



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

**NOVOS POLÍMEROS CONJUGADOS
BASEADOS EM CALIXARENOS CONTENDO
FONTES QUIRAIS DE ORIGEM NATURAL
SÍNTESE, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES
SENSORIAIS**

MARIANA FILIPA GASPAR VELHO

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadores:

Professor Doutor José Virgílio Prata

Professora Doutora Alexandra Costa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Rita Pacheco

Vogais: Professora Doutora Patrícia Barata

Professora Doutora Alexandra Costa

Lisboa

Novembro de 2015

Lombada



ISEL

Mariana Filipa Gaspar Velho

**Novos Polímeros Conjugados Baseados em Calixarenos Contendo Fontes
Quirais de Origem Natural – Síntese, Propriedades e Aplicações Sensoriais**

2015



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

**NOVOS POLÍMEROS CONJUGADOS
BASEADOS EM CALIXARENOS CONTENDO
FONTES QUIRAIS DE ORIGEM NATURAL
SÍNTESE, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES
SENSORIAIS**

MARIANA FILIPA GASPAR VELHO

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadores:

Professor Doutor José Virgílio Prata

Professora Doutora Alexandra Costa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Rita Pacheco

Vogais: Professora Doutora Patrícia Barata

Professora Doutora Alexandra Costa

Lisboa

Novembro de 2015

Agradecimentos

Ao Professor Doutor José Virgílio Prata, meu orientador, o meu profundo agradecimento pela orientação científica, disponibilidade, paciência, dedicação e pelos conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho e enquanto professor ao longo do mestrado.

À Professora Doutora Alexandra Costa, minha orientadora, agradeço profundamente a sua dedicação, orientação, conhecimentos transmitidos e principalmente a paciência e a disponibilidade permanentes durante a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Patrícia Barata, agradeço apoio e incentivo ao longo do trabalho e bom ambiente no laboratório.

À Professora Doutora Ana Catarina Sousa agradeço o apoio e disponibilidade demonstrados nas tentativas de activação do catalisador.

Às Técnicas de laboratório Sandra, Maria João, Cristina e Paula agradeço todo apoio e disponibilidade e bom ambiente de trabalho. À Marta Alexandre e à Ana Martins agradeço o apoio, optimismo e bom ambiente no laboratório.

Aos meus pais, à minha irmã, aos meus familiares mais próximos, aos meus amigos e ao Pedro, agradeço o apoio, paciência e motivação. Agradeço por me ouvirem e incentivarem constantemente durante este trabalho e todo o percurso académico.

Resumo

Nesta dissertação são descritas as sínteses de novos polímeros conjugados do tipo fenileno-etinileno baseados em calix[4]arenos e em constituintes quirais de origem natural para aplicação à química sensorial.

A preparação destes polímeros envolveu a síntese e caracterização de monómeros precursores possuindo unidades de calixareno e unidades de glucose pentaacetato. Os polímeros sintetizados foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear de próton e cromatografia de permeação em gel. As propriedades fotofísicas e quíropticas destes materiais foram estudadas recorrendo a técnicas de absorção de estado fundamental, fluorescência de estado estacionário e dicroísmo circular.

Perspectivando a potencial aplicação destes poli(fenileno-etinilenos) como sensores fluorescentes, os materiais poliméricos sintetizados foram posteriormente testados na detecção de nitroaromáticos e nitroanilinas em solução e em filme. Para os vários analitos estudados é de destacar em ambos os materiais uma elevada sensibilidade e selectividade para ácido pícrico.

Adicionalmente, devido à natureza quiral dos polímeros conjugados preparados, foram realizados ensaios exploratórios de enantiodiscriminação utilizando metilbenzilaminas enantioméricas, recorrendo a técnicas de dicroísmo circular e absorção de estado fundamental.

Palavras-chave: Calixareno, Glucose, Poli(fenileno-etinileno), Quiralidade, Sensor

Abstract

This dissertation describes the synthesis of new conjugated polymers of phenylene-ethynylene type based on calix[4]arenes and chiral constituents of natural origin for application to sensory chemistry.

The preparation of these polymers required the synthesis and characterization of starting monomers possessing calixarene and glucose pentaacetate units. The synthesized polymers were analyzed by Fourier transform infrared, proton nuclear magnetic resonance and gel permeation chromatography. The photophysical and chiroptical properties of these materials were studied using the ground state absorption techniques, steady-state fluorescence and circular dichroism.

Looking ahead to the potential application of these poly(phenylene-ethylene) as fluorescent sensors, the synthesized polymeric materials were studied and tested in the detection of nitroaromatic compounds and nitroanilines in solution and in film. Both polymers reveal high sensibility and selectivity for picric acid.

Additionally, due to the chiral nature of the prepared conjugated polymers, exploratory tests of enantiodiscrimination of chiral methylbenzylamines were undertaken, using circular dichroism and ground state absorption techniques.

Keywords: Calixarene, Glucose, Poly(phenylene-ethynylene), Chirality, Sensor

Glossário, Abreviaturas e Símbolos

AcOH	- ácido acético
Ac ₂ O	- anidrido acético
AcOEt	- acetato de etilo
AE	- agente de extinção
Ar	- arilo
<i>n</i> -BuLi	- <i>n</i> -butil-lítio
ca.	- quantidade aproximada
c.c.	- cromatografia em coluna
c.c.f.	- cromatografia em camada fina
cf.	- confrontar com
conc.	- concentrado
d	- duplete
dd	- duplete de duplete
DMF	- <i>N,N</i> -dimetilformamida
DNT	- 2,4-dinitrotolueno
e.g.	- <i>exempli gratia</i> (do Latim, por exemplo)
EP	- éter de petróleo
Et	- etilo
Et ₂ O	- dietiléter
eq.	- equivalente(s)
Et ₃ N	- trietilamina
EtOH	- etanol
f	- frequência de absorção de intensidade <u>f</u> orte no IV
FF	- <i>front-face</i> (ângulo frontal)
fr	- frequência de absorção de intensidade <u>f</u> raca no IV
FTIR	- espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
<i>g</i>	- factor de anisotropia
GP	- grau de polimerização
GPC	- <i>Gel Permeation Chromatography</i> (cromatografia de permeação em gel)
Hex	- <i>n</i> -hexano
HOMO	- <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular ocupada de maior energia)
IV	- infravermelho
<i>J</i>	- constante de acoplamento
<i>K_D</i>	- constante de Stern-Volmer (mecanismo dinâmico)
<i>K_S</i>	- constante de Stern-Volmer (mecanismo estático)
<i>K_{SV}</i>	- constante de Stern-Volmer

LED	- díodo emissor de luz
lit.	- literatura
LUMO	- <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular desocupada de menor energia)
m	- frequência de absorção de intensidade <u>m</u> édia no IV
m	- multiplete
máx.	- máximo
Me	- metilo
MeOH	- metanol
M_n	- massa molecular média, expressa em número
M_w	- massa molecular média, expressa em massa
m.p.	- material de partida
m.r.	- mistura reaccional
MW	- <i>microwave radiation</i> (radiação microondas)
NA	- nitroanilina
NAC	- <i>nitroaromatic compound</i> (composto nitroaromático)
NB	- nitrobenzeno
OD	- densidade óptica
PA	- ácido pícrico
PDI	- índice de polidispersidade
PPE	- polímero de fenileno-etinileno
Ph ₃ P	- trifenilfosfina
<i>p.f.</i>	- ponto de fusão
Ph	- fenilo
Pr	- propilo
RA	- <i>right angle</i> (geometria a 90° relativamente a excitação)
RMN ¹ H	- ressonância magnética nuclear de protão
s	- singuleto
t	- tripleto
t.a.	- temperatura ambiente
<i>t</i> -Bu	- <i>tert</i> -butilo
TBAF	- fluoreto de tetrabutílamónio
TBP	- <i>p-tert-butylphenol</i> (<i>p-tert</i> -butilfenol)
THF	- tetra-hidrofurano
TMS	- tetrametilsilano
TNT	- 2,4,6-trinitrotolueno
u.a.	- unidade arbitrária
UV	- ultravioleta
UV-Vis	- ultravioleta-visível
<i>vide</i>	- do Latim, ver
vs	- versus

Y	- factor de correcção
[AE]	- concentração do agente de extinção
[F]	- concentração do fluoróforo
[F-AE]	- concentração do complexo fluoróforo-agente de extinção
δ	- desvio químico em relação ao TMS (em ppm)
ε	- coeficiente de absorção molar ou absortividade molar
λ	- comprimento de onda
$\lambda_{m\acute{a}x.}$	- comprimento de onda ao máximo de absorção/emissão
η	- rendimento
ϕ_F	- rendimento quântico de fluorescência
ν	- frequência
Δ	- aquecimento

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Glossário, Abreviaturas e Símbolos	vii
ÍNDICE	xi
I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – PREÂMBULO	3
I.2 – SENSORES QUÍMICOS FLUORESCENTES	4
I.2.1 – POLÍMEROS CONJUGADOS	4
I.2.1.1 – Síntese de polímeros conjugados de fenileno-etinileno	5
I.2.1.2 – Propriedades fotofísicas de polímeros conjugados de fenileno-etinileno	11
I.2.2 – POLÍMEROS CONJUGADOS QUIRAIS	14
I.2.2.1 – Polímeros conjugados integrando fontes quirais sintéticas	15
I.2.2.2 – Polímeros conjugados com fontes quirais de origem natural	16
I.2.3 – APLICAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS COMO SENSORES	17
I.2.3.1 – Sensores químicos utilizados na detecção de nitroaromáticos explosivos e nitroanilinas	19
I.2.3.2 – Sensores químicos conjugados contendo substituintes quirais	21
I.2.3.3 – Sensores enantiosselektivos baseados em polímeros conjugados contendo substituintes quirais	21
I.3 – SENSORES QUÍMICOS FLUORESCENTES E CALIXARENOS	23
I.3.1 – CALIXARENOS: BREVE ENQUADRAMENTO	23
I.3.2 – SENSORES BASEADOS EM CALIXARENOS	24
I.3.2.1 – Polímeros conjugados baseados em calix[4]arenos	24
I.3.2.2 – Polímeros conjugados quirais baseados calix[4]arenos	27
II – RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
II.1 – PREÂMBULO	31
II.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MONÓMEROS BASEADOS EM CALIXARENOS E GLUCOSE	32
II.2.1 – Síntese e Caracterização dos Diiodoarenos (3 e 4) e Respectivos Precursores	33
II.2.1.1 – 1,4-Bis-25-(oximetil)-26,27,28-tripropoxi- <i>p</i> -terc-butilcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (3)	33

II.2.1.2 – 1,4-Bis-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butil-fenoxi-metil)-2,5-diiodo-benzeno (4)	35
II.2.1.3 – 1,4-Diiodo-2,5-bis(bromometil)benzeno (8)	37
II.2.2 – Síntese e Caracterização de Dietinilarenos Contendo Unidades Quirais Derivadas de Glucose (13, 14, 16 e 17)	38
II.2.2.1 – 1,4-bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-diiodobenzeno (12)	38
II.2.2.2 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(trimetilsililetinil)benzeno (13) e 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-dietinilbenzeno (14)	40
II.2.2.3 – 1-Etinil-4-(trimetilsililetinil)benzeno (15)	42
II.2.2.4 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-(trimetilsililetinil)-benzeno)-benzeno (16) e 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-etinilbenzeno)-benzeno (17)	43
II.2.3 – Outras Unidades Monoméricas (18 e 19)	45
II.3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS BASEADOS EM CALIX[4]ARENOS CONTENDO UNIDADES QUIRAIS DE GLUCOSE	47
II.3.1 – Síntese e Caracterização de CALIX-PPE- β G (20) e CALIX-PPE-Ph- β G (21)	48
II.3.1.1 – Síntese de CALIX-PPE- β G (20) – aquecimento convencional	49
II.3.1.2 – Síntese de CALIX-PPE- β G – irradiação de microondas	52
II.3.1.3 – Síntese de CALIX-PPE-Ph- β G	54
II.3.2 – Tentativa de Síntese de TBP-PPE- β G	58
II.4 – PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E QUIRÓPTICAS DOS POLÍMEROS	60
II.4.1 – Propriedades Fotofísicas	60
II.4.1.1 – Absorção de estado fundamental e fluorescência de estado estacionário	60
II.4.1.2 – Fotoestabilidade	63
II.4.2 – Propriedades Quirópticas	64
II.5 – ESTUDOS DE POTENCIAIS APLICAÇÕES COMO SENSORES	70
II.5.1 – Avaliação Sensorial	71
II.5.1.1 – Aplicação sensorial em solução	73
II.5.1.2 – Aplicação sensorial no estado sólido	82
II.5.2 – Estudos de Enantiodiscriminação	83
II.6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
III – PARTE EXPERIMENTAL	87
III.1 – PREÂMBULO	89
III.2 – REAGENTES, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO GERAIS	90
III.3 – SÍNTESE DE MONOMEROS BASEADOS EM CALIXARENO E EM GLUCOSE	93

III.3.1 – 25,26,27,28-Tetrahidroxi- <i>p</i> - <i>terc</i> -butilcalix[4]areno (1).....	93
III.3.2 – 25,26,27-Tripropoxi-28-hidroxi- <i>p</i> - <i>terc</i> -butilcalix[4]areno (2).....	94
III.3.3 – 1,4-Bis-25-(oximetil)-26,27,28-tripropoxi- <i>p</i> - <i>terc</i> -butilcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (3).....	94
III.3.4 – 1,4-Bis-(<i>p</i> - <i>terc</i> -butil-fenoxi-metil)-2,5-diiodo-benzeno (4).....	95
III.3.5 – 1,4-Bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (5).....	96
III.3.6 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (6).....	96
III.3.7 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno (7).....	97
III.3.8 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(bromometil)benzeno (8).....	97
III.3.9 – 2,5-Diiodo-1,4-dimetoxibenzeno (9).....	98
III.3.10 – 2,5-Diiodo-1,4-hidroquinona (10).....	98
III.3.11 – 1,4-Bis-O-trimetilsilil-2,5-diiodo-hidroquinona (11).....	99
III.3.12 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-diiodobenzeno (12).....	99
III.3.13 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(trimetilsililetinil)-benzeno (13)....	100
III.3.14 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-dietinilbenzeno (14).....	100
III.3.15 – 1-Etinil-4-(trimetilsililetinil)benzeno (15).....	101
III.3.16 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-(trimetilsililetinil)-benzeno)-benzeno (16).....	102
III.3.17 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-etinil-benze-no)-benzeno (17) ⁷⁹	103
III.4 – SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS DE CALIX-PPE-βG, CALIX-PPE-Ph-βG E DO HOMÓLOGO TBP-PPE-βG.....	104
III.4.1 – CALIX-PPE- β G (20).....	104
III.4.2 – Procedimento Geral de Polimerização de CALIX-PPE- β G por Irradiação de Microondas	105
III.4.3 – CALIX-PPE-Ph- β G (21).....	105
III.4.4 – TBP-PPE- β G (22).....	107
IV – PERSPECTIVAS FUTURAS.....	109
V – BIBLIOGRAFIA.....	111

I – INTRODUÇÃO

I.1 – PREÂMBULO

O presente trabalho envolveu a síntese de polímeros conjugados fluorescentes quirais incorporando unidades macrocíclicas de calix[4]areno e unidades quirais de glucose, a sua caracterização estrutural e ainda a sua resposta como sensor na presença de nitroaromáticos e nitroanilinas.

Foram também estudadas as suas propriedades quirópticas, assim como o seu desempenho na enantiodiscriminação de aminas aromáticas.

Neste capítulo de introdução será feita uma revisão da literatura, sendo descritas as vias sintéticas mais utilizadas na obtenção deste tipo de materiais, assim como algumas das suas aplicações mais importantes.

Dada a natureza quiral dos materiais sintetizados, serão referidas as principais metodologias na sua obtenção, bem como as suas características e aplicações.

I.2 – SENSORES QUÍMICOS FLUORESCENTES

Os sensores fluorescentes são uma classe de compostos de elevada sensibilidade, de resposta rápida e fácil operação, sendo por isso muito úteis em diversas áreas, como a Química e a Biologia.¹ Estes sensores utilizam a fluorescência como método de transdução de sinal, baseando-se portanto em compostos fluorescentes, nomeadamente compostos conjugados poliméricos e não-poliméricos.^{1,2}

I.2.1 – POLÍMEROS CONJUGADOS

No final da década de 70, Heeger³, MacDiarmid⁴ e Shirakawa⁵ descobriram e desenvolveram polímeros condutores (Prémio Nobel de Química em 2000), ao expor poliacetileno a dopantes, contribuindo para o desenvolvimento de estudos nesta área.² O estudo e desenvolvimento de aplicações para estes materiais foi também impulsionado pela descoberta de que estes polímeros emitem fotões quando excitados por uma corrente eléctrica, ou seja, são electroluminescentes.^{6,7}

Os polímeros conjugados têm vindo a tornar-se muito populares nas mais diversas áreas científicas devido às suas propriedades electrónicas, fotofísicas e mecânicas. A presença do sistema conjugado, caracterizado por ligações π alternadas que permitem a deslocalização dos electrões, confere ao polímero propriedades ópticas e eléctricas, que podem ser manipuladas através da alteração da estrutura do polímero.^{2,8} Estas características associadas às propriedades mecânicas, que permitem a facilidade de processamento e a formação de filmes com elevada área e de grande flexibilidade,⁹ tornam estes materiais poliméricos mais vantajosos, comparativamente aos materiais inorgânicos, para aplicação em diversos dispositivos electrónicos, nomeadamente díodos emissores de luz (LEDs)⁷ e lasers¹⁰.

Além do interesse em aplicações na área da Electrónica, os polímeros conjugados são também importantes na área da Química e Biologia. Estes polímeros podem ser aplicados essencialmente como sensores condutimétricos, potenciométricos, colorimétricos e fluorescentes, consoante o método de transdução.¹¹ De todos estes, os sensores fluorescentes apresentam lugar de destaque dada a eficiência da técnica envolvida. A elevada sensibilidade alcançada na detecção de sinais de fluorescência associada à rapidez na resposta, torna a técnica de fluorescência um método prático e de baixo custo.¹²⁻¹⁴

Alguns dos polímeros conjugados que despertaram o interesse da comunidade científica para aplicações como sensores foram os politiofenos, poli(fenileno-vinilenos) e poli(fenileno-etinilenos) (PPEs) (Figura I. 1).¹¹

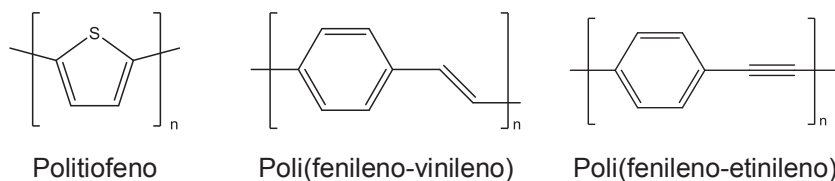


Figura I. 1 – Estrutura base de alguns polímeros conjugados.¹¹

Os PPEs começaram a atrair mais atenção em aplicações como sensores quando Swager¹⁵ desenvolveu detectores de explosivos baseados nestes polímeros.

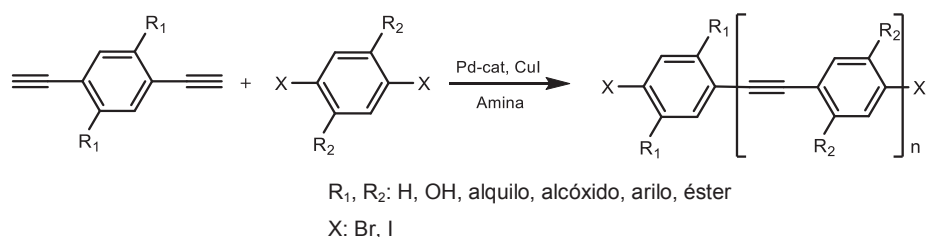
Face aos outros polímeros conjugados, os PPEs apresentam algumas vantagens na área de aplicação como sensores, nomeadamente a sua estabilidade e estrutura rígida (“vareta rígida”), que lhes confere elevado rendimento quântico de fluorescência.¹⁶ A variabilidade da estrutura e tamanho são outras vantagens destes polímeros conjugados que permitem o desenho de sensores para detecção de uma grande diversidade de analitos.¹⁷

I.2.1.1 – Síntese de polímeros conjugados de fenileno-etinileno

Seguidamente serão descritas as metodologias sintéticas mais usuais empregues na preparação de PPEs, designadamente o acoplamento cruzado de Sonogashira catalisado por paládio e a metátese de alcinos, catalisada por molibdénio/tungsténio. Também serão abordadas as vantagens e desvantagens dos diferentes métodos.

I.2.1.1.1 – Acoplamento cruzado de Sonogashira

O acoplamento cruzado de Sonogashira é o método de polimerização mais usual para a obtenção de PPEs. Este método consiste no acoplamento entre alcinos terminais com brometos e iodetos aromáticos, utilizando como catalisador um complexo de paládio e aminas como solventes.¹⁶ O acoplamento de Sonogashira envolve um ciclo catalítico com três fases: adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva. O Esquema I. 1 representa a reacção geral de acoplamento cruzado catalisada por Pd/Cu.



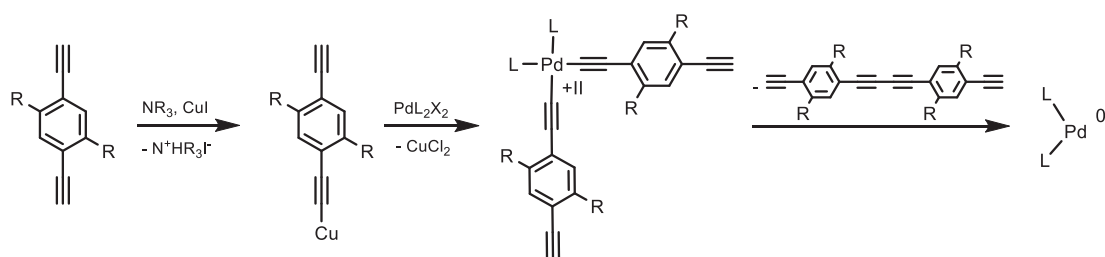
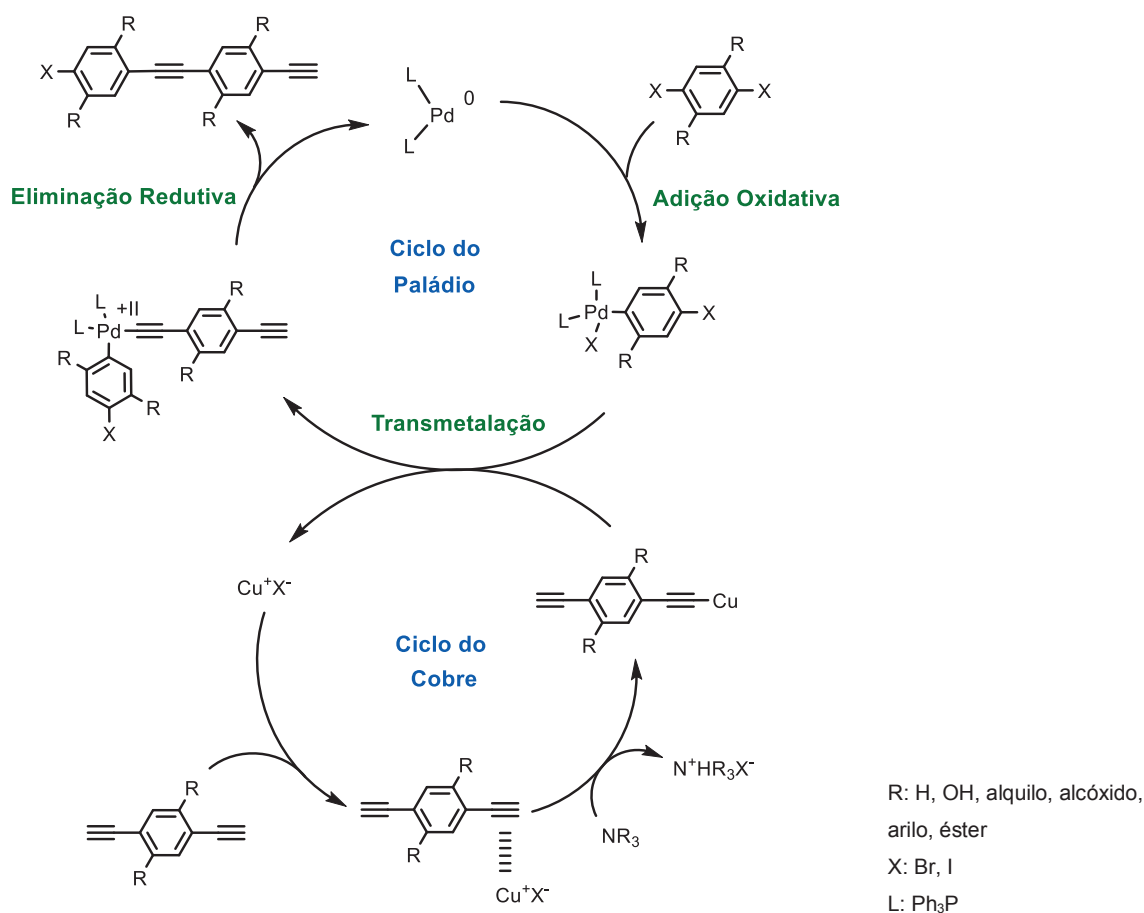
Esquema I. 1 – Síntese de PPEs pelo acoplamento cruzado de Sonogashira.^{8,16}

O di-haloareno utilizado no acoplamento cruzado de Sonogashira determina as condições reaccionais a aplicar para a polimerização. Os diiodoarenos são os mais utilizados porque exigem temperaturas de reacção entre 20 e 50° C, enquanto os dibromoarenos obrigam a temperaturas mais elevadas (ca. 80° C). Além disso, as condições mais suaves permitem minimizar defeitos na cadeia e entrecruzamentos, por isso é muitas vezes preferida a utilização de diiodoarenos.^{8,16}

Os complexos de paládio mais utilizados como catalisadores neste tipo de acoplamento são $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ e $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (ca. 5% molar), tendo este último a vantagem de não sofrer oxidação. Além do complexo de paládio é também utilizado neste processo CuI como cocatalisador, cuja função é activar o dietinilareno para a transmetalacção; contudo, a necessidade da sua utilização já foi várias vezes questionada.^{18–20} De modo a estabilizar a espécie activa de Pd , é por vezes adicionada trifetilfosfina (Ph_3P) ao meio reaccional, em particular quando se trabalha a temperaturas mais elevadas.¹⁶

Este acoplamento acontece na presença de uma amina secundária ou terciária (e.g. piperidina, trietilamina e base de Hünigs)^{8,16} responsável por captar HI ou HBr que se forma no processo de transmetalacção. Além da amina é adicionado outro solvente para garantir a solubilidade dos monómeros; tetra-hidrofurano (THF), tolueno, clorofórmio e diclorometano são os mais comuns.⁸

Para que a reacção de acoplamento possa ocorrer, é necessário que o catalisador se encontre na forma activa (PdL_2 , L: ligando (Ph_3P)). No caso do catalisador se encontrar na forma PdL_4 , a sua activação é feita pela dissociação de dois ligandos. No entanto, caso se encontre na forma L_2PdX_2 (X: Br, I), ou seja, na forma oxidada Pd (II), é necessária a sua activação (Esquema I. 2).

Activação do catalisador de Pd (II)**Ciclo catalítico**

Esquema I. 2 – Activação do catalisador e ciclo catalítico do acoplamento cruzado de Sonogashira.^{8,16,21}

A activação do catalisador inicia-se com a reacção do dietinilareno com o CuI, na presença da amina, originando o cuprato correspondente. O catalisador na forma L₂PdX₂ reage com o cuprato, por transmetalção, ocorrendo a formação de um intermediário tetraédrico dietinilado, seguido de eliminação redutiva, ou seja, eliminação de um diino e redução do Pd (II) a Pd (0), ocorrendo a espécie activa PdL₂, necessária para catalisar o acoplamento cruzado de Sonogashira.^{8,16}

Após a activação do catalisador, agora na forma PdL₂, torna-se possível a reacção de acoplamento. O ciclo catalítico do acoplamento cruzado de Sonogashira tem início com a adição oxidativa do di-haloareno à espécie PdL₂, formando um intermediário com Pd na forma oxidada (Pd (II)). Este intermediário sofre transmetalacão com o cuprato de dietinilareno, que se forma na reacção do CuI com o dietinilareno na presença da amina (ciclo do cobre). O intermediário *cis* formado sofre eliminaçãõ redutiva originando o produto de acoplamento e o catalisador é regenerado. O produto de acoplamento reinicia o ciclo permitindo o crescimento da cadeia polimérica.^{8,16,21}

A principal vantagem da utilizaçãõ da policondensaçãõ de Sonogashira é a possibilidade de sintetizar polímeros com cadeias laterais possuindo uma enorme diversidade de grupos funcionais.^{8,16} Contudo, os produtos apresentam um índice de polidispersividade (PDI) que varia entre 1.5 e 5.0 e um grau de polimerizaçãõ (GP) geralmente baixo.^{8,16}

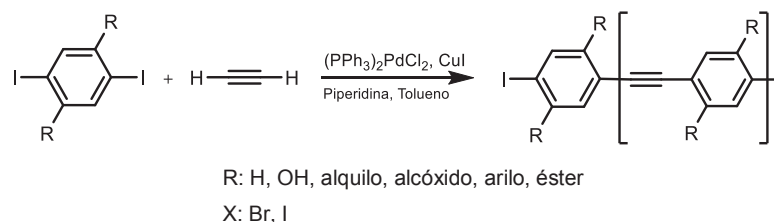
A utilizaçãõ desta via sintética apresenta outros problemas frequentes, como a presença de defeitos diino na estrutura do polímero e dificuldades na remoçãõ de paládio metálico.^{8,16} A formaçãõ de defeitos diino ocorre devido à entrada no ciclo catalítico desta espécie, que se forma durante o processo de activaçãõ do catalisador de Pd (II). A formaçãõ de diinos pode ser minimizada utilizando Pd (0) e uma rigorosa exclusãõ de ar do meio reacçional, contudo se existir oxigénio a formaçãõ de diino é inevitável.¹⁶

A presença de paládio metálico nos PPEs é um inconveniente comum responsável por inibir a electroluminescência e aumentar a condutividade do produto final. A utilizaçãõ de quantidades muito reduzidas de catalisador ajudam a minimizar esta situaçãõ. Contudo, se esta medida não se revelar suficiente para impedir os efeitos pejorativos do Pd metálico é usual utilizar-se tioureia para sequestrar as suas partículas.^{16,22}

O acoplamento cruzado de Sonogashira demonstra ser uma via muito eficaz para a preparaçãõ de PPEs. Existem no entanto alternativas igualmente relevantes que utilizam também catalisadores de paládio, designadamente a polimerizaçãõ com gás acetileno^{16,23} e o método de polimerizaçãõ que utiliza Ag₂O como activador.²⁴

a) Método de polimerizaçãõ com gás acetileno

A polimerizaçãõ com acetileno envolve a utilizaçãõ deste gás num sistema catalítico idêntico ao acoplamento de Sonogashira.¹⁶ Esta “variante” do acoplamento clássico foi inicialmente testada por Li²⁵ e mais tarde optimizada por Wilson²³ (Esquema I. 3).



Esquema I. 3 – Preparação de PPEs com acetileno.²³

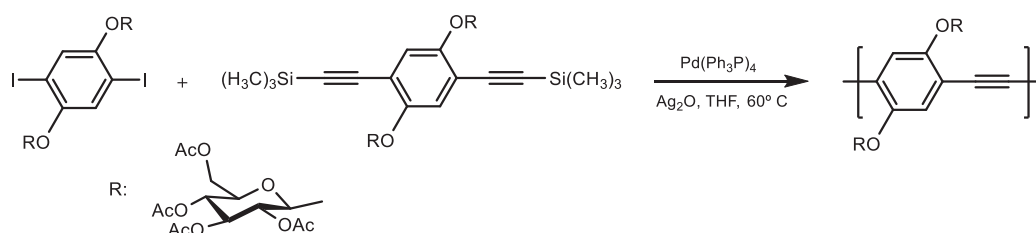
Dos estudos realizados, Wilson verificou que as condições que conduzem à síntese de PPEs sem defeitos, com massa molar e rendimento elevados utilizam $(Ph_3P)_2PdCl_2$ e CuI (0.1% molar) como sistema catalítico, uma mistura piperidina:tolueno (1:1) e com uma razão molar diiodoareno/acetileno de 1.0 a 1.1.²³ Os polímeros obtidos por esta via apresentam elevado GP (podendo alcançar valores superiores a 200) e PDI de 2.5 a 5.¹⁶

Este método revela-se uma alternativa rentável para a obtenção de PPEs com elevada massa molar devido ao baixo custo do acetileno e à reduzida quantidade de catalisador empregue. A utilização de apenas uma unidade monomérica, diiodoareno, que pode ser obtido em larga escala, abre portas para a síntese deste tipo de polímeros à escala industrial.²³

b) Método de polimerização com Ag_2O como activador

Embora o acoplamento cruzado de Sonogashira seja reconhecido como um método eficiente na preparação de polímeros conjugados de arileno-etinileno (PAEs), o mesmo apresenta as limitações anteriormente citadas, nomeadamente a presença quase inevitável de defeitos diino provenientes do processo de activação de catalisador de Pd (II). Surge assim como alternativa, a utilização directa de Pd (0) na presença de Ag_2O como cocatalisador.²⁴

Naso e colaboradores²⁶ recorreram a este sistema catalítico na obtenção de PPEs contendo unidades de glucose pentaacetato (Esquema I. 4). Esta via de preparação de PPEs surge como alternativa para obtenção de produto sem defeitos derivados do homoacoplamento oxidativo e com elevados rendimentos.^{24,26}



Esquema I. 4 – Polimerização catalisada por Pd (0) e Ag_2O como activador.²⁶

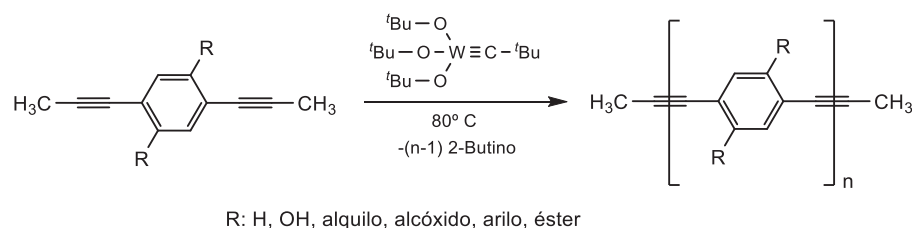
I.2.1.1.2 – Metátese de alcinos

Não menos importante, a metátese de alcinos descoberta por Mortreux em 1974 surgiu como uma alternativa para obtenção de PPEs, que consiste na permuta de substituintes de alcinos terminais. Esta reacção é também conhecida por *Acyclic Diyne Metathesis* (ADIMET).^{8,16}

Esta via de polimerização utiliza dietnilarenos como materiais de partida e dá origem a PPEs com propilenos como grupos terminais. As principais vantagens deste processo face ao acoplamento de Sonogashira é a obtenção de polímeros com elevadas massas molares e a ausência de defeitos na cadeia.^{8,16}

A metodologia de Mortreux utiliza $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 4-clorofenol e tolueno a 105°C ,^{8,16} mas foi posteriormente otimizada por Kloppenburg, Song e Bunz²⁷ substituindo o solvente por 1,2-diclorobenzeno e aplicando uma gama de temperaturas entre $130^\circ\text{-}150^\circ \text{C}$, que conduziu à síntese de PPEs com GP de ca. 100.

Como alternativa à metodologia de Mortreux surgiu a metodologia de Schrock²⁸ para a obtenção de PPEs por metátese de alcinos (Esquema I. 5).



Esquema I. 5 – Síntese de PPEs por metátese de alcinos pela metodologia de Schrock.²⁹

Esta metodologia surgiu quando Bunz, Weiss e Müllen²⁹ sintetizaram PPEs com GP de ca. 90, aplicando complexos de tungsténio desenvolvidos por Schrock ($(\text{tBuO})_3\text{W}\equiv\text{C-tBu}$), a 80°C , durante 12-16 h em condições anidras e atmosfera inerte (devido à natureza do catalisador).

A metodologia de Schrock tem a desvantagem de utilizar um catalisador não comercial e sensível ao ar e à água, o que exige uma rigorosa secagem e purificação de solventes, tornando pouco viável a sua frequente utilização. No entanto, este catalisador apresenta-se tolerante a heteroátomos contrariamente ao catalisador utilizado na metodologia de Mortreux, que tolera somente oxigénio, sendo por isso limitada a sua utilização à preparação de dialquil- e dialcóxi-PPEs. Contudo, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ apesar de exigir temperaturas mais elevadas, não exige o tratamento dos solventes.^{8,16}

I.2.1.2 – Propriedades fotofísicas de polímeros conjugados de fenileno-etinileno

As propriedades dos PPEs justificam o interesse crescente nestes materiais poliméricos em aplicações como sensores. A possibilidade de introduzir na cadeia polimérica uma enorme diversidade de substituintes permite o desenho de PPEs com diferentes propriedades e com possibilidade de aplicação como sensores nas mais variadas áreas.^{8,16,17,30}

Os PPEs apresentam-se como polímeros conjugados com uma estrutura rígida, derivada das ligações etinílicas, sendo por isso frequentemente designada como estrutura de “*vareta rígida*”.⁸ No entanto, diferentes estudos revelaram que PPEs com um comprimento de cadeia superior a 30 nm (ca. 20 unidades de repetição), apresentam uma estrutura “*wormlike*”, mais flexível, em vez de uma estrutura rígida.³¹ A extensa conjugação ao longo da cadeia do polímero pode conduzir a propriedades electrónicas e ópticas invulgares e trazer problemas como insolubilidade, agregação e mesmo gelificação.³¹

A absorção e emissão dos PPEs, assim como o rendimento quântico de fluorescência dependem da estrutura e do meio (solução ou filme).³⁰ Le Moigne³² verificou que a deslocalização é maior em PPEs com substituintes electrodoadores e que, por essa razão, o espectro de absorção mostra um desvio batocrómico para a transição π - π^* . Por exemplo, em solução, os alcóxi-PPEs reportados apresentam absorvância máxima a comprimentos de onda que variam de 410 a 450 nm, enquanto os alquil-PPEs absorvem a comprimentos de onda mais baixos (ca. 380 nm).⁸ Le Moigne³², Wrighton e Weder³³ observaram também desvios batocrómicos significativos, ao estudar as propriedades ópticas (absorção e emissão), provocados por interacções intermoleculares.

Estudos conduzidos por Wrighton³⁴, para verificar a influência de unidades de antraceno na cadeia principal de um polímero, revelaram que o aumento da conjugação provoca desvios batocrómicos no espectro de absorção em solução. Os desvios batocrómicos também se verificam em polímeros de maior massa molar, ou seja, com cadeias mais compridas, devido à maior extensão de conjugação.⁸

Os PPEs apresentam-se como polímeros muito fluorescentes, principalmente em solução; Le Moigne³² verificou fluorescência intensa destes polímeros conjugados mesmo em baixas concentrações. Wrighton³⁴ justifica este comportamento com o facto de se tratarem de polímeros rígidos, o que impede a perda de energia por processos não radiativos.

De forma a ilustrar a influência das cadeias laterais e da estrutura adoptada pelos polímeros nas suas propriedades fotofísicas, foi realizado um estudo por West³⁵ com alcóxi-PPEs (Figura I. 2).

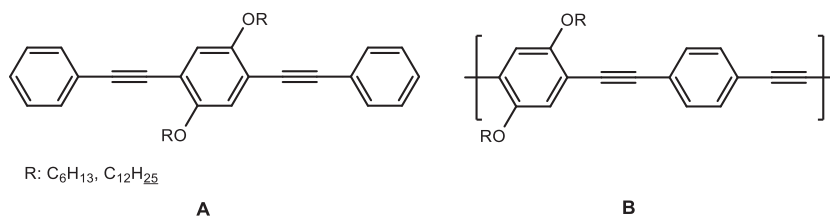


Figura I. 2 – Polímeros e oligómeros de alcóxi-PPEs estudados por West.³⁵

Os espectros de absorção das moléculas não-poliméricas (Figura I. 2 **A**) apresentam um desvio batocrômico significativo comparativamente ao espectro de 1,4-(difenetil)benzeno, revelando o efeito electrodoador dos grupos alcóxido. Relativamente aos espectros de absorção dos polímeros (Figura I. 2 **B**), verifica-se um desvio batocrômico considerável em relação aos materiais não-poliméricos.

Os espectros de absorção em solução para as moléculas não-poliméricas são semelhantes independentemente da cadeia lateral e o mesmo se verifica nos espectros dos polímeros, o que parece indicar que o comprimento da cadeia lateral não influencia grandemente o espectro de absorção dos compostos.

No estado sólido, os espectros de absorção dos materiais poliméricos e não-poliméricos revelam desvios batocrômicos comparativamente aos espectros em solução, evidenciando interacções intermoleculares fortes.³⁵

As estruturas no estado sólido, propostas por West³⁵, para o composto não-polimérico de cadeia lateral mais longa (R: C₁₂H₂₅, Figura I. 3 **B**) e para os polímeros (R: C₆H₁₃, C₁₂H₂₅, Figura I. 3 **A** e **C**) mostraram ser estruturas organizadas, caracterizadas pela inserção das cadeias laterais de uma molécula nas cadeias laterais das moléculas vizinhas. Contudo, para o composto não-polimérico com cadeias laterais mais curtas (R: C₆H₁₃), a estrutura no estado sólido é menos organizada. Este resultado parece indicar que compostos com cadeias principais e/ou laterais longas apresentam estruturas mais organizadas.³⁵

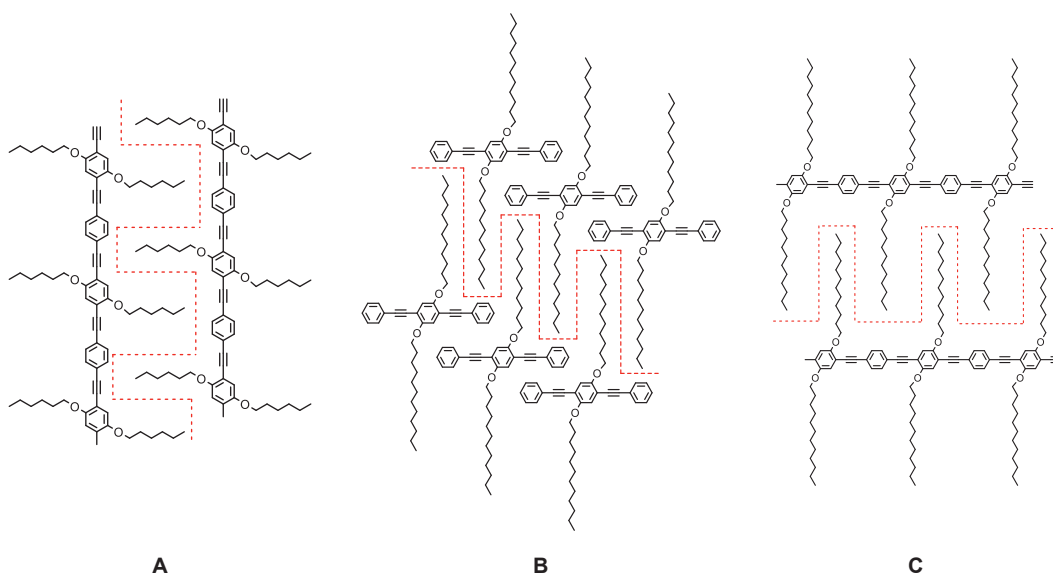


Figura I. 3 – Estrutura organizada de alguns materiais poliméricos e não-poliméricos do tipo fenileno-etinileno estudados por West.³⁵

O espectro de emissão em solução para as espécies não-poliméricas apresenta um máximo de emissão a comprimentos de onda inferiores comparativamente aos observados no espectro de emissão das espécies poliméricas, evidenciando a influência da conjugação nos comprimentos de onda de emissão em solução. Mais uma vez, não é perceptível a influência da cadeia lateral nos espectros em solução. Contudo, no espectro de emissão no estado sólido as cadeias laterais têm relevância: quanto mais organizada for a estrutura no estado sólido (associada a comprimentos de cadeia principal e/ou lateral maiores), menor a possibilidade de ocorrência de espécies exciméricas. As interações que se estabelecem no estado sólido conduzem a desvios batocrômicos no espectro de emissão, no entanto, no caso de moléculas com estrutura muito organizada, a maior proximidade entre as cadeias pode conduzir à formação de excímeros.³⁵

I.2.2 – POLÍMEROS CONJUGADOS QUIRAIS

A estrutura e comprimento dos substituintes das cadeias laterais dos polímeros afectam as suas propriedades, nomeadamente a solubilidade, estrutura no estado sólido e propriedades eléctricas e ópticas.³⁶ O empacotamento das cadeias de polímero, que depende das cadeias laterais que o constituem, ocorre devido a interacções intercadeia que se estabelecem, provocando alterações nas propriedades do material polimérico.³⁷ Se as interacções intermoleculares que se estabelecem forem fortes podem conduzir à deslocalização do estado excitado e à formação de estados não radiativos de baixa energia (formação de excímeros e agregados).³⁷

A formação de agregados é muito comum nos polímeros conjugados devido às interacções intercadeias.³⁸ A agregação influencia as propriedades ópticas dos polímeros e é considerada muitas vezes indesejável, contudo pode ser detectada por absorção e fluorescência. Adicionalmente, a utilização de dicroísmo circular revela-se uma técnica poderosa no estudo da natureza do estado excitado em polímeros quirais.^{37,38}

A quiralidade presente nos polímeros pode ter origem na cadeia principal inerentemente quiral ou em cadeias laterais quirais.³⁹ É conhecido que polímeros conjugados com cadeias laterais quirais exibem actividade óptica associada à transição π - π^* .³⁶⁻⁴¹ A actividade óptica é interpretada como um fenómeno resultante da agregação quiral de macromoléculas quando se encontram em “maus solventes”, em misturas “solvente:não-solvente” ou no estado sólido. Contudo, esta actividade não se verifica quando o polímero se encontra dissolvido num bom solvente, uma vez que as moléculas se encontram isoladas.^{36,40}

Os agregados, responsáveis pela actividade óptica observada,⁴¹ resultam de interacções intercadeia e/ou intracadeia. As interacções intracadeia têm como consequência a adopção de uma conformação em hélice pela cadeia principal, induzida pelas cadeias laterais quirais, enquanto as interacções intercadeia se devem a fenómenos como mobilidade de excitação por mais do que uma cadeia.^{36,37,39,42}

Os polímeros conjugados quirais possuem propriedades quirópticas interessantes e podem até demonstrar reconhecimento quiral e por isso serem empregues na concepção de sensores enantioselectivos.^{39,43} Por outro lado, a síntese de polímeros conjugados contendo substituintes quirais surge também como uma metodologia para dificultar as interacções intermoleculares, uma vez que a presença destas unidades provoca a torção da cadeia principal do polímero dificultando o alinhamento perfeito entre as cadeias.⁴³

I.2.2.1 – Polímeros conjugados integrando fontes quirais sintéticas

Nos primeiros polímeros conjugados opticamente activos sintetizados, a quiralidade do composto advém das suas cadeias laterais quirais sintéticas. O estudo da actividade óptica destes materiais foi conduzido por vários investigadores para várias classes de polímeros conjugados.^{36-39,41,42,44}

Scherf^{36,38,41} estudou diferentes classes de polímeros conjugados contendo fontes quirais de origem sintética, nomeadamente polifenilenos e poli(fenileno-etinilenos), verificando a influência da agregação na indução de quiralidade (**A**, **B** e **C**, Figura I. 4). Nenhum dos polímeros estudados apresenta efeito de Cotton (ou não apresenta efeito de Cotton significativo) em “bons solventes” (CHCl_3), contudo, quando um “não-solvente” é adicionado (MeOH), surgem efeitos de Cotton intensos associados à transição $\pi-\pi^*$, que aumentam com a quantidade de não-solvente. A actividade óptica registada é acompanhada, em alguns casos, pela diminuição da absorvância do composto.

Verificou-se igualmente o aparecimento de actividade óptica no estado sólido ou quando utilizados “maus solventes”, revelando portanto que a actividade quiróptica observada nos polímeros se deve à progressiva agregação, motivada por interacções intercadeia.^{36,38,41}

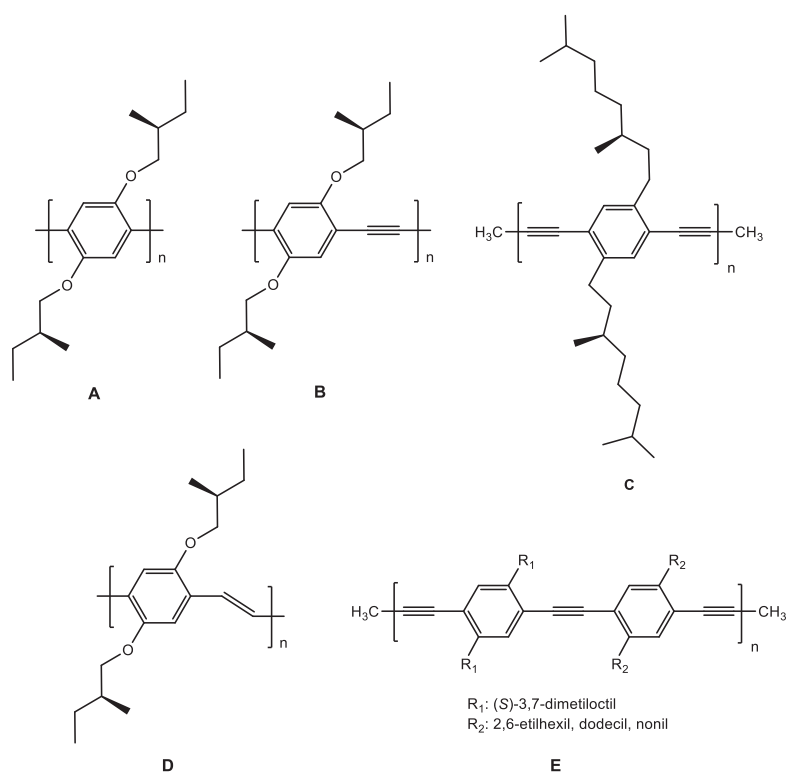


Figura I. 4 – Polímeros conjugados contendo fontes quirais de origem sintética.^{36-38,41,42,44}

A actividade óptica de poli(fenileno-vinilenos) (Figura I. 4 **D**) em solução foi estudada por Meijer,³⁷ verificando novamente a ausência de actividade quiróptica em “bons solventes” e aparecimento de sinais de CD, associados à banda correspondente à transição $\pi-\pi^*$, após a adição de um “não-solvente”. A justificação para a actividade quiróptica observada prende-se mais uma vez com a agregação crescente devido a interacções intercadeia.

Foi adiantado por Neher^{42,44} que a indução de quiralidade poderá ter origem num efeito conformacional que se reflecte na adopção de uma conformação em hélice por parte do polímero. Elevados valores de factor de anisotropia (g) foram obtidos para o PPE **E** da Figura I. 4 quando avaliadas as suas propriedades quirópticas no estado sólido. O efeito observado levou a concluir que a torção helicoidal é induzida pelas cadeias laterais quirais. No entanto, os resultados obtidos não deixaram claro se o motivo para a actividade quiróptica tem origem num efeito conformacional de uma única cadeia quando ocorre o empacotamento ou se as interacções intercadeia também têm influência no fenómeno.⁴²

I.2.2.2 – Polímeros conjugados com fontes quirais de origem natural

A introdução de unidades quirais nas cadeias laterais poliméricas conjugadas influencia significativamente a organização no estado sólido, potenciando a sua aplicação como sensores enantiosselectivos.⁴⁵ Em particular, a introdução de unidades quirais de origem natural, nomeadamente, monossacarídeos e aminoácidos, permitem interacções específicas e selectivas com biomoléculas.^{11,26,45}

Naso^{26,46,47} e Bari⁴⁵ desenvolveram polímeros conjugados, nomeadamente PPEs, contendo unidades quirais de glucose e fenilalanina com o intuito de estudarem as suas propriedades quirópticas. O grande interesse na integração de elementos naturais prende-se com a selectividade que estes apresentam para analitos específicos permitindo a sua aplicação no reconhecimento molecular.¹¹ Refiram-se como exemplo, polímeros contendo monossacarídeos nas cadeias laterais utilizados como ligandos glicosídeos para proteínas e péptidos.²⁶ A extinção de fluorescência do polímero, decorrente da interacção deste com a proteína, potencia o desenvolvimento de sensores fluorescentes para interacções com estas biomoléculas.²⁶

Na figura seguinte são apresentados alguns dos polímeros sintetizados por esses investigadores^{26,45} contendo unidades de glucose pentaacetato.

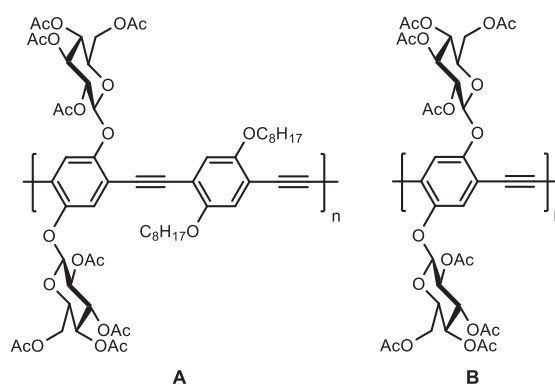


Figura I. 5 – Polímeros PPEs com unidades quirais de glucose.^{26,45}

Tal como os polímeros com fontes quirais sintéticas, os polímeros com fontes quirais de origem natural também não apresentam actividade óptica relevante em CHCl_3 (bom solvente), que somente é revelada em misturas de CHCl_3 :MeOH. As propriedades quirópticas em solução dos polímeros da Figura I. 5 mostraram comportamentos distintos em misturas “solvente: não-solvente” (CHCl_3 :MeOH; MeOH 90%). O copolímero **A** apresenta uma segunda banda com desvio batocrómico, que indicia a planarização da cadeia conjugada forçada pela agregação, provocando simultaneamente a extinção da fluorescência. O espectro de CD mostra o surgimento de uma banda com efeito de Cotton negativo, com origem na ocorrência de agregados.⁴⁵ No homopolímero **B**, o fenómeno de agregação é menos evidente devido às unidades de glucose que introduzem rigidez estrutural e previnem a agregação, observando-se no entanto actividade óptica e diminuição da absorção e intensidade de fluorescência.⁴⁵

Os espectros de CD dos agregados de PPEs quirais são interpretados como resultantes de interacções intracadeia, planarização e progressão vibracional, e intercadeia, como a mobilidade de excitação por mais do que uma cadeia como já referido anteriormente.⁴⁵

I.2.3 – APLICAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS COMO SENSORES

Os polímeros conjugados, em particular os poli(fenileno-etinilenos), possuem propriedades ópticas que os tornam candidatos aptos para aplicações sensoriais. Ao longo das últimas décadas, têm sido realizados estudos de aplicação de polímeros conjugados na área sensorial. A elevada fluorescência dos PPEs torna-os muito úteis como sensores fluorescentes, especialmente se possuírem receptores moleculares nas cadeias laterais, nomeadamente ciclofanos e calixarenos, que proporcionam locais de interacção com o analito.⁸

Swager foi o primeiro a estudar a aplicação PPEs como sensores químicos fluorescentes, utilizando-os na detecção de pesticidas⁴⁸ e explosivos^{15,49}. Demonstrou ainda a influência que os receptores moleculares e as cadeias poliméricas podem ter na sensibilidade de um sensor.⁵⁰ A Figura I. 6 representa o herbicida *paraquat* e os compostos estudados para a sua detecção.

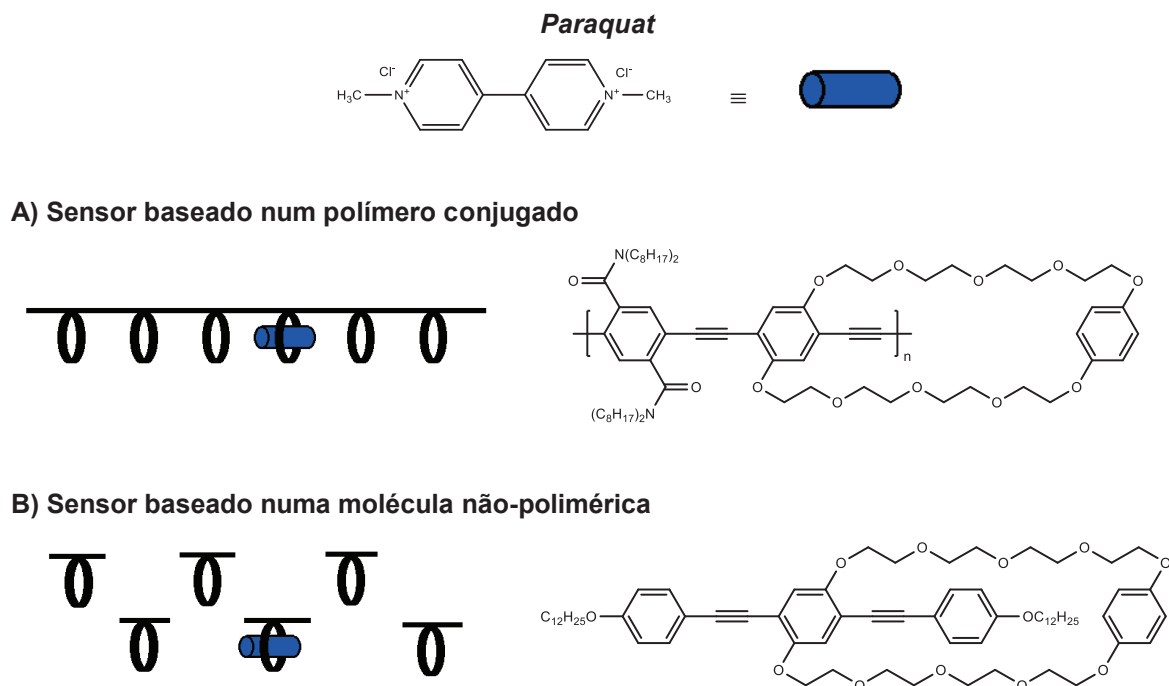


Figura I. 6 – Extinção de fluorescência de um polímero conjugado (A) e de uma molécula não-polimérica (B) por *paraquat*.^{17,48}

Swager⁴⁸ verificou extinção da fluorescência ao adicionar *paraquat* a uma solução do PPE com unidades de ciclofano (Figura I. 6 A), demonstrando elevada sensibilidade quando comparado com um material não-polimérico (Figura I. 6 B).⁴⁸

Com estes estudos verificaram-se duas formas de aumentar a sensibilidade do sensor: a utilização conjunta de receptores e cadeias poliméricas. A utilização de unidades de ciclofano promove a interacção do sensor com o analito e a utilização de polímeros conjugados reflecte-se numa maior sensibilidade, devido ao efeito de fio molecular, relacionado com a conjugação e migração de energia ao longo da cadeia.

Se uma única molécula de analito interagir com um receptor de uma cadeia polimérica, isso é suficiente para que ocorra a extinção da fluorescência de todos os fluoróforos dessa cadeia (Figura I. 6 A). No entanto, se em vez de polímeros forem utilizadas moléculas não-poliméricas, uma única molécula de analito extingue a fluorescência de um único fluoróforo, o que significa que seria necessário uma quantidade de analito superior para surtir um efeito semelhante ao caso precedente (Figura I. 6 B).^{8,48}

I.2.3.1 – Sensores químicos utilizados na detecção de nitroaromáticos explosivos e nitroanilinas

Actualmente a detecção de explosivos é uma área de grande relevância em vários âmbitos, nomeadamente na manutenção da segurança civil, operações militares, investigação forense e protecção ambiental, exigindo técnicas rápidas e sensíveis para a detecção de compostos explosivos.⁵¹⁻⁵⁵

Devido a estes problemas ambientais e de segurança, a detecção de explosivos foi e continua a ser uma das áreas exploradas por investigadores dedicados ao estudo e desenvolvimento de sensores químicos.^{15,49,51-57} O interesse no desenvolvimento de métodos sensoriais prende-se também com a possibilidade de conceber dispositivos económicos com elevada eficiência, portabilidade e de fácil aplicação face aos métodos actualmente utilizados.^{51,55} Existem diversas técnicas muito selectivas para a detecção de NACs, nomeadamente a espectroscopia de Raman de superfície enriquecida, difracção de raio-X de energia dispersiva e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. No entanto, são técnicas muito dispendiosas e com inconvenientes relacionados com a portabilidade, que dificultam as análises no terreno. Os detectores de metais e as equipas caninas são também alternativas na detecção de explosivos, contudo podem ser limitadas, uma vez que os detectores não conseguem identificar os modernos invólucros plásticos das minas terrestres e as equipas caninas, além do investimento elevado, cansam-se rapidamente.⁵⁴

Os sensores químicos fluorescentes surgiram assim como uma alternativa viável dada a sua elevada sensibilidade e resposta rápida, associada à portabilidade e menor custo na detecção de explosivos.⁵⁴ Para que seja possível a utilização dos sensores fluorescentes é necessário que estes apresentem elevada fluorescência no estado sólido e que interajam eficientemente com o analito.

Os nitroaromáticos explosivos como o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), o 2,4-dinitrotolueno (DNT), o ácido pícrico (PA) e o tetril estão frequentemente presentes nas misturas que constituem os explosivos. Além dos nitroaromáticos, também estão presentes outros compostos explosivos como o DMNB, o RDX e o PETN.^{51,53}

A elevada utilização de nitroaromáticos em explosivos, assim como a volatilidade e a possibilidade de interacção com os sistemas conjugados, torna esta classe de compostos o foco na detecção de explosivos por sensores conjugados fluorescentes.^{51,53}

O TNT e o DNT são frequentemente utilizados em minas terrestres, por esse motivo os sensores químicos são frequentemente desenvolvidos para detectar estes compostos.⁵³ Swager^{15,49} e seus colaboradores realizaram trabalhos conducentes à detecção destes

compostos explosivos utilizando polímeros conjugados do tipo fenileno-etinileno no estado sólido. Os materiais sintetizados mostraram ser estruturalmente estáveis e altamente fluorescentes quando aplicados em filmes finos possuindo na sua estrutura unidades tridimensionais e rígidas de pentipeceno (Figura I. 7), que previnem o empilhamento π - π e a formação de excímeros. Estes polímeros revelaram-se sensores sensíveis e eficientes na detecção de DNT e TNT^{15,49} sendo utilizados em operações militares.⁵⁶

Na Secção I.3.2, serão abordados mais exemplos de aplicação na detecção de NACs com PPEs baseados em calixarenos.

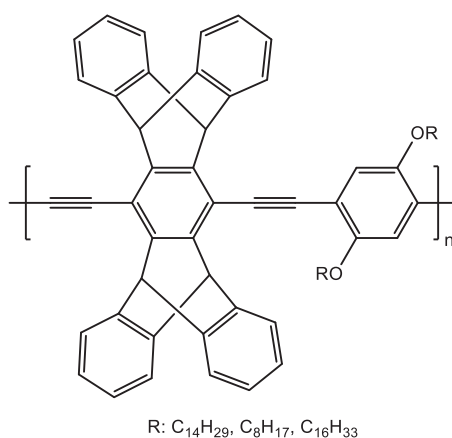


Figura I. 7 – Polímeros sintetizados por Swager na detecção de explosivos.^{15,49}

Assim como os nitroaromáticos explosivos, existem outros compostos que podem ser objecto de detecção de sensores químicos, devido a problemas ambientais que lhes estão associados. As nitroanilinas são utilizadas na indústria como intermediários na produção de fármacos, pesticidas e corantes, sendo uma preocupação a nível ambiental.⁵⁸ Estes compostos são poluentes ambientais extremamente tóxicos e pouco biodegradáveis, pondo em risco a saúde humana e das espécies aquáticas. Estes problemas tornam a sua detecção e monitorização em efluentes de extrema importância.^{58,59}

Os métodos de detecção de nitroanilinas frequentemente utilizados são a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta eficiência, no entanto são demasiado dispendiosos e de difícil manuseamento. Os sensores colorimétricos surgiram por isso como uma alternativa viável para fácil detecção destes compostos, contudo outros métodos viáveis também têm sido estudados para esta aplicação, nomeadamente sensores fluorescentes baseados em compostos conjugados.^{58,59}

I.2.3.2– Sensores químicos conjugados contendo substituintes quirais

A aplicação de PPEs contendo substituintes quirais, nomeadamente fontes quirais de origem natural, como sensores também tem sido investigada. A natureza quiral das cadeias laterais permite obter materiais poliméricos com propriedades e aplicações interessantes.

Kim, Ergondan, Bunz⁶⁰ prepararam vários PPEs com açúcares na cadeia lateral (Figura I. 8) e analisaram a extinção de fluorescência na presença de sais de mercúrio e chumbo, verificando elevada sensibilidade para estes analitos.

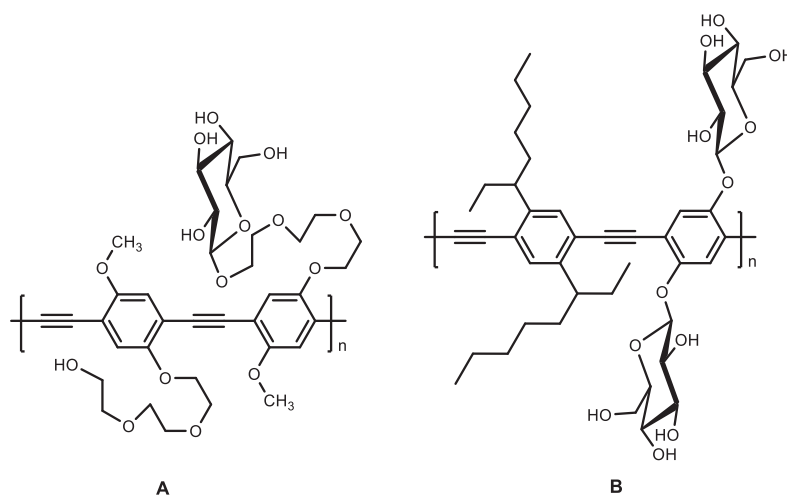


Figura I. 8 – PPEs quirais contendo unidades de glucose.⁶⁰

Comparativamente a moléculas conjugadas não-poliméricas, utilizadas neste estudo como compostos modelo, os PPEs representados demonstraram maior sensibilidade, o que segundo os autores não se deve somente à amplificação de sinal pela cadeia polimérica, mas também terá origem na possibilidade de interação do analito nas várias unidades de glucose.⁶⁰

Outros exemplos são descritos na literatura referentes à utilização de PPEs incorporando unidades de açúcares na cadeia lateral como eficientes sensores biológicos de proteínas.¹⁶

I.2.3.3 – Sensores enantiosseleativos baseados em polímeros conjugados contendo substituintes quirais

A obtenção de compostos enantiomericamente puros é uma preocupação permanente em muitas áreas da Química e Biologia, em particular na indústria farmacêutica.⁶¹ Nesse sentido, é de extrema importância o desenvolvimento de metodologias expeditas para avaliar e quantificar a pureza enantiomérica de um produto.

Hirose e Tobe⁶¹ sintetizaram um polímero quiral (Figura I. 9 **A**) e composto-modelo (Figura I. 9 **B**) baseados em fenileno-etinileno incorporando unidades quirais de éteres-coroa. A elevada afinidade reconhecida dos éteres-coroa na enantiodiscriminação de aminas quirais primárias e secundárias, motivou os investigadores na sua utilização.⁶¹ Na Figura I. 9 são apresentados os polímeros sintetizados.

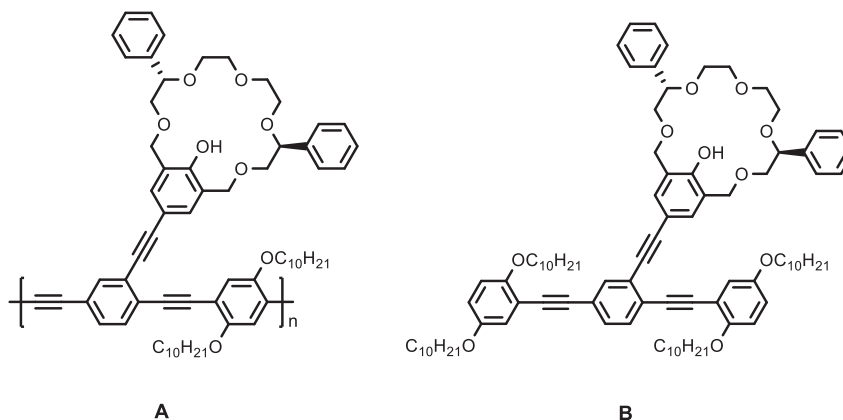


Figura I. 9 – PPEs quirais utilizados na discriminação quiral.⁶¹

Na presença de 2-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol e valinol verificou-se a ocorrência de complexação (determinada por UV-Vis e RMN ¹H) acompanhada de diminuição de fluorescência.⁶¹ O polímero (Figura I. 9 **A**) demonstrou uma maior selectividade e sensibilidade comparativamente ao composto modelo não-polimérico (Figura I. 9 **B**) para todas as aminas testadas.⁶¹

I.3 – SENSORES QUÍMICOS FLUORESCENTES E CALIXARENOS

O desenvolvimento dos sensores conjugados está inteiramente ligado ao desenho de novas estruturas poliméricas.⁶² A introdução de macrocíclicos com capacidade de inclusão de moléculas e/ou iões na cadeia polimérica de polímeros conjugados surgiu portanto como uma forma de desenvolvimento de sensores com capacidade de reconhecimento molecular.⁶² Os calixarenos são um exemplo de compostos macrocíclicos utilizados para este objectivo, por essa razão estes receptores moleculares têm sido empregues para melhorar a sensibilidade dos sensores conjugados, permitindo maior interacção entre o polímero e o analito.^{43,56,57,62}

I.3.1 – CALIXARENOS: BREVE ENQUADRAMENTO

No final século XIX, nos laboratórios de Adolf von Baeyer foram dados os primeiros passos para a descoberta dos calixarenos no estudo da química fenol-formaldeído. No entanto, só em 1940, Alois Zinke, ao explorar reacções de diferentes *p*-alquilfenóis com formaldeído na presença de hidróxido de sódio, concluiu que todos os produtos isolados possuíam estruturas cíclicas tetraméricas.^{63–66}

Os calixarenos são uma classe de compostos macrocíclicos, também designados de ciclo-oligómeros, constituídos por anéis fenólicos ligados entre si por pontes metilénicas, obtidos através da condensação de fenol-formaldeído em meio básico.^{64–66} A designação de calixareno foi atribuída por Gutsche na década de 70, devido à configuração adoptada por estes macrociclos se assemelhar a um vaso grego designado “*calix crater*”.⁶³

A figura seguinte representa a estrutura dos calixarenos com *n* anéis (calix[*n*]arenos) assim como a estrutura dos calix[4]arenos na sua conformação cone.

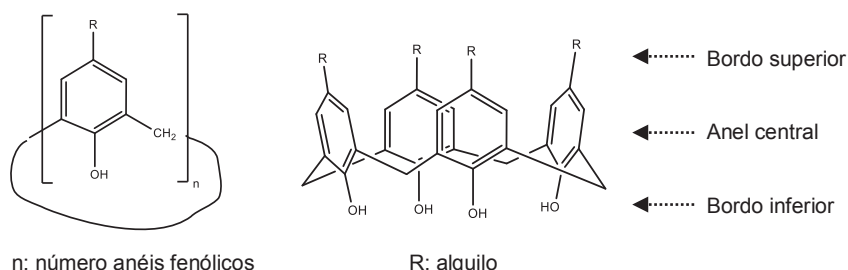


Figura I. 10 – Estruturas de calix[*n*]areno e calix[4]areno.^{63,66}

Os calixarenos podem apresentar 4 a 8 anéis fenólicos, verificando-se que quanto maior o número de anéis, mais flexível se torna a estrutura e, conseqüentemente, maior o número de conformações que podem adoptar. No caso do calix[4]areno, além da conformação cone,

a mais estável termodinamicamente devido às pontes de hidrogénio que se estabelecem entre os quatro grupos hidróxilo, existem outras três conformações possíveis (cone parcial, 1,2-alternada e 1,3-alternada).⁶⁴

A necessidade de desenvolver calixarenos com propriedades específicas para uma determinada aplicação implica a introdução na estrutura de grupos funcionais apropriados.⁶⁴ A facilidade de funcionalização selectiva no bordo superior e inferior dos calixarenos, tem possibilitado a introdução de diferentes grupos que conferem propriedades específicas ao macrociclo.⁶⁵ As modificações mais usuais no bordo superior, na posição *para*, são as substituições electrofílicas, designadamente halogenação, nitração, sulfonação, acilação e alquilação. Relativamente ao bordo inferior é usual realizar eterificações e esterificações, que podem provocar alterações na conformação do calix[4]areno graças às ligações intermoleculares que se estabelecem entre os substituintes, modificando assim a forma e as propriedades de complexação.^{64,65,67}

A estrutura e configuração dos calixarenos permite-lhes a possibilidade de inclusão de várias moléculas e iões, nomeadamente compostos aromáticos (tolueno, benzeno, anisol, piridina), água e catiões metálicos.⁶⁶ Esta propriedade é certamente a mais importante dos calixarenos, permitindo a aplicação destes macrociclos na formação de complexos, como catalisadores e também como sensores.⁶⁴⁻⁶⁶

I.3.2 – SENSORES BASEADOS EM CALIXARENOS

Na literatura estão reportados vários estudos no âmbito da incorporação de macrociclos em polímeros conjugados, com o intuito de conceber sensores mais sensíveis e tornar a sua área de aplicação mais abrangente.¹¹ Neste contexto, serão apresentados alguns estudos relevantes sobre a incorporação de unidades de calix[4]arenos em polímeros conjugados e em particular em PPEs.

I.3.2.1 – Polímeros conjugados baseados em calix[4]arenos

Uma estratégia para aumentar a sensibilidade dos sensores conjugados fluorescentes consiste na utilização de polímeros conjugados em vez de moléculas não-poliméricas, devido ao aumento de transdução de sinal.⁶⁸ No entanto, existem outras alternativas para aumentar a sensibilidade de um sensor, nomeadamente a incorporação de receptores moleculares na cadeia polimérica, proporcionando locais adicionais de interacção sensor-analito.⁶²

Os calix[4]arenos são receptores moleculares com capacidade de reconhecimento molecular, pelo que a sua incorporação em polímeros conjugados pode contribuir para melhorar a sensibilidade dos sensores.^{43,62} Contudo, a incorporação de calix[4]arenos na cadeia polimérica não se restringe somente ao aumento da sensibilidade do sensor. A arquitectura destes macrociclos contribui para a minimização das interações intercadeias, muitas vezes responsáveis pela formação de excímeros e/ou agregados, que provocam a diminuição da fluorescência.^{43,56} Por outro lado, a presença destes permite aumentar a porosidade no estado sólido, facilitando a difusão do analito.⁵⁶

Swager^{69,70} desenvolveu alguns polímeros do tipo politiofeno incorporando estes macrociclos na cadeia polimérica. Os polímeros obtidos demonstraram eficácia no reconhecimento selectivo de iões Na⁺. Swager⁶² também desenvolveu um PPE baseado em calix[4]areno (Figura I. 11) e estudou a sua aplicação na detecção do catião *N*-metil-quinolínio.

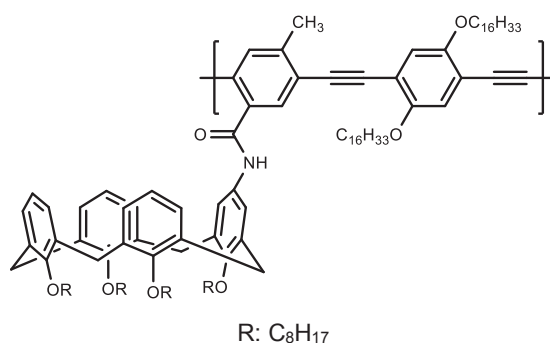


Figura I. 11 – PPE baseado em calix[4]areno.⁶²

Estes estudos demonstraram que este PPE baseado em calix[4]areno é mais sensível do que o homólogo desprovido de receptores, uma vez que a presença destes macrociclos reforça a interacção entre o ião *N*-metil-quinolínio e o polímero, devido à interacção entre o catião e as ligações π do calixareno.⁶²

A incorporação de calix[4]arenos em polímeros do tipo fenileno-etinileno foi também reportada por Prata e colaboradores.^{43,56,57,71–74} Na Figura I. 12 apresentam-se alguns exemplos desses polímeros.

Os elevados rendimentos quânticos conhecidos em polímeros do tipo PPEs,¹¹ aliados às propriedades dos calixarenos como receptores moleculares^{64–66}, além das vantagens na redução de interações intercadeia e aumento de porosidade, impulsionou a síntese de polímeros conjugados de elevada sensibilidade na detecção de diferentes analitos.^{43,56,57,72–74}

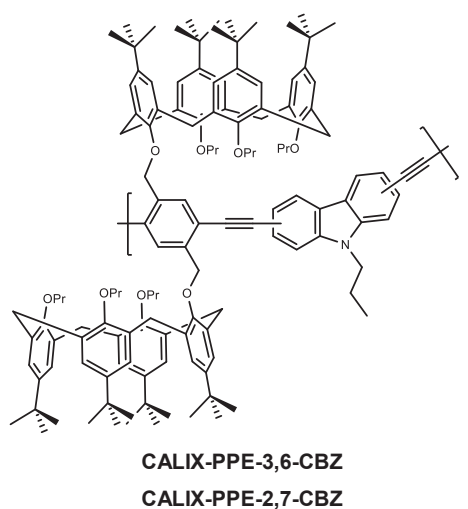
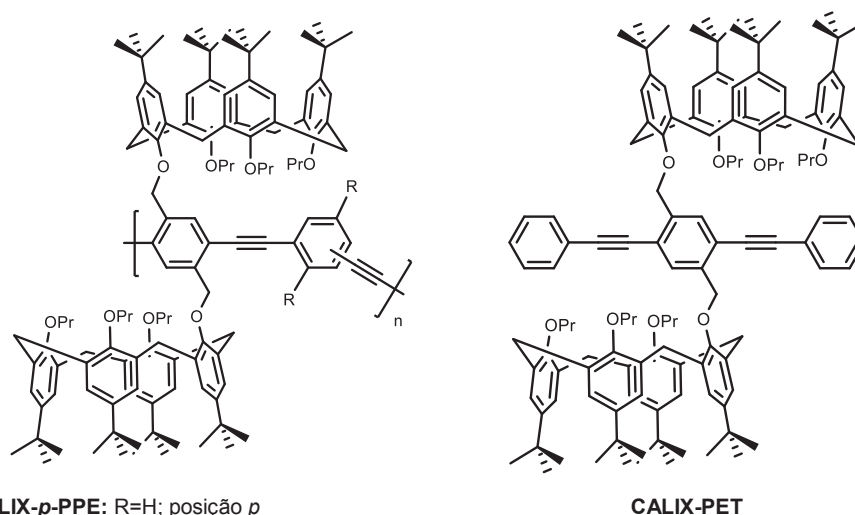


Figura I. 12 – Polímeros e trímero de PPEs incorporando calix[4]arenos.^{56,57,75}

Para todos os PPEs representados foram estudadas as suas propriedades fotofísicas e realizados estudos de avaliação sensorial na detecção de explosivos, utilizando NACs como analitos. Em alguns casos foram igualmente sintetizados compostos homólogos desprovidos de unidades de calixareno e estudado o seu comportamento sensorial, permitindo demonstrar o importante papel dos calixarenos.

Relativamente à molécula não-polimérica, **CALIX-PET**, verifica-se que esta apresenta um rendimento quântico de fluorescência inferior ao do homólogo sem receptores, o que indica que provavelmente a mobilidade conformacional dos calixarenos favorece vias não-radiativas.⁵⁷

O polímero **CALIX-*p*-PPE** apresenta um desvio batocrômico no espectro de emissão de apenas 4 nm quando passa de solução para o estado sólido. No entanto, o homólogo desprovido do macrociclo apresenta um desvio de 93 nm e uma diminuição da emissão, o que sugere a formação de excímeros resultantes de interações intercadeia, nomeadamente o empilhamento π - π das cadeias poliméricas. Este comportamento demonstra a influência das unidades de calixareno nas interações intermoleculares e, conseqüentemente, nas propriedades fotofísicas dos compostos.⁵⁶

O **CALIX-*p*-PPE** revelou-se um sensor extremamente eficiente na detecção de NACs em solução, apresentando no entanto maior sensibilidade para detecção de TNT.⁷⁶ Contudo, o polímero sem unidades de calixareno apresentou menor sensibilidade face aos compostos estudados.

No estado sólido, o **CALIX-*p*-PPE** apresenta uma eficiência de extinção de 54% em apenas 10 s de exposição a TNT, enquanto o seu homólogo desprovido de calixarenos apresenta apenas 14% para o mesmo período de tempo, ficando comprovada a importância dos receptores moleculares no processo de detecção.⁵⁶

A avaliação das capacidades sensoriais observadas nos materiais descritos na detecção de NACs e nitroanilinas (NAs), em solução e no estado sólido, comprovou o elevado potencial destes polímeros conjugados como sensores químicos.^{56,57}

I.3.2.2 – Polímeros conjugados quirais baseados calix[4]arenos

O interesse no desenvolvimento de sensores conjugados contendo fontes quirais tem crescido ao longo dos últimos anos devido ao potencial que possuem como sensores enantiosselektivos para reconhecimento molecular.⁴³

Prata e colaboradores⁴³ prepararam um poli(fenileno-etinileno) baseado em calix[4]areno possuindo unidades quirais na cadeia lateral (Figura I. 13), combinando as vantagens de receptor do macrociclo no reconhecimento molecular, perspectivando o estudo das suas propriedades quirópticas e enantiosselektivas. Também sintetizaram e estudaram um composto semelhantes desprovido de calix[4]areno para comparação de propriedades.

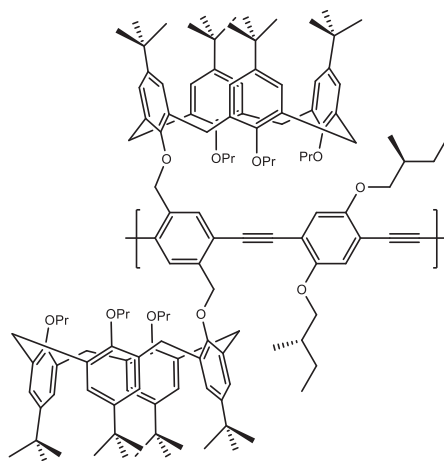


Figura I. 13 – PPE contendo unidades de calix[4]areno e cadeias laterais homoquirais.⁴³

Os estudos quirópticos realizados para este polímero revelaram que apenas em misturas de CHCl_3 :MeOH é observada actividade quiróptica, tal como constatado anteriormente para outros polímeros conjugados. Nestas misturas de “solvente:não-solvente” verifica-se um efeito de Cotton negativo a partir de 35% de MeOH, no entanto a formação de agregados é pouco relevante no espectro de absorção, provavelmente devido à presença de unidades de calixareno que impedem o empilhamento π - π das cadeias.

Prata e colaboradores justificaram a actividade óptica dos agregados com a combinação de factores intracadeia, de onde resulta a ocorrência de uma conformação em hélice por parte da cadeia principal do polímero, e intercadeia, como a mobilidade de excitação por mais do que uma cadeia. Contudo, a actividade quiróptica do polímero desprovido de macrociclos tem origem apenas nas interacções intercadeia que se estabelecem.⁴³

Além das diferentes razões para o aparecimento de quiralidade nos dois polímeros verificou-se que a formação de agregados com actividade óptica só é possível a partir de um determinado valor de massa molar.⁴³ Os estudos realizados mostraram ainda que a presença de calix[4]arenos e unidades quirais na estrutura do polímero previnem o empilhamento π - π das cadeias, criando um invólucro que impede as interacções intercadeia.⁴³

Os estudos de reconhecimento molecular realizados para (*R*) e (*S*)-metilbenzilamina, demonstraram que o polímero da Figura I. 13 possui maior capacidade de enantiodiscriminação comparativamente ao composto modelo, revelando preferência por (*R*)-metilbenzilamina com um factor de discriminação três vezes superior.⁴³

II – RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.1 – PREÂMBULO

Neste Capítulo serão apresentadas as metodologias sintéticas utilizadas para a obtenção de polímeros de poli(fenileno-etinileno) fluorescentes, bem como das suas unidades monoméricas precursoras. Um dos objectivos propostos neste trabalho visou a obtenção de polímeros de poli(fenileno-etinileno) incorporando unidades de calix[4]arenos e de α e β -glucose pentaacetato na cadeia polimérica. Adicionalmente, e perspectivando a obtenção de um polímero modelo, foi tentativamente sintetizado um polímero de poli(fenileno-etinileno) com unidades desprovidas de macrociclo baseados em *p-terc*-butilfenol e integrando as mesmas unidades de açúcar. Será igualmente apresentada a caracterização estrutural de alguns dos materiais isolados.

Após a síntese e a caracterização dos copolímeros preparados foram avaliadas as suas propriedades fotofísicas, nomeadamente os espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência, assim como a determinação do rendimento quântico de fluorescência em solução.

Perspectivando a sua potencial aplicação como sensores foram realizados estudos de avaliação sensorial dos novos materiais obtidos. Nesse sentido, realizaram-se estudos de extinção de fluorescência na presença de vários analitos, designadamente nitroaromáticos e nitroanilinas. Adicionalmente, e dada a natureza quiral destes polímeros realizaram-se alguns ensaios exploratórios de enantiodiscriminação, utilizando para esse propósito metilbenzilaminas (MBA) enantioméricas.

A funcionalização dos polímeros com diferentes cadeias laterais permite a obtenção de materiais com propriedades distintas potenciando grande diversidade de aplicações. Tendo em consideração a influência dos substituintes nas propriedades, perspectiva-se a preparação de novos materiais com diferentes cadeias laterais.

II.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MONÓMEROS BASEADOS EM CALIXARENOS E GLUCOSE

Na presente Secção serão descritas as linhas sintéticas utilizadas na preparação de unidades do tipo fenileno-etinileno funcionalizadas com calix[4]arenos e unidades quirais derivadas de glucose, a utilizar posteriormente como comonómeros em reacções de polimerização.

Na Figura II. 1 encontram-se representadas as unidades monoméricas sintetizadas para o objectivo proposto.

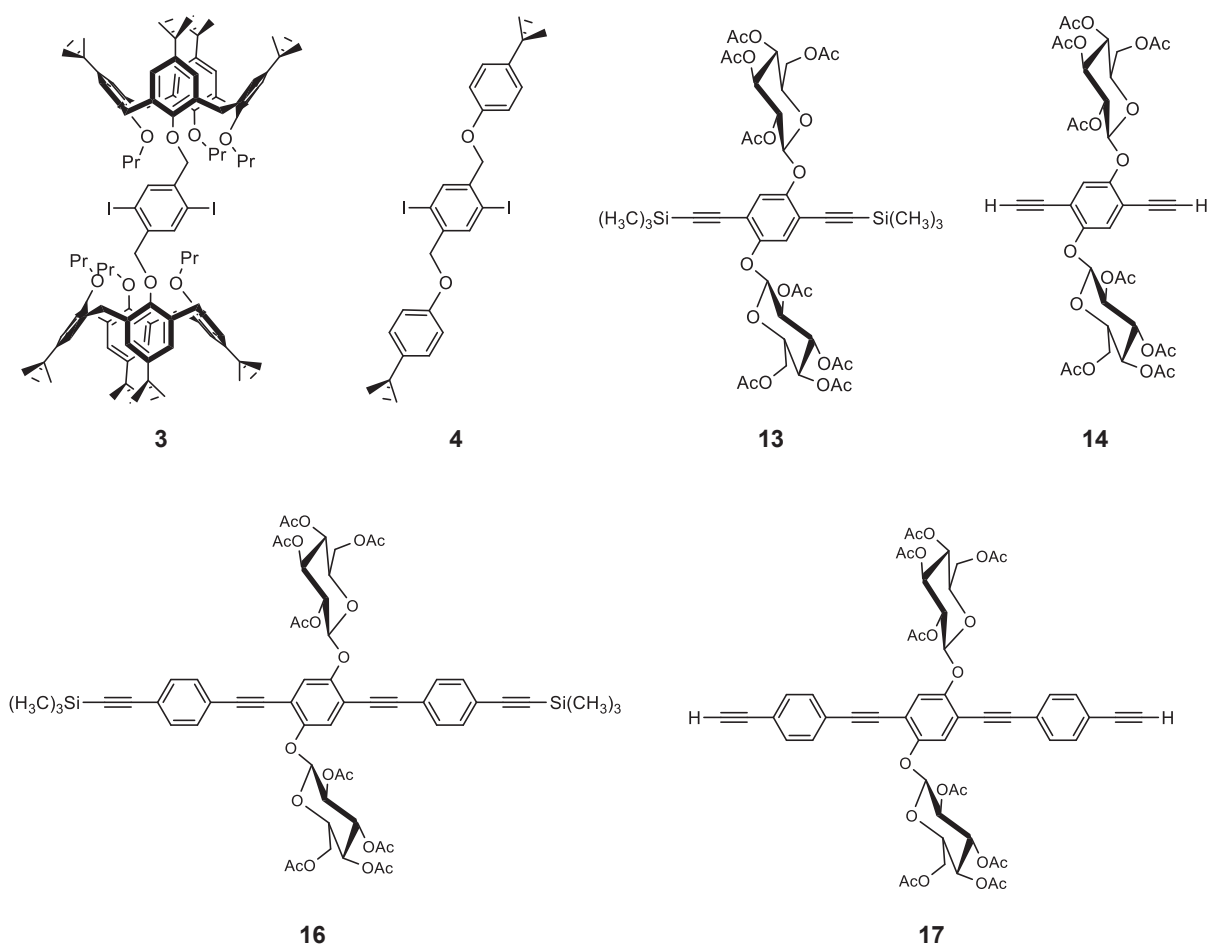


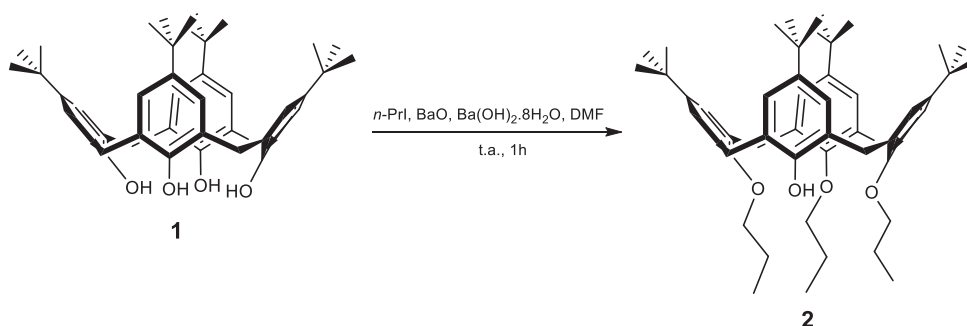
Figura II. 1 – Unidades monoméricas sintetizadas.

II.2.1 – Síntese e Caracterização dos Diiodoarenos (3 e 4) e Respectivos Precursores

Os compostos **3** (1,4-bis-25-(oximetil)-26,27,28-tripropoxi-2,5-diiodo-benzeno-*p-terc*-butilcalix[4]areno) e **4** (1,4-bis-(*p-terc*-butil-fenoxi-metil)-2,5-diiodo-benzeno) utilizam como precursor o 1,4-diiodo-2,5-bis(bromometil)benzeno (**8**) e também o 25,26,27-tripropoxi-28-hidroxi-*p-terc*-butilcalix[4]areno (**2**) para a obtenção de **3** e *p-terc*-butilfenol para a obtenção de **4**.

II.2.1.1 – 1,4-Bis-25-(oximetil)-26,27,28-tripropoxi-*p-terc*-butilcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (**3**)

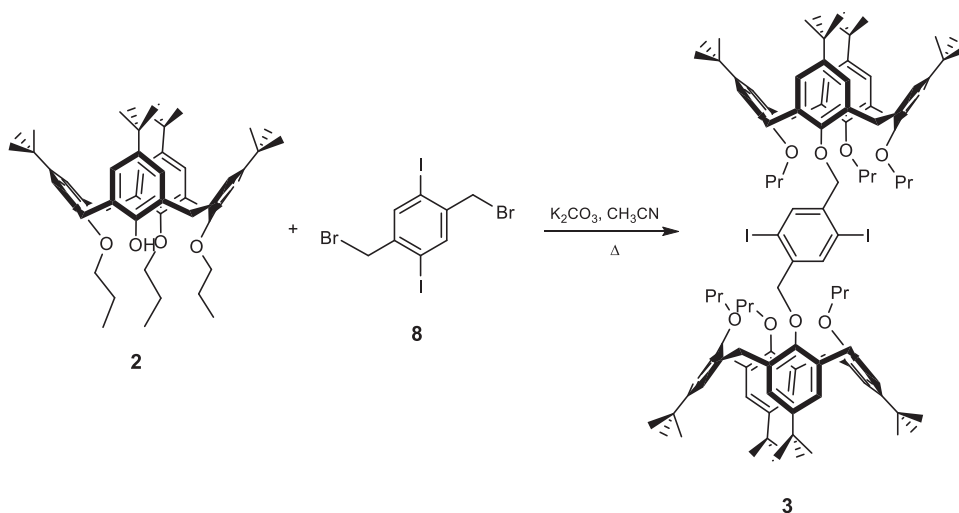
O derivado tripopilado **2** foi obtido pela eterificação parcial selectiva de 25,26,27,28-tetra-hidroxi-*p-terc*-butilcalix[4]areno (**1**),⁷⁷ este último sintetizado por condensação de *p-terc*-butilfenol com formaldeído em meio básico, recorrendo a procedimentos descritos na literatura⁶⁷ (Esquema II. 1).



Esquema II. 1 – Síntese do composto **2**.⁶⁷

A análise de RMN ¹H (*vide* Tabela II. 1) revela tratar-se exclusivamente da conformação cone, face aos valores das ressonâncias dos prótons metilénicos (dois pares de dupletos com diferença de desvios químicos $\Delta\delta > 1.4$ ppm).⁶⁷

O composto **3**, designado ao longo do texto por bis-calix[4]areno, foi obtido recorrendo a procedimento da literatura (Esquema II. 2).⁷¹



Esquema II. 2 – Síntese do composto 3.⁷¹

A reacção foi realizada sob refluxo durante 72 h. O produto obtido foi recristalizado de $CH_2Cl_2:MeOH$, obtendo-se um sólido branco em 19.3%. O baixo rendimento obtido comparativamente ao reportado na literatura⁷¹ (46.5%) poderá ser justificado por dificuldades no procedimento de purificação.

A caracterização dos compostos 1 a 3 encontra-se apresentada na Tabela II. 1.

Tabela II. 1 – Caracterização dos compostos 1 a 3.

Composto	η / %	p.f. / ° C obtido [lit.]	$\nu_{\text{máx. (KBr) / cm}^{-1}}$	δ_{H} / ppm, CDCl ₃ , J / Hz
1	50	>280 ^a [342-344] ⁷⁷	3177 (f, OH)	10.34 (4H, s, ArOH), 7.05 (8H, s, ArH), 4.25 (4H, d, ArCH ₂ Ar, J=12), 3.49 (4H, d, ArCH ₂ Ar, J=12), 1.21 (36H, s, C(CH ₃) ₃). ^b
2	72.4	178-181 [194-196] ⁶⁷	3533 (f, O-H)	7.13, 7.05 e 6.51 (2H, 2H e 4H, respectivamente, s, ArH), 5.57 (1H, s, ArOH), 3.84 (2H, t, -OCH ₂ , J=8.16), 3.75 (4H, t, -OCH ₂ , J=6.86), 4.37, 4.33, 3.23 e 3.17 (2H cada, d, ArCH ₂ Ar, J=12.91, 14.92, 13.21 e 12.63, respectivamente), 2.38-2.28 e 2.05-1.83 (2H e 4H, respectivamente, m, -CH ₂ -CH ₃), 1.09 (6H, t, -CH ₂ -CH ₃ , J=7.10), 0.95 (3H, t, -CH ₂ -CH ₃ , J=7.56) e 1.34, 1.33 e 0.82 (9H, 9H e 18H, respectivamente, s, C(CH ₃) ₃).
3	19.3	234-235 [237-238] ⁷¹	3042 (fr, =CH), 2961, 2907, 2873 (f, C-H, (CH ₃) ₃), 1603, 1584 (m, C=C), 1482 (f, C-H, CH ₂), 1300, 1203, 1123, 1047, 1009, 871 (f, =C-H).	δ_{H} (CDCl ₃) 8.03 (2H, s, ArH(l) ₂), 7.06 (8H, s, ArH), 6.50 (4H, s, ArH), 6.48 (4H, s, ArH), 4.82 (4H, s, ArOCH ₂ Ar), 4.44 (4H, d, ArCH ₂ Ar, J=9.04), 4.41 (4H, d, ArCH ₂ Ar, J=9.01), 3.99-3.94 (8H, m, -OCH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 3.65 (4H, t, -OCH ₂ -CH ₂ -CH ₃ , J=7.16), 3.12 (4H, d, ArCH ₂ Ar, J=7.03), 3.07 (4H, d, ArCH ₂ Ar, J=7.08), 2.07-1.97 (8H, m, -CH ₂ -CH ₃), 1.95-1.85 (4H, m, -CH ₂ -CH ₃), 1.30 (36H, s, -C(CH ₃) ₃), 1.05 (6H, t, -CH ₂ -CH ₃ , J=7.32), 0.87 (18H, s, C(CH ₃) ₃), 0.87 (12H, t, -CH ₂ -CH ₃ , parcialmente sobreposto), 0.86 (18H, s, C(CH ₃) ₃).

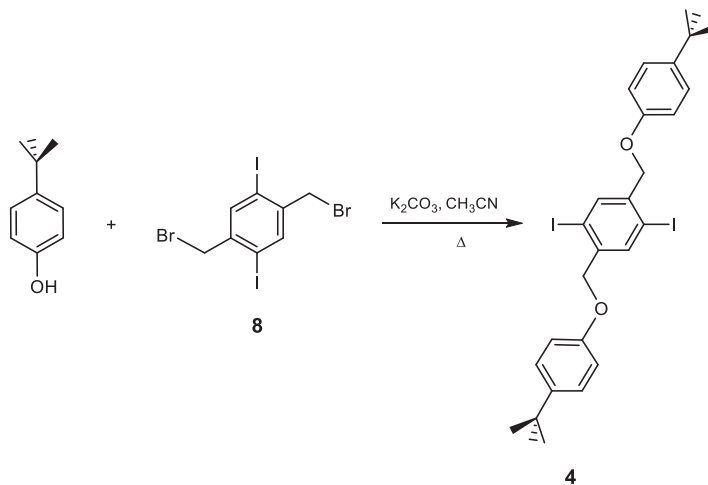
^aObtido como complexo de inclusão 1:1 com tolueno.⁷⁷ ^bDados de RMN ¹H referentes a amostra de 1 após remoção de tolueno do complexo de inclusão.

Este precursor **3** será posteriormente empregue em reacções de acoplamento com unidades monoetílicas. A reacção de condensação das unidades fenileno-etinileno obtidas originaram poli(fenileno-etinilenos) (**CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**) (*vide* II. 3.1).

II.2.1.2 – 1,4-Bis-(*p*-*terc*-butil-fenoxi-metil)-2,5-diiodo-benzeno (**4**)

Na tentativa de compreender o papel desempenhado pelas unidades de calixareno incorporadas nos materiais conjugados adiante descritos (*vide* II.3), foi tentada a síntese de um monómero desprovido de unidades de macrociclo para posterior etinilação e subsequente polimerização (polímero modelo). Assim, o composto **4**, designado ao longo do

texto por bis-TBP, foi obtido pela reacção entre **8** e *p*-*tert*-butilfenol (Esquema II. 3), recorrendo ao procedimento descrito na literatura.⁷¹



Esquema II. 3 – Síntese do composto **4**.⁷¹

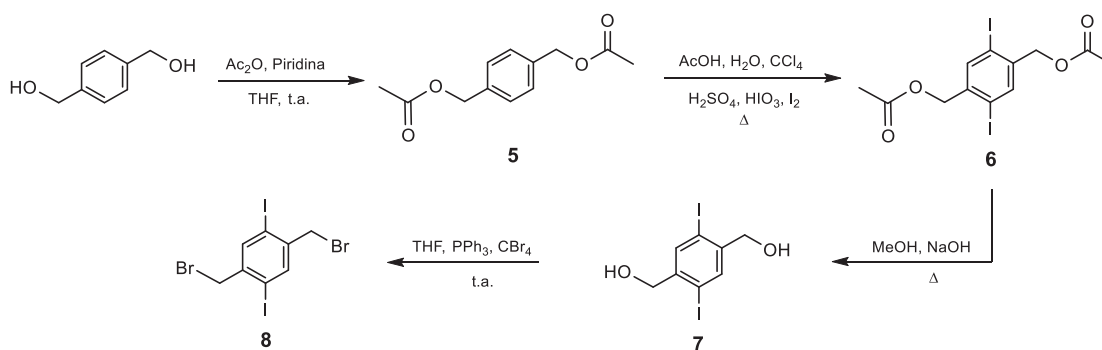
Na Tabela II. 2 apresenta-se a caracterização do composto **4**.

Tabela II. 2 – Caracterização do composto **4**.

Composto	η / %	<i>p.f.</i> / ° C obtido [lit.]	$\nu_{\text{máx.}}$ (KBr) / cm^{-1}	δ_{H} / ppm, CDCl_3
4	37.8	124-125 [124-125] ⁷¹	3040 (f, =CH), 2951, 2902, 2869 (f, C-H , $(\text{CH}_3)_3$), 1607, 1581 (m, C=C), 1513, 1447 (f, C-H , CH_2), 1239, 1202, 1190, 1055, 1034, 1011, 822 (f, =C-H), 549 (m, C-I).	7.98 (2H, s, $\text{ArH}(I)_2$), 7.34 e 6.93 (cada 4H, cada d, <i>t</i> -butil- $\text{Ar}(H)$ -O-, $J=8.60, 8.60$), 4.96 (4H, s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OAr}$), 1.32 (18H, s, $\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

II.2.1.3 – 1,4-Diiodo-2,5-bis(bromometil)benzeno (8)

O composto **8** foi obtido a partir de 1,4-benzenodimetanol seguindo procedimentos descritos na literatura.⁷⁸ A linha sintética encontra-se representada no Esquema II. 4.



Esquema II. 4 – Síntese do composto **8**.⁷⁸

A reacção para a obtenção de **5** foi realizada sob condições anidras durante 18 h em agitação à t.a., obtendo-se um sólido em 64.8%. A iodação que proporcionou a obtenção do composto **6** foi realizada sob refluxo durante 42 h obtendo-se um sólido em 29.4%. O composto **7** foi obtido em 73.8% sob condições de refluxo durante 18 h. Estes materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho e ponto de fusão (*p.f.*) (*vide* III.3.5-III.3.7).

A obtenção de **8** decorreu à t.a. durante 18 h, tendo sido isolado como um sólido branco sujo em 58.9% e posteriormente caracterizado (Tabela II. 3).

Tabela II. 3 – Caracterização do composto **8**.

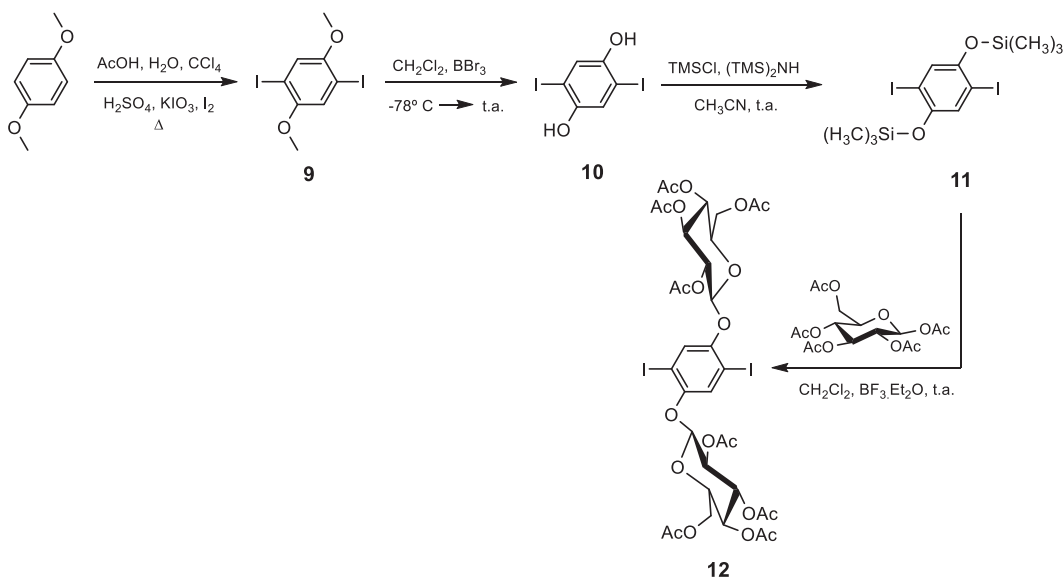
Composto	η / %	<i>p.f.</i> / ° C obtido [lit.]	$\nu_{\text{máx.}}$ (KBr) / cm^{-1}	δ_{H} / ppm, CDCl_3
8	58.9	225-227 [221] ⁷⁸	1216 (f, <u>C-Br</u>), 1051 (f, <u>C-I</u>), 897, 666, 529 (m, = <u>C-H</u>).	7.90 (2H, s, Ar <u>H</u>), 4.48 (4H, s, Ar <u>CH</u> ₂ -Br).

II.2.2 – Síntese e Caracterização de Dietinilarenos Contendo Unidades Quirais Derivadas de Glucose (13, 14, 16 e 17)

Tendo como objectivo a obtenção de unidades do tipo fenileno-etinileno funcionalizadas com unidades quirais derivadas de glucose, a utilizar na preparação de polímeros conjugados, foi encetada a síntese do composto **12**; para a preparação de **16** e **17** foi também sintetizado o composto **15**.

II.2.2.1 – 1,4-bis-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil)-2,5-diiodobenzeno (**12**)

Com o intuito de obter polímeros conjugados que possuíssem unidades quirais de origem natural, foi realizada a síntese do monómero **12** para ulterior preparação de fenileno-etinilenos e sua subsequente condensação com bis-calix[4]areno (**3**) (*vide* II. 3.1). A obtenção do composto **12** foi conseguida recorrendo a procedimentos descritos na literatura.^{26,48} No Esquema II. 5 é apresentada a linha sintética seguida para a sua obtenção.



Esquema II. 5 – Síntese do composto **12**.^{26,48}

O composto **9** foi obtido a partir de 1,4-dimetoxibenzeno sob condições de refluxo. Decorridas 24 h o controlo por c.c.f. [CHCl_3 :Hex (1:1); UV] revelou a ausência de m.p., mas uma composição complexa. Considerando a possibilidade de existência de produto mono-halogenado, a reacção foi mantida em refluxo até 46h. Contudo, decorrido este período, verificou-se a manutenção da composição anteriormente observada, tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada. O produto obtido foi recristalizado de CHCl_3

e isolado como um sólido branco em 27.3%. Este composto foi caracterizado por FTIR e *p.f.* (*vide* III.3.9).

Na preparação do composto **10**, a adição de BBr_3 foi feita gota-a-gota com arrefecimento, tendo a temperatura da m.r. variado entre -30° e -60° C. Após a adição do BBr_3 deixou-se aquecer até à t.a. e deixou-se em agitação durante 48 h. Decorrido esse período e feito o controlo por c.c.f. [AcOEt:Hex (1:2); UV] verificou-se a inexistência de m.p., tendo sido interrompida a reacção e a m.r. processada. O produto obtido foi recristalizado de benzeno e isolado em 51.3%.

A reacção de obtenção do composto **11** decorreu à t.a.. Ao fim de 18 h de agitação, o controlo por c.c.f. [AcOEt:Hex (1:2); UV] mostrou a presença de m.p., sendo a reacção mantida em refluxo mais 54 h. Decorrido esse período, o controlo por c.c.f., não mostrou evolução, exibindo uma composição complexa. No entanto, a reacção foi interrompida e a m.r. processada. O produto bruto foi recristalizado de CH_3CN obtendo-se um sólido bege em 63.8%. Dado que a análise por RMN ^1H revelou elevada pureza do produto, será possível inferir da eventual degradação do produto quando em contacto com a sílica da placa de c.c.f., dada a composição complexa exibida durante o controlo da reacção.

O composto **12** foi obtido pela glicosilação de **11** com β -D-glucose pentaacetato. A reacção foi realizada à t.a. durante 18 h, período ao fim do qual o controlo por c.c.f. [CH_2Cl_2 :MeOH (98:2); UV] mostrou a ausência de m.p.; a m.r. foi processada e o produto recristalizado de MeOH tendo sido isolado um sólido branco em 37.8%.

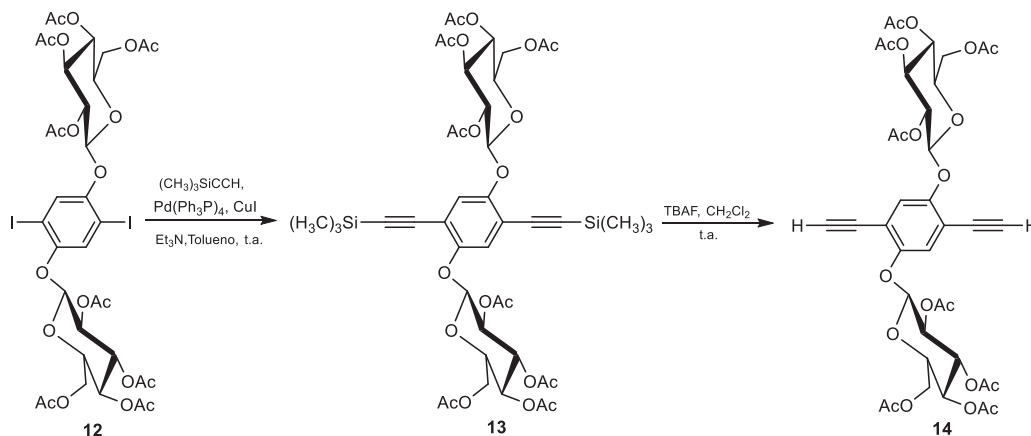
A caracterização dos compostos **10** a **12** encontra-se apresentada na Tabela II. 4.

Tabela II. 4 – Caracterização dos compostos 10 a 12.

Composto	η / %	<i>p.f.</i> / ° C obtido [lit.]	$\nu_{\text{máx.}}$ / cm^{-1}	δ_{H} / ppm
10	51.3	198-200 [195-197] ⁴⁸	(KBr) 3268 (m, <u>O-H</u>), 1048 (m, <u>C-I</u>), 858, 782 (m, =C-H)	[(CD ₃) ₂ CO] 8.71 (2H, s, Ar- <u>O</u> H), 7.30 (2H, s, Ar- <u>H</u>).
11	63.8	75-79	(filme, NaCl) 2965 (f, <u>C-H</u>), 1464 (m, <u>C=C</u>), 1346, 1253 (m, <u>Si-CH</u> ₃), 1203, 1048 (m, <u>C-I</u>), 916, 841.	(CDCl ₃) 7.17 (2H, s, Ar- <u>H</u>), 0.31 (18H, s, Si(<u>CH</u> ₃) ₃).
12	37.8	193-196 [183-185] ²⁶	(KBr) 2950 (fr, <u>C-H</u>), 1755 (f, C=O), 1468 (m, <u>C=C</u> , anel), 1375 (m, <u>C-H</u>), 1224 (f, C-O-C), 1050 (m, <u>C-I</u>), 905, 813, 602.	(CDCl ₃) 7.45 (2H, s, Ar- <u>H</u>), 5.37-5.25 (4H, m, AcO- <u>CH</u>), 5.12 (2H, t, <i>J</i> =9.44, AcO- <u>CH</u>), 4.96 (2H, d, <i>J</i> =7.43, Ar-O- <u>CH</u>), 4.22 e 4.20 (2H cada, dd, <i>J</i> =3.10, 11.15 e 12.24, 5.72, AcO- <u>CH</u> ₂ -), 3.93-3.87 (2H, m, AcO- <u>CH</u> ₂ - <u>CH</u>), 2.16, 2.09, 2.06, 2.04 (6H cada, s, - <u>CH</u> ₃).

II.2.2.2 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(trimetilsililetinil)benzeno (13) e 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-dietinilbenzeno (14)

Os compostos 13 e 14 foram sintetizados recorrendo a procedimentos descritos na literatura.^{26,79} No Esquema II. 6 é apresentada a linha sintética utilizada para a sua obtenção.

Esquema II. 6 – Síntese dos compostos 13 e 14.^{26,79}

O composto **13** é obtido por condensação de Sonogashira de **12** com etiniltrimetilsilano catalisada por Pd(Ph₃P)₄, usando Cul como cocatalisador, na presença de Et₃N e tolueno como solvente. A reacção foi realizada à t.a. sob atmosfera de árgon. Decorridas 48 h de reacção fez-se controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (98:2); UV] verificando-se a presença de m.p..

A reacção foi deixada mais 24 h e o novo controlo não mostrou alteração significativa. A reacção foi assim interrompida, a m.r. processada, o produto bruto foi purificado por c.c. [EP:AcOEt (3:2)], tendo sido obtido um sólido bege em 33%.

O composto **14** foi obtido por hidrólise de **13** com fluoreto de tetra-*n*-butilamónio (TBAF) em CH₂Cl₂ à t.a.. Após 5 h de reacção, o controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:AcOEt (2:1); UV] mostrou o consumo de m.p.. A m.r. foi processada e o produto isolado por c.c. [AcOEt:Hex (2:1)] tendo sido isolado um sólido de cor pérola em 44.7%.

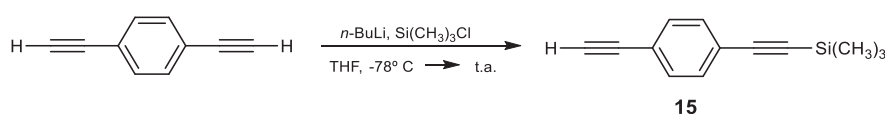
A caracterização dos compostos **13** e **14** encontra-se na tabela seguinte.

Tabela II. 5 – Caracterização dos compostos **13** e **14**.

Composto	η / %	p.f. / ° C obtido [lit.]	$\nu_{\text{máx.}}$ (KBr) / cm ⁻¹	δ_{H} / ppm, CDCl ₃
13	33.0	157-160 [165-167] ²⁶	2963 (fr, <u>C-H</u>), 2158 (fr, <u>C≡C</u>), 1762 (f, <u>C=O</u>), 1500 (m, <u>C=C</u>), 1370 (m, <u>C-H</u>), 1222 (f, <u>C-O-C</u>), 1068, 1043, 891, 847, 761.	6.96 (2H, s, Ar- <u>H</u>), 5.30-5.27 (4H, m, AcO- <u>CH</u>), 5.14 (2H, t, <i>J</i> =9.80, AcO- <u>CH</u>), 5.09 (2H, d, <i>J</i> =7.50, Ar-O- <u>CH</u>), 4.28 e 4.15 (2H cada, dd, <i>J</i> =6.29, 12.19 e 2.03, 12.14, AcO- <u>CH</u> ₂ -), 3.96-3.90 (2H, m, AcO-CH ₂ - <u>CH</u>), 2.10, 2.05, 2.04, 2.03 (6H cada, s, - <u>CH</u> ₃), 0.24 (18H, s, Si(<u>CH</u> ₃) ₃).
14	44.7	186-189, escurece aos 140	3286 (fr, <u>C≡C-H</u>), 2963 (fr, <u>C-H</u>), 2113 (fr, <u>C≡C</u>), 1758 (f, <u>C=O</u>), 1635, 1496 (m, <u>C=C</u>), 1374 (m, <u>C-H</u>), 1219 (f, <u>C-O-C</u>), 1039, 908.	7.17 (2H, s, Ar- <u>H</u>), 5.30-5.24 (4H, m, AcO- <u>CH</u>), 5.11 (2H, t, <i>J</i> =9.60, AcO- <u>CH</u>), 4.98 (2H, d, <i>J</i> =7.55, Ar-O- <u>CH</u>), 4.26-4.17 (4H, m, AcO- <u>CH</u> ₂ -), 3.90-3.84 (2H, m, AcO-CH ₂ - <u>CH</u>), 3.30 (2H, s, <u>C≡C-H</u>), 2.10, 2.04, 2.04, 2.02 (6H cada, s, - <u>CH</u> ₃).

II.2.2.3 – 1-Etinil-4-(trimetilsililetinil)benzeno (**15**)

Na tentativa de compreender se o impedimento estereoquímico das unidades de glucose vs unidades de calixareno estão na origem da ineficaz polimerização conseguida entre **3** e **13** (ou **14**) (*vide* II.3.1), foi sintetizado o composto **15** perspectivando que a presença da unidade fenólica adicional possa aumentar a distância entre as unidades volumosas, diminuindo o constrangimento estereo e melhorando assim a *performance* da polimerização. A preparação do composto **15** foi conseguida por monossililação de 1,4-dietinilbenzeno recorrendo a procedimentos descritos na literatura⁸⁰ (Esquema II. 7).



Esquema II. 7 – Síntese do composto **15**.⁸⁰

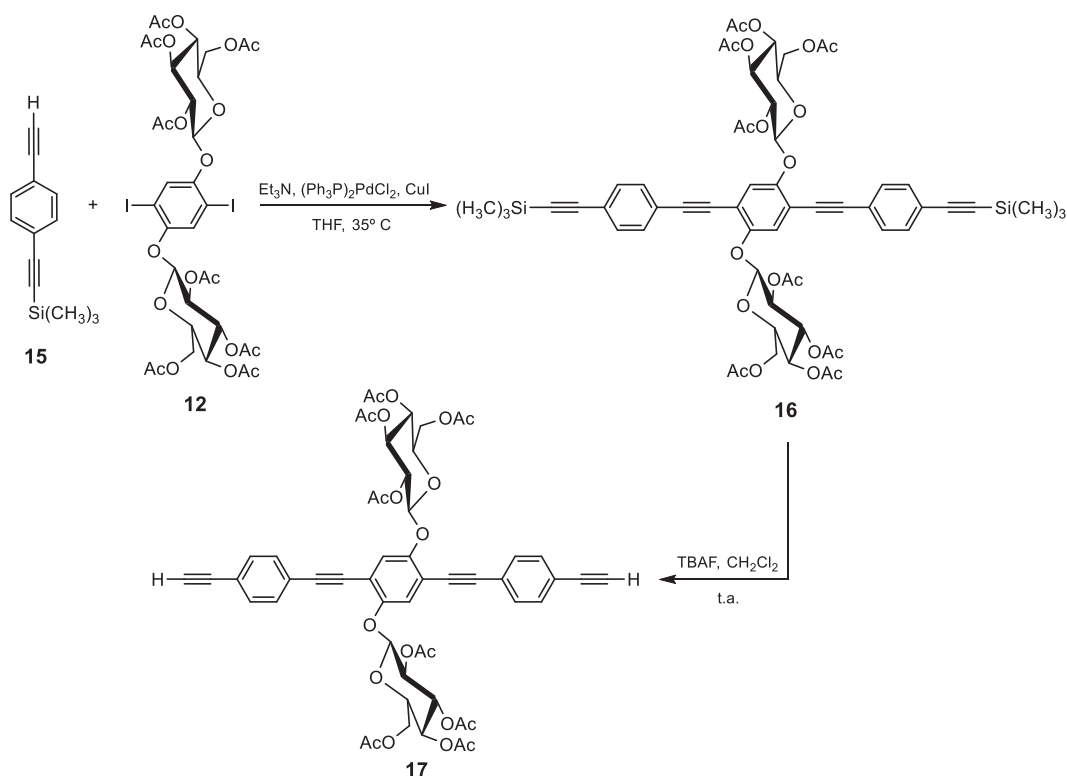
A adição de *n*-BuLi ao balão contendo o m.p. em tetra-hidrofurano (THF) foi feita a *ca.* -70° C durante 1 h e após 2 h foi adicionado o cloreto de trimetilsilano (Si(CH₃)₃Cl) deixando a m.r. subir à t.a.. A reacção de sililação decorreu sob agitação à t.a. sob atmosfera de árgon. Ao fim de 18 h, o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (3:1); UV] revelou o consumo de m.p., tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada. A tentativa de purificação por recristalização de CHCl₃:Hex não se revelou eficaz, pelo que o produto foi isolado por cromatografia em coluna (c.c.) usando como sistema eluente EP:AcOEt (9:1). A caracterização do composto **15** é apresentada na Tabela II. 6.

Tabela II. 6 – Caracterização do composto **15**.

Composto	η / %	p.f. / ° C obtido [lit.]	$\nu_{\text{máx. (KBr) / cm}^{-1}}$	$\delta_{\text{H}} / \text{ppm, CDCl}_3$
15	38.3	44-46 [41-43] ⁸⁰	3264 (m, <u>C≡C-H</u>), 2918 (fr, C-H), 2899, 2158 (m, <u>C≡C</u>), 1502 (m, <u>C=C</u> , anel), 1405, 1254 (m, Si-CH ₃), 1220, 1104, 1015, 843 (f, <u>Si-(CH₃)₃</u>), 757, 730, 697.	7.39 (4H, s, Ar- <u>H</u>), 3.16 (1H, s, <u>C≡C-H</u>) 0.24 (9H, s, -Si(<u>CH₃)₃</u>).

II.2.2.4 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-(trimetilsilil-etinil)-benzeno)-benzeno (16) e 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-etinilbenzeno)-benzeno (17)

A síntese dos compostos **16** e **17** foi realizada com base em procedimento descrito na literatura.⁷⁹ No Esquema II. 8 é apresentada a respectiva linha sintética.



Esquema II. 8 – Síntese dos derivados fenileno-etinileno **16 e **17**.**⁷⁹

O composto **16** envolve uma condensação de Sonogashira entre o composto **12** e o composto **15** catalisada por $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ e usando CuI como cocatalisador, na presença de Et_3N e THF como solvente. A reacção decorreu à t.a. sob atmosfera de árgon e ao fim de 18 h fez-se controlo por c.c.f. $[\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (99:1); UV] verificando-se a ausência de m.p.. A reacção foi interrompida, a m.r. processada e o produto bruto recristalizado de EP:AcOEt:MeOH. Obteve-se um sólido de cor pérola em 82.4%. Em alternativa, o isolamento de **16** também foi conseguido por c.c. $[\text{AcOEt}:\text{Hex}$ (1:2)], com um rendimento semelhante.

O procedimento experimental empregue para a síntese do composto **17** foi baseado no utilizado para a obtenção de **14**. Após 4 h de reacção, o controlo por c.c.f. $[\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AcOEt}$

(2:1); UV] mostrou o consumo do m.p., a m.r. foi processada e o produto purificado por c.c. [EP:AcOEt (1:1)]. Obteve-se um sólido de cor pérola em 64.9%.

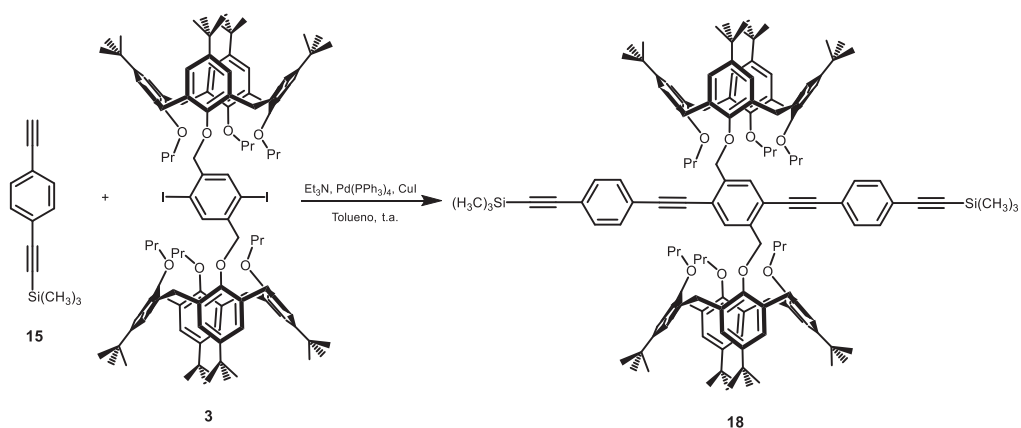
A caracterização dos compostos **16** e **17** encontra-se apresentada na Tabela II. 7.

Tabela II. 7 – Caracterização dos compostos **16** e **17**.

Composto	η / %	p.f. / ° C obtido	$\nu_{\text{máx.}}$ (KBr) / cm^{-1}	δ_{H} / ppm, CDCl_3
16	82.4	227-229, (escurece a 208)	2963 (fr, $\underline{\text{C-H}}$), 2897, 2158 (fr, $\underline{\text{C}\equiv\text{C}}$), 2052, 1758 (f, $\underline{\text{C=O}}$), 1617, 1492 (m, $\underline{\text{C=C}}$), 1406, 1370 (m, $\underline{\text{C-H}}$), 1222 (f, $\underline{\text{C-O-C}}$), 1067, 1043, 863, 847.	7.48 (8H, m, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\equiv\text{Ar-H}$), 7.16 (2H, s, Ar-H), 5.41-5.37 (2H, m, AcO-CH), 5.30 (2H, t, $J=9.35$, AcO-CH), 5.16 (2H, t, $J=9.58$, AcO-CH), 5.10 (2H, d, $J=7.76$, Ar-O-CH), 4.28 e 4.21 (2H cada, dd, $J=6.04, 12.23$ e 2.11 , 12.07 , AcO-CH_2 -), 3.97-3.93 (2H, m, $\text{AcO-CH}_2\text{-CH}$), 2.06, 2.05, 2.02, 1.85 (6H cada, s, $-\text{CH}_3$), 0.26 (18H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).
17	64.9	-	3286 ($\underline{\text{C}\equiv\text{C-H}}$), 2962 (fr, $\underline{\text{C-H}}$), 2877, 2104 (fr, $\underline{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1758 (f, $\underline{\text{C=O}}$), 1635, 1496 (m, $\underline{\text{C=C}}$, anel), 1435, 1378 (m, $\underline{\text{C-H}}$), 1223 (f, $\underline{\text{C-O-C}}$), 1071, 1039, 908, 736, 651, 602.	7.50 (8H, m, $\text{H}\equiv\text{Ar-H}$), 7.16 (2H, s, Ar-H), 5.38-5.35 (2H, m, AcO-CH), 5.35-5.10 (6H, m, AcO-CH), 4.26 e 4.17 (2H cada, dd, $J=6.04, 12.27$ e 2.18 , 12.13 , AcO-CH_2 -), 3.96-3.92 (2H, m, $\text{AcO-CH}_2\text{-CH}$), 3.20 (2H, s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.03, 2.02, 1.99 e 1.85 (6H cada, s, $-\text{CH}_3$).

II.2.3 – Outras Unidades Monoméricas (18 e 19)

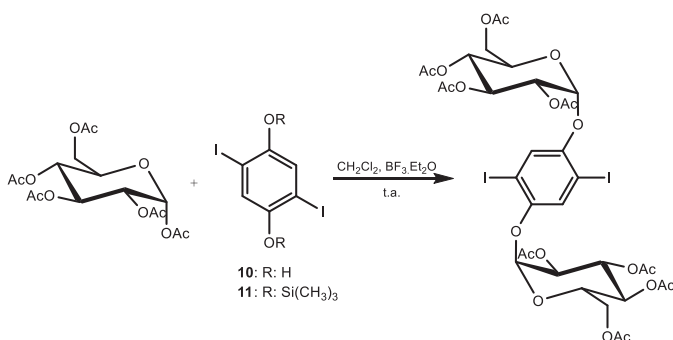
Como alternativa aos monómeros de fenileno-etinileno incorporando unidades de glucose (13, 14, 16 e 17) foi tentativamente sintetizado o comonómero de fenileno-etinileno baseado em unidades de calixareno (18). A sua síntese recorreu ao procedimento utilizado anteriormente na síntese de 16, utilizando neste caso tolueno como solvente (Esquema II. 9).⁷⁴



Esquema II. 9 – Tentativa de síntese do composto 18.

Decorridas 18 h, o controlo por c.c.f. [$\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (99:1); UV] revelou o consumo do m.p. embora com uma composição complexa, tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada. A tentativa de purificação por c.c. [EP:AcOEt (98:2)] da amostra bruta não conduziu ao isolamento de qualquer fracção com pureza aceitável, pelo que o processo foi abandonado.

A tentativa de síntese do composto 19 teve como objectivo preparar unidades do tipo fenileno-etinileno funcionalizadas com α -D-glucose pentaacetato, a utilizar posteriormente como comonómero em reacções de polimerização. A preparação de 19 (Esquema II. 10) foi tentada por duas vias fazendo variar a funcionalização do comonómeros.



Esquema II. 10 – Tentativas de síntese de 19.^{26,81}

A via inicial foi realizada recorrendo ao procedimento empregue na preparação do composto homólogo **12**. Decorridas 18 h de reacção, o controlo por c.c.f. [CH_2Cl_2 :MeOH (99:1); UV] revelou a presença de um produto maioritário, tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada. Após purificação por recristalização de MeOH, o produto foi analisado por FTIR onde se verificou que o produto era maioritariamente m.p., situação que não foi detectada no controlo por c.c.f.. Em alternativa, a reacção foi tentada utilizando como comonómero a 2,5-diiodo-1,4-hidroquinona (**10**).⁸¹ A reacção foi deixada sob agitação e atmosfera de argon durante 24 h e após esse período o controlo por c.c.f. [CH_2Cl_2 :MeOH (95:5); UV] revelou a presença de m.p. e de outros produtos. A reacção foi mantida e os sucessivos controlos feitos a cada 24 h revelaram evolução da reacção. Ao fim de 6 dias, a reacção foi interrompida e processou-se a m.r.. A tentativa de recristalização de MeOH do produto bruto não foi eficaz, recorrendo-se em alternativa ao isolamento por c.c. [CH_2Cl_2 :MeOH (99:1)], alterando posteriormente a polaridade do sistema [CH_2Cl_2 :MeOH (97:3)]. Contudo, as fracções recolhidas mostraram sempre uma composição complexa tendo esta linha sido abandonada.

II.3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS BASEADOS EM CALIX[4]ARENOS CONTENDO UNIDADES QUIRAIS DE GLUCOSE

No sentido de desenvolver polímeros conjugados para posteriormente serem aplicados como sensores fluorescentes e sensores enantiosseleativos, prepararam-se polímeros contendo unidades de calixareno, que proporcionam locais para reconhecimento molecular, e unidades quirais com potencial para alcançar quiralidade supramolecular e reconhecimento quiral.

Nesta Secção será apresentada a síntese de polímeros conjugados fluorescentes contendo unidades de calix[4]areno e de β -glucose pentaacetato.

A avaliação das suas propriedades ópticas e a sua posterior utilização como sensores de explosivos e nitroanilinas serão adiante abordadas, bem como o seu potencial em processos de enantiodiscriminação.

Os compostos desenvolvidos (Figura II. 2) tiveram por base uma matriz de fenileno-etinileno integrando unidades de β -glucose pentaacetato e unidades de calix[4]areno com unidades alquílicas no bordo inferior do macrociclo, resultando nos polímeros contendo unidades de fenileno-etinileno **CALIX-PPE- β G** (20) e unidades de fenileno-etinileno-fenileno **CALIX-PPE-Ph- β G** (21). Este último, teve por base a tentativa de diminuir o constrangimento estereoquímico observado entre as unidades do bis-calix[4]areno e da β -glucose em **CALIX-PPE- β G** introduzindo uma unidade adicional de fenileno no comonómero de β -glucose.

Por questão de simplificação, os materiais poliméricos serão designados ao longo do texto respectivamente por **CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**.

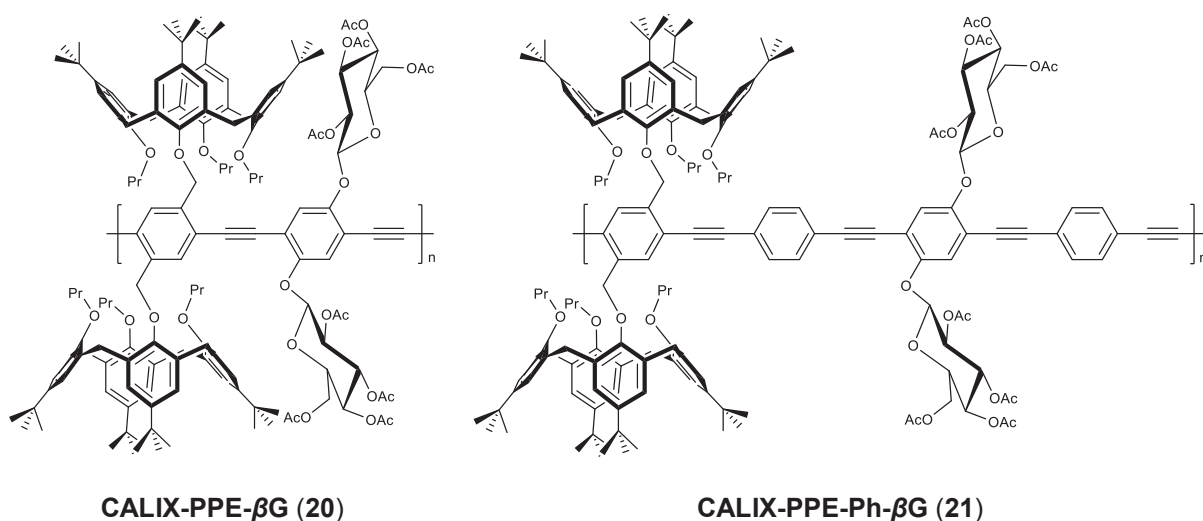
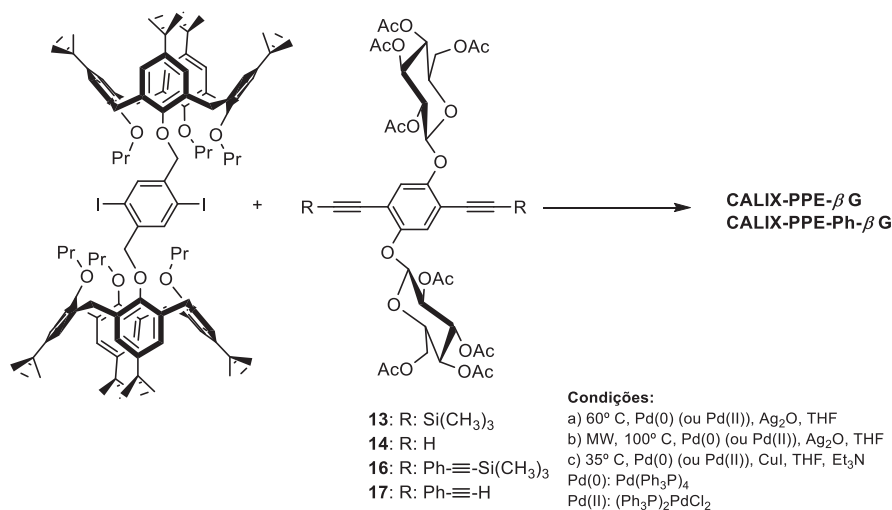


Figura II. 2 – Estruturas dos polímeros sintetizados.

II.3.1 – Síntese e Caracterização de CALIX-PPE-βG (20) e CALIX-PPE-Ph-βG (21)

Na preparação dos copolímeros **CALIX-PPE-βG (20)** e **CALIX-PPE-Ph-βG (21)** foram testados sistemas catalíticos distintos e condições reacionais diferenciadas.^{26,71,82} A sua síntese encontra-se representada no Esquema II. 11.



Esquema II. 11 – Síntese de CALIX-PPE-βG (20) e CALIX-PPE-Ph-βG (21).^{26,71,82}

Foram inicialmente empregues procedimentos descritos na literatura²⁶ cujos sistemas catalíticos e condições reacionais demonstraram eficácia na obtenção de estruturas poliméricas regulares e com baixa ocorrência de defeitos diino.⁴⁵

As polimerizações foram sempre realizadas sob atmosfera de argón e com rigorosa exclusão de humidade. Todos os solventes e reagentes foram previamente secos e/ou destilados recorrendo a técnicas de purificação usuais.^{83,84}

Foram testados diferentes sistemas catalíticos na obtenção dos polímeros, assim como o modo de aquecimento: aquecimento convencional e irradiação microondas (MW).

II.3.1.1 – Síntese de CALIX-PPE-βG (20) – aquecimento convencional

As tentativas de polimerização de **3** com **13** foram realizadas a 60° C adicionando o comonomero respectivo a uma solução de **3** em THF. Após a dissolução completa, o meio reaccional foi desarejado com árgon e adicionados os iniciadores Pd(Ph₃P)₄ e Ag₂O. A reacção decorreu a 60° C, sob agitação durante períodos de tempo variáveis.

O procedimento clássico de polimerização de Sonogashira⁷¹ foi também empregue na tentativa de polimerização de **3** e **14**. O procedimento experimental foi idêntico ao descrito anteriormente, aplicando os mesmos cuidados de desarejamento da m.r.; aos comonomeros dissolvidos em THF foram adicionados os iniciadores Pd(Ph₃P)₄ (7% molar) (ou (Ph₃P)₂PdCl₂), CuI (7% molar) e Et₃N e as polimerizações decorreram a 35° C durante períodos de tempo variáveis (entradas 1-5, Tabela II. 8). Os controlos das reacções de polimerização foram feitos por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando THF como eluente.

A Tabela II. 8 reúne as condições das tentativas de síntese de **CALIX-PPE-βG (20)** testadas com o aquecimento convencional e os resultados obtidos.

Tabela II. 8 – Polimerização do monômero **3** com **13** (ou **14** no caso da utilização de Pd/CuI) por aquecimento convencional (entradas 1-5) e sob irradiação de MW (entradas 6-9).

Entrada	Catalisador (eq. ou %mol)	Co-monômero	Solvente	Tempo	T / °C	Composição da mistura reaccional / %			Material isolado	
						Polímero + Oligômero	m.p.	Conversão	η / %	Polímero + Oligômero / %
1	Pd (0) (0.1 eq.) Ag ₂ O (2 eq.)	13	THF	216 h	60	-	-	-	-	-
2	Pd (0) (0.1 eq.)^a Ag₂O (2 eq.)	13	THF	168 h	60	62.04	37.96	62.04	39.6	4394 (1.4)
3	Pd (0) (7% mol) CuI (7% mol)	14	THF, Et₃N	10 dias	35	75.31	24.69	75.31	22.2	2371 (1.3)
4	Pd (II) (7% mol) CuI (7% mol)	14	THF, Et ₃ N	96 h	35	-	-	-	-	-
5	Pd (II) (7% mol) ^b CuI (7% mol)	14	THF, Et ₃ N	96 h	35	-	-	-	-	-
6	Pd (0) (0.1 eq.) Ag₂O (2 eq.)	13	THF	15	100	97.37	2.63	97.37	38.5%	4074 (1.3)
7	Pd (0) (0.1 eq.) Ag₂O (2 eq.)^c	13	THF	20	100	97.15	2.85	97.15	47.4%	4288 (1.5)
8	Pd (0) (0.2 eq.) Ag ₂ O (2 eq.)	13	THF	5	100	-	-	-	-	-
9	Pd (II) (0.1 eq.) Ag ₂ O (2 eq.)	13	THF:Et ₃ N (77:23)	15	100	-	-	-	-	-

^aCatalisador lavado com EtOH; ^bDesarejamento com freeze-pump-thaw; ^c Adição de 0.1 eq. Ph₃P.

Da primeira tentativa de polimerização (entrada 1, Tabela II. 8) o controlo por GPC da composição da m.r. após 216 h revelou a presença de compostos de baixa massa molecular e a manutenção de ca. 80% de bis-calix (**3**), não justificando o prolongamento da reacção nem o processamento da m.r..

Face a este resultado, considerou-se que a reacção poderia ser muito lenta nas condições testadas antecipando-se assim a realização de outras tentativas recorrendo a irradiação de microondas (*vide* II. 3.1.2). Uma outra abordagem recorreu à utilização do sistema catalítico clássico de Sonogashira (35° C, Pd (II), CuI, Et₃N) (entrada 4, Tabela II. 8). Nas condições de Sonogashira foi testado apenas o comonómero **14**. Decorridas 96 h verificou-se por GPC a manutenção de ca. 34% de m.p., acompanhado da formação de compostos de baixa massa molecular. Este resultado determinou a interrupção da reacção e o seu abandono, não tendo a m.r. sido processada.

Sendo conhecido da literatura¹⁶ que a ocorrência de defeitos estruturais (aumento de defeitos diino ao longo da cadeia polimérica) resulta do acoplamento oxidativo nas condições de Sonogashira e tem origem na presença de oxigénio no meio reaccional condicionando as características do polímero, foi tentada uma nova polimerização. Sujeitou-se assim a m.r. a três ciclos de desarejamento por *freeze-pump-thaw* (entrada 5, Tabela II. 8), antes e após a adição do comonómero **14**. Contudo, decorridas 96 h de reacção, o controlo por GPC revelou uma baixa conversão (manutenção de ca. 85% de m.p.), tendo a reacção sido interrompida.

Embora seja reconhecida a elevada eficácia do catalisador de Pd(0) na obtenção de polímeros isentos de defeitos na cadeia,¹⁶ a sua elevada sensibilidade ao ar, poderá justificar a menor actividade do catalisador. No sentido de garantir uma melhor eficácia na polimerização, o catalisador foi previamente purificado (activado) procedendo a uma lavagem com etanol, segundo procedimento da literatura.⁸⁵

Utilizando as condições reaccionais iniciais (entrada 1, Tabela II. 8) foi tentada uma nova polimerização (entrada 2, Tabela II. 8) com o catalisador recém-activado.

A monitorização por GPC da composição da mistura reaccional após 168 h revelou uma conversão de ca. 62% em material polimérico acompanhada de espécies oligoméricas tendo a reacção sido interrompida. O processamento da m.r. foi realizado e o produto isolado por c.c. [AcOEt:Hex (1:2)]. Dado que se verificou uma retenção significativa do produto de interesse na sílica, após a eluição do m.p. que não reagiu e alguns produtos de baixa massa molecular, procedeu-se à extracção do produto com MeOH e CHCl₃, obtendo-se um sólido

amarelo, **CALIX-PPE-βG (20)**, em ca. 40%. A avaliação por GPC exibiu uma distribuição aproximadamente monomodal e uma M_n de 4394 g.mol⁻¹ ($M_w / M_n = 1.4$).

Adaptando as condições reacionais empregues com o catalisador de Pd(II) (entrada 4, Tabela II. 8), foi iniciada uma nova tentativa de polimerização com Pd(0), mas utilizando CuI como cocatalisador (entrada 3, Tabela II. 8). Ao fim de 10 dias, a análise por GPC revelou uma baixa conversão (75.31% de m.p.). No entanto, a m.r. foi processada e o produto isolado por c.c. [AcOEt:Hex (1:1)], obrigando à posterior extracção do produto da sílica como referido anteriormente. Foi obtido um sólido amarelo (**CALIX-PPE-βG**) em 22% mas de menor massa molar comparativamente ao polímero análogo (entrada 2, Tabela II. 8) (M_n de 2371 g.mol⁻¹).

II.3.1.2 – Síntese de **CALIX-PPE-βG** – irradiação de microondas

A utilização de irradiação de MW como fonte de aquecimento tem-se demonstrado eficaz em reacções de acoplamento de Sonogashira.⁸² Face aos resultados anteriormente obtidos na polimerização com aquecimento convencional (longos tempos de reacção, baixa conversão e obtenção de polímeros dispersos de baixa massa molar), foram encetadas sínteses com aquecimento sob irradiação de MW à temperatura de 100° C. Nas várias tentativas realizadas foi variado o tempo de irradiação e em alguns casos foi adicionada Ph₃P para estabilizar a espécie activa.¹⁶

Os resultados obtidos por irradiação de MW foram sempre confrontados com os conseguidos com o aquecimento convencional.

Foram tentadas polimerizações com dois sistemas catalíticos distintos, Pd(Ph₃P)₄ e (Ph₃P)₂PdCl₂, em THF e fazendo variar o tempo de irradiação.

As condições empregues e os resultados mais representativos estão reunidos na tabela seguinte.

A tentativa inicial (entrada 6, Tabela II. 8) realizada a 100° C mostrou após monitorização por GPC ao fim de 15 h a presença vestigial de m.p. (2.63%). Do processamento da m.r. obteve-se um produto sólido amarelo em 38.5% (**CALIX-PPE-βG**) com $M_n \sim 4080$ g.mol⁻¹ ($M_w/M_n=1.3$). Face à conversão observada, acompanhada de uma diminuição significativa do tempo de reacção comparativamente ao aquecimento convencional, parece ficar demonstrado que esta metodologia será promissora para obtenção destes polímeros. Contudo, as baixas massas molares obtidas, incentivaram a realização de um ensaio adicional utilizando Pd (II), mas o resultado foi insatisfatório (entrada 9, Tabela II. 8), mostrando ao fim de 15 h uma composição em materiais de baixa massa molar.

Foi realizado um outro ensaio na presença de Pd (0) com adição de Ph₃P, de forma a estabilizar a espécie activa (entrada 7, Tabela II. 8). Ao fim de 20 h, verificou-se por GPC uma composição semelhante à obtida nas condições homólogas (entrada 6, Tabela II. 8), podendo inferir-se da benéfica contribuição da Ph₃P na manutenção da espécie activa.

O produto bruto foi isolado por dissolução/precipitação com CHCl₃:MeOH, obtendo-se um sólido amarelo em 47% com $M_n \sim 4290 \text{ g.mol}^{-1}$ ($M_w/M_n=1.5$).

Também a utilização de maiores quantidades de catalisador (Pd(Ph₃P)₄, 0.2 eq. vs 0.1 eq.) não conduziu à obtenção de materiais de maior massa molecular (entrada 8, Tabela II. 8). Verificou-se por GPC que ao fim de 5 h a conversão não era significativa, tendo a reacção sido abandonada.

Na Figura II. 3 encontram-se representados os perfis de GPC para os polímeros isolados (entradas 2, 3, 6 e 7 da Tabela II. 8).

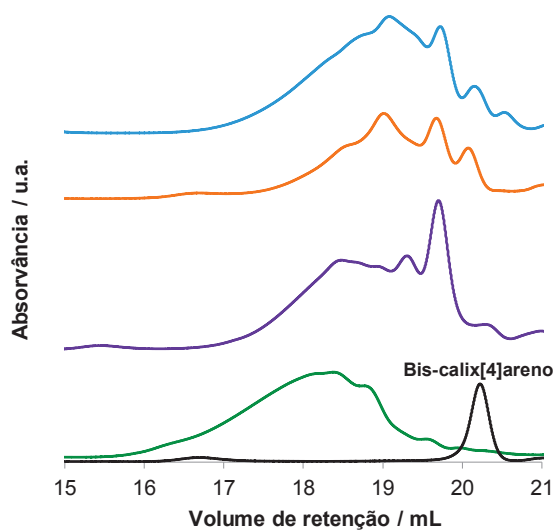


Figura II. 3 – Cromatogramas (GPC) de **CALIX-PPE-βG** e de bis-calix[4]areno (**3**), comonómero precursor (*cf.* Tabela II. 8).

II.3.1.3 – Síntese de CALIX-PPE-Ph- β G

As características dos materiais obtidos nas várias tentativas de polimerização encetadas, designadamente as baixas massas molares e os longos períodos de reacção conducentes a conversões aceitáveis levaram a apontar o impedimento estereoquímico proveniente das unidades de calixareno e de glucose, como um factor relevante. Nesse sentido foram desenhadas novas arquitecturas introduzindo tentativamente unidades adicionais de fenileno na unidade de glucose **12** produzindo os monómeros **16** e **17**, respectivamente (*vide* II.2.2.4), assim como no bis-calix **3** (*vide* II 2.3).

Esta funcionalização adicional contribui para promover um maior espaçamento entre as cadeias laterais dos comonómeros perspectivando uma maior eficácia nas reacções de polimerização. Na figura seguinte apresenta-se um modelo com geometria otimizada de dois tetrâmeros de **CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**, sendo evidente o elevado impedimento estéreo no **CALIX-PPE- β G** comparativamente ao tetrâmero que possui as entidades fenileno adicionais (**CALIX-PPE-Ph- β G**).

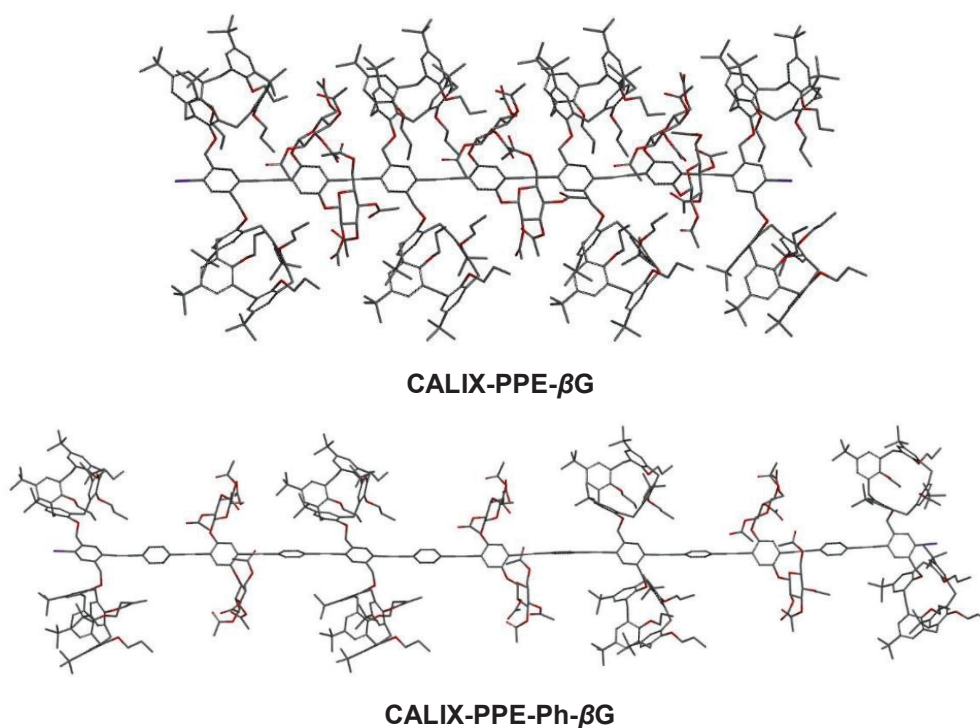


Figura II. 4 – Tetrâmeros de **CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**.⁸⁶

Foram assim realizadas polimerizações com os novos monómeros recorrendo às condições anteriormente aplicadas (apenas foram realizadas polimerizações com aquecimento convencional). A Tabela II. 9 apresenta as várias tentativas de síntese conducentes à obtenção de polímeros de **CALIX-PPE-Ph- β G**.

Tabela II. 9 – Polimerização do monômero **3** com **16** (ou **17** no caso da utilização Pd/Cul).

Entrada	Catalisador (eq. ou % mol)	Co-monômero	Solvente	Tempo / h	T / ° C	Composição da mistura reaccional / %				Material isolado	
						Polímero + Oligômeros	m.p.	Conversão	η / %	Polímero + Oligômero / %	M_n / g.mol ¹ (M_w / M_n)
1	Pd (0) (0.1 eq.) ^a	16	THF	144	60	81.68	18.32	81.68	58.0%	98.93	6452
	Ag ₂ O (2 eq.)										(2.4)
2	Pd (0) (0.2 eq.) ^a	16	THF	144	60	61.61	38.39	61.61	37.3%	97.53	12681
	Ag ₂ O (2 eq.)										(3.1)
3	Pd (0) (0.1 eq.) ^b	16	THF	243	60	86.09	13.91	86.09	53.7%	99.36	7728
4	Pd (0) (7% mol) ^a	17	THF:Et ₃ N (50:50)	144	35	82.89	17.27	82.89	44.2%	97.63	7273
	Cul (7% mol)										(4.0)
5	Pd (II) (7% mol)	17	THF:Et ₃ N (50:50)	144	35	80.35	19.65	80.35	33.6%	97.36	6807
	Cul (7% mol)										(4.3)

^aCatalisador lavado com EtOH; ^bRecristalizado de EtOH.

Numa das tentativas de síntese de **CALIX-PPE-Ph-βG** foi empregue Pd(0) recém-lavado com EtOH (entrada 1, Tabela II. 9). Após 144 h de reacção, a análise por GPC revelou a presença de 18.32% de m.p., mostrando no entanto maiores conversões do que as observadas para os copolímeros de **CALIX-PPE-βG** obtidos nas mesmas condições. O produto foi isolado por dissolução/precipitação com CHCl₃:MeOH tendo sido obtido um sólido amarelo em 58% ($M_n=6452 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n=2.4$).

O aumento da quantidade de catalisador (dobro), mantendo as restantes condições do ensaio precedente, conduziu a uma menor conversão (38.39% de m.p.) no entanto, com uma massa molar muito superior ($M_n=12681 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n=3.1$). O produto foi isolado por dissolução/precipitação com CHCl₃:MeOH, tendo sido obtido um sólido amarelo em 37%.

Recorrendo à utilização de Pd(0) recristalizado de EtOH (entrada 3, Tabela II. 9), a análise de GPC após 234 h de reacção, revelou a presença de 13.91% de m.p., tendo sido isolado um produto amarelo em 53.7% por dissolução/precipitação com CHCl₃:MeOH ($M_n=7728 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n=2.9$).

Em alternativa, também foi tentada a polimerização utilizando as condições clássicas de Sonogashira (entrada 5, Tabela II. 9). Ao fim de 144 h, a análise de GPC revelou a presença de 19.65% de m.p., tendo sido isolado um produto amarelo em 33.6% por dissolução/precipitação com CHCl₃:MeOH (M_n de 6807 g.mol^{-1} , $M_w/M_n=4.3$).

Alterando o catalisador (Pd(II) por Pd(0)), mas mantendo as condições do ensaio precedente, ao fim de 144 h, a análise por GPC revelou a presença de 17.27% de m.p., tendo sido isolado um sólido amarelo em 44.2% ($M_n=7273 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n=4.0$).

Na Figura II. 5 estão representados os perfis de GPC para os polímeros isolados.

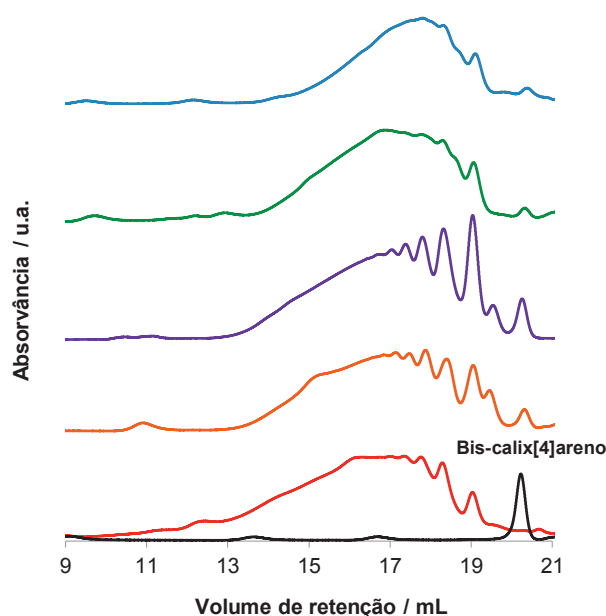


Figura II. 5 – Cromatogramas (GPC) de **CALIX-PPE-Ph-βG** e bis-calix[4]areno (**3**), (cf. Tabela II. 9).

Da avaliação dos resultados alcançados quer por aquecimento convencional, quer por irradiação microondas com sistemas catalíticos distintos, é possível adiantar a superior eficácia do sistema de aquecimento não convencional (microondas).

Nas polimerizações conducentes à obtenção de **CALIX-PPE-Ph-βG** as conversões foram, em geral, superiores às obtidas na preparação de **CALIX-PPE-βG**.

A utilização de maiores quantidades de catalisador e também a activação do catalisador de Pd(0) parecem ter contribuído para materiais de maior massa molar.

Quanto ao sistema catalítico mais eficiente (Pd/Ag₂O ou Pd/CuI), verificou-se de uma forma geral, que a utilização de Pd (0)/Ag₂O conduziu à obtenção de melhores resultados (polímeros com maior peso molecular e rendimentos mais elevados, embora inferiores aos reportados na literatura (80-90%)).²⁶

O grau de polimerização (GP) é superior nos copolímeros do tipo **CALIX-PPE-Ph-βG** (ca. 3). No caso de **CALIX-PPE-βG**, o GP não ultrapassa duas unidades. Os rendimentos obtidos na síntese de **CALIX-PPE-Ph-βG** são, em geral, superiores.

Os polímeros que mostraram melhores características (**CALIX-PPE-βG** obtido a partir das condições da entrada 2 da Tabela II. 8 e **CALIX-PPE-Ph-βG** obtido a partir das condições da entrada 2 da Tabela II. 9) na análise por GPC, foram caracterizados por FTIR (Tabela II. 10).

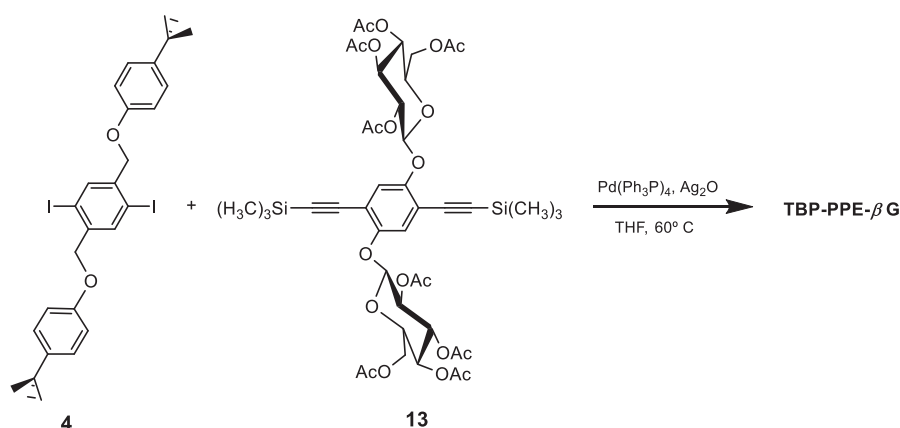
Os espectros de RMN ¹H dos polímeros descritos foram realizados. Contudo, dada a sua complexidade, não foi possível fazer a identificação inequívoca de todos os sinais, pelo que apenas se atribuíram as ressonâncias de conjuntos de prótons nas diferentes zonas do espectro (*vide* III.4, Parte Experimental).

Tabela II. 10 – Caracterização de **CALIX-PPE-βG (20)** e **CALIX-PPE-Ph-βG (21)**.

Composto	$\nu_{\text{máx.}}$ (filme, NaCl) / cm^{-1}
20	3026 (fr, =C-H), 2962, 2906, 2872 (f, C-H , $(\text{CH}_3)_3$), 1760 (f, C=O), 1603, 1585 (fr, C=C), 1483 (f, C-H, CH_2), 1433, 1366, 1219 (f, C-O-C), 1124, 1067, 1041, 1010, 871 (f, =C-H).
21	3029 (fr, =C-H), 2964, 2907, 2876 (f, C-H , $(\text{CH}_3)_3$), 1761 (f, C=O), 1603, 1585 (fr, C=C), 1518, 1480, 1438, 1365, 1218 (f, C-O-C), 1124, 1068, 1043, 1012, 871 (f, =C-H).

II.3.2 – Tentativa de Síntese de **TBP-PPE-βG**

Estudos recentes^{43,56} comprovaram a elevada contribuição das unidades de calixareno presentes na cadeia polimérica nas suas capacidades sensoriais e quirópticas. Nesse sentido, foi encetada a síntese de um polímero desprovido desse macrociclo. A tentativa de síntese de **TBP-PPE-βG** apresenta-se no Esquema II. 12.

Esquema II. 12 – Tentativa de síntese do copolímero **TBP-PPE-βG**.²⁶

O procedimento experimental da tentativa de síntese de **TBP-PPE-βG (22)** decorreu com a adição dos iniciadores Ag_2O (2 eq.) e $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (0.1 eq.) a uma solução de **4** e **13** (1 eq.) em THF previamente desarejada; a reacção foi realizada com aquecimento convencional a 60°C , sob agitação.²⁶

Sucessivos controlos por GPC (a cada 24 h) mostraram uma conversão muito lenta embora elevada (ca. 93% após 216 h de reacção). A reacção foi interrompida e processada, o isolamento de **TBP-PPE-βG** foi feito por c.c. [$\text{AcOEt}:\text{Hex}$ (2:1)] seguida de extracção do

produto da sílica com MeOH e posteriormente com CHCl_3 , obtendo-se um sólido amarelo em 28.9% ($M_n=1269$, $M_w/M_n=1.2$).

Na Figura II. 6 apresenta-se o cromatograma obtido após o isolamento do composto e a caracterização por FTIR na tabela seguinte. As características do produto isolado **TBP-PPE- β G** (baixa massa molecular) não se mostraram adequadas para estudos de aplicação.

Tal como anteriormente referido para **CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G** no que respeita à caracterização por RMH ^1H , o espectro de **TBP-PPE- β G** foi tratado de igual forma (*vide* III.4, Parte Experimental).

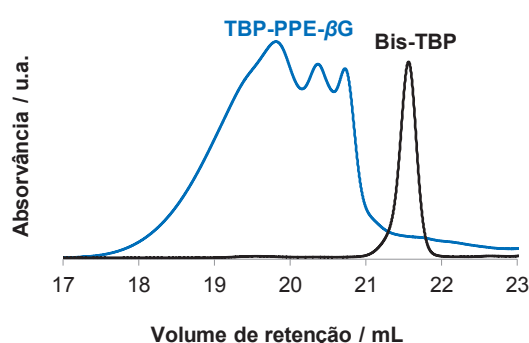


Figura II. 6 – Cromatograma de GPC de **TBP-PPE- β G** (**22**) isolados e de Bis-TBP (**4**), comonómero precursor.

Tabela II. 11 – Caracterização de **TBP-PPE- β G**.

Polímero	$\nu_{\text{máx.}}$ (filme, NaCl) / cm^{-1}
TBP-PPE-βG (22)	3020 (fr, =C-H), 2965, 2877 (f, C-H , $(\text{CH}_3)_3$), 1758 (f, C=O), 1611, 1514, 1439 (f, C-H , CH_2), 1367, 1220 (f, C-O-C), 1123, 1069, 1043, 909, 833 (f, =C-H), 757, 542 (m, C-I).

II.4 – PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E QUIRÓPTICAS DOS POLÍMEROS

Tendo como objectivo o estudo das potenciais aplicações destes polímeros como sensores enantiosselektivos (Secção II.5) foram previamente avaliadas as suas propriedades fotofísicas e quirópticas.

Nesta Secção apresentam-se os espectros de absorção no estado fundamental (UV-Vis), os espectros de fluorescência de estado estacionário e os espectros de dicroísmo circular (CD) em solução (CHCl_3) e no estado sólido.

II.4.1 – Propriedades Fotofísicas

II.4.1.1 – Absorção de estado fundamental e fluorescência de estado estacionário

As soluções em estudo foram sempre recém-preparadas em clorofórmio de qualidade espectroscópica. A concentração das soluções será indicada caso a caso. Para a obtenção dos espectros no estado sólido foram preparados filmes por *drop-coating* em lamelas de quartzo a partir de soluções de CHCl_3 e secos sob vácuo.

Os espectros de absorção foram realizados à t.a. com um varrimento de 250 a 600 nm utilizando células de quartzo de 1 cm.

Os espectros de fluorescência em solução foram traçados ao comprimento de onda de excitação de 380 nm, para ambos os polímeros, e com um varrimento de 300 a 700 nm. Os espectros de emissão em solução foram recolhidos com geometria a 90° (*right angle*, RA) relativamente à excitação e os espectros no estado sólido foram recolhidos com geometria em ângulo frontal (*front-face*, FF), utilizando quando necessário filtros de densidade neutra.

Os espectros de absorção em solução e em filme dos polímeros sintetizados **CALIX-PPE- β G (20)** e **CALIX-PPE-Ph- β G (21)** estão apresentados na Figura II. 7.

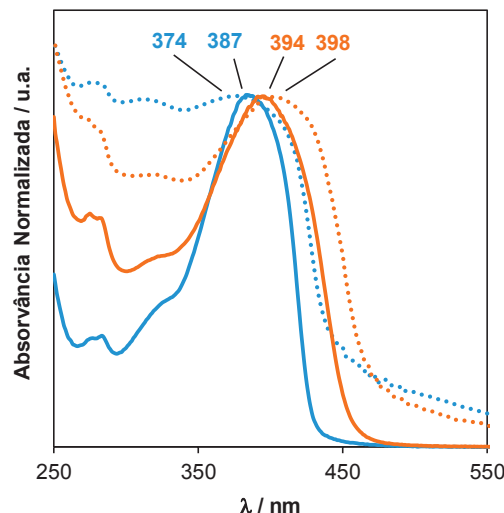


Figura II. 7 – Espectro de absorção em solução em CHCl_3 (linha a cheio) e no estado sólido (tracejada) de **CALIX-PPE- β G** (**20**) (1.0×10^{-4} M) e **CALIX-PPE-Ph- β G** (**21**) (2.5×10^{-5} M).

Os espectros de absorção em CHCl_3 de ambos os polímeros apresentam perfis similares, embora com máximos de absorção distintos. Contrariamente ao esperado, o valor de $\lambda_{\text{máx., abs}}$ mais elevado (394 nm) surge no polímero onde a extensão da conjugação é menor (**CALIX-PPE- β G**).

Ambos os espectros mostraram a presença de duas bandas respeitantes às unidades do calixareno⁷¹ que surgem entre 275-283 nm. As bandas das unidades de glucose pentaacetato (ca. 270 nm) não são perceptíveis devido à reduzida absorvidade, estando sobrepostas às outras bandas presentes nessa zona.

A transição π - π^* para **CALIX-PPE- β G** apresenta $\lambda_{\text{máx., abs}}$ a 394 nm, enquanto que para **CALIX-PPE-Ph- β G** surge a 387 nm.

O comportamento inesperado referido para o máximo da absorção dos polímeros poderá ser atribuído ao facto de o polímero **CALIX-PPE-Ph- β G** adoptar maior flexibilidade, originando conformações que alteram a extensão do sistema π conjugado, exibindo um menor valor de $\lambda_{\text{máx., abs}}$ comparativamente a **CALIX-PPE- β G**.

Também o valor mais elevado de E_g (calculado a partir do *onset* das bandas de absorção de mais baixa energia) apresentado por **CALIX-PPE-Ph- β G** poderá ter origem nos factores acima adiantados.

Os espectros no estado sólido mostraram uma variação análoga com um desvio hipsocrómico para **CALIX-PPE-Ph- β G** (387 nm em CHCl_3 para 374 nm em filme) e uma variação batocrómica pouco relevante para **CALIX-PPE- β G** (394 nm em CHCl_3 para 398 nm em filme).

No estado sólido a esperada coplanarização do sistema π das unidades de fenileno-etinileno que é acompanhada do aumento de extensão de conjugação ou a formação de agregados no estado fundamental decorrentes de interações intercadeia, parecem ser pouco relevantes no polímero de **CALIX-PPE- β G** ($\Delta=4$ nm). Por outro lado, no polímero **CALIX-PPE-Ph- β G**, ocorre um acentuado desvio hipsocrômico o que exclui a ocorrência dos processos anteriormente enunciados. Este comportamento aparentemente anômalo, parece vir a ser corroborado quando avaliadas as propriedades quirópticas destes materiais (*vide* II. 4.2).

Os espectros de emissão em solução (CHCl_3) dos polímeros **20** e **21** (Figura II. 8) revelaram uma estrutura diferenciada entre ambos; a estrutura vibrônica exibida por **CALIX-PPE-Ph- β G**, com um máximo de emissão a 424 nm está ausente em **CALIX-PPE- β G** ($\lambda_{\text{máx.,abs}}=447$ nm).

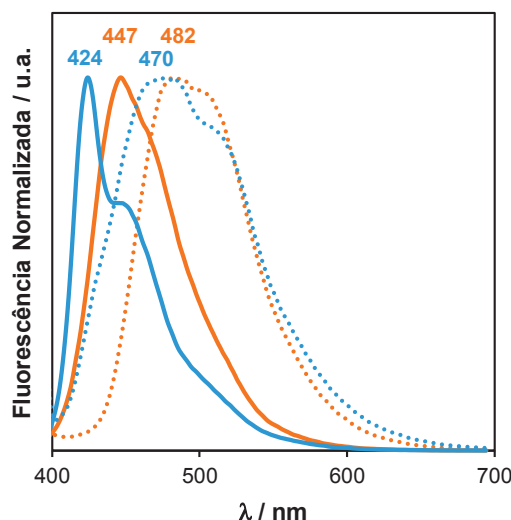


Figura II. 8 – Espectro de emissão em solução (linha a cheio) e no estado sólido (tracejada) de **CALIX-PPE- β G** (**20**) e **CALIX-PPE-Ph- β G** (**21**); $\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm; a concentração das soluções utilizadas são 1.0×10^{-4} M para **20** e 2.5×10^{-5} M para **21**.

No estado sólido verificou-se que a transição 0-0 nos dois compostos exibiu um acentuado desvio batocrômico com maior relevância para **CALIX-PPE-Ph- β G** ($\Delta=46$ nm) comparativamente aos espectros em solução, mantendo no entanto estrutura vibrônica. Este resultado pode indicar que em ambos os polímeros haverá lugar à formação de agregados no estado sólido. A formação de agregados deriva da possibilidade da ocorrência de interações intermoleculares (empilhamento π - π) na cadeia conjugada do polímero.²

Os rendimentos quânticos dos polímeros foram determinados em solução (CHCl_3) utilizando como padrão 9,10-difenilantraceno (9,10-DPA em EtOH);⁸⁷ refira-se que as emissões do padrão e do fluoróforo devem ser coincidentes na gama espectral de interesse.

Sendo o rendimento quântico uma grandeza definida pela razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por uma dada molécula (fluoróforo), ou seja, a fracção de moléculas excitadas que regressam ao estado estacionário por emissão de fótons¹², é determinante o cumprimento de alguns requisitos na sua determinação, designadamente a utilização de soluções diluídas de modo a minimizar ou mesmo eliminar processos de auto-absorção e auto-extinção colisional. Assim, as soluções utilizadas devem exibir ao comprimento de onda de excitação densidade óptica (OD) igual ou inferior a 0.05.⁸⁸ Na Tabela II. 12 são apresentadas as propriedades ópticas relativas aos polímeros **CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**.

Tabela II. 12 – Propriedades fotofísicas de **CALIX-PPE- β G** (20) e **CALIX-PPE-Ph- β G** (21).

Polímero	E_g^a / eV	Φ_F	$\lambda_{\text{máx., abs}}^b$ / nm ($\epsilon \times 10^{-4} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), CHCl_3	$\lambda_{\text{máx., em}}$ / nm, CHCl_3	Desvio de Stokes ^c / nm	$\lambda_{\text{máx., abs}}$ / nm, filme	$\lambda_{\text{máx., em}}$ / nm, filme
20	2.71	0.40	394 (2.41)	447	53	398	482
21	2.89	0.43	387 (7.66)	424	37	374	470

^aO intervalo-entre-bandas (E_g) foi calculado a partir do *onset* de baixa energia da banda de absorção;

^bAs concentrações das soluções utilizadas são 1.0×10^{-4} M (**CALIX-PPE- β G**) e 2.5×10^{-5} M (**CALIX-PPE-Ph- β G**); ^cO desvio de Stokes foi calculado a partir de $\lambda_{\text{máx., em}} - \lambda_{\text{máx., abs}}$ em CHCl_3 .

Verifica-se que os rendimentos quânticos de fluorescência dos copolímeros sintetizados são semelhantes, apesar de ligeiramente superior para **CALIX-PPE-Ph- β G**. Ainda assim são inferiores aos rendimentos quânticos característicos dos PPEs em solução.^{8,43,71}

II.4.1.2 – Fotoestabilidade

A utilização prévia de dispositivos optoelectrónicos que incorporem materiais com características sensoriais, obriga a que nas condições de trabalho os mesmos se revelem fotoestáveis.

Assim, torna-se imprescindível avaliar a extensão da fotodegradação dos polímeros sintetizados sob condições de irradiação contínua ($\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm) em equilíbrio com o ar (presença de oxigénio singuleto).

Com esse propósito, utilizaram-se soluções de CHCl_3 com concentrações de 1.0×10^{-6} M para **CALIX-PPE- β G** e de 2.5×10^{-7} M para **CALIX-PPE-Ph- β G**, respectivamente. Os espectros foram recolhidos com geometria a 90° em relação à excitação e também em geometria de ângulo frontal (*front-face*), cujo propósito será adiante discutido. Também foi realizado este ensaio para filmes de **CALIX-PPE-Ph- β G**, preparados pelo procedimento referido anteriormente.

Após exposição por um período de 20 min, ambos os estados físicos (em solução e em filme) mostraram elevada fotoestabilidade, sendo o decréscimo de fluorescência desprezável (inferior a 1%).

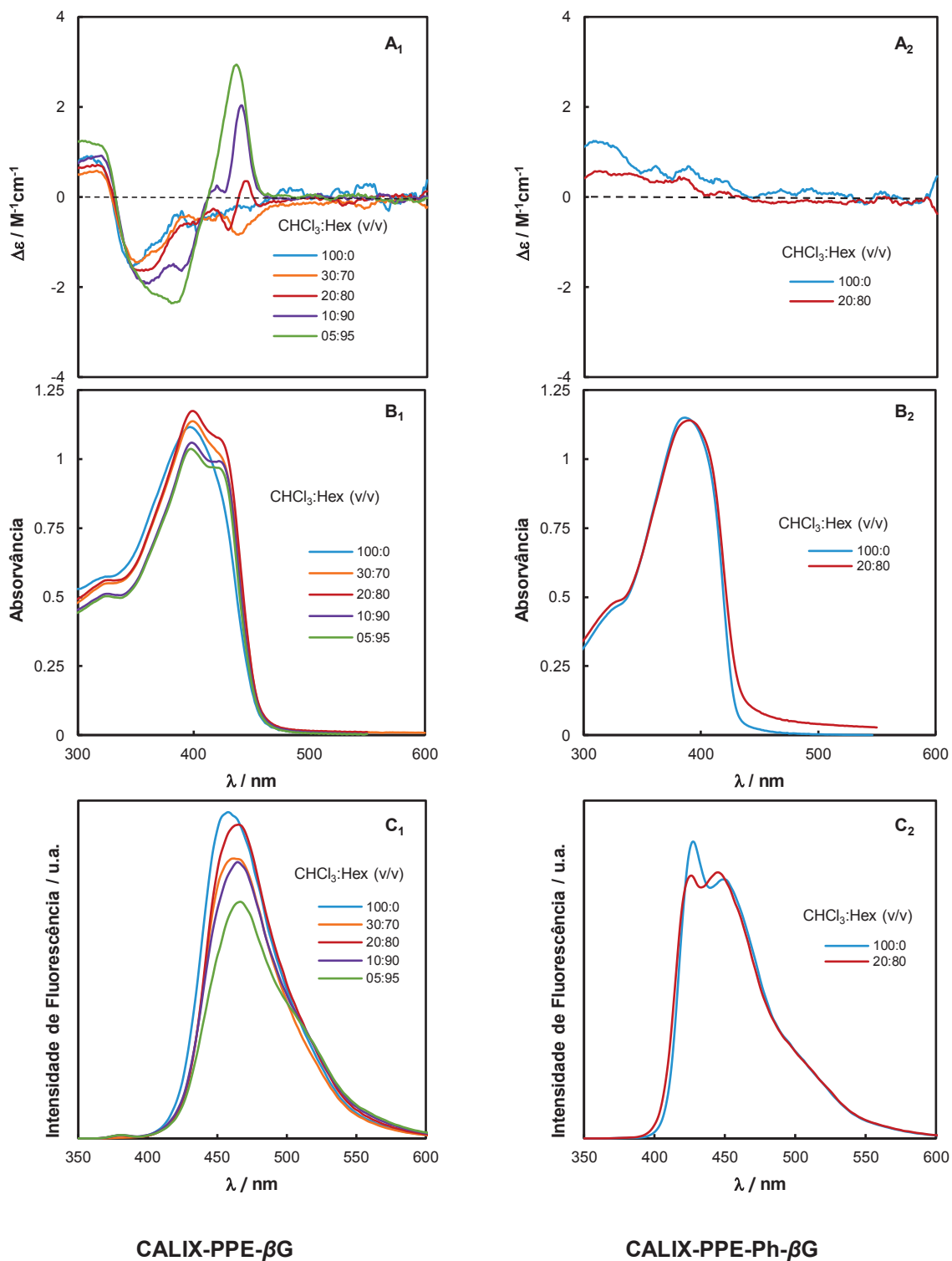
II.4.2 – Propriedades Quirópticas

A indução de quiralidade numa cadeia polimérica pode ser conseguida por introdução de unidades quirais ou pela utilização de agentes quirais externos.³⁹ A quiralidade supramolecular nestes polímeros surge das interações intra e intermoleculares que se estabelecem, ocorrendo a transferência da quiralidade dos elementos quirais para todo o sistema supramolecular.⁸⁹ A indução de quiralidade em polímeros conjugados pode ser aplicada no desenvolvimento de sensores enantiosselektivos para reconhecimento molecular.^{39,43}

No presente trabalho, foram realizados ensaios de dicroísmo circular (CD) de modo a avaliar a actividade quiróptica dos polímeros sintetizados (**CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**). No espectro de dicroísmo circular (CD) de **CALIX-PPE- β G** em solução de CHCl_3 (4×10^{-5} M, OD=1.12) a 20° C não se observa qualquer efeito de Cotton no gama de comprimentos de onda correspondentes à transição π - π^* (~ 350 - 480 nm) (Figura II. 9 **A**₁). Refira-se que a ausência de actividade quiróptica relevante no polímero **CALIX-PPE- β G** em solução de um “bom solvente” (CHCl_3) era previsível, uma vez que a influência exercida pelas unidades de glucose é pequena, tendo em conta a extensão da conjugação.⁹⁰ Estudos recentes em polímeros PPE contendo exclusivamente unidades de repetição com cadeias laterais do tipo O-alquilo, o efeito de Cotton observado foi nulo.^{43,45,91} Contudo, é conhecido que a utilização de misturas de “solventes:não-solventes” (e.g. CHCl_3 :MeOH) ou filmes induz a transferência de quiralidade dos substituintes quirais para a cadeia do polímero obtendo-se nestes casos actividade quiróptica relevante.^{36,40,41} A explicação adiantada para o efeito observado (em solução de um “não-solvente” ou no estado sólido) tem sido atribuída à ocorrência de microagregados com organização conformacional intra e intercadeia muito elevada.^{37,92}

No sentido de avaliar o efeito de um “não-solvente” na actividade quiróptica do **CALIX-PPE-βG**, o estudo foi inicialmente realizado em soluções de CHCl_3 com a adição de quantidades crescentes de MeOH, até ao limite de solubilidade do polímero. Contudo, veio a verificar-se que nesta composição (CHCl_3 :MeOH, até 95% deste último) não existe qualquer actividade quiróptica.

Em alternativa, recorreu-se à utilização de quantidades crescentes de *n*-hexano (Hex, 0% a 95%, esta última correspondendo à concentração no limite de solubilidade). Os espectros de UV-Vis e CD serão apresentados na figura seguinte.



Os espectros de absorção de **CALIX-PPE-βG** para diversas composições de solventes exibem comportamento vibrônico, com $\lambda_{\text{máx.,abs}}$ a 398 nm (Figura II. 9 **B₁**). Com o incremento das quantidades de *n*-hexano verifica-se o aparecimento de uma nova banda (como ombro) a *ca.* 425 nm, mais pronunciada para a mistura mais rica em *n*-hexano. A ocorrência de solvatocromismo poderá ter origem no estabelecimento de associações intermoleculares (formação de microagregados), resultado de menor solvatação das cadeias do polímero com o aumento do hexano na mistura.

O **CALIX-PPE-βG**, na presença de misturas CHCl₃:Hex apresenta, embora com fraca intensidade, alguma actividade quiróptica na gama de comprimentos de onda correspondente à transição π - π , indicando a indução da quiralidade dos substituintes para a cadeia conjugada. O fraco sinal observado poderá dever-se à presença de unidades volumosas nas cadeias laterais do polímero, como é o caso do calix[4]areno, que dificultam a formação de agregados.^{37,43} Contudo, o aparecimento de sinal de CD deve-se provavelmente à adopção de conformação em “hélice” pela cadeia principal do polímero, induzida pelas cadeias laterais.⁴³

A ocorrência de agregação também pode ser corroborada nos espectros de emissão observando-se um ligeiro desvio batocrómico do máximo de emissão (*ca.* 10 nm) com o aumento progressivo do *n*-hexano na mistura (Figura II. 9 **C₁**). Esse desvio é simultaneamente acompanhado por um decréscimo da fluorescência.

O comportamento observado para **CALIX-PPE-βG** na composição CHCl₃:Hex (10:90), justifica a posterior utilização desta mistura de solventes nos estudos de enantiodiscriminação adiante realizados (*vide* II.5.2).

Procedimento similar foi encetado para o polímero **CALIX-PPE-Ph-βG**, contudo veio a verificar-se a não ocorrência de qualquer fenómeno de agregação nesta mistura de solventes a avaliar pela ausência de sinal de dicroísmo circular mesmo na composição CHCl₃:Hex (20:80) (Figura II. 9 **A₂**).

Este comportamento é também confirmado pela ausência de qualquer nova banda no espectro de UV-Vis, onde se mantém quer o perfil, quer o $\lambda_{\text{máx.,abs}}$ observado em solução de CHCl₃ (Figura II. 9 **B₂**).

Os espectros de fluorescência não mostram qualquer alteração na intensidade, apenas se verifica uma alteração no “balanço” das transições 0-0 e 0-1 (esta última ligeiramente mais intensa para a mistura CHCl₃:Hex (20:80) (Figura II. 9 **C₂**).

Uma vez que este estudo relevou ausência de actividade quiróptica, a tentativa de indução de quiralidade neste polímero foi abandonada.

O impedimento estérico no caso de **CALIX-PPE-βG** é acentuado (*vide* Figura II. 4), o que dificulta a livre rotação em torno da ligação etínica. No entanto, a presença de unidades

fenileno entre as unidades substituídas no **CALIX-PPE-Ph-βG**, possibilita uma maior liberdade de torção da cadeia em torno da ligação etinílica, o que pode dificultar a adopção da conformação em hélice, justificando a fraca (ou mesmo nula) indução de quiralidade neste polímero em solução e na mistura testada.

Conforme referido, em alternativa às misturas de “solvente:não-solvente”, a indução de quiralidade também pode ser conseguida no estado sólido. Nesse sentido, foram também preparados filmes de ambos os polímeros e avaliada a sua actividade quiróptica. Os filmes foram obtidos por *drop-coating* em lamelas de quartzo. Os espectros de CD, absorção e emissão encontram-se na Figura II. 10.

Verifica-se que para **CALIX-PPE-βG** não é perceptível actividade óptica relevante no estado sólido e não existem indícios claros de agregação no espectro de absorção (Figura II. 10 **A₁** e **B₁**). No entanto, para **CALIX-PPE-Ph-βG** é visível um sinal de CD negativo relevante, que contraria os resultados obtidos em misturas de “solvente:não-solvente” (Figura II. 10 **A₂**). Estudos no estado sólido deverão ser continuados, designadamente preparando filmes de melhor qualidade (por *spin-coating* e/ou *drop-coating*) o que irá permitir a indução de quiralidade.

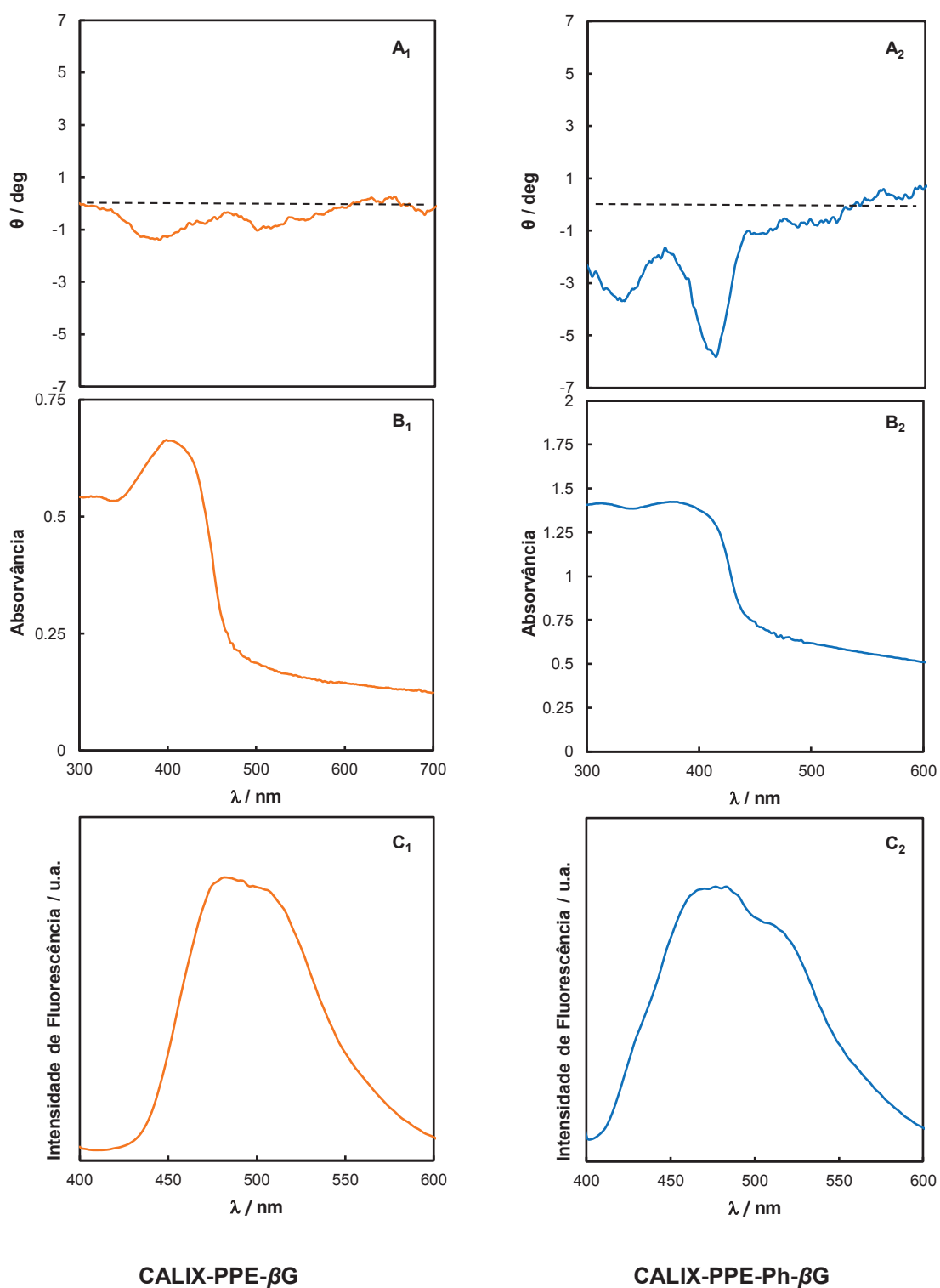


Figura II. 10 – Espectros no estado sólido de CD (A), absorção (B) e emissão (C) ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$) de **CALIX-PPE-βG** (20) e de **CALIX-PPE-Ph-βG** (21).

II.5 – ESTUDOS DE POTENCIAIS APLICAÇÕES COMO SENSORES

Como anteriormente referido, a aplicação de sensores químicos baseados em polímeros conjugados fluorescentes na detecção de uma grande diversidade de analitos tem sido largamente estudada^{2,11} e a sua eficácia comprovada.^{15,49,70} Em particular, a ocorrência de um mecanismo de migração excitónica nos polímeros conjugados, responsável pela amplificação de sinal de transdução, torna o sensor mais sensível quando na presença do analito.⁶⁸

Além desta capacidade de transdução associada às cadeias poliméricas, a possibilidade de introdução de uma grande diversidade de cadeias laterais permite o desenho de sensores com propriedades e aplicações distintas. A presença de unidades de calixareno na cadeia polimérica confere propriedades de reconhecimento molecular ao sensor, evitando simultaneamente interacções intermoleculares indesejáveis.⁴³

A introdução de unidades quirais na cadeia polimérica tem a vantagem de minimizar interacções intermoleculares fortes, prevenindo desse modo a coplanarização e o consequente empilhamento π - π das cadeias conjugadas.^{43,93-95} Adicionalmente, os polímeros conjugados quirais apresentam outras vantagens relevantes, nomeadamente serem aptos no reconhecimento quiral em processos de enantiodiscriminação,^{39,43} alargando o campo de aplicação dos polímeros conjugados. Em particular, os polímeros conjugados contendo fontes quirais de origem natural permitem o estabelecimento de interacções selectivas com biomoléculas específicas.^{11,26,45}

Nesta Secção serão assim apresentados os estudos de avaliação sensorial dos copolímeros sintetizados comprovando a potencial aplicação destes materiais como sensores. Os ensaios foram realizados em solução e no estado sólido, avaliando a sensibilidade dos materiais a compostos nitroaromáticos e nitroanilinas.

Adicionalmente, dada a natureza quiral dos copolímeros sintetizados, serão também apresentados alguns ensaios exploratórios de enantiodiscriminação, utilizando para esse propósito metilbenzilaminas (MBA) enantioméricas. Da resposta observada no estudo da actividade quiróptica destes materiais, apenas se realizaram ensaios com o polímero **CALIX-PPE- β G**.

II.5.1 – Avaliação Sensorial

A necessidade de detecção de explosivos de forma rápida prende-se com vários aspectos ambientais e de segurança, nomeadamente a identificação de minas terrestres, aplicações militares, investigação forense e recuperação de terrenos.⁵⁴ Os compostos que constituem maioritariamente as misturas explosivas são nitroaromáticos (NACs).^{51,53}

As nitroanilinas (NAs) são utilizadas na indústria como intermediários na produção de fármacos, pesticidas e corantes, sendo também potenciais poluentes ambientais. Por essa razão, é determinante o desenvolvimento de sensores químicos para aplicação na detecção destes compostos.^{58,72}

Os sensores conjugados fluorescentes utilizados na detecção de NACs e NAs são baseados em métodos de extinção de fluorescência, ou seja, quaisquer processos nos quais um agente de extinção (AE) diminua a fluorescência de um fluoróforo.⁵⁷

A extinção de fluorescência pode ocorrer através de processos dinâmicos ou estáticos, consoante a interacção entre o fluoróforo e o analito, também designado de agente de extinção (AE).⁸⁸ A extinção dinâmica resulta da difusão e colisão entre o fluoróforo e o AE durante o tempo de vida do estado excitado. Por sua vez, a extinção estática ocorre se, no estado estacionário, o fluoróforo e o AE formarem um complexo que não possui propriedades fluorescentes.⁸⁸

A equação de Stern-Volmer é um formalismo utilizado para descrever e quantificar a extinção de fluorescência por parte de um AE sendo dada pela seguinte relação:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[AE] \quad (\text{Eq. II. 1})$$

onde, I_0 e I representam a intensidade de fluorescência na ausência e na presença do AE, respectivamente, K_{SV} é a constante de Stern-Volmer e $[AE]$ é a concentração de AE.

A constante de Stern-Volmer tem significados distintos consoante o processo de extinção (dinâmico ou estático) envolvido. As equações seguintes representam as relações para a extinção dinâmica e estática, respectivamente:

$$K_D = k_q \tau_0 \quad (\text{Eq. II. 2})$$

$$K_S = \frac{[FAE]}{[F][AE]} \quad (\text{Eq. II. 3})$$

onde, K_D e K_S são as constantes de Stern-Volmer estática e dinâmica, respectivamente, k_q é a constante de extinção biomolecular, τ_0 é o tempo de vida do fluoróforo na ausência de AE, $[F]$ é a concentração do fluoróforo, $[AE]$ é a concentração do AE e $[FAE]$ é a concentração do complexo fluoróforo-AE.^{12,88}

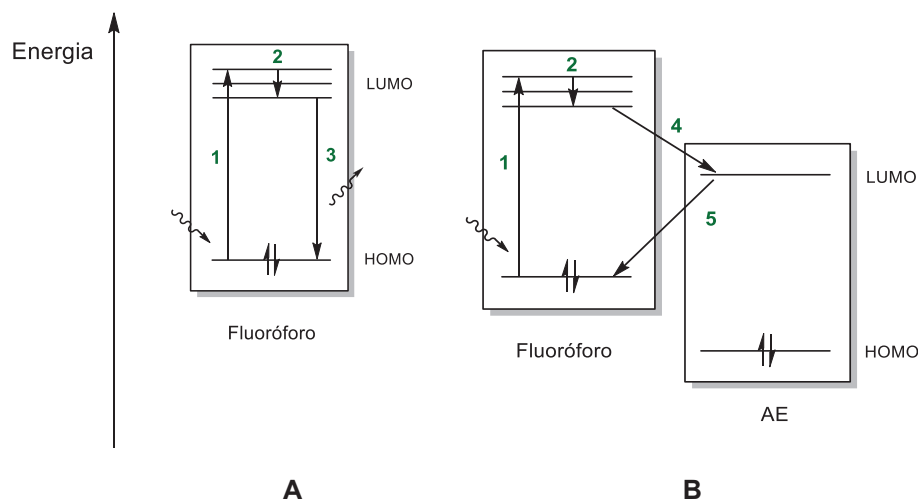


Figura II. 11 – A. Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando o processo de emissão de fluorescência; **B.** Mecanismo de extinção da fluorescência por transferência de elétron fotoinduzida.

O processo de extinção de fluorescência (Figura II. 11 B) inicia-se com a absorção de radiação com um dado comprimento de onda (λ), que permite a passagem de um elétron da orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) para a orbital molecular desocupada de menor energia (LUMO) (1). Seguidamente ocorre um relaxamento até um estado excitado de nível vibracional inferior (2). Finalmente, no regresso do elétron à HOMO (3), há emissão de fluorescência.

O mecanismo de transferência de elétron fotoinduzida é frequentemente responsável pela extinção de fluorescência, por esse motivo, muitos sensores fluorescentes baseiam-se neste mecanismo.

Após a excitação e relaxamento vibracional, o elétron é transferido para a LUMO do AE (4) e posteriormente para a HOMO do fluoróforo (5). Neste processo não existe emissão de fluorescência, porque o AE não é luminescente. Este é um caso particular de transferência de elétrons fotoinduzida designado de processo oxidativo, uma vez que durante este processo o fluoróforo, actua como doador de elétron e o AE como aceitador.

O efeito de filtro interno é um fenómeno que pode trazer problemas na determinação de K_{SV} em fluorescência no estado estacionário.¹² O efeito de filtro interno primário e secundário

está relacionado com a ocorrência de fenómenos que impedem a absorção de fótons pelo fluoróforo ou que impedem que os fótons emitidos por este cheguem ao detector.

Esse efeito pode ser provocado pelo próprio fluoróforo quando a radiação emitida pela fonte não consegue alcançar todas as unidades de fluoróforo e ainda quando a radiação emitida pelo fluoróforo, na zona de sobreposição do espectro de absorção e emissão, é absorvida por outra unidade de fluoróforo.¹²

O efeito de filtro interno também pode ter origem no próprio agente de extinção, quando este absorve radiação na mesma gama de comprimentos de onda do próprio fluoróforo. O AE pode absorver fótons emitidos pelo fluoróforo impedindo a sua chegada ao detector, ou ainda absorver fótons emitidos pela fonte de radiação, impedindo a sua absorção pelo fluoróforo.¹² A ocorrência destes fenómenos obriga à correcção da curva de Stern-Volmer ao comprimento de onda de excitação e de emissão máximos (λ_{exc} e λ_{em}), para obter a K_{SV} corrigida.¹² A curva corrigida é dada pela seguinte equação:

$$\frac{I_0}{I} Y = 1 + K_{SV} [AE], \quad (\text{Eq. II. 4})$$

onde Y é o factor de correcção dado pela expressão seguinte:

$$Y = \frac{A_{x_0} A_{y_0} (1 - 10^{-A_{x_i}}) (1 - 10^{-A_{y_i}})}{A_{x_i} A_{y_i} (1 - 10^{-A_{x_0}}) (1 - 10^{-A_{y_0}})}, \quad (\text{Eq. II. 5})$$

onde A_{x_0} e A_{y_0} são as absorções do fluoróforo ao comprimento de onda de excitação e de emissão, respectivamente, e A_{x_i} e A_{y_i} são as absorções da mistura fluoróforo com o AE ao comprimento de onda de excitação e de emissão, respectivamente.⁹⁶

II.5.1.1 – Aplicação sensorial em solução

No estudo que de seguida se apresenta serão avaliadas as capacidades sensoriais, em solução e no estado sólido, dos polímeros **CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G** na detecção de NACs e NAs.

Os analitos testados foram nitrobenzeno (NB), 2,4-dinitrotolueno (DNT), 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), ácido pícrico (PA), *o*-, *m*- e *p*-nitroanilina (*o*-NA, *m*-NA e *p*-NA) (Figura II. 12).

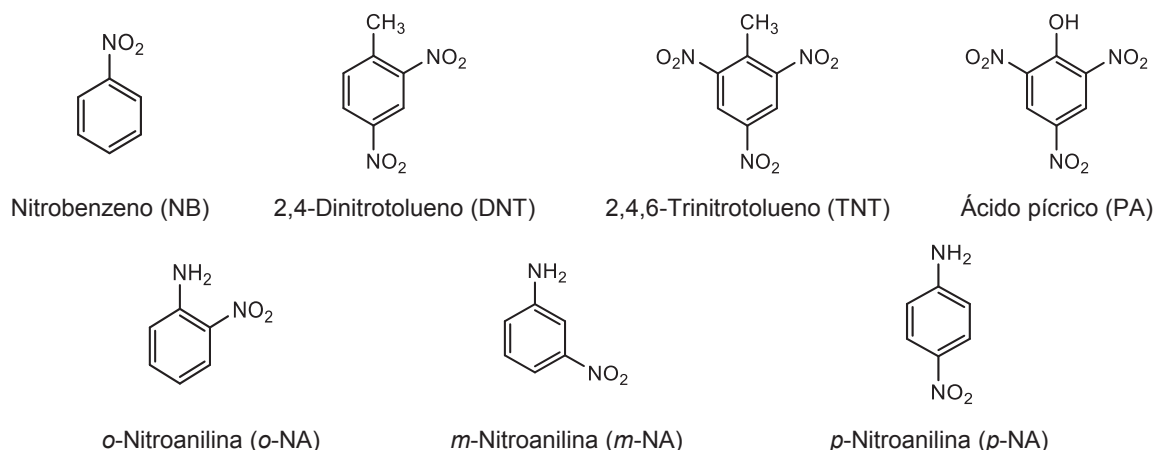


Figura II. 12 – Nitroaromáticos e nitroanilinas.

A avaliação da capacidade sensorial destes polímeros na presença dos analitos enunciados terá como medida a quantificação de extinção de fluorescência.

A quantificação de interacção fluoróforo-analito em solução foi obtida recorrendo ao formalismo de Stern-Volmer (*vide* II 5.1), onde o declive da curva obtida do gráfico de (I_0/I) em função da concentração do AE é a constante de Stern-Volmer (K_{SV}) (Eq. II. 1). Como anteriormente referido, de forma a minimizar os processos que podem interferir na quantificação da intensidade de fluorescência, designadamente os efeitos de filtro interno, quer primário, quer secundário, ou a absorção de radiação pelo AE ao λ_{exc} e ao λ_{em} , os valores da intensidade de fluorescência foram corrigidos recorrendo à Eq. II. 5. A determinação das K_{SV} corrigidas ($K_{SV\ corr}$) foram então calculados pela Eq. II. 4.

As soluções utilizadas nos ensaios de extinção de fluorescência foram sempre recém-preparadas com solventes de qualidade espectroscópica. Os ensaios foram realizados à t.a. utilizando células de quartzo de 1 cm, com um varrimento entre 300 e 700 nm. Os espectros de emissão foram traçados ao comprimento de onda de excitação de 380 nm, com geometria a 90° relativamente à excitação, utilizando sempre que necessário filtros de densidade neutra.

Os estudos de extinção de fluorescência foram realizados por adições sucessivas de uma solução de analito, de concentração conhecida, à solução de fluoróforo (1.0×10^{-6} M para **CALIX-PPE- β G** e 2.5×10^{-7} M para **CALIX-PPE-Ph- β G** em CHCl_3). A gama de concentração dos analitos NB, 2,4-DNT e 2,4,6-TNT variou de 1.49×10^{-4} M a 2.50×10^{-3} M. Para PA a gama empregue foi 1.49×10^{-7} a 2.50×10^{-6} M e para as NAs de 1.49×10^{-5} a 1.61×10^{-4} M. As concentrações dos analitos foram seleccionadas de forma a obter curvas de Stern-Volmer com comportamento linear. Durante as sucessivas adições do analito, a concentração do polímero é sempre mantida constante.

II.5.1.1.1 – Detecção de nitroaromáticos

As Figura II. 13 e Figura II. 14 apresentam os perfis das curvas de fluorescência obtidos após sucessivas adições de TNT a **CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**, respectivamente e as respectivas curvas de Stern-Volmer (não corrigidas e corrigidas).

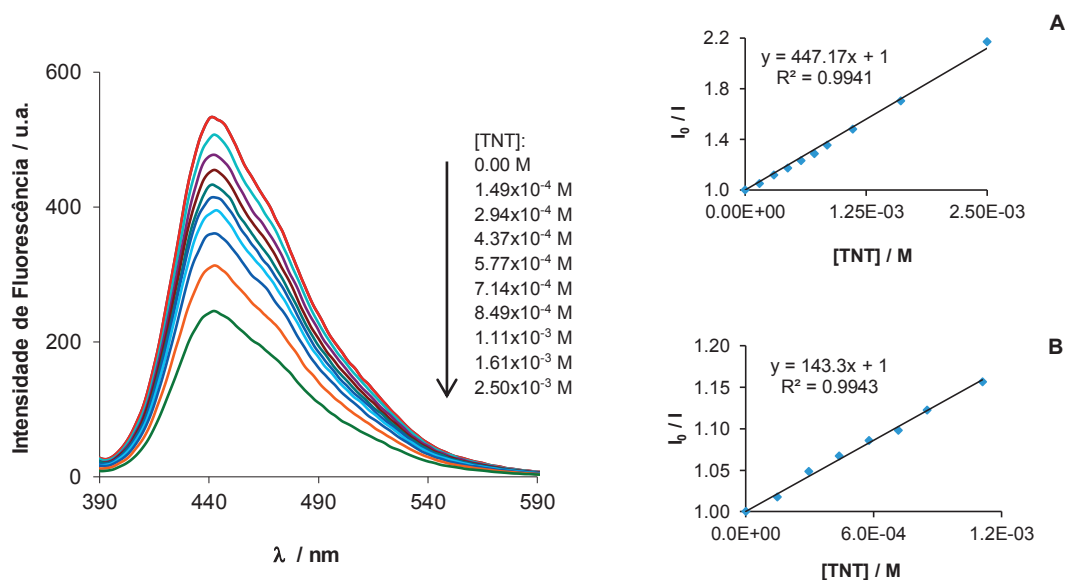


Figura II. 13 – Espectro de fluorescência de **CALIX-PPE- β G** (**20**) (1×10^{-6} M em CHCl_3) com TNT e respectiva eficiência de extinção de fluorescência não corrigida (A) e corrigida (B); $\lambda_{\text{exc}}=380$ nm.

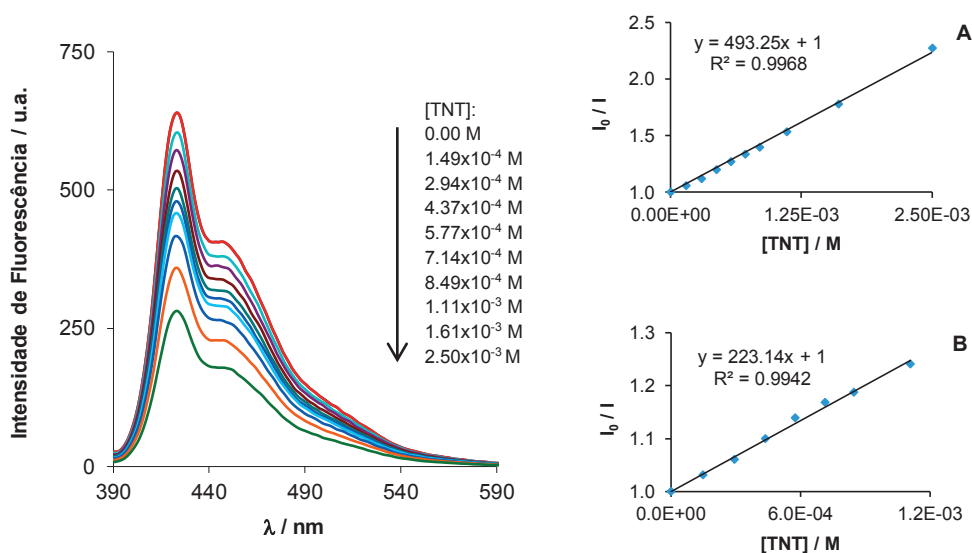


Figura II. 14 – Espectro de fluorescência de **CALIX-PPE-Ph- β G** (**21**) (2.5×10^{-7} M em CHCl_3) com TNT e respectiva eficiência de extinção de fluorescência não corrigida (A) e corrigida (B); $\lambda_{\text{exc}}=380$ nm.

Devido aos fenómenos de absorção da radiação incidente pelo AE ao λ_{exc} (380 nm) e λ_{em} (447 e 424 nm para os polímeros **20** e **21**, respectivamente), foi realizada a correcção da intensidade de fluorescência obtida experimentalmente.

Para obtenção dos valores de correcção a aplicar, foram traçados os espectros de absorção dos sistemas em estudo nas mesmas condições usadas nos ensaios de extinção de fluorescência.

Para os outros analitos (NB, DNT e PA) foi aplicado um procedimento idêntico. Os valores de K_{SV} não corrigidos e corrigidos apresentam-se na Tabela II. 13.

Tabela II. 13 – K_{SV} não corrigidas e corrigidas de **20** e **21** na presença dos NACs.

Analitos ^a	CALIX-PPE- β G		CALIX-PPE-Ph- β G	
	K_{SV} / M^{-1}	$K_{SV} \text{ corr} / M^{-1}$	K_{SV} / M^{-1}	$K_{SV} \text{ corr} / M^{-1}$
NB	1.09x10 ²	3.51x10 ¹ ^a	1.47x10 ²	4.64x10 ¹ ^b
DNT	2.60x10 ²	5.96x10 ¹	2.36x10 ²	7.29x10 ¹
TNT	4.47x10 ²	1.43x10 ² ^b	4.93x10 ² ^b	2.23x10 ² ^b
PA	1.89x10 ⁴ ^b	-	3.41x10 ⁴ ^b	-

^aGama de concentração de 1.49x10⁻⁴-2.50x10⁻³ M, excepto para PA (1.49x10⁻⁷-2.50x10⁻⁶ M), λ_{exc} =380 nm; ^bValor obtido considerando somente a parte linear da curva de eficiência de extinção.

Da comparação das constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) não corrigidas e corrigidas, verifica-se que os valores de K_{SV} diminuem significativamente após correcção, comprovando a ocorrência de absorção da radiação incidente pelos analitos.

No ensaio com PA verifica-se que mesmo usando concentrações de analito muito inferior às empregues para NB, DNT e TNT, ocorre um acentuado desvio à linearidade na curva de Stern-Volmer, não dando lugar a uma correcção fiável, parecendo indiciar um acentuado efeito do coeficiente de absorção por parte do analito na zona do λ_{exc} (380 nm) (Figura II. 15).

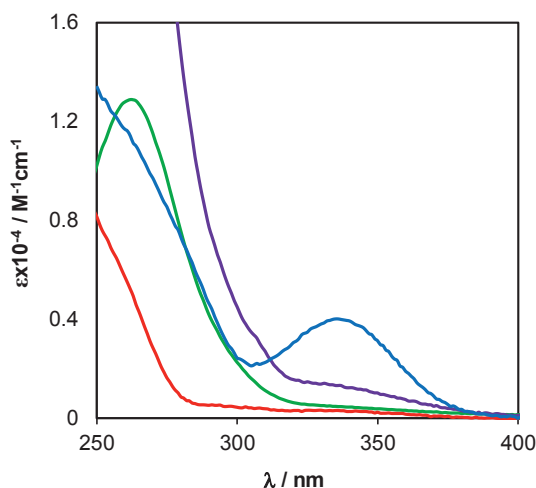


Figura II. 15 – Espectros de absorção de NB, DNT, TNT e PA.

Os analitos testados apresentam alguma absorção ao comprimento de onda de excitação utilizados nos ensaios de excitação (380 nm), justificando a necessidade de correção dos valores de K_{SV} . Contudo, PA destaca-se dos restantes nitroaromáticos apresentando maior absorção a esse comprimento de onda.

Em ambos os polímeros estudados as eficiências de extinção seguem a ordem PA>>TNT>DNT>NB, cuja variação pode ser justificada pela crescente electroafinidade dos agentes de extinção ($E_{LUMO(PA)} = -3.90$ eV; $E_{LUMO(TNT)} = -3.49$ eV; $E_{LUMO(DNT)} = -2.98$ eV; $E_{LUMO(NB)} = -2.43$ eV), cujos valores se apresentam inferiores às energias da LUMO dos modelos de **CALIX-PPE-βG** ($E_{LUMO} = -1.63$ eV) e **CALIX-PPE-Ph-βG** ($E_{LUMO} = -1.79$ eV) determinadas.⁹⁷ Isto sugere que o mecanismo responsável pela extinção de fluorescência será a transferência de electrão fotoinduzida do polímero excitado para os analitos aceptadores.^{49,57} Dada a magnitude das constantes de Stern-Volmer, igualmente observadas noutros estudos reportados na literatura,^{12,57,88} julga-se que o mecanismo envolvido na extinção de fluorescência seja estático. De uma forma geral, a extinção de fluorescência aparenta ser maior para **CALIX-PPE-Ph-βG** do que para **CALIX-PPE-βG**.

II.5.1.1.2 – Detecção de nitroanilinas

Mantendo o procedimento descrito anteriormente na detecção dos nitroaromáticos, foram realizados ensaios com as nitroanilinas (NAs). Na Figura II. 16 e Figura II. 17 são apresentados os espectros de extinção de fluorescência para **CALIX-PPE-βG** e **CALIX-PPE-Ph-βG**, respectivamente, na presença de *o*-NA (analito para o qual ambos os

polímeros apresentaram maior sensibilidade) e as respectivas curvas de Stern-Volmer corrigidas e não corrigidas.

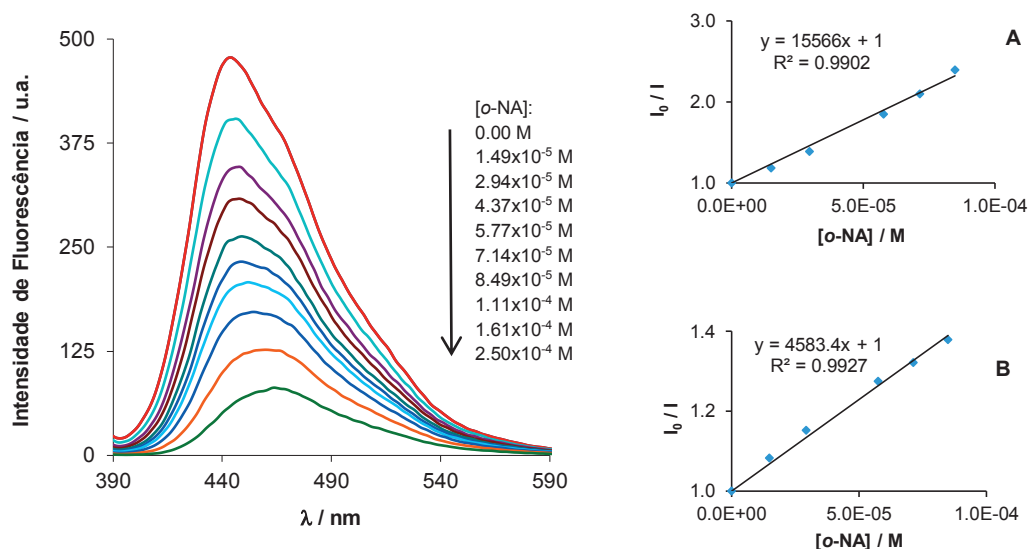


Figura II. 16 – Espectro de fluorescência de **CALIX-PPE-βG (20)** (1x10⁻⁶ M em CHCl₃) com o-NA e respectiva eficiência de extinção de fluorescência não corrigida (A) e corrigida (B); λ_{exc}=380 nm.

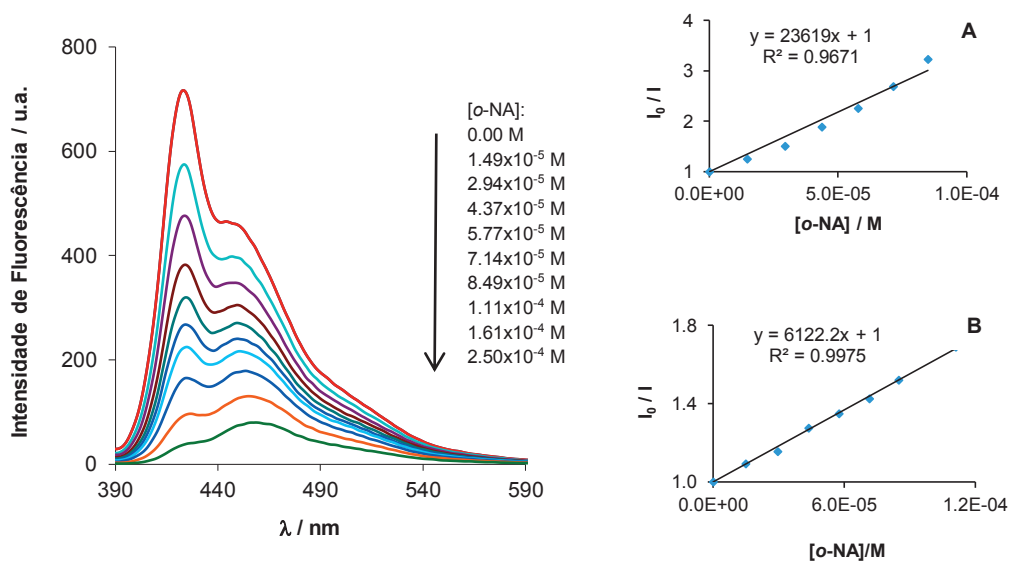


Figura II. 17 – Espectro de fluorescência de **CALIX-PPE-Ph-βG (21)** (2.5x10⁻⁷ M em CHCl₃) com o-NA e respectiva eficiência de extinção de fluorescência não corrigida (A) e corrigida (B); λ_{exc}=380 nm.

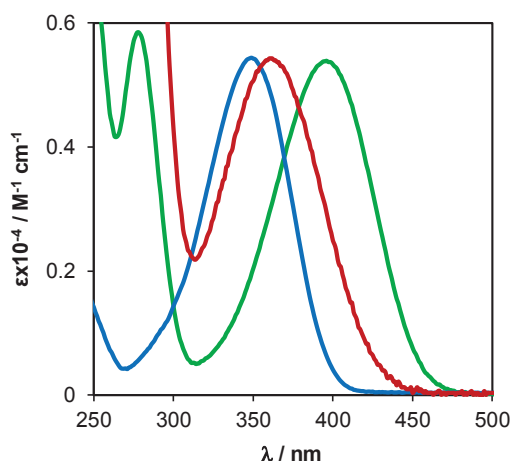
Na Tabela II. 14 são apresentados os valores de K_{SV} não corrigidos e corrigidos dos polímeros **CALIX-PPE-βG** e **CALIX-PPE-Ph-βG** na presença de nitroanilinas.

Tabela II. 14 – K_{SV} não corrigidas e corrigidas de **20** e **21** na presença de NAs.

Analitos ^a	CALIX-PPE- β G		CALIX-PPE-Ph- β G	
	K_{SV} / M^{-1}	$K_{SV} \text{ corr} / M^{-1}$	K_{SV} / M^{-1}	$K_{SV} \text{ corr} / M^{-1}$
o-NA	1.56×10^4 ^b	4.58×10^3 ^b	2.36×10^4 ^b	6.12×10^3 ^b
m-NA	3.55×10^3	1.14×10^3	3.83×10^3 ^b	1.26×10^3
p-NA	1.54×10^4	2.74×10^3 ^b	1.29×10^4 ^b	1.71×10^3 ^b

^aGama de concentração de 1.49×10^{-5} - 2.50×10^{-4} M, $\lambda_{exc}=380$ nm; ^bValor obtido considerando somente a parte linear da curva de eficiência de extinção.

Mais uma vez, os valores obtidos após correção mostraram um decréscimo de K_{SV} muito acentuado, pelo que a absorção da radiação incidente por parte destes analitos tem um efeito muito relevante (Figura II. 18). Todas as nitroanilinas absorvem a radiação na zona de excitação revelando a necessidade de correção para estes analitos.

**Figura II. 18** – Espectros de absorção normalizados de **o-NA**, **m-NA** e **p-NA**.

O **CALIX-PPE-Ph- β G** aparenta ser mais sensível à presença de NAs do que o outro polímero. Os valores de K_{SV} obtidos são mais elevados do que os obtidos para os nitroaromáticos, à excepção dos valores obtidos para PA, sugerindo mais uma vez que o processo de extinção de fluorescência seja estático.^{57,72} Para ambos os copolímeros estudados, as eficiências de extinção para as NAs seguem a ordem $o\text{-NA} > p\text{-NA} > m\text{-NA}$, que não se correlaciona com as afinidades electrónicas dos analitos ($E_{LUMO(o\text{-NA})} = -2.17$ eV; $E_{LUMO(m\text{-NA})} = -2.24$ eV; $E_{LUMO(p\text{-NA})} = -1.96$ eV).^{72,97} Comportamento semelhante foi recentemente observado por Prata e colaboradores em polímeros PPE baseados em calixarenos contendo oxaciclofanos.⁵⁹

II.5.1.1.3 – Determinação de K_{SV} com geometria em ângulo frontal

Os ensaios de fluorescência realizados com geometria em ângulo frontal (*Front-Face*, FF) permitem a minimização do efeito de filtro interno, assim como processos de fotodegradação. Com geometria FF a radiação incidente é absorvida apenas à superfície da célula, sem passar pelo seu interior, minimizando fenómenos como a absorção da radiação incidente pelos analitos ou a absorção da radiação emitida pelo fluoróforo.⁸⁸ Por esse motivo, os valores de K_{SV} obtidos nestas condições não carecem de correcção.

Dado que a correcção aplicada mostrou uma diminuição muito significativa dos valores de K_{SV} (atingindo nalguns casos ca. 90%), foram realizados ensaios em solução com geometria FF e determinados os respectivos valores de K_{SV} .

Os espectros de fluorescência foram realizados nas mesmas condições experimentais referidas anteriormente, alterando apenas o *setup* do espectrofluorímetro para geometria FF. Na Tabela II. 15 apresentam-se os valores de K_{SV} em RA corrigidos e em FF, para os polímeros **CALIX-PPE- β G (20)** e **CALIX-PPE-Ph- β G (21)**.

Tabela II. 15 – K_{SV} em RA corrigidos e K_{SV} em FF de **20** e **21**.

Analitos ^a	CALIX-PPE- β G		CALIX-PPE-Ph- β G	
	K_{SV} corr / M ⁻¹	K_{SV} FF / M ⁻¹	K_{SV} corr / M ⁻¹	K_{SV} FF / M ⁻¹
NB	3.51x10 ¹ ^a	1.54x10 ² ^a	4.64x10 ¹ ^b	9.64x10 ¹ ^b
DNT	5.96x10 ¹	1.66x10 ²	7.29x10 ¹	1.65x10 ²
TNT	1.43x10 ² ^b	2.83x10 ² ^b	2.23x10 ² ^b	2.20x10 ² ^b
PA	-	8.49x10 ⁴ ^b	-	9.71x10 ⁴ ^b
o-NA	4.58x10 ³ ^b	6.74x10 ³ ^b	6.12x10 ³ ^b	1.06x10 ⁴ ^b
m-NA	1.14x10 ³	1.82x10 ³	1.26x10 ³	2.21x10 ³ ^b
p-NA	2.74x10 ³ ^b	5.35x10 ³ ^b	1.71x10 ³ ^b	5.21x10 ³

^aGama de concentração de 1.49x10⁻⁴-2.50x10⁻³ M, excepto para PA (1.49x10⁻⁷-2.50x10⁻⁶ M) e NAs (1.49x10⁻⁵-2.50x10⁻⁴ M), λ_{exc} =380 nm; ^bValor obtido considerando somente a parte linear da curva de eficiência de extinção.

De uma forma geral, mantém-se a ordem das eficiências de extinção dos copolímeros (PA>>o-NA>p-NA>m-NA>>TNT>DNT>NB). Os valores de K_{SV} mostram ser superiores aos obtidos em RA após correcção, o que demonstra existir uma sobre-correcção dos efeitos de filtro interno.^{57,88}

Os resultados obtidos parecem confirmar que o **CALIX-PPE-βG (20)** apresenta, em geral, maior sensibilidade aos nitroaromáticos, por outro lado, o **CALIX-PPE-Ph-βG (21)** exibe uma maior resposta às nitroanilinas.

É de relevar que o **CALIX-PPE-βG** e o **CALIX-PPE-Ph-βG** apresentam elevada sensibilidade e selectividade para PA (Figura II. 19), apresentando valores de K_{SV} muito superiores face aos outros analitos testados. Contudo, o comportamento apresentado por estes materiais na presença de ácido pícrico ainda não está bem esclarecido, requerendo estudos complementares.

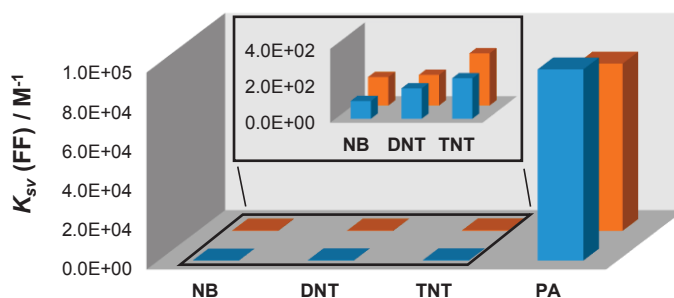


Figura II. 19 – Eficiência de extinção de fluorescência em FF (K_{SV}) de **CALIX-PPE-βG (20)** e **CALIX-PPE-Ph-βG (21)**, em solução ($\lambda_{exc}=380$ nm).

Na literatura⁹⁸⁻¹⁰⁰ estão reportados vários estudos de extinção de fluorescência na presença de ácido pícrico, no entanto, nenhum dos materiais testados (polifenileno, polímeros baseados em curcumina e moléculas não-poliméricas baseadas em pireno), apresentam valores de K_{SV} tão elevados como os obtidos para os polímeros **CALIX-PPE-βG** e **CALIX-PPE-Ph-βG** na presença deste analito, mostrando-se por isso estes materiais muito promissores como sensores químicos.

II.5.1.1.4 – Estudo da estequiometria de **CALIX-PPE-Ph-βG** com PA (Método de Job)

Nos estudos de avaliação sensorial apresentados anteriormente verificou-se que **CALIX-PPE-βG** e **CALIX-PPE-Ph-βG** possuem elevada sensibilidade face ao ácido pícrico. A magnitude das K_{SV} sugere a ocorrência de um mecanismo de extinção de fluorescência estático, através da formação de um complexo entre o fluoróforo e o analito.

A determinação da estequiometria do complexo de **CALIX-PPE-Ph-βG** com PA foi realizada recorrendo ao método de Job, um dos métodos mais utilizados no estudo da estequiometria

das reacções e na determinação da composição de complexos em solução.^{101,102} A técnica utilizada no caso presente foi a fluorescência;¹⁰³ e o gráfico de Job obtido apresenta-se na Figura II. 20.

A curva de Job revela um máximo para a fracção molar de PA de 0.54, o que indica a formação de um complexo com estequiometria aproximadamente de 1:1.^{101,102}

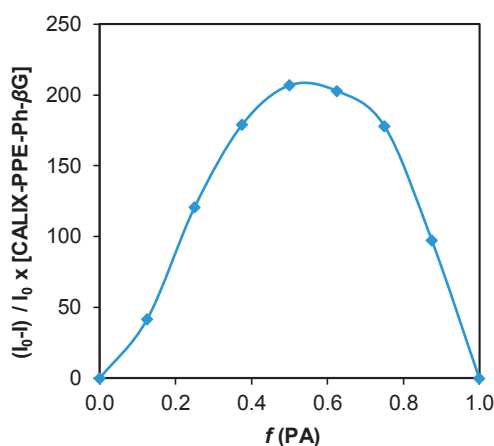


Figura II. 20 – Gráfico de Job correspondente ao complexo formado entre **CALIX-PPE-Ph- β G** e PA (concentração constante de 1.0×10^{-6} M em CHCl_3); $\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm.

II.5.1.2 – Aplicação sensorial no estado sólido

Os sensores químicos para detecção de explosivos embora possam ser utilizados em solução, a sua eficaz aplicação em dispositivos exige que os mesmos sejam aptos a formar filmes e possam assim ser aplicados no estado sólido.^{1,57} Por esta razão, realizaram-se ensaios no estado sólido com o **CALIX-PPE-Ph- β G** (21) para avaliar a sua aplicabilidade por esta via.

A avaliação da eficiência de extinção de fluorescência em filme de **CALIX-PPE-Ph- β G**, quando na presença de DNT, foi realizada em fase de vapor, utilizando filmes de polímero preparados por *spin-coating*, em lamelas de quartzo a partir de soluções de CHCl_3 e secos sob vácuo.

O ensaio de extinção foi realizado numa câmara contendo o analito, saturada pelo menos até 12h, a 25°C . Os ensaios foram realizados registando a intensidade de fluorescência (em geometria FF) após períodos pré-definidos de exposição ao analito (10 s, 30 s, 2 min, 5 min, 10 min e 15 min).

Na figura seguinte são apresentadas as curvas de extinção de fluorescência para o filme do polímero estudado na presença de DNT e a respectiva curva de eficiência de extinção.

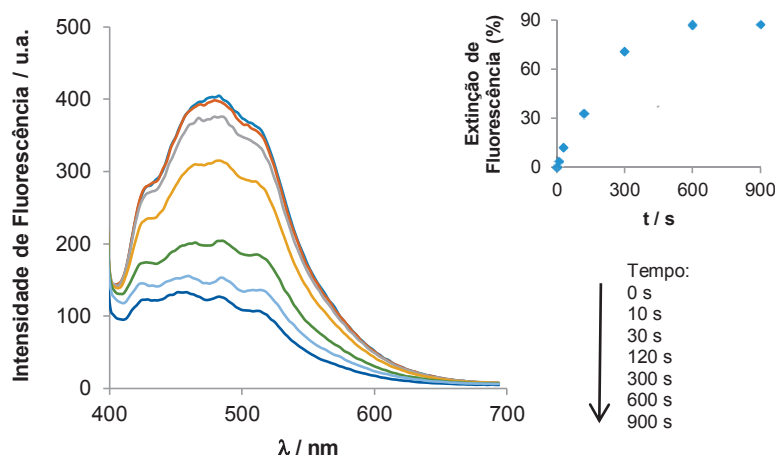


Figura II. 21 – Espectros de fluorescência de filme de **CALIX-PPE-Ph-βG (21)** ($\lambda_{exc} = 380$ nm) na presença de DNT à t.a. e curva de extinção de fluorescência.

A extinção de fluorescência do polímero **CALIX-PPE-Ph-βG (21)** é ca. 33% aos 2 min e ca. 71% ao fim de 5 min. Na literatura⁵⁶ existem estudos com outros PPEs contendo calixarenos que revelam uma resposta muito mais rápida à presença deste AE, com eficiências de extinção de fluorescência que apresentam valores superiores a 50% em apenas 30 s.^{56,59,91} A razão para esta resposta lenta pode ser justificada pela superior interacção do polímero com o analito que poderá dificultar uma difusão mais eficiente do analito para o interior do filme.¹⁰⁴

II.5.2 – Estudos de Enantiodiscriminação

O reconhecimento quiral está relacionado com a capacidade de uma molécula quiral, o hospedeiro, discriminar dois enantiómeros, os hóspedes. As interacções intermoleculares quirais que se estabelecem entre o hóspede e o hospedeiro são dependentes do enantiómero em causa, derivadas da orientação relativa dos grupos intervenientes.¹⁰⁵

Os compostos quirais podem ser utilizados para a concepção de sensores com aplicação no reconhecimento molecular.⁴³

Foram realizados ensaios exploratórios visando avaliar a potencial enantiodiscriminação do polímero **CALIX-PPE-βG (20)** cuja actividade óptica ficou anteriormente demonstrada (*vide* II.4.2.) na composição CHCl_3 :Hex (10:90).

Os analitos objecto de estudo foram os enantiómeros (*R*) e (*S*) de α -metilbenzilamina (Figura II. 22).

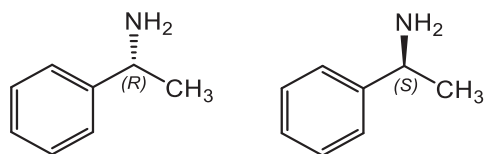


Figura II. 22 – Compostos quirais modelo (*R*) e (*S*)- α -metilbenzilamina.

Contudo, a baixa actividade quiróptica anteriormente mencionada para o polímero em estudo, não possibilitou que a avaliação da potencial enantiodiscriminação fosse realizada por dicroísmo circular. Como alternativa, os ensaios foram realizados por UV-Vis à t.a. em célula de quartzo de 1 cm e com um varrimento entre 250 e 600 nm. As concentrações dos analitos durante o ensaio variaram de 1.8×10^{-4} M a 3.94×10^{-3} M, mantendo inalterada a concentração do polímero.

Na figura seguinte encontram-se os espectros de absorção obtidos após sucessivas adições de cada um dos enantiómeros.

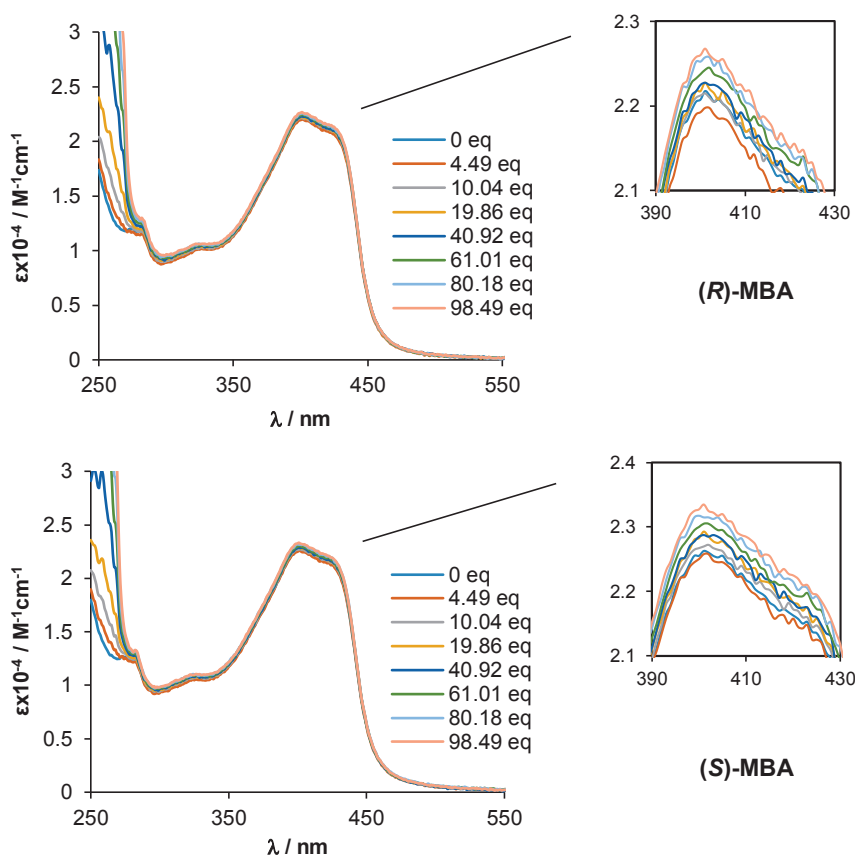


Figura II. 23 – Espectro de absorção de CALIX-PPE- β G após sucessivas adições de (*R*) e (*S*)-MBA.

Os espectros de absorção revelam variações muito ténues com a adição progressiva de MBA, no entanto, não parece existir uma relação clara entre a concentração de analito e a absorvância. O motivo para este comportamento pode estar relacionado com a gama de concentração de MBA utilizada, que pode não ser a mais adequada para revelar uma potencial enantiodiscriminação destes dois analitos pelo polímero em estudo.

Ensaio futuros serão realizados de forma a avaliar da potencial aplicação destes materiais em processos de enantiodiscriminação.

II.6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho apresentado envolveu a síntese de poli(fenileno-etinilenos) baseados em calix[4]arenos e unidades quirais de origem natural, com complexos de paládio e Ag₂O ou acoplamento cruzado de Sonogashira clássico. Os precursores para a preparação destes materiais foram sintetizados e a sua estrutura comprovada.

Os materiais obtidos foram caracterizados recorrendo a FTIR, RMN ¹H e GPC. O estudo das propriedades fotofísicas dos polímeros conjugados obtidos foi realizado por técnicas de absorção no estado fundamental e fluorescência de estado estacionário. Os estudos quirópticos realizados por dicroísmo circular revelaram a possibilidade de indução de quiralidade nestes compostos quando um não-solvente é adicionado a uma solução de polímero; contudo, nas condições testadas, a actividade óptica induzida observada é fraca. No estado sólido verificou-se a existência de actividade quiróptica para **CALIX-PPE-Ph-βG**.

A avaliação sensorial dos polímeros sintetizados face a nitroaromáticos explosivos e nitroanilinas foi avaliada em solução e no estado sólido, revelando um elevado potencial destes materiais nesta área. Em particular, salienta-se a elevada selectividade e sensibilidade de ambos os materiais quando na presença de ácido pícrico.

Os estudos exploratórios de enantiodiscriminação de espécies enantioméricas por parte destes polímeros quirais não foram conclusivos. Contudo, a capacidade de discriminação de enantiómeros destes materiais pode ser promissora carecendo de investigação mais aprofundada.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – PREÂMBULO

A parte experimental integra as seguintes Secções:

III.2 – Reagentes, Equipamento e Procedimentos Gerais.

III.3 – Síntese de Monómeros Baseados em Calixarenos e em Glucose.

III.4 – Síntese dos Polímeros Conjugados de **CALIX-PPE- β G**, **CALIX-PPE-Ph- β G** e do homólogo **TBP-PPE- β G**.

Em cada Secção serão descritas as sínteses e os procedimentos gerais aplicados para a preparação de cada um dos compostos.

III.2 – REAGENTES, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO GERAIS

Os solventes e reagentes foram purificados e secos, sempre que necessário, por métodos referenciados na literatura.^{83,106} Todos os solventes comerciais foram rectificadados antes de serem utilizados. O tetra-hidrofurano pró-análise utilizado foi sujeito a uma pré-secagem sobre sódio e rectificado sobre sódio na presença de benzofenona. O tolueno pró-análise empregue foi seco sobre sódio e destilado sempre que necessário. A trietilamina usada foi destilada e seca sobre filtros moleculares 4Å. Nas reacções de polimerização todos os solventes e bases empregues foram sempre recém-destilados, secos e desarejados antes da sua utilização.

Nos ensaios de UV-Vis, fluorescência e CD utilizou-se CHCl_3 de qualidade espectroscópica. O TNT utilizado foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura⁸⁴ e o DNT e o PA foram recristalizados de acetona e clorofórmio, respectivamente. O NB (Merck, 99%), *o*-NA, *m*-NA (Acros Organics, 98 e 99%, respectivamente), *p*-NA (Merck, 98%), (R)-MBA (Fluka, $\geq 98\%$) e (S)-MBA (Alfa Aesar, 98%) foram utilizados conforme recebido.

O controlo das reacções foi na maioria dos casos avaliado por cromatografia em camada fina (c.c.f.) utilizando placas de sílica gel 60 F₂₅₄ (Merck Kieselgel ou Macherey-Nagel) com 0.2 mm de espessura. Os sistemas eluentes utilizados bem como a sua proporção volumétrica, serão referidos em cada caso. Após eluição, as placas foram visualizadas à luz ultravioleta (254 ou 366 nm).

As cromatografias em coluna (c.c.) foram realizadas com sílica gel 60 (Acros Organics) de granulometria 0.035-0.07 mm; o sistema eluente será indicado em cada caso.

O controlo das polimerizações foi realizado por cromatografia de permeação em gel (GPC) num sistema de cromatografia líquida Jasco equipado com um detector de índice de refração Jasco 2031 Plus e um detector de absorção ultravioleta Jasco 1575 (seleccionado para 270 nm) com colunas PSS SDV (10^3 e 10^5 Å), utilizando tetra-hidrofurano (THF) como eluente a 35°C e um caudal de 1.0 mL/min. A calibração foi efectuada com padrões de poliestireno monodisperso.

Os métodos mais utilizados para isolar as unidades monoméricas foram a recristalização e a cromatografia em coluna (c.c.); o isolamento dos copolímeros foi em geral realizado por dissolução/precipitação (CHCl_3 :MeOH). Outros procedimentos serão indicados caso a caso.

Nas reacções de acoplamento de Sonogashira realizadas sob irradiação de microondas foram utilizados tubos selados (capazes de suportar pressões até 35 atm e com 10 mL de capacidade) com septos de politetrafluoretileno (PTFE), num reactor monomodo CEM Focused Microwave Synthesis, modelo Discover.

Os pontos de fusão (*p.f.*) foram determinados em capilar fechado num aparelho de pontos de fusão Büchi 530 e não foram corrigidos.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram traçados num espectrofotómetro Brüker Vertex 70 com uma resolução de 2 cm^{-1} . Na descrição de cada espectro, os dados serão indicados do seguinte modo: $\nu_{\text{máx.}}$ (estado da amostra: pastilha de KBr (pastilha de brometo de potássio); filme, NaCl (aplicação em discos de NaCl)); nº de onda (cm^{-1}) correspondente à frequência do máximo de absorção de uma banda, característica da banda (f, forte; m, média; fr, fraca; l, larga), atribuição de vibração a um agrupamento molecular.

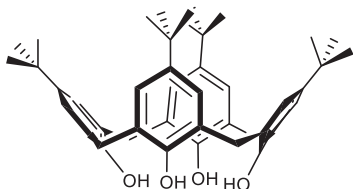
Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão (RMN ^1H) foram realizados em espectrómetros Brüker AVANCE II+ (300.130 e 400.130 MHz), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Na descrição de cada espectro, os dados serão apresentados na seguinte forma: δ (solvente), desvio químico em relação ao TMS (δ , em ppm), intensidade relativa (nH, nº de protões), multiplicidade do sinal [s (singuleto), sl (singuleto largo), sml (singuleto muito largo), d (duplete), dd (duplo de duplete), t (triplete), tl (triplete largo), q (quarteto), m (multiplete), ml (multiplete largo)], atribuição do protão na molécula, constante de acoplamento (J , em Hz).

Os espectros de ultravioleta-visível (UV-Vis) foram traçados em espectrofotómetros Nicolet Evolution 300 e Jasco J-815 CD e os espectros de fluorescência no estado estacionário num espectrofluorímetro Perkin Elmer, modelo LS45. As condições de realização dos ensaios serão indicadas caso a caso.

As propriedades quirópticas dos materiais e os estudos de enantiodiscriminação foram obtidas num espectrofotómetro Jasco J-815 CD.

III.3 – SÍNTESE DE MONOMEROS BASEADOS EM CALIXARENO E EM GLUCOSE

III.3.1– 25,26,27,28-Tetrahidroxi-*p*-terc-butilcalix[4]areno (1)⁷⁷



Num balão de três tubuladuras equipado com termómetro adicionou-se 50 g (0.33 mol) de *p*-terc-butilfenol, 31 mL (0.415 mol) de solução de formaldeído a 37% e 600 mg (0.015 mol) de hidróxido de sódio. Aqueceu-se a 120°C durante duas horas para remoção de água por evaporação, até

à obtenção de um resíduo amarelo escuro.

A m.r. foi posteriormente arrefecida até 40°C e foram adicionados 400 mL de éter difenílico, de modo a dissolver o resíduo formado anteriormente; agitou-se a m.r. durante uma hora. Mantendo o aquecimento a 120°C, fez-se passar pela mistura um fluxo de azoto durante 1 h; de seguida, a m.r. foi colocada sob refluxo durante duas horas.

Após arrefecimento, adicionou-se acetato de etilo (ca. 700 mL) ao balão reaccional, agitou-se e deixou-se em repouso durante a noite.

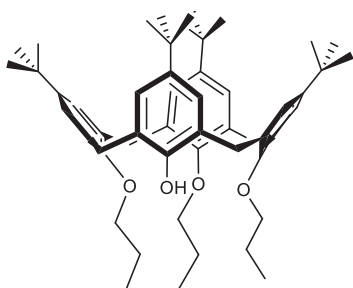
O sólido obtido foi filtrado e lavado sucessivamente com acetato de etilo (ca. 250 mL), ácido acético (ca. 100 mL) e água (ca. 2 × 50 mL) e seco sob vácuo a 60°C durante 24 horas.

O produto bruto foi recristalizado de tolueno. A análise por c.c.f. [CH₂Cl₂:EP (1:1); UV] revelou a formação de um produto de pureza elevada.

Obeve-se um sólido cristalino em 50%; *p.f.* > 280°C (*p.f.* lit.⁷⁷ 342-344°C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3177 (f, OH), representando um complexo 1:1 com tolueno.⁷⁷

Uma amostra desse sólido foi seca sob vácuo a uma temperatura superior a 140°C durante 48h; *p.f.* > 280°C; $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3127 (f, OH); δ_{H} (CDCl₃) 10.34 (4H, s, ArOH), 7.05 (8H, s, ArH), 4.25 (4H, d, ArCH₂Ar, *J*=12), 3.49 (4H, d, ArCH₂Ar, *J*=12), 1.21 (36H, s, C(CH₃)₃).

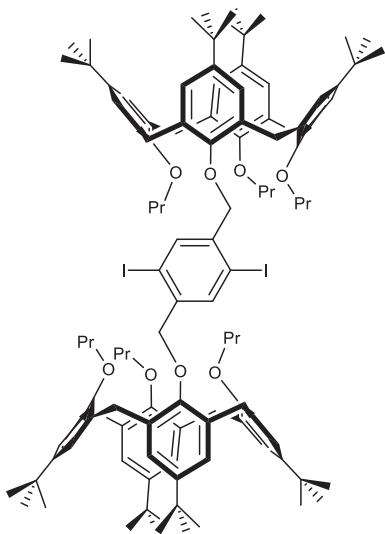
III.3.2 – 25,26,27-Tripropoxi-28-hidroxi-*p*-terc-butilcalix[4]areno (2)⁶⁷



Num balão contendo 3.0 g (4.05 mmol) de **1** em DMF seca foram adicionados 4.6 g (14.21 mmol) de Ba(OH)₂·8H₂O e 4.6 g (27.12 mmol) de BaO. Adicionaram-se de seguida 12.2 mL (121.44 mmol) de 1-iodopropano. Deixou-se em agitação sob argón durante 1 h e fez-se controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex(1:2)], verificando-se consumo de m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

A m.r. foi vertida em ca. 600 mL de água destilada, extraiu-se com três porções de CHCl₃ e a fase orgânica seca com MgSO₄ anidro e evaporada. O resíduo obtido foi recristalizado de CHCl₃:MeOH (1:1) tendo sido isolado um sólido branco sujo em 72.4%; *p.f.* 178-181° C (*p.f.* lit.⁶⁷ 194-196° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3533 (f, O-H); δ_{H} (CDCl₃) 7.13, 7.05 e 6.51 (2H, 2H e 4H, respectivamente, s, Ar-H), 5.57 (1H, s, ArO-H), 3.84 (2H, t, -OCH₂, *J*=8.16), 3.75 (4H, t, -OCH₂, *J*=6.86), 4.37, 4.33, 3.23 e 3.17 (2H cada, d, ArCH₂Ar, *J*=12.91, 14.92, 13.21 e 12.63, respectivamente), 2.38-2.28 e 2.05-1.83 (2H e 4H, respectivamente, m, -CH₂-CH₃), 1.09 (6H, t, -CH₂-CH₃, *J*=7.10), 0.95 (3H, t, -CH₂-CH₃, *J*=7.56) e 1.34, 1.33 e 0.82 (9H, 9H e 18H, respectivamente, s, C(CH₃)₃).

III.3.3 – 1,4-Bis-25-(oximetil)-26,27,28-tripropoxi-*p*-terc-butilcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (3)⁷¹

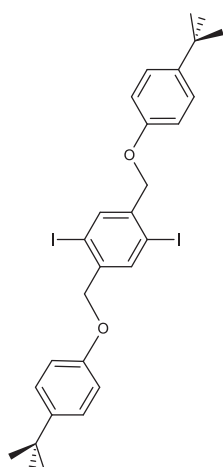


Num balão contendo uma solução de 3.0 g (3.87 mmol) de **2** em 287 mL de CH₃CN seco adicionou-se 2.1 g (14.71 mmol) de K₂CO₃ flamejado e 1 g (1.94 mmol) de **8**. Deixou-se sob refluxo durante 72 h com agitação e sob atmosfera de argón. Decorrido esse período o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (3:1)] mostrou o consumo de m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Após arrefecimento à t.a., filtrou-se sob vácuo lavando com CH₃CN, água e novamente com CH₃CN. O sólido obtido foi recristalizado de CHCl₃:MeOH.

Foi obtido um sólido branco em 19.3%; *p.f.* 234-235° C (*p.f.lit.*⁷¹ 237-238° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3042 (fr, $\underline{=CH}$), 2961, 2907, 2873 (f, $\underline{C-H}$, $(\text{CH}_3)_3$), 1603, 1584 (m, $\underline{C=C}$), 1482 (f, $\underline{C-H}$, CH_2), 1300, 1203, 1123, 1047, 1009, 871 (f, $\underline{=C-H}$); δ_{H} (CDCl_3) 8.03 (2H, s, $\text{ArH}(\text{I})_2$), 7.06 (8H, s, ArH), 6.50 (4H, s, ArH), 6.48 (4H, s, ArH), 4.82 (4H, s, ArOCH_2Ar), 4.44 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=9.04$), 4.41 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=9.01$), 3.99-3.94 (8H, m, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.65 (4H, t, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.16$), 3.12 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=7.03$), 3.07 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=7.08$), 2.07-1.97 (8H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.95-1.85 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.30 (36H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.05 (6H, t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.32$), 0.87 (18H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (12H, t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, parcialmente sobreposto), 0.86 (18H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

III.3.4 – 1,4-Bis-(*p*-*terc*-butil-fenoxi-metil)-2,5-diiodo-benzeno (**4**)⁷¹

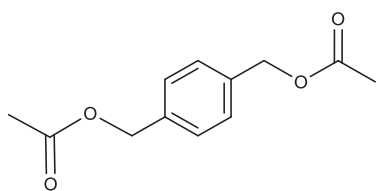


Num balão contendo uma solução de 0.5 g (2.91 mmol) de *p*-*terc*-butilfenol em 216 mL de CH_3CN adicionou-se 1.53 g (11.05 mmol) de K_2CO_3 flamejado e 750 mg (1.45 mmol) de **8**. Deixou-se sob refluxo durante 72 h com agitação e sob atmosfera de argón. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [CHCl_3 :Hex (3:1)] mostrou o consumo de m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Deixou-se arrefecer à t.a. e filtrou-se sob vácuo lavando com CH_3CN , água e novamente com CH_3CN . O sólido obtido foi recristalizado de CHCl_3 :MeOH.

Obteve-se um sólido amarelo em 37.8%; *p.f.* 124-125° C (*p.f.lit.*⁷¹ 124-125° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3040 (f, $\underline{=CH}$), 2951, 2902, 2869 (f, $\underline{C-H}$, $(\text{CH}_3)_3$), 1607, 1581 (m, $\underline{C=C}$), 1513, 1447 (f, $\underline{C-H}$, CH_2), 1239, 1202, 1190, 1055, 1034, 1011, 822 (f, $\underline{=C-H}$), 549 (m, $\underline{C-I}$); δ_{H} (CDCl_3) 7.98 (2H, s, $\text{ArH}(\text{I})_2$), 7.34 e 6.93 (cada 4H, cada d, $(\text{CH}_3)_3\text{-Ar}(\text{H})\text{-O}$, $J=8.60$, 8.60), 4.96 (4H, s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OAr}$), 1.32 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

III.3.5 – 1,4-Bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (**5**)⁷⁸

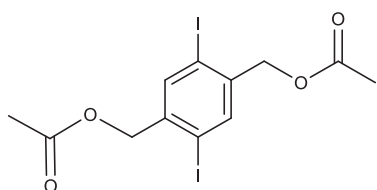


Num balão contendo 6.0 g (43.4 mmol) de 1,4-benzenodimetanol em 7.97 mL de THF, adicionou-se 12.3 mL de Ac₂O e 10.5 mL de piridina. A m.r. passou de suspensão branca a solução incolor. Deixou-se em agitação sob árgon à t.a. durante 18 h. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex(4:1)] mostrou o consumo de m.p. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Adicionou-se 8 mL de água e deixou-se em agitação ca. 15 min seguida de extracção com éter etílico. Lavou-se a fase orgânica com água, AcOH (10%), NaOH (10%) e solução saturada de NaCl. Secou-se com MgSO₄ e levou-se à secura.

Obeve-se um sólido branco cristalino em 64.8%; *p.f.* 46-48° C (*p.f.lit.*⁷⁸ 48-49° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 2970 (fr, C-H, CH₃), 1729 (f, C=O), 1245 (f, C-O-C), 1018, 964, 983, 833 (m, =C-H).

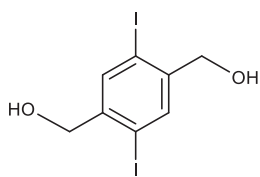
III.3.6 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (**6**)⁷⁸



Num balão contendo 6.2 g (28.06 mmol) de **5** em 15.7 mL de AcOH adicionou-se 1.57 mL de água, 2.24 mL de CCl₄, 1.64 mL de H₂SO₄, 2.18 g de HIO₃, 5.77 g de I₂. A m.r. foi deixada sob refluxo e sob atmosfera de árgon durante 18 h. Após esse período o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (4:1); UV] mostrou a presença de m.p.. A reacção foi deixada durante mais 24 h e o controlo por c.c.f. conduziu à interrupção da reacção e ao seu processamento.

Deixou-se a m.r. arrefecer à t.a., decantou-se sobre 6 mL de solução saturada de Na₂S₂O₃ e 25 mL de água. Deixou-se em repouso e filtrou-se lavando com MeOH, água e novamente com MeOH.

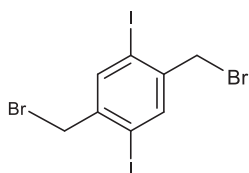
Obeve-se um sólido bege em 29.4%; *p.f.* 199-204° C (*p.f.lit.*⁷⁸ 202° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 1733 (f, C=O), 1245 (f, C-O-C), 1041 (m, C-I), 879 (fr, =C-H).

III.3.7 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno (7)⁷⁸

Num balão contendo 3.9 g (8.2 mmol) de **6** em 44 mL de MeOH foram adicionados 6.5 mL de solução aquosa de NaOH a 10%, formando uma suspensão bege. A m.r. foi deixada em refluxo sob argon. Ao fim de 18 h fez-se controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (95:5); UV] verificando-se o consumo de m.p.; a reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Após arrefecimento, filtrou-se a m.r. sob vácuo e lavou-se abundantemente com MeOH.

Obteve-se um sólido bege em 73.8%; *p.f.* 212-214° C (*p.f.lit.*⁷⁸ 211-212° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3302 (m, O-H), 1027 (f, C-I), 879 (m, =C-H).

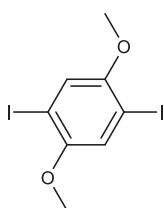
III.3.8 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(bromometil)benzeno (8)⁷⁸

Num balão contendo 2.3 g (6.0 mmol) de **7** em 48 mL de THF, adicionou-se 3.9 g (15.0 mmol) de Ph₃P recristalizada de hexano e 5.1 g (15.0 mmol) CBr₄. Deixou-se em agitação sob argon durante 18 h. Ao fim desse período fez-se controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (99:1)], verificando-se o consumo de m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Adicionou-se MeOH ao balão, filtrou-se sob vácuo e lavou-se com MeOH. O sólido obtido foi recristalizado de CHCl₃:MeOH.

Obteve-se um sólido branco sujo em 58.9%; *p.f.* 225-227° C (*p.f.lit.*⁷⁸ 221° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 1216 (f, C-Br), 1051 (f, C-I), 897, 666, 529 (m, =C-H); δ_{H} (CDCl₃) 7.90 (2H, s, Ar-H), 4.48 (4H, s, -CH₂-Br).

III.3.9 – 2,5-Diiodo-1,4-dimetoxibenzeno (9)⁴⁸



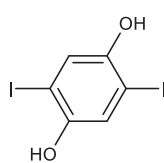
Num balão contendo 10 g (72.4 mmol) de 1,4-dimetoxibenzeno em 200 mL de AcOH, adicionou-se 2.5 mL de H₂SO₄, 7.5 mL de água destilada, 7.75 g (36.20 mmol) de KIO₃ e 19.3 g (76.02 mmol) de I₂. A m.r. passou de suspensão branca a uma suspensão vermelha-acastanhada e foi deixada em refluxo sob árgon. Ao fim de 6 h fez-se controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (1:1);

UV]; a reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Após arrefecimento à t.a., adicionou-se Na₂S₂O₅ 20% e água, formando-se um precipitado cinzento-escuro. Filtrou-se sob vácuo e lavou-se com água, seguido de EtOH. O sólido obtido foi recristalizado de CHCl₃.

Obeve-se um sólido branco em 27.3%; *p.f.* 165-168° C (*p.f.lit.*⁴⁸ 171-172° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 2832 (f, C-H, CH₃), 1219 (f, C-O-C), 1064 (f, C-I), 1019, 837, 750 (m, =C-H).

III.3.10 – 2,5-Diiodo-1,4-hidroquinona (10)⁴⁸



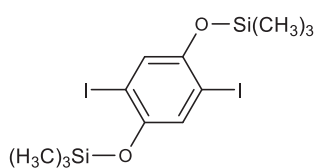
Num balão de três tubuladuras equipado com termómetro, contendo 7.6 g (9.14 mmol) de **9** dissolvidos em 161 mL de CH₂Cl₂. Arrefeceu-se a m.r. até -80° C, formando uma suspensão branca. Adicionou-se gota-a-gota BBr₃, verificando-se a formação de uma solução límpida. Deixou-se aquecer até à

t.a. e deixou-se em agitação sob árgon. Ao fim de 48 h fez-se controlo por c.c.f. [AcOEt:Hex (1:2); UV]; a reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Adicionou-se em agitação ca. 200 mL de água destilada, transferiu-se para uma ampola de decantação e separaram-se as fases. Extraiu-se com éter etílico, juntaram-se as fases orgânicas, secou-se com MgSO₄, filtrou-se por gravidade e evaporou-se à secura. O sólido obtido foi recristalizado de benzeno.

Obeve-se um sólido bege em 51.3%; *p.f.* 198-200° C (*p.f.lit.*⁴⁸ 195-197° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3268 (m, O-H), 1048 (m, C-I), 858, 782 (m, =C-H); δ_{H} ((CD₃)₂CO) 8.71 (2H, s, Ar-OH), 7.30 (2H, s, Ar-H).

III.3.11 – 1,4-Bis-O-trimetilsilil-2,5-diiodo-hidroquinona (**11**)²⁶

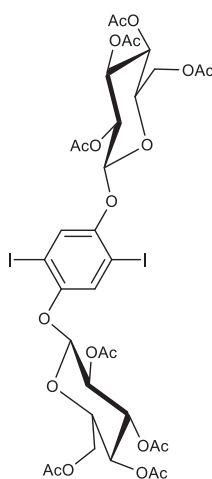


Num balão contendo 3 g (8.3 mmol) de **10**, adicionou-se 2.4 mL (18.23 mmol) de cloreto de trimetilsilano, 3.9 mL (18.40 mmol) de 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano e 12 mL de CH₃CN, formou-se uma suspensão amarela escura. Deixou-se em agitação sob argón à t.a. durante 16 h; a reacção foi interrompida e a m.r. foi processada.

Levou-se a m.r. à secura e dissolveu-se em EP, verificando-se a presença de sais insolúveis. Filtrou-se sob vácuo e lavou-se o filtrado com solução saturada de NaHCO₃ e de NaCl. Secou-se com MgSO₄, filtrou-se por gravidade e levou-se à secura no rota-vapor. O sólido obtido foi recristalizado de CH₃CN.

Obeve-se um sólido bege em 63.8%; *p.f.* 75-79° C; $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (filme, NaCl) 2965 (f, C-H), 1464 (m, C=C), 1346, 1253 (m, Si-CH₃), 1203, 1048 (m, C-I), 916, 841, 749; δ_{H} (CDCl₃) 7.17 (2H, s, Ar-H), 0.31 (18H, s, Si(CH₃)₃).

III.3.12 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil)-2,5-diiodobenzeno (**12**)²⁶

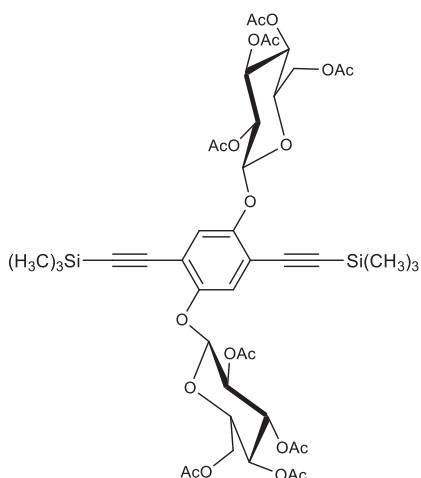


Num balão contendo 1.69 g (3.33 mmol) de **11** dissolvido em 7 mL de CH₂Cl₂, foram adicionados 3.8 g (3.66 mmol) de β-D-glucose pentaacetato dissolvida em 17 mL de CH₂Cl₂ seguido de 3.33 mL BF₃.Et₂O. Deixou-se em agitação à t.a. sob atmosfera de argón. Ao fim de 16 h, o controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (98:2); UV] mostrou o consumo de m.p., tendo a reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Lavou-se a m.r. com solução saturada de NaHCO₃ e depois com água. Secou-se com MgSO₄, filtrou-se por gravidade e levou-se à secura. O sólido obtido foi recristalizado de MeOH.

Obeve-se um sólido branco em 37.8%; *p.f.* 193-196° C (*p.f.lit.*²⁶ 183-185° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 2950 (fr, C-H), 1755 (f, C=O), 1468 (m, C=C, anel), 1375 (m, C-H), 1224 (f, C-O-C), 1050 (m, C-I), 905, 813, 602; δ_{H} (CDCl₃) 7.45 (2H, s, Ar-H), 5.37-5.25 (4H, m, AcO-CH), 5.12 (2H, t, *J* = 9.44, AcO-CH), 4.96 (2H, d, *J* = 7.43, Ar-O-CH), 4.22 e 4.20 (2H cada, dd, *J* = 3.10, 11.15 e 12.24, AcO-CH₂-), 3.93-3.87 (2H, m, AcO-CH₂-CH), 2.16, 2.09, 2.06, 2.04 (6H cada, s, -CH₃).

III.3.13 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil)-2,5-bis(trimetilsililetinil)-benzeno (13)²⁶



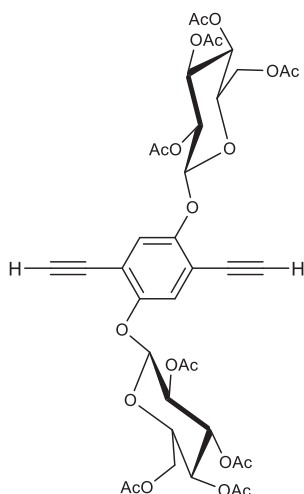
Num balão contendo 1.0 g (0.98 mmol) de **12** em tolueno adicionou-se, sob atmosfera de argon, 23.3 mg (0.02 mmol) de Pd(Ph₃P)₄, 7.8 mg (0.04 mmol) de CuI, 426 μL (2.93 mmol) de etiniltrimetilsilano e por fim 409 μL (2.93 mmol) de Et₃N. Deixou-se em agitação à t.a. sob atmosfera de argon. Ao fim de 48 h de reacção fez-se controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (98:2); UV]; interrompeu-se a reacção e processou-se a m.r..

Extraiu-se com CH₂Cl₂, lavou-se com solução saturada de NH₄Cl, secou-se com MgSO₄, filtrou-se por gravidade e

levou-se à secura. O sólido obtido foi purificado por c.c. [EP:AcOEt (3:2)].

Obeve-se um sólido bege em 33.0%; *p.f.* 157-160° C (*p.f.lit.*²⁶ 165-167° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 2963 (fr, C-H), 2158 (fr, C≡C), 1762(f, C=O), 1500 (m, C=C), 1370 (m, C-H), 1222 (f, C-O-C), 1043, 891, 847, 761; δ_{H} (CDCl₃) 6.96 (2H, s, Ar-H), 5.30-5.27 (4H, m, AcO-CH), 5.14 (2H, t, *J*=9.80, AcO-CH), 5.09 (2H, d, *J*=7.50, Ar-O-CH), 4.28 e 4.15 (2H cada, dd, *J*=6.29, 12.19 e 2.03, 12.14, AcO-CH₂-), 3.96-3.90 (2H, m, AcO-CH₂-CH), 2.10, 2.05, 2.04, 2.03 (6H cada, s, -CH₃), 0.24 (18H, s, Si(CH₃)₃).

III.3.14 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil)-2,5-dietinilbenzeno (14)⁷⁹



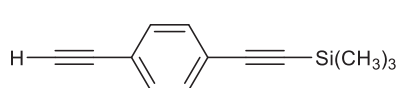
Num balão contendo 120.6 mg (0.126 mmol) de **13** dissolvidos em 6 mL de CH₂Cl₂, adicionou-se 83.6 mg (0.313 mmol) de TBAF, verificando-se a formação de uma solução amarela. Deixou-se em agitação à t.a. sob argon. Ao fim de 4.5 h, o controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:AcOEt (1:2); UV] mostrou a ausência de m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Lavou-se a m.r. com solução saturada de NaCl, secou-se com MgSO₄ anidro e levou-se à secura. O sólido obtido foi purificado por c.c. [AcOEt:Hex (1:2)].

Obeve-se um sólido de cor pérola em 44.7%; *p.f.* 186-189° C (escurecimento a ca. 140° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3286 (fr, C≡C-H), 2963 (fr, C-H), 2113 (fr, C≡C), 1758 (f, C=O), 1635, 1496 (m, C=C), 1374 (m, C-H), 1219 (f, C-O-C), 1039, 908; δ_{H} (CDCl₃) 7.17 (2H, s, Ar-H), 5.30-5.24 (4H, m, AcO-CH), 5.11 (2H, t, *J*=9.60, AcO-CH), 4.98

(2H, d, $J=7.55$, Ar-O-CH), 4.26-4.17 (4H, m, AcO-CH₂-), 3.90-3.84 (2H, m, AcO-CH₂-CH), 3.30 (2H, s, C≡C-H) 2.10, 2.04, 2.04, 2.02 (6H cada, s, -CH₃).

III.3.15– 1-Etínil-4-(trimetilsililetínil)benzeno (15)⁸⁰

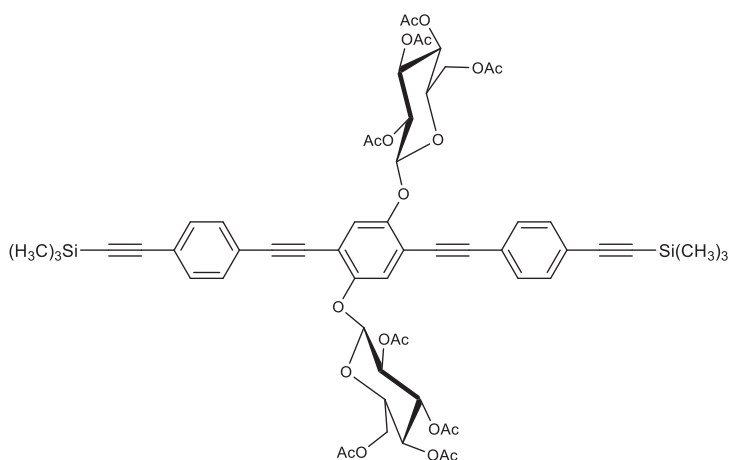


Num balão contendo 2 g (15.9 mmol) de 1,4-dietínilbenzeno foram adicionados 200 mL de THF, formando uma solução amarela. Arrefeceu-se o balão até ca. -80° C e adicionou-se durante 1 h, 9.36 mL (15.9 mmol) de *n*-BuLi (1.7 M em CH₂Cl₂). A reacção foi deixada durante 2 h a essa temperatura. Decorrido esse período adicionaram-se 3.0 mL (23.9 mmol) de cloreto de trimetilsilano e deixou-se a temperatura subir à t.a.; deixou-se sob agitação e atmosfera de árgon durante 18 h. Ao fim desse período fez-se controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (1:1); UV] e verificou-se consumo do m.p., tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada.

Levou-se a m.r. à secura no rota-vapor. Adicionou-se água e extraiu-se com éter etílico. Secou-se com MgSO₄ anidro, filtrou-se por gravidade e evaporou-se à secura. O sólido obtido foi purificado por c.c. [EP:AcOEt (9:1)].

Obteve-se um sólido de cor pérola em 38.3%; *p.f.* 44-46° C (*p.f.* lit.⁸⁰ 41-43° C); $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3264 (m, C≡C-H), 2918 (fr, C-H), 2899, 2158 (m, C≡C), 1502 (m, C=C, anel), 1405, 1254 (m, Si-CH₃), 1220, 1104, 1015, 843 (f, Si-(CH₃)₃), 757, 730, 697; δ_{H} (CDCl₃) 7.39 (4H, s, Ar-H), 3.16 (1H, s, C≡C-H) 0.24 (9H, s, -Si(CH₃)₃).

III.3.16 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-(trimetilsilil-etinil)-benzeno)-benzeno (**16**)⁷⁴



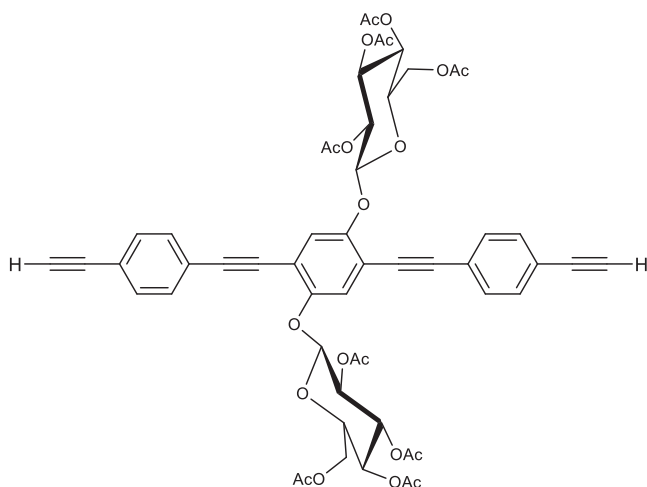
Num balão contendo 455.1 mg (0.46 mmol) de **12** dissolvidos em 18 mL de THF, adicionaram-se 18 mL de Et₃N e 220.7 mg (1.11 mmol) de **15**, formando-se uma solução amarela. Desarejou-se com árgon e adicionou-se 22.3 mg (7% molar, 31.3 μmol) de (Ph₃P)₂PdCl₂, 6.1 mg (7% molar, 31.3 μmol) de

CuI, com desarejamento após cada adição. Deixou-se em agitação sob atmosfera de árgon num banho a 35° C. Ao fim de 18 h fez-se controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (99:1)] e verificou-se o consumo de m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Levou-se a m.r. à secura e dissolveu-se em CH₂Cl₂ e lavou-se com água acidulada, solução de NaHSO₃ 0.1 M, solução de NH₄SCN 10% e água. Secou-se com MgSO₄ anidro, filtrou-se por gravidade e evaporou-se o solvente. O sólido foi purificado por lavagem com EP e a fracção isolada recristalizada de EP:AcOEt:MeOH.

Obteve-se um sólido de cor pérola em 82.4%; *p.f.* 227-229° C; $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 2963 (fr, C-H), 2897, 2158 (fr, C≡C), 2052, 1758 (f, C=O), 1617, 1492 (m, C=C), 1406, 1370 (m, C-H), 1222 (f, C-O-C), 1067, 1043, 863, 847; δ_{H} (CDCl₃) 7.48 (8H, m, (H₃C)₃Si-≡-Ar-H), 7.16 (2H, s, Ar-H), 5.41-5.37 (2H, m, AcO-CH), 5.30 (2H, t, *J*=9.35, AcO-CH), 5.16 (2H, t, *J*=9.58, AcO-CH), 5.10 (2H, d, *J*=7.76, Ar-O-CH), 4.28 e 4.21 (2H cada, dd, *J*=6.04,12.23 e 2.11, 12.07, AcO-CH₂-), 3.97-3.93 (2H, m, AcO-CH₂-CH), 2.06, 2.05, 2.02, 1.85 (6H cada, s, -CH₃), 0.26 (18H, s, Si(CH₃)₃).

III.3.17 – 1,4-Bis-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosil)-2,5-bis(etinil-4-etinil-benzeno)-benzeno (17)⁷⁹



Num balão contendo 100 mg (0.086 mmol) de **16** dissolvidos em 4.1 mL de CH_2Cl_2 , adicionou-se 57.4 mg (0.215 mmol) de TBAF, verificando-se a formação de uma solução amarela. Deixou-se em agitação sob argon a 25°C . Ao fim de 4 h o controlo por c.c.f. [CH_2Cl_2 :AcOEt (1:2); UV] mostrou o consumo de m.p.; a reacção foi interrompida e a m.r. processada.

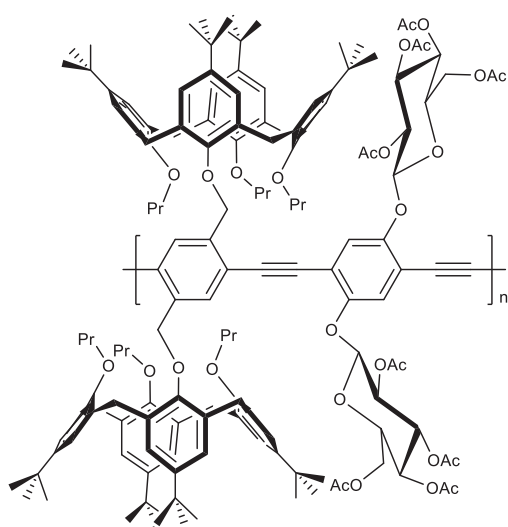
Lavou-se a m.r. com solução saturada de NaCl, secou-se com MgSO_4 anidro e levou-se à secura. O sólido obtido foi purificado por c.c. [EP:AcOEt (1:1)].

Obteve-se um sólido de cor pérola em 64.9%; $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) 3286 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2962 (fr, C-H), 2877, 2104 (fr, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1758 (f, C=O), 1635, 1496 (m, C=C , anel), 1435, 1378 (m, C-H), 1223 (f, C-O-C), 1071, 1039, 908, 736, 651, 602; δ_{H} (CDCl_3) 7.50 (8H, m, $\text{H}\equiv\text{Ar-H}$), 7.16 (2H, s, Ar-H), 5.38-5.35 (2H, m, AcO-CH), 5.35-5.10 (6H, multiplete sobreposto, AcO-CH), 4.26 e 4.17 (2H cada, dd, $J=6.04, 12.27$ e $2.18, 12.13$, AcO-CH_2 -), 3.96-3.92 (2H, m, $\text{AcO-CH}_2\text{-CH}$), 3.20 (2H, s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.03, 2.02, 1.99 e 1.85 (6H cada, s, $-\text{CH}_3$).

III.4 – SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS DE CALIX-PPE- β G, CALIX-PPE-Ph- β G E DO HOMÓLOGO TBP-PPE- β G

Na preparação dos copolímeros foram utilizados dois procedimentos distintos. No entanto, o método de polimerização com catalisador de $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ e Ag_2O conduziu a melhores resultados por isso será enunciada a síntese por essa via. Qualquer alteração ao procedimento descrito é indicada caso a caso, no Capítulo dos Resultados e Discussão.

III.4.1 – CALIX-PPE- β G (20)



Ao balão reaccional contendo 50 mg (0.026 mmol) de **3** em 1.9 mL de THF foram adicionados 25.33 mg (0.026 mmol) de **13**. Após a sua dissolução, a m.r. foi desarejada com árgon e adicionados os iniciadores da polimerização; 12.3 mg (0.0526 mmol) de Ag_2O e 3.04 mg (2.63 μmol) de $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ mantendo sempre a m.r. desarejada. A m.r. foi então deixada sob agitação e atmosfera de árgon em banho pré-aquecido a 60° C durante 168 h. O controlo de reacção por GPC revelou a manutenção de 38% de m.p., tendo

a reacção sido interrompida e a m.r. foi processada (c.f. entrada 2 Tabela II. 8).

O processamento da m.r. foi realizado filtrando sob celite para remoção do Ag_2O . O filtrado foi levado à secura e o resíduo dissolvido em CH_2Cl_2 . Lavou-se a fase orgânica com água acidulada, seguida de NaHSO_3 (0.1 M), NH_4SCN (10%) e água. Secou-se com MgSO_4 , filtrou-se por gravidade e levou-se à secura.

A purificação foi realizada com uma lavagem em coluna de cromatografia [$\text{AcOEt}:\text{Hex}$ (1:2)], seguida de extracção do produto da sílica com MeOH e posteriormente com CHCl_3 . A análise por GPC confirmou a ausência de m.p..

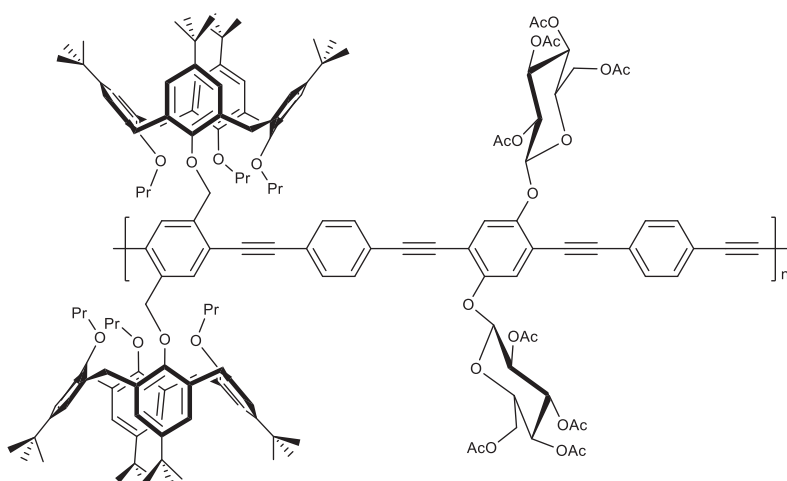
Obteve-se um sólido amarelo em 39.6%; $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (filme, NaCl) 3026 (fr, =C-H), 2962, 2906, 2872 (f, C-H , $(\text{CH}_3)_3$), 1760 (f, C=O), 1603, 1585 (fr, C=C), 1483 (f, C-H , CH_2), 1433, 1366, 1219 (f, C-O-C), 1124, 1067, 1041, 1010, 871 (f, =C-H), 759; δ_{H} (CDCl_3) 7.07 (Ar-H , calixareno), 6.49 (Ar-H , calixareno), 6.45 (Ar-H , calixareno), 5.39-5.08 (protões anel glucose), 4.96-4.38 (ArOCH_2Ar , calixareno), 4.30 (AcO-CH_2 -), 4.00-3.90 (sobreposição de sinais $\text{AcO-CH}_2\text{-CH}$ da glucose e $\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ do calixareno), 3.65 ($\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.09 (ArCH_2Ar), 2.07-1.98 (sobreposição de sinais -CH_2 - dos grupos propilo -CH_3 e dos

grupos acetilo), 1.30 (-C(CH₃)₃, calixareno) e 1.05-0.86 (-CH₃ dos grupos propilo e C(CH₃)₃, calixareno).

III.4.2 – Procedimento Geral de Polimerização de CALIX-PPE-βG por Irradiação de Microondas

Ao tubo contendo 25 mg (0.013 mmol) de **3** em 907 μL de THF foram adicionados 12.6 mg (0.013 mmol) de **13**. Após a sua dissolução, a m.r. foi desarejada com árgon e adicionados os iniciadores da polimerização: 6.1 mg (0.026 mmol) de Ag₂O e 1.5 mg (1.3 μmol) de Pd(Ph₃P)₄ mantendo sempre a m.r. desarejada. A m.r. foi então deixada sob radiação de microondas em atmosfera de árgon a 100° C à pressão de 15 bar durante 15-20 h.

III.4.3 – CALIX-PPE-Ph-βG (21)



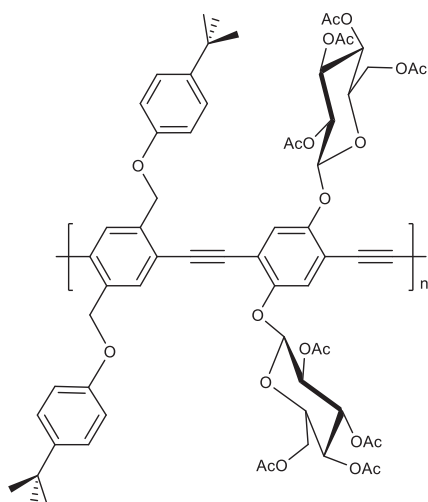
Ao balão reaccional contendo 50 mg (0.026 mmol) de **3** em 1.9 mL de THF foram adicionados 30.55 mg (0.0263 mmol) de **16**. Após a sua dissolução, a m.r. foi desarejada com árgon e adicionados os iniciadores da polimerização: 12.32 mg (0.053 mmol) de Ag₂O e

6.08 mg (5.26 μmol) de Pd(Ph₃P)₄ mantendo sempre a m.r. desarejada. A m.r. foi então deixada sob agitação e atmosfera de árgon em banho pré-aquecido a 60° C durante 144 h. O controlo de reacção por GPC revelou a manutenção de 39% de m.p., tendo a reacção sido interrompida e a m.r. foi processada (*c.f.* entrada 2 Tabela II. 9).

O processamento da m.r. foi realizado filtrando sob celite para remoção do Ag₂O. O filtrado foi levado à secura e o resíduo dissolvido em CH₂Cl₂. Lavou-se a fase orgânica com água acidulada, seguida de NaHSO₃ (0.1 M), NH₄SCN (10%) e água. Secou-se com MgSO₄, filtrou-se por gravidade e levou-se à secura.

A purificação foi realizada por dissolução/precipitação (CHCl₃:MeOH). A análise por GPC revelou a manutenção de ca. 2.85% de m.p..

Obteve-se um sólido amarelo em 37.3%; $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (filme, NaCl) 3029 (fr, $\underline{=C-H}$), 2964, 2907, 2876 (f, $\underline{C-H}$, $(\text{CH}_3)_3$), 1761 (f, $\underline{C=O}$), 1603, 1585 (fr, $\underline{C=C}$), 1518, 1480, 1438, 1365, 1218 (f, $\underline{C-O-C}$), 1124, 1068, 1043, 1012, 871 (f, $\underline{=C-H}$), 759; δ_{H} (CDCl_3) 7.95 ($\text{ArH}(\text{l})_2$), 7.45 ($\equiv\text{-Ar-H}$), 7.18 (Ar-H , do composto **16**), 7.06 (Ar-H , calixareno), 6.56 (Ar-H , calixareno), 6.53 (Ar-H , calixareno), 5.42-5.11 (prótons do anel de glucose), 4.88-4.39 (ArOCH_2Ar , calixareno), 4.30 e 4.23 ($\text{AcO-CH}_2\text{-}$), 4.00-3.90 (sobreposição de sinais $\text{AcO-CH}_2\text{-CH}$ da glucose e $\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ do calixareno) 3.66 ($\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.11 (ArCH_2Ar), 3.08 (ArCH_2Ar), 2.07-1.88 (sobreposição de sinais $\text{-CH}_2\text{-}$ dos grupos propilo -CH_3 e dos grupos acetilo), 1.30 ($\text{-C}(\text{CH}_3)_3$, calixareno) e 1.06-0.88 (-CH_3 dos grupos propilo e $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, calixareno).

III.4.4 – TBP-PPE- β G (22)

A preparação do copolímero **TBP-PPE- β G** foi realizado recorrendo ao procedimento descrito para os polímeros contendo calixarenos utilizando Pd (0).

Ao balão reaccional contendo 75 mg de **4** (0.1146 mmol) em 8 mL de THF foram adicionados 110.46 mg (0.0263 mmol) de **14**. Após a sua dissolução, a m.r. foi desarejada com árgon e adicionados 53.66 mg de Ag₂O (0.2292 mmol) e 13.43 mg de Pd(Ph₃P)₄ (0.0115 mmol) desarejando após cada adição. A m.r. é então deixada em agitação sob árgon em banho pré-aquecido a 60° C até 216 h.

Decorrido esse período, a m.r. foi filtrada sob celite, para a remoção do Ag₂O, levada à secura e o resíduo dissolvido em CH₂Cl₂. Posteriormente lavou-se com água acidulada, NaHSO₃ (0.1 M), NH₄SCN (10%) e água. Secou-se com MgSO₄ e filtrou-se por gravidade e levou-se à secura.

A tentativa de isolamento foi realizada por c.c. [AcOEt:Hex (2:1)], extracção do produto da sílica com MeOH e seguido de CHCl₃.

Obteve-se um sólido amarelo em 28.9%; $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ (filme, NaCl) 3020 (fr, =C-H), 2965, 2877 (f, C-H, (CH₃)₃), 1758 (f, C=O), 1611, 1514, 1439 (f, C-H, CH₂), 1367, 1220 (f, C-O-C), 1123, 1069, 1043, 909, 833 (f, =C-H), 757, 542 (m, C-I); δ_{H} (CDCl₃) 8.07 (ArH(I)₂), 7.31 e 6.92 (Ar-H, TBP), 5.30-5.13 (AcO-CH), 5.13 (Ar-CH₂-OAr), 4.27-4.07 (AcO-CH₂-), 3.95-3.82 (AcO-CH₂-CH), 2.10-2.00 (-CH₃, grupos acetilo) e 1.37-1.19 (C(CH₃)₃).

IV – PERSPECTIVAS FUTURAS

O objectivo de síntese de novos materiais poliméricos do tipo poli(fenileno-etinileno) baseados em calixareno contendo fontes quirais de origem natural, no presente caso β -D-glucose pentaacetato, (**CALIX-PPE- β G** e **CALIX-PPE-Ph- β G**) foi conseguida.

O estudo das propriedades fotofísicas e quirópticas dos polímeros sintetizados impulsionaram o desenvolvimento do estudo da aplicação destes polímeros em fluorescência de estado estacionário em solução e no estado sólido na detecção de NACs e NAs mostrando o seu potencial como sensores químicos. Paralelamente, foi também avaliada a sua resposta por dicroísmo circular, a moléculas quirais (MBA) perspectivando a sua aplicação como sensores enantiosselectivos. Contudo, a avaliação da potencial enantiodiscriminação carece de um trabalho mais aprofundado, dado que os resultados obtidos nesta vertente não foram conclusivos.

Não menos importante, será promover a optimização de metodologias sintéticas conducentes a materiais com massa molar mais elevada, que contribuirá para uma melhor resposta na indução de quiralidade no polímero, e consequentemente, numa maior aptidão para processos de enantiodiscriminação.

O desenho de novas arquitecturas moleculares será também um desafio perspectivando aplicações diversificadas na área sensorial.

Para além da aplicação destes polímeros como sensores fluorescentes na detecção de nitroaromáticos e nitroanilinas, podem futuramente ser exploradas outras classes de analitos, nomeadamente iões e biomoléculas.

O estudo alargado destes polímeros no estado sólido é também uma importante vertente a explorar futuramente.

V – BIBLIOGRAFIA

- 1 L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt e M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 993–1017.
- 2 T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer e J. R. Reynolds, Eds., *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 3rd ed., 2007.
- 3 A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2591–2611.
- 4 A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2581–2590.
- 5 H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2574–2580.
- 6 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns e A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539–541.
- 7 A. Kraft, A. C. Grimsdale e A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 402–428.
- 8 U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1605–1644.
- 9 C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez e U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, 1998, 31, 8655–8659.
- 10 F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz e A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 430–436.
- 11 D. T. McQuade, A. E. Pullen e T. M. Swager, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 2537–2574.
- 12 B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles e Applications*, Wiley-VCH, New York, 2002.
- 13 R. A. Bissell, A. P. Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire e K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.*, 1992, 21, 187–195.
- 14 A. P. Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher e T. E. Rice, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 1515–1566.
- 15 J.-S. Yang e T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 11864–11873.
- 16 U. H. F. Bunz, *Handbook of Conductive Polymers, Conjugated Polymers: Theory*,

- Synthesis, Properties and Characterization*, J. R. (Eds) Skotheim, T. A. , Elsenbaumer, R. L., Reynolds, CRC Press, 3rd ed., Boca Raton 2007.
- 17 U. H. F. Bunz, K. Seehafer, M. Bender e M. Porz, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 4322–4336.
- 18 D. Gelman e S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5993–5996.
- 19 K. Osakada, R. Sakata e T. Yamamoto, *Organometallics*, 1997, 16, 5354–5364.
- 20 M. Alami, F. Ferri e G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, 6403–6406.
- 21 R. Chinchilla e C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5084–5121.
- 22 K. T. Nielsen, K. Bechgaard e F. C. Krebs, *Macromolecules*, 2005, 38, 658–659.
- 23 J. N. Wilson, S. M. Waybright, K. Mcalpine, U. H. F. Bunz, S. Carolina e C. E. Bunzmailchemscedu, *Macromolecules*, 2002, 35, 3799–3800.
- 24 A. Mori, T. Kondo, T. Kato e Y. Nishihara, *Chem. Lett.*, 2001, 286.
- 25 C.-J. Li, W. T. Slaven IV, V. T. John e S. Banerjee, *Chem. Commun.*, 1997, 3, 1569–1570.
- 26 F. Babudri, D. Colangiuli, P. A. Di Lorenzo, G. M. Farinola, O. H. Omar e F. Naso, *Chem. Commun.*, 2003, 4, 130–131.
- 27 L. Kloppenburg, D. Song e U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 7973–7974.
- 28 R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage e S. F. Pedersen, *Organometallics*, 1982, 1, 1645–1651.
- 29 K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel e K. Müllen, *Angew. Chem.*, 1997, 36, 506–509.
- 30 U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, 30, 772–805.
- 31 P. M. Cotts, T. M. Swager e Q. Zhou, *Macromolecules*, 1996, 29, 7323–7328.
- 32 M. Moroni, J. Le Moigne e S. Luzzati, *Macromolecules*, 1994, 562–571.
- 33 C. Weder e M. S. Wrighton, *Macromolecules*, 1996, 29, 5157–5165.

-
- 34 T. M. Swager, C. J. Gil e M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 4886–4893.
- 35 H. Li, D. R. Powell, R. K. Hayashi e R. West, *Macromolecules*, 1998, 31, 52–58.
- 36 R. Fiesel e U. Scherf, *Acta Polym.*, 1998, 49, 445–449.
- 37 B. M. W. Langeveld-Voss, E. Peeters, R. A. J. Janssen e E. W. Meijer, *Synth. Met.*, 1997, 84, 611–614.
- 38 R. Fiesel, C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. Scherf e U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20, 107–111.
- 39 L. Pu, *Acta Polym.*, 1997, 47, 116–141.
- 40 R. Fiesel, D. Neher e U. Scherf, *Synth. Met.*, 1999, 102, 1457–1458.
- 41 R. Fiesel e U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.*, 1998, 19, 427–431.
- 42 J. N. Wilson, W. Steffen, T. G. McKenzie, G. Lieser, M. Oda, D. Neher e U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6830–6831.
- 43 J. V. Prata, A. I. Costa, G. Pescitelli e H. D. Pinto, *Polym. Chem.*, 2014, 5, 5793–5803.
- 44 M. Oda, H. G. Nothofer, U. Scherf, V. Šunjić, D. Richter, W. Regenstein e D. Neher, *Macromolecules*, 2002, 35, 6792–6798.
- 45 G. Pescitelli, O. Hassan Omar, A. Operamolla, G. M. Farinola e L. Di Bari, *Macromolecules*, 2012, 45, 9626–9630.
- 46 F. Babudri, D. Colangiuli, L. Di Bari, G. M. Farinola, O. Hassan Omar, F. Naso e G. Pescitelli, *Macromolecules*, 2006, 39, 5206–5212.
- 47 L. Torsi, G. M. Farinola, F. Marinelli, M. C. Tanese, O. H. Omar, L. Valli, F. Babudri, F. Palmisano, P. G. Zambonin e F. Naso, *Nat. Mater.*, 2008, 7, 412–417.
- 48 Q. Zhou e T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7017–7018.
- 49 J. S. Yang e T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 5321–5322.
- 50 Q. Zhou e T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 12593–12602.
- 51 S. J. Toal e W. C. Trogler, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2871–2883.

-
- 52 M. S. Meaney e V. L. McGuffin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, 391, 2557–2576.
- 53 M. E. Germain e M. J. Knapp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 2543–2555.
- 54 H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde e W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 3821–3830.
- 55 D. S. Moore, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, 75, 2499–2512.
- 56 A. I. Costa, H. D. Pinto, L. F. V. Ferreira e J. V. Prata, *Sens. Actuators B*, 2012, 161, 702–713.
- 57 A. I. Costa e J. V. Prata, *Sens. Actuators B*, 2012, 161, 251–260.
- 58 C. Han, L. Zeng, H. Li e G. Xie, *Sens. Actuators B*, 2009, 137, 704–709.
- 59 C. M. B. Teixeira, *Novos Receptores Moleculares Baseados em Calix[4]arenos - Aplicação à Química Sensorial*, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2013.
- 60 I.-B. Kim, B. Erdogan, J. N. Wilson e U. H. F. Bunz, *Chem. - A Eur. J.*, 2004, 10, 6247–6254.
- 61 K. Hirose, S. Miura, Y. Senda e Y. Tobe, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 6052–6054.
- 62 J. H. Wosnick e T. M. Swager, *Chem. Commun.*, 2004, 2744–2745.
- 63 P. Jose e S. Menon, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2007, 2007, 1–16.
- 64 D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1989.
- 65 Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield e J. Vicens, Eds., *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- 66 V. Böhmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, 34, 713–745.
- 67 K. Iwamoto, K. Araki e S. Shinkai, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 4955–4962.
- 68 T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, 201–207.
- 69 M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll e T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 9842–9848.

-
- 70 K. B. Crawford, M. B. Goldfinger e T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 5187–5192.
- 71 A. I. Costa, L. F. V. Ferreira e J. V. Prata, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2008, 46, 6477–6488.
- 72 C. M. Teixeira, A. I. Costa e J. V. Prata, *Tetrahedron Lett.*, 2013, 54, 6602–6606.
- 73 J. V. Prata, P. D. Barata e G. Pescitelli, *Pure Appl. Chem.*, 2014, 86, 1819–1828.
- 74 P. D. Barata, A. I. Costa, L. F. V. Ferreira e J. V. Prata, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2010, 48, 5040–5052.
- 75 P. D. Barata, A. I. Costa e J. V. Prata, *React. Funct. Polym.*, 2012, 72, 627–634.
- 76 A. I. Costa, L. F. V. Ferreira e J. V. Prata, *Proceeding of 7th Ibero-American Congress on Sensors - IBERSENSOR 2010*, 9 a 11 de Novembro, Lisboa.
- 77 C. D. Gutsche e M. Iqbal, *Org. Synth.*, 1990, 68, 234.
- 78 G. Gaefke, V. Enkelmann e S. Höger, *Synthesis*, 2006, 2971–2973.
- 79 S. Sun, W.-L. Tong e M. C. W. Chan, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, 31, 1965–1969.
- 80 S. Huang e J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 8898–8906.
- 81 E. Smits e N. Engberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1996, 1, 2873–2877.
- 82 M. Erdélyi e A. Gogoll, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 4165–4169.
- 83 D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 3rd ed., 1988.
- 84 H. William, J. Dennis e J. David, H., *Chem. Eng.*, 1975, 20, 203.
- 85 L. Malatesta e M. Angoletta, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1186–1188.
- 86 Estruturas obtidas por optimização com MMFF92. Todos os cálculos realizados com Spartan'14.¹⁰⁷ Figuras disponibilizados por Prof. José V. Prata.
- 87 F. Wilkinson e G. P. Kelly, *Handbook of Organic Photochemistry Vol. II*, CRC Press, Boca Raton, USA, 1989.

-
- 88 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York, 3rd edn., 2006.
- 89 M. Liu, L. Zhang e T. Wang, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 7304.
- 90 G. Pescitelli, L. Di Bari e N. Berova, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5211–33.
- 91 H. D. S. Pinto, *Polímeros Conjugados Baseados em Calix[4]arenos: Síntese e Aplicações em Electrónica Molecular*, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2010.
- 92 G. Bidan, S. Guillerez e V. Sorokin, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 157.
- 93 T. L. Andrew e T. M. Swager, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2011, 49, 476–498.
- 94 L. A. P. Kane-Maguire e G. G. Wallace, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 2545–2576.
- 95 M. Verswyvel e G. Koeckelberghs, *Polym. Chem.*, 2012, 3, 3203–3216.
- 96 I. E. Borissevitch, *J. Lumin.*, 1999, 81, 219–224.
- 97 Valores obtidos após completa optimização de geometria com um modelo híbrido da densidade do funcional (B3LYP) usando o conjunto de funções 6-31G*. Para os modelos dos polímeros 20 e 21, os ângulos diedros entre os vários anéis foram estrangidos a 45° e a geometria optimizada com o modelo semi-empírico PM3, seguindo-se cálculos de energia usando B3LYP/6-31G*. Todos os cálculos realizados com Spartan'14.¹⁰⁷ Valores disponibilizados por Prof. José V. Prata.
- 98 W. Wei, R. Lu, S. Tang e X. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 4604–4611.
- 99 R. Chopra, P. Kaur e K. Singh, *Anal. Chim. Acta*, 2015, 864, 55–63.
- 100 B. Xu, X. Wu, H. Li, H. Tong e L. Wang, *Macromolecules*, 2011, 44, 5089–5092.
- 101 V. M. S. Gil e N. C. Oliveira, *J. Chem. Edu.*, 1990, 67, 473–478.
- 102 Z. D. Hill e P. MacCarthy, *J. Chem. Edu.*, 1986, 63, 162–167.
- 103 E. J. Olson e P. Bühlmann, *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 8406–8412.
- 104 P. A. M. D. Barata, *Novos Sensores baseados em Calixarenos - Síntese, Propriedades e Aplicações*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e

-
- Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.
- 105 G. A. Hembury, V. V. Borovkov e Y. Inoue, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 1–73.
- 106 J. Leonard, B. Lygo e G. Procter, *Advanced Practical Organic Chemistry*, Stanley Thornes Ltd, London, 2nd ed., 1995.
- 107 Spartan'14 Molecular Modeling Program, Wavefunction, Inc., Irvine, Ca, 2014.