0,260 g; 1,00 mmol) e acetona anidra (10 mL). Obteve-se um sólido amarelo (0,360 g; 0,480 mmol; 48 %) de *p. f.* = 168,5-169,9 °C que foi identificado como sendo o composto **24**.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

Tabela 7.1.20: Análises do composto **24**.

<p style="text-align: center;">24</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,79-0,86 (m, 6H _a); 1,08-1,28 (m, 24H _b); 1,82-1,91 (m, 4H _{c,d}); 5,75 (d, $J_{I(PCH)}=14,9$ Hz, 2H _I); 6,93 (d, $J_{gf}=7,5$ Hz, 1H _g); 7,05- 7,18 (m, 6H _{e,f,h,i,j,k}); 7,57-7,82 (m, 15H _m)
	IR (KBr, pastilha, cm^{-1})	3052, 3002 (w, $\nu_{\text{Ar C-H}}$); 2924, 2849, 2770 (s, $\nu_{\text{C-H}}$); 1627, 1584 (w, $\nu_{\text{C=C}}$); 1435 (m, $\delta_{\text{C-H}}$); 752, 726, 692 (w, $\gamma_{\text{C-H}}$)

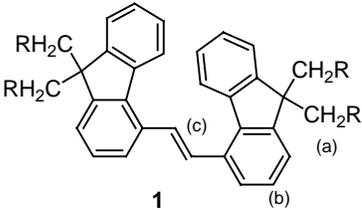
7.1.4.21 Preparação do dímero 1,2-bis(9,9-dioctil-4-fluorenil)eteno – DO14FV-dím - (1)¹⁹

Em um balão de 50mL de três bocas, provido de condensador de refluxo, tubo secante, agitação magnética e sob atmosfera de N_2 , foram introduzidos **25** (0,460 g; 1,10 mmol), **24** (0,950 g; 1,30 mmol) e THF seco (20 mL). Em seguida, com o auxílio de uma seringa, adicionou-se uma solução de etanol anidro (4,0 mL) e sódio metálico (0,16 g). Deixou-se agitando a 60°C por 24 horas. Evaporou-se o solvente, obtendo-se um óleo que foi purificado em coluna cromatográfica (sílica gel, 1:1 hexano/acetato de etila), obtendo-se um óleo castanho, que foi lavado com metanol e refluxado com tolueno e quantidades catalíticas de iodo a fim de isomerizar. Evaporou-se o solvente, diluiu-se o óleo obtido em diclorometano, lavou-se com solução de sulfito de sódio e secou-se com MgSO_4 . Obteve-se um óleo

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

castanho (0,620 g; 0,770 mmol; 70 %) que foi identificado como sendo o dímero **1**.

Tabela 7.1.21: Análises do composto **1**.

 1	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,79-1,26 (m, 60H _R); 1,95-2,03 (m, 8H _a); 6,79-7,38 (m, 11H _{b,c}); 7,63-7,67 (m, 2H _b); 7,91-7,97 (m, 3H _b)
	IR (KBr, filme, cm^{-1})	3046, 3014 (w, $\nu_{\text{C-H}}$); 2955, 2927, 2853 (s, $\nu_{\text{C-H}}$); 1587 (w, $\nu_{\text{C=C}}$); 1457 (m, $\delta_{\text{C-H}}$); 969 (w, $\delta_{\text{C=C trans}}$); 735 (w, $\gamma_{\text{C-H}}$)
	Análise Elementar	Anal. Calcd. para $\text{C}_{60}\text{H}_{84}$: C: 89,49; H: 10,51. Encontrada= C: 89,69; H: 10,43

7.1.4.22 Preparação do trímero 9,9-dioctil-1,4-bis[1,2-(9,9-dioctil-4-fluorenil)vinileno]fluoreno – DO14FV-trim - (**2**)

Foi realizado segundo o procedimento descrito em 7.1.4.21, utilizando-se **25** (0,34 g; 0,81 mmol), **14** (0,48 g; 0,43 mmol) e THF seco (41 mL), etanol seco (4,1 mL), sódio metálico (0,15 g). Obteve-se um óleo castanho escuro que foi purificado em coluna cromatográfica (sílica gel, 1:1 hexano/acetato de etila), obtendo-se um óleo castanho, que foi lavado com metanol e refluxado com tolueno e quantidades catalíticas de iodo a fim de isomerizar. Obteve-se um óleo castanho (0,27 g; 0,22 mmol; 43 %) que foi identificado como sendo o trímero **2**.

7.1 Parte Experimental: Síntese e Caracterizações

Tabela 7.1.22: Análises do composto 2.

<p style="text-align: center;">2</p>	RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,58-1,29 (m, 90H_R); 1,99 (m, 12H_a); 7,25-7,34 (m, $24\text{H}_{\text{b,c}}$); 7,85 (m, 2H_b)
	IR (KBr, filme, cm^{-1})	3042, 3017 (w, $\nu_{\text{C-H}}$); 2954, 2927, 2855 (s, $\nu_{\text{C-H}}$); 1598 (w, $\nu_{\text{C=C}}$); 1457 (m, $\delta_{\text{C-H}}$); 967 (w, $\delta_{\text{C=C trans}}$); 740 (w, $\gamma_{\text{C-H}}$)
	Análise Elementar	Anal. Calcd. para $\text{C}_{91}\text{H}_{126}$ = C: 89,59; H: 10,41. Encontrada= C: 89,13; H: 10,17

Capítulo 7.2:

Parte Experimental: Magnetorresistência

7.2 Parte Experimental: Magnetorresistência

7.2.1 Equipamentos Utilizados

7.2.1.1 Deposição de materiais para a construção de filmes

A deposição dos eletrodos metálicos do dispositivo metal/oligômero/metal foi realizada utilizando-se uma evaporadora de metais Siemens sob cerca de 1×10^{-6} torr de pressão.

A deposição da blenda foi realizada por meio da técnica de *spin-coating* utilizando um equipamento da Chemat Technology, modelo KW – 4a.

7.2.1.2 Aparelho para medidas elétricas de dispositivos

Para as medidas elétricas foram empregados um multímetro Keithley, modelo 196 e um voltímetro Keithley, modelo 230.

7.2.2 Preparação de amostras

Para medidas de magnetocorrente, os dispositivos foram construídos com estrutura empilhada, também chamada de “sanduíche”, sobre uma base de vidro (conhecida como substrato) que é uma lâmina de microscópio cortada em dimensão aproximada de 1 mm^2 . Sobre o substrato foi depositado o eletrodo inferior metálico, que, a seguir, foi recoberto com a blenda, oligômero/PMMA, e por final foi recoberto pelo segundo eletrodo metálico. Um exemplo do dispositivo de estrutura empilhada pode ser visto na Figura 7.2.1.

7.2 Parte Experimental: Magnetorresistência

7.2.3 Limpeza do substrato

O processo de lavagem foi realizado em ultra-som por meio da imersão das lâminas em determinada solução. Inicialmente, foram imersas em acetona por cinco minutos, seguido de secagem com jato de nitrogênio. Na próxima etapa, as lâminas foram imersas em solução sulfonítrica (ácido sulfúrico e ácido nítrico, misturados em 50% de volume) por cerca de 20 minutos. A seguir, foram imersas em água pura deionizada por mais 10 minutos, sendo que esse processo de retirada do resíduo ácido foi realizado 3 vezes. Por último, as placas foram novamente secas com jato de nitrogênio.

7.2.4 Silanização dos substratos

Para que o substrato de vidro tenha aderência ao ouro depositado, ele passa, previamente, por um processo de silanização, visando a modificação da superfície do vidro para promover maior aderência ao ouro.

Nesta etapa, foram depositados alquiltriclorosilanos sobre a superfície polar do vidro (uma vez que esse possui grupos hidroxilas), levando à formação das chamadas monocamadas auto-organizadas (SAM "self-assembled monolayers") que se encontram quimicamente ligadas à superfície²⁵.

²⁵ Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Kubota, L. T.; Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 381-389.

7.2 Parte Experimental: Magnetorresistência

O processo de silanização iniciou-se com a imersão das lâminas de vidro, limpas e secas, em uma solução contendo 30 mL de álcool isopropílico, 750 mL de MPS (3-mercaptopropiltrimetoxissilano) e 750 mL de água deionizada. A seguir, a placa foi novamente mergulhada em álcool isopropílico e, por final, foi seca com jato de nitrogênio. Esse procedimento foi repetido três vezes.

7.2.5 Deposição do metal

A deposição dos filmes metálicos, de ouro ou de alumínio, foi feita por evaporação de certa quantidade do metal em um cadinho de tungstênio aquecido, sob vácuo, na evaporadora de metais. Lâminas de vidro silanizadas, com as partes superiores protegidas por Teflon®, foram colocadas em um suporte dentro da evaporadora, em uma posição acima do cadinho contendo o metal a ser evaporado. Assim, quando o material metálico sublimou, ele condensou sobre o substrato formando um filme com cerca de 50 nm de espessura. Em substratos que já continham a camada metálica e a blenda, foram colocados em um suporte com máscara de sombreamento que possibilitou a deposição da segunda camada metálica em formato de listras com um 1 mm de largura (Figura 7.2.1). As conexões dos contatos metálicos aos equipamentos elétricos foram feitas por meio de fios de ouro colados com cola de carbono.

7.2 Parte Experimental: Magnetoresistência

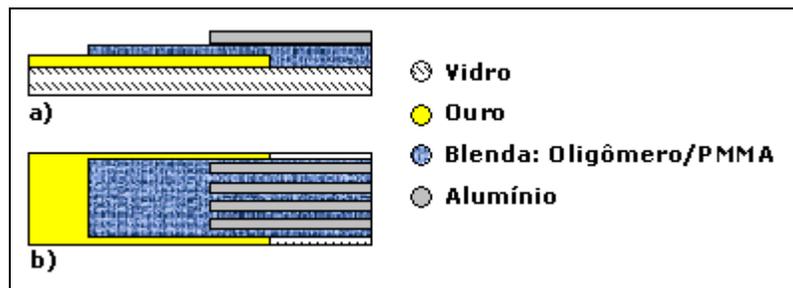


Figura 7.2.1: Esquema do dispositivo Vidro/Au/Blenda/Al: (a) Vista lateral (b) Vista superior.

7.2.6 Deposição da blenda (oligômero/PMMA)

A deposição da blenda sobre a camada metálica do dispositivo foi feita por *spin coating*, no qual, o substrato foi posto a girar e, por meio de centrifugação, ocorreu o espalhando uniforme da solução, enquanto o excesso foi eliminado da superfície. Quanto maior a velocidade de rotação, menor a espessura da camada orgânica depositada.

Assim, utilizando-se 100 μL de uma solução contendo 4,0 mg de oligômero, 2,0 mg de PMMA ($\overline{M}_w \approx 15.000$) e 0,6 mL de clorofórmio, a blenda oligômero/PMMA foi depositada sobre o substrato, sem a proteção do Teflon[®], com velocidades entre 250 e 600 rpm, sendo que as mais finas foram as que apresentaram melhores resultados. Por fim, para a fixação de contatos metálicos (de alumínio, por exemplo) removeu-se parte da blenda polimérica (Figura 7.2.2), empregando algodão levemente embebido em solvente.

7.2 Parte Experimental: Magnetoresistência

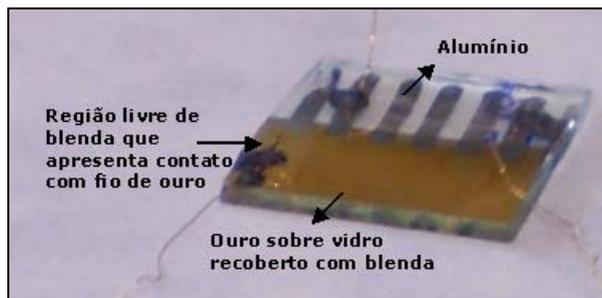


Figura 7.2.2: Exemplo de dispositivo Au/Blenda/Al.

7.2.7 Estrutura de medidas

As medidas de corrente por tensão ($I \times V$) foram feitas por meio de um circuito no qual se tinha o dispositivo Metal/Blenda/Metal ligado, em série, a um resistor (Figura 7.2.3) de valor conhecido (R) e um multímetro (V_R) conectado em paralelo a esse resistor.

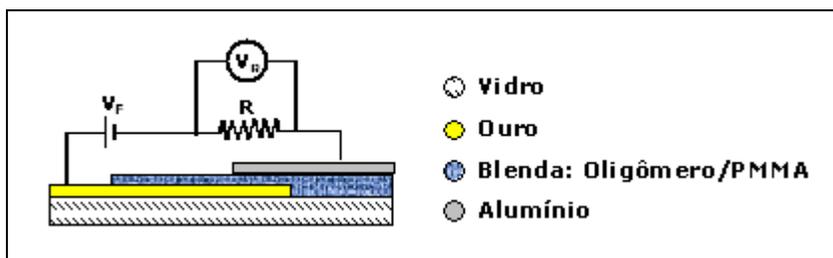


Figura 7.2.3: Esquema do circuito elétrico do dispositivo Au/Blenda/Al em série com o resistor (R).

Aplicou-se uma tensão (V_F) sobre o circuito e mediu-se a queda de tensão sobre o resistor (V_R). Assim, a tensão sobre o dispositivo era $V = V_F - V_R$. Tratando-se de um circuito em série e, portanto, segundo a lei das

7.2 Parte Experimental: Magnetorresistência

malhas de Kirchhoff, a corrente que atravessa o dispositivo e a mesma que atravessa o resistor, a corrente no circuito, segundo a lei de Ohm, é $I=V_R/R$.

Em medidas de magnetocorrente, para que um campo magnético externo fosse aplicado no dispositivo Metal/Blenda/Metal, esse foi colocado entre os pólos de dois ímãs, os quais forneceram um campo de 0,2 T, medido com um gaussímetro. Sob essas condições, foram realizadas medidas de corrente por tensão.

Capítulo 7.3:

Parte Experimental: Sensores de Gases

7.3 Parte Experimental: Sensores de Gases

7.3.1 Aquisição de dados e equipamentos utilizados

Quatro sensores foram conectados a um condutivímetro²⁶ o qual realizou medidas de impedância ao longo da análise (período de exposição a um ambiente saturado de gás seguido de período de recuperação, quando os sensores foram expostos a ar puro). Essas medidas foram digitalizadas por um microcontrolador e transmitidas a um computador, no qual se obteve um arquivo de dados do tipo .txt, possibilitando sua posterior análise (Figura 7.3.1).

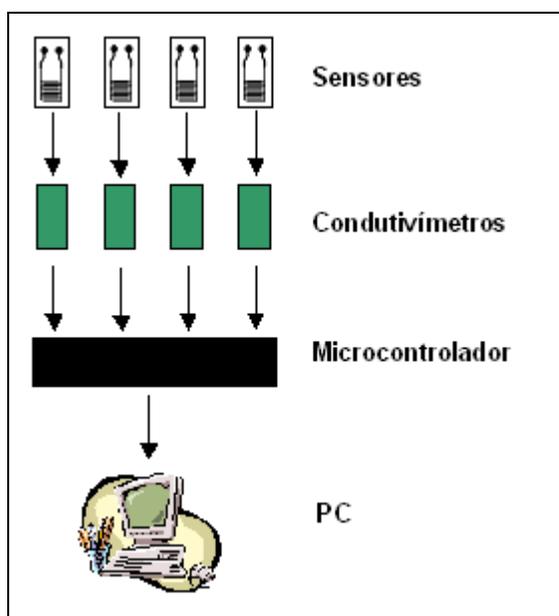


Figura 7.3.1: Esquema do equipamento utilizado na aquisição dos dados.

²⁶ Rocha, R. T.; Gutz, I. G. R.; Do Lago C. L.; A low-cost and high-performance conductivity meter. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 572 – 574.

7.3 Parte Experimental: Sensores de Gases

7.3.2 Preparação do sensor

Os sensores foram preparados pela deposição, por *casting*, de filmes finos sobre eletrodos interdigitados. Foram aplicados 30 μ L de uma solução composta da blenda oligômero:PMMA, na proporção em massa de 2:1 respectivamente, ou polímero, em clorofórmio (10 mg/mL) e contendo 20 % em massa de dopante (ácido 10-canforssulfônico).

Os eletrodos interdigitados (Figura 7.3.2) foram obtidos comercialmente e são compostos de uma placa de fenolite impressa com eletrodos de cobre recobertos por estanho, o qual protege o cobre de oxidações.

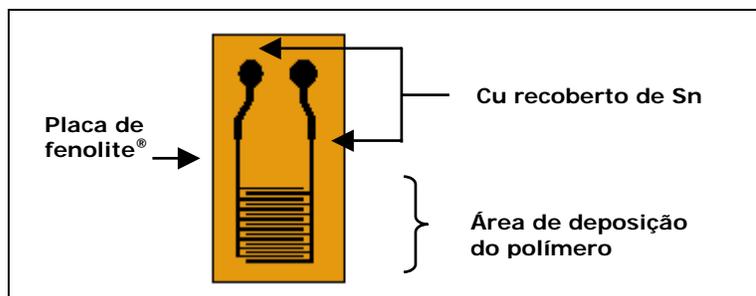


Figura 7.3.2: Esquema do sensor de gases.

7.3.3 Preparação das amostras de chás

Os chás foram preparados por meio de infusão de 2 gramas de chá, que corresponde a dois sachês, em 60 mL de água destilada à cerca de 60 °C. Deixou-se resfriando em frasco tampado até a temperatura ambiente, na qual foi realizado o experimento.

Apêndice 1:

Referências

Capítulo 1

1. Gruber, J.; Li, R.W.C.; Hümmelgen, I. A. Synthesis, Properties, and Applications of Poly(*p*-phenylene vinylene)s. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol.8, pp. 163-184.
2. Liu, Q.; Liu, W.; Yao, B.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F.; Synthesis and chain-length dependent properties of monodisperse oligo(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-vinylene)s. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1851-1857.
3. Hontis, L.; Vrindts, V.; Vanderzande, D.; Lutsen, L.; Verification of radical and anionic polymerization mechanisms in the sulfinyl and the Gilch route. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3035-3044.
4. Wiesecke, J.; Rehahn, M.; [2,2]Paracyclophanes with defined substitution pattern—key compounds for the mechanistic understanding of the gilch reaction to poly-(*p*-phenylene vinylene)s. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 567-570.
5. Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M.; Toward controlled gilch synthesis of poly(*p*-phenylene vinylenes): anionic vs radical chain propagation, a mechanistic reinvestigation. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8842-8854.
6. Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Extended thienylenevinylene oligomers as highly efficient molecular wires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942-945.
7. Peng, Z.; Galvin, M. E.; Polymers with high electron affinities for light-emitting diodes. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1785-1788.
8. Nishide, Y.; Osuga, H.; Saito, M.; Aiba, T.; Inagaki, Y.; Doge, Y.; Tanaka, K.; Synthesis and properties of a series of well-defined and polydisperse

Apêndice1: Referências

- benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophene oligomers. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9141-9151.
9. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*; Oxford University Press Inc: New York, 1a. Edição, p. 817 (2001).

Capítulo 2

1. Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; Von Molna, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M.; Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science* **2001**, *294*, 1488-1495.
2. Fert, A.; Grünberg, P.; The Discovery of Giant Magnetoresistance - Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2007 – 9 de outubro de **2007**.
3. Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Eitenne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J.; Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *61*, 2472-2475.
4. Fert, A.; Petroff, F.; Schelp, L. F.; Schuhl A.; Magnetic field sensor and method for making same. U.S. Patent 6,291,993 B1, Sep. 18, 2001.
5. Heremans, J.; Solid state magnetic field sensors and I applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1993**, *26*, 1149-1168.
6. Mukhopadhyaya, S. C.; Chomsuwan, K.; Gooneratne, C. P.; Yamada, S.; A novel needle-type SV-GMR sensor for biomedical applications. *IEEE Sensors J.* **2007**, *7*, 401-408.
7. Daughton, J. M.; Chen, Y. J.; GMR materials for low field applications. *IEEE Trans. Mag.* **1993**, *29*, 2705-2710.

Apêndice 1: Referências

8. Majundar, S.; Majundar, H. S.; Laiho, R.; Österbacka, R.; Comparing small molecules and polymer for future organic spin-valves. *J. Alloys Comp.* **2006**, *423*, 169-171.
9. Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G.; Shirakawa, H.; Conductive polymers - Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2000 - 8 de dezembro de **2000**.
10. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, *16*, 578-580.
11. Dodabalapur, A.; Torsi, L.; Katz, H. E.; Organic transistors: two-dimensional transport and improved electrical characteristics. *Science*, **1995**, *268*, 270-271.
12. Santato, C.; Capelli, R.; Loi, M. A.; Murgia, M.; Cicoira, F.; Roy, V. A. L.; Stallinga, P.; Zamboni, R.; Rost, C.; Karg, S. F.; Muccini, M.; Tetracene-based organic light-emitting transistors: optoelectronic properties and electron injection mechanism *Synth. Met.* **2004**, *146*, 329-334.
13. Dediu, V.; Murgia, M.; Maticotta, F. C.; Taliani, C.; Barbanera, S.; Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Commun.* **2002**, *122*, 181-184.
14. Tang, C. W.; Van Slyke, S. A.; Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
15. Xiong, Z. H.; Wu, Di; Vardeny, Z. V.; Shi, J.; Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature* **2004**, *427*, 821-824.
16. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; MacKay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Homes, A. B.; Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, **1990**, *347*, 539-541.

Apêndice 1: Referências

17. Wittmer, M.; Zschokke-Gränacher, I.; Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4187-4194.
18. Davis, A. H.; Bussmann, K.; Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq₃)/N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2004**, *22*, 1885-1891.
19. Frankevich, E.; Zakhidov, A.; Yoshino, K.; Maruyama, Y.; Yakushi, K.; Photoconductivity of poly(2,5-diheptyloxy-*p*-phenylene vinylene) in the air atmosphere: magnetic-field effect and mechanism of generation and recombination of charge carriers. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 4498-4508.
20. Francis, T. L.; Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M.; Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.* **2004**, *6*, 185-191.
21. Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Francis, T.; Wohlgenannt, M.; Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices. *Solid State Commun.* **2005**, *134*, 631-636.
22. Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Francis, T. L.; Sheng, Y.; Nguyen, D. T.; Wohlgenannt, M.; Köhler, A.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S.; Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205202/1-12.
23. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517-522.
24. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Garcia, T. L.; Oliveira, H. P. M.; Atvars, T. D. Z.; Nogueira, A. F.; Electrochemical synthesis,

Apêndice1: Referências

- characterization and photophysics of a poly(flourenylene vinylene) derivative. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 104-109.
- 25.** Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Gomez, J. A.; Graeff, C. F. O.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Magnetoresistive hybrid transistor in vertical architecture. *Phys. Stat. Sol. (a)* **2005**, *202*, R158-R160.
- 26.** Meruvia, M. S.; Benvenho, A. R. V.; Hümmelgen, I. A.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Gruber, J.; Hybrid magnetic transistor. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 27-30.
- 27.** Meruvia, M. S.; Freire, J. A.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J.; Graeff, C. F.O.; Magnetic field release of trapped charges in poly(flourenylenevinylene)s. *Org. Electron.* **2007**, *8*, 695-701.
- 28.** Serbena, J. P. M.; Hümmelgen, I. A.; Hadizad, T.; Wang, Z. Y.; Hybrid permeable-base transistors based on an indenofluorene derivative. *Small* **2006**, *2*, 372-374.

Capítulo 3

- 1.** Gardner, J. W.; Bartlett, P. N.; A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B* **1994**, *18-19*, 211-220 .
- 2.** Di Natale, C.; Davide, F. A. M.; D'Amico, A.; Nelli, P.; Sberveglieri, G.;Nelli, P.; Faglia,G.; Perego, C; Complex chemical pattern recognition with sensor array: the discrimination of vintage years of wine. *Sens. Actuators B* **1995**, *24-25*, 801-804.
- 3.** Ampuero, S.; Bosset, J. O.; The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sens. and Actuators B* **2003**, *94*, 1-12.
- 4.** Branca, A.; Simonian, P.; Ferrante, M.; Novas, E.; Negri, R. M.; Electronic nose based discrimination of a perfumery compound in a fragrance. *Sens. Actuators B* **2003**, *92*, 222-227.

Apêndice 1: Referências

5. www.firstscience.com
6. De Melo, C. P.; Neto, B. B.; De Lima, E. G.; De Lira, L. F. B.; De Souza, J. E. G.; Use of conducting polypyrrole blends as gas sensors. *Sens. Actuators B*. **2005**, *109*, 348-354.
7. Anitha, G.; Subramanian, E.; Dopant induced specificity in sensor behaviour of conducting polyaniline materials with organic solvents, *Sens. Actuators B*, **2003**, *92*, 49-59.
8. Chang, J. B.; Liu, V.; Subramanian, V.; Sivula, K.; Luscombe, C.; Murphy, A.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 014506-1 - 014506-7.
9. Gruber, J.; Yoshikawa, E. K. C.; Bao, Y.; Geise, H. J.; Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene vinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with unusual response to organic vapors. *e-Polymers* **2004**, *14*, 1-9.
10. Rosa, R. M.; Szulc, R. L.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Conducting polymer-based chemiresistive sensor for organic vapours. *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 138-142.
11. Péres, L. O.; Gruber, J.; The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 67-69.
12. Szulc, R. L.; Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes eletrônicos. Tese de Mestrado, IQ/USP (2007).
13. Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Composto polimérico eletricamente condutor para sensores de gases e uso do mesmo em análise de etanol em combustíveis. Pedido de patente nº. P. I. 0.705.627-3 (2007).
14. Gonçalves, C. S.; Síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados derivados de ferroceno e de bisfenol-A. Tese de Doutorado, IQ/USP (2008).

Capítulo 5

1. Maxwell R. W.; Adams, R.; Study of the possible isomerism of certain analogs of resolvable diphenyl compounds. VII. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2959-2972.
2. Bean F.; Johnson, J. R.; Derivatives of phenylboric acid, their preparation and action upon bacteria. II. Hydroxyphenylboric acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4415-4425.
3. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 428 e 937.
4. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 692.
5. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517-522.
6. Barbiéri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R.; Método rápido, simples e eficiente de preparação de catalisadores: tetraquis(trifenilfosfina) paládio(0) e tetraquis(trifenilfosfina) platina (0). *Quim. Nova* **1991**, *14*, 212-215.
7. Miyaura, N.; Suzuki, A.; Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
8. Hicks, L. D.; Han, J. K.; Fry, A. J.; Hypophosphorous acid-iodine: a novel reducing system. Part 1: reduction of diaryl ketones to diaryl methylene derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7817-7820.

Apêndice 1: Referências

9. Makosza, M.; Catalytic alkylation of fluorene in an aqueous medium. *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1967**, *15*, 165-167.
10. Assaka, A. M.; Rodrigues, P. C.; Oliveira, A. R. M.; Ding, L.; Hu, B.; Karasz F. E.; Akcelrud, L.; Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence. *Polymer* **2004**, *45*, 7071-7081.
11. Trad, H.; Jaballah, N.; Majdoub, M.; Roudesli, S.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis of a novel luminescent copolymer based on bisphenol A. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1314-1319.
12. Demir, A. S.; Reis, O.; A convenient and selective synthesis of unsymmetrical benzoin via the cyanide ion catalyzed cleavage of benzils. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3803-3811.
13. Sarker, A. M.; Gürel, E. E.; Ding, L.; Styche, E.; Lathti, P. M.; Karasz, F. E.; Light emitting poly(*para*-phenylenevinylene-*alt*-3-*tert*-butyl-*meta*-phenylenevinylene). *Synth. Met.* **2003**, *132*, 227-234.
14. Szulc, R. L.; Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes eletrônicos. Tese de Mestrado, IQ/USP (2007).
15. Gonçalves, C. S.; Síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados derivados de ferroceno e de bisfenol-A. Tese de Doutorado, IQ/USP (2008).

Capítulo 7

1. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989.
2. West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77.

Apêndice 1: Referências

3. Lewin, A. H. ; Zovko, M. J.; Rosewater, W.H.; Cohen, T.; The use of complexing agents in the activation of copper for the ullmann biaryl synthesis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun. (London)* **1967**, 2, 80-81.
4. Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Mayfield D. L.; Gilbreath, J. R.; Procedures for the preparation of methyl borate. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 213-215.
5. Barbiéri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R.; Método rápido, simples e eficiente de preparação de catalisadores: tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0) e tetraquis(trifenilfosfina)platina (0), *Quim. Nova*, **1991**, 14, 212-215.
6. Maxwell R. W.; Adams, R.; Study of the possible isomerism of certain analogs of resolvable diphenyl compounds. VII. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 2959-2972.
7. West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77, p. b-329.
8. Seaman, W; Johnson, J. R.; Derivatives of phenylboric acid, their preparation and action upon bacteria. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 711-723.
9. Handbook of Fine Chemicals And Laboratory Equipment, Sigma-Aldrich Co., p.672, 2000-2001.
10. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 428 e 937.
11. West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77, p. b-1410.
12. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Group Limited, 1989, p. 692.

Apêndice 1: Referências

13. Marvel, C. S.; Johnston, H. W.; Meier, J. W.; Mastin, T. W.; Whitson J.; Himel, C. M.; The dissociation of hexaarylethanes. XVI. Alkyl and halogen derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 914-918.
14. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 517-522.
15. Colonge J.; Daunis, H.; Condensation of benzene hydrocarbons with some cyclohexene derivatives. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2238-2241.
16. Hicks, L. D.; Han, J. K.; Fry, A. J.; Hypophosphorous acid–iodine: a novel reducing system. Part 1: reduction of diaryl ketones to diaryl methylene derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7817-7820.
17. Cologne J.; Sibeud, J.; A general procedure for preparation of fluorene hydrocarbons. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1953**, 75-78.
18. Assaka, A. M.; Rodrigues, P. C.; Oliveira, A. R. M.; Ding, L.; Hu, B.; Karasz F. E.; Akcelrud, L.; Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence. *Polymer* **2004**, *45*, 7071-7081.
19. Trad, H.; Jaballah, N.; Majdoub, M.; Roudesli, S.; Roussel, J.; Fave, J. L.; Synthesis of a novel luminescent copolymer based on bisphenol A. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1314-1319.
20. Bigelow, L. A.; O-Bromotoluene. *Organic Syntheses* 1929, *9*, 22-23.
21. West, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., CRC Press, 1976-77, p.t-358.
22. Yabroff, D.L.; Branch, G. E. K.; Bettman, B.; The relative strengths of some hydrocarbon derivatives of boric acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1850-1857.

Apêndice 1: Referências

23. Penhoat, M.; Leleu, S.; Dupas, G.; Papamicaël, C.; Marsais F.; Levacher, V.; Meyers' bicyclic lactam formation under mild and highly stereoselective conditions. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8385-8389.
24. Orchin, M.; Woolfolk, E. O.; Aromatic cyclodehydrogenation. I. 4-Methylfluorene from 2,2'-dimethylbiphenyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 122-124.
25. Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Kubota, L. T.; Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 381-389.
26. Rocha, R. T.; Gutz, I. G. R.; Do Lago C. L.; A low-cost and high-performance conductivity meter. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 572 – 574.

Apêndice 2:
Súmula Curricular

Apêndice 2: Súmula Curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Raque Maria Ferreira de Sousa

Data de nascimento: 07/02/1981

e-mail: rsousa@iq.usp.br, quel.ma@ig.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- ✓ Mestrado em Química Orgânica no Instituto de Química da USP-SP, *03/2006 – 04/2008.*
- ✓ Bacharelado e Licenciatura em Química no Instituto de Química da USP-SP, *02/2001 – 12/2004.*
- ✓ Segundo Grau na Escola Estadual de Segundo Grau Prof. Alberto Conte, SP, *01/1996 – 12/1998.*

OCUPAÇÃO PROFISSIONAL

- ✓ Bolsista de Mestrado, FAPESP (nº do processo: 06/51669-4), *07/2006 – 02/2008.*
- ✓ Estágio no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Indústria Química **Clariant** (site de Suzano), *01/ 2005 – 12/2005.*
- ✓ Bolsista de Iniciação Científica, FAPESP (nº do processo: 02/03514-0), *07/2002 – 12/2004.*

Apêndice 2: Súmula Curricular

PUBLICAÇÕES

- ✓ Yusoff, A. R. M.; Meruvia; M. S.; Sousa, R. M. F.; Gadia, A. S., Gruber, J.; Hümmelgen, I. A.; Gigantic magnetoresistance in oligo(fluorenylenevinylene)s. Submetido.
- ✓ Silva Jr., L. F.; Sousa, R. M. F.; Ferraz, H. M. C.; Aguilar, A. M.; Thallium Trinitrate-Mediated Ring Contraction of 1,2-Dihydronaphthalenes: The Effect of Electron-donating and Electron-withdrawing Groups. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 1160-1173.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- ✓ Sousa, R. M. F.; Gadia, A. S.; Gruber, J.; Síntese de oligômeros de poli(fluorenileno vinileno). In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande, PB, p. 76-76.
- ✓ Gadia, A. S.; Sousa, R. M. F.; Gruber, J.; "Síntese de oligômeros de poli(fluorenileno vinileno)" In: Síntese de pequenos oligômeros de poli(9,9-dioctil,-2,7-fluorenileno vinileno). In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP, p. QM-107.
- ✓ Silva Jr., L. F.; Sousa, R. M. F.; Ferraz, H. M. C.; Aguilar, A. M.; Reação de 1,2-Diidronaftalenos com Tálho (III) Visando à Síntese de Indanos. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador, BA, p.QO-220.

Apêndice 2: Súmula Curricular

- ✓ Sousa, R. M. F.; Ferraz, H. M. C.; Aguilar, A. M.; Silva Jr., L. F.;
Construção de Indanos via Reação de Contração de Anel 1,2-Diidronaftalenos com Trinitrato de Tálio. In: 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 2003, São Carlos, SP, p. 2306 .
- ✓ Ferraz, H. M. C.; Silva Jr., L. F.; Aguilar, A. M.; Sousa, R. M. F.;
Construção de Indanos via Reação de 1,2-Diidronaftalenos com Trinitrato de Tálio. In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas, MG, QO-024.

PRÊMIOS

- ✓ Prêmio *Lavoisier* de Honra ao Mérito de Melhor Aluna do Curso de Licenciatura em Química de 2005.