

SÍNTESE DE POLI(*P*-XILILENOS)

Rosamaria Wu Chia Li e Jonas Gruber\*

Universidade de São Paulo - Instituto de Química - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 9/2/98; aceito em 22/3/99

**SYNTHESIS OF POLY(*P*-XYLYLENES).** Poly(*p*-xylylenes), PPX, are a class of high performance insulating materials with many applications in the electronic component industry. We review here-with the most important synthetic routes to these polymers, described in the literature, since 1904.

**Keywords:** poly(*p*-xylylenes); PPX; insulating polymers.

## INTRODUÇÃO

Poli(*p*-xilileno), PPX, é uma classe de polímeros isolantes conhecida há mais de noventa anos, mas que ganhou importância industrial somente a partir da década de 60, quando passou a ser comercializada pela Union Carbide Corporation sob a denominação genérica "Parilenos".

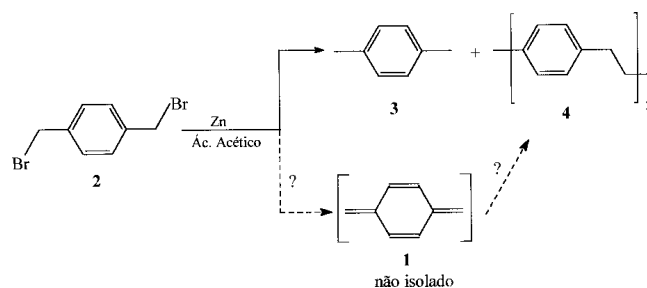
Esses polímeros, devido às suas propriedades singulares, são utilizados em revestimentos ou filmes especiais. São altamente cristalinos com excelentes características dielétricas e apresentam massa molar média ao redor de 500.000. Entre suas diversas aplicações industriais podemos citar revestimentos de circuitos impressos, capacitores de filme fino (*Parylene Flat-Kap* capacitores) com rigidez dielétrica maior que 500 V, termistores especiais para registro de temperatura de águas marinhas em profundidades de até 460 m, passivação de superfícies semicondutoras, relés de estado sólido para operação com tensões de até 2,5 kV, circuitos híbridos, transistores de efeito de campo (FET), resistores de Ni-Cd, eletretos transdutores, de marca-passos cardíacos, lubrificantes sólidos, dispositivos ópticos e inúmeras outras aplicações<sup>1,2</sup>.

No presente artigo de revisão pretendemos mostrar a evolução dos métodos de síntese de PPX bem como apresentar os mais importantes representantes conhecidos desta classe de polímeros. Procuramos indicar os rendimentos e distribuição da massa molar de todas as reações descritas porém, nem sempre este dado está disponível nos artigos consultados.

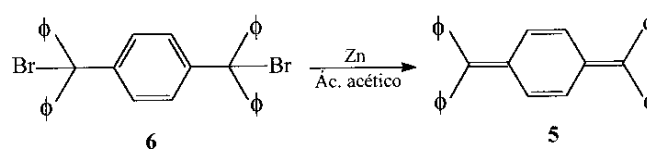
SÍNTESE DE POLI(*P*-XILILENOS)

A primeira preparação de poli(*p*-xilileno) (PPX) descrita na literatura data de 1904, quando Thiele e Balhorn<sup>3</sup>, objetivando a síntese de 1,4-dimetileno-2,5-ciclo-hexadieno ou *p*-xilileno (1) (Esquema 1), através da redução de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*p*-xilileno (2) com zinco em ácido acético, obtiveram, ao lado de *p*-xilileno (3), um pó branco, insolúvel em solventes orgânicos usuais, tais como clorofórmio, diclorometano, acetona etc., cuja análise elementar revelou a presença de carbono e hidrogênio, porém a ausência de halogênios. Esses autores aventaram a possibilidade de esse sólido ser um produto da polimerização do quinodimetano desejado (1), atribuindo ao mesmo a fórmula estrutural (4).

É interessante mencionar que nesse trabalho os autores conseguiram preparar e isolar o quinodimetano tetrassubstituído (5) (Esquema 2), sem que o mesmo polimerizasse, submetendo o composto (6) a uma redução em condições idênticas às descritas acima.

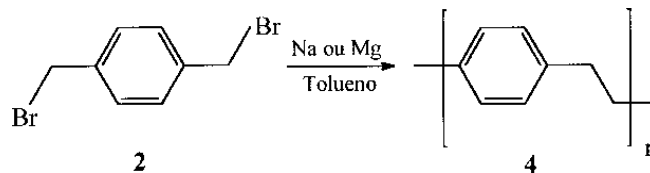


Esquema 1



Esquema 2

Em 1932, Jacobson<sup>4</sup> preparou PPX, via reação de Wurtz, tratando  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*p*-xilileno (2) com sódio ou magnésio metálico em tolueno, obtendo polímeros infusíveis e insolúveis (4) (Esquema 3). A análise elementar do polímero obtido com o emprego de magnésio revelou a presença de 4,72% de bromo, ao lado de carbono e hidrogênio. Admitindo que as cadeias poliméricas eram terminadas por átomos desse elemento, o autor calculou uma massa molar média de aproximadamente 3200, que corresponde a oligômeros formados por 31 unidades monoméricas.

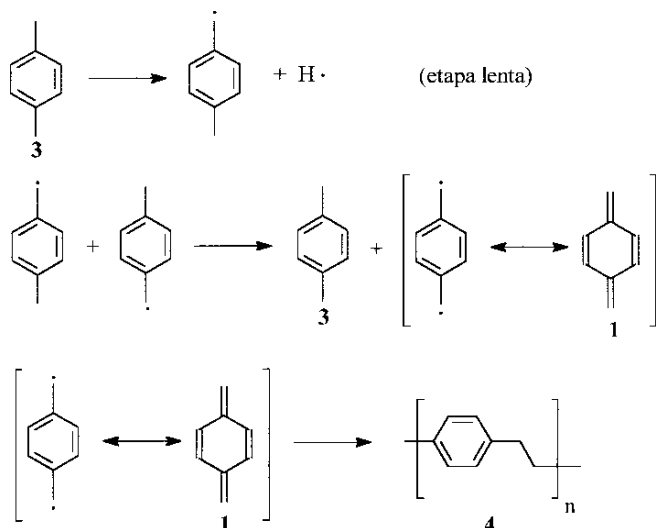


Esquema 3

Entre 1947 e 1951, Szwarc<sup>5-8</sup> estudou o mecanismo da pirólise de tolueno e dos três isômeros de xileno em fase gasosa e caracterizou os produtos formados em cada caso. Com exceção do *o*-xileno, cuja pirólise também produziu pequenas quantidades de etano e eteno, todos forneceram hidrogênio e metano<sup>5</sup>, como únicos produtos gasosos. Já os produtos não voláteis variaram em função do substrato e uma mistura essencialmente formada por PPX (4) e *p*-xilileno (3) foi obtida na pirólise de *p*-xilileno (3)<sup>6</sup>. Baseando-se nestas observações, Szwarc<sup>5,6</sup> postulou o mecanismo mostrado no Esquema 4. O

e-mail: jogruber@iq.usp.br

autor verificou que a reação é de primeira ordem e que a etapa lenta corresponde à homólise da ligação C-H, gerando radicais *p*-xilila. A etapa seguinte é rápida, conduzindo a quinodimetano (1) e a *p*-xileno (3), o qual volta a reagir na primeira etapa. Já o intermediário (1) se mostrou estável a altas temperaturas e baixas pressões, só ocorrendo a polimerização abaixo de 50°C, à pressão ambiente.



Esquema 4

Com a finalidade de provar a existência do intermediário (1), Szwarc<sup>6</sup> introduziu vapores de iodo no meio reacional, conseguindo capturar o quinodimetano (1) na forma de  $\alpha,\alpha'$ -diiodo-*p*-xileno (7) (Figura 1) que foi isolado e caracterizado. Uma outra evidência foi a formação, em pequena quantidade, de [2,2]paraciclofano (8) (Figura 1), um dímero cíclico de quinodimetano.

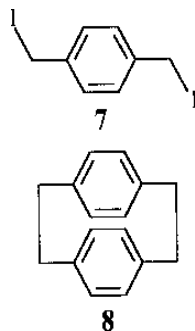


Figura 1. Fórmula estrutural de  $\alpha,\alpha'$ -di-iodo-*p*-xileno (7) e de [2,2]paraciclofano (8).

O autor descreveu ainda a aparelhagem (Figura 2) que utilizou para produzir PPX em escala preparativa, pelo método de deposição de vapor<sup>8</sup>. Nessa aparelhagem, o di-radical (1) é formado pela passagem rápida ( $\approx 0,3$  s) de uma corrente de *p*-xileno (3) por um forno (F), mantido ao redor de 800°C. Saindo do forno, (1) é arrastado pela corrente de vapor de *p*-xileno não decomposto através do tubo (T<sub>1</sub>), aquecido eletricamente a uma temperatura em torno de 80°C, para o trap (U) mantido a 0°C, onde já ocorre polimerização de uma parte do material. A corrente gasosa remanescente atravessa o tubo (T<sub>2</sub>), mantido a temperatura ambiente, alcançando o segundo trap (H) cuja temperatura é mantida a aproximadamente -80°C, e a maior parte do polímero é depositada nesse trap. O polímero em questão era um sólido branco, insolúvel em

solventes orgânicos em ebulição, tais como tolueno, benzeno, éter etílico, clorofórmio e álcool, resistindo à ação de ácido sulfúrico concentrado a 100°C.

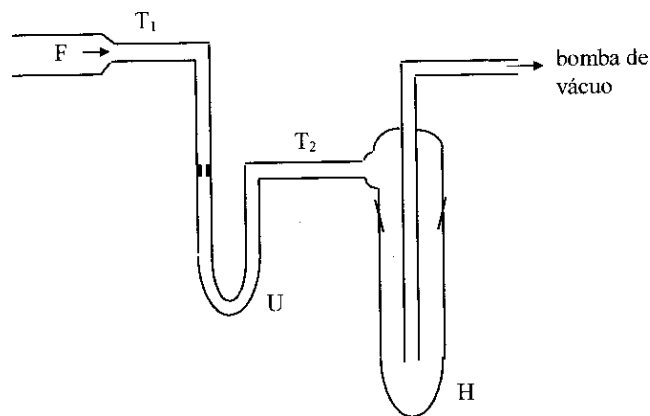
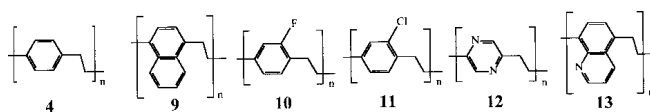


Figura 2. Esquema da aparelhagem utilizada para produção de PPX pelo método de deposição de vapor.

Utilizando o mesmo processo, Szwarc sintetizou, além de PPX, poli(1,4-dimetilnaftalileno) (9), poli(2-fluor-*p*-xilileno) (10), poli(2-cloro-*p*-xilileno) (11), poli(2,5-dimetilpirazinileno) (12) e poli(5,8-dimetilquinolileno) (13) (Esquema 5).



Esquema 5

Os filmes finos desses polímeros, preparados por deposição de vapor, eram transparentes e os filmes de maior espessura brancos e opacos. Análises de raios-X mostraram que possuíam estrutura cristalina. Os polímeros (9), (10) e (11) eram completamente insolúveis e resistentes ao ataque por ácido sulfúrico concentrado a 150°C, enquanto que (12) e (13) se dissolviam apenas em soluções aquosas de ácidos minerais, podendo ser precipitados pela neutralização do meio com hidróxido de amônio ou hidróxido de sódio. Termicamente, todos eram estáveis até aproximadamente 400°C, temperatura na qual ocorria fusão acompanhada de decomposição. Próximo a essa temperatura, os filmes opacos se tornavam transparentes, provavelmente devido à perda da cristalinidade. A insolubilidade e a infusibilidade desses materiais eram um indicativo de uma elevada massa molar.

Cabe ressaltar a suposição do autor de que as cadeias poliméricas de PPX não deveriam ser ramificadas, pois a inserção de unidades de quinodimetano entre cadeias implicaria na perda de aromaticidade dos anéis benzênicos envolvidos (Figura 3) e como a polimerização ocorria a 0 ou a -80°C, não haveria energia suficiente para tornar esse processo viável. De fato, as análises de raios-X e de infravermelho não forneceram qualquer evidência em favor da presença de ligações cruzadas.

Em 1953, Brown e Farthing<sup>9</sup> prepararam PPX via reação de Wurtz, através da reação de  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-*p*-xileno (14) com sódio em *p*-xileno, com 95% de rendimento (Esquema 6). As análises de raios-X revelaram que o polímero obtido era idêntico ao obtido por via pirolítica (Szwarc), porém foi notada a presença de dois componentes denominados  $\alpha$  e  $\beta$ , tendo o primeiro estrutura escalar e o segundo linear. A forma  $\alpha$  pôde ser isolada por extração contínua com clorofórmio em aparelho Soxhlet, enquanto que a forma  $\beta$  só era parcialmente solúvel em benzoato de benzila (p.e.  $\approx 323^\circ\text{C}$ ) e acenafaleno (p.e.  $\approx$

279°C) em ebulição. O aquecimento da forma  $\alpha$  levou à sua conversão para a forma  $\beta$ , porém de modo irreversível. Já a degradação oxidativa de ambas produziu apenas ácido tereftálico, o que indica a falta de ramificações ou ligações cruzadas no polímero.

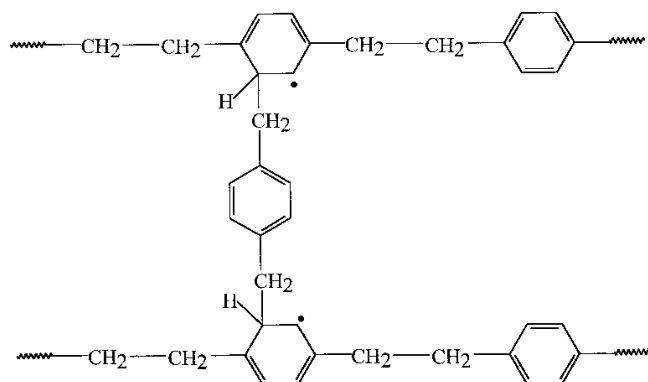
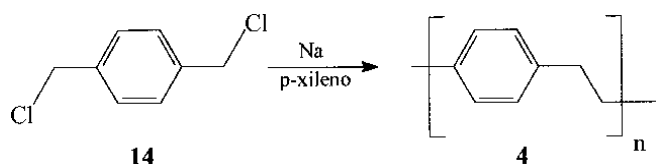
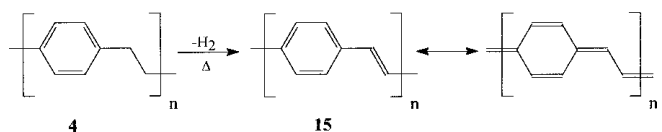


Figura 3. Representação esquemática da formação de ligações cruzadas em PPX.



Esquema 6

É importante ressaltar a sugestão dos autores de que possivelmente a forma  $\beta$  seria um polímero conjugado, isto é, poli(*p*-fenilenovinileno), PPV (15), formado pela perda de dois átomos de hidrogênio por unidade monomérica de PPX, conforme ilustrado no Esquema 7. Provavelmente trata-se da primeira "preparação" de PPV, um polímero conjugado que se tornou importante, 30 anos depois, devido às suas propriedades eletro-condutoras e ópticas



Esquema 7

Kaufman et al<sup>10</sup> em 1954, utilizando uma aparelhagem mais simples do que a proposta por Szwarc e temperaturas entre 850 e 960°C, pirolisaram, além de *p*-xileno, pseudocumeno (1,2,4-trimetilbenzeno) e dureno (1,2,4,5-tetrametilbenzeno). Obtiveram os respectivos polímeros (16) e (17), cujas fórmulas estruturais estão mostradas na Figura 4. Os autores verificaram a formação de pequena quantidade de tolueno, que indica um processo de desmetilação durante a pirólise. Já a extração contínua do PPX (4) com xileno ou acetona revelou a presença de várias substâncias, incluindo o dímero [2,2] paraciclofano (8). Ensaio de solubilidade realizados sob refluxo mostraram que os polímeros eram praticamente insolúveis em solventes orgânicos abaixo de 200°C, e os melhores solventes eram bifenileno (p.e. 254°C),  $\alpha$ -metilnaftaleno (p.e. 243°C) e benzoato de benzila (p.e. 323°C), sendo este último o melhor.

O tratamento do PPX obtido com ácido sulfúrico concentrado (contendo sulfato de prata) ou com ácido clorossulfônico, permitiu a sulfonação do polímero. Entretanto, ao contrário do

esperado, o produto obtido não era solúvel em água, sofrendo apenas inchamento anisotrópico, o que indica uma elevada massa molar média. A determinação deste parâmetro por osmometria de extratos de PPX em clorofórmio (*Soxhlet*, 48 horas) forneceu um valor de 23.900, que corresponde a um grau de polimerização de 203. Entretanto, devido à baixa solubilidade de PPX em clorofórmio, este valor deve ser muito inferior ao valor correspondente à fração insolúvel remanescente. Ensaio de alongamento conduzidos a 150°C seguidos de análises por raios-X levaram os autores a concluir que o PPX, inicialmente formado na pirólise, tem uma estrutura desorientada, passando à orientada após o alongamento, conforme ilustrado na Figura 5.

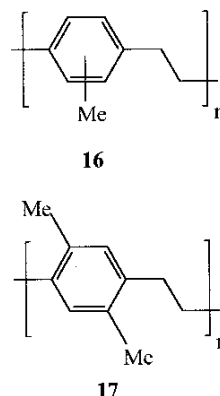


Figura 4. Fórmula estrutural dos polímeros (16) e (17).

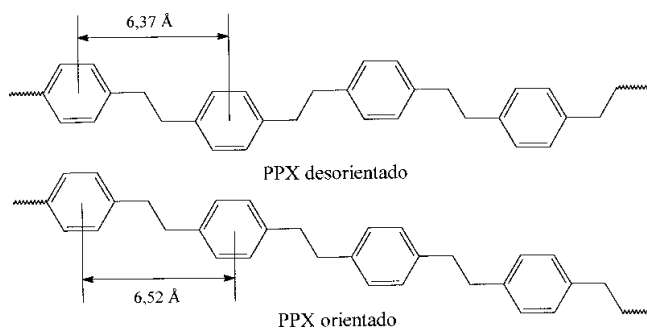


Figura 5. Estruturas de PPX orientado e desorientado.

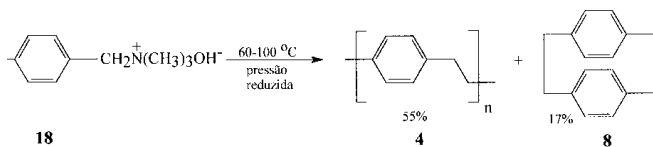
Cabe também ressaltar que a presença dos grupos metila adicionais presentes nos polímeros (16) e (17) favoreceu a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, detectadas por análises de raios-X e espectros no infravermelho. Entretanto, tais ligações cruzadas também foram detectadas no PPX não ramificado, porém em pequena quantidade.

Em 1958 foi publicado por Errede e Szwarc<sup>11</sup>, um artigo de revisão sobre a química de *p*-xilileno (1), de seus análogos e polímeros com 48 referências.

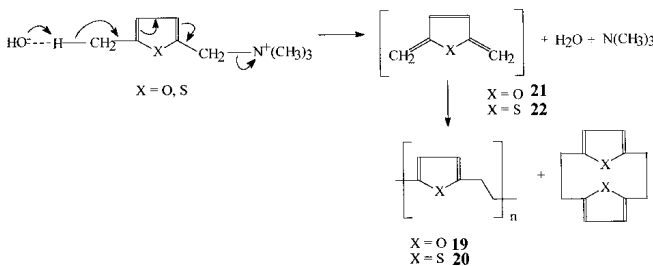
Winberg et al<sup>12</sup> em 1960, descreveram a formação de PPX (4), ao lado de pequena quantidade de [2,2] paraciclofano (8), por meio da decomposição térmica de hidróxido de *p*-metilbenziltrimetilamônio (18), conforme ilustrado no Esquema 8. Seguindo a mesma metodologia, esses autores obtiveram, pela primeira vez, os polímeros heterocíclicos (19) e (20) derivados de furano e tiofeno (Esquema 9), que apresentaram pontos de amolecimento entre 120-125°C e 140°C, respectivamente, e eram insolúveis em benzeno, tolueno e DMF em ebulição. O mecanismo proposto pelos autores envolve a formação dos intermediários reativos 2,5-dimetil-2,5-di-hidrofurano (21) e 2,5-dimetil-2,5-di-hidrotiofeno (22).

Entre 1966 e 1967, três pesquisadores da Divisão de Plásticos da Union Carbide Corporation, Gorham, Gilch e Covitz,

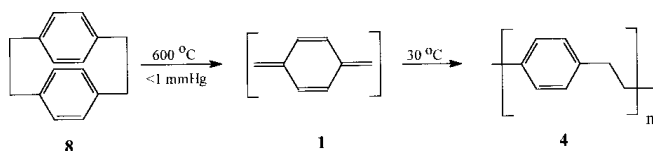
empenharam-se no desenvolvimento de processos industriais de síntese de PPX. Gorham<sup>13a</sup> baseou sua rota na pirólise de [2,2] paraciclofano (8) a 600°C e a pressão reduzida. Segundo o autor, forma-se inicialmente *p*-xilileno (1), o qual polimeriza quantitativamente quando em contato com superfícies mantidas abaixo de 30°C. O processo está representado no Esquema 10. Esse processo apresenta vantagens em relação ao método pirólítico proposto anteriormente por Szwarc, tais como rendimento próximo a 100 %, temperatura de pirólise de apenas 600°C, formação de polímeros livres da presença de pequenos oligômeros e de ligações cruzadas e solubilidade completa em clorobifenilos a 300°C. Quanto ao mecanismo da reação, não ficou excluída a possibilidade de ocorrer também somente uma única clivagem no [2,2] paraciclofano (8), conduzindo à espécie di-radicalar polimerizável (23), Esquema 11, já que esta também levaria à formação de PPX (4).



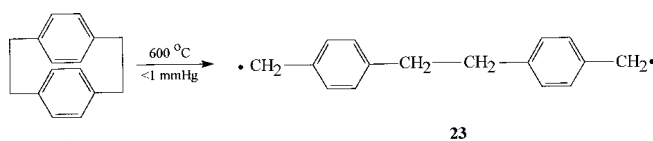
Esquema 8



Esquema 9



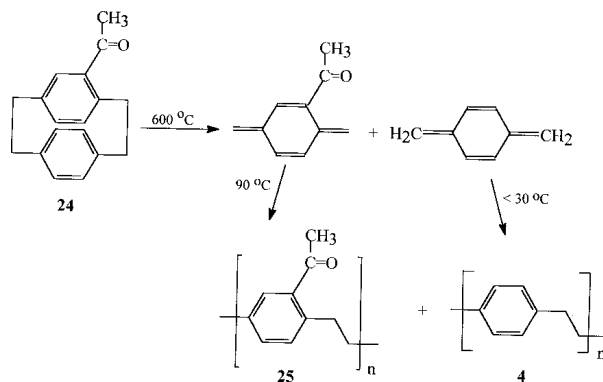
Esquema 10



Esquema 11

Entretanto, é interessante mencionar que ao pirrolisar o [2,2] paraciclofano substituído (24), Gorham observou a formação de dois polímeros distintos (25) e (4), e não de um copolímero, obtidos isoladamente ao submeter os vapores da pirólise a um resfriamento gradativo (Esquema 12). Este fato reforça a hipótese da formação de *p*-xilileno como intermediário.

Gorham<sup>13a</sup> relatou ainda a preparação, em alto rendimento, de uma série de PPXs substituídos, os quais estão representados na Figura 6, e que apresentam excelentes propriedades elétricas, especialmente rigidez dielétrica com valores entre 5000 e 7000 V·mm<sup>-1</sup>. O método acima descrito foi patenteado pela Union Carbide Corporation em diversos países<sup>13b, 13c</sup> e se tornou o mais importante método industrial de produção de parilenos.



Esquema 12

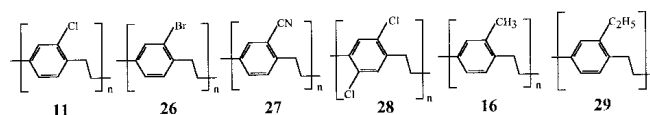
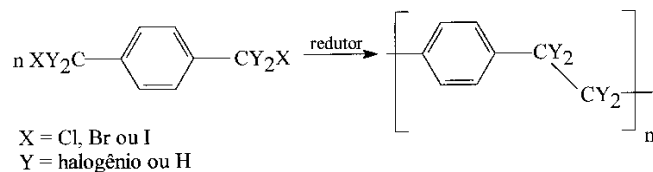


Figura 6. PPXs substituídos preparados por Gorham.

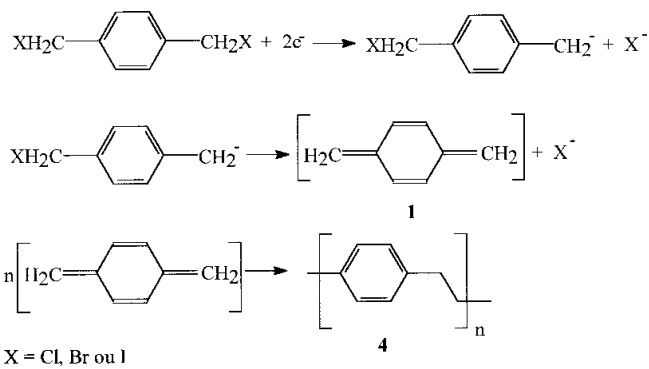
Gilch<sup>14</sup> desenvolveu uma outra rota sintética para PPXs substituídos por halogênios na porção etilênica dos polímeros. O processo compreende a reação entre derivados de  $\alpha,\alpha'$ -dihalo-*p*-xilenos e agentes redutores, tais como zinco, cobre, fenil-lítio, sódio e ferro (Esquema 13). Gilch descreveu também a preparação pioneira de PPX (1) por via eletroquímica, isto é, por redução catódica. Assim, o polímero foi preparado a partir de  $\alpha,\alpha'$ -di-halo-*p*-xileno solubilizado em uma mistura dioxano/água/HClconc. A solução foi eletrolisada potestaticamente em cela dividida, empregando piscina de mercúrio (catodo), bastão de grafite (anodo) e eletrodo de calomelano saturado (referência). O uso de mercúrio como catodo apresenta as vantagens de poder ser agitado e com isso ter sua superfície constantemente renovada, bem como apresentar elevada sobretensão para a reação de desprendimento de hidrogênio.



Esquema 13

O mecanismo sugerido para essa reação (Esquema 14) envolve a eliminação de haleto pela transferência de dois elétrons com formação do ânion xilila, seguida pela eliminação de um segundo ânion haleto da posição  $\alpha'$ , resultando no *p*-xilileno (1), o qual polimeriza em seguida. Outros polímeros obtidos eletroquimicamente estão representados na Figura 7. Os rendimentos químicos variaram entre 35 e 96 %, sendo mais altos quando o substrato apresentava X = Br.

Covitz<sup>15</sup> estudou a redução catódica dos três  $\alpha,\alpha'$ -dibromoxilenos isoméricos (*o*-, *m*- e *p*-) em N,N-dimetilformamida (DMF)/brometo de tetraetilamônio (TEAB). Tanto a voltametria cíclica quanto a polarografia desses compostos revelaram duas ondas irreversíveis para os isômeros *orto* (30) e *para* (2), mas somente uma única para o isômero *meta* (31). Ensaio de coulometria revelaram um consumo de 2 F·mol<sup>-1</sup> para cada onda voltamétrica observada. As eletrólises preparativas conduzidas nos potenciais das primeiras ondas catódicas forneceram os resultados representados no Esquema 15. As



Esquema 14

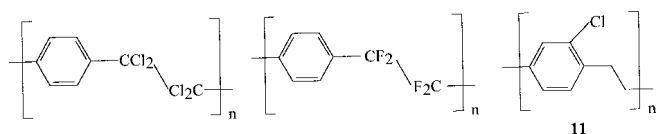
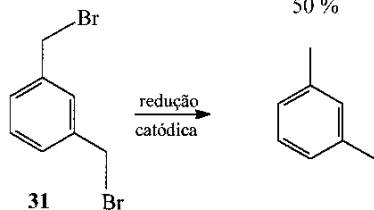
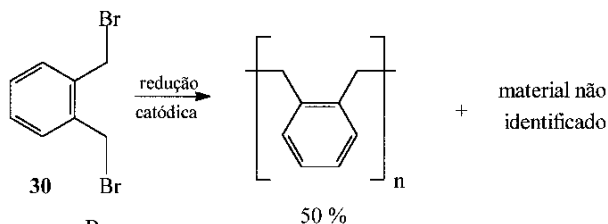
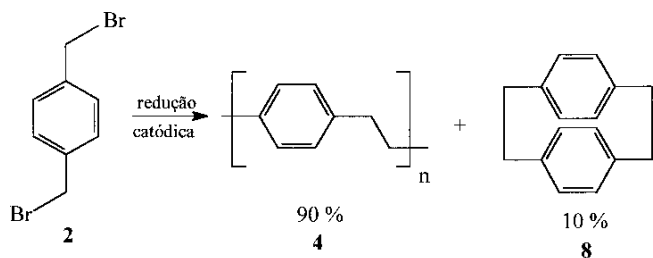


Figura 7. PPXs preparados eletroquimicamente por Gilch.



Esquema 15

eletrólises dos compostos (2) e (30) feitas nos potenciais correspondentes às segundas ondas voltamétricas forneceram resultados semelhantes exceto pela presença de pequenas quantidades de *p*-xileno e *o*-xileno, respectivamente. Provavelmente, essas segundas ondas voltamétricas estão relacionadas com processos de redução dos intermediários xililênicos formados e não com os substratos de partida. A não-obtenção de poli(*m*-xilileno) se deve à impossibilidade da estabilização do di-radical *m*-xilileno (32), ao contrário do que ocorre com *p*-xilileno (1) e *o*-xilileno (33), Figura 8, fato confirmado pelo voltamograma cíclico que apresenta somente uma única onda catódica.

Covitz<sup>15</sup> questionou o mecanismo proposto por Gilch (Esquema 14), uma vez que aquele supõe a formação do carbânion benzílico em meio aquoso ácido, o qual certamente seria protonado pelo ácido clorídrico presente, levando à formação de  $\alpha$ -bromo-*p*-xileno, mesmo que em pequenas quantidades. Entretanto, este composto nunca foi detectado entre os produtos da reação. Assim, propôs um mecanismo *concertado* no

qual o estado de transição envolveria a entrada concomitante de dois elétrons e a saída de dois ânions brometo, resultando em *p*-xilileno (1). Este intermediário preferencialmente polimeriza a PPX (4) e [2,2] paraciclofano. Pode sofrer ainda uma redução subsequente, a um potencial mais negativo, envolvendo mais dois elétrons (segunda onda voltamétrica), formando o diânion (34). Este por sua vez é protonado por traços de água presentes no solvente (DMF) e se converte em *p*-xileno (3), Esquema 16.

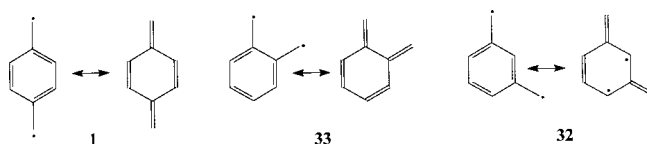
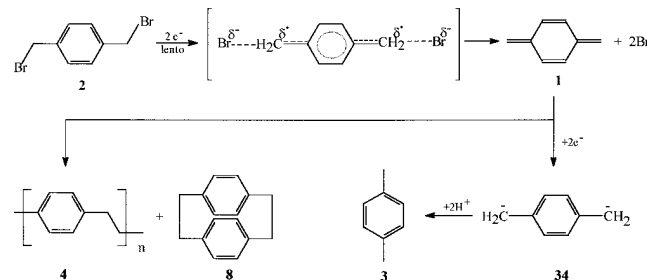
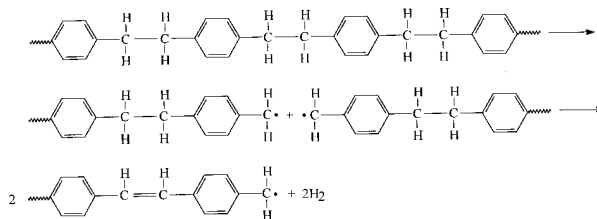


Figura 8. Di-radicais dos três xilenos isômeros.



Esquema 16

Jellinek e Lipovac<sup>16</sup> realizaram em 1970 um estudo de degradação térmica de PPX. Os autores constataram que, acima de 400°C e a vácuo, iniciava-se lentamente a cisão das cadeias de PPX, formando oligômeros, essencialmente dímeros a pentâmeros, além de hidrogênio e material polimérico insaturado, isto é, parte do PPX se transformava em PPV. Cabe ressaltar que esse fato já fora sugerido anteriormente por Brown e Farthing<sup>9</sup>. Os autores determinaram o valor de 47,9 kcal·mol<sup>-1</sup> para energia de ativação do processo de degradação e propuseram o mecanismo simplificado apresentado no Esquema 17.



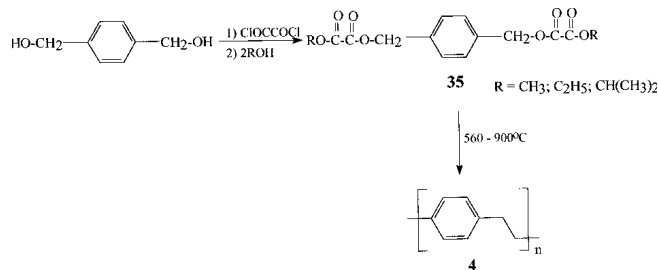
Esquema 17

Um estudo detalhado dos espectros de PPX no infravermelho e Raman foi elaborado por Mathur e Weir<sup>17</sup> em 1973. Os autores identificaram a maioria das bandas observadas entre 7 e 3400 cm<sup>-1</sup>. Foi verificada uma grande semelhança com os espectros de dibenzilo e de compostos aromáticos 1,4-dissubstituídos.

Nas décadas de 70 e 80, um grande número de artigos e patentes foi publicado, tratando essencialmente de estudos das propriedades físicas e aplicações industriais de PPX. Os trabalhos de revisão de Lee<sup>1</sup>, de Beach et al<sup>2</sup> e de Szwarc<sup>18</sup> citam mais de 200 referências sobre esses aspectos.

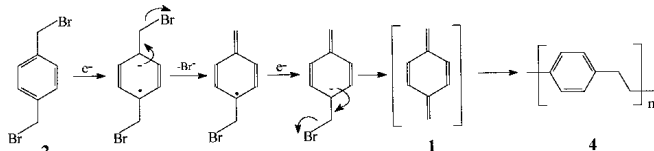
Sochilin et al<sup>19</sup> em 1991 obtiveram copolímeros de PPX com anidrido maleico, N-vinilpirrolidona, estireno e 4-vinilpiridina via condensação de vapores aquecidos de [2,2] paraciclofano, misturados com os vapores de cada comonômero, sobre superfícies mantidas a temperaturas adequadas.

Um novo método de preparação de PPX foi descrito por Simon e Greiner<sup>20</sup> em 1992. Esse método consiste da pirólise a 560 – 900°C de ésteres de  $\alpha,\alpha'$ -di-hidróxi-*p*-xilileno (35), Esquema 18. Entretanto, os rendimentos são muito baixos, tipicamente entre 0,5 e 24,2 %.



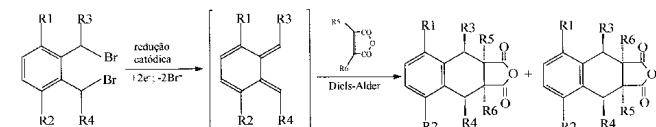
Esquema 18

Em 1995, Utley et al<sup>21</sup> estenderam o método eletroquímico de preparação de PPX descrito por Covitz<sup>15</sup> para um grande número de 1,4-bis(bromometil)arenos. Os autores visavam a obtenção de novos representantes análogos a PPX, além de copolímeros formados a partir da eletrólise de misturas de precursores. As reduções catódicas foram efetuadas potencio-taticamente em DMF/TEAB numa cela dividida, empregando mercúrio como catodo, grafite como anodo e eletrodo de referência de prata/brometo de prata. O mecanismo proposto por Utley et al também envolve a formação do quinodimetano (1) que polimeriza espontaneamente, pois as eletrólises são conduzidas à temperatura ambiente (Esquema 19).



Esquema 19

É interessante notar que a redução catódica de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*o*-xilileno também conduziu à formação de poli(*o*-xilileno), POX. Neste caso, Eru et al<sup>22,23</sup> conseguiram capturar o intermediário pela adição de um dienófilo conforme ilustrado no Esquema 20.



R1 = H, OMe, O<sub>2</sub>C<sup>t</sup>Bu  
 R2 = H, OMe  
 R3 = R4 = R6 = H, Me  
 R5 = H, Me, Ph

Esquema 20

Um total de 21 polímeros e três copolímeros diferentes foram obtidos por Utley et al em bons rendimentos. A funcionalização dos PPXs, especialmente com grupos metóxi e acetóxi, produziu polímeros solúveis em solventes usuais e à temperatura ambiente. A Figura 9 apresenta alguns dos polímeros preparados.

Em 1997, Gruber et al prepararam por via eletroquímica novos polímeros heterocíclicos<sup>24</sup> (Figura 10a, rendimentos: 93% para Y = O e 54% para Y = S) e bifenilênicos<sup>25</sup> (Figura

10b, rendimentos: 66% para R = H, 54% para R = NO<sub>2</sub> e 84% para R = OMe), mostrando a versatilidade deste método.

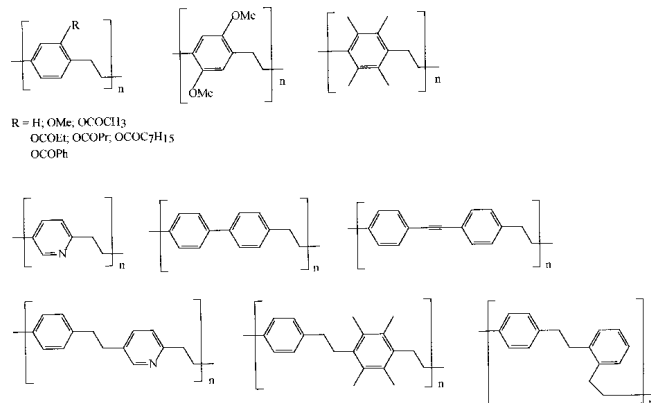


Figura 9. Alguns dos PPXs preparados eletroquimicamente por Utley.

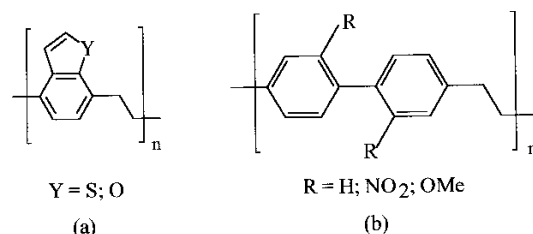


Figura 10. Fórmulas estruturais de: (a) poli(benzotiofenoetileno) e poli(benzofuranoetileno); (b) poli(bifenilenoetileno) substituídos.

Cabe ressaltar que a redução catódica da maioria dos 1,4-bis(clorometil)arenos não resultou em polímeros, mas sim em produtos de des-halogenação. Isto porque os cloretos apresentam potenciais de redução mais negativos que os respectivos brometos, culminando na subsequente redução dos quinodimetanos formados intermediariamente (Esquema 16). Entretanto, Amatore et al<sup>26</sup> verificaram que a adição de quantidades catalíticas de um complexo de níquel, Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(dppe) [dppe = 1,2-bis(difenilfosfônio)etano], o qual atua como mediador, permite efetuar as eletrólises em potenciais menos negativos e, assim, obter os respectivos polímeros.

## CONCLUSÃO

A maioria dos métodos de síntese de PPX apresentados envolve a formação de um intermediário quinodimetano, seja por via pirolítica ou eletroquímica, o qual polimeriza em condições ambientes.

Os processos pirolíticos são mais utilizados industrialmente, especialmente os que partem de *p*-ciclofanos (8), Esquema 10, porém, é possível que, devido ao alto custo energético envolvido (temperatura de 600°C e pressão < 1 mmHg), o processo eletroquímico ganhe importância no futuro próximo já que pode ser conduzido em condições ambientes. Numa patente recentemente depositada pela Repsol<sup>27</sup> os inventores demonstram as vantagens econômicas do processo eletroquímico com relação ao pirolítico.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas e à Simone Zaccarias pela leitura e correção do manuscrito.

## REFERÊNCIAS

1. Lee, S. M. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical*

- Technology*, John Wiley & Sons, New York, N. Y., 3<sup>rd</sup> ed. **1983**, vol. 24, p 744.
2. Beach, W. F.; Lee, C.; Bassett, D. R.; Austin, T. M.; Olson, R. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, N. Y., 2<sup>nd</sup> ed. **1989**, Vol. 17, p 990.
  3. Thiele, J.; Balhorn, H.; *Chem. Ber.* **1904**, 37, 1463.
  4. Jacobson, K. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1513.
  5. Szwarc, M.; *Nature* **1947**, 160, 403.
  6. Szwarc, M.; *Disc. Faraday Soc.* **1947**, 2, 46.
  7. Szwarc, M.; *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 128.
  8. Szwarc, M.; *J. Polym. Sci.* **1951**, 6, 319.
  9. Brown, C. J.; Farthing, A. C.; *J. Chem. Soc.* **1953**, 3270.
  10. Kaufman, M. H.; Mark, H. F.; Mesrobian, R. B.; *J. Polym. Sci.* **1954**, 13, 3.
  11. Errede, L. A.; Szwarc, M.; *Quart. Rev.* **1958**, 12, 301.
  12. Winberg, H. E.; Fawcett, F. S.; Mochel, W. E.; Theobald, C. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1428.
  13. (a) Gorham, W. F.; *J. Polym. Sci.: Part A-1* **1966**, 4, 3027; (b) Brit. Pats. 883,939-883,941 (1961); (c) German Pat. 1,085,673 (1960).
  14. Gilch, H. G.; *J. Polym. Sci.: Part A-1* **1966**, 4, 1351.
  15. Covitz, F. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 89, 5403.
  16. Jellinek, H. H. G.; Lipovac, S. N.; *J. Polym. Sci.: Part A-1* **1970**, 8, 2517.
  17. Mathur, M. S.; Weir, N. A.; *J. Mol. Structure* **1973**, 15, 459.
  18. Szwarc, M.; *Polym. Eng. Sci.* **1976**, 16, 473.
  19. Sochilin, V. A.; Mailyan, K. A.; Aleksandrova, L. N.; Nikolaev, A. A.; Pebalk, A. V.; Kardash, I. E.; *J. Org. Chem. USSR* **1991**, 319, 165.
  20. Simon, P.; Greiner, A.; *Polymer J.* **1992**, 24, 1317.
  21. Utley, J. H. P.; Gao, Y.; Gruber, J.; Lines, R.; *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1297.
  22. Eru, E.; Hawkes, G. E.; Utley, J. H. P.; Wyatt, P. B.; *Tetrahedron* **1995**, 51, 3033.
  23. Oguntoye, E. (né Eru); Szunerits, S.; Ultey, J. H. P.; Wyatt, P. B.; *Tetrahedron* **1996**, 52, 7771.
  24. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Silva, A. M. L.; Matos, J. R.; *Polymer J.* **1997**, 29, 718.
  25. Gruber, J.; Li, R. W. C.; *Eur. Polym. J.*, no prelo.
  26. Amatore, C.; Gaubert, F.; Jutand, A.; Utley, J. H. P.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 2447.
  27. Zhang, Y.; Utley, J. H. P.; Munoz-Escalona, A.; Spanish Pat., P9402127, 1995.