

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JÔNATAS FALEIRO BERBIGIER

Novos iniciadores fluorescentes de polimerização ATRP

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre, Março 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JÔNATAS FALEIRO BERBIGIER

Novos iniciadores fluorescentes de polimerização ATRP

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre, Março 2017

Este trabalho foi desenvolvido entre março de 2015 e março de 2017 no Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada, GPFOA, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) sob orientação do professor Dr. Fabiano Severo Rodembusch. Este trabalho foi realizado inteiramente pelo autor, salvo colaborações especificadas no texto.

“Nossa existência deforma o universo. Isso é responsabilidade”

Delirium (Sandman)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Walter e Arilda, pelo apoio incondicional, conselhos e compreensão em todas as horas. Mesmo nos momentos mais turbulentos vocês confiaram em mim e nas minhas decisões.

Ao professor Fabiano Severo Rodembusch, grande orientador e amigo, por todo o suporte, ensinamentos e paciência. Obrigado por ser um orientador que agita os alunos mais calmos e acalma os mais agitados.

À Cláudia, por ter sido minha grande companheira nessa etapa. Obrigado por ser meu porto seguro e sempre me motivar a ser melhor. Tua presença me faz feliz.

Ao Matheus Fialho, rei da ATRP. Sem a tua ajuda esse trabalho não seria completo.

Aos meus colegas e amigos do laboratório, Rodrigo, Luís, Fabianinho, Fran, Thaís, Alice e todos os outros. Aprendi muito com todos vocês e espero também ter ajudado um pouco nos seus trabalhos.

Ao professor César Liberato Petzhold, por dividir comigo um pouco do seu conhecimento sobre síntese de polímeros e me “emprestar” o Fialho.

RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese, caracterização e a aplicação de quatro novos iniciadores de polimerização do tipo ATRP para geração de matrizes de poliestireno fluorescentes. Os iniciadores pertencem a classe de corantes do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazol, moléculas capazes de realizar o processo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT). Foram realizadas análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e de Carbono (RMN de ^{13}C), Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho e Espectrometria de Massas de Alta Resolução para a elucidação das estruturas químicas sintetizadas. As polimerizações ocorreram através da metodologia mais comum para ATRP utilizando CuBr como catalisador e *N,N,N',N',N''* pentametildietenotriamina (PMDETA) como ligante. Os rendimentos de cada polimerização foram calculados através do espectro de RMN de ^1H do bruto de reação e as massas molares e polidispersões pela técnica de Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC). Os rendimentos e as polidispersões foram bastante satisfatórias, ficando na faixa de 71-79% e de 1,21-1,39, respectivamente. Medidas de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência estudaram o comportamento fotofísico, tanto em solução de THF quanto no estado sólido, dos iniciadores e dos respectivos polímeros. Foi possível identificar que corantes contendo o átomo de enxofre no heterociclo apresentam dupla emissão de fluorescência em solução, diferente do observado para os heterociclos contendo oxigênio nessa posição. Nas medidas no estado sólido nenhum dos iniciadores apresentou dupla emissão de fluorescência significativa. As matrizes poliméricas em solução, apresentaram um aumento de intensidade significativa da banda de emissão referente à conformação *enol* dos corantes, arranjo considerado desfavorecido energeticamente em uma primeira análise. Já nas medidas dos poliestirenos no estado sólido, a banda de emissão do confômero *ceto* predomina. Os rendimentos quânticos de fluorescência dos iniciadores são inferiores aos de outros corantes da mesma classe, fato já esperado devido a presença do átomo de bromo na estrutura, e tendem a aumentar conforme o sistema se torna mais rígido.

ABSTRACT

The present work presents the synthesis, characterization and application of four new polymerization initiators of type ATRP to generate fluorescent polystyrene matrices. The initiators belong to the dye class of type 2- (2'-hydroxyphenyl) benzazole, molecules capable of performing the intramolecular proton transfer process in the excited state (ESIPT). Nuclear magnetic resonance of hydrogen ($^1\text{H-NMR}$) and Carbon ($^{13}\text{C-NMR}$) spectroscopy, Infrared Region Spectroscopy and High Resolution Mass Spectrometry were used to elucidate the proposed chemical structures. Polymerizations occurred by the most common methodology for ATRP using CuBr as catalyst and N, N, N', N'', N''' pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) as ligand. The yields of each polymerization were calculated by the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the crude reaction and the molar masses and polydispersities by the Size Exclusion Chromatography (SEC) technique. The yields and the polydispersities were quite satisfactory, being in the range of 71-79% and 1.21-1.39 respectively. Absorption measurements in the UV-Vis region and fluorescence emission elucidated the photophysical behavior of the initiators and polymers generated in both THF and solid state solutions. It was possible to identify that dyes containing sulfur in the heterocycle present dual fluorescence emission in THF solution, an event that does not occur in those with oxygen in this position. In the solid-state measurements none of the initiators showed a double emission of relevant fluorescence. Within the polymeric matrix in solution, there was a significant increase in the emission band with respect to the *enol* conformation of the dyes, considered to be energy disadvantageous in a first analysis. However, in the solid state polystyrenes measurements, the emission band of the *keto* conformer is predominant. The quantum fluorescence yields of the initiators are lower than those of other dyes of the same class, a fact already expected due to the presence of the bromine atom in the structure, and tend to increase as the system becomes more rigid.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\Delta\lambda_{ST}$	Deslocamento de Stokes
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
ϵ	Coeficiente de Extinção Molar
μL	10^{-6} litro
π	Orbital molecular Pi ligante
π^*	Orbital molecular Pi antiligante
Φ_{FL}	Rendimento Quântico de Fluorescência
λ_{ST}^{ceto}	Deslocamento de Stokes da forma <i>ceto</i>
λ_{ST}^{enol}	Deslocamento de Stokes da forma <i>enol</i>
BzBr	Brometo de benzila
DVB	Divinilbenzeno
EbriB	α -bromoisobutirato de etila
ESIPT	Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HBI	2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol
HBO	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol
HBT	2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol
HOMO	Orbital molecular de mais alta energia ocupado
Hz	Hertz
J	Constante de acoplamento
K	Confômero <i>ceto</i>
k_r^S	Taxa de desativações radiativas
k_{nr}^S	Taxa de desativações não-radiativas
K^*	Confômero <i>ceto</i> no estado eletrônico excitado
K_{act}	Constante de ativação
K_{ATRP}	Constante de velocidade de polimerização ATRP
K_{deact}	Constante de desativação
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia desocupado
m/z	Massa divide por carga elétrica
MBrP	2-bromopropionato de metila
MClAc	Cloro acetato de metila

MCIP	2-cloropropionato de metila
mL	10 ⁻³ litro
n	Orbital molecular não-ligante
nm	10 ⁻⁹ metro
PEBr	α-bromotolueno de etila
PECl	α-clorotolueno de etila
PMDETA	N,N,N',N'',N''' pentametildietilenotriamina
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppm	Parte por milhão
PS	Poliestireno
RMN de ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN de ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
S ₀	Estado eletrônico fundamental singleto
S ₁	Primeiro estado eletrônico excitado singleto
SEC	Cromatografia de Exclusão de Tamanho
TD-DFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	XV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XVI
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Polímeros Fluorescentes	3
2.2 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)	4
2.3 Processos fotofísicos	11
2.3.1 Fluorescência.....	11
2.3.2 Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT).....	14
2.4 Corantes do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazol.....	17
3. OBJETIVOS.....	19
3.1 OBJETIVOS GERAIS	19
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
4. METODOLOGIA	21
4.1 Materiais e métodos.....	21
4.2 Síntese dos compostos 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzazóis, 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzazóis	21
4.2.1 Síntese do 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzotiazol (38).....	22
4.2.2 Síntese do 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzoxazol (39).....	22
4.2.3 Síntese do 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzotiazol (41).....	23
4.2.4 Síntese do 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzoxazol (42).....	23
4.3 Síntese dos iniciadores de polimerização ATRP	23
4.3.1 Síntese do N-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (31) ...	24
4.3.2 Síntese do N-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (32) ...	24
4.3.3 Síntese do N-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (33) ...	25
4.3.4 Síntese do N-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (34) ...	25
4.4 Reações de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP).....	26

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Sínteses e caracterizações dos iniciadores de ATRP	27
5.1.1 Caracterização do iniciador de ATRP (31)	27
5.1.2 Caracterização do iniciador de ATRP (32)	30
5.1.3 Caracterização do iniciador de ATRP (33)	33
5.1.4 Caracterização do iniciador de ATRP (34)	35
5.2 Caracterizações das matrizes poliméricas de poliestireno (PS)	38
5.3 Caracterização fotofísica	39
6. CONCLUSÕES	53
7. REFERÊNCIAS	55
ANEXOS	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de corantes do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos: (1) 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol; (2) 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol; (3) 2-(2'-hidroxifenil)benzoimidazol.....	1
Figura 2. Exemplo genérico de uma polimerização de estireno utilizando iniciador halogeneto de alquila.....	2
Figura 3. Estrutura polimérica obtida utilizando iniciador de ATRP funcionalizado.....	2
Figura 4: Estrutura dos monômeros metacrilato de metila (4) e estireno (5).....	4
Figura 5. Estrutura genérica de um iniciador de ATRP.....	5
Figura 6. Iniciadores de ATRP funcionalizados comerciais.....	6
Figura 7. Diferentes ligantes para polimerização ATRP.....	8
Figura 8: Energia livre de Gibbs e K_{ATRP} relativo para clivagens homolíticas em brometos de alquila deduzidas por DFT a 25°C utilizando 2-bromopropionato de metila como padrão $K_{\text{ATRP}}=1$	9
Figura 9. Constantes de ativação ATRP (em $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) de diferentes ligantes nitrogenados utilizando 2-bromoisobutirato de etila na presença de CuBr em MeCN a 35°C.....	10
Figura 10: Constante de ativação ATRP em $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para diferentes tipos de iniciadores utilizando PMDETA como ligante em MeCN a 35°C.....	11
Figura 11. Representação das possíveis transições eletrônicas entre dois estados (S_0 e S_1). No esquema estão também representados os estados vibracionais de cada estado eletrônico.....	12
Figura 12. Diagrama de Jablonski.....	13
Figura 13. Diagrama das possíveis transições eletrônicas em compostos orgânicos.....	14
Figura 14. Diferentes conformeros possíveis no estado fundamental no processo de ES IPT.....	16
Figura 15. Estrutura de um corante benzazólicos e sua respectiva numeração de posição.....	17
Figura 16. Equilíbrio ceto-enólico de um corante 2-(2'-hidroxifenil).....	17

Figura 17. Iniciadores de ATRP propostos neste trabalho.....	19
Figura 18. Espectro de RMN- ¹ H do iniciador de ATRP (31).....	28
Figura 19. Espectro de RMN- ¹³ C do iniciador de ATRP (31).....	29
Figura 20. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (31).....	29
Figura 21. Espectro de RMN- ¹ H do iniciador de ATRP (32).....	31
Figura 22. Espectro de RMN- ¹³ C do iniciador de ATRP (32).....	32
Figura 23. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (32).....	32
Figura 24. Espectro de RMN- ¹ H do iniciador de ATRP (33).....	33
Figura 25. Espectro de RMN- ¹³ C do iniciador de ATRP (33).....	34
Figura 26. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (33).....	34
Figura 27. Espectro de RMN- ¹ H do iniciador de ATRP (34).....	36
Figura 28. Espectro de RMN- ¹³ C do iniciador de ATRP (34).....	37
Figura 29. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (34).....	37
Figura 30. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (31).....	40
Figura 31. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (32).....	41
Figura 32. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (33).....	41
Figura 33. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (34).....	42
Figura 34. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (31) em estado sólido.....	43
Figura 35. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (32) em estado sólido.....	44
Figura 36. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (33) em estado sólido.....	44
Figura 37. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (34) em estado sólido.....	45
Figura 38. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-31 em THF.	46
Figura 39. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-32 em THF.	46
Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-33 em THF.	

.....	47
Figura 41. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-34 em THF.	47
.....	47
Figura 42. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-31 em estado sólido.	49
.....	49
Figura 43. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-32 em estado sólido.	49
.....	49
Figura 44. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-33 em estado sólido.	50
.....	50
Figura 45. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-34 em estado sólido.	50
.....	50
Figura 46. Fluorescência a olho nu dos (a) iniciadores de polimerização ATRP em estado sólido e (b) poliestirenos gerados pelos iniciadores. Da esquerda para a direita: (31) , (32) , (33) , (34) .	51

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Iniciação da polimerização e readormecimento do radical.....	7
Esquema 2. Valores de constantes de velocidade relacionadas a cada etapa da reação ATRP representada ⁴¹	7
Esquema 3. Possíveis processos de desativação do estado excitado.....	12
Esquema 4. Esquema de níveis de energia e estruturas envolvidas no processo de ESIPT.....	15
Esquema 5. Ciclo tantomérico do processo de ESIPT de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.....	18
Esquema 6. Rota sintética dos compostos 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzazóis, 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzazóis.....	22
Esquema 7. Rota sintética dos compostos (31) , (32) , (33) e (34)	24
Esquema 8. Mecanismo da reação de substituição nucleofílica acílica para a formação dos iniciadores de ATRP.....	27

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes K_{ATRP} medidos em MeCN a 22°C ⁴²	8
Tabela 2. Resultados das caracterizações das matrizes de poliestireno.....	38
Tabela 3. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão dos iniciadores de polimerização ATRP em solução de THF.....	43
Tabela 4. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão dos iniciadores de polimerização ATRP em estado sólido.....	45
Tabela 5. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão das matrizes de poliestireno em THF.....	48
Tabela 6. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão das matrizes de poliestireno em estado sólido.....	51

1. INTRODUÇÃO

Matrizes poliméricas fluorescentes têm se mostrado de grande importância para o surgimento de novas tecnologias em diversas áreas. Materiais dessa natureza estão presentes em dispositivos ópticos de armazenamento de dados, sondas fluorescentes para diversos tipos de íons e moléculas, dispositivos de laser de estado sólido e análises biológicas por imagem.¹

Polímeros fluorescentes consistem em materiais onde, dentro de sua estrutura, há moléculas fluorescentes em quantidade suficiente para que toda a estrutura polimérica apresente fotoatividade, tais como complexos de metais de transição,² de terras raras³ ou corantes orgânicos de diversas classes.^{4,5} Estes últimos, por sua vez, são considerados a melhor alternativa para tais aplicações, uma vez que sua faixa de absorção é larga e seu custo não é muito elevado. Com relação as diferentes classes de corantes orgânicos, estas permitem a utilização de uma vasta faixa de absorção, possíveis pela modulação da conjugação e da presença, ou não, de grupos cromóforos ou auxocromos, que são diretamente ligados às propriedades fotofísicas da molécula.⁶⁻⁸ Dentre estes corantes, os que apresentam propriedades de potencial aplicação tecnológica são os 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos, pois podem apresentar transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT), apresentando grande estabilidade fotofísica e uma emissão de fluorescência na região do visível com um grande deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$).⁹

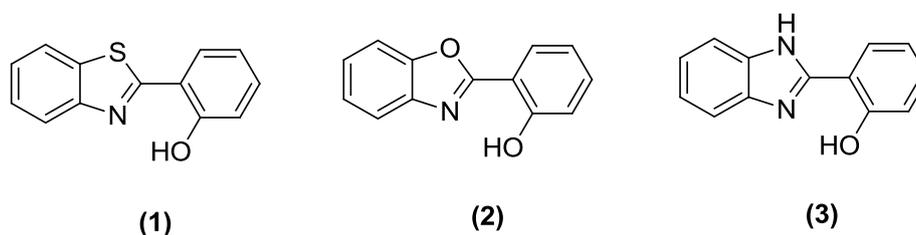


Figura 1. Exemplos de corantes do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos: (1) 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol; (2) 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol; (3) 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol.

Moléculas capazes de realizar o mecanismo de ESIPT são largamente utilizadas na indústria como fotoestabilizantes e antioxidantes^{10,11}. Sua adição ocorre através de uma mistura física em fase sólida, muitas vezes não havendo garantias de compatibilidade entre polímero e aditivo, ausência de lixiviação e homogeneidade na distribuição¹².

Entre os diferentes modos e mecanismos de polimerização atuais, a Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) se destaca por ser uma metodologia eficiente e de alto controle da polidispersão do polímero gerado.¹³ A técnica criada por Mitsuo Sawamoto e pelo grupo de Jin-Shan Wang e Krzysztof Matyjaszewski tem como base a iniciação da reação

em cadeia por uma molécula orgânica do tipo halogeneto de alquila, onde este se torna a cauda da cadeia polimérica.^{14,15}

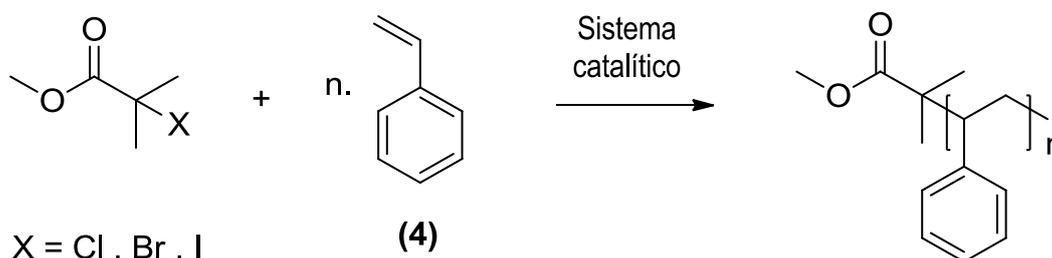


Figura 2. Exemplo genérico de uma polimerização de estireno utilizando iniciador halogeneto de alquila.

A terminação de um polímero, por ser uma molécula diferente dos monômeros, normalmente apresenta propriedades diferentes do resto da cadeia. Na grande maioria dos casos, quando o interesse é apenas obter o polímero com propriedades controladas, o iniciador não influencia nas características da matriz, por outro lado, estudos recentes vêm mostrando que este método é muito eficiente quando utilizado como meio de dopagem de polímeros.¹⁶

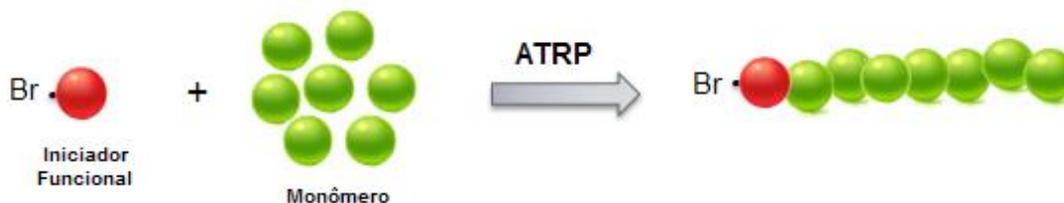


Figura 3. Representação esquemática de estrutura polimérica obtida utilizando iniciador de ATRP funcionalizado.

Sabendo da capacidade dos corantes orgânicos de serem funcionalizados e utilizando os conceitos das reações ATRP, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e aplicar corantes benzazólicos bromados para a utilização como iniciadores de polimerização radicalar por transferência de átomo, introduzindo assim propriedades fotofísicas aos polímeros provenientes do método. Como a metodologia aplicada garante a presença de um corantes por cadeia polimérica ligado quimicamente, os polímeros iniciados por essas moléculas dispensa a aditivação com antioxidantes e fotoestabilizadores por processamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Fluorescentes

Matrizes poliméricas fluorescentes vêm ganhando especial atenção, tanto no meio acadêmico como industrial, devido a sua extensa gama de aplicações, sua alta estabilidade, fácil manuseio e baixos custos de produção.¹⁷⁻¹⁹ Esse tipo de material consiste em uma matriz polimérica dopada com algum tipo de corante ou estrutura fluorescente, que pode ser inorgânico ou orgânico, e tal dopagem é tradicionalmente realizada via dispersão, copolimerização, modificação superficial ou iniciação de polimerização por espécie fluorescente.²⁰⁻²³

A dopagem pode ser realizada tanto durante o processo de polimerização quanto com o polímero já formado, a maior diferença é que a dopagem por copolimerização e iniciação só podem ser realizadas através do primeiro método e a de modificação superficial apenas pelo segundo. A dopagem por dispersão consiste em confinar fisicamente a espécie fluorescente dentro da matriz polimérica, podendo ocorrer através da mistura do corante fluorescente com o polímero pré-formado ou pela presença do corante inerte durante a polimerização. O método de modificação superficial tem como princípio o acoplamento entre o corante de interesse e a matriz polimérica de forma covalente, normalmente estes ocorrem através de reações química clássicas entre o composto fluorescente e o polímero.

A metodologia de copolimerização, por sua vez, depende de outros fatores relacionados à molécula a ser inserida, tal como haver grupamentos polimerizáveis ou passíveis de acoplamento com moléculas polimerizáveis. O método é baseado na polimerização em conjunto entre o monômero base da matriz e o corante, formando de um modo geral uma estrutura do tipo poli[matriz-co-(corante)]. A dopagem por iniciação de polimerização é a estratégia mais recente para conferir fluorescência a polímeros, e ela consiste na utilização de um corante fluorescente que seja capaz de desencadear uma reação de polimerização de acordo com o tipo de matriz desejada, onde a mais conhecida é a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP).

Quando tratados em termo de fenômenos fotofísicos, todas as metodologias de dopagem resultam em materiais com propriedades gerais semelhantes, como o aumento da fluorescência por partícula, em razão das moléculas de corante estarem confinadas em um pequeno volume em comparação a sua dispersão em solvente, e o aumento do rendimento quântico de fluorescência devido a significativa diminuição da probabilidade de ocorrer desativação não radiativa proveniente de colisões intermoleculares ou interação com supressores.^{24,25} Embora as propriedades ópticas sejam semelhantes, as metodologias de modificação superficial e copolimerização resultam em materiais de maior qualidade, pois a

participação do corante de forma covalente na matriz polimérica proporciona uma maior homogeneidade do material e evita a difusão das moléculas de corante para fora da matriz polimérica por difusão em presença de solvente.²⁶ O propósito deste tipo de material está rigorosamente ligado ao tipo de monômero que gerou a respectiva matriz.²⁷ Monômeros acrilatos, como o metacrilato de metila (MMA) são largamente utilizados na fabricação de lentes, pois podem gerar polímeros transparentes e com boa qualidade óptica.^{28,29} Por outro lado, quando objetiva-se a formação de nanopartículas fluorescentes, um dos monômeros mais utilizados é o estireno, devido ao seu fácil manuseio, baixo custo e relativa facilidade de formar nanoestruturas.³⁰

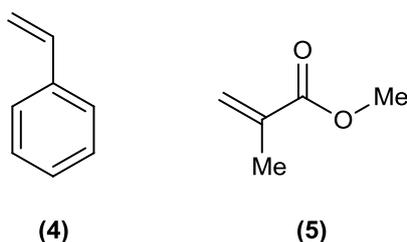


Figura 4. Estrutura dos monômeros metacrilato de metila **(5)** e estireno **(4)**.

As aplicações tecnológicas de matrizes poliméricas com a capacidade de emitir fluorescência vêm aumentando rapidamente, e sua utilidade e versatilidade já é bem conhecida.³¹ Compostos desse tipo vêm sendo utilizado para aplicações como sensores colorimétricos para diversos tipos de analitos,³² conversão de energia, biomarcadores³³ e colas e adesivos para recolhimento de impressões digitais.³⁴

2.2 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)

A técnica de ATRP se insere dentro do contexto de metodologias de polimerização controlada, também conhecidas como polimerizações “vivas”. Materiais poliméricos sintetizados a partir dessas técnicas apresentam um grande apelo tecnológico com um amplo campo de aplicações devido ao seu excelente controle sobre a polimerização, controle de massa molar, possibilidade de formação de polímeros em blocos e sua estreita faixa de polidispersão.³⁵⁻³⁹

De forma geral, as reações de polimerização radicalar envolvem um iniciador responsável pela geração de espécies reativas (radicais) através da sua decomposição e um monômero, que contenha uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Na sequência ocorre uma reação do radical formado com o alceno do monômero gerando uma nova espécie radicalar, resultando em uma reação em cadeia que formará o material polimérico.³⁸

A polimerização radicalar por transferência de átomo é uma das metodologias mais importantes de polimerização radicalar viva. Desenvolvida em 1995,³⁹ a técnica possibilitou grandes mudanças na síntese de macromoléculas devido à sua facilidade operacional e sua versatilidade. A vantagem da ATRP quando comparada com o processo radicalar convencional é o fato da polimerização se desenvolver com minimização das reações de terminação, uma vez que a formação e presença de radicais no meio reacional não é cineticamente favorecida. Além disso, a ATRP pode ser realizada em meios homogêneos tanto polares como apolares ou em sistemas heterogêneos como, por exemplo, em emulsão e suspensão.

Tipicamente, iniciadores de ATRP são derivados de halogenetos de alquila, mais comumente utilizando bromo, vizinhos a grupos retiradores de elétrons capazes de estabilizar radicais formados. Os substituintes dessas moléculas determinam os grupos terminais do polímero resultante. Assim sendo, o principal fator de reatividade concentra-se na energia de ligação C-X, onde X é um halogênio. Desta forma, a facilidade da homólise dessa ligação está na base de um iniciador de ATRP eficiente.

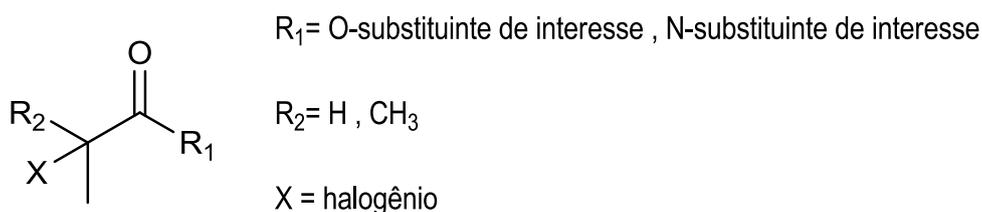


Figura 5. Estrutura genérica de um iniciador de ATRP.

Uma das maiores características desse tipo de polimerização é a viabilidade de variar o grupo terminal do polímero conforme interesse, e dessa forma adicionar propriedades e/ou controlar a morfologia do material polimérico gerado.⁴⁰ Essas possibilidades vão desde a formação de dendrímeros, copolímeros em bloco, inserção de agentes acoplantes, entre outras.⁴¹ Essa versatilidade se dá ao fato do iniciador de polimerização ser capaz de carregar propriedades consigo, fazendo assim com que polímeros iniciados por moléculas diferentes tenham propriedades diferentes, algo que não ocorre de forma simples na polimerização radicalar comum.⁴²

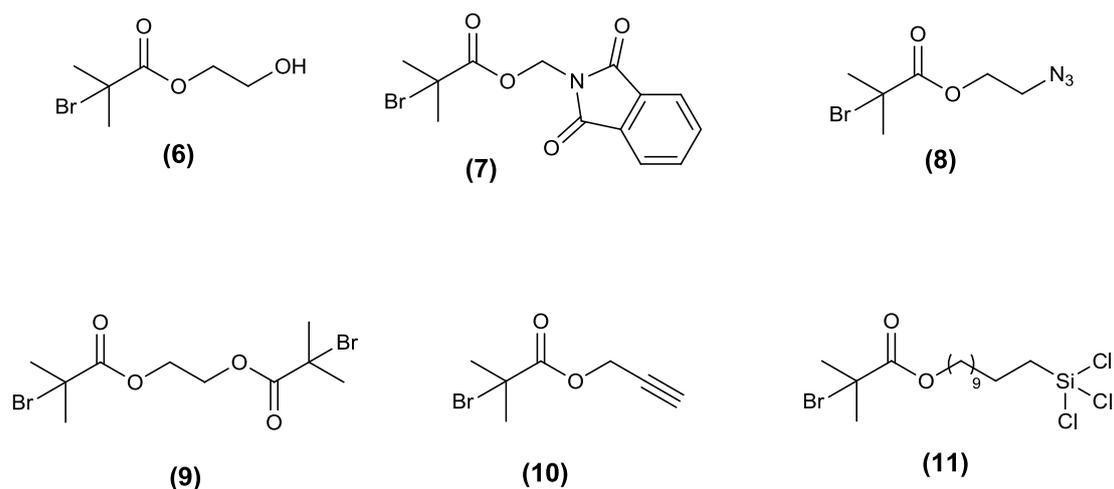
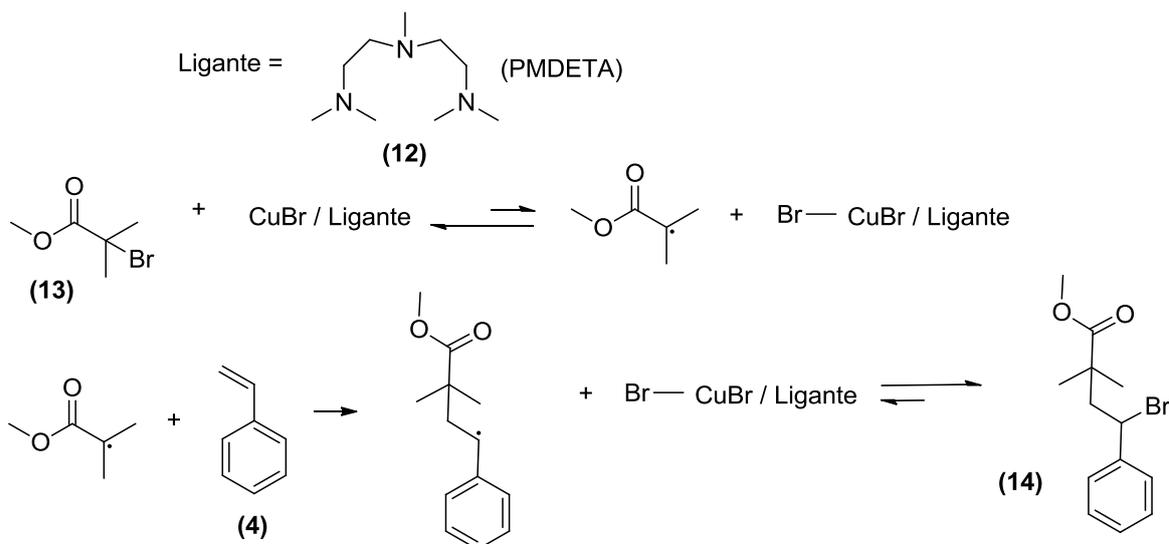


Figura 6. Iniciadores de ATRP funcionalizados comerciais.

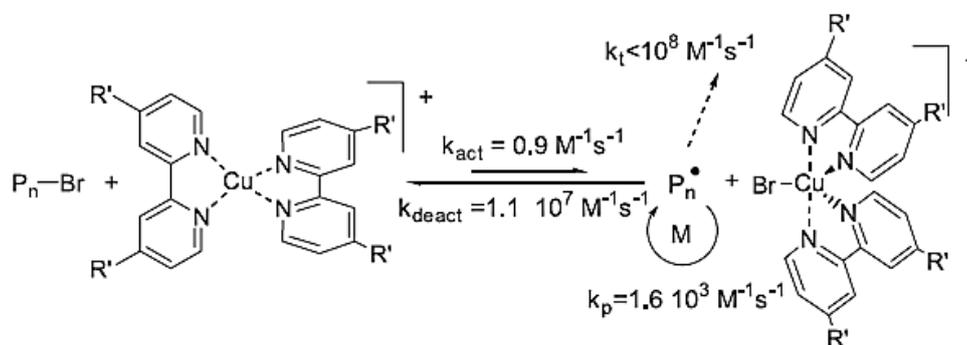
A ATRP inicia com a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio do iniciador, essa etapa é chamada de etapa de ativação e é promovida por um metal de transição coordenado com um ligante, em geral uma amina terciária polifuncional. A coordenação é necessária para tornar o metal de transição solúvel no meio orgânico. O metal então se coordena ao halogênio provocando a cisão. O composto orgânico passa a ser um radical livre, tornando-se a espécie ativa que irá provocar a reação em cadeia e conseqüentemente a formação do polímero. O crescimento é interrompido quando a espécie ativa encontra um átomo de metal, denominado como espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia tornando-a mais uma vez numa espécie dormente³⁵. Normalmente a espécie dormente é um composto halogenado, onde os mais eficientes e utilizados são os bromados e clorados. O radical formado não pode ser completamente estabilizado, pois isso aumentaria sua concentração no meio reacional e conseqüentemente o controle dos parâmetros seria perdido, podendo até ocorrer a não formação do polímero. Devido a isso nem todos compostos organohalogenados podem ser iniciadores para ATRP, desse modo os mais utilizados são α -haloésteres ou α -haloamidas devido a estabilidade do radical por ressonância⁴⁰.

Existem diversas possibilidades de metais e ligantes para serem utilizados em reações ATRP. A combinação mais comum para reações desse tipo é o metal sendo Cu(I) e o ligante *N,N,N',N',N''*-pentametildietilenotriamina (PMDETA). O esquema 1 mostra as primeiras etapas da polimerização do estireno via ATRP utilizando os reagentes clássicos.



Esquema 1. Iniciação da polimerização e readormecimento do radical.

Quando há o encontro de dois compostos radiculares em um meio reacional, ocorre a formação de uma ligação covalente. Durante uma polimerização radicalar o encontro de dois radicais resulta no encerramento do crescimento da cadeia, circunstância que pode gerar tanto cadeias muito mais longas que o desejado como muito mais curtas, dependendo apenas do tamanho das duas frações que formaram o aduto. O controle da massa molar do polímero vem do fato que a concentração de radicais durante a polimerização é tão baixa que todos os iniciadores e cadeias iniciadas têm a mesma probabilidade de encontrar um monômero e chances aproximadamente nulas de encontrar outro radical devido a grande diferença entre as constantes de velocidade da reação de ativação e de desativação de polimerização (Esquema 2). Outro fato de extrema importância na ATRP é a permanência do átomo de halogênio na cadeia mesmo após o total consumo dos monômeros, dessa forma é possível adicionar um segundo monômero e promover um recomeço da reação, formando assim um copolímero em bloco.⁴³



Esquema 2. Mecanismo e cinética com valores de constantes de velocidade relacionadas a cada etapa da reação ATRP representada.⁴⁴

A cinética de reação em polimerizações do tipo ATRP é de extrema importância, visto que o controle de seus parâmetros é altamente dependente da diferença de velocidade entre sua ativação e desativação. O valor mais representativo é o K_{ATRP} , que é a razão entre a constante de ativação (K_{act}) e a constante de desativação (K_{deact}) da reação, e este valor é influenciado por diversos fatores e combinações de fatores experimentais, tais como o tipo de ligante, tipo de estabilização do radical formado, grau de substituição do iniciador, halogênio do iniciador, entre outros (Figura 7).⁴⁵

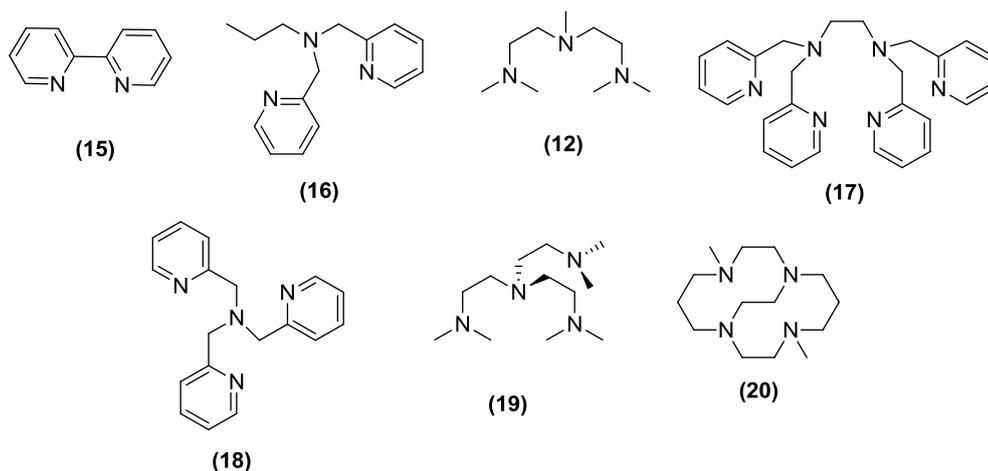


Figura 7. Diferentes ligantes para polimerização ATRP.

Tabela 1. Diferentes K_{ATRP} medidos em MeCN a 22°C.⁴⁵

Ligante	Sal	Iniciador	K_{ATRP}
(15)	CuBr	EbriB	$6,39 \times 10^{-9}$
(16)	CuBr	EbriB	$6,20 \times 10^{-8}$
(12)	CuBr	EbriB	$7,46 \times 10^{-8}$
(17)	CuBr	EbriB	$2,00 \times 10^{-6}$
(18)	CuBr	EbriB	$5,65 \times 10^{-6}$
(18)	CuBr	PEBr	$4,58 \times 10^{-6}$
(18)	CuCl	PECl	$8,60 \times 10^{-7}$
(18)	CuBr	BzBr	$6,78 \times 10^{-7}$
(18)	CuBr	MBrP	$3,25 \times 10^{-7}$
(18)	CuCl	MCIP	$4,28 \times 10^{-8}$
(19)	CuBr	EbriB	$1,54 \times 10^{-4}$
(19)	CuCl	MClAc	$3,30 \times 10^{-6}$
(20)	CuCl	MClAc	$9,90 \times 10^{-5}$

Em 2003, Gilles e Matyjaszewski realizaram um estudo computacional utilizando Teoria de Funcional de Densidade (DFT) das energias livres de Gibbs e os K_{ATRP} relativos para clivagens homolíticas provenientes de diferentes substratos, avaliando assim a reatividade de cada tipo de monômero frente reações ATRP (Figura 8).⁴⁶

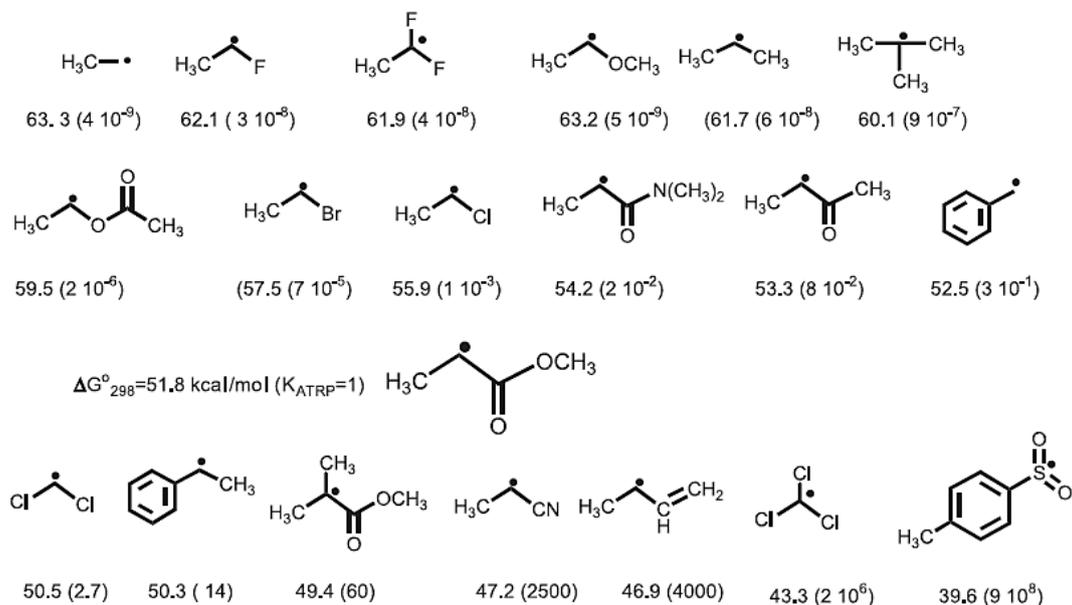


Figura 8. Energia livre de Gibbs e K_{ATRP} relativo para clivagens homolíticas em brometos de alquila deduzidas por DFT a 25°C utilizando 2-bromopropionato de metila como padrão $K_{\text{ATRP}}=1$.

Outro efeito que deve necessariamente ser levado em consideração na cinética de reações ATRP é o do ligante nitrogenado, que além do papel de tornar o íon metálico solúvel em meio orgânico também tem a capacidade de modular o valor da constante de ativação (K_{act}). Foi verificado que fatores como ângulos de coordenação, tipologia do ligante e sua natureza (aril-amina, aril-imina, alquil-imina, alquil-amina ou piridina) apresentam grande influência (Figura 9).⁴⁷

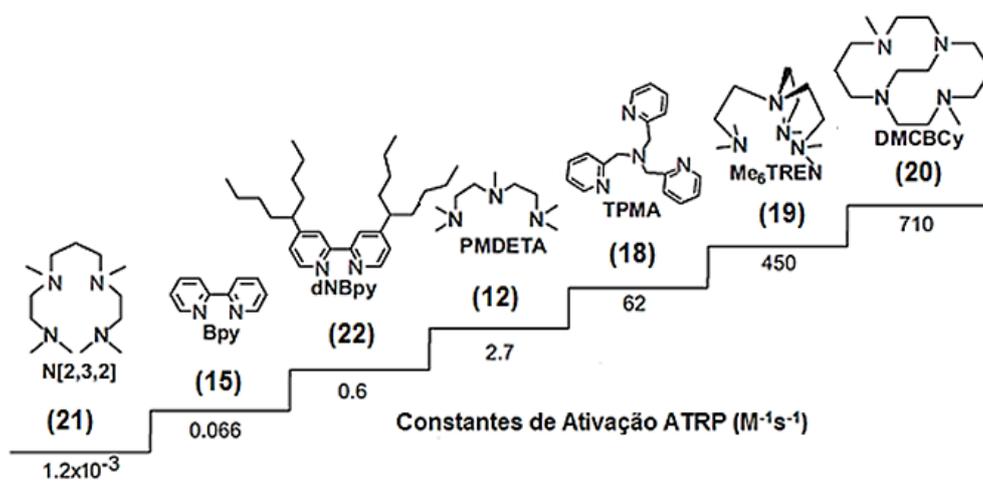


Figura 9. Constantes de ativação ATRP (em $M^{-1}\cdot s^{-1}$) de diferentes ligantes nitrogenados utilizando 2-bromoisobutirato de etila na presença de CuBr em MeCN a 35°C.

Iniciadores de polimerização ATRP modificam a cinética de ativação de diversas formas, que incluem o grau de substituição do carbono ligado ao halogênio, o próprio halogênio e o modo de estabilização do radical formado após a cisão homolítica causada pelo catalisador metálico. Para esse tipo de reação é sempre importante garantir que a iniciação seja mais rápida que a propagação, ou seja, que o K_{act} do iniciador seja maior que o K_{act} do brometo de alquila que será a espécie dormente durante o resto da reação. A rápida iniciação garante que todas as cadeias irão começar a crescer na mesma faixa de tempo, enquanto a lenta propagação serve para que todas as cadeias cresçam ao mesmo passo (Figura 10).⁴⁸

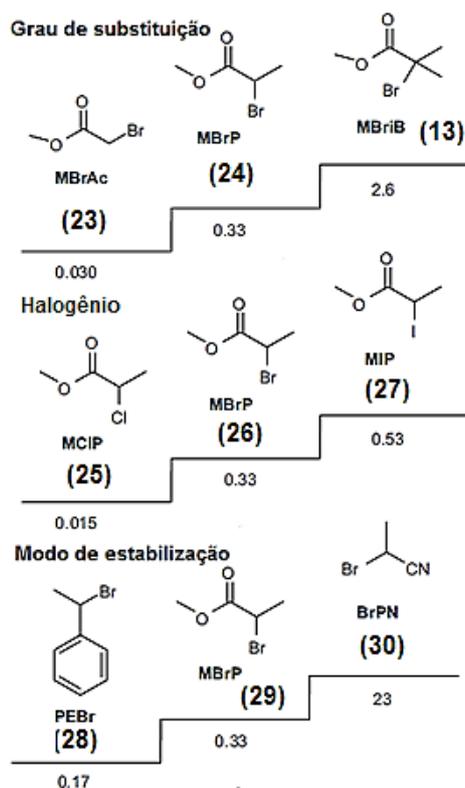


Figura 10. Constante de ativação ATRP em $M^{-1}\cdot s^{-1}$ para diferentes tipos de iniciadores utilizando PMDETA como ligante em MeCN a $35^{\circ}C$.

2.3 Processos fotofísicos

2.3.1 Fluorescência

Os principais responsáveis pela possibilidade de um composto emitir fluorescência são os chamados grupos fluoróforos, que apresentam como premissas básicas serem rígidos e ricos em elétrons π .⁴⁹ Quando um fluoróforo interage com a radiação eletromagnética, um dos seus elétrons de fronteira, mais especificamente o de mais alta energia ocupado (HOMO), é promovido para um estado de energia mais elevado, que é conhecido como estado eletrônico excitado, o de mais baixa energia desocupado (LUMO). No momento em que essa transição ocorre, o fluoróforo sofre uma transição de dipolo elétrico e a energia do fóton interagente torna-se parte da energia total do estado excitado da molécula. Cada estado eletrônico é quantizado, ou seja, de energia bem definida, possuindo em cada um diferentes níveis vibracionais também quantizados (Figura 11).⁵⁰

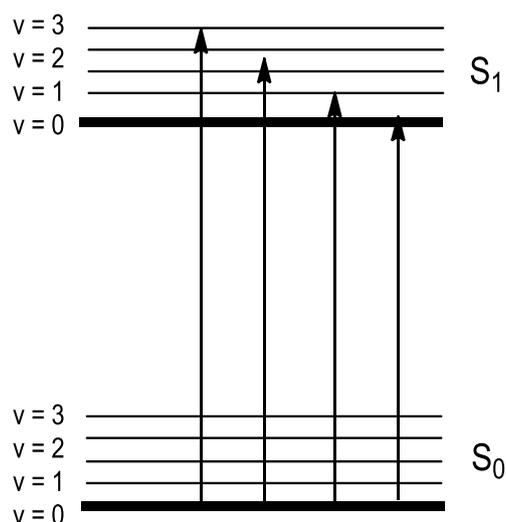
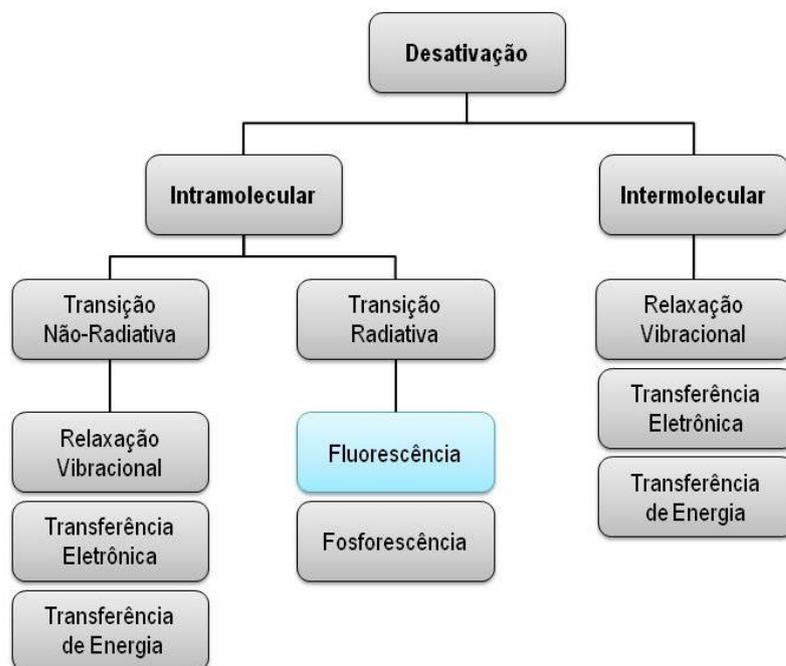


Figura 11. Representação das possíveis transições eletrônicas entre dois estados (S_0 e S_1). No esquema estão também representados os estados vibracionais de cada estado eletrônico.

Após a absorção de radiação, os compostos assumem um estado localmente excitado, fazendo com que diferentes caminhos de desativação possam ocorrer, sendo estes intramoleculares ou intermoleculares (Esquema 3).



Esquema 3. Possíveis processos de desativação do estado excitado.

Para uma maior compreensão desses processos, em 1935 Aleksander Jablonski propôs um diagrama envolvendo os possíveis destinos fotofísicos de espécies isoladas no estado excitado, ou seja, apenas as possibilidades intramoleculares (Figura 12).⁵¹

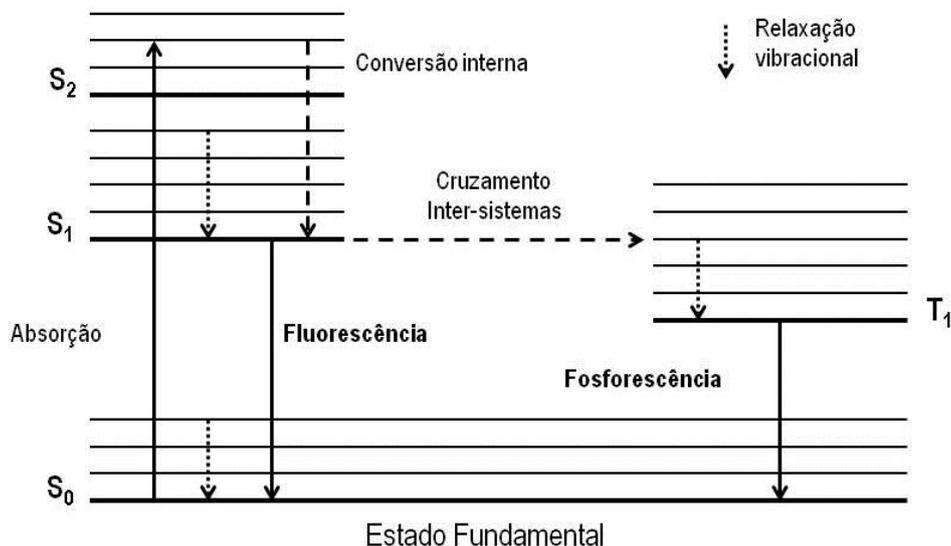


Figura 12. Diagrama de Jablonski.

Observando o Diagrama de Jablonski pode-se tirar algumas conclusões importantes, tais como: (i) o fóton absorvido sempre terá uma energia maior que o fóton emitido (Lei de Stokes) e essa diferença de energia é conhecida como Deslocamento de Stokes, que (ii) os decaimentos radiativos sempre ocorrerão no estado vibracional de menor energia do respectivo estado eletrônico excitado (Regra de Kasha) e (iii) todos os eventos de desativação competem entre si. Quando se trata de orbitais moleculares, existem seis transições eletrônicas genéricas possíveis como apresentado na Figura 13. Em compostos orgânicos as transições mais importantes são $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que ocorrem em ligações químicas envolvendo orbitais de elétrons π ou elétrons não ligantes, fazendo com que a região de absorção situe-se geralmente na região do visível, necessitando de uma pequena energia para a promoção eletrônica.

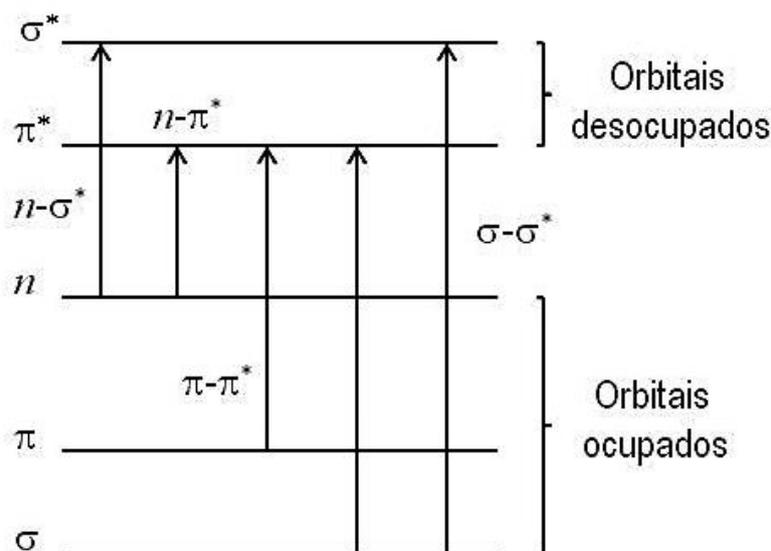


Figura 13. Diagrama das possíveis transições eletrônicas em compostos orgânicos.

A partir do estado localmente excitado, tem-se a desativação por emissão de fóton (desativação radiativa) entre orbitais de mesma multiplicidade, denominada de fluorescência⁵². A fluorescência molecular ocorre geralmente em moléculas rígidas, cíclicas, contendo elétrons e é aumentada pela presença de grupos doadores e diminuída por grupos retiradores de densidade eletrônica. Sabe-se também que a localização do máximo de fluorescência pode ser dependente do pH e/ou polaridade do solvente. Moléculas não rígidas, por outro lado, perdem facilmente toda a sua energia absorvida através da degradação, da relaxação vibracional ou de ambas.⁵³

Um dos parâmetros mais importantes desse processo é o rendimento quântico de fluorescência (Φ_{FL}), que tem como definição a fração de moléculas no estado excitado que retornam para o estado fundamental emitindo fóton entre estados de mesma multiplicidade, em outras palavras, a proporção entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, conforme descrito pela Equação 1,⁵⁴ onde k_r^S é a taxa de desativações radiativas do tipo $S_1 \rightarrow S_0$, e k_{nr}^S é a taxa de desativações não-radiativas.

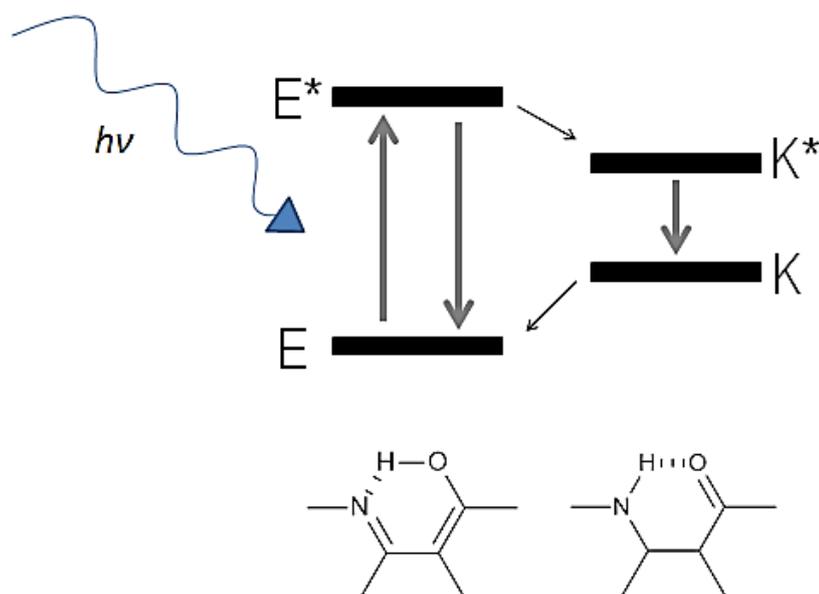
$$\Phi_{FL} = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (1)$$

2.3.2 Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT)

A transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) é um fenômeno já extensivamente estudado na literatura científica, mas com potencial tecnológico imenso até hoje.⁵⁵ De forma geral, o ESIPT é um processo que necessita, no estado fundamental, de uma

ligação de hidrogênio intramolecular entre um grupo doador e um acceptor de próton, onde esses grupos estão espacialmente próximos. No estado fundamental, moléculas capazes de realizar ESIPT normalmente encontram-se exclusivamente na forma enol/enamina (E), que é energeticamente mais favorável.⁵⁶

No momento em que a molécula absorve um fóton, a acidez e a basicidade desses grupos são modificadas como consequência de uma redistribuição de densidade eletrônica no estado excitado. O resultado é uma rápida transferência de próton do grupo doador para o grupo acceptor. Outro fenômeno que ocorre, e que está diretamente ligado à transferência protônica, é o tautomerismo no estado excitado, que faz com que a forma enol excitada (E*) seja convertida na ceto excitada (K*), mais estável nessa condição. Por sua vez a forma ceto excitada é capaz de realizar uma emissão radiativa, decaindo assim para a forma ceto no estado fundamental (K). Ao passo que no estado fundamental a forma ceto não é o tautômero mais estável, a molécula retorna para a forma enol através de uma transferência protônica reversa.⁵⁷ O mecanismo para hidroxifenil benzazolas é mostrado no Esquema 4.



Esquema 4. Níveis de energia e estruturas envolvidas no processo de ESIPT.

De forma geral, caso a forma enol seja suficientemente estável no estado excitado o processo pode apresentar uma dupla emissão de fluorescência, e conseqüentemente duas bandas de emissão podem ser observadas. Uma, a mais energética, pertencente à forma enol e a outra, menos energética, à forma ceto. O fenômeno de dupla emissão tem uma vasta gama de aplicações, desde quimiosensores⁵⁸ até marcadores para bioimagem.⁵⁹

Numerosos estudos têm comprovado a influência da polaridade do solvente no processo de ESIPT, relacionando diretamente com as interações entre a molécula e o solvente.⁶⁰ Dependendo da natureza do solvente (polar, apolar, prótico ou aprótico) ocorre uma maior ou menor estabilização de determinados confôrmeros. Normalmente em solventes polares, próticos ou não, favorecem a formação da forma *cis*-enol-aberta por consequência da interrupção da ligação de hidrogênio entre a hidroxila e o nitrogênio azólico do composto, formando assim uma ligação intermolecular com o solvente. Em solventes pouco polares ou apolares o confôrmero *cis*-enol é favorecido devido a estabilização da ligação de hidrogênio intramolecular do composto, mas mesmo assim as conformações *trans*-enol (quando X=S ou O) e *trans*-enol-aberta (quando X-NH) tem probabilidades não nulas de ocorrência (Figura 14).¹²

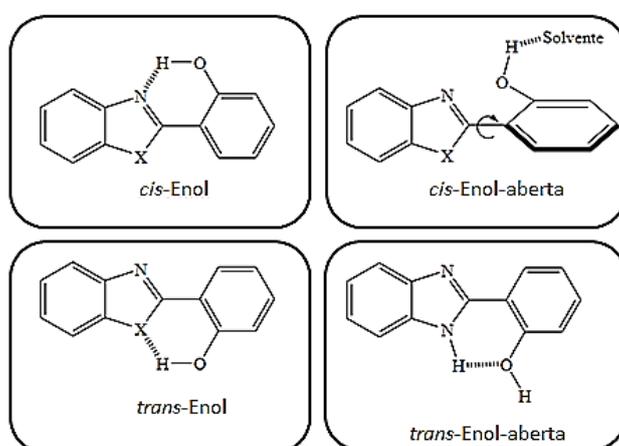


Figura 14. Diferentes confôrmeros possíveis no estado fundamental no processo de ESIPT.

Entre os compostos orgânicos capazes de realizar ESIPT que apresentam dupla emissão, provavelmente os mais estudados e conhecidos são os compostos 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (HBT), 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBO) e 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol (HBI). Por serem estruturas de síntese relativamente simples e passivas de modificações, diversos grupos de pesquisa têm investido esforços para funcionalizar e modificar essas estruturas base.²⁶

2.4 Corantes do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazol

Corantes do tipo benzazol são compostos formados por um anel azólico condensado a um anel benzênico. O anel azólico é caracterizado por ser uma estrutura anelar de cinco membros contendo dois heteroátomos nas posições 1,3, sendo que um deles é obrigatoriamente o nitrogênio, conforme apresentado na Figura 15. O outro heteroátomo pode ser um oxigênio, enxofre ou nitrogênio, denominando-se benzoxazol se $X=O$, benzotiazol se $X=S$ e benzimidazol se $X=NH$.

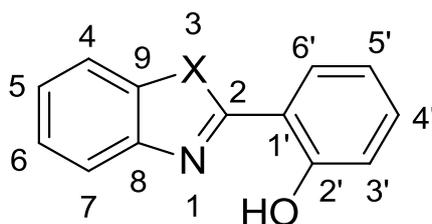


Figura 15. Estrutura de um corante benzazólicos e sua respectiva numeração de posição, onde $X=O$, S ou NH.

Moléculas do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazol são corantes benzazólicos que apresentam uma hidroxila na posição 2', ou seja, *orto* em relação ao heterociclo azólico. Essa estrutura permite a transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) da hidroxila para o nitrogênio azólico, gerando assim um equilíbrio ceto-enólico (Figura 16).

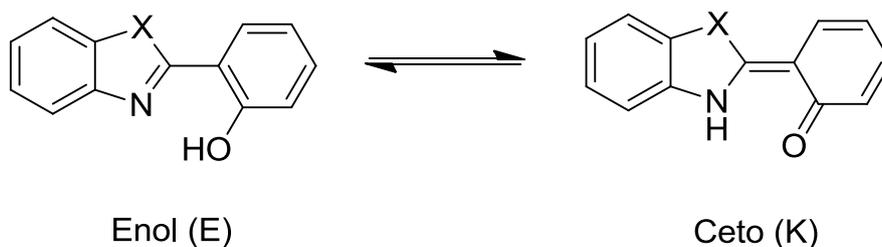
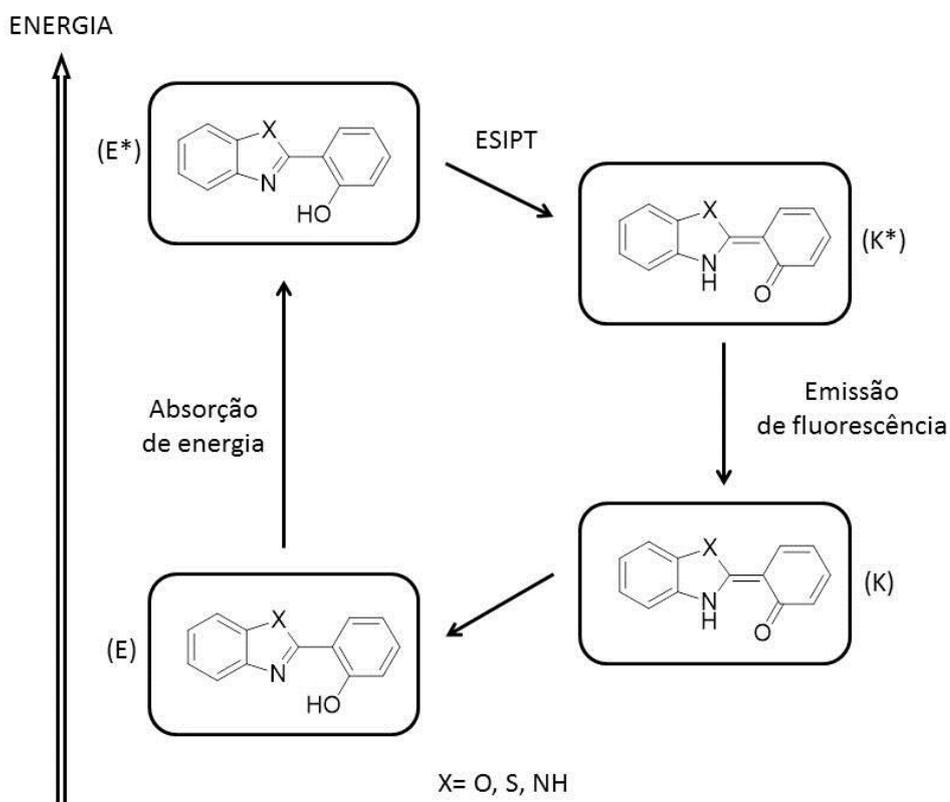


Figura 16. Equilíbrio ceto-enólico de um corante 2-(2'-hidroxifenil)benzazólico, onde $X=O$, S ou NH.

Tanto a forma enol (E) como a forma ceto (K) podem apresentar conformações *cis* e *trans* referentes à hidroxila e ao nitrogênio azólico. Diferentemente das formas *cis*, as conformações *trans*-enol (E') e *trans*-ceto (K') são energéticas demais para realizarem ESIPT. A estrutura mais estável E ao absorver energia proveniente de uma radiação eletromagnética promove um elétron para o estado excitado E^* , onde rapidamente ocorre a transferência

protônica intramolecular induzindo a mudança de conformação para K*. Por fim, a energia é liberada na forma de emissão de fluorescência, a molécula vai para a conformação *ceto* no estado fundamental e rapidamente retorna para a *enol* fundamental (Esquema 5).⁵⁵



Esquema 5. Ciclo fotofísico do processo de ESIPT de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

Corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos, por serem capazes de realizar ESIPT, apresentam elevada estabilidade térmica e fotofísica juntamente com uma emissão de fluorescência em regiões de comprimento de onda maiores quando comparadas às regiões de absorção da mesma, ou seja, um grande deslocamento de Stokes.⁶¹ Propriedades desse tipo permitem que essa família de moléculas apresente uma vasta gama de aplicações, tais como na área de polímeros,^{21,28} conferindo fluorescência à matriz e maior estabilidade frente a radiações ultravioleta (fotoestabilização),⁶² na área de materiais como sensores ópticos⁶¹ e nas áreas biológicas como sonda de membrana.⁵⁹

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar uma nova classe de iniciadores fluorescente de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), derivados de corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, capazes de realizar transferência prótonica intramolecular no estado excitado (ESIPT).

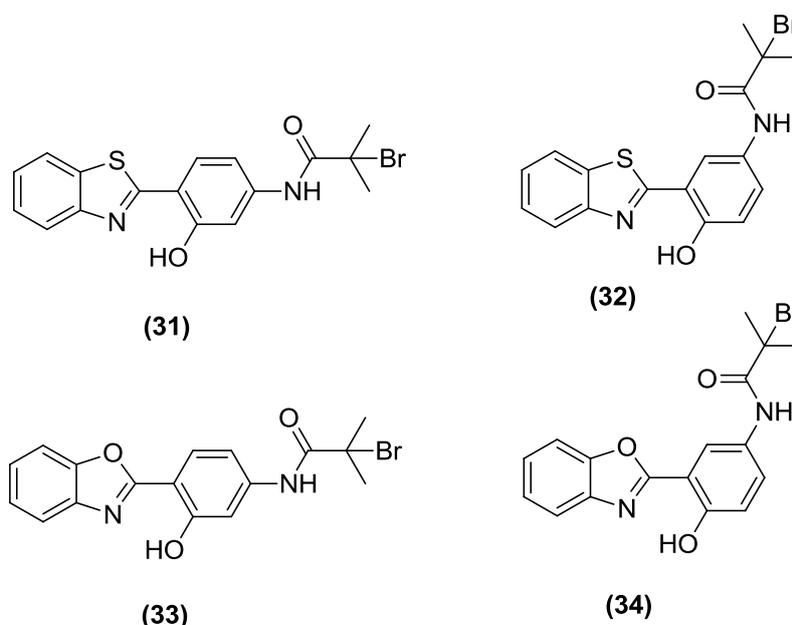


Figura 17. Iniciadores de ATRP propostos neste trabalho.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar por RMN de ^1H e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho as moléculas: 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzotiazol, 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzotiazol, 2-(2'-hidroxi-4'aminofenil)benzoxazol e 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzoxazol.
- Sintetizar e caracterizar por ponto de fusão, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho e Espectrometria de Massas de Alta Resolução os iniciadores de ATRP: *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida, *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida, *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida e *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.
- Realizar medidas fotofísicas de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência dos iniciadores de ATRP para determinação de Deslocamento de Stokes,

Coeficiente de extinção molar e rendimento quântico de fluorescência em solução e em estado sólido.

- Utilizar os iniciadores para polimerização ATRP de estireno.
- Verificar rendimento de polimerização por RMN de ^1H e polidispersão por Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC).
- Realizar medidas fotofísicas de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência dos polímeros poliestireno (PS) para a determinação de Deslocamento de Stokes e rendimento quântico de fluorescência em solução e em estado sólido.

4. METODOLOGIA

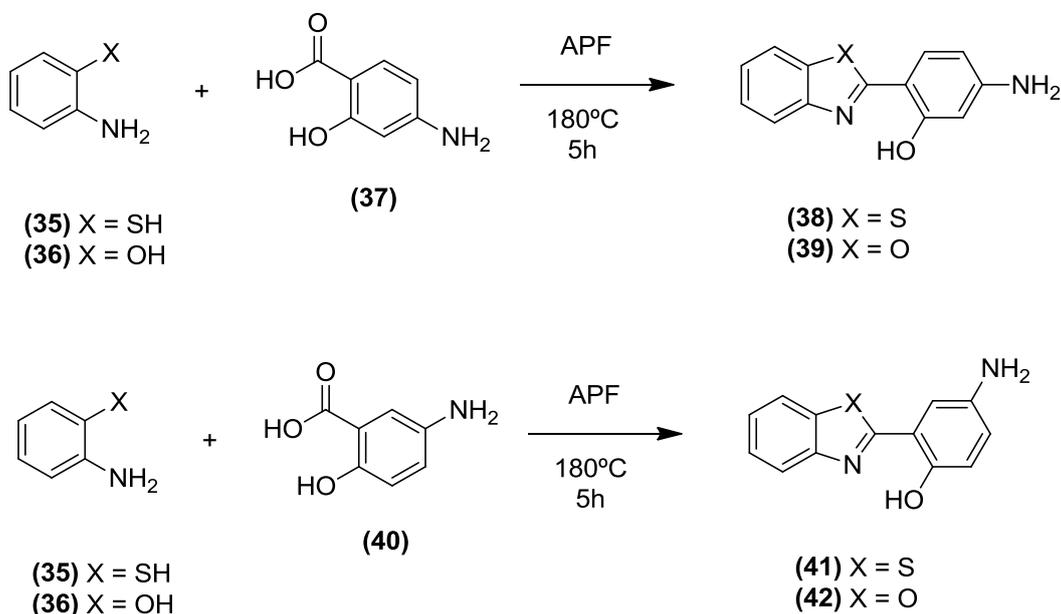
4.1 Materiais e métodos

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram: ácido polifosfórico (APF)(Sigma-Aldrich), brometo de cobre(Sigma-Aldrich), *N,N,N',N',N'* pentametildietilenotriamina (PMDETA) (Sigma-Aldrich), ácido 5-aminosalicílico(Sigma-Aldrich), ácido 4-aminosalicílico(Sigma-Aldrich), *o*-aminotiofenol(Sigma-Aldrich), *o*-aminofenol(Sigma-Aldrich), brometo de 2-bromo-2-metil-propionila(Sigma-Aldrich), trietilamina(Sigma-Aldrich), água deionizada(Sigma-Aldrich), diclorometano P.A(Merck), etanol absoluto(Sigma-Aldrich), tetrahidrofurano P.A(THF) (Sigma-Aldrich), acetona(Sigma-Aldrich), hexano(Anidrol), DMSO-*d*₆(Sigma-Aldrich), Acetona-*d*₆(Sigma-Aldrich), Silicagel 60 (70-230 mesh) e alumina foram utilizadas como fase estacionária para cromatografia em coluna. As medidas dos iniciadores em estado sólido foram realizadas com uma mistura da molécula com sulfato de bário, para que pudessem ser realizados os cálculos de rendimento quântico também nesse estado. As análises do trabalho foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul. Os equipamentos utilizados foram:

- Ressonância Magnética Nuclear: As análises de RMN de ¹H foram realizadas em um espectrômetro Bruker Avance 400 MHz. Foi utilizado DMSO-*d*₆ como solvente para análise.
- Absorção na região do infravermelho: Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Varian-640 IR, em pastilhas de KBr.
- Absorção na região do UV-Vis em solução: Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450.
- Absorção na região do UV-Vis em estado sólido: Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 com esfera integradora ISR-2200.
- Emissão de fluorescência: Espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC.
- Cromatografia de Exclusão de Tamanho: GPC Viscotek VE 2001 com detector triplo (Índice de Refração, Viscosimétrico e por Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 402, solvente orgânico THF, colunas de PS/DVB.
- Espectrometria de massas de alta resolução: Q-TOF-MS Bruker Impact II com seguintes parâmetros: Fonte / Polaridade do Íon: ESI / +, Tensão da placa de extremidade: 500 V, Tensão capilar: 4500 V, Pressão do nebulizador: 0,3 Bar, Gás seco: 4 L min⁻¹, Temperatura do gás seco: 200°C, faixa de massa (*m/z*): 50-1200.

4.2 Síntese dos compostos 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzazóis, 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzazóis

Estes compostos foram sintetizados da reação de condensação de um ácido aminosalicílico com um *o*-aminotiofenol ou *o*-aminofenol na presença de ácido polifosfórico (APF).



Esquema 6. Rota sintética dos compostos 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzazóis (38-39) , 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzazóis (41-42).

4.2.1 Síntese do 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzotiazol (38)

Em um balão de 100 mL, foram adicionados 15 mL de APF e 1,20 g (8,0 mmol) de ácido 4-aminosalicílico. Esta mistura foi aquecida até 130°C para completa solubilização do ácido e então se adicionou 1,0 mL (8,0 mmol) do *o*-aminotiofenol. A temperatura do sistema foi elevada para 180°C, permanecendo assim por 5h. Ao término do período, o balão teve sua mistura vertida em gelo, gerando um precipitado, o qual foi neutralizado pelo uso de bicarbonato de sódio e filtrado. O precipitado bruto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi obtido na forma de um sólido amarelo com 55% de rendimento. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 11,12 (s, 1H), 7,74-7,62 (m, 3H), 7,40-7,29 (m, 2H), 6,27 (dd, *J* = 8,31 Hz, 1H), 6,18 (s, 1H), 6,02 (s, 2H). FTIR (cm⁻¹, KBr): 3280 (ν NH₂), 3250 (ν NH₂), 1640-1490 (ν C=N).

4.2.2 Síntese do 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzoxazol (39)

Em um balão de 100 mL, foram adicionados 15 mL de APF e 1,35 g (9,0 mmol) de ácido 4-aminosalicílico. Esta mistura foi aquecida até 130°C para completa solubilização do ácido e então se adicionou 1,0 g (9 mmol) do *o*-aminofenol. A temperatura do sistema foi elevada para

180°C, permanecendo assim por 5 h. Ao término do período, o balão teve sua mistura vertida em gelo, gerando um precipitado, o qual foi neutralizado pelo uso de bicarbonato de sódio e filtrado. O precipitado bruto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi obtido na forma de um sólido amarelo com 65% de rendimento. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 11,20 (s, 1H), 7,72-7,63 (m, 3H), 7,37-7,31 (m, 2H), 6,31 (dt, *J* = 8,51, 2,35 Hz, 1H), 6,22 (t, *J* = 2,35 Hz, 1H), 6,12 (s, 2H). FTIR (cm⁻¹, KBr): 3280 (ν NH₂), 3250 (ν NH₂), 1665-1486 (ν C=N).

4.2.3 Síntese do 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzotiazol (41)

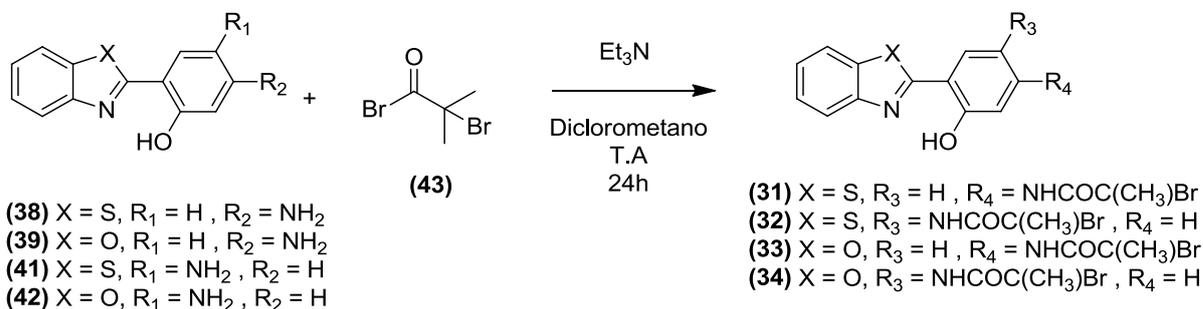
Em um balão de 100 mL, foram adicionados 15 mL de APF e 1,20 g (8,0 mmol) de ácido 5-aminosalicílico. Esta mistura foi aquecida até 130°C para completa solubilização do ácido e então se adicionou 1,0 mL (8,0 mmol) do o-aminotiofenol. A temperatura do sistema foi elevada para 180°C, permanecendo assim por 5 h. Ao término do período, o balão teve sua mistura vertida em gelo, gerando um precipitado, o qual foi neutralizado pelo uso de bicarbonato de sódio e filtrado. O precipitado bruto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi obtido na forma de um sólido amarelo com 60% de rendimento. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 10,76 (s, 1H), 8,16-7,98 (m, 2H), 7,60-7,32 (m, 3H), 6,92-6,66 (m, 2H), 4,87 (s, 2H). FTIR (cm⁻¹, KBr): 3280 (ν NH₂), 3250 (ν NH₂), 1640-1490 (ν C=N).

4.2.4 Síntese do 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzoxazol (42)

Em um balão de 100 mL, foram adicionados 15 mL de APF e 1,35 g (9,0 mmol) de ácido 5-aminosalicílico. Esta mistura foi aquecida até 130°C para completa solubilização do ácido e então se adicionou 1,0 g (9,0 mmol) do o-aminofenol. A temperatura do sistema foi elevada para 180°C, permanecendo assim por 5 h. Ao término do período, o balão teve sua mistura vertida em gelo, gerando um precipitado, o qual foi neutralizado pelo uso de bicarbonato de sódio e filtrado. O precipitado bruto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi obtido na forma de um sólido vermelho com 45% de rendimento. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 10,43 (s, 1H), 7,86-7,79 (m, 2H), 7,49-7,40 (m, 2H), 7,28 (d, *J* = 2,64 Hz, 1H), 6,90-6,81 (m, 2H), 4,96 (s, 2H). FTIR (cm⁻¹, KBr): 3480 (ν OH), 3250 (ν NH₂), 3128 (ν NH₂), 1672-1498 (ν C=N).

4.3 Síntese dos iniciadores de polimerização ATRP

Os iniciadores de polimerização foram sintetizados através da reação de amidação descrita no Esquema 7.



Esquema 7. Rota sintética dos compostos (31-34).

4.3.1 Síntese do *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (31)

Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,8 mmol) de (38), 148 μ L (1,0 mmol) de trietilamina e 182 μ L (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila (43). A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente. Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em uma mistura de etanol e THF e obtido na forma de cristal amarelo com 50% de rendimento. PF: 191°C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ =ppm) 11,66 (s, 1H), 10,03 (s, 1H), 8,14 (d, *J* = 8,80 Hz, 1H), 8,12 (d, *J* = 8,80 Hz, 1H), 8,02 (d, *J* = 8,00 Hz, 1H), 7,67 (d, *J* = 2,00, 1H), 7,55-7,50 (m, 1H), 7,45-7,40 (m, 3H), 7,33 (dd, *J* = 8,80 Hz, 1H), 2,02 (s, 6H). RMN de ¹³C (101 MHz, CDCl₃, δ =ppm) 170,3; 165,2; 157,0; 152,0; 142,9; 134,4; 129,3; 126,9; 125,1; 122,4; 122,3; 114,6; 112,4; 107,9; 61,1; 31,0. FTIR (cm⁻¹, KBr): 3473 (ν OH), 3340 (ν NH), 3124-2976 (ν -CONH-), 2924 (ν CH₃), 1689 (ν C=O), 1602-1525 (ν C=N).

4.3.2 Síntese do *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (32)

Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,8 mmol) de (41), 148 μ L (1,0 mmol) de trietilamina e 182 μ L (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila (43). A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente.

Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em uma mistura de etanol e THF e obtido na forma de um cristal amarelo com 65% de rendimento. PF: 197°C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ =ppm) 9,91 (s, 1H), 9,25 (s, 1H), 8,54 (d, $J = 3,60$ Hz, 1H), 8,16 (d, $J = 10,80$, 1H), 8,07 (d, $J = 10,40$, 1H), 7,72 (dd, $J = 11,60$, 1H), 7,59-7,52 (m, 1H), 7,49-7,42 (m, 1H), 7,09 (d, $J = 11,60$, 1 H), 2,03 (s, 6H). RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ =ppm) 169,6; 164,8; 153,1; 151,6; 135,1; 131,3; 126,9; 125,9; 125,5; 122,5; 120,9; 118,7; 117,2; 61,4; 46,1; 31,3. FTIR (cm^{-1} , KBr): 3437 (ν OH), 3305 (ν NH), 2740-2679 (ν OH-ligação de hidrogênio), 2941 (ν CH_3), 1651 (ν C=O), 1558-1496 (ν C=N).

4.3.3 Síntese do *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (33)

Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,9 mmol) de (39), 148 μL (1,0 mmol) de trietilamina e 163 μL (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila (43). A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente. Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em etanol e obtido na forma de um cristal creme com 50% de rendimento. PF: 148°C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ =ppm) 10,08 (s, 1H), 7,99 (d, $J = 11,60$ Hz, 1H), 7,86-7,78 (m, 1H), 7,62 (d, $J = 2,40$ 1H), 5,50-7,41 (m, 3H), 2,03 (s, 6H). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3 , δ =ppm) 170,3; 162,5; 158,7; 148,9; 144,2; 139,9; 128,3; 125,7; 119,5; 112,5; 111,4; 107,9; 106,3; 60,9; 31,0. FTIR (cm^{-1} , KBr): 3456 (ν OH), 3342 (ν NH), 3034 (ν C=H), 1695 (ν C=O), 1652-1597 (ν C=N).

4.3.4 Síntese do *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (34)

Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,9 mmol) de (42), 148 μL (1,0 mmol) de trietilamina e 163 μL (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila (43). A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente.

Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em etanol e obtido na forma de cristal rosado com 69% de rendimento. PF: 223°C. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , δ =ppm) 9,94 (s, 1H), 8,45 (d, J = 2,80 Hz, 1H), 7,90-7,82 (m, 2H), 7,55 (dd, J = 9,20 Hz, 1H), 7,52-7,42 (m, 2H), 7,11 (d, J = 9,02 Hz, 1H), 2,02 (s, 6H). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6 , δ =ppm) 169,8; 162,5; 154,6; 149,2; 139,9; 131,5; 127,3; 126,4; 125,8; 119,6; 117,7; 111,5; 110,1; 61,1; 31,2. FTIR (cm^{-1} , KBr): 3441 (ν OH), 3257 (ν -CONH-), 2962 (ν NH), 1670 (ν C=O), 1581-1504 (ν C=N).

4.4 Reações de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)

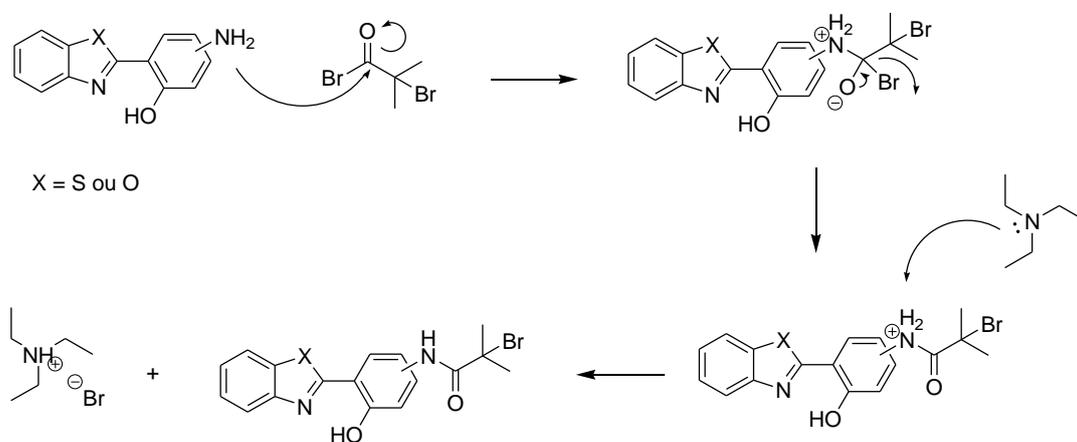
Em um tubo de 10 mL de fundo redondo equipado com septo e previamente ambientado com N_2 , o catalisador CuBr foi solubilizado no ligante PMDETA em uma proporção molar CuBr/PMDETA = 1:2. O estireno, previamente purificado em uma coluna de alumina para remoção do inibidor existente no meio e deareado, é adicionado a uma solução do iniciador em acetona. Em seguida, a solução de estireno/iniciador é adicionada, com o auxílio de uma seringa, à solução de CuBr/PMDETA e uma pequena quantidade de acetona é adicionada para solubilização completa do iniciador. As reações foram submetidas à agitação magnética e temperatura de 90°C no reator EasyMax 102, que proporciona temperatura e agitação controladas, e a proporção molar de Iniciador/CuBr/PMDETA/estireno é de 1:3:6:960.

Após finalizada a reação, solubilizou-se o produto em THF, filtrou-se numa coluna de alumina básica e sílica para retirar o catalisador, precipitou-se o polímero em etanol que por fim foi seco em estufa a vácuo. Os polímeros obtidos foram caracterizados por cromatografia exclusão de tamanho (SEC) no equipamento Viscotek com módulo GPCmax VE-2001, equipado com múltiplo detector TODA 402 e colunas Shodex (806M, 805L, 804L, and 803L), usando como eluente THF, na vazão de 1mL/min. A massa molar foi determinada empregando curva de calibração com padrões de poliestireno na faixa de 0.5 – 4×10^3 kg/mol. Os rendimentos foram calculados por RMN de ^1H .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sínteses e caracterizações dos iniciadores de ATRP

Os compostos (**31-34**) foram sintetizados com rendimentos satisfatórios e com alto grau de pureza. Eles foram sintetizados por amidação via mecanismo de substituição nucleofílica acílica catalisada por base. A reação ocorre entre o grupo amino dos benzazóis e brometo de 2-bromo-2-metil-propionila, um brometo de ácido altamente reativo. A reação segue o Esquema 8 e tem como subproduto o sal brometo de trietilamina.



Esquema 8. Mecanismo da reação de substituição nucleofílica acílica para a formação dos iniciadores de ATRP.

Os espectros de RMN de ^1H , juntamente com os de RMN de ^{13}C e a espectrometria de massas de alta resolução, comprovam que as estruturas propostas pelo mecanismo foram de fato as obtidas. Os espectros de infravermelho mostram que os grupos funcionais esperados na molécula estão presentes, e as medidas de ponto de fusão, por apresentarem uma fusão rápida em apenas uma etapa, demonstram a pureza das moléculas.

5.1.1 Caracterização do iniciador de ATRP (**31**)

O espectro de RMN de ^1H da molécula (**31**) (Figura 18) apresenta um singlete em 11,66 ppm referente ao hidrogênio da amida aromática e em 10,03 ppm um singlete referente ao hidrogênio fenólico, que por estar muito próximo ao nitrogênio do heterociclo, pode estar sendo mais desblindando. Em 8,14 ppm e 8,12 ppm apresentam dois dubletos fundidos referentes aos

hidrogênios (e) e (f), que por estarem diametralmente opostos no anel aromático e vizinhos a carbonos ligados a heteroátomos de eletronegatividades não muito distantes, acabam apresentando ambientes químicos similares, dando até a impressão de formarem um tripleto. Em 8,02 ppm está um dubleto referente ao hidrogênio (d) , e em 7,67 ppm há um dubleto de $J = 2,00$ referente ao hidrogênio (b) com acoplamento a quatro ligações com o hidrogênio (c). Na faixa entre 7,55-7,50 ppm e 7,45-7,40 ppm encontra-se um sistema altamente simétrico, caracterizado por um duplo-triplo-dubleto, onde a primeira metade é referente ao acoplamento a três ligações do hidrogênio (h) com os hidrogênios (f) e (g), juntamente com o acoplamento a quatro ligações com o hidrogênio (e). Já a segunda metade deste sinal trata-se do acoplamento a três ligações do hidrogênio (g) com os hidrogênios (h) e (e) juntamente com o acoplamento a quatro ligações com o hidrogênio (f). Em 7,33 ppm está o duplo-dubleto, que diz respeito ao hidrogênio (c) realizando um acoplamento a três ligações com o (d) e a quatro ligações com o (b). Por fim, em 2,02 ppm localiza-se o singlete que representa os seis hidrogênios das duas metilas (a).

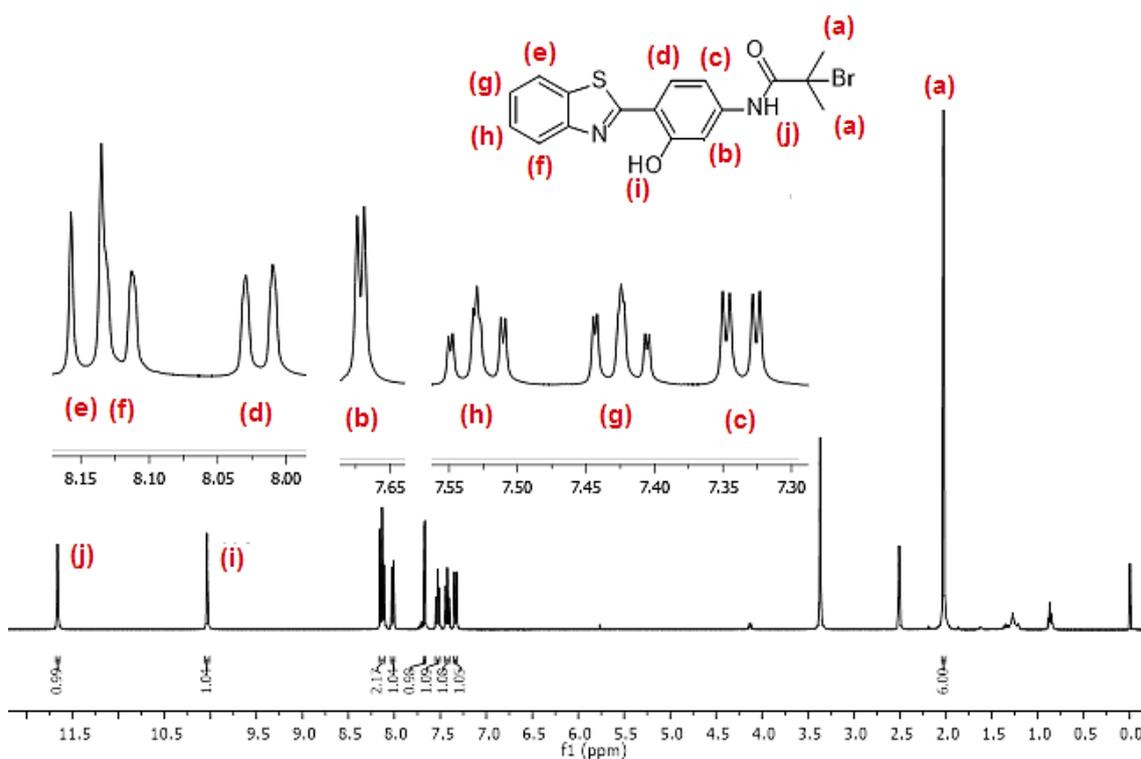


Figura 18. Espectro de RMN-¹H do iniciador de ATRP (**31**), 400 MHz e DMSO-d₆ como solvente.

No espectro de RMN de ¹³C da molécula (**31**) (Figura 19) todos os sinais saíram de acordo com o esperado. Nota-se também que os carbonos (p) e (m), por serem quimicamente muito parecidos acabam localizados em frequências muito próximas.

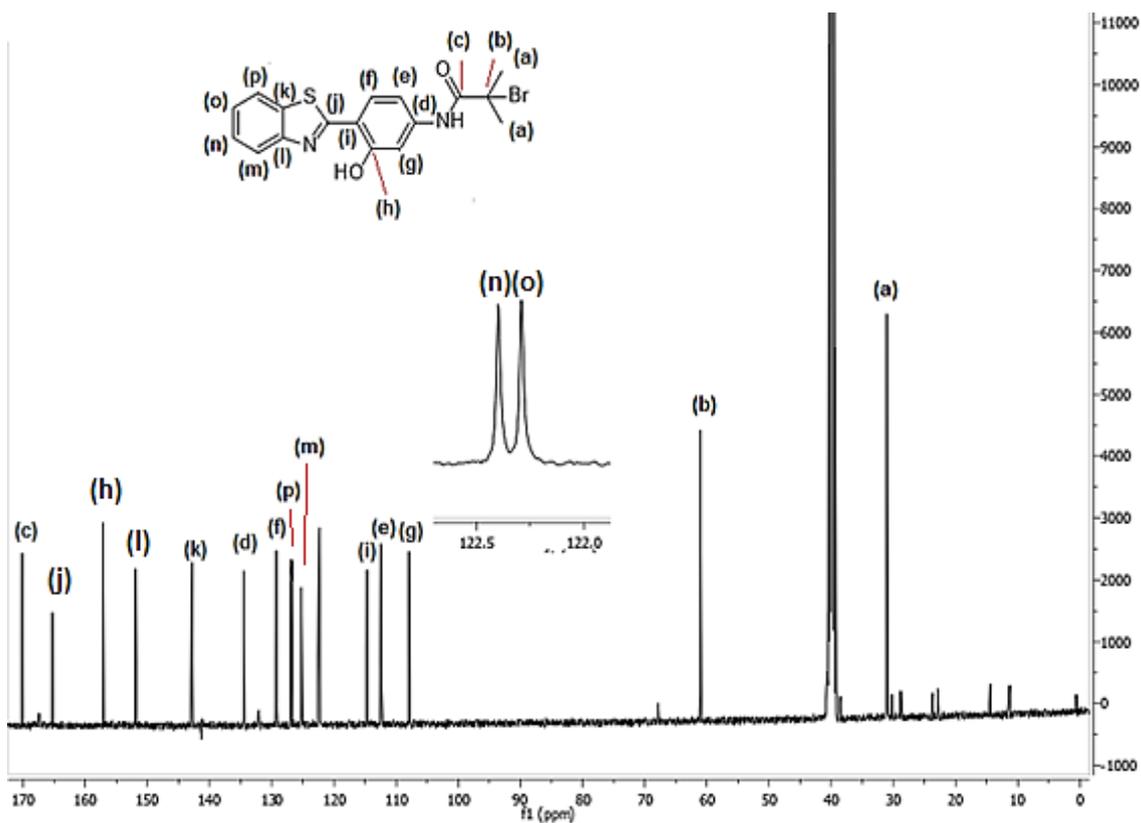


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do iniciador de ATRP (**31**), 400 MHz e DMSO-d_6 como solvente.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho para o composto **31** (Figura 20) mostraram os seguintes sinais: em 3473 cm^{-1} referente ao estiramento O-H, em 3340 cm^{-1} ocorre a banda pertencente ao estiramento N-H, entre $3124\text{-}2976\text{ cm}^{-1}$ as bandas de estiramento causadas pelas ligações -CONH-, em 2924 cm^{-1} o estiramento C-H de carbonos alifáticos, em 1689 cm^{-1} o estiramento C=O de amidas *N,N*-substituídas e na faixa de $1602\text{-}1525\text{ cm}^{-1}$ a banda causada pelo estiramento C=N.

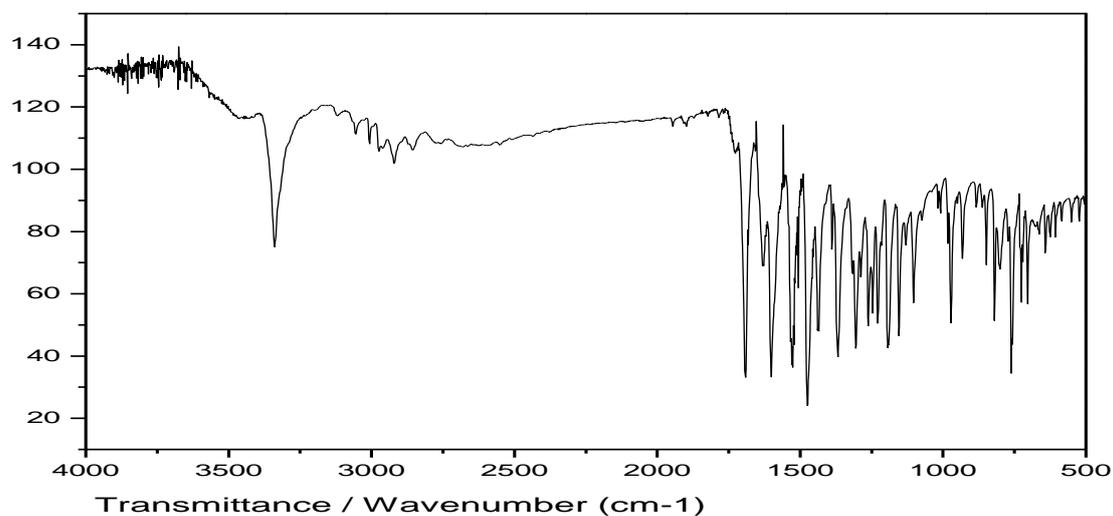


Figura 20. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (**31**).

Espectrometria de massas de alta resolução foi utilizada para corroborar com a comprovação da estrutura molecular proposta, assim como demonstrar a sua pureza. O gráfico de m/z por intensidade apresenta a massa exata do íon molecular, onde esse valor entende-se como sendo a massa exata da molécula somada com a massa exata do íon do feixe, nesse caso o H^+ . O valor de m/z do íon molecular apresentado pela medida foi $m/z = 391,0118$, e a massa exata da molécula (**31**) somada à massa exata do H^+ do feixe é igual a 391,0116, evidenciando a estrutura prevista e a sua pureza.

5.1.2 Caracterização do iniciador de ATRP (**32**)

O espectro de RMN de 1H da molécula (**32**) apresenta os seguintes sinais: 9,91 ppm há um singlete referente ao hidrogênio da amida aromática, em 9,25 ppm encontra-se um singlete alargado pertencente a hidroxila fenólica, em 8,54 ppm aparece um dubleto de $J = 3,60$ Hz causado pelo acoplamento a quatro ligações do hidrogênio (b) com o hidrogênio (c). Em 8,16 ppm e 8,07 ppm situam-se dois dubletos pertencentes aos hidrogênios (f) e (e), e por terem constantes de acoplamento iguais a 10,80 Hz e 10,40 Hz respectivamente evidencia não se tratar de um duplo-dubleto. Na região de 7,72 ppm localiza-se um duplo-dubleto referente hidrogênio (c) realizando um acoplamento a três ligações com o hidrogênio (d) e a quatro ligações com o (b). Na faixa entre 7,59-7,52 ppm e 7,49-7,42 ppm encontra-se novamente um sistema altamente simétrico, caracterizado por um duplo-triplo-dubleto, onde a primeira metade é referente ao acoplamento a três ligações do hidrogênio (h) com os hidrogênio (f) e (g), juntamente com o acoplamento a quatro ligações com o hidrogênio (e), e a segunda metade trata-se do acoplamento a três ligações do hidrogênio (g) com os hidrogênios (h) e (e) juntamente com o acoplamento a quatro ligações com o hidrogênio (f). Em 7,09 ppm há um dubleto que condiz com o acoplamento a três ligações do hidrogênio (d) com o hidrogênio (c), e em 2,03 ppm o singlete que caracteriza os seis hidrogênios das duas metilas.

É possível notar que, em comparação ao composto (**31**), os sinais dos hidrogênios (f) e (e) encontram-se mais afastados, esse efeito pode ter sido causado pela mudança de posição da amida no anel aromático. Quando a amida está na posição *para* em relação ao heterociclo é possível supor uma maior simetria no sistema, diminuindo assim a diferença química entre esses dois hidrogênios. No momento em que este grupo funcional muda de posição essa simetria é afetada, distanciando desta forma a semelhança química entre os hidrogênios.

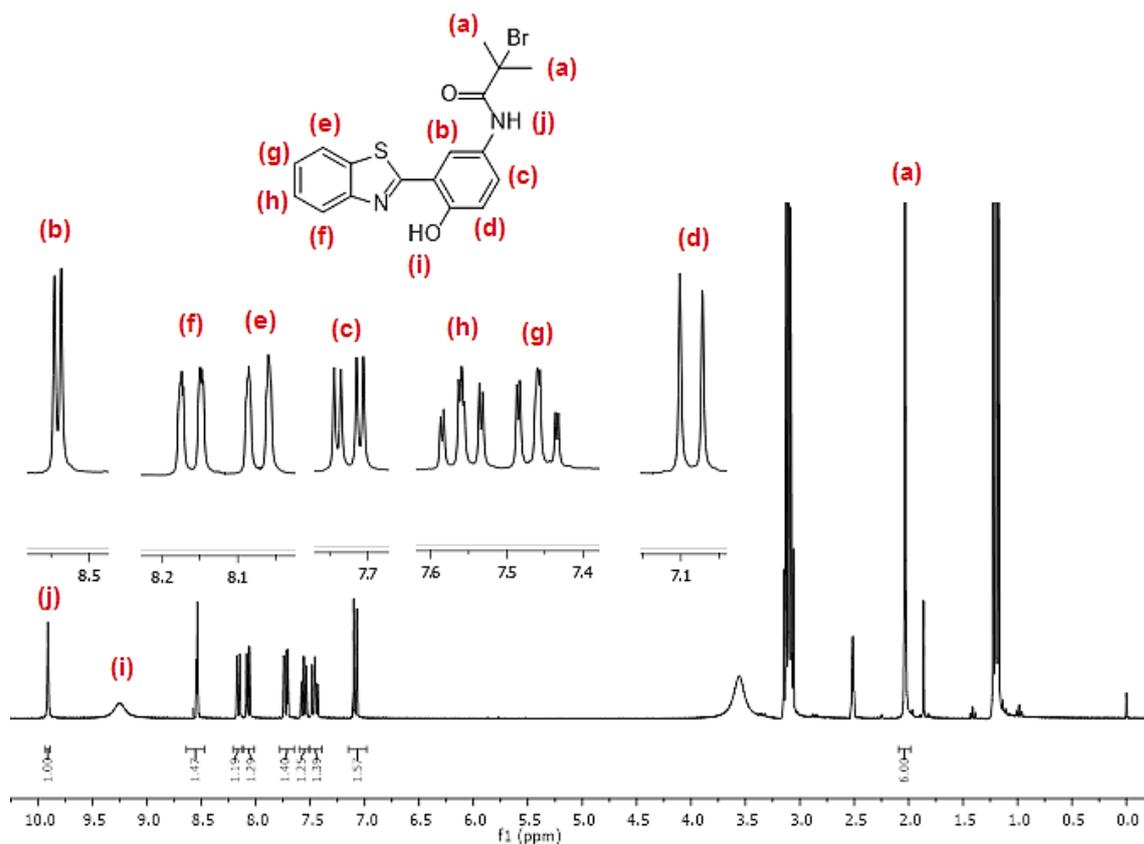


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do iniciador de ATRP (**32**), 400 MHz e DMSO-d_6 como solvente.

O espectro de RMN de ^{13}C do iniciador (**32**) mostrou-se semelhante em grande parte ao espectro do iniciador (**31**). A maior diferença entre ambos é o maior afastamento entre os sinais, incluindo aos que dizem respeito aos carbonos (m) e (n), corroborando assim para a ideia de que o grupo amida quando na posição *para* em relação a heterociclo induz uma maior simetria quando comparado com as outras posições no anel aromático.

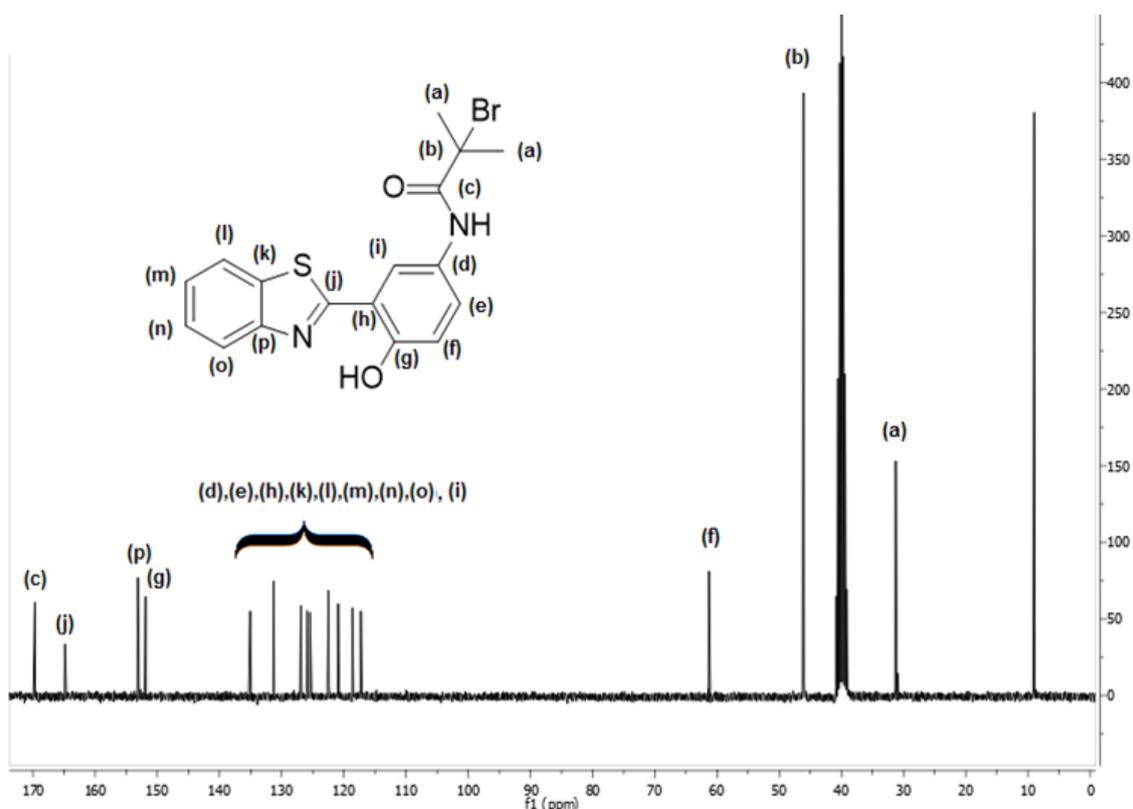


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C do iniciador de ATRP (**32**), 400 MHz e DMSO-d_6 como solvente.

No espectro de infravermelho foi possível identificar sinais em 3473 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H, em 3340 cm^{-1} que é relacionado ao estiramento da ligação N-H da porção amida da molécula, na faixa entre $3124\text{--}2976\text{ cm}^{-1}$ o estiramento da fração -CONH-, em 2924 cm^{-1} o estiramento C-H alquílico, em 1689 cm^{-1} o estiramento referente a ligação C=O da carbonila da amida, e no intervalo entre $1602\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$ o estiramento da ligação C=N presente no heterociclo.

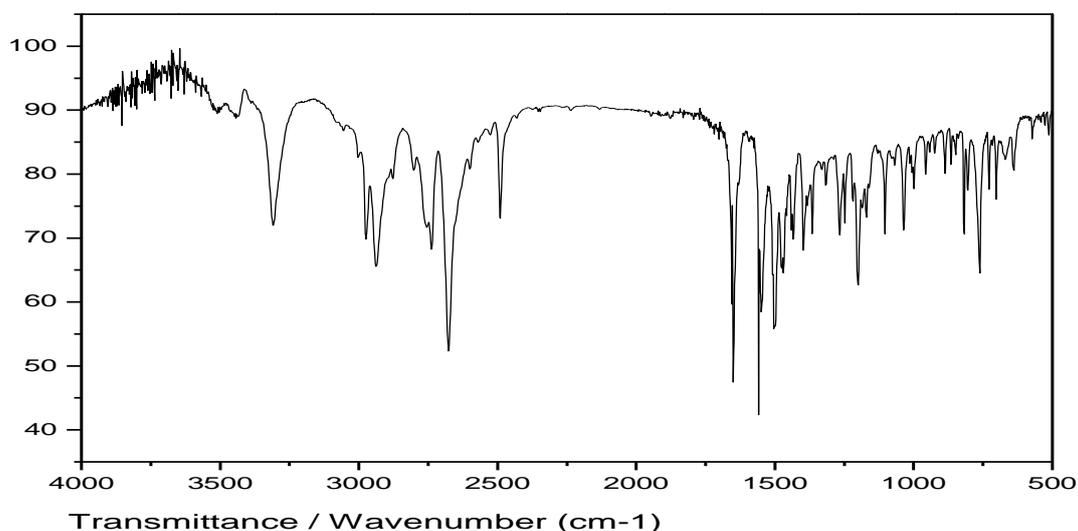


Figura 23. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (**32**).

A análise de espectrometria de massas de alta resolução foi realizada com as especificações já citadas anteriormente. O valor de m/z do íon molecular apresentado pelo gráfico é de $m/z = 391,0110$, e a massa exata da molécula (**32**) somada à massa exata do H^+ do feixe é igual a 391,0116, explicitando também a estrutura prevista e a sua pureza.

5.1.3 Caracterização do iniciador de ATRP (**33**)

O espectro de RMN de 1H da molécula (**33**) apresenta sinais fundidos e mais complexos de serem interpretados. Seguindo a lógica do espectro do composto (**31**) pode-se encontrar relações muito próximas aos tipos de acoplamento, sendo possível assim atribuir hidrogênios aos sinais, ou conjunto de sinais, por semelhança. Nesta análise o sinal da amida aromática apresenta-se como um sinal alargado em aproximadamente 4,65 ppm.

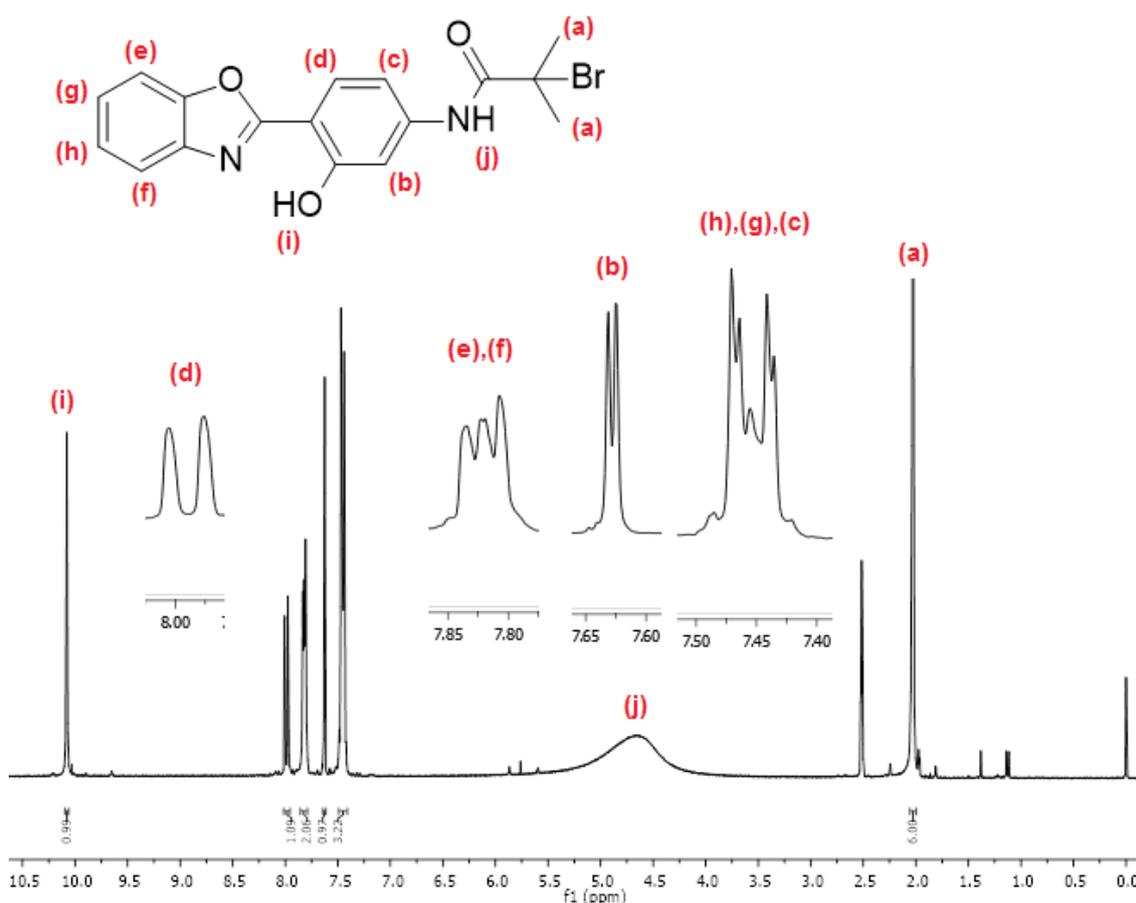


Figura 24. Espectro de RMN de 1H do iniciador de ATRP (**33**) , 400 MHz e $DMSO-d_6$ como solvente.

No espectro de RMN de ^{13}C é possível verificar novamente a aproximação dos sinais dos carbonos (o) e (n) quando a amida está na posição *para* no anel aromático em relação ao heterociclo. Como já debatido anteriormente, esse efeito pode estar sendo causado por um

aumento da simetria da molécula, mesmo sem haver um plano específico, em relação às outras posições que a amida pode estar presente. Nesta análise todos os carbonos apresentaram sinal, inclusive o carbono (j), que muitas vezes pode não aparecer no espectro devido ao seu tempo de relaxação.

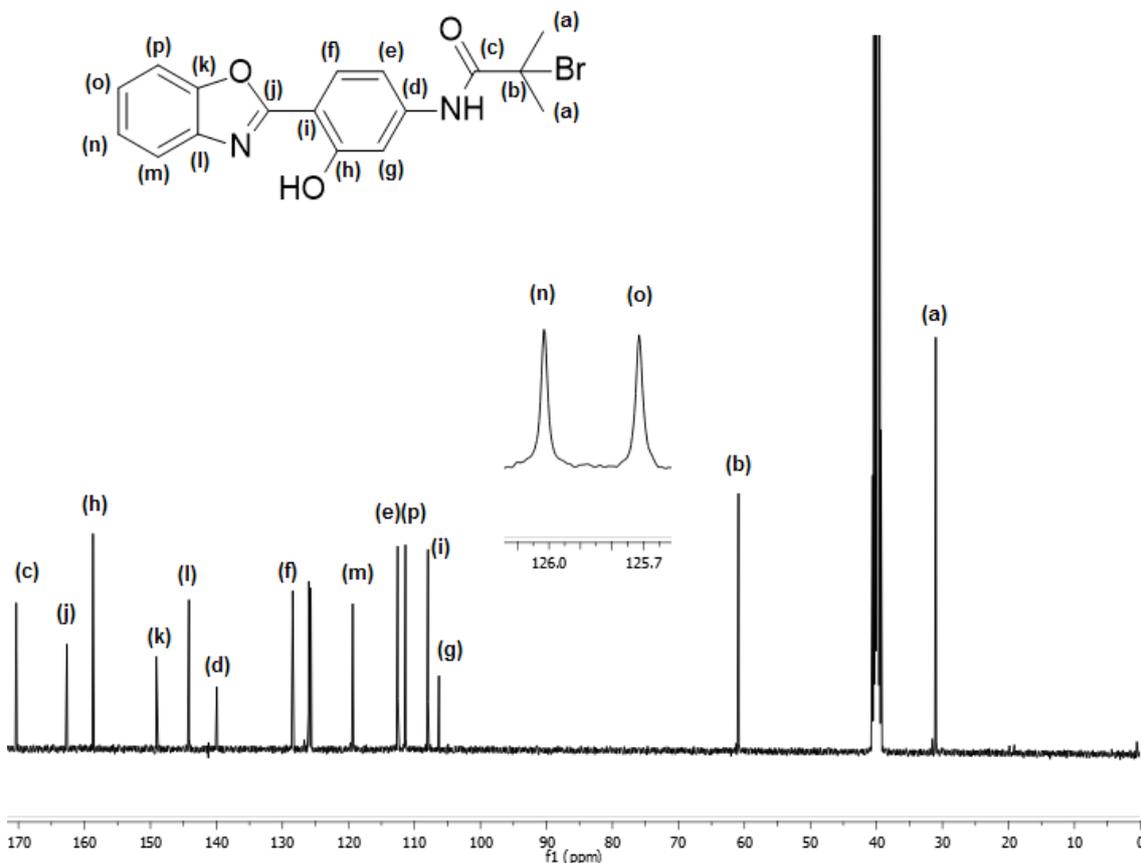


Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C do iniciador de ATRP (**33**), 400 MHz e DMSO-d_6 como solvente.

Pela análise do espectro de infravermelho da molécula foi possível identificar como principais bandas os sinais em 3456 cm^{-1} relacionado com o estiramento da ligação O-H, 3342 cm^{-1} o estiramento da ligação N-H, em 3034 cm^{-1} o estiramento das ligações C-H de carbonos alquílicos, em 1695 cm^{-1} o sinal referente ao estiramento da ligação C=O da amida e na faixa entre $1652\text{-}1597$ o estiramento da ligação C=N que está presente no heterociclo.

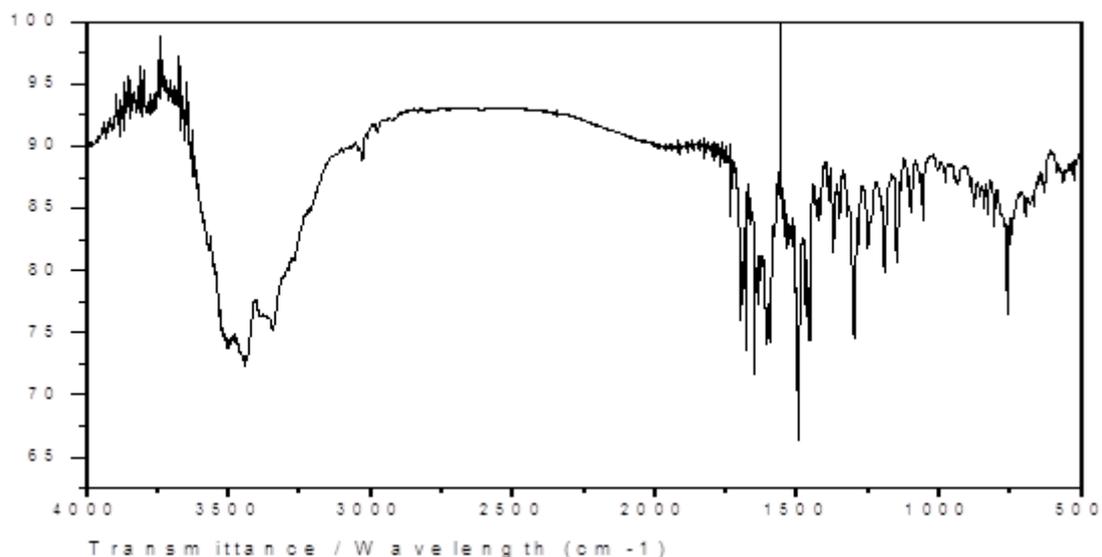


Figura 26. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (**33**).

Na análise de espectrometria de massas de alta resolução o resultado também foi bastante satisfatório, visto que a diferença do valor esperado para o valor medido continua de poucas unidades na quarta casa após a vírgula. O valor de m/z do íon molecular apresentado pelo gráfico é de $m/z = 375,0340$, e a massa exata da molécula (**33**) somada à massa exata do H^+ do feixe é igual a 375,0344, comprovando mais uma vez a estrutura prevista e a sua pureza do composto.

5.1.4 Caracterização do iniciador de ATRP (**34**)

Na análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, o espectro do composto (**34**) apresentou sinais sobrepostos assim como no espectro da molécula (**33**). Pode-se atribuir o singleto próximo a 2 ppm como sinal gerado pelos seis hidrogênios das metilas vizinhas ao bromo. Em aproximadamente 7,11 ppm está o dubleto referente ao hidrogênio (d), que realiza um acoplamento a três ligações com o (c). Já nos intervalos entre 7,51-7,43 ppm e 7,88-7,83 ppm estão um multipletto que engloba os sinais dos hidrogênios (h) e (g) e outro que contém os dos hidrogênios (f) e (e), respectivamente. Um duplo-dubleto próximo a 7,75 ppm é gerado pelos acoplamentos a três ligações do hidrogênio (c) com (d), e a quatro ligações de (c) com (b). Um dubleto em torno de 8,46 ppm, com $J = 2,80$ Hz, representa o hidrogênio (b) realizando um acoplamento a quatro ligações com o hidrogênio (c). Por fim, o sinal em aproximadamente 9,93 ppm refere-se ao hidrogênio fenólico, e o sinal largo entre 7,00 e 5,40 ppm é gerado pelo hidrogênio da amida.

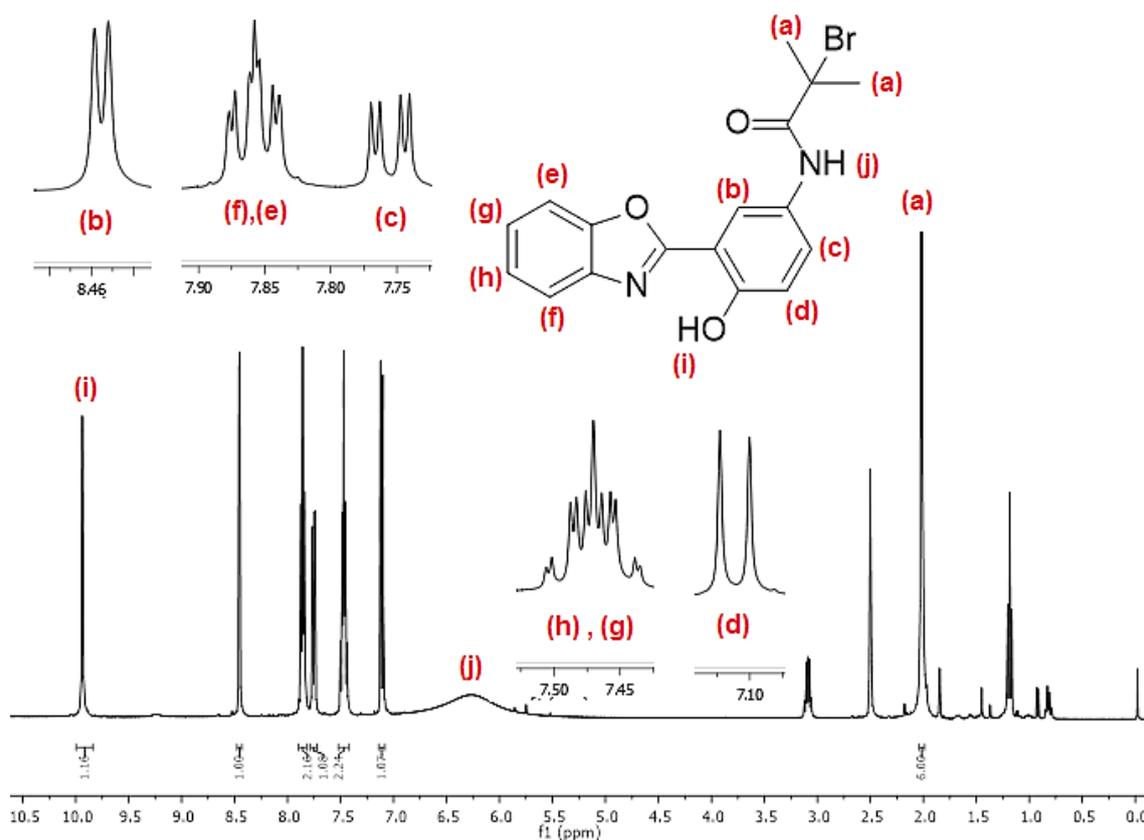


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H do iniciador de ATRP (**34**), 400 MHz e DMSO-d_6 como solvente.

Para a molécula (**34**), espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C apresenta sinais relacionados a todos os carbonos do composto. Mais uma vez é possível identificar uma maior separação entre os picos referentes aos carbonos (m) e (n) quando a amida apresenta-se em *meta* em relação ao heterociclo.

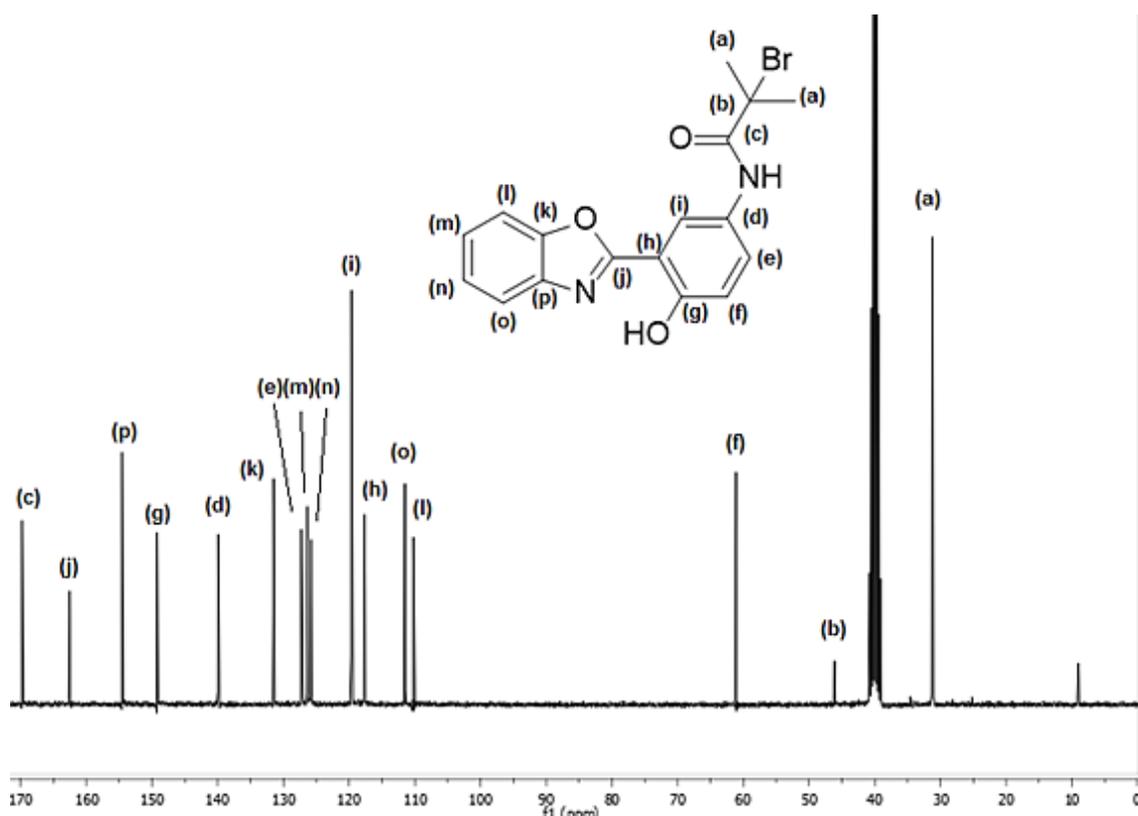


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C do iniciador de ATRP (**34**), 400 MHz e DMSO-d_6 como solvente.

O espectro de infravermelho deste iniciador tem como principais sinais: em aproximadamente 3441 cm^{-1} o estiramento da ligação O-H, em 3257 cm^{-1} o estiramento -CONH-, em torno de 2962 cm^{-1} o estiramento da ligação NH, em 1670 cm^{-1} o de C=O, e por fim, na faixa entre $1581\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$, o estiramento da ligação C=N do heterociclo.

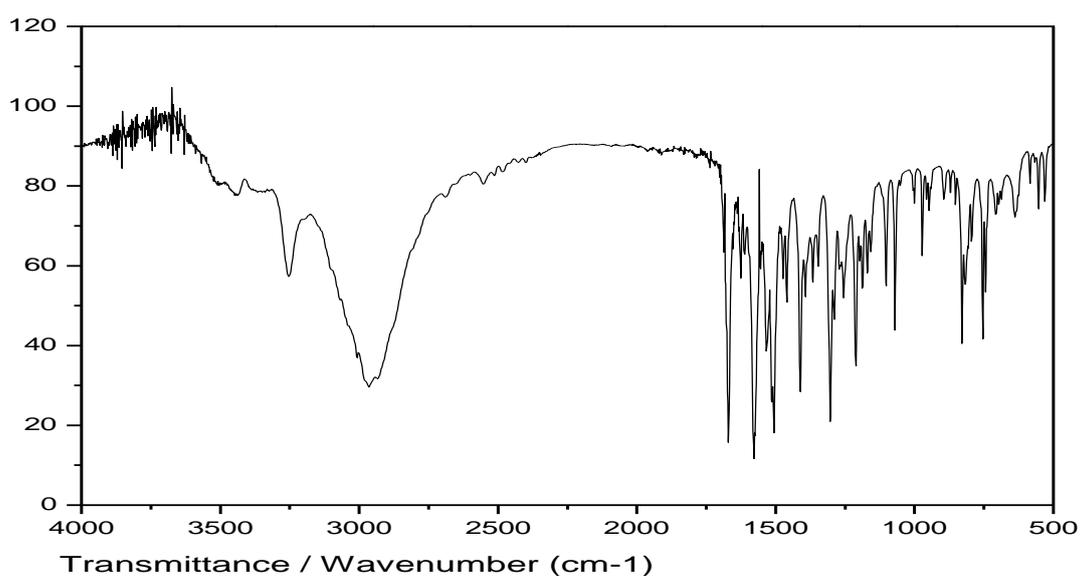


Figura 29. Espectro de infravermelho do iniciador de ATRP (**34**).

O iniciador de ATRP (**34**) também foi analisado por espectrometria de massas de alta resolução. O valor de m/z do íon molecular apresentado pela análise é de $m/z = 375,0339$, e a massa exata da molécula (**34**) somada à massa exata do H^+ é igual a 375,0344. É reforçado o fato de que todas as análises de espectroscopia de massas de alta resolução foram realizadas dentro das mesmas condições e parâmetros.

5.2 Caracterizações das matrizes poliméricas de poliestireno (PS)

Os cálculos de conversão foram realizados através da análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio com base na seguinte equação:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(A_{6,5-7,6} - 6A_{5,75})/5}{A_{5,75} + (A_{6,5-7,6} - 6A_{5,75})/5} \quad (2)$$

Na Equação 2, A denota o valor da área da integral obtida por RMN de 1H e os números subscritos o limite de integração da região do espectro. A área na faixa de 6,5-7,6 ppm corresponde aos sinais dos hidrogênios aromáticos da cadeia de PS e a área em 5,75 a um dos hidrogênios vinílicos do monômero estireno. As polidispersões foram calculadas utilizando os resultados de massa molar adquiridos pelas análises de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), sendo esse resultado a razão entre a massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e a massa molar numérica média (\bar{M}_n). As amostras receberam os nomes de PS- n , onde n é o número do iniciador que o gerou.

Tabela 2. Resultados das caracterizações das matrizes de poliestireno.

Amostra	Rendimento(%)	\bar{M}_w (Dalton)	\bar{M}_n (Dalton)	Polidispersão
PS-31	78	104,732	86,519	1,211
PS-32	75	85,007	62,474	1,361
PS-33	73	94,678	71,395	1,326
PS-34	71	84,541	60,699	1,393

A quantidade média de corante incorporado por cadeia não foi calculado, uma vez que o corante é o próprio iniciador de polimerização, e não há como ele ser introduzido no meio da cadeia, sempre haverá um corante por cadeia. A fluorescência dos polímeros pode ser vista

facilmente, mostrando que não há necessidade de haver mais corantes por cadeia para obter as propriedades desejadas.

5.3 Caracterização fotofísica

Os estudos fotofísicos dos iniciadores de ATRP e dos polímeros em solução foram realizados em THF, tanto para as medidas de absorvância quanto de emissão de fluorescência. A quantidade de fótons que um composto pode absorver varia de acordo com a sua estrutura, e a variável que descreve a probabilidade deste evento ocorrer é o coeficiente de extinção molar (ϵ). Para determinar essa quantidade foi utilizada a Lei de Lambert-Beer, que diz que:

$$\log(I_{out}/I_{in}) = -\epsilon cl \quad (3)$$

Onde I_{out}/I_{in} é a razão entre a intensidade de radiação que ultrapassa a amostra e a radiação que a incide, c é a concentração do composto em mol/L e l é a distância percorrida pela radiação. Para fins práticos, I_{out}/I_{in} é representado pelo valor negativo da variável absorvância (A), resultando na equação equivalente (4).

$$A = \epsilon cl \quad (4)$$

Essa relação linear possibilita o cálculo do coeficiente de extinção molar a partir do espectro de absorção da molécula, visto que A será o valor de absorvância encontrado no máximo de absorção.

Outro valor de extrema importância em estudos fotofísicos é o rendimento quântico de fluorescência Φ_f , que relaciona o número de fótons absorvidos pelo composto com o número de fótons emitidos por fluorescência, ou seja, qual a porcentagem desses fótons interagentes gerou este evento. De acordo com a lei de Stark-Einstein, cada fóton absorvido por uma molécula pode gerar apenas um evento direto (desprezando efeitos cascata), dessa forma o rendimento quântico de fluorescência máximo é igual a 1.

Medidas absolutas de rendimento quântico necessitam de equipamentos especiais para tal, logo para medir tal propriedade com equipamentos de absorção e emissão comuns é necessário o uso de um padrão de rendimento quântico de fluorescência bem estabelecido, nesse caso o sulfato de quinino. A determinação dessa propriedade foi realizada de acordo com o protocolo de Christian Würth e colaboradores⁶⁰ onde a caracterização é feita seguindo a equação abaixo.

$$\Phi_{f,x} = \Phi_{f,st} \frac{F_x}{F_{st}} \cdot \frac{f_{st}}{f_x} \cdot \frac{n_x^2(\lambda_{em})}{n_{st}^2(\lambda_{em})} \quad (5)$$

Na equação de rendimento quântico de fluorescência, x é a amostra, st é o padrão, F é a integral do fluxo de fótons, f é o valor de absorvância e n é o índice de refração do solvente utilizado na medida, caso ela esteja sendo feita em solução.

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência dos iniciadores de ATRP em solução de THF encontram-se nas figuras que seguem. As intensidades medidas, tanto de absorção quanto de emissão, foram normalizadas para título de comparação e melhor visualização dos deslocamentos de Stokes.

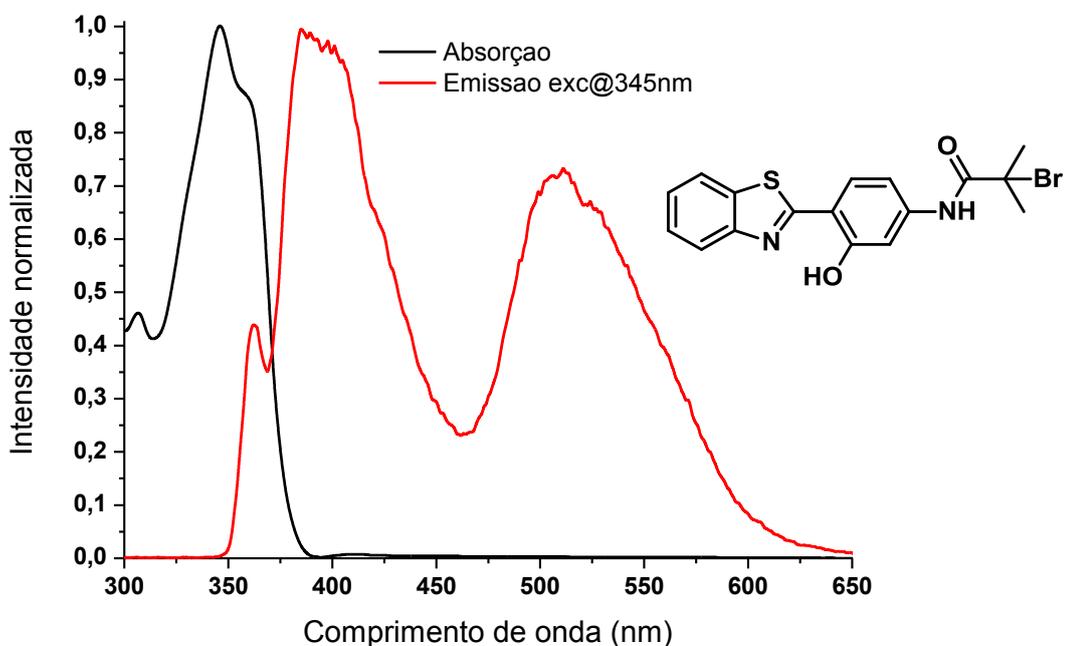


Figura 30. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (31).

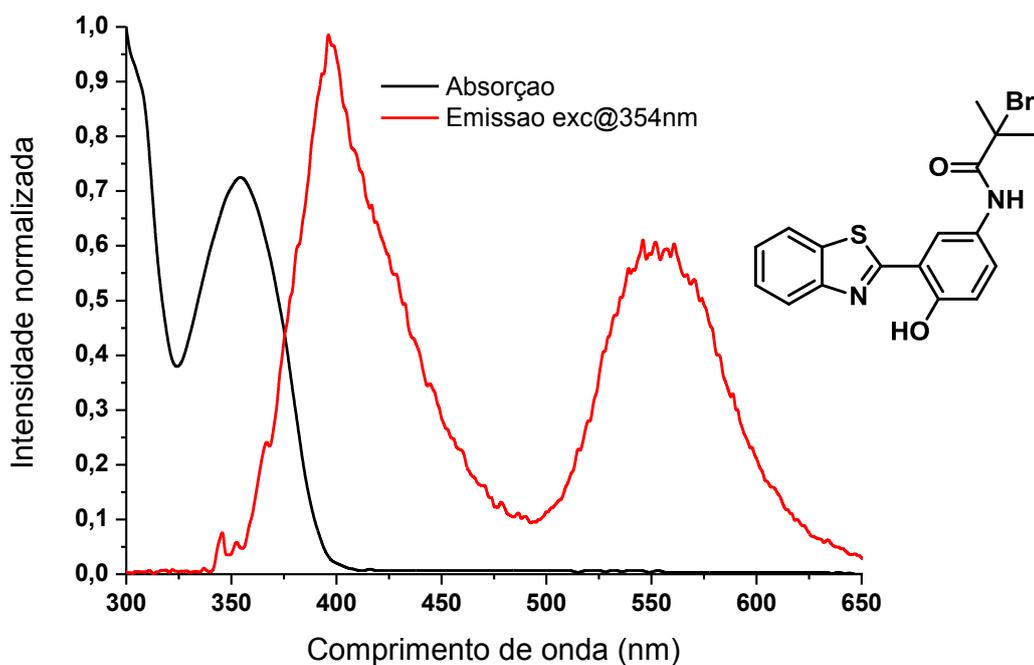


Figura 31. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (32).

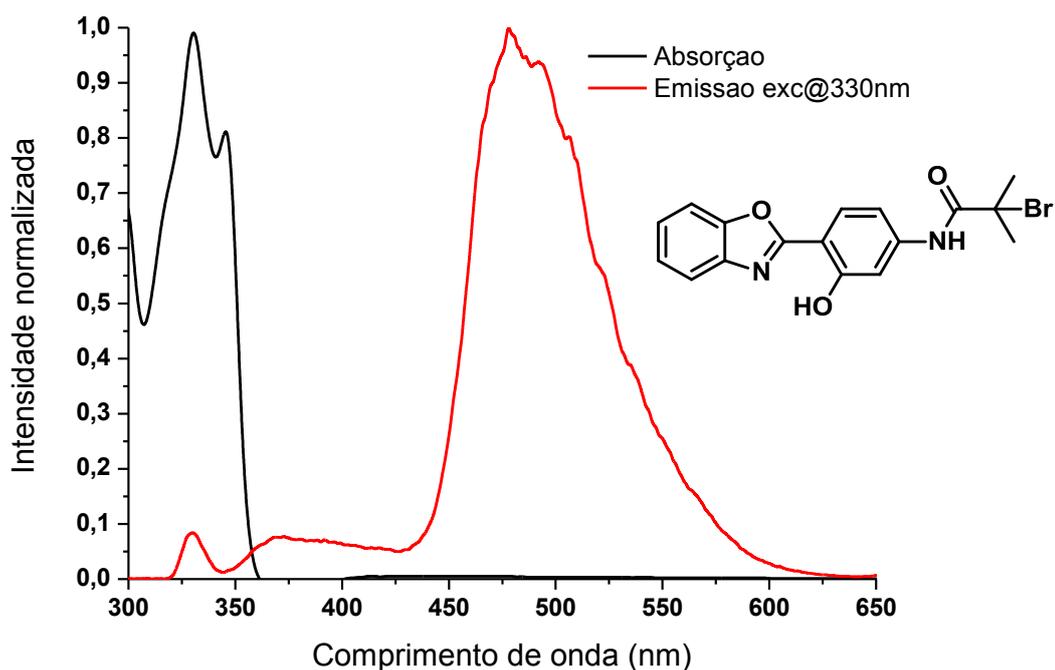


Figura 32. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (**33**).

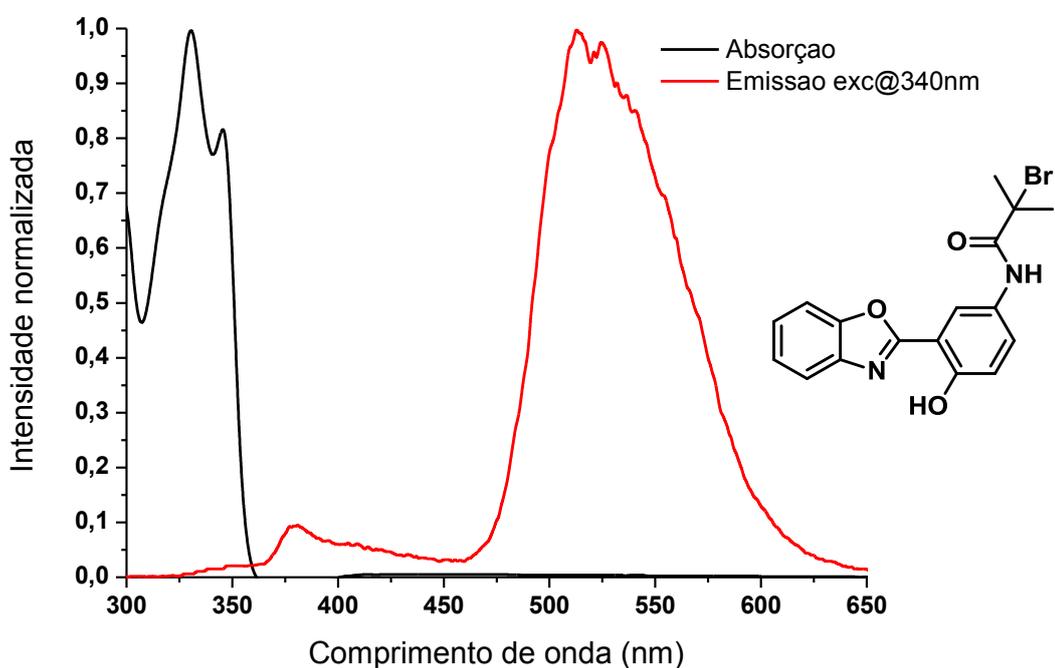


Figura 33. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (**34**).

As espectros dos iniciadores em solução de THF apresentaram absorções na faixa de 330-354 nm, características de transições do tipo π - π^* . Os valores de coeficiente de extinção molar confirmam essa afirmação, ficando na ordem de 10^4 L/(mol.cm). É possível verificar

também a influência da posição do grupo amida na probabilidade de ocorrer a absorção do fóton. O fato das moléculas (31) e (33) apresentarem valores de ϵ muito superiores comparados com os de (32) e (34) demonstra que quando o grupo amida se encontra na posição *meta* em relação ao heterociclo, ele não conjuga com o resto de sistema π de forma satisfatória. Analisando os valores dos máximos de absorção é possível verificar uma tendência relacionada com o heterociclo da molécula, onde as que possuem enxofre tendem a absorver em maiores comprimentos de onda quando comparadas com as que possuem oxigênio.

Foram calculados os valores de rendimento quântico de fluorescência, coeficiente de extinção molar e deslocamento de Stokes para cada molécula, É possível notar que em alguns casos ocorre o aparecimento de duas bandas de emissão de fluorescência, essas são referentes aos estados ceto e enol que cada composto pode assumir. Por este motivo, alguns dos iniciadores apresentam dois deslocamentos de Stokes, o λ_{ST}^{ceto} e o λ_{ST}^{enol} .

Comparando os espectros de emissão de cada composto, encontra-se uma possível relação entre o heteroátomo e as espécies presentes na emissão. Benzazóis com enxofre como heteroátomo tendem a emitir tanto na forma ceto como na forma enol, tendo até uma maior contribuição da forma enol, que no estado excitado espera-se ser energeticamente menos favorecida. Já os compostos com oxigênio como heteroátomo apresentam emissão predominantemente da forma ceto.

Tabela 3. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão dos iniciadores de polimerização ATRP em solução de THF.

Molécula	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão (nm)		ϵ L/(mol.cm)	RQ %	$\Delta\lambda_{ST}$ (cm ⁻¹)	
		Enol	Ceto			Enol	Ceto
(31)	345	392	511	35820	1,1	3475	9416
(32)	354	396	555	9900	0,5	2996	10231
(33)	330	370	480	36274	1,7	3276	9470
(34)	340	378	518	9615	1,0	2957	10107

As medidas fotofísicas dos iniciadores em estado sólido foram realizadas utilizando uma mistura do iniciador com sulfato de bário. Para isso, é importante sempre que essa mistura esteja na mesma proporção mássica que a mistura padrão de sulfato de quinino e sulfato de

bário para a razão entre a espécie fotofisicamente ativa e a não ativa se mantenha. Os espectros adquiridos foram também normalizados para melhor visualização.

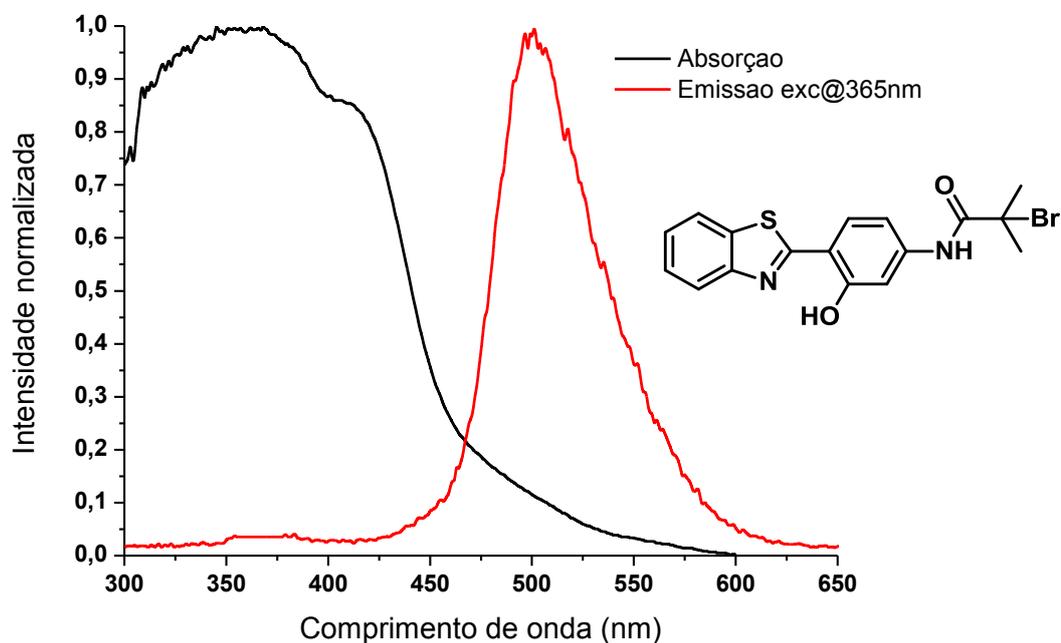


Figura 34. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (31) em estado sólido.

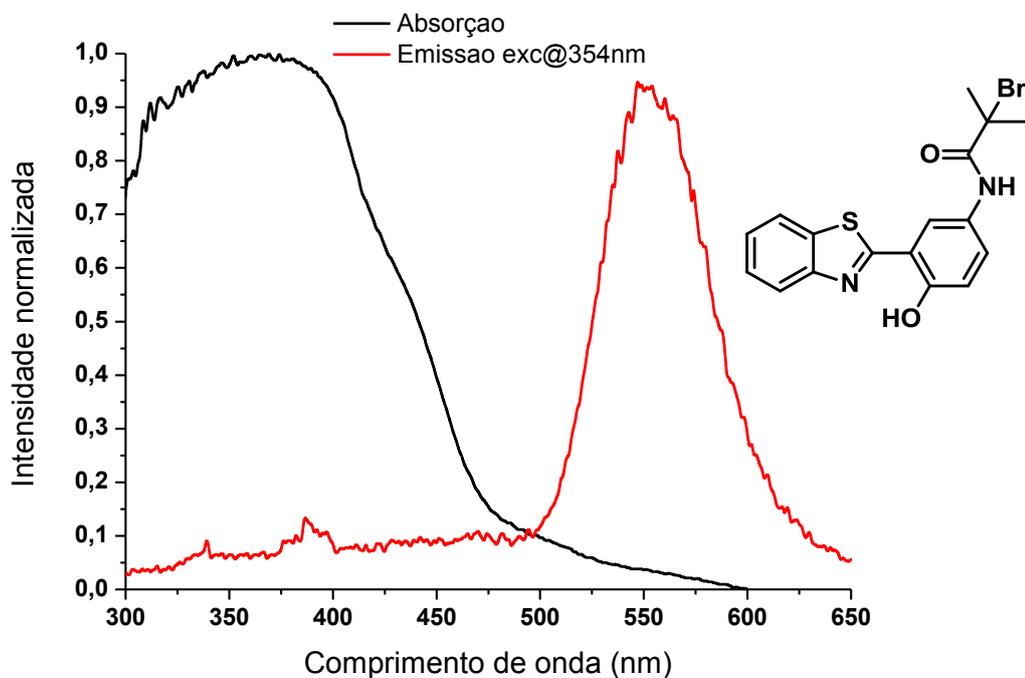


Figura 35. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (32) em estado sólido.

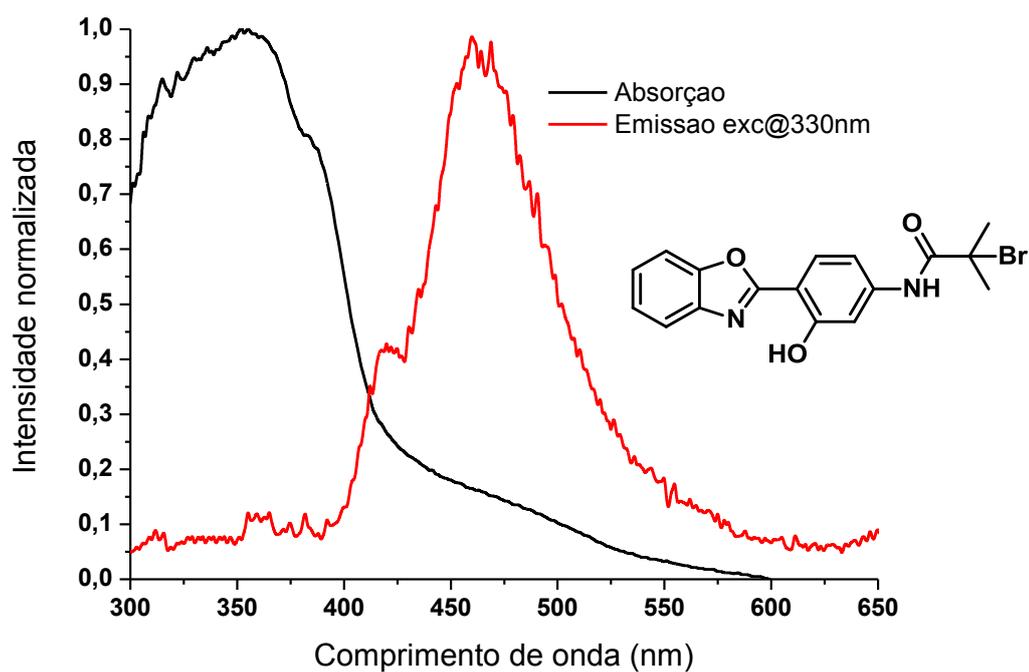


Figura 36. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (**33**) em estado sólido.

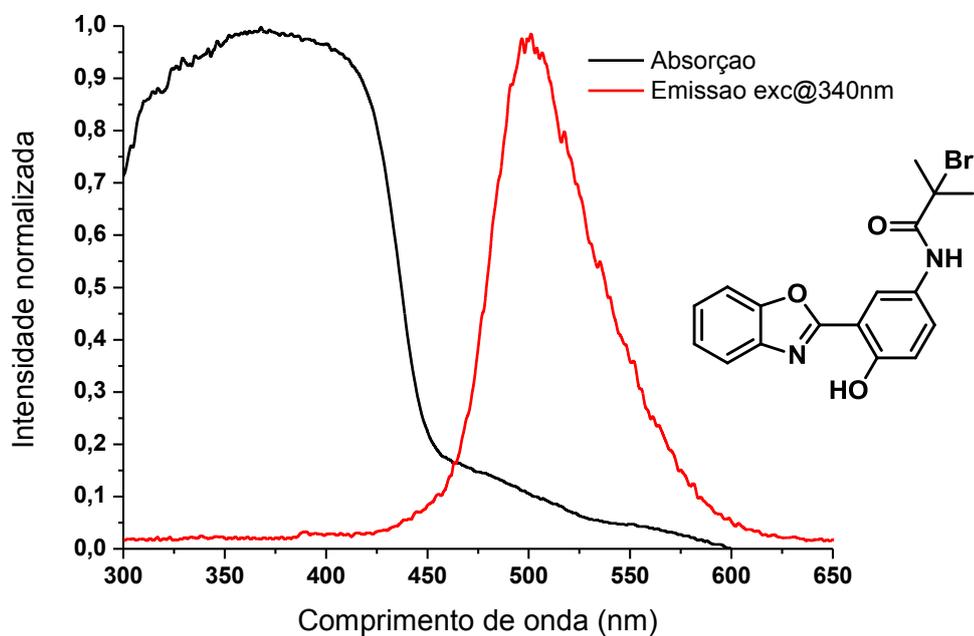


Figura 37. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do Iniciador de ATRP (**34**) em estado sólido.

Os espectros de absorção dos iniciadores em estado sólido mostram bandas mais alargadas e com valores de máximo menos definidos. Tal efeito pode se dar pelo fato das moléculas não estarem mais em um regime de diluição infinita, ou seja, a probabilidade de ocorrer interações do tipo π - π stacking e transferência de carga intermolecular se torna muito mais significativa, formando assim uma curva com perfil monótono. Os valores de máximo de absorção continuam dentro da faixa característica de transições do tipo π - π^* . Nota-se que a tendência relacionada com o heterociclo se mantém em estado sólido.

É possível notar que, em estado sólido, a contribuição da conformação *enol* na emissão de fluorescência é nula, mostrando que para esse caso a interação com o solvente se faz necessária para a estabilização desse conformero.

Tabela 4. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão dos iniciadores de polimerização ATRP em estado sólido.

Molécula	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão (nm)		RQ	$\Delta\lambda_{ST}$ (cm ⁻¹)	
		Enol	Ceto	%	Enol	Ceto
(31)	365	-	500	1,9	-	7397
(32)	354	-	550	2,1	-	10067
(33)	330	-	462	1,8	-	8658
(34)	340	-	500	3,4	-	9412

Como esperado, os rendimentos quânticos de fluorescência em estado sólido foram superiores aos em solução. Isso se dá pela diminuição dos graus de liberdade do corante, ocasionando um decréscimo significativo na probabilidade de ocorrer desativações não-radiativas por colisões.

As medidas fotofísicas dos polímeros em solução foram realizadas da mesma forma que as dos iniciadores puros.

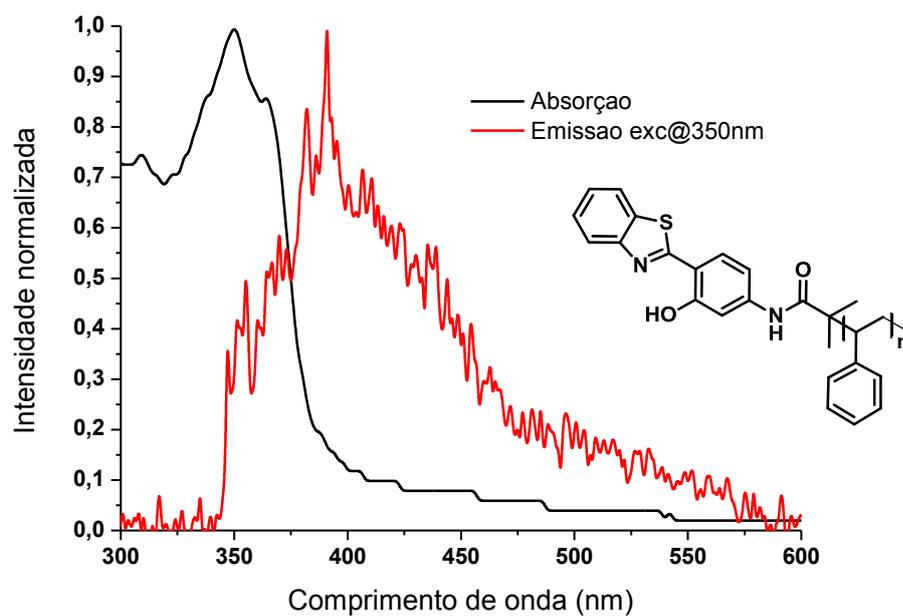


Figura 38. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-31 em THF.

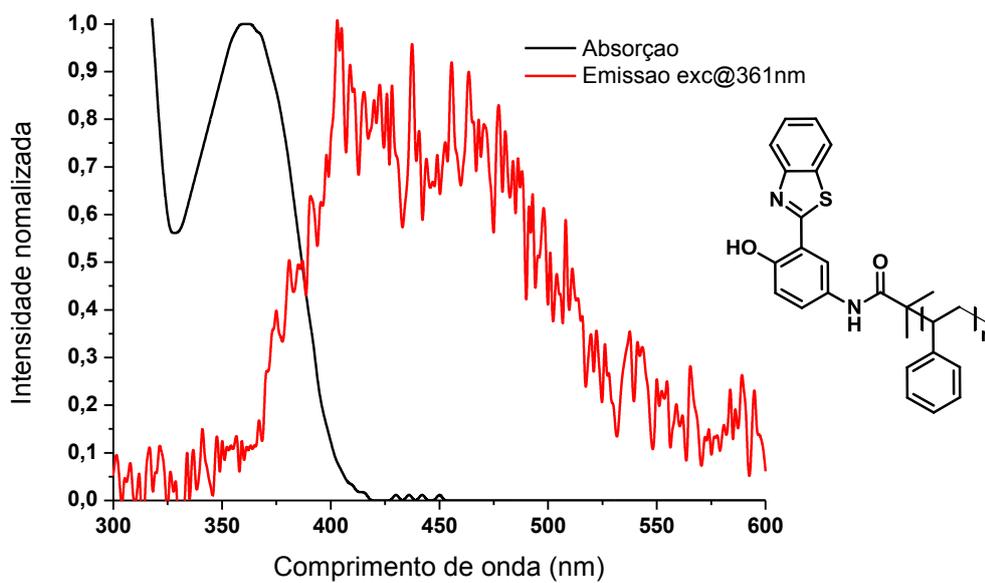


Figura 39. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-32 em THF.

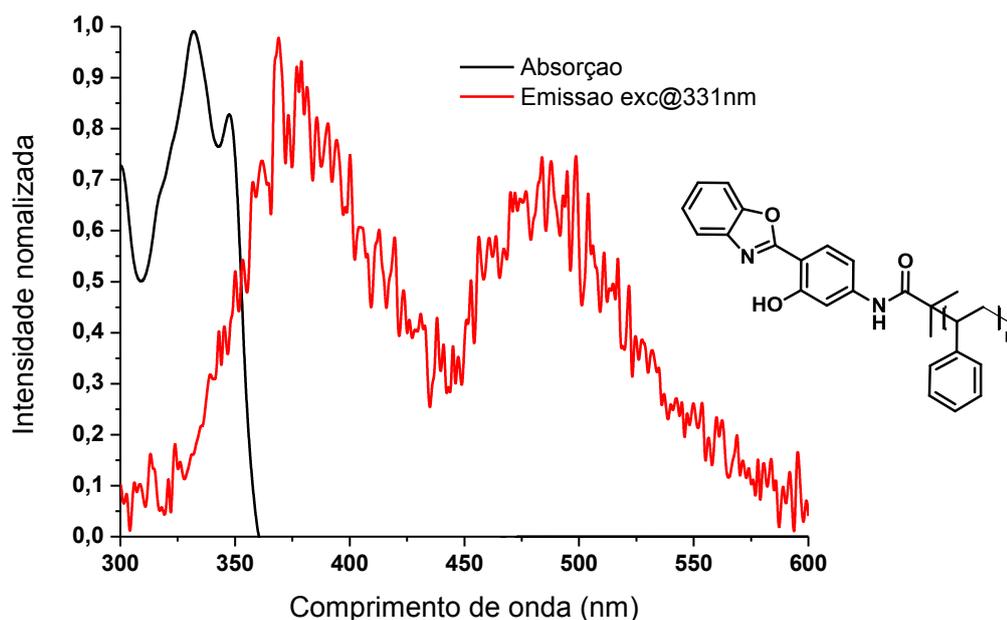


Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-33 em THF.

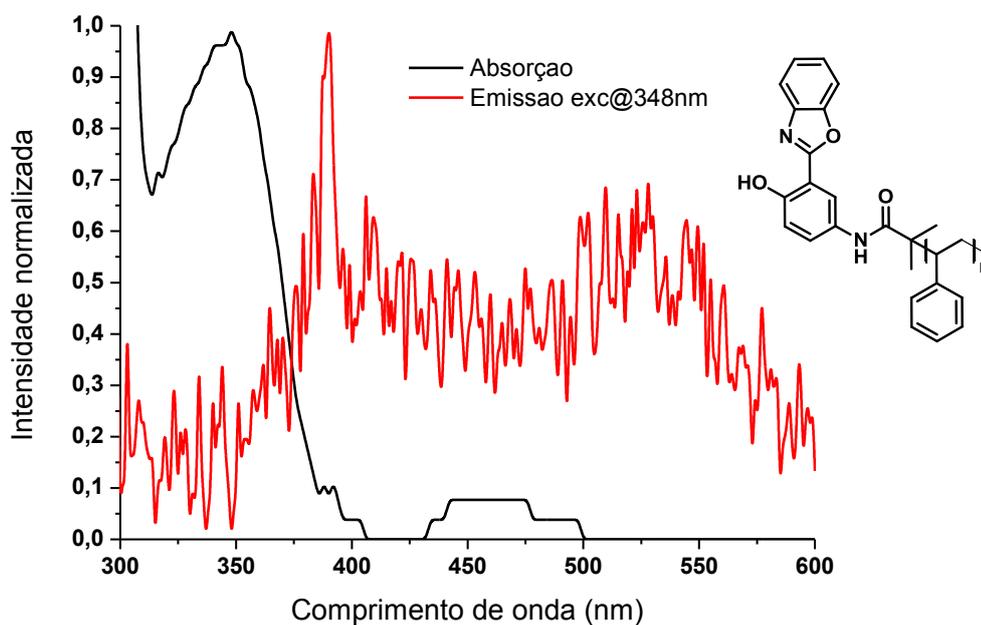


Figura 41. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-34 em THF.

Os valores dos máximos de absorção dos iniciadores de ATRP dentro das matrizes de poliestireno continuam apontando a ocorrência de transições de tipo $\pi-\pi^*$. Como esperado, os sinais não apresentaram o perfil monótono característico de medidas fora do regime de diluição infinita. O comportamento do máximo de absorção vinculado com o heterociclo do iniciador se

mantém inalterado mesmo dentro da matriz polimérica. As intensidades de emissão de fluorescência nessas medidas foram muito inferiores às demais, isso se justifica pelo fato de haver apenas uma molécula de corante por cadeira polimérica, e esse polímero precisa ser diluído para a realização da medida em solução.

Nota-se que os corantes, diferentemente deles puros em solução, confinados na matriz polimérica apresentam uma grande contribuição do conformero *enol* na emissão de fluorescência. Visto que essa conformação é energeticamente muito desfavorecida no estado excitado, esse resultado é contra intuitivo. Hailiang Zhao e colaboradores publicaram em 2016 um artigo em que era demonstrada a existência de ligações de hidrogênio entre hidrogênios de ligações O-H com nuvens π de anéis aromáticos em estado líquido através de Teoria de Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)⁶⁴. Essa ligação de hidrogênio tem a possibilidade de estar ocorrendo entre o hidrogênio fenólico dos iniciadores e os anéis aromáticos das matrizes de poliestireno em solução, e como consequência pode estar havendo uma interrupção parcial do processo de ESIPT. Essa interrupção impediria o hidrogênio de ser transferido para o nitrogênio do heterociclo e forçando a molécula a relaxar radiativamente no mesmo conformero que absorveu a radiação. Esse efeito ainda apresenta carência de comprovação experimental e não descreve a possibilidade de ocorrência em estado sólido, visto que a liberdade de movimento do anel aromático pode ser um fator de importância.

Tabela 5. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão das matrizes de poliestireno em THF.

Matriz	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão (nm)		RQ %	$\Delta\lambda_{ST}$ (cm ⁻¹)	
		Enol	Ceto		Enol	Ceto
PS-31	350	390	-	1,8	2930	-
PS-32	361	403	467	0,8	2887	6288
PS-33	331	370	484	3,6	3184	9550
PS-34	348	390	528	2,4	3095	9796

Mais uma vez é possível notar o aumento dos rendimentos quânticos de fluorescência. Este caso assemelha-se aos iniciadores em estado sólido, já que eles encontram-se confinados e sua possibilidade de desativação não-radiativa por colisão também é reduzida.

Para as análises dos polímeros em estado sólido não foi necessário o uso de sulfato de bário para atenuar o sinal, já que os iniciadores já estão diluídos na matriz.

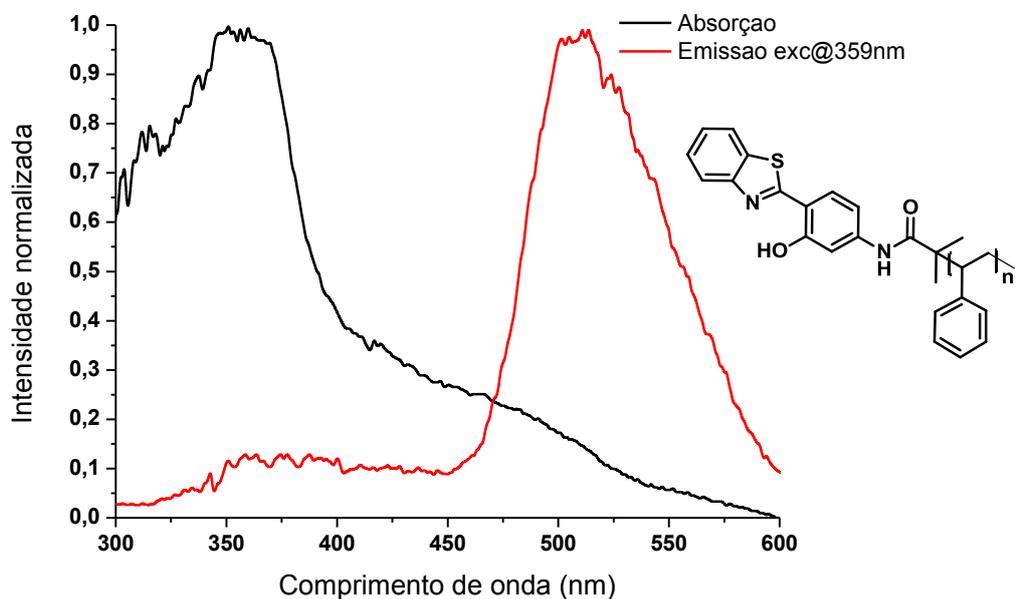


Figura 42. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-31 em estado sólido.

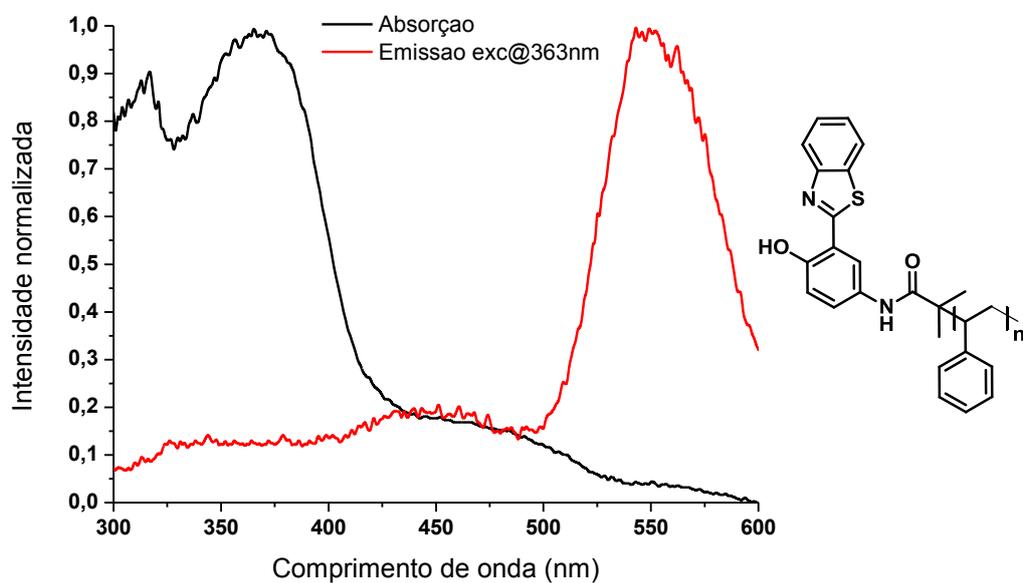


Figura 43. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-32 em estado sólido.

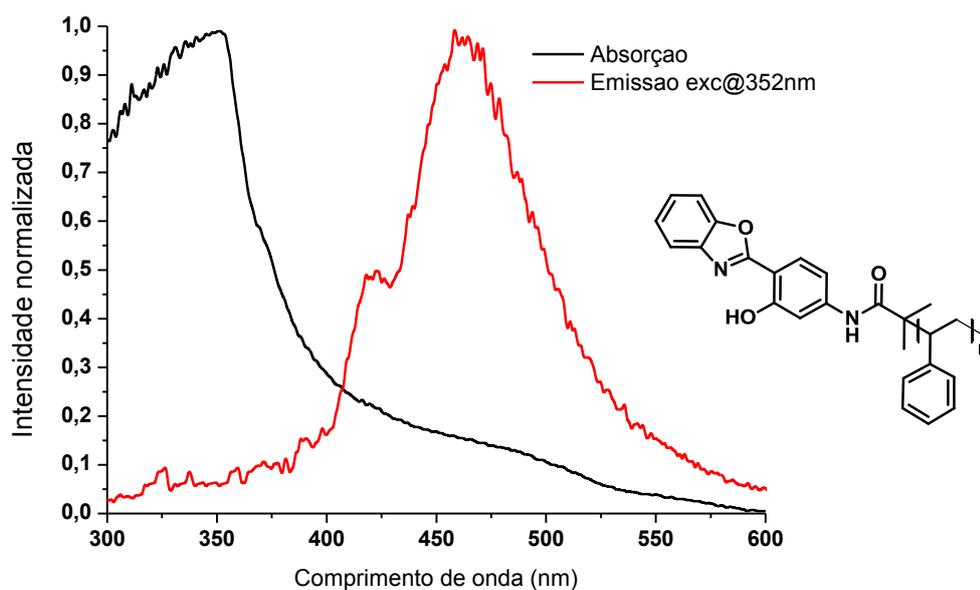


Figura 44. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-33 em estado sólido.

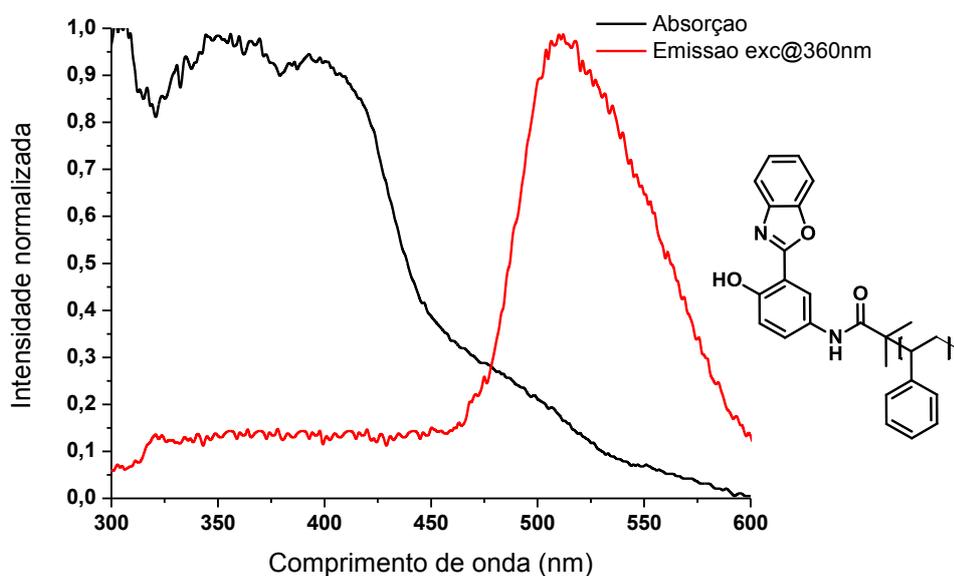


Figura 45. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão do polímero PS-34 em estado sólido.

Os perfis de absorção das matrizes de poliestireno em estado sólido apresentaram o perfil monótono causado por interações a curta e média distância entre os cromóforos, lembrando que os anéis aromáticos do poliestireno podem contribuir para interações π - π stacking. A região dos máximos de absorção se manteve na faixa de transições do tipo π - π^* . Dessa vez pode-se observar que o comportamento do máximo de absorção relacionado com o

heteroátomo do heterociclo, presente em todas as análises anteriores, não é expressivo nesta situação. Esse fato pode estar relacionado com as diversas interações que os corantes podem realizar com a matriz de poliestireno em estado sólido, que dificulta no momento de determinar um valor de máximo de absorção.

Os iniciadores de ATRP dentro de matrizes de poliestireno em estado sólido apresentam, basicamente, apenas o sinal de emissão de fluorescência do confômero *ceto*, mostrando que o mecanismo de ES IPT ocorre quase que de forma absoluta nessas condições. Índícios de ligação de hidrogênio entre a hidroxila fenólica do iniciador e os anéis aromáticos do poliestireno não foram verificados em estado sólido, mas como esse evento não era previsto pela teoria nessas condições, não invalida a possibilidade do fenômeno ter ocorrido em solução.

Tabela 6. Valores de parâmetros obtidos através dos espectros de absorção e emissão das matrizes de poliestireno em estado sólido.

Matriz	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão (nm)		RQ	$\Delta\lambda_{ST}$ (cm ⁻¹)	
		Enol	Ceto	%	Enol	Ceto
PS-31	359	-	511	10,0	-	8286
PS-32	363	-	548	4,4	-	9300
PS-33	352	-	462	34,4	-	6764
PS-34	360	-	511	7,8	-	8208

Como esperado, os rendimentos quânticos dos iniciadores em poliestireno em estado sólido obtiveram os maiores valores. A matriz polimérica teve o papel de confinar os corantes e afastá-los para que, além da desativação por colisão, evita-se a transferência de energia. Essa soma de fatores foi determinante para o aumento do rendimento quântico em até uma ordem de grandeza para algumas moléculas.

A figura 46 mostra as fluorescências em estado sólido dos iniciadores puros e dentro de matrizes de poliestireno. Nota-se que o aumento do rendimento quântico é realmente significativo, uma vez que, mesmo a olho nu as intensidades de fluorescência são comparáveis. Importante lembrar que no polímero há apenas uma molécula de iniciador por cadeia, fazendo com que a sua concentração, quando comparada com a da molécula pura, seja ordens de grandeza inferior.

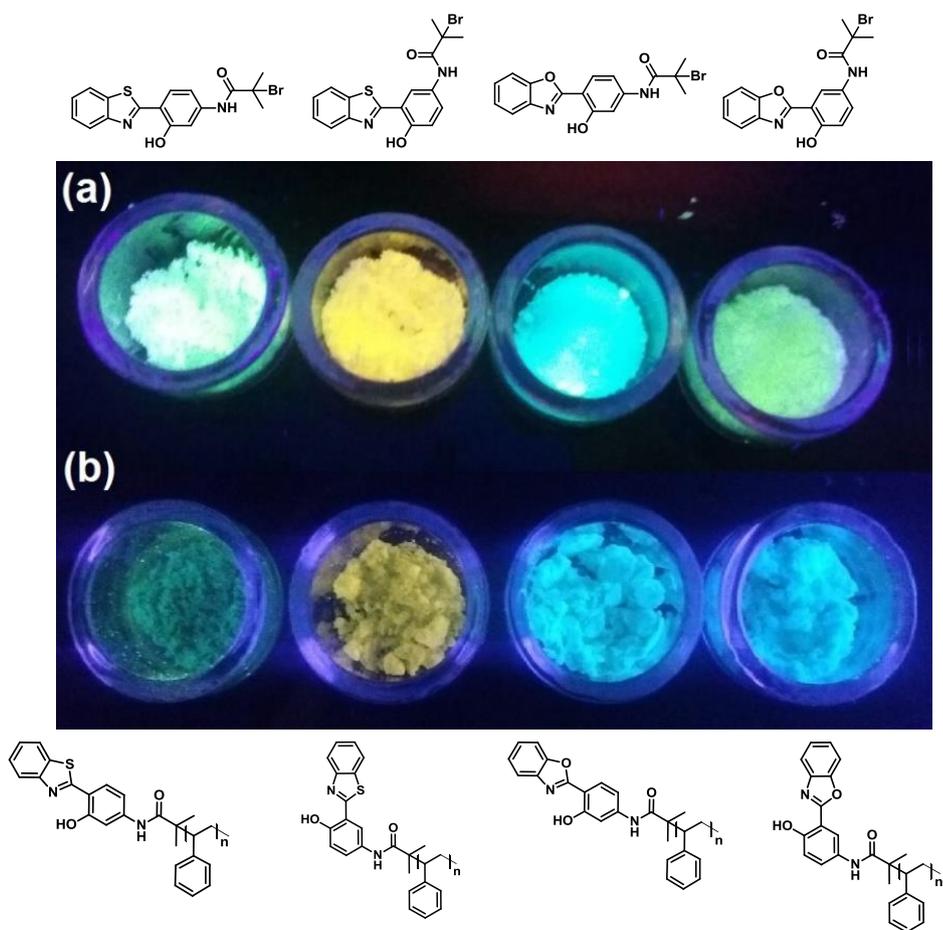


Figura 46. Fluorescência a olho nu dos (a) iniciadores de polimerização ATRP em estado sólido e (b) poliestirenos gerados pelos iniciadores. Da esquerda para a direita: (31), (32), (33), (34).

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos com sucesso 4 novos iniciadores fluorescentes de polimerização ATRP capazes de realizar ESIPT. A partir dessas moléculas foram realizadas polimerizações utilizando o monômero estireno, onde os iniciadores mostraram-se eficientes.

As metodologias sintéticas tiveram rendimentos moderados, entre 45% e 65%, podendo ainda serem otimizadas futuramente. A completa caracterização espectroscópica de cada iniciador assegurou que as estruturas obtidas eram de fato as propostas, entre outras informações. Pelo espectro de RMN-¹³C foi possível observar a influência da posição do grupo amida nos carbonos do anel aromático fundido ao heterociclo, indicando que pode haver algum tipo de pseudo-simetria na perspectiva de átomos mais distantes.

O método utilizado para formação dos poliestirenos apresentou bons resultados, com rendimentos acima de 70% e polidispersões na faixa de 1,21 – 1,39. Esses valores, mesmo que satisfatórios, podem ser melhorados com experimentos utilizando outros ligantes, temperaturas e tempos de reação. Como a metodologia ATRP é considerada uma polimerização viva, esse tipo de otimização deve ser realizada para cada monômero utilizado, visto que as reatividades serão diferentes.

O estudo fotofísico foi capaz de indicar o comportamento dos iniciadores no estado excitado em diversas condições. As medidas em solução de THF das moléculas **(31)**, **(32)**, **(33)** e **(34)** mostraram o equilíbrio *ceto-enólico* em todas as medidas, mas em diferentes proporções. Moléculas com enxofre como heteroátomo apresentaram grande intensidade de emissão de fluorescência com o conformero *enol*, diferentemente dos que possuem oxigênio no heterociclo, para esses a emissão se dá quase que totalmente pela conformação *ceto*. Para os iniciadores em estado sólido, a emissão de fluorescência foi de fato realizada apenas pela conformação *ceto* para todos os casos, apontando a influência do solvente ou de outras interações externas para a estabilização da forma *enol*. Os polímeros em solução de THF mostraram uma grande contribuição da conformação *enol* na fluorescência, sendo ainda maior que as dos iniciadores em solução, indicando uma estabilização extra. Esta estabilização pode estar ocorrendo devido às interações do tipo ligação de hidrogênio entre as hidroxilas fenólicas e as nuvens π dos anéis aromáticos do poliestireno, teoria essa que só engloba casos em solução. Para o caso das matrizes poliméricas em estado sólido, a contribuição da forma *ceto* é quase que absoluta, apontando mais uma vez a necessidade de uma estabilização extra da conformação *enol* para que ocorra sua emissão de fluorescência.

Os coeficientes de extinção molar dos iniciadores estão dentro da faixa de transições do tipo π - π^* , onde é possível observar a influência da posição amida neste valor. Com esperado,

quando a amida está na posição *para* em relação ao heterociclo a conjugação direta se torna maior do que quando está em *meta*, e como os valores de ϵ são totalmente dependentes da extensão da conjugação, eles acompanham a tendência.

Os rendimentos quânticos de fluorescência dos iniciadores mostraram-se relativamente baixos para moléculas do seu tipo. Esse fato pode se dar pela presença do átomo de bromo na estrutura, que confere, por acoplamento spin-órbita, uma maior probabilidade de acesso do elétron ao estado excitado tripleto. Havendo um aumento no número de elétrons acessando o estado excitado tripleto, ocorre por consequência um menor número de elétrons decaindo do estado excitado singleto, que é o responsável pela emissão de fluorescência⁴⁸. Quando o iniciador foi medido em estado sólido, os seus graus de liberdade estavam mais restritos, diminuindo assim a probabilidade de haver perda de energia por colisão. Esse fato mostrou-se importante para o aumento do rendimento quântico de fluorescência das moléculas. Quando os iniciadores estavam inseridos dentro de matrizes poliméricas em solução o rendimento quântico também aumentou, onde nesse caso ocorreu o confinamento da molécula, mesmo em solução, e o afastamento de outras moléculas de mesma natureza, evitando assim a transferência de energia. No último caso, matriz polimérica em estado sólido, ocorre a soma de todos os fatores, ocasionando assim um aumento de rendimento quântico de até uma ordem de grandeza.

7. REFERÊNCIAS

1. Ercole, A. Davis, T. P. Evans, R. A. Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. **Polymer Chemistry**, Austrália, v. 1, p. 37-54, 2010
2. Fegley, M. E. A. Pinnock, S. S. Malele, C. N. Jones Jr, W. E. Metal-containing conjugated polymers as fluorescent chemosensors in the detection of toxicants. **Inorganica Chimica Acta**. Estados Unidos da América, v. 381, p. 78-84, 2012
3. Huang, S. Xu, H. Wang, M. Zhong, S. Zeng, C. Rapid microwave synthesis and photoluminescence properties of rare earth-based coordination polymer core-shell particles. **Optical Materials**. China, v. 62, p. 538-542, 2016
4. Díaz-García, M. A. De Ávila, S. F. Kuzyk, M. G. Dye-doped polymers for blue organic diode lasers. **Applied Physics Letters**. Espanha, v. 80, p. 4486-4488, 2002
5. Arrue, J. Jiménez, F. Ayesta, I. Illarramendi, M. A. Zubia, J. Polymer-Optical-Fiber Lasers and Amplifiers Doped with Organic Dyes. **Polymers**. Espanha, v. 3, p. 1162-1180, 2011
6. Hara, K. Wang, Z. Cui, Y. Furube, A. Koumura, N. Long-term stability of organic-dye-sensitized solar cells based on an alkyl-functionalized carbazole dye. **Energy & Environmental Science**. Japão, v. 2, p. 1109-1114, 2009
7. Wang, Z. Cui, Y. Dan-oh, Y. Kasada, C. Shinpo, A. Hara, K. hiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid. **The Journal of Physical Chemistry C**. Japão, v.111, p. 7224-7230, 2007
8. Westrup, J. L. Oenning, L. W. Paula, M. M. S. Duarte, R. C. Rodembusch, F. S. Frizon, T. E. A. Silva, L. Dal-Bó, A. G. New photoactive D- π -A- π -D benzothiadiazole derivative: Synthesis, thermal and photophysical properties. **Dyes and Pigments**. Brasil, v. 126, p. 209-217, 2016
9. Rodembusch. F. S. Leusin, F. P. Campo, Stefani, V. Excited state intramolecular proton transfer in amino 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole derivatives: Effects of the solvent and the amino group position. **Journal of Luminescence**. Brasil, v. 126, p. 728-734, 2007
10. Bigger, S. W. Ghiggino, K. P. Leaver, I. H. Scully, A. D. Photophysics of 6-(2'-Hydroxy-4'-Methoxyphenyl)-s-Triazine Photostabilisher. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Austrália, v. 40, p. 391-399, 1987
11. Tarkka, R. M. Jenekhe, S. A. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in Polymer. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** Estados Unidos da América, v. 413, p. 97-102, 1996

12. Ides, E. Lohmeijer J. Polymer/additive compatibility: study of primary antioxidants in PBD. **Journal of Applied Polymer Science**. Holanda, v. 65, p. 761–775, 1997
13. Gao, H. Matyjaszewski, K. Low Polydispersity Star Polymer with Core Functionality by Cross-linking Macromonomers Using Functional ATRP Initiators. **Macromolecules**. Estados Unidos da América, v. 40, p. 399 – 401, 2007
14. Wang, J-S. Matyjaszewski, K. "Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes". **Journal of American Chemical Society**. Estados Unidos da América, v.117. p. 5614–5615, 1995
15. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, M. Higashimura, T. "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride / Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization". **Macromolecules**. Japão, v. 28, p. 1721–1723, 1995
16. Ran, J. Liang, W. Zhang, Z. Xu, T. Atom transfer radical polymerization (ATRP): A versatile and forceful tool for functional membranes. **Progress in Polymer Science**. China, v. 39, p. 124-144, 2014
17. Martín, V. et al. Sulforhodamine B doped polymeric matrices: A high efficient and stable solid-state laser. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Espanha, v. 219, p. 265–272, 2001.
18. Breul, A.M. et al. Blue emitting side-chain pendant 4-hydroxy-1,3-thiazoles in polystyrenes synthesized by RAFT polymerization. **European Polymer Journal**. Alemanha, v. 48, p. 1339–1347, 2012.
19. Costela et al. Solid-state dye lasers based on polymers incorporating covalently bonded modified rhodamine 6G. **Appl. Phys. Lett**. Espanha, v. 68, n. 5, p. 593-595, 1996.
20. Allen, N.S. Mckellar, J.F. Wilson. D. Luminescence and degradation of nylon polymers III: Evidence for triplet—singlet resonance energy transfer to a commercial disperse dye. **Journal of Photochemistry**. Reino Unido, v. 7 , p.405-409, 2001.
21. Campo, L. F. **Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos** . 2003. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
22. Kasuya, M. Taniguchi, T. Kohri, M. Kishikawa, K. Nakhira, T. Preparation of polymer latex particles carrying salt-responsive fluorescent graft chains. **Polymer** . Japão, v. 55 , p.5080-5087, 2014

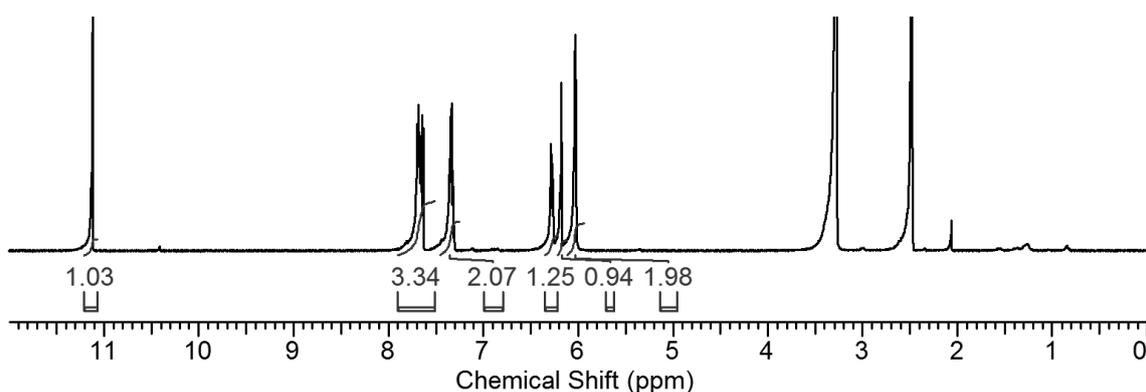
23. Lu, J. Xue-Wei , X. Qing-Feng, X. Xin, Y. Li-Hua, W. Atom Transfer Radical Polymerization of MMA Initiated by 2-(4-chloromethyl-phenyl) benzoxazole and Fluorescent Property of PMMA. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**. China, v. 44, p. 577–581, 2007
24. Pellach, M. et al. Functionalised, photostable, fluorescent polystyrene nanoparticles of narrow size-distribution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Israel, v.228, p. 60-67, 2012.
25. Cheng, C. et al. Supramolecular polymer micelles as universal tools for constructing high-performance fluorescent nanoparticles. **Dyes and Pigments**. Taiwan, v.137, p.284-292, 2017
26. Rodembusch, F. S. **Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais**. 2005. 111 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
27. Wegner, G. Functional Polymers. **Acta Materialia**. Alemanha, v. 48, p. 253-262, 2000
28. Campo, L.F. Corrêa, D.S. De Araújo, M.A. Stefani, V. Synthesis of benzazolylynylene derivatives and its copolymerization with methyl methacrylate (MMA). **Macromolecular Rapid Communication** . Brasil, v. 21 , p. 832-836, 2000
29. Singh, S. et al. Solid-state polymeric dye lasers. **Journal of Luminescence**. Índia, v.101, p. 285-291, 2003.
30. Nuruzatulif, A.M. Nizam, A.A. Nasha Ain N. M. Synthesis and characterization of polystyrene nanoparticles with covalently attached fluorescent dye. **Materials Today: Proceedings**. Malásia, v.3S , p.S112-S119, 2016.
31. Ye, Q. Yan, F. Kong, D. Wang, J. Zhou, X. Chen, L. Synthesis and Applications of Fluorescent Polymers as Fluorescent Probes. **Current Organic Chemistry**. China, v. 20, p. 266 – 288, 2007
32. Kim, H. N. Guo, Z. Zhu, W. Yoon, J. Tiah, H. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. **Chemical Society Review**. República da Coréia e China, v. 40, p. 79–93, 2011
33. Breul, A. M. HaHer, M. D. Schubert, U. S. Fluorescent monomers as building blocks for dye labeled polymers: synthesis and application in energy conversion, biolabeling and sensors. **Chemical Society Review**. Alemanha, v. 42, p. 5366-5407, 2013
34. Bentolila, A. et al. Fluorescent Cyanoacrylate Monomers and Polymers for Fingerprint Development. **Macromolecules**. Israel, v. 46, p. 4822–4828, 2013

35. Braunecker, W. A. Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**. Estados Unidos da América, v. 32, p. 93–146, 2007
36. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. **Macromolecules**. Estados Unidos da América, v. 45, p.4015–4039, 2012
37. Król, P. Chimiolarz, P. Recent advances in ATRP methods in relation to the synthesis of copolymer coating materials. **Progress in Organic Coatings**. Polônia, v. 77, p. 913–948, 2014
38. Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. **Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments**; 4^a ed.; Springer; 2005.
39. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide)_n Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. **Macromolecules**, Japão, v. 28, p. 1721-1723, 1995
40. Hadasha, W. Klumperman, B. Atom transfer radical polymerization as a powerful tool in the synthesis of molecular brushes. **Polymer International**. África do Sul, v. 63, p. 824–834, 2014
41. Gao, H. Ohno, S. Matyjaszewski, K. Low Polydispersity Star Polymers via Cross-Linking Macromonomers by ATRP. **Journal of the American Chemical Society**. Estados Unidos da América, v. 128, p. 15111–15113
42. Coessens, V. Pintauer, T. Matyjaszewski, K. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. **Progress in Polymer Science**. Estados Unidos da América, v. 26, p. 337-377, 2001
43. Li, S. Xiao, M. Zheng, A. Xiao, H. Synthesis and characterization of a novel water-soluble cationic diblock copolymer with star conformation by ATRP. **Materials Science and Engineering C**. Canadá e China, v. 43, p. 350–358, 2014
44. Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization. **Chemical Review**. Estados Unidos da América, v.101, p.2921–2990, 2001.
45. Ohno K, Goto A, Fukuda T, Xia J, Matyjaszewski K. Kinetic study on the activation process in an atom transfer radical polymerization. **Macromolecules**, Japão, v.31, p.2699-2702, 1998
46. Gillies MB, Matyjaszewski K, Norrby P-O, Pintauer T, Poli R, Richard P. A DFT study of R–X bond dissociation enthalpies of relevance to the initiation process of atom transfer radical polymerization. **Macromolecules**, Dinamarca, v.36, p.8551-8559, 2003
47. Tang W, Matyjaszewski K. Effects of ligands on the activation rate constants in ATRP. **Macromolecules**, Estados Unidos da América, v.39, p.4953-4959, 2006

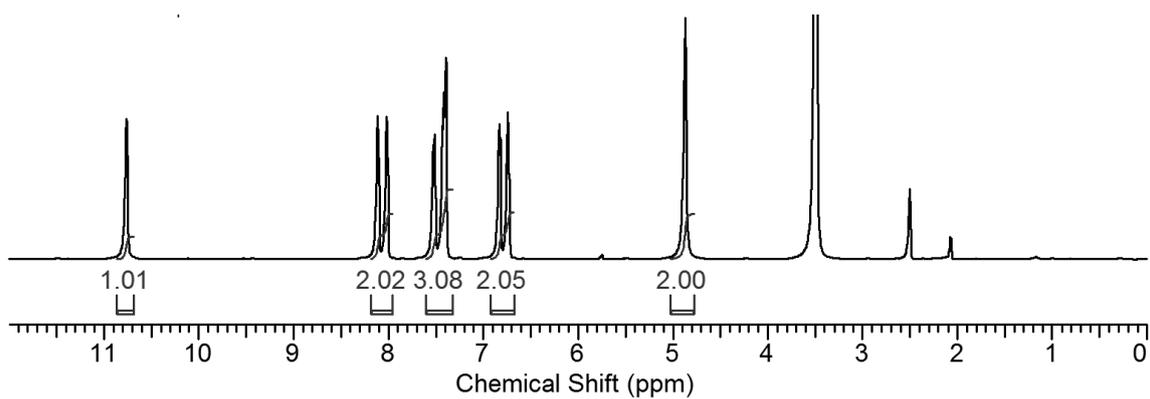
48. Tang W, Matyjaszewski K. Determination of activation rate constants in ATRP. **Polym Prep (Am Chem Soc, Div Polym Chem)**, v. 46, p. 211-212, 2005
49. Gaiagalas, A.K. Quantitating Fluorescence Intensity From Fluorophore: Assignment of MESF Values. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. Estados Unidos da América, v.110, p. 101-114, 2005
50. Atkins, P.; Friedman, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 5^a.ed. Nova York: Oxford, 2011. 537 p.
51. Frackowiak, D. The Jablonski diagram. **Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology** . Polônia, v.2, p. 399 - 408 ,1988.
52. Martinelli,C., Atvars, T.D.Z., **Espectroscopia Eletrônica de Emissão**, *Chemkeys - Liberdade para Aprender*, Creative Commons (BY-NC-AS).
53. Rouessac,F., Rouessac, A., **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques**, John Wiley & Sons, 2nd ed., 2007.
54. Valeur, B. **Molecular Fluorescence** . 3^a ed. WILEY-VCH, 2006.
55. Padalkar, V. Ramasami, P. Sekar, N. TD-DFT Study of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) of 2-(1,3-benzothiazol-2-yl)-5-(N,N-diethylamino)phenol with benzoxazole and benzimidazole analogues. **Procedia Computer Science** . Índia, v. 18, p. 797 – 805, 2013
56. Chen, K. Tsai, H. Lin, W. Chu, H. Weng, Y. Chan, C. ESIPT fluorescent dyes with adjustable optical properties: Substituent and conjugation effects . **Journal of Luminescence**. Taiwan, v. 154, p. 168–177, 2014
57. Wilbraham, L. Savarese, M. Rega, N. Adamo, C. Ciofini, I. Describing Excited State Intramolecular Proton Transfer in Dual Emissive Systems: A Density Functional Theory Based Analysis. **The Journal of Physical Chemistry**. França, v. 119, p. 2459 – 2466, 2015
58. Dhaka, G. Kaur, N. Singh, J. Exploiting the INHIBIT-ESIPT Mechanism for the Design of Fluorescent Chemosensor with a Large Blue-Shift in Emission. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Índia, v. 335, p. 174 – 181, 2017
59. Lv, H. Yuan, D. Liu, W. Chen, Y. Au, C. Yin, S. A highly selective ESIPT-based fluorescent probe for cysteine sensing and its bioimaging application in living cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**. China, v. 233, p. 173 – 179, 2016
60. Yang, D. Zheng, R. Wang, Y. Lv, J. Theoretical investigation on ESIPT mechanism of a new fluorescent sensor in different solvents. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. China, v. 159, p. 30 – 34, 2016

61. Roohi, H. Mohtamedifar, N. Hejazi, F. Intramolecular photoinduced proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole family: A TD-DFT quantum chemical study. **Chemical Physics**. Irã, v. 444, p. 66 – 76, 2014
- 62 Scully, A.D. Bigger, S.W. Ghiggino, K. P. Temperature dependence of fluorescence from polymer-bound 2-(2'-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole photostabilizers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Austrália, v. 55, p. 387 – 393, 1991
63. Würth, C. Grabolle, M. Pauli, J. Spieles, M. Resch-Genger, U. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. **Nature Protocols**. Alemanha, v. 8, p. 1535 – 1550, 2013
64. Zhao, H. Chang, J. Du, L. Effect of hydrogen bonding on the spectroscopic properties of molecular complexes with aromatic rings as acceptors. **Computational and Theoretical Chemistry**. China, v. 1084, p. 126 – 132, 2016

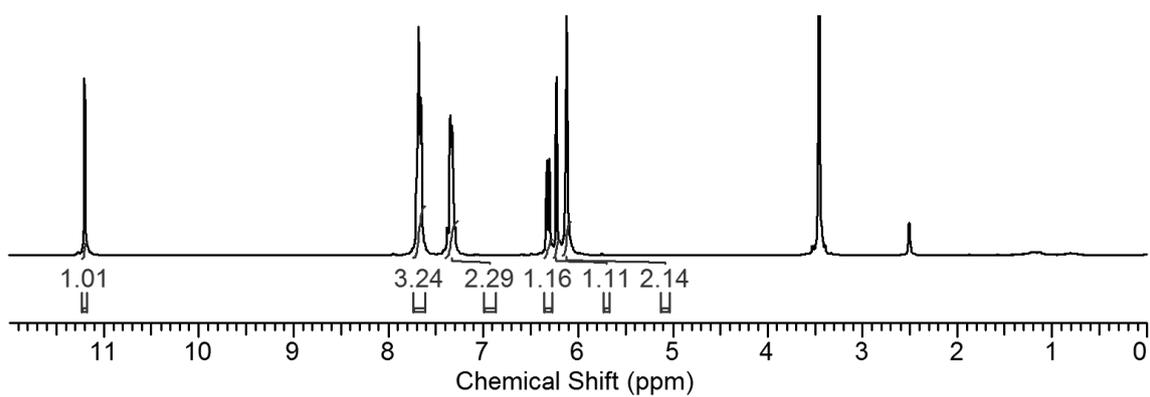
ANEXOS



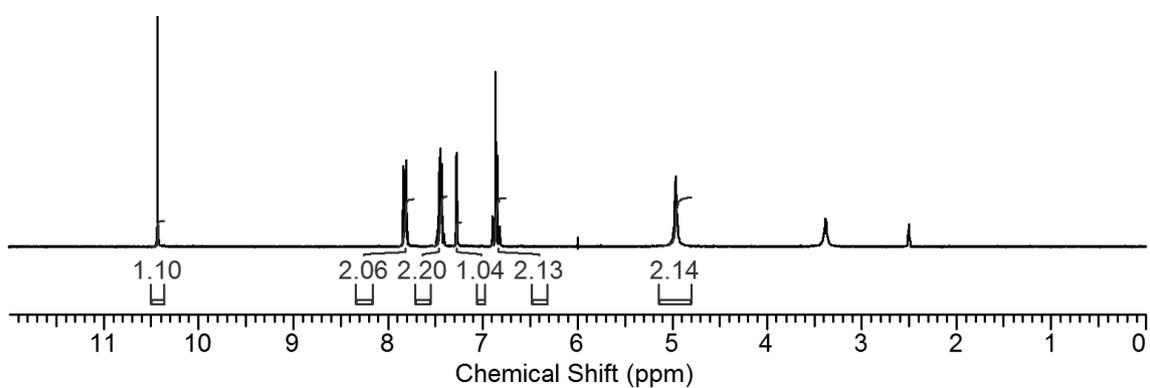
ANEXO 1: RMN-¹H do composto (38) em DMSO-d₆



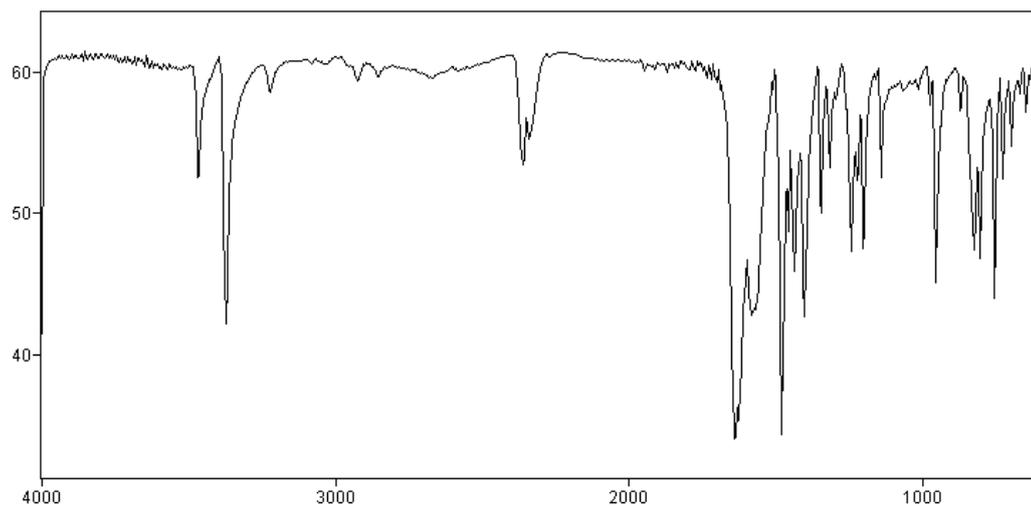
ANEXO 2: RMN-¹H do composto (39) em DMSO-d₆



ANEXO 3: RMN-¹H do composto (43) em DMSO-d₆

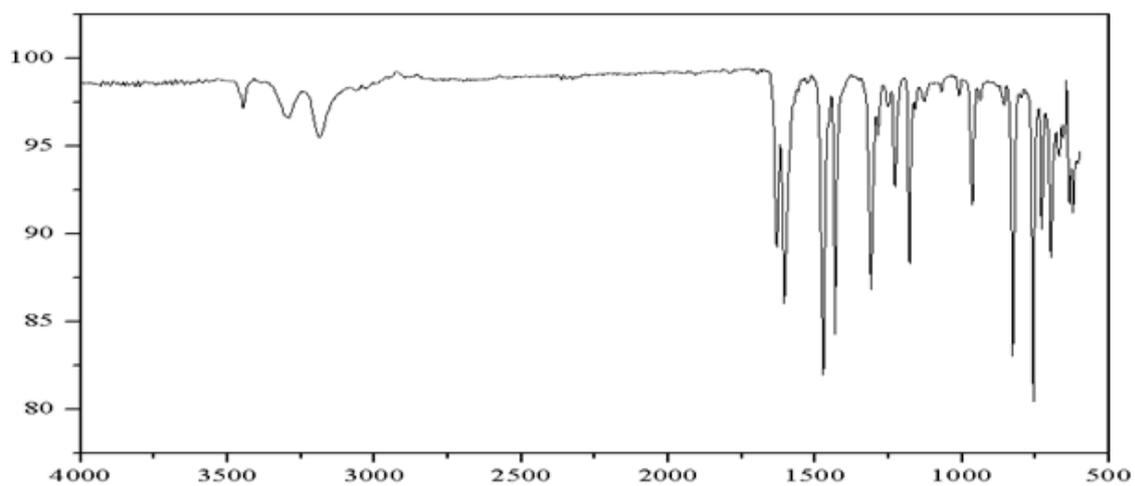


ANEXO 4: RMN-¹H do composto (44) em DMSO-d₆

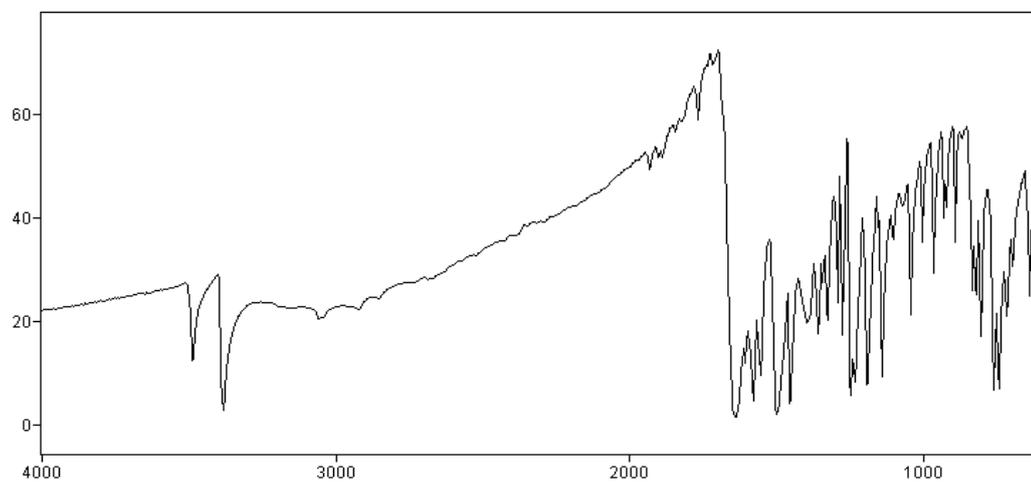


Transmittance / Wavenumber (cm-1)

ANEXO 5: Espectro de FTIR do composto (38) em KBr

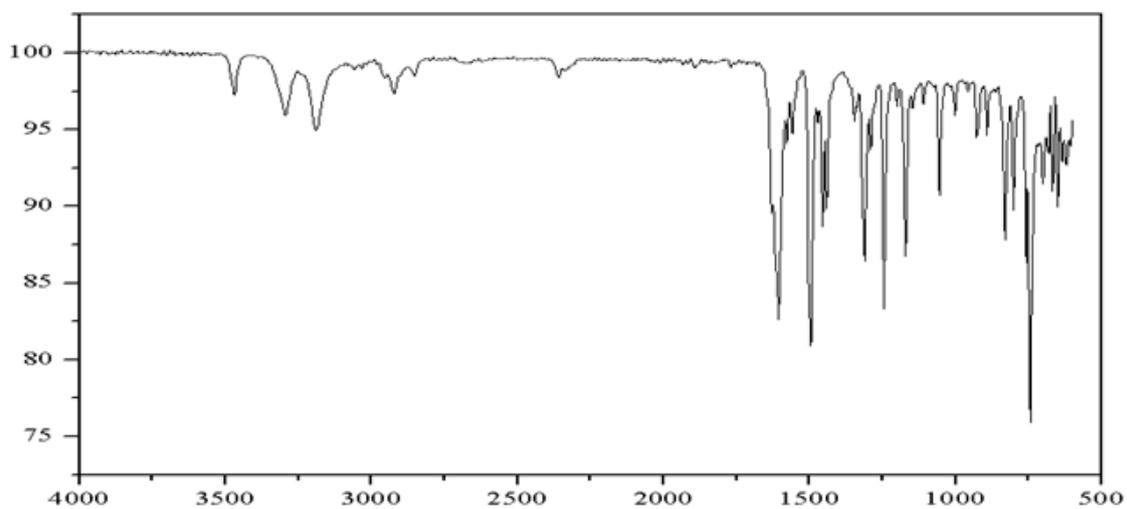


ANEXO 6: Espectro de FTIR do composto (39) em KBr

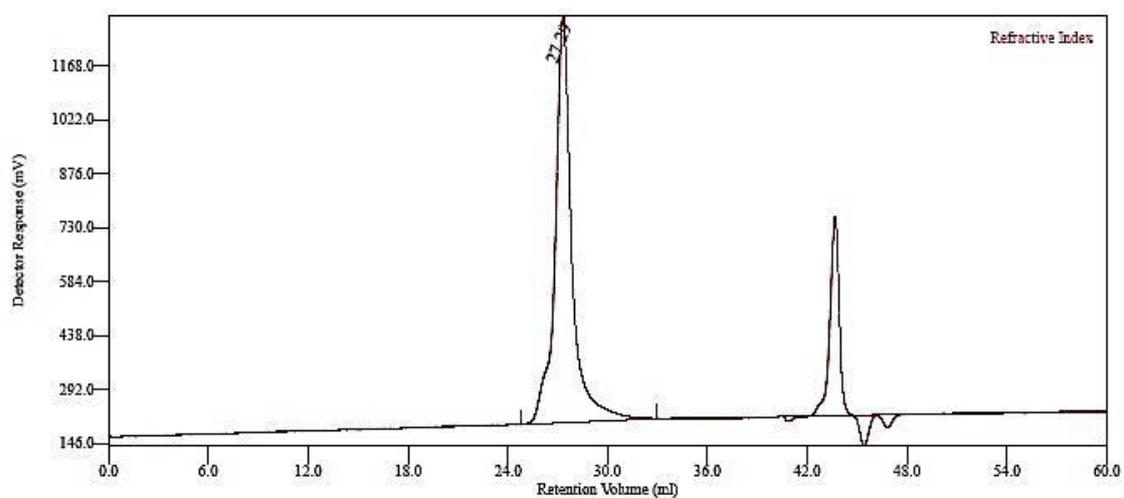


Transmittance / Wavenumber (cm-1)

ANEXO 7: Espectro de FTIR do composto (43) em KBr



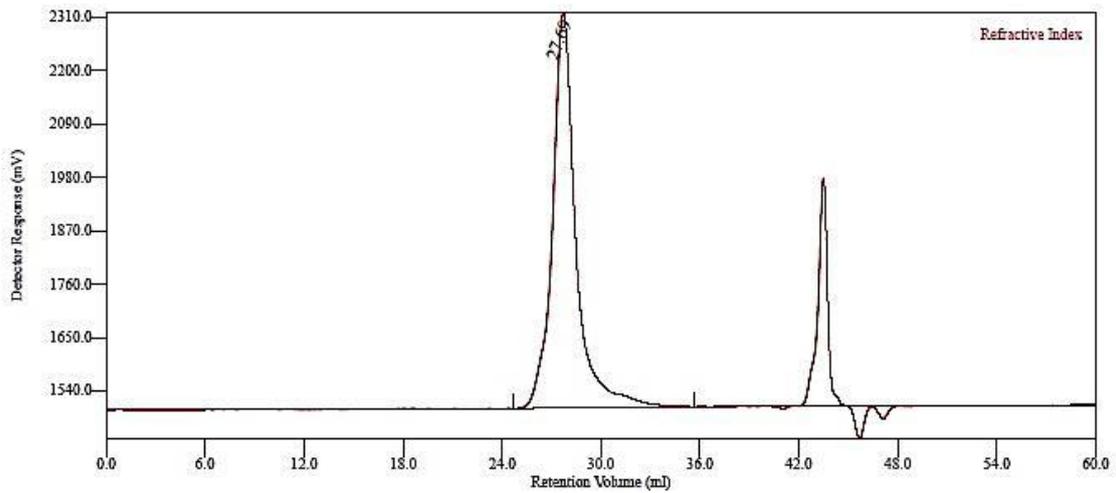
ANEXO 8: Espectro de FTIR do composto (44) em KBr



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	27.293
Mn - (Daltons)	86,519
Mw - (Daltons)	104,732
Mz - (Daltons)	119,995
Mp - (Daltons)	104,324
Mw / Mn	1.211
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	40,868
Mw 10.0% High	189,561
RI Area - (mVml)	1297.89
UV Area - (mVml)	0.00

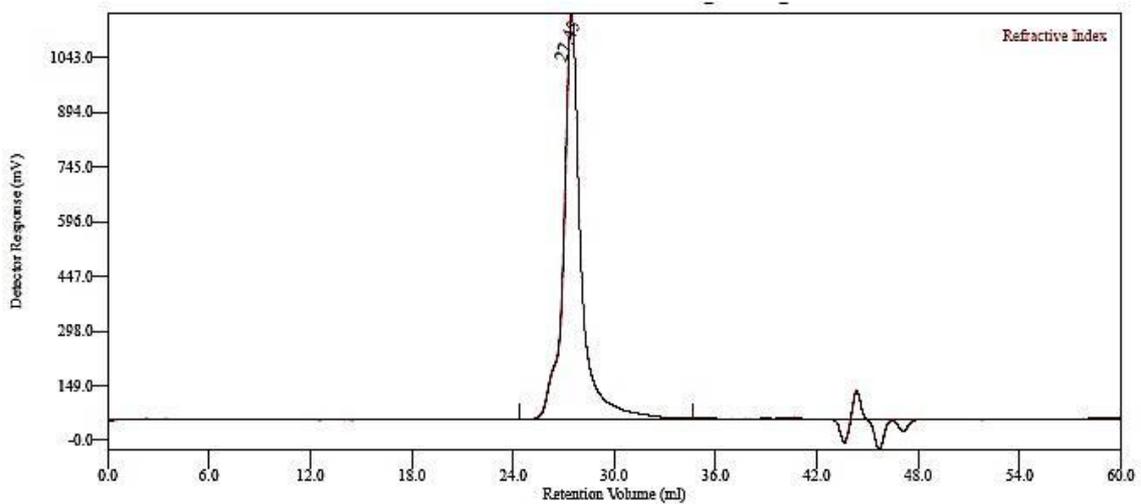
ANEXO 9: Resultado de GPC do PS-31



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	27.690
Mn - (Daltons)	62.472
Mw - (Daltons)	85.007
Mz - (Daltons)	102.461
Mp - (Daltons)	84.870
Mw / Mn	1.361
Percent Above Mw:	0.000
Percent Below Mw:	0.000
Mw 10.0% Low	25.767
Mw 10.0% High	165.779
RI Area - (mVml)	1339.66
UV Area - (mVml)	0.00

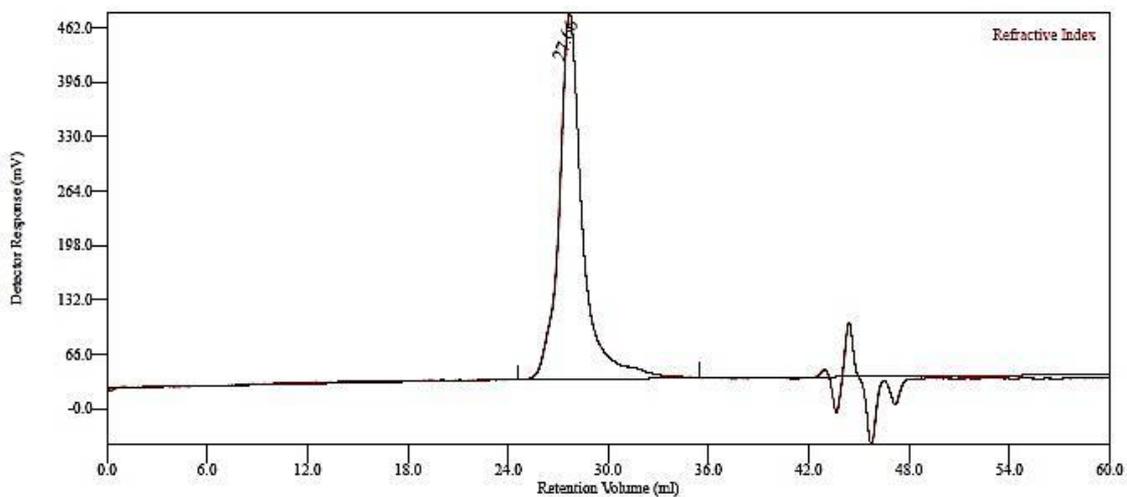
ANEXO 10: Resultado de GPC do PS-32



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	27.453
Mn - (Daltons)	71.395
Mw - (Daltons)	94.678
Mz - (Daltons)	109.840
Mp - (Daltons)	95.845
Mw / Mn	1.326
Percent Above Mw:	0.000
Percent Below Mw:	0.000
Mw 10.0% Low	30.887
Mw 10.0% High	173.121
RI Area - (mVml)	1340.28
UV Area - (mVml)	0.00

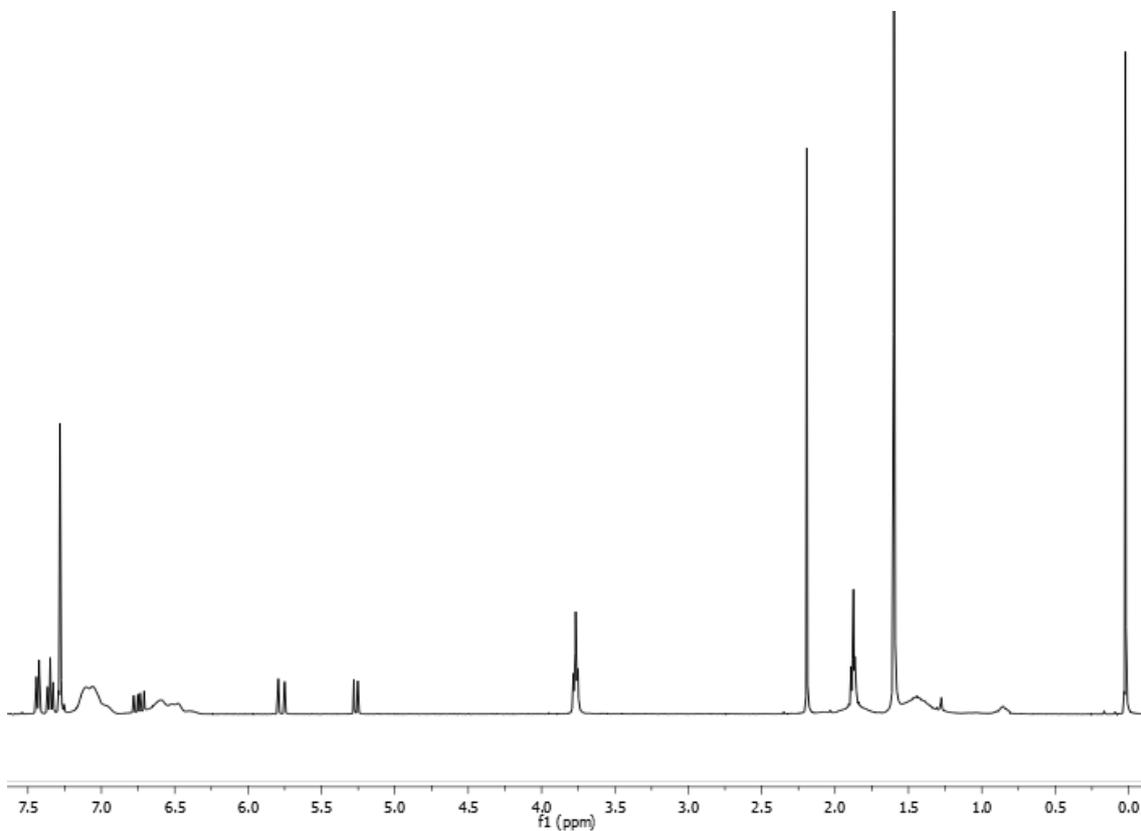
ANEXO 11: Resultado de GPC do PS-33



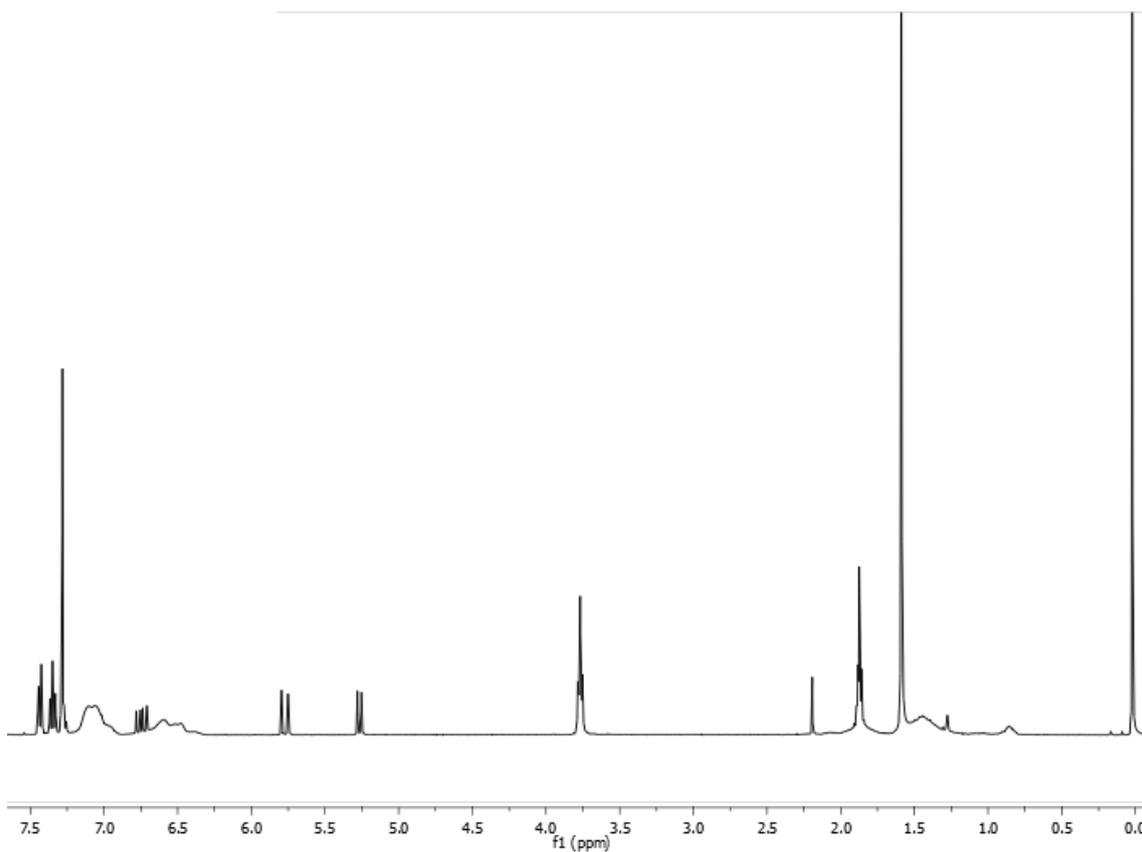
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	27.660
Mn - (Daltons)	60.699
Mw - (Daltons)	84.541
Mz - (Daltons)	101.738
Mp - (Daltons)	86.220
Mw / Mn	1.393
Percent Above Mw:	0.000
Percent Below Mw:	0.000
Mw 10.0% Low	24.414
Mw 10.0% High	163.368
RI Area - (mVml)	720.28
UV Area - (mVml)	0.00

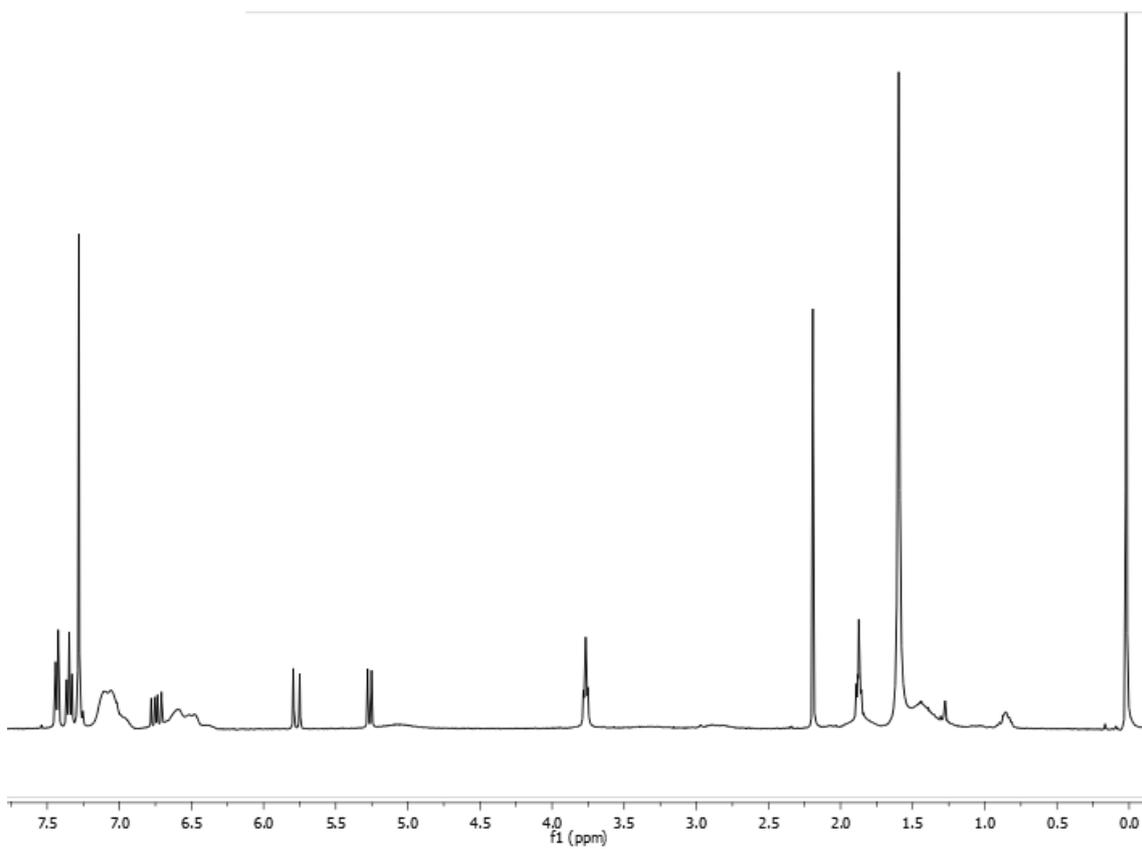
ANEXO 12: Resultado de GPC do PS-34



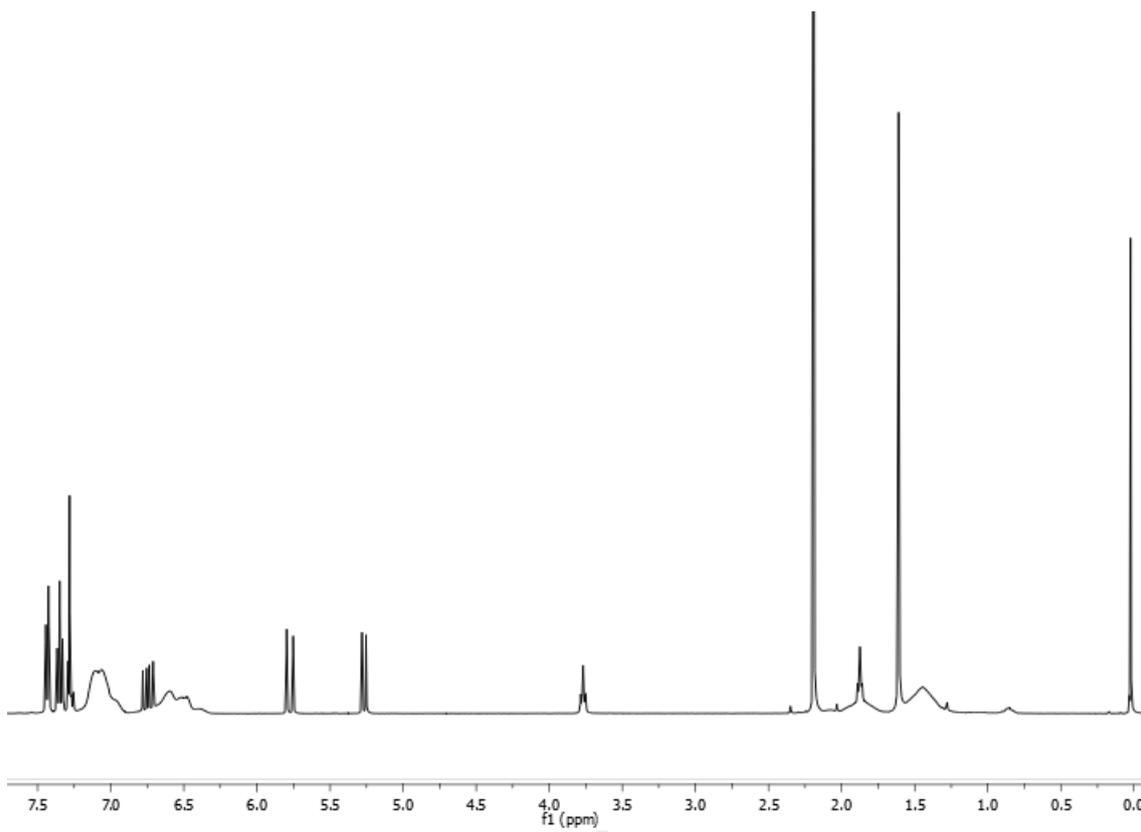
ANEXO 13: RMN-¹H do PS-31 em Acetona-d₆



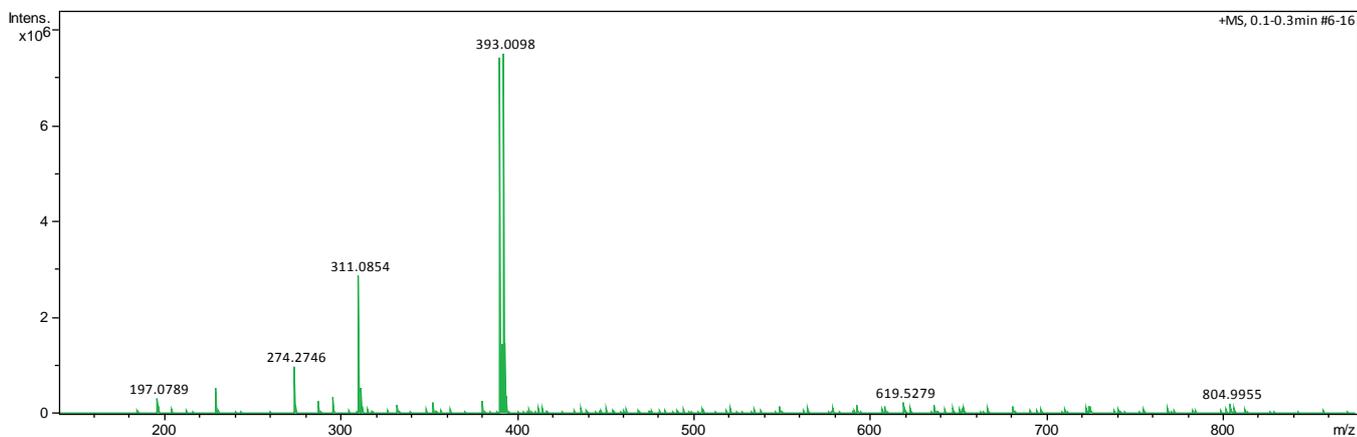
ANEXO 14: RMN-¹H do PS-32 em Acetona-d₆



ANEXO 15: RMN-¹H do PS-33 em Acetona-d₆

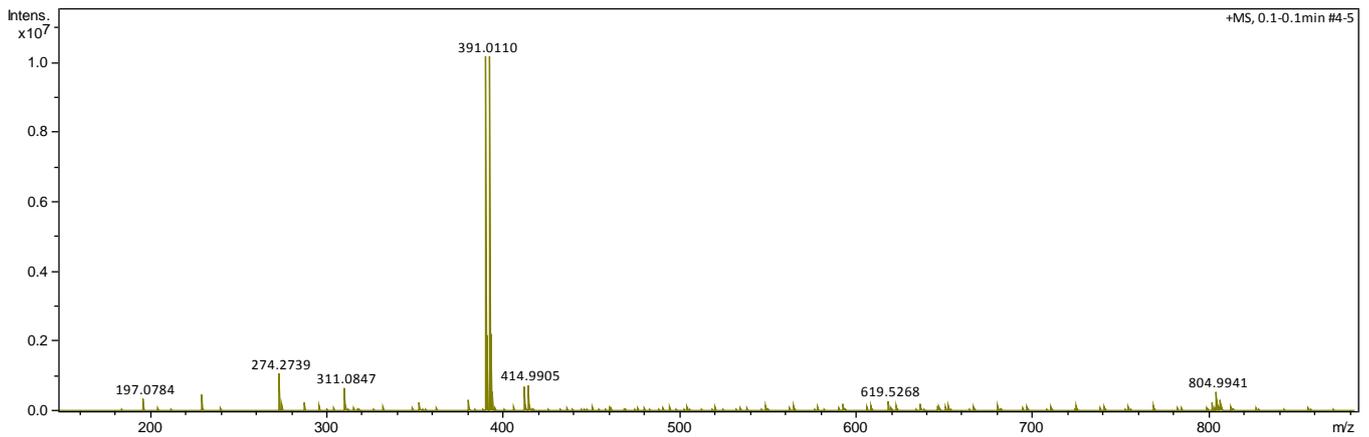


ANEXO 16: RMN-¹H do PS-34 em Acetona-d₆



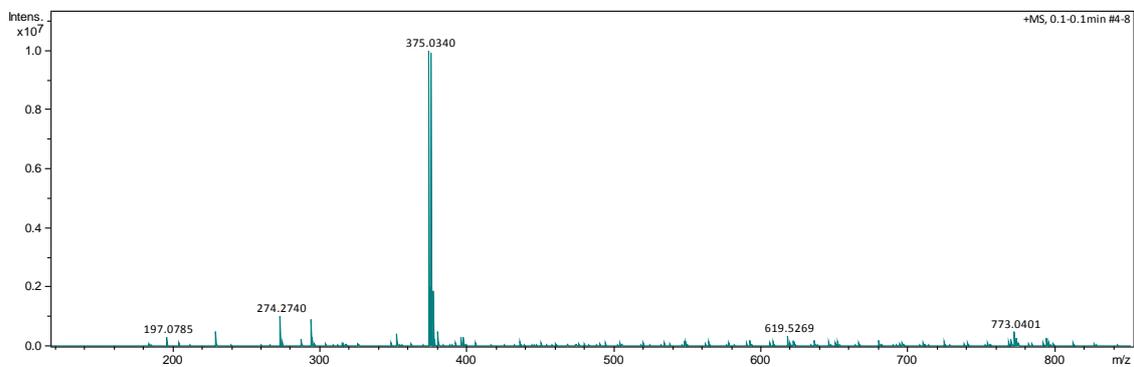
Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
391,0118	C ₁₇ H ₁₆ BrN ₂ O ₂ S	391,0110	-1.8	15.1	10.5	even	ok

ANEXO 17: Espectrometria de massas de alta resolução do composto (31)



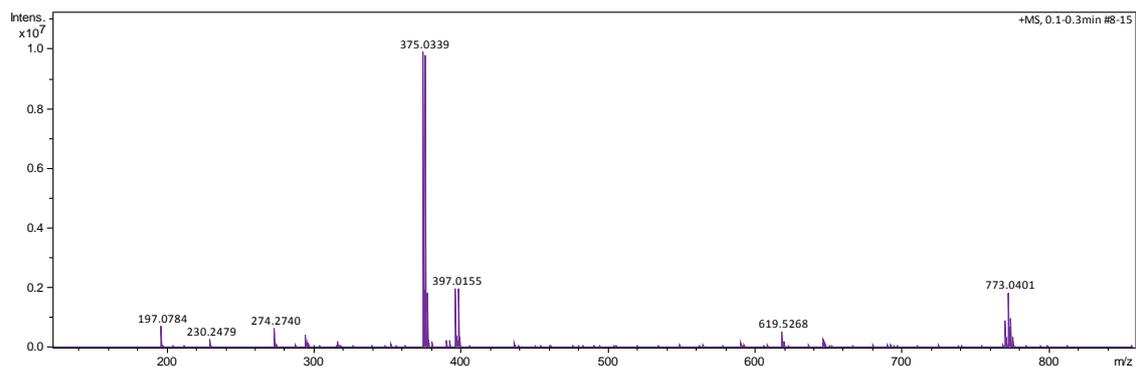
Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
391,0110	C17H16BrN2O2S	391,0110	-0.0	22.4	10.5	even	ok

ANEXO 18: Espectrometria de massas de alta resolução do composto (32)



Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
375,0340	C17H16BrN2O3	375,0339	-0.2	2.4	10.5	even	ok

ANEXO 19: Espectrometria de massas de alta resolução do composto (33)



Meas. m/z	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
375,0339	C17H16BrN2O3	375,0339	-0.1	4.4	10.5	even	ok

ANEXO 20: Espectrometria de massas de alta resolução do composto (34)