

# **SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E TÉRMICAS DE POLIMETACRILATOS MODIFICADOS**

DIEGO LOPES DA SILVA<sup>1</sup>, DIONE SILVA CORREIA<sup>2</sup>,  
VALTER STEFANI<sup>3</sup>

## RESUMO

*Compostos fluorescentes têm inúmeras aplicações, podendo-se destacar o uso na geração estimulada de radiação no estado sólido e em solução (LASER de corante) e a obtenção de novos materiais luminescentes orgânicos com uma infinidade de usos. Laser sólidos possuem vantagens técnicas sobre os laser de corantes líquidos, especialmente pela possibilidade de compactação e ausência de substâncias tóxicas, qualidades particularmente interessantes do ponto de vista clínico. Este trabalho envolve a síntese de corantes tipo benzazolas com materiais poliméricos orgânicos, visando a obtenção de novos materiais, bem como o conhecimento de propriedades físicas ( $T_m$ ,  $T_g$ ) dos polímeros modificados, relacionando estas com as propriedades fotofísicas. Entender melhor a estrutura dos novos materiais poliméricos obtidos e verificar a influência de diferentes metacrilatos nas propriedades térmicas dos polímeros obtidos também é objeto deste trabalho.*

---

<sup>1</sup>Acadêmico do Curso de Química – Bolsista do PROICT/ULBRA

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>2</sup>Professora - orientadora do Curso de Química/ULBRA

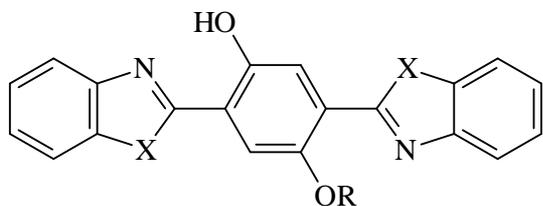
## ABSTRACT

There are many applications to Fluorescent compounds. Among them, it is worth of noting the generation of LASER radiation and the production of new luminescent material for many kinds of applications. Solid state LASER have technical advantages over liquid dyes LASER, especially because of the ability to be compacted and the absence of toxic substances, qualities that are particularly important to the clinical point of view. This work deals with the synthesis of dyes of the benzazole family with organic polymeric materials as well as the determination of the physical properties ( $T_m$  e  $T_g$ ) of the modified polymers, relating them to the photo-physical properties. The better understanding of the structure of the new materials and a study on the influence of the methacrylates used over the thermal properties of the polymers are also part of this work.

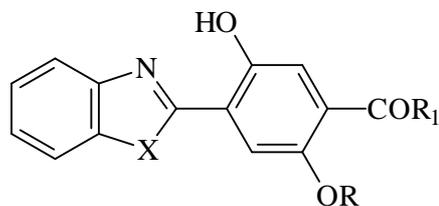
## INTRODUÇÃO

Compostos fluorescentes têm sido objeto de intenso estudo nas últimas décadas em virtude de seu uso como sondas moleculares na investigação da estrutura e atividade de biomoléculas, para a geração estimulada de radiação no estado sólido e em solução (LASER de corante) e, mais recentemente, para a obtenção de novos materiais luminescentes orgânicos com uma infinidade de usos (materiais de segurança, sensores eletro e fotoluminescentes, reagentes para química analítica e química forense, sensores para radiações ionizantes, etc.).<sup>1-7</sup>

Compostos heterocíclicos da família das benzazolas (bis-benzazolas (1) e mono-benzazolas (2)) possuem grande interesse fotofísico porque emitem fluorescência com grande deslocamento de Stokes, devido a um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado.<sup>8</sup> Este processo pode gerar emissão estimulada de radiação (LASER)<sup>9</sup>, se forem satisfeitos determinados requisitos fotofísicos e cinéticos.<sup>10</sup> Compostos simples como a salicilamida, dissolvida em solventes orgânicos, e benzazolas, incorporadas a matrizes poliméricas, demonstraram que podem atuar como laser de corante através deste mecanismo.<sup>6, 11</sup>



1, X= O, NH, S  
R= H, Me



2, X= O, NH, S  
R= H, Me  
R<sub>1</sub>= OH, OEt

A síntese de corantes com as características descritas anteriormente, acopláveis por reação química ou por suspensão a materiais poliméricos orgânicos e inorgânicos, pode conduzir a preparação de novos materiais com surpreendentes propriedades químicas e fotoquímicas.<sup>12, 13</sup> Esta utilidade será ainda maior se os novos corantes mostrarem uma alta estabilidade fotoquímica e espectros de absorção ou de emissão próximos ao infravermelho.<sup>14</sup> Dentre os novos materiais poder-se-iam citar alguns polímeros e compactos vítreos com interessantes e invulgares propriedades óticas, e seu uso na obtenção de laser sintonizáveis (no estado sólido) emitindo no visível.<sup>15</sup> Os laser sintonizáveis possuem importância pois podem ser induzidos a emitir uma linha praticamente monocromática, selecionada de uma banda larga de luminescência, com grande utilidade acadêmica e tecnológica.<sup>15</sup>

Laser de corantes (líquidos ou em solução) são encontrados facilmente em muitos laboratórios de pesquisa física e química e atualmente encontram grande aplicação nos mais diversos campos, tais como, a destruição seletiva, a terapia fotodinâmica e diagnósticos *in situ* de tecidos. Termos como fototerapia, fotofereze e terapia fotodinâmica estão agora ocupando o espaço como novas possibilidades terapêuticas ao lado da radioterapia, cirurgia e quimioterapia no tratamento da hiperproliferação celular. Por outro lado, um aspecto importante a ser levado em conta para a aceitação relativamente lenta desta tecnologia laser na medicina é a complexidade técnica que envolve o fluxo de corantes líquidos, os problemas de manutenção (especi-

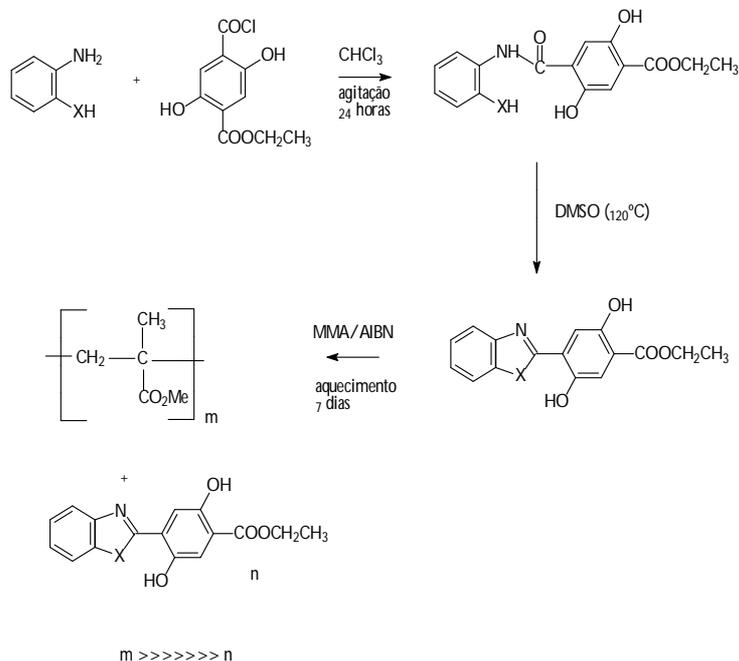
almente as mudanças na faixa espectral de emissão do laser) e, algumas vezes, o uso de solventes orgânicos tóxicos.<sup>14</sup> Laser sólidos possuem claras vantagens técnicas sobre os laser de corantes líquidos, especialmente pela possibilidade de compactação e ausência de substâncias tóxicas, qualidades particularmente interessantes do ponto de vista clínico.

## MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho envolveu a preparação de benzazolas (benzoxazolas, benzimidazolas e benzotiazolas), seu acoplamento por suspensão ou ligação covalente a monômeros e a polimetacrilatos e o estudo das propriedades fotofísicas e térmicas destes novos materiais.

Foram utilizados métodos clássicos para a preparação de compostos heterocíclicos,<sup>11, 16-20</sup> ou seja, condensação de orto-aminofenóis, orto-aminotiofenóis ou orto-diaminobenzenos, adequadamente substituídos, com derivados de ácidos carboxílicos, em presença do agente desidratante dimetilssulfóxido a temperaturas de 120°C para etapa de ciclização e a purificação através de cromatografia em coluna.

A síntese de corantes contendo grupos insaturados capazes de sofrer reações de copolimerização com monômeros adequados foi efetuada por reação entre benzazolas substituídas e compostos etilênicos adequados.<sup>21</sup> Um exemplo do esquema sintético a ser utilizado encontra-se representado à seguir:



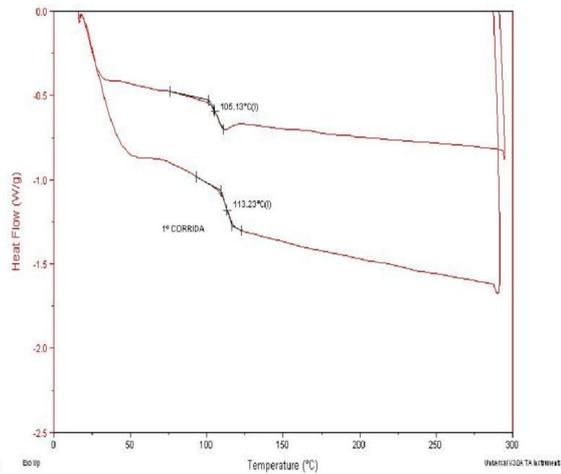
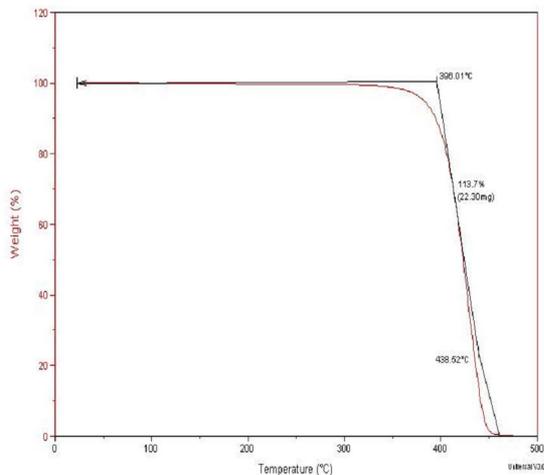
Esquema geral de síntese dos corantes ésteres-benzazóis e acoplamento na cadeia polimérica por suspensão

As reações de polimerização foram do tipo radicalar (iniciador: AIBN), empregando um gradiente de temperatura de 40° C à 80° C. Os materiais poliméricos orgânicos foram purificados por solubilização/precipitação em solventes puros ou misturas de solventes apropriados. Na maior parte dos casos dissolveu-se em clorofórmio e recristalizou-se em n-hexano. Após este procedimento, os copolímeros foram analisados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para determinação das temperaturas de transição vítrea e a cristalinidade (%) dos polímeros e por Termogravimetria (TGA) para o estudo da degradação térmica. O conhecimento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e do

comportamento térmico dos copolímeros, associados às propriedades fotofísicas, nos possibilitará estabelecer critérios para síntese da matriz sólida mais adequada para a geração de laser.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As temperaturas de transição vítrea encontradas para os diferentes polímeros modificados, nas análises de DSC, foram superiores a  $T_g$  do polimetacrilato sem corante. A presença do corante na cadeia do polímero levou a um aumento na estabilidade térmica deste. Os termogramas a seguir ilustram este comportamento.



## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitiram demonstrar que os corantes benzazólicos acoplados por ligação covalente aumentam significativamente as temperaturas de  $T_g$  e  $T_{Di}$  da matriz polimérica. As análises de TGA apresentam sinal de degradação térmica do corante benzazólico e do polímero enquanto que os copolímeros mostram uma única degradação, indicando que o corante faz parte da cadeia do polímero, conforme esperado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERGS e ULBRA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) KRASOVITSKII, B. M.; BOLOTIN, B. M. **Organic luminescent materials**. Weinheim: VCH, 1988.
- 2) HAUGLAND, R. **Handbook of fluorescent probes and research chemicals (1992-1994)**. Eugene: Molecular Probes, Inc., 1992. 5.ed.
- 3) PLA - DALMAU, A. 2 - (2'-Hydroxyphenyl)benzothiazoles, -benzoxazoles and -benzimidazoles for plastic scintillation applications. **Journal of Organic Chemistry**, v. 60, p.5468, 1995.
- 4) INGERSOLL, C.; BRIGHT, F. V. Using fluorescence to probe biosensor interfacial dynamics. **Analytical Chemistry News & Features**, v.403 A, 1997.
- 5) PARK, K. H.; YEON, K. M.; LEE, M.

Y.; LEE, S.-D.; SHIN, D.-H.; LEE, C. J.; KIM, N. Synthesis and nonlinear optical properties of PMMA copolymers having novel benzoxazole chromophores attached with various electron-withdrawing groups. **Polymer**, v.39, n.26, p.7061, 1998.

6) FERRER, M. L.; ACUÑA, A. U.; AMAT-GUERRI, F.; COSTELA, A.; FIGUERA, J. M.; FLORIDO, F.; SASTRE, R. Proton-transfer lasers from solid polymeric chains with covalently bound 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole groups. **Applied Optics**, v.33, n.12, p.2286, 1994.

7) SASTRE, R.; COSTELA, A. Polymeric solid-state dye lasers. **Advances in Materials Research**, v.7, n.2, p.198, 1995.

8) KLOPFER, W. **Advances in Photochemistry**, v.10, p.311, 1977.

9) COSTELA, A.; AMAT, F.; CATALAN, J.; DOUHAL, A.; FIGUERA, J. M.; MUÑOZ, J. M.; ACUÑA, A. U. Phenylbenzimidazole proton-transfer laser dyes: spectral and operational properties. **Optics Communications**, v. 64, p.457, 1987.

10) COSTELA, A.; DOUHAL, A.; FIGUERA, J. M.; MUÑOZ, J. M.; ACUÑA, A. U. **Applied Physics Letters**, v.49B, p.545, 1989.

11) CORREA, D. S. **Preparação de novos materiais poliméricos, fluorescentes por transferência protônica intramolecular, com interesse na geração estimulada de radiação (LASER) e em estudos fotofísicos**. 1999. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

12) CORRÊA, D. S.; STEFANI, V.; SASTRE,

R.; MALLAVIA, R.; AMAT-GUERRI, F.; GARCIA-MORENO, I. Proton-Transfer lasers from copolymers of MMA and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole derivatives. In: INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 8., 1998, Canela. **Abstracts...** Canela, 1998. p. 99-100.

13) CORRÊA, D. S.; STEFANI, V.; CAMPO L. F.; ARAÚJO M. A. Synthesis of benzazolylvinylene derivatives and its copolymerization with methyl methacrylate (MMA). **Macromolecular Rapid Communications**, v.21, p.832, 2000.

14) GRIFFITHS, J. **Chimia**, v.45, p.304, 1991.

15) REISFELD, R.; SEYBOLD, G. **Chimia**, v.44, p.295. 1990.

16) STEFANI, V.; SOUTO, A. A.; ACUÑA, A. U.; AMAT-GUERRI, F. Synthesis of proton-transfer fluorescent dyes: 2,5-bis(2'-benzazolyl)hydroquinones and related compounds. **Dyes and Pigments**, v.20, p.97-107, 1992.

17) HOLLER, M. G. **Síntese de etiquetas fluorescentes com transferência protônica intramolecular no estado excitado**. 1997. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

18) SOUTO, A. A. **Síntese de corantes para laser de transferência protônica: 2,5-bis(2'-benzazolil)hidroquinona e compostos relacionados**. 1992. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.

19) CAMPO, L. F.; CORRÊA, D. S.; STEFANI, V. Síntese de aminobenzazóis e seu

emprego na preparação de novos materiais. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 21., 1998, Poços de Caldas. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: SBQ, 1998. Resumo QO – 197.

20) STEFANI, V.; SOUTO, A. A.; DOMINGUES Jr., N. S.; KRUG, C. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASI-

LEIRA DE QUÍMICA, 17., 1994, Caxambu. **Livro de Resumos...** Caxambu: SBQ, 1994. Resumo QO – 15.

21) CAMPO, L. F., CORRÊA, D. S., STEFANI, V. Synthesis of new fluorescent polymers. In: INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 8., 1998, Canela. **Abstracts...** Canela, 1998. p. 99-100.