

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

Tese de Doutorado

*Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes
como meio ativo para dispositivos ópticos.*

Leandra Franciscato Campo

Porto Alegre, 17 de dezembro de 2003.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Doutor em Química.

O presente trabalho foi realizado entre outubro de 1999 e outubro de 2003, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do professor Doutor Valter Stefani, inteiramente pelo autor.

No período de 15/04/2002 à 31/03/2003 o trabalho foi realizado em Madri (Espanha) em colaboração com o *Instituto de Química Física Rocasolano*, *Instituto de Química Orgánica General* e o *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros*, todos pertencentes ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) sob orientação da Doutora Inmaculada García-Moreno Gonzalo.

Leandra Franciscato Campo

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Comissão Examinadora, no curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Valter Stefani

C0-Orientadora: Dra. Inmaculada García-Moreno

Banca Examinadora: Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher

Profa. Dra. Dione Silva Corrêa

Prof. Dr. Silvio Luiz Souza Cunha

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi

Aos meus pais Vilma e Nerone

Tantas vezes pensamos ter chegado, tantas vezes é preciso ir além.

Fernando Pessoa

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a síntese e caracterização de novos derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos. Estas moléculas apresentam um bom rendimento quântico de fluorescência, um grande deslocamento de Stokes (> 150 nm) e elevadas estabilidades térmica e fotofísica devido a um mecanismo de transferência protônica intramolecular que ocorre no estado excitado (TPIEE). Estes derivados contêm grupos funcionais suscetíveis a sofrer reações de polimerização com monômeros acrílicos e grupos trietoxissilanos capazes de ligarem-se covalentemente a polímeros inorgânicos como sílicas e zeolitas, com interesse na geração de materiais fotossensíveis. Estes fluoróforos apresentam bandas de absorção na região entre 300 - 360 nm do espectro, justamente onde se localizam os comprimentos de onda de emissão de alguns lasers de bombeamento, como por exemplo o laser de N_2 (337 nm) e o terceiro harmônico do laser de Nd:Yag (355 nm). Além disso, sob excitação com luz ultravioleta, estes compostos emitem fluorescência entre 500 - 580 nm, região espectral de alto interesse tecnológico para aplicações em telecomunicações e medicina.

A copolimerização dos novos corantes com metilmetacrilatos e a heterogeneização com sílica e zeolitas resultou em polímeros altamente fluorescentes com excelentes propriedades térmicas e ópticas.

Além dos corantes benzazólicos foram utilizados outros corantes comercialmente disponíveis com emissão laser do azul até o vermelho. Foram eles: o Estilbeno 420, DPS (4,4'-difenilestilbeno), PBBO 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol-1,3, as cumarinas C500, C503, C540A, C343, C440, C460, C480 e uma nova cumarina funcionalizada com um grupo acrilato C434+HEMA, os pirrometenos PM597 e PM650 e a rodamina Rh640. Com estes corantes foram sintetizados polímeros e copolímeros de metacrilato de metila e metacrilato de 2-hidroximetila e suas propriedades fotofísicas e laser foram avaliadas.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of new fluorescent 2-(2'-hydroxyphenyl) benzazoles derivatives were presented in this work. The dyes present a good quantum yield of fluorescence, a large Stokes shift (> 150 nm) and high thermal and photophysical stabilities due and intramolecular proton transfer mechanism in the excited state (ESIPT). These dyes present absorption between 300 - 360 nm and emission of fluorescence in the 500 - 580 nm region. The dyes absorption region is very important since in this region are localized the pumped laser emission wavelengths, as the N_2 laser (337 nm) and the third harmonic of the Nd:Yag laser (355 nm).

The derivatives can be polymerized with acrylic monomers and triethoxysilanes -which are able to make covalent bonds with silica and zeolites- to produce photosensible materials. The dyes copolymerization with acrylic monomers (MMA and HEMA), as well as, the heterogeneization with silica and Zeolites produced high fluorescent materials with excellent thermal and optical properties.

Commercial laser dyes with laser emission in blue-red region were also used to produce polymers and copolymers of MMA and HEMA. The dyes were stilbene 420, DPS (4,4'-diphenylstilbene), PBBO 2-(4-biphenyl)-6-phenylbenzoxazole-1,3, coumarines C500, C503, C540A, C343, C440, C460, C480 and a new one functionalized by an acrylate group C434+HEMA, pyrometenes PM597 and PM650 and rhodamine Rh640. The photophysical and laser properties of the polymers and copolymers could be studied.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

1. Artigos completos publicados em periódicos

Rodembusch, F.S., da Silveira, N.P., Samios, D., **Campo, L.F.**, Stefani, V. "Static Light Scattering, Ultraviolet-Visible and Fluorescence Spectroscopy from Fluorescent Methyl Methacrylate/Benzazole Dye Copolymers Displaying an Intramolecular Proton-Transfer Mechanism in the Electronically Excited State." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 2003, 41(4), 341.

Rodembusch, F.S., Silveira, N.P., Samios, D., **Campo, L.F.**, Stefani, V. "Static Light Scattering Characterization of Fluorescent ES IPT Copolymers of PMMA-Benzazole Dyes." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2002, 374, 367.

Holler, M.G., **Campo, L.F.**, Brandelli, A., Stefani, V. "Synthesis and Characterisation of 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzazole Isothiocyanates as New Fluorescent Probes for Proteins." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002, 149(1-3), 217.

Campo, L.F., Stefani, V., Corrêa, D.S. "UV-vis and Fluorescence Spectroscopy Data and Thermogravimetric Analysis of PMMA Copolymers Containing Benzazolyvinylene Chromophores." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2002, 374, 373.

Campo, L.F., Stefani, V., Corrêa, D.S., Araújo, M.A. "New Fluorescent Monomers and Polymers Displayng an Intramolecular Proton Transfer Mechanism in the Electronically Excited State (ES IPT). Part I. Synthesis of Benzazolyvinylene Derivatives and its Copolymerization with PMMA." *Macromoleculuar Rapid Communications* 2000, 21(12), 832.

2. Capítulos de Livros Publicados

Horowitz, F., Alcantara Jr, P., Stefani, V., **Campo, L.F.** "Comparative Analysis of Organic-Chromophore Doped Sol-Gel Films by Poling Optical Polarimetry, Ellipsometry, AFM and Abelès-Hacskaylo Chracterization." In: Proceedings of SPIE Ed.San Diego: The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1999.

3. Trabalhos Completos Publicados em Anais de Evento

Corrêa, D.S., Koenig, V., **Campo, L.F.**, Stefani, V. "Estudo das Propriedades Térmicas de Polímeros Fluorescentes por Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado." In: IX International

Macromolecular Colloquium / 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001, Gramado. Associação Brasileira de Polímeros / Instituto de Química – UFRGS 2001. p427.

Rodembusch, F.S., Samios, D., Silveira, N.P., **Campo, L.F.**, Stefani, V. "Photon Correlation Spectroscopy Characterization from ESIPT Copolymers of PMMA - Benzazole Dyes." In: IX International Macromolecular Colloquium / 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001, Gramado. Associação Brasileira de Polímeros / Instituto de Química – UFRGS 2001. p481.

Campo, L.F., Leuven, A.F.R., Corbelini, V.A., Stefani, V. "Síntese de Heterociclos Benzazolcumarínicos com Potencial Aplicações Fotobiológicas." In: IX Jornadas de Jóvenes Investigadores de La A.U.G.M., 2001, Rosário, Arg. Resúmenes. Rosario: Universidad Nacional De Rosario, 2001.

Campo, L.F., Horowitz, F., Alcantara Jr, P., Pereira, M., Stefani, V. "Comparative Analysis of Organic-Chromophore Doped Sol-Gel Films by Poling Optical Polarimetry, Ellipsometry, AFM and Abelès-Hacskaylo Characterization." In: SPIE'S 44rd Anual Meeting. SPIE'S International Symposium on Optical Science, Engineering and Instrumentation, 1999, San Diego, EUA. San Diego: Bellingham: SPIE Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1999, 3799, 49.

4. Trabalhos Resumidos Publicados em Anais de Evento

Rodembusch, F.S., **Campo, L.F.**, Leusin, F.P., Bordignon, L.B., Stefani, V. "Efeito do Solvente na Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT) em 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzazolas." In: XXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos, 2003.

Rodembusch, F. S., Leusin, F. P., Bordignon, L. B., **Campo, L. F.**, Stefani, V., "Efeito do Solvente na Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT) em 2-[4'-amino-2'-hidroxifenil]benzazolas." In: XI Encontro de Química da Região Sul, 2003, Pelotas. Livro de Resumos, 2003.

Rodembusch, F.S., Stefani, V., Silveira, N.P., **Campo, L.F.**, Samios, D. "Static Light Scattering from ESIPT Copolymers of Poly(Methyl Methacrylate)-Benzazole Dyes." In: VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM), 2001, Recife. Proceeding of VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials. 2001.

Campo, L.F., Corrêa, D.S., Stefani, V. "UV-visible and Fluorescence Spectroscopy Data and Thermogravimetric Analysis of PMMA Copolymers Containing Benzazolylvinylene Chromophores." In: VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM), 2001,

Recife. Proceeding of VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials. 2001.

Campo, L.F., Leuven, A.F.R., Gressler, T., Stefani, V. "Síntese de 2-(5'-acrilóilamida-2'-hidroxifenil)benzazóis. Compostos Fluorescentes via ESIPT." In: 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2001, Poços de Caldas, MG. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2001.

Martins, R.M., **Campo, L.F.**, Corrêa, D.S., Samios, D., Stefani, V. "Estudo da Estabilidade Térmica de Benzazolas Puras e Copolimerizadas com Metacrilato de Metila." In: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2000, Poços de Caldas, MG. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2000.

Rodembusch, F.S., Samios, D., **Campo, L.F.**, Silveira, N.P., Stefani, V. "Espalhamento de Luz Estático em Polímeros Fluorescentes por Transferência Protônica Intramolecular no Estado Eletrônico Excitado." In: VIII Encontro de Química da Região Sul, 2000, Santa Cruz do Sul. VIII Encontro de Química da Região Sul, 2000.

Martineli, M., Gerbase, A.E., Silva, I., **Campo, L.F.**, Stefani, V. "Lanthanide Compounds of 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole: Synthesis and Characterization." In: X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2000, Florianópolis, SC. Abstracts, 2000. V.1. P.1-2

Horowitz, F., Alcantara Jr, P., Pereira, M., **Campo, L.F.**, Stefani, V. "Optical Properties of Organic-Chromophore Doped Sol-Gel Coatings: Poling-Induced Birefringence." In: XII International Symposium on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials, 2000, Florianópolis, SC. Abstracts, 2000.

Gressler, T., **Campo, L.F.**, Stefani, V. "Síntese de 2-[5'-(N-vinileno)-2'-hidroxifenil] benzazolas, Compostos Fluorescentes via Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado." In: VIII Encontro de Química da Região Sul, 2000, Santa Cruz do Sul, RS. Livro de Resumos. Santa Cruz do Sul: Editora da UNISC, 2000.

Campo, L.F., Leuven, A.F.R., Corbelini, V.A., Stefani, V. "Síntese de Cumarinas Substituídas como Precursoras na Obtenção de Benzazolcumarinas Lineares e Angulares." In: VIII Encontro de Química da Região Sul, 2000, Santa Cruz do Sul, RS. Livro de Resumos. Santa Cruz do Sul: Editora da UNISC, 2000.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AIBN	2,2'-azo-bis(isobutironitrila)
APF	ácido polifosfórico
CCD	cromatografia em camada delgada
CDCl_3	clorofórmio deuterado
CHCl_3	clorofórmio
COT	ciclo-octatrieno
^{13}C -RMN	ressonância magnética nuclear de carbono
DCM	diclorometano
DEDMS	<i>diethoxydimethoxysilane</i>
DEMVS	<i>diethoxydimethoxyvinylsilane</i>
DMSO- d_6	dimetilsulfóxido deuterado
DSC	calorimetria exploratória diferencial
EGDMA	etilenoglicol dimetacrilato
EtOH	etanol
E_0	enol no estado fundamental
$*E_1$	enol no estado excitado
HEMA	metacrilato de 2-hidroximetila
GLYMO	<i>3-glycidoxypropyltrimethoxysilane</i>
HPBs	2-(2' -hidroxifenil)benzazóis
^1H -RMN	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
Hz	Hertz
IV	infravermelho
KBr	brometo de potássio
K_0	ceto no estado fundamental
$*K_1$	forma ceto no estado excitado
Laser	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LHI	ligação de hidrogênio intramolecular
MeCN	acetonitrila
MMA	metacrilato de metila
\bar{M}_n	massa molar numérica média

MTEOS	<i>methyltriethoxysilane</i>
MTMOS	<i>methyltrimethoxysilane</i>
Mw/Mn	polidispersão
nm	nanômetro
ORMOSIL	<i>Organically Modified Silicates</i>
ORMOCER	<i>Organically Modified Silicates</i>
PETA	pentaeritritol triacrilato
PETRA	pentaeritritol tetra-acrilato
p.f.	ponto de fusão
TEGDA	tetraetilenoglicol diacrilato
T _{di}	temperatura inicial de decomposição
T _{df}	temperatura final de decomposição
T _g	temperatura de transição vítrea
TGA	termogravimetria
TMPTMA	trimetilolpropano trimetacrilato
TMSPMA	<i>3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate</i>
TPIEE	transferência protônica intramolecular no estado excitado
UV	ultravioleta
v/v	volume/volume
VTEOS	<i>vinyltriethoxysilane</i>
λ	comprimento de onda
ϵ	coeficiente de extinção molar
*	estado eletrônico excitado
δ	deslocamento químico

INDÍCE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação: da idéia inicial aos resultados alcançados	3
1.2 Objetivos	4
2. PARTE TEÓRICA	5
2.1. Fundamentos sobre Laser	5
2.2. Laser de corante	6
2.3. Materiais para laser de corante: Da solução líquida a matrizes sólidas ..	11
2.3.1. Solução líquida.....	11
2.3.2. Matrizes sólidas.....	11
2.3.2.1. Polímeros orgânicos	13
2.3.2.2. Polímeros inorgânicos	14
2.3.2.3. Materiais híbridos orgânico-inorgânico	15
2.4. Resultados e Discussões	18
2.5. Corantes de transferência de próton: Benzazóis	19
2.5.1. Síntese de Heterociclos derivados do sistema Benzazol	24
2.5.1.1. Síntese de 2-[5'-(<i>N</i> -vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis	26
2.5.1.2. Síntese de 2-[5'-(<i>N</i> -acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis	28
2.5.1.3. Síntese de 2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis ...	28
2.5.1.4. Síntese de 2-[5'- <i>N</i> -(<i>terc</i> -butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzazóis	29
2.5.1.5. Síntese de 2-[5'- <i>N</i> -(3-trietoxissilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzazóis	30
2.5.1.6. Caracterização por espectroscopia no IV e ¹ H-RMN	30
2.5.1.7. Conclusões	31
2.5.2. Comportamento fotofísico de corantes benzazóis.....	33
2.5.2.1. Espectros de absorção e de fluorescência em meio neutro	33
2.5.2.1.1. Comportamento fotofísico dos HPBs	
2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis.....	49
2.5.2.2. Espectros de absorção e de fluorescência em meio básico	51
2.5.2.3. Rendimento quântico de fluorescência	52
2.5.2.4. Conclusões	54
2.5.3. Síntese de polímeros acrílicos contendo derivados do sistema benzazol...	
.....	56
2.5.3.1. Propriedades dos copolímeros MMA/HPBs <u>15-17</u>	59
2.5.3.2. Propriedades dos copolímeros MMA/HPBs <u>19-21</u>	62
2.5.3.3. Propriedades dos copolímeros MMA/HPBs <u>23-25</u>	63
2.5.3.4. Caracterização fotofísica dos copolímeros MMA/HPBs.....	64
2.5.3.5. Percentual de incorporação do corante nas cadeias de PMMA.....	67

2.5.3.6. Conclusões	69
2.5.4. Propriedades laser de corantes benzazólicos	71
2.5.4.1. Caracterização laser dos HPBs <u>15-25</u> em solução.....	73
2.5.4.2. Conclusões	75
2.5.5. Corantes benzazólicos dispersos e covalentemente ligados em sílica e zeolitas nanoestruturadas	77
2.5.5.1. Metodologia para a dispersão e heterogeneização dos corantes benzazólicos sobre os suportes inorgânicos	79
2.5.5.2. caracterização dos suportes inorgânicos por UV-vis e fluorescência ..	81
2.5.5.3. Conclusões	85
2.6. Cumarinas	87
2.6.1. Propriedades fotofísicas e laser de cumarinas em solução líquida	87
2.6.1.1. Cumarina 480	89
2.6.1.2. Cumarina 343	91
2.6.1.3. Fotodegradação ultravioleta das cumarinas C480 e C343	95
2.6.1.3.1. Fotodegradação da C343 em metanol e metanol/NaOH	97
2.6.1.3.2. Fotodegradação da C480 em etanol.....	98
2.6.1.4. Síntese da cumarina funcionalizada com um grupo acrilato.....	101
2.6.1.4.1. Caracterização fotofísica e laser da cumarina 343+HEMA.....	102
2.6.2. Caracterização fotofísica e laser de cumarinas em matrizes orgânicas	104
2.6.2.1. Cumarina 500 em polímeros acrílicos.....	105
2.6.2.2. Cumarina 503 em polímeros acrílicos.....	108
2.6.2.3. Cumarina 540A em polímeros acrílicos	111
2.6.2.4. Conclusões	114
2.7. Pirrometenos - PM-BF₂.....	115
2.7.1. Propriedades fotofísicas e laser de pirrometenos em solução líquida...	115
2.7.1.1. Pirrometeno 597	117
2.7.1.2. Pirrometeno 650	120
2.7.2. Propriedades fotofísicas e laser de pirrometenos em matrizes sólidas.	125
2.7.2.1. Pirrometeno 597 em polímeros acrílicos.....	127
2.7.2.2. Conclusões	129
2.8. Xantonas	131
2.8.1. Caracterização laser da Rodamina 640 em matrizes orgânicas	132
2.8.2. Conclusões.....	138
2.9. Outros corantes com emissão abaixo de 450 nm.....	139
2.9.1. Caracterização laser do estilbeno 420 em matrizes orgânicas	140
2.9.2. Caracterização laser do DPS em matrizes orgânicas	141
2.9.3. Caracterização laser do PBBO em matrizes orgânicas.....	142
2.9.4. Conclusões.....	144
3. PARTE EXPERIMENTAL	145
3.1. Equipamentos.....	145
3.2. Reagentes e solventes	146

3.3. Corantes comerciais	146
3.4. Corantes sintetizados	147
3.4.1. Síntese dos corantes benzazólicos	147
3.4.1.1. Procedimento geral para a síntese dos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis (8-10)	147
3.4.1.1.1. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (8).....	147
3.4.1.1.2. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (9).....	147
3.4.1.1.3. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (10)	148
3.4.1.2. Procedimento geral para a síntese dos 2-[(5'- <i>N</i> -vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis (15-17)	148
3.4.1.2.1. 2-[5'-(<i>N</i> -metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15a)	149
3.4.1.2.2. 2-[5'-(<i>N</i> -metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15b)	149
3.4.1.2.3. 2-[5'-(<i>N</i> -metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15c).....	150
3.4.1.2.4. 2-[5'-(<i>N</i> -metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15d)	151
3.4.1.2.5. 2-[5'-(<i>N</i> -metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (16a)	151
3.4.1.2.6. 2-[5'-(<i>N</i> -metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (16b)	152
3.4.1.2.7. 2-[5'-(<i>N</i> -metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (16c)	153
3.4.1.2.8. 2-[5'-(<i>N</i> -metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (17a)	153
3.4.1.2.9. 2-[5'-(<i>N</i> -metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (17b)	154
3.4.1.3. Procedimento geral para a síntese dos 2-[5'-(<i>N</i> -acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis (19-21)	155
3.4.1.3.1. 2-[5'-(<i>N</i> -acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (19)	155
3.4.1.3.2. 2-[5'-(<i>N</i> -acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (20)	156
3.4.1.3.3. 2-[5'-(<i>N</i> -acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (21)	156
3.4.1.4. Procedimento geral para a síntese dos 2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis (23-25)	157
3.4.1.4.1. 2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (23).....	157
3.4.1.4.2. 2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (24).....	158
3.4.1.4.3. 2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (25) ...	158
3.4.1.5. Procedimento geral para a síntese dos 2-[5'- <i>N</i> -(<i>terc</i> -butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzazóis (27-29)	159
3.4.1.5.1. 2-[5'- <i>N</i> -(<i>terc</i> -butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (27)	159
3.4.1.5.2. 2-[5'- <i>N</i> -(<i>terc</i> -butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (28)	160
3.4.1.5.3. 2-[5'- <i>N</i> -(<i>terc</i> -butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (29)	160
3.4.1.6. Procedimento geral para a síntese dos 2-[5'- <i>N</i> -(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzazóis (31-33)	161
3.4.1.6.1. 2-[5'- <i>N</i> -(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzoxazol (31)....	161
3.4.1.6.2. 2-[5'- <i>N</i> -(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzotiazol (32)....	162
3.4.1.6.3. 2-[5'- <i>N</i> -(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzimidazol (33) .	162

3.4.2.	Síntese da cumarina 2,3,6,7-tetrahidro-11-oxo-1h,5h,11h-[1]benzopirano(6,7,8-ij)quinolizina-10-ácido carboxílico-2-(2-metilacrilóiloxi)-etil éter.	163
3.5.	Matrizes poliméricas orgânicas	164
3.5.1.	Procedimento geral de polimerização	168
3.5.2.	Mecanização e polimento óptico	168
3.6.	Matrizes inorgânicas	169
3.6.1.	Procedimento geral para a heterogeneização e dopagem do suporte inorgânico.....	169
3.7.	Sistema Laser	170
3.7.1.	Fontes de bombeamento.....	171
3.7.2.	Cavidade ressonante.....	172
3.7.3.	Sistema de focalização.....	173
3.7.4.	Sistemas de medidas	174
3.7.4.1.	Caracterização do pulso laser	174
3.7.4.2.	Eficiência laser.....	175
3.7.4.3.	Estabilidade laser	176
3.7.4.4.	Espectros de emissão laser.....	177
3.8.	Medida da fotoestabilidade de um corante sob irradiação ultravioleta.	177
ANEXOS I E II	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Faixa de comprimento de onda dos vários tipos de corantes para laser	2
Figura 2: Princípios da absorção e emissão de luz.....	5
Figura 3: Elementos básicos de um laser	6
Figura 4: Diagrama de Jablonski.....	7
Figura 5: Bombeamento longitudinal.....	9
Figura 6: Bombeamento transversal	10
Figura 7: Estrutura molecular dos monômeros metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA).....	13
Figura 8: Incorporação de um corante orgânico durante o processo sol-gel.....	16
Figura 9: Estrutura de uma sílica contendo uma cumarina covalentemente ligada a rede inorgânica.	17
Figura 10: Estrutura química dos corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.....	20
Figura 11: Mecanismo da transferência intramolecular de próton no estado eletrônico excitado para benzazóis.	21
Figura 12: Geometrias das formas enol e ceto dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis	22
Figura 13: Estruturas iônica e quinóide dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.....	23
Figura 14: Comportamento dos HPBs na presença de solventes próticos e polares	23
Figura 15: Método clássico de obtenção de heterociclos benzazóis.....	25
Figura 16: Condensação bimolecular entre anilinas e o ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico em ácido polifosfórico.....	26
Figura 17: Estruturas dos alcenos eletrofílicos.....	27
Figura 18: Síntese dos 2-[5'-(<i>N</i> -vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis.....	27
Figura 19: Síntese dos 2-[5'-(<i>N</i> -acrilóilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis.....	28
Figura 20: Síntese dos 2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis.	29
Figura 21: Síntese dos 2-[5'- <i>N</i> -(<i>tert</i> -butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzazóis.	29
Figura 22: Síntese dos 2-[5'- <i>N</i> -(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzazóis. ...	30
Figura 23: Espectros de absorção e de emissão dos 2-[5'-(<i>N</i> -vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis 15a, 16a, 17a	35
Figura 24: Espectros de absorção e de emissão dos 2-[5'-(<i>N</i> -acrilóilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis 19 e 20	36
Figura 25: Espectros de absorção e de emissão dos 2-[5'-(<i>N,N</i> -dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis 23-24	37

Figura 26: Confômeros em equilíbrio no estado fundamental dos HPBs na presença de solventes próticos.	46
Figura 27: Espectros de absorção e emissão (linhas cheias) e excitação (linhas tracejadas) do HPB 20 em dioxano [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e etanol [$2,1 \times 10^{-5}$ M].	47
Figura 28: Representação esquemática do processo de interconversão <i>cis-trans</i> e da energia dos estados fundamental e excitado de derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazóis.	48
Figura 29: Estruturas correspondentes a dupla emissão dos HPBs 23-25	50
Figura 30: Espectros de absorção, fluorescência e excitação do HPB 23 em dioxano [$4,0 \times 10^{-5}$ M] e acetonitrila [$1,5 \times 10^{-5}$ M].	51
Figura 31: Estrutura da espécie aniônica formada em meio básico	52
Figura 32: Estrutura dos copolímeros MMA/HPBs – Cop 01-12	57
Figura 33: Espectro no infravermelho do Cop 01 em filme.	58
Figura 34: Espectro de ^1H -RMN em CDCl_3 do Cop 01	58
Figura 35: Espectros de absorção e de emissão dos HPBs 15a , 16a e 17a e dos copolímeros Cop 01 , Cop 04 e Cop 06 em CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.	65
Figura 36: Espectros de absorção e de emissão dos HPBs 19-21 e dos copolímeros Cop 07-09 em CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.	66
Figura 37: Espectros de absorção e de emissão dos HPBs 23-25 e dos copolímeros Cop 10-12 em CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.	66
Figura 38: Corantes para laser que emitem via TPIEE.	71
Figura 39: Espectros de absorção (A), de fluorescência (F) e de emissão laser (L) normalizados dos HPBs 17a e 17b em acetato de etila.	75
Figura 40: Estrutura das zeolitas nanoestruturadas MCM41, ITQ2 e ITQ6.	77
Figura 41: Estrutura proposta para o confinamento dos HPBs 27-29 na rede inorgânica.	80
Figura 42: Corantes benzazólicos 31-33 heterogeneizados sobre suportes inorgânicos.	81
Figura 43: Espectros de absorção e de emissão do HPB 27 em acetonitrila [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em sílica-gel e na MCM41.	82
Figura 44: Espectros de absorção e de emissão do HPB 28 em acetonitrila [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em sílica-gel e na MCM41.	82

Figura 45: Espectros de absorção e de emissão do HPB 29 em acetonitrila [1,7x10 ⁻⁵ M] e suportado em sílica-gel e na MCM41.....	83
Figura 46: Espectros de absorção e de emissão HPB 31 em clorofórmio [1,7x10 ⁻⁵ M] e suportado em MCM41, ITQ6 e em sílica-gel.....	83
Figura 47: Espectros de absorção e de emissão HPB 32 em clorofórmio [1,7x10 ⁻⁵ M] e suportado em MCM41, ITQ6, ITQ2 e em sílica-gel.....	84
Figura 48: Espectros de absorção e de emissão HPB 33 em clorofórmio [1,7x10 ⁻⁵ M] e suportado em MCM41 e em sílica-gel.....	84
Figura 49: Estrutura molecular das cumarinas 440, 460, 480, 343, 500, 503, e a 540A.....	87
Figura 50: Estruturas dos estados excitados de transferência de carga intramolecular (ICT) e torcido (TICT) de derivados da cumarina.....	88
Figura 51: Espectros de absorção (A), fluorescência (F) e emissão laser (L) da C480 em metanol [8,0 x 10 ⁻⁴ M] e λ_{exc} = 355 nm.	89
Figura 52: Espectros de absorção (A), fluorescência (F) e de emissão laser (L) da C343 em metanol [3,5x10 ⁻³ M].	92
Figura 53: Produtos de fotodegradação de 7- <i>N,N</i> -dialquilaminocumarinas.	95
Figura 54: Produtos de fotodegradação de cumarinas com estrutura rígida.....	96
Figura 55: Fotodegradação da C343 sob irradiação com luz UV. [2,0x10 ⁻⁵ M] em soluções de MeOH e de MeOH/NaOH 0,1 M.....	97
Figura 56: Fotodegradação da C480 em etanol e concentração inicial de 4,0x10 ⁻⁵ M.	98
Figura 57: Fotodegradação da C480 em etanol [4x10 ⁻⁵ M] em presença dos inibidores de tripleto COT, DABCO, TMP e TIN 770.....	99
Figura 58: Reação de obtenção da C343+HEMA	101
Figura 59: Espectros de absorção e de emissão da C343+HEMA em etanol [4x10 ⁻⁵ M].	102
Figura 60: Espectros normalizados de fluorescência (linhas cheias) e de emissão estimulada (linhas pontilhadas) da C500 em diferentes matrizes: (a) MMA; (b) MMA:HEMA 7:3 v/v; (c) MMA:HEMA 1:1 v/v; (d) MMA:HEMA 3:7 v/v; (e) HEMA.	105
Figura 61: Energia laser de saída da C500 dopada em matrizes de PMMA, PMMA:PHEMA e PHEMA em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.....	107

Figura 62: Espectros normalizados de fluorescência (linhas cheias) e de emissão estimulada (linhas pontilhadas) da C503 em diferentes matrizes: (a) MMA; (b) MMA:HEMA 7:3 v/v; (c) MMA:HEMA 1:1 v/v; (d) MMA:HEMA 3:7 v/v; (e) HEMA.	109
Figura 63: Energia laser de saída da C503 dispersa em matrizes de PMMA, PMMA:PHEMA e PHEMA em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.	111
Figura 64: Espectros normalizados de fluorescência (linhas cheias) e de emissão estimulada (linhas pontilhadas) da C540A em diferentes matrizes: (a) MMA; (b) MMA:HEMA 7:3 v/v e (c) MMA:HEMA 1:1 v/v.	112
Figura 65: Energia laser de saída da C540A dopada em matrizes de PMMA e PMMA:PHEMA em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.	113
Figura 66: Estrutura química do complexo pirrometeno-BF ₂ (PM-BF ₂)	116
Figura 67: Estrutura molecular de complexos pirrometeno-BF ₂ substituídos na posição 8 por grupos acetoxipolimetileno.	116
Figura 68: Estruturas mesoméricas para cromóforos do tipo pirrometeno.	117
Figura 69: Espectros de absorção, fluorescência e de emissão laser do PM597 em etanol [1x10 ⁻⁴ M].	118
Figura 70: Espectros de absorção, fluorescência e de emissão laser do PM650 em etanol [3x10 ⁻⁴ M].	121
Figura 71: Máximos de fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (%) do PM650 em 2,2,2-trifluoretanol, metanol, etanol, acetonitrila, isobutirato de metila e cicloexano em função da concentração de corante.	122
Figura 72: Estruturas mesoméricas do PM650	125
Figura 73: Estrutura molecular dos monômeros intercruzantes etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), tetraetilenoglicol diacrilato (TEGDA), pentaeritritol triacrilato (PETA) e pentaeritritol tetraacrilato (PETRA)	127
Figura 74: Estrutura geral dos corantes xantênicos e das rodaminas Rh6G e Rh640	131
Figura 75: Variação da energia laser da Rh640 dispersa em uma matriz de MMA:HEMA 8:2 v/v em função do número de pulsos de bombeio a uma velocidade de repetição de 10 Hz.	133

Figura 76: Espectros de emissão laser da Rh640 em matrizes de MMA:HEMA em função do número de pulsos de bombeamento.	134
Figura 77: Espectros de absorção e de emissão de fluorescência (normalizados) da Rh640 em <i>n</i> -propanol (ref. 112).	135
Figura 78: Estrutura dos corantes DPS, estilbeno 420 e PBBO.	139
Figura 79: Energia laser de saída dos polímeros com estilbeno 420 em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10Hz.	141
Figura 80: Energia laser de saída de uma matriz de PMMA com DPS incorporado em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.	142
Figura 81: Energia laser de saída dos polímeros com PBBO em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.	143
Figura 82: Montagem do sistema experimental para medidas de eficiência e fotoestabilidade laser.	170
Figura 83: Meio ativo (polímero) sendo bombeado transversalmente.	172

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Performance de algumas fontes de bombeamento para laser de corante. .8	8
Tabela 2: Grupos funcionais presentes nos heterociclos 15-1727	27
Tabela 3: Propriedades espectroscópicas (ultravioleta-visível e fluorescência) dos HPBs 15-33 em diferentes solventes.40	40
Tabela 4: Rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{fl}) das formas ceto, enol e aniônica dos HPBs 15-20 em diferentes solventes.53	53
Tabela 5: Número de mols de corante (n_{HPB}), número de mols MMA (n_{MMA}) e massa de AIBN utilizados nas duas polimerizações do MMA com os HPBs 15a-c, 16a-b e 17a59	59
Tabela 6: Características do PMMA puro e copolimerizado com os HPBs 15a-c, 16a-b e 17a em banho de silicone (1 ^a polimerização) e em estufa (2 ^a polimerização).61	61
Tabela 7: Características do copolímero MMA/HPB 15a obtido em solução (tolueno) e em massa.....61	61
Tabela 8: Número de mols de corante (n_{HPB}), número de mols de MMA (n_{MMA}) e massa de AIBN utilizados na polimerização do MMA com os HPBs 19-2162	62
Tabela 9: Características do PMMA puro e copolimerizado com os HPBs 19-2163	63
Tabela 10: Número de mols de corante (n_{HPB}), número de mols de MMA (n_{MMA}) e massa de AIBN utilizados na polimerização do MMA com os HPBs 23-2563	63
Tabela 11: Características do PMMA puro e copolimerizado com os os HPBs 23-2564	64
Tabela 12: Percentual de incorporação dos HPBs 15-21 no PMMA.....68	68
Tabela 13: Eficiência laser (EL) de derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazóis em solventes orgânicos e em matrizes sólidas.....72	72
Tabela 14: Parâmetros de absorção (λ_{abs}), coeficiente de extinção molar (ϵ_{max} e ϵ_{355}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) dos HPBs 17a e 17b em diferentes solventes [$9,0 \times 10^{-4}$ M].74	74
Tabela 15: Influência da concentração de corante no comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 480 em soluções de MeOH.90	90

Tabela 16: Influência da natureza do solvente sobre o comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 480 [$2,0 \times 10^{-3}$ M].....	90
Tabela 17: Influência da concentração de corante no comprimento de onda de fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 343 em soluções de MeOH/NaOH 0,1M.....	92
Tabela 18: Influência da concentração de NaOH no comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 343 em soluções de MeOH/NaOH.	93
Tabela 19: Influência da natureza do solvente sobre o comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 343.	94
Tabela 20: Fotólise da C480 em etanol [$4,0 \times 10^{-5}$ M] em presença dos inibidores de triplete COT, DABCO, TIN 770 e TMP. K_t = constante de fotodegradação.	100
Tabela 21: Parâmetros de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e a eficiência laser (EL) das cumarinas 343+HEMA e C343.....	103
Tabela 22: Parâmetros fotofísicos e laser da C500 dissolvida em diferentes matrizes poliméricas [$2,3 \times 10^{-3}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.	106
Tabela 23: Parâmetros fotofísicos da C503 dissolvida em diferentes matrizes poliméricas [$2,5 \times 10^{-3}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.	110
Tabela 24: Parâmetros fotofísicos e da C540A dopada em diferentes matrizes poliméricas [9×10^{-3} M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.....	112
Tabela 25: Influência da concentração de corante no comprimento de onda de fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) do PM597 em etanol.	119
Tabela 26: Propriedades fotofísicas e laser do PM597 em diferentes solventes. Comprimento de onda de absorção (λ_{ab}), de fluorescência (λ_{fl}) e de emissão laser (λ_{la}), rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{fl}) eficiência laser (EL).....	120

Tabela 27: Influência do solvente nas propriedades fotofísicas e laser do PM650. λ_{ab} = absorção, λ_{fl} = fluorescência, ϕ_{fl} = rendimento quântico de fluorescência, $\Delta\nu_{St}$ = deslocamento de Stokes, λ_{la} = emissão laser e EL= eficiência laser.	124
Tabela 28: Performance laser do PM597 em polímero orgânico (PMMA) e matrizes híbridas orgânico-inorgânico (ORMOSIL 1-3 e vidro compósito).....	128
Tabela 29: Parâmetros laser do PM597 em função da composição da matriz polimérica. [$6,0 \times 10^{-4}$ M], λ_{la} = emissão laser, E.L.= eficiência laser.	129
Tabela 30: Parâmetros laser da Rh640 e da Rh6G em matrizes de MMA:HEMA. λ_{la} = emissão laser, $\Delta\lambda$ = largura da banda laser e E.L.= eficiência laser.	132
Tabela 31: Comprimento de onda de emissão laser da Rh640 sob bombeamento óptico com diferentes lasers. Dados extraídos da ref. 11.	137
Tabela 32: Parâmetros fotofísicos e laser do Estilbeno 420 dopado em diferentes matrizes poliméricas [$3,6 \times 10^{-4}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.	140
Tabela 33: Parâmetros fotofísicos e laser do DPS dopado em diferentes matrizes poliméricas [$4,2 \times 10^{-4}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.	142
Tabela 34: Parâmetros fotofísicos e laser do PBBO dopado em diferentes matrizes poliméricas [$8,4 \times 10^{-4}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.	143
Tabela 35: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização dos HPBs 15-25	165
Tabela 36: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização das cumarinas C500, C503, C540A, C440, C460, C480, C343 e C343+HEMA.	166
Tabela 37: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização dos pirrometenos 597 (PM597), 650 (PM650) e da rodamina 640 (Rh640).....	167
Tabela 38: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização do Estilbeno 420, DPS e PBBO.....	167
Tabela 39: Especificações dos transdutores ED100A e ED200.....	175

1. INTRODUÇÃO

Novas tecnologias baseadas em laser de corante orgânico constituem um dos ramos de grande interesse tecnológico devido as suas numerosas aplicações em diferentes áreas da físico-química, biotecnologia, medicina e da indústria.¹⁻³ A falta de fotoestabilidade é um dos fatores limitantes na utilização comercial deste tipo de laser. Por isso, o seu desenvolvimento requer o direcionamento na síntese de moléculas orgânicas fotoativas com elevado rendimento quântico de fluorescência e maior fotoestabilidade.

A ação laser a partir de uma molécula orgânica foi descoberta pela primeira vez em meados de 1960.^{4,5} Desde então, corantes orgânicos têm sido largamente utilizados como fontes de radiação visível com emissão desde o ultravioleta até o infravermelho. Apresentam como características flexibilidade operacional; máximos de emissão laser compreendidos em uma ampla região do espectro eletromagnético; elevado coeficiente de amplificação de luz (ganho); operam de modo contínuo ou pulsado e geram pulsos laser na escala de pico e femtossegundos.⁶ Atualmente, existem catalogados cerca de 500 corantes orgânicos que exibem ação laser sendo 120 deles disponíveis comercialmente.⁷ A faixa de comprimento de onda coberta por estes lasers varia de 300 nm a 1200 nm, com boas perspectivas de que novos corantes permitam estender esta região em ambos extremos.⁸

Não somente as características do corante orgânico são importantes, mas tudo o que se refere ao meio no qual ele se encontra é de fundamental relevância. Desde uma solução líquida do corante em solventes orgânicos vários tipos de matrizes sólidas vêm sendo estudadas como: polímeros orgânicos, polímeros inorgânicos (sílicas e zeolitas) assim como materiais híbridos orgânico-inorgânico. Esses materiais combinam as propriedades físico-químicas de compostos

¹ Fitzpatrick, R. *Opt. Photonics News* 6, **1995**, 23.

² Aldag, H. *Vis. UV Lasers SPIE* 2115, **1994**, 184.

³ Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R. *Handbook of Advanced Eletronic and Photonic Materials and Devices Volume 7: Liquid Crystals, Display and Laser Materials*, **2001**, pp 161, H.S. Nalwa.

⁴ Sorokin, P.P.; Lankard, J.R. *IBM J. Res. Develop.* 10, **1966**, 162.

⁵ Schafer, F.P.; Schmidt, W.; Volze, J. *Appl. Phys. Lett.* 9, **1966**, 306.

⁶ Duarte, F.J.; Hillman, L.W., Eds., *Dye Laser Principles* 1990, Academic Press, New York.

⁷ Pavlopoulos, T.G. *Prog. Quant. Elet.* 26, **2002**, 193.

⁸ Scaiano, J.C. *Handbook of Organic Photochemistry* **1989**, Volume 1, CRC Press, Inc., Florida.

macromoleculares (como facilidade para formar filmes, fibras ou elastômeros) com a fotossensibilidade dos cromóforos orgânicos.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar novos corantes com aplicações para laser de corante e como marcadores fluorescentes e avaliar as suas propriedades fotofísicas e laser em diferentes meios desde solventes orgânicos até matrizes poliméricas orgânicas e inorgânicas.

Na região compreendida entre o verde-amarelo do espectro foram sintetizadas novas moléculas orgânicas derivadas dos heterociclos benzazólicos. Todos eles possuem em sua estrutura alcenos funcionalizados capazes de ligarem-se covalentemente a uma cadeia polimérica. Os novos corantes benzazólicos apresentam um bom rendimento quântico de fluorescência, grande deslocamento de Stokes e elevada estabilidade térmica e fotoquímica. Além disso, a sua copolimerização com monômeros do tipo acrílico resultou em polímeros altamente fluorescentes com boas propriedades térmicas e ópticas. Os benzazóis apresentam bandas de absorção na região entre 300–360 nm, justamente onde se localizam os comprimentos de onda de emissão de alguns lasers de bombeamento, como por exemplo o laser de N_2 (337 nm) e o terceiro harmônico do laser de Nd:Yag (355 nm). Sob excitação ultravioleta estes corantes emitem fluorescência entre 450–560 nm, região espectral de elevado interesse tecnológico para aplicações em telecomunicações e medicina. Na região azul-verde do espectro foi sintetizada uma cumarina funcionalizada contendo um grupo capaz de copolimerizar com monômeros acrílicos.

Também foram estudadas as propriedades laser de diferentes corantes para laser comercialmente disponíveis. Entre eles as cumarinas; estilbeno; rodamina 640 e os pirrometenos PM597 e PM650. A Figura 1 mostra as diferentes regiões do espectro na qual estes corantes emitem radiação laser.

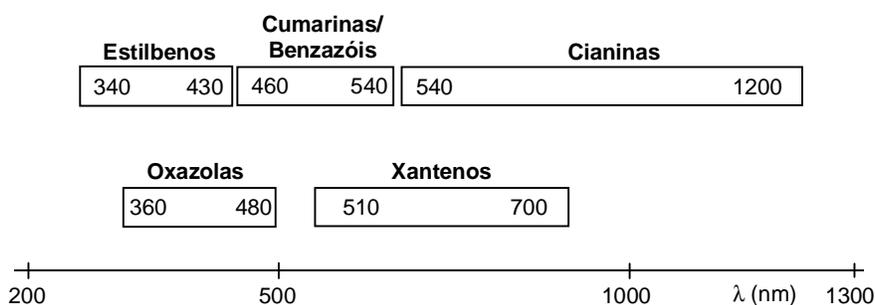


Figura 1: Faixa de comprimento de onda dos vários tipos de corantes para laser

1.1 MOTIVAÇÃO: DA IDÉIA INICIAL AOS RESULTADOS ALCANÇADOS

O projeto elaborado no período inicial baseou-se na síntese e estudo das propriedades fotoemissoras de uma determinada família de compostos conhecidos por emitirem luz através de um mecanismo de transferência de próton que ocorre no estado excitado da molécula (TPIEE). Muitos são os compostos que desativam por este mecanismo, mas em particular estudou-se os heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis. Juntamente com as cumarinas, os corantes benzazólicos são as únicas fontes de emissão de luz estimulada na região azul-verde do espectro.

Na primeira etapa do trabalho foram sintetizados novos derivados benzazólicos contendo em sua estrutura grupos capazes de ligar-se covalentemente a monômeros acrílicos e a matrizes inorgânicas. As propriedades fotofísicas e laser destes corantes foram determinadas em diferentes solventes, assim como em matrizes orgânicas Poli(metacrilato de metila) e inorgânicas (sílica-gel e zeolitas).

A segunda etapa do projeto iniciou-se durante o doutorado sanduiche realizado em Madri (Espanha) em colaboração com os *Instituto de Quimica Fisica Rocasolano*, *Instituto de Química Orgánica General* e o *Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polímeros*, todos pertencentes ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC). O projeto de pesquisa intitulado: "Estudo do comportamento fotoquímico e fotofísico e das propriedades laser de copolímeros constituídos de monômeros e heterociclos benzazólicos foi realizado no período de 15/04/2002 à 31/03/2003 sob orientação da Doutora Inmaculada García-Moreno Gonzalo.

No decorrer do período, além da proposta inicial baseada em corantes derivados do anel benzazólico, o trabalho foi complementado com o desenvolvimento de outros sistemas poliméricos baseados em corantes com emissão desde o azul até o vermelho. Para isso, foram utilizados corantes comerciais como o estilbeno 420, DPS (4,4'-difenilestilbeno), PBBO (2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzoxazol-1,3), cumarinas C500, C503, C522b, C540A, C343, C440, C460, C480 e uma nova cumarina funcionalizada com um grupo acrilato C434+HEMA, pirrometenos PM597 e PM650 e a rodamina Rh640.

1.2 OBJETIVOS

1. Sintetizar novos corantes fluorescentes da família dos heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.
2. Estudar as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos corantes em diferentes solventes.
3. Estudar as propriedades laser dos corantes em solução.
4. Sintetizar polímeros fluorescentes através de reações de polimerização dos corantes benzazóis com metacrilatos.
5. Estudar as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos polímeros fluorescentes em solução e no estado sólido.
6. Estudar as propriedades laser dos polímeros fluorescentes em solução e no estado sólido.
7. Sintetizar sílicas e zeolitas fluorescentes através da heterogeneização com corantes benzazóis funcionalizados com grupos trietoxissilano .
8. Estudar as propriedades fotoquímicas e fotofísicas das sílicas e zeolitas fluorescentes no estado sólido.
9. Estudar as propriedades fotofísicas e laser de corantes comercialmente disponíveis em diferentes matrizes poliméricas orgânicas.

2. PARTE TEÓRICA

2.1. FUNDAMENTOS SOBRE LASER

O laser (acrônimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) é um sistema óptico que gera ou amplifica luz coerente na região do espectro eletromagnético no ultravioleta, visível e infravermelho. Para que ocorra a emissão de luz laser se faz necessário um meio, com um conjunto apropriado de átomos, moléculas, íons ou materiais semicondutores. Este meio é o que caracteriza o laser podendo ser gasoso (He-Ne, CO₂, Ar), sólido (Nd:Yag) ou líquido (corantes). Além disso, é necessário um sistema de bombeamento que pode ser por descarga elétrica, reação química ou absorção de luz.

O princípio da emissão estimulada, o qual constitui a base da emissão laser, está representado na Figura 2. A absorção de luz leva a molécula do estado fundamental S₀ para estados excitados S₁, S₂, etc. Um caminho pelo qual a molécula pode perder a energia absorvida é a fluorescência, isto é, a emissão espontânea. Para uma grande fração de moléculas excitadas não existe relação de fase entre os fótons emitidos (Figura 2-b). Entretanto, se as moléculas são irradiadas por uma luz de energia correspondente a diferença de energia entre os dois estados (S₀ e S₁), ocorrerá a emissão estimulada. Desta forma, se uma molécula excitada colide com um fóton, ela emitirá um segundo fóton de mesma energia, fase e direção (Figura 2-c). Este é o efeito laser que, ao contrário da emissão espontânea, emite luz coerente (mesma fase e polarização) e de alta intensidade.⁹

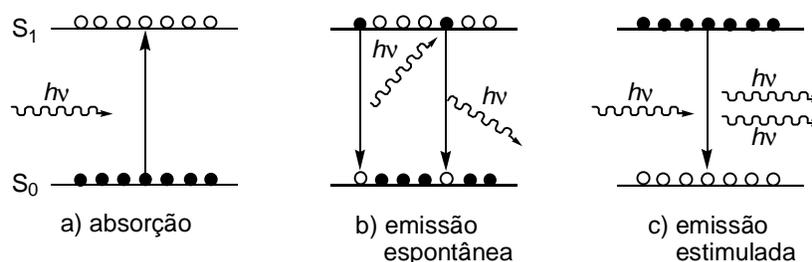


Figura 2: Princípios da absorção e emissão de luz.

⁹ Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments* 1987, Weinheim, New York: VCH, pp 276.

A Figura 3 mostra uma representação esquemática de um sistema laser. O meio ativo é um sistema capaz de produzir emissão estimulada. Ele é colocado em uma cavidade ressonante, geralmente composta por dois ou mais espelhos (M_1 e M_2) colocados frente a frente e que refletem a luz de modo que a onda luminosa, mediante sucessivas reflexões segue caminhos de ida e volta através do meio, amplificando-se cada vez que o atravessa. Somente uma pequena fração de luz laser deixa a cavidade através do espelho M_1 . Para que exista oscilação, o sistema deve alcançar um certo patamar, quer dizer, o ganho do meio deve compensar as perdas de luz (fótons dispersados). A inversão de população do meio ativo na cavidade ressonante se obtém, em alguns dispositivos, somente por períodos curtos (laser pulsado, que emitem luz por pulsos) e, em outros, de forma contínua (laser contínuo).

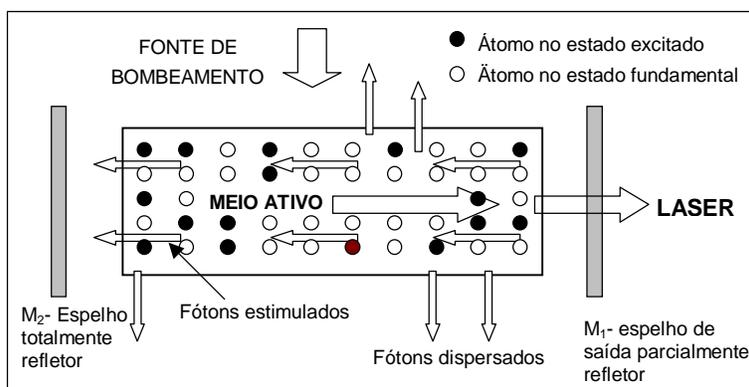


Figura 3: Elementos básicos de um laser

2.2. LASER DE CORANTE

Em um laser de corante o meio ativo é constituído de um corante orgânico dissolvido em um solvente ou dentro de uma matriz sólida. A fotofísica de um corante que apresenta ação laser pode ser discutida em termos do diagrama de Jablonski.

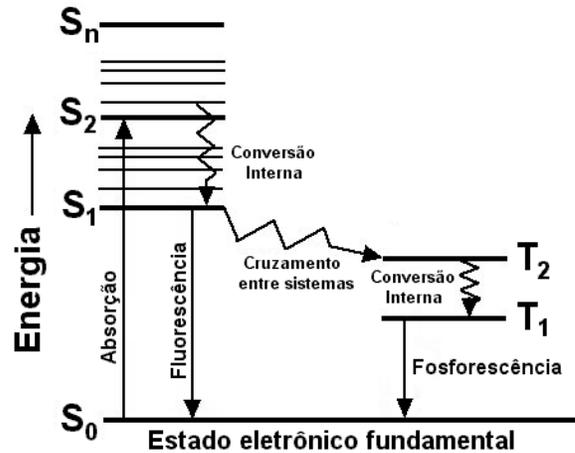


Figura 4: Diagrama de Jablonski

Quando se ilumina a solução contendo o corante com luz de comprimento de onda na região da banda de absorção, as moléculas são excitadas opticamente desde o nível S₀ até algum nível vibracional do estado excitado singlete S₁ ou S₂. Devido às colisões com outras moléculas, o excesso de energia roto-vibracional se dissipa rapidamente e a molécula relaxa a um nível vibracional mais baixo de S₁ em um tempo da ordem de 10⁻¹¹-10⁻¹² s. A partir deste nível a molécula pode relaxar por emissão de fluorescência com uma vida média aproximada de 10⁻⁹ s a qualquer um dos níveis vibracionais do estado fundamental. Finalmente, processos de relaxação não radiativos levam a molécula ao estado fundamental S₀. Se a intensidade da radiação de bombeamento é suficientemente alta pode-se obter inversão de população entre os níveis S₁ e S₀ possibilitando a emissão laser sobre toda a banda de fluorescência, exceto naquela região onde ocorre a sobreposição com a banda de absorção da molécula. Com os altos ganhos apresentados pelos corantes, a taxa de saída de fótons poderá ser facilmente igualada a taxa de criação, e esta é exatamente a condição para que ocorra a ação laser. Em ausência de qualquer outro elemento que permita discriminar o comprimento de onda na saída da cavidade de um laser de corante, este produzirá uma banda espectral bastante alargada. Entretanto, com a utilização de elementos seletivos moduladores de frequência (filtros, prismas, grades de difração) pode-se obter emissão laser muito mais estreita. Estas duas propriedades unidas possibilitam a obtenção de pulsos ultracurtos entre os pico e femtosegundos.⁸

A eficiência de conversão de energia em um laser de corante define-se como a razão entre a energia de excitação que incide sobre a solução contendo o corante e a emissão induzida por este. Existem diversos processos que competem com o modo de decaimento de fluorescência e que, portanto, reduzem a eficiência destes lasers. Os mais importantes são a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ e o cruzamento entre sistemas $S_1 \rightarrow T_1$. Este último processo pode conduzir a população de moléculas ao estado T_1 impedindo completamente a oscilação laser. Esta perda devido ao tripleto pode ser reduzida ou até eliminada pelo uso de substâncias tais como o ciclooctatrieno (COT) que favorecem a transição não radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ encurtando a vida média efetiva do nível T_1 .

A performance de um laser de corante depende muito da fonte de bombeamento utilizada. Quando a fonte de excitação é uma lâmpada de destelho (tubo de quartzo contendo xenônio ou outro gás a altas pressões) ou um laser contínuo (íons argônio ou kriptônio) obtém-se um sistema contínuo de operação; e, quando bombeados com um laser pulsado (N_2 , Nd:YAG) resulta em um sistema operando de modo pulsado. Na Tabela 1 pode-se ver alguns exemplos bem como as especificações de algumas fontes de bombeamento.⁸

Tabela 1: Performance de algumas fontes de bombeamento para laser de corante.

	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	Energia do pulso (mJ)	Velocidade de repetição (Hz)	Duração temporal (ns)
Nitrogênio	337	10	100	5
Nd:YAG (frequência dobrada)	532	350	10	5-10
Nd:YAG (frequência triplicada)	355	130	10	5-10
XeCL excímero	308	100	100	10-20
KrF excímero	208	200	100	10-20

Para obter ação laser eficiente é necessário utilizar uma fonte de bombeamento com comprimento de onda próximo à banda de absorção de menor energia do corante. Uma fonte de bombeamento que é muito adequada para a excitação de corantes orgânicos é o laser de nitrogênio que opera a 337 nm. O laser

de XeCl, com emissão em 308 nm e uma potência de saída muito mais elevada do que o laser de N_2 , pode ser utilizado como fonte de bombeamento em uma ampla faixa espectral desde 330 nm até 975 nm.¹⁰ Os lasers de Nd:YAG (dobrados ou triplicados em frequência) são utilizados para corantes como as cumarinas, rodaminas e pirrometenos.

Os lasers de corante podem ser bombeados através de duas configurações ópticas diferentes: transversal e longitudinal, cuja principal diferença é o ângulo que forma o feixe incidente com o feixe gerado na cavidade ressonante. No sistema longitudinal (Figura 5) o feixe de bombeamento entra na cavidade através de um dos espelhos que formam a cavidade, que é transparente ao comprimento de onda de excitação e reflector ao comprimento de onda de emissão do corante. Desta forma, o feixe de bombeamento propaga na mesma direção que o feixe laser gerado pelo corante, de modo que ambos sobrepõem-se espacialmente. O bombeamento longitudinal é mais indicado quando se faz necessário que o feixe de luz laser tenha maior seção transversal.

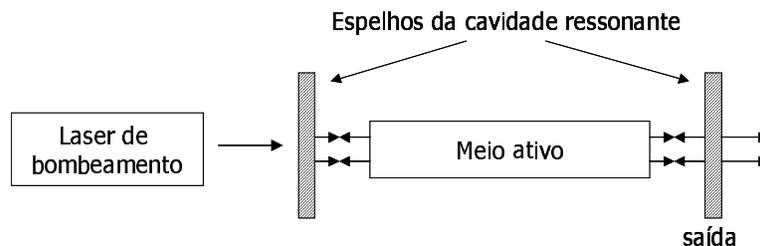


Figura 5: Bombeamento longitudinal

No sistema transversal o feixe do laser de bombeamento incide perpendicularmente ao eixo de emissão laser do corante (Figura 6), de modo que evita a interação entre os dois feixes. Esta configuração é mais conveniente porque se podem bombear grandes volumes de corante em pequenas seções transversais com diâmetro da ordem de 100-200 μm .

¹⁰ Segade, J.M.O. *Laseres y sus aplicaciones* 1986, pp. 73, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

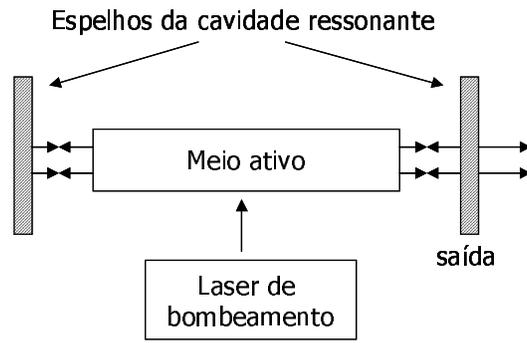


Figura 6: Bombeamento transversal

2.3. MATERIAIS PARA LASER DE CORANTE: DA SOLUÇÃO LÍQUIDA A MATRIZES SÓLIDAS

2.3.1. SOLUÇÃO LÍQUIDA

Embora um corante possa ter ação laser em estado sólido, líquido ou gás, uma solução líquida do corante em um solvente orgânico tem sido o meio ativo mais frequentemente utilizado. Isto porque em uma solução líquida pode-se utilizar sistemas de fluxo para dissipar o excesso de calor gerado além de proporcionar uma alta qualidade óptica. Por outro lado, o uso de soluções líquidas gera alguns inconvenientes relacionados com a necessidade de empregar grandes volumes de solvente orgânico. A circulação contínua requer bombas e grandes reservatórios para conter a solução o que implica um aumento no tamanho e no custo de um sistema deste tipo, limitando sua utilização.

A ação laser de um corante em particular está intimamente relacionada com a sua estrutura molecular, entretanto, alterações do solvente, pH ou na concentração do corante afetam bastante as propriedades laser. Os solventes utilizados para laser de corante devem ser transparentes no comprimento de onda do laser de bombeamento e estáveis fotoquimicamente.¹¹

Atualmente, o desenvolvimento de sistemas de laser de corante visa contornar os problemas agregados ao uso de solventes orgânicos incorporando as moléculas de corante em matrizes sólidas. Uma solução sólida tornou-se uma alternativa atrativa em relação à solução líquida uma vez que facilita a operação e manutenção do sistema, permite um sistema mais compacto e manejável, ausência de soluções tóxicas e inflamáveis e a eliminação de problemas causados pela evaporação do solvente.

2.3.2. MATRIZES SÓLIDAS

O primeiro laser de corante no estado sólido foi demonstrado por Soffer e McFarland¹² em 1967 utilizando a rodamina 6G dispersa em uma matriz de

¹¹ Brackmann, U. *Lambdachrome Laser Dyes* **1997**, Lambda Physik, Göttingen, Germany.

¹² Soffer, B.H.; MacFarland, B.B. *Appl. Phys. Lett.* **10**, **1967**, 266.

poli(metacrilato de metila) (PMMA). Na década seguinte, uma variedade de materiais foram testados como matrizes sólidas para corantes orgânicos: misturas de solventes a baixas temperaturas, cristais moleculares orgânicos, poliestireno, polivinilileno e poliuretano.³ Uma série de corantes e fontes de bombeamento foram estudados para estas matrizes e, apesar de todos os resultados publicados, o quadro geral mostra que a eficiência laser no estado sólido dificilmente alcança a eficiência em solução líquida e que as moléculas de corante experimentam rápida fotodegradação. Estes problemas ocasionaram uma queda nas pesquisas sobre laser de corante no estado sólido e, somente em 1985 quando Gromov e col.¹³ apresentaram um material modificado de poli(metacrilato de metila) com alta resistência a radiação incidente, houve um renovado interesse nesta área. No início dos anos 90 começaram a surgir novas matrizes sólidas como vidros inorgânicos¹⁴ e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos¹⁵ o que ocasionou um significativo avanço tecnológico em materiais utilizados como laser de corante. Desde então, diferentes tipos de matrizes sólidas vêm sendo estudadas o que possibilitou a redução no tamanho de dispositivos ópticos podendo chegar a 8 μm utilizando zeolitas como matriz sólida.¹⁶

Os requisitos básicos para que uma matriz sólida possa ser utilizada como material para laser de corante são: elevada qualidade óptica com pouco espalhamento de luz, transparência no comprimento de onda de emissão do laser de bombeamento e do corante, resistência a radiação laser e estabilidade térmica e fotoquímica. Além disso, deve ser versátil para que possa ser dopada pelas diferentes classes de compostos orgânicos. Embora nos últimos anos muitos materiais foram testados como matrizes sólidas para corantes orgânicos, os mais importantes são os polímeros inorgânicos e orgânicos e materiais híbridos orgânico-inorgânico. As vantagens de uma matriz polimérica orgânica em relação a matrizes de sílica-gel são que elas exibem boa compatibilidade com corantes orgânicos, mas principalmente pela homogeneidade óptica do polímero final e pela facilidade de manipulação e desenho do sistema óptico.

¹³ Gromov, D.A.; Dyumaev, K.M.; Manenkov, A.A.; Maslyukov, A.P.; Matyushin, G.A.; Nechitailo, K.M.; Prokhorov, A.M. *J. Opt. Soc. Am. B* 2, **1985**, 1028.

¹⁴ Zink, J.I.; Dunn, B.; Kaner, R.B.; Knobbe, E.T.; McKiernan, J. *Materials for Nonlinear Optics*, ACS Symposium Series 455, pp 541, **1991**, Washington DC.

¹⁵ Novak, B.M. *Adv Mater.* 5, **1993**, 422.

¹⁶ Vietze, U.; Krauss, O.; Laeri, F.; Ihlein, G.; Schüth, F.; Limburg, B.; Abraham M. *Phys. Rev. Lett.* 81, **1998**, 4628.

2.3.2.1. POLÍMEROS ORGÂNICOS

Polímeros são muito utilizados como matrizes sólidas porque eles apresentam uma série de vantagens como por exemplo: são materiais de baixo custo, grande diversidade na estrutura química, melhor compatibilidade química com compostos orgânicos, técnicas de fabricação relativamente simples, podem ser depositados em qualquer tipo de substrato, são flexíveis e moldáveis. Um critério preliminar na seleção de um polímero adequado como matriz é que o corante deve ser totalmente solúvel no polímero. Portanto, a escolha de um polímero capaz de solubilizar o corante é de crucial importância para obter uniformidade óptica. Outro fator importante neste sentido é o método de polimerização, que deve ser bastante lento para minimizar a anisotropia intrínseca desenvolvida durante a polimerização.

Poli(metacrilato de metila) tem sido a matriz de uso mais estendido para laser de corante. PMMA é um homopolímero, já que suas cadeias poliméricas constituem-se por somente um monômero, cuja estrutura molecular está representada na Figura 7. Apresenta boas propriedades mecânicas e ópticas, excelente transparência na região visível do espectro e é bastante resistente ao dano laser.¹⁷ Por isso, PMMA constitui a base das matrizes desenvolvidas neste trabalho. Algumas matrizes poliméricas utilizadas neste trabalho incorporam também outro homopolímero, o metacrilato de 2-hidroximetila (HEMA), com o objetivo de aumentar a solubilidade dos corantes. O polímero resultante, poli(metacrilato de 2-hidroxietila) PHEMA, também é do tipo acrílico e apresenta transparência óptica similar ao PMMA.

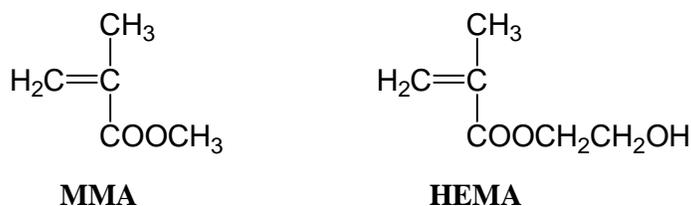


Figura 7: Estrutura molecular dos monômeros metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA).

¹⁷ O'Connell, R.M.; Saito, T.T. *Opt. Eng.* 22, **1983**, 393.

As interações entre um corante e uma cadeia polimérica podem ser do tipo (i) física e/ou (ii) química.

(i) Uma interação física pode ser obtida pela mistura da solução contendo o corante e uma solução contendo o polímero, ou pela adição do corante no meio onde ocorrerá a polimerização. Dependendo do autor, diz-se então que o polímero está dopado pelo corante ou este está disperso ou preso na matriz polimérica. Um dos métodos mais utilizados para obter-se uma mistura homogênea de corante-polímero orgânico é a preparação de filmes sob placas de vidro ou de quartzo pelo método de evaporação do solvente. A evaporação do solvente pode se dar ao ar ou sob vácuo, porém, uma das exigências é que se obtenha um filme transparente e com boa qualidade óptica.

(ii) Em uma interação química, deve existir uma ligação covalente entre o corante e a cadeia polimérica. Para que isto aconteça, o corante deve ter em sua estrutura um grupo capaz de ligar-se covalentemente à cadeia do polímero. A ligação química entre um corante e uma cadeia polimérica, geralmente, é feita através da copolimerização via radical livre.

A possibilidade de ligar covalentemente um cromóforo a uma cadeia polimérica foi uma idéia que impulsionou a síntese de corantes para laser no estado sólido.^{18,19} Um dos problemas mais cruciais que ocorre com lasers de corante no estado sólido é a destruição progressiva das moléculas de corante devido a baixa dissipação da energia. Como a energia de bombeamento é inicialmente armazenada no cromóforo, a ligação covalente do corante na cadeia polimérica pode fornecer canais adicionais para a eliminação da energia absorvida ao longo da cadeia polimérica e que não é convertida em emissão de luz, aumentando assim a fotoestabilidade.

2.3.2.2. POLÍMEROS INORGÂNICOS

Vidros inorgânicos têm melhores propriedades térmicas do que polímeros orgânicos e usualmente mostram boas propriedades ópticas. Entretanto, as

¹⁸ Ferrer, M.L.; Acuña, A.U.; Amat-Guerri, F.; Costela, A.; Figuera, J.M.; Florido, F.; Sastre, R. *Appl. Opt.* 33, **1994**, 2266.

elevadas temperaturas empregadas na sua síntese ($> 1000^\circ \text{C}$) são incompatíveis com moléculas orgânicas. A tecnologia sol-gel, baseada em reações de polimerização inorgânica a baixas temperaturas, vem sendo largamente aplicada para sintetizar materiais com excelentes propriedades ópticas contendo moléculas orgânicas fotoativas.³ O processo sol-gel é conhecido há mais de um século, e foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram o processo sol-gel na preparação de monolitos de sílica usados como pré-formas para fabricação de fibras óticas.²⁰ Remarcável desenvolvimento na área sol-gel ocorreu em meados da década de 80, quando Schmidt preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados com polímeros orgânicos.²¹ Esses novos materiais híbridos compostos de óxidos inorgânicos entrecruzados ou substituídos por grupos orgânicos são, *a priori*, excelentes candidatos para matriz laser porque apresentam melhores propriedades térmicas e mecânicas do que os polímeros orgânicos.²²⁻²⁵

2.3.2.3. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICO

Muitos autores têm aventurado-se em classificar os diferentes tipos de híbridos orgânico-inorgânico, mas uma classificação mais geral diz respeito à natureza da interação na interface entre os componentes que formam o material híbrido. Os componentes orgânico e inorgânico podem estar unidos por forças de caráter débil (forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas-hidrofílicas, etc) ou através de ligações covalentes.

No primeiro caso, a dopagem da matriz sol-gel com moléculas orgânicas pode ser feita de duas maneiras: por imersão do gel em uma solução contendo a molécula

¹⁹ Amat-Guerri, F.; Costela, A.; Figuera, J.M.; García-Moreno, I.; Mallavia, R.; Santa-María, M.D.; Sastre, R. *J. Appl. Phys.* **80**, **1996**, 3167.

²⁰ Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. *Química Nova* **18**(2), **1995**, 171 e referências citadas.

²¹ Aegerter, M.A.; Jafelicci, Jr.M.; Souza, D.F.; Zanotto, E.D. *Sol-Gel Science and Technology*, World Scientific, Singapore, **1989**.

²² Novak, B.M. *Adv. Mater.* **5**, **1993**, 422.

²³ Sánchez, C.; Ribot, F. *New. J. Chem.* **18**, **1994**, 1007.

²⁴ Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.* **7**, **1995**, 2010.

²⁵ Judeinstein, P.; C. Sánchez, C. *J. Mater. Chem.* **6**, **1996**, 511.

orgânica,²⁶ ou pela incorporação da molécula orgânica durante o processo sol-gel.²⁷ Assim, efetua-se o processo sol-gel com uma mistura em um solvente comum do precursor inorgânico (TEOS, TMOS, etc) e da molécula orgânica. Água é adicionada a mistura para iniciar a policondensation inorgânica e as moléculas orgânicas ficam dispersas dentro da matriz inorgânica, como mostra a Figura 8.

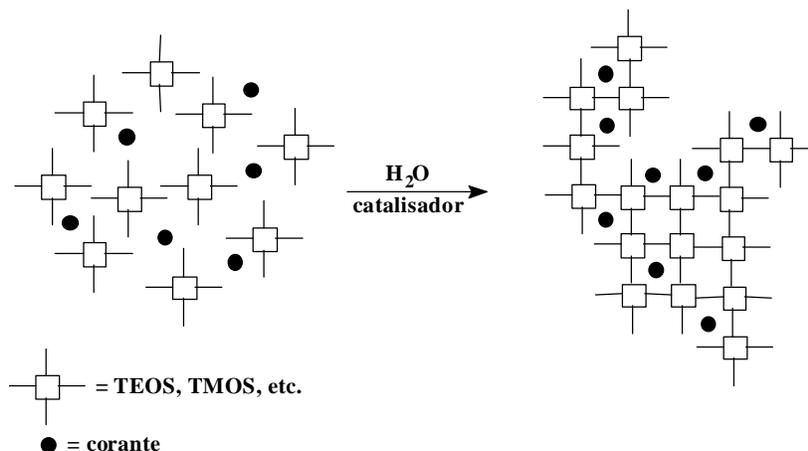


Figura 8: Incorporação de um corante orgânico durante o processo sol-gel

A união covalente entre os componentes orgânico e inorgânico pode ser feita a partir de alcóxidos de silicone organicamente modificados de fórmula geral $R-Si(OCH_2CH_3)_3$ ou $R-Si(OCH_3)_3$. Desta maneira, obtém-se os chamados ORMOCERS (acrônimo em inglês para *Organically Modified Ceramics*) e ORMOSILS (acrônimo em inglês para *Organically Modified Silicates*).^{3,27} Como exemplo, são citados alguns destes organoalcóxissilanos:

TMSPMA, 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate: $C_7H_{11}O_2-Si(OCH_3)_3$

MTEOS, Methyltriethoxysilane: $CH_3-Si(OCH_2CH_3)_3$

MTMOS, Methyltrimethoxysilane: $CH_3-Si(OCH_3)_3$

GLYMO, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane: $C_6H_{11}O_2-Si(OCH_3)_3$

VTEOS, Vinyltriethoxysilane: $CH_2=CH-Si(OCH_2CH_3)_3$

DEDMS, Diethoxydimethoxysilane: $(CH_3CH_2O)_2-Si(OCH_3)_2$

DEMVS, Diethoxymethoxyvinylsilane: $(CH_3CH_2O)_2-Si(OCH_3)CH=CH_2$

²⁶ Levy, D.; Einhorn, S.; Avnir, D. *J. Non-Cryst. Solids* 113, **1989**, 137.

Além dos ORMOCERS e ORMOSILS, um material híbrido pode ser obtido através da sililação de um cromóforo orgânico, o qual é capaz de ligar-se covalentemente a matriz inorgânica participando das reações de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel.²⁸⁻³² A Figura 9 mostra uma cumarina modificada com grupos silanos e copolimerizada com TMOS pelo processo sol-gel.³³

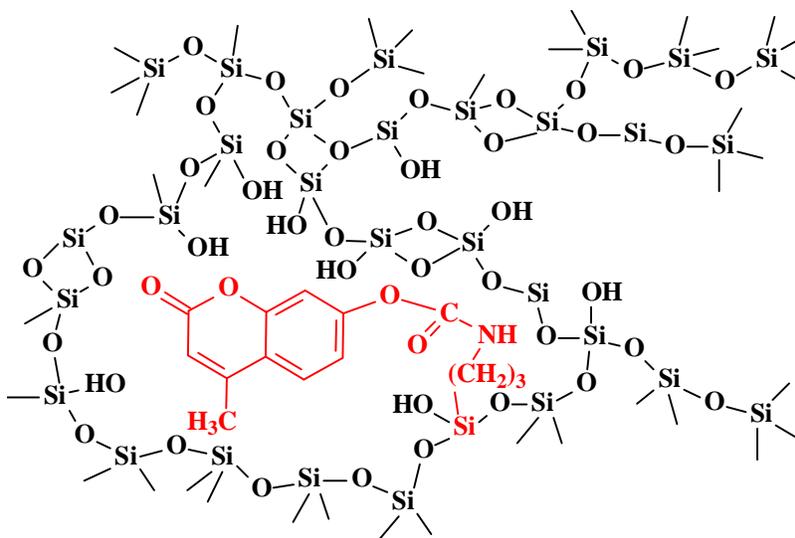


Figura 9: Estrutura de uma sílica contendo uma cumarina covalentemente ligada a rede inorgânica.

²⁷ Reisfeld, R.; Jorgensen, C.K.. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*. Springer-Verlag, Berlin, **1991**.

²⁸ Liu, L. Fu; J. Wang; Q. Meng; H. Li; J. Guo; H. Zhang *New J. Chem.* **27**, **2003**, 233.

²⁹ Minoofar, P.N.; Hernandez, R.; Chia, S.; Dunn, B.; Zink, J.I.; Franville, A. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, **2002**, 14388.

³⁰ Franken, L.; Santos, L.S.; Caramão, E.B.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V. *Química Nova* **25**, **2002**, 563.

³¹ Kim, S.; Sohn, J.; Park, S.Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **20**, **1999**, 473.

³² Fang, J.; Whitaker, C.; Weslowski, B.; Shen, M.; Naciri, J. Shashidhar, R. *J. Mater. Chem.* **11**, **2001**, 2992.

³³ Suratwala, T.; Gardlund, Z.; Davidson, K.; Uhlmann, D.R. *Chem. Mater.* **10**, **1998**, 199.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas próximas seções serão descritas as estruturas moleculares, as propriedades fotofísicas e laser e os fatores que influenciam estas propriedades, tal como rendimento quântico de fluorescência, absortividade, concentração, solvente e fonte de bombeamento, de corantes comercialmente disponíveis assim como novos corantes desenvolvidos. Os diferentes tipos de corantes utilizados neste trabalho foram assim divididos:

2.5. Corantes de Transferência de Próton: Benzazóis

2.6. Cumarinas

2.7. Pirrometenos - PM-BF₂

2.8. Xantonas

2.9. Outros corantes que emitem abaixo de 450 nm

Em primeiro lugar, estudaram-se as propriedades fotofísicas e laser dos corantes em solução líquida analisando a influência da natureza do solvente e a concentração de corante sobre estas. Este estudo permite conhecer o solvente orgânico e a concentração de corante que otimizam a ação laser sob as condições de bombeamento selecionadas. Após o estudo em solução líquida, o objetivo foi sintetizar polímeros contendo o corante ligado ou disperso na matriz e proceder ao estudo das propriedades fotofísicas e laser dos materiais.

2.5. CORANTES DE TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON: BENZAZÓIS

A transferência intramolecular de um próton quando acontece no estado excitado de uma molécula é uma reação fotoquímica muito rápida (na ordem de femtosegundos) resultando em espécies que são fluorescentes. O espectro de fluorescência sempre aparece em um comprimento de onda maior do que o da absorção (deslocamento de Stokes) porque, antes de emitir, a molécula perde energia por relaxação vibracional. Entretanto, Weller³⁴ observou que em derivados do ácido salicílico este deslocamento era anormalmente alto ($> 6000\text{cm}^{-1}$). Atualmente sabe-se que, enquanto para a maioria dos compostos fluorescentes o deslocamento de Stokes, fica em torno de 50-80 nm, para os que passam por uma reação de transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE) este valor varia entre 150-250 nm. Desde o trabalho pioneiro de Weller, o processo de TPIEE tem despertado muito interesse não somente pela importância físico-química desta reação ultra-rápida em nível molecular, mas também pelas inúmeras aplicações das moléculas que exibem este fenômeno.³⁵⁻⁴¹

A transferência de um próton entre dois grupos de uma mesma molécula ocasiona grandes rearranjos eletrônicos e estruturais, os quais estão associados com mudanças no momento de dipolo e na geometria molecular.^{35,42,43} Os heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis (Figura 10) representam uma classe de compostos que são conhecidos por exibirem propriedades fotoquímicas e fotofísicas muito complexas, as quais têm sido muito estudadas.^{35,36,44,45} Especificamente, estas moléculas emitem fluorescência após a transferência intramolecular de um próton que ocorre no estado excitado ocasionado pela absorção de luz de comprimento de onda no ultravioleta.

³⁴ Weller, A., *Naturwiss.* **42**, **1955**, 175.

³⁵ Arnaut, L.G.; Formosinho, S.J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *75*, 1.

³⁶ Formosinho, S.J.; Arnaut, L.G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *75*, 21.

³⁷ Das, K.; Sarkar, N.; Majumdar, D.; Bhattacharyya, K., *Chem. Phys. Letter*, **1992**, *198*, 443.

³⁸ Ríos, M. A.; Río, M. C., *J. Phys. Chem. A* **1995**, *99*, 12456.

³⁹ Douhal, A.; Amat-Guerri, F.; Acuña, A. U., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 76.

⁴⁰ Barbara, P. F.; Brus, L. E.; Rentzepis, P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5631.

⁴¹ Roberts, E. L.; Dey, J.; Warner, I.M., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 5296.

⁴² Ireland, J.F.; Wyatt, P.A. H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *12*, 131.

⁴³ Budac, P.; Wan, D., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 887.

⁴⁴ Catalán, J.; Del Valle, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4321.

⁴⁵ Douhal, A.; Amat-Guerri, F.; Lillo, M.P.; Acuña, A.U., *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *78*, 127.

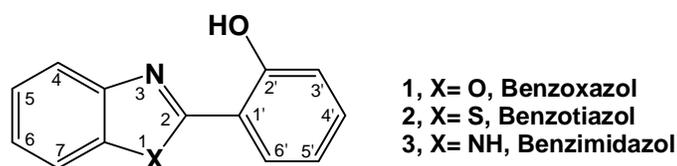


Figura 10: Estrutura química dos corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

A Figura 11 representa o mecanismo da TPIEE para corantes do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis (HPBs). Em solventes apolares e apróticos, o tautômero enol (E_0) representa a espécie predominante no estado fundamental com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o nitrogênio azólico.⁴⁶ A excitação dessa espécie gera o enol em um estado vibracional excitado ($*E_1$) que, para perder o excesso de energia; é sucessivamente convertido no tautômero ceto ($*K_1$) através da transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio. De um outro ponto de vista, sabe-se que a mudança na distribuição eletrônica ocasionada pela absorção de luz aumenta a acidez de fenóis ao mesmo tempo em que *N*-heterociclos tornam-se mais básicos. Sendo assim, a transferência do hidrogênio é facilitada pelo maior caráter ácido-básico no estado excitado do que no estado fundamental e a forma ceto ($*K_1$) é a espécie predominante no estado excitado. Desde que a barreira de energia para que ocorra a TPIEE é muito pequena (ou inexistente segundo alguns autores),^{35,36,47} a velocidade de fototautomerização é muito rápida (10^{12} s^{-1})^{48,49} e por isso torna-se o principal canal de desativação para a forma enol ($*E_1$). No tautômero ceto excitado ($*K_1$), os grupos N-H e C=O também estão ligados por uma forte ligação de hidrogênio intramolecular. O tautômero ceto no estado excitado ($*K_1$) emite fluorescência dando origem a uma forma de menor energia (K_0). A partir desta forma K_0 o próton retorna ao seu estado inicial regenerando a forma normal (E_0) sem qualquer mudança fotoquímica na molécula.⁵⁰

⁴⁶ Frey, W.; Laermer, F.; Elsaesser, T. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 10391.

⁴⁷ Iglesias, R.S.; Gonçalves, P.F.B.; Livotto, P.R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 23.

⁴⁸ Krishna, J.; Dogra, S.K. *Chem. Phys.* **1990**, *143*, 97.

⁴⁹ Ríos, M.A.; Río, M.C., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1560.

⁵⁰ Domingues Jr, N.S.; Krug, C.; Livotto, P.R.; Stefani, V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 1.

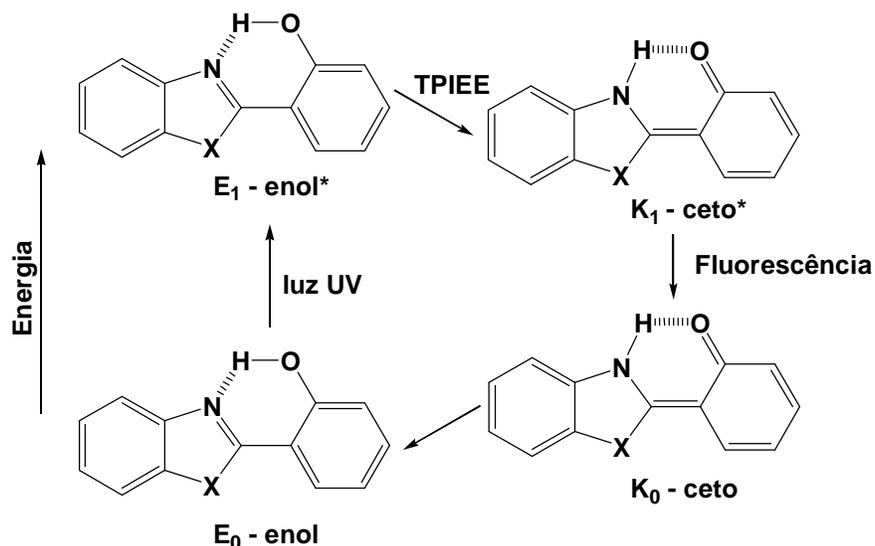


Figura 11: Mecanismo da transferência intramolecular de próton no estado eletrônico excitado para benzazóis.

Para a maioria dos derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis foram encontradas duas bandas de emissão em solventes polares e próticos.⁵¹ A formação da segunda banda de fluorescência sempre é de maior energia e corresponde a desativação de diferentes confôrmeros da forma enol que coexistem no estado fundamental, ou de confôrmeros da forma ceto que coexistem no estado excitado; sendo dependente da estrutura da molécula e do solvente.⁵²⁻⁵⁴

A configuração dos HPBs pode ser escrita de duas formas,⁵⁵⁻⁵⁷ como indicado na Figura 12. O nome *cis* e *trans* refere-se as posições relativas do átomo de oxigênio e o átomo de nitrogênio e não especifica nenhuma conformação da molécula. A interconversão dos isômeros *cis* e *trans* envolve a ruptura da ligação de hidrogênio intramolecular seguido de uma rotação de 180° do grupo 2'-hidroxifenila sobre a ligação C₂-C₁. Somente a forma *cis*-enol é levada a transferir o hidrogênio para formar o tautômero ceto no estado excitado,^{37,55,57} e a forma *trans*-enol desativa

⁵¹ LeGourriérec, D.; Kharlanov, V.A.; Brown, R.G.; Rettig, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **130**, 2000, 101.

⁵² Rodríguez-Prieto, F.; Penedo, J.C.; Mosquera, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94*, **1998**, 2775.

⁵³ Catalan, J.; Del Valle, J.C.; Diaz, C.; Palomar, J.; Paz, J.L.G.; Kasha, M. *International Journal of Quantum Chemistry* **72**, **1999**, 421.

⁵⁴ Doroshenko, A.O.; Posokhov, E.A.; Verezubova, A.A.; Ptyagina, L.M.; Skripkina, V.T.; Shershukov, V.M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, **2002**, 92.

⁵⁵ Das, K.; Sarkar, N.; Ghosh, A.K.; Majumbar, D.; Nath, D.N.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 9126.

⁵⁶ Steplan, J.S.; Grellmann, K.H. *J Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 10066.

⁵⁷ Nagaoka, S.; Itoh, A.; Mukai, K. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 11385.

emitindo em comprimento de onda de maior energia do que o tautômero ceto. A forma *cis*-ceto somente é convertida na *trans*-ceto no estado excitado e para os benzotiazóis a barreira de interconversão é menor devido ao maior caráter de ligação simples da ligação C₂-C₁'. Isto porque o enxofre sendo menos eletronegativo do que o oxigênio e nitrogênio, deslocaliza melhor os elétrons π e o nitrogênio torna-se mais básico.

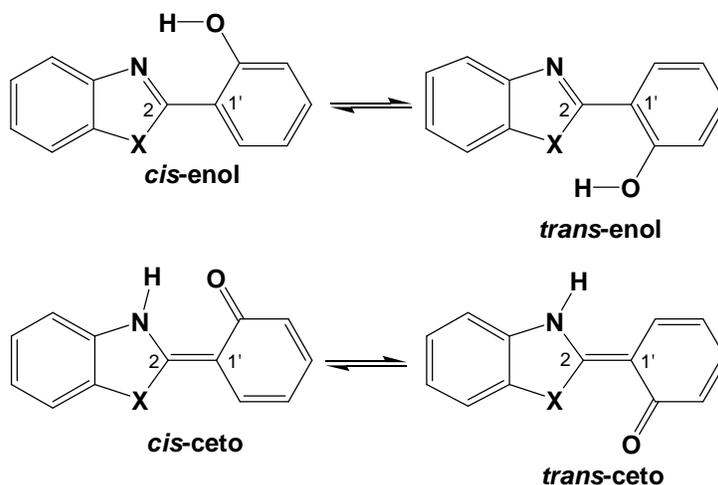


Figura 12: Geometrias das formas enol e ceto dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis

Um outro aspecto importante a respeito do mecanismo da TPIEE reside na discussão do caráter iônico do fotoproduto ($*K_1$). A forma tendo o hidrogênio ligado ao nitrogênio pode ser escrita de duas maneiras: i) uma espécie iônica ou ii) uma espécie quinóide³⁸ (Figura 13). Se a espécie presente for do tipo iônica, a separação de cargas é facilitada por um meio de alta constante dielétrica. Portanto, o efeito do solvente pode ser usado para distinguir entre as duas formas. Como esses dois conceitos são contraditórios, alguns autores defendem o caráter iônico^{39,41,58} e outros acreditam na forma quinóide^{36,45,59} e as discussões sobre o tema ainda geram polêmica. O comportamento do 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol foi investigado em diversos solventes e, na presença de 2,2,2-trifluoroetanol (CF₃CH₂OH), a espécie iônica foi detectada quase que exclusivamente.⁴¹ O TFE é um solvente muito ácido e pode protonar o nitrogênio do anel azólico e formar espécies catiônicas. Além disso,

⁵⁸ Lewis, L.W.; Sandorfy, C. *Can. J. Chem.*, **1982**, *60*, 1727

⁵⁹ Williams, D.L.; Heller, A. *J. Phys. Chem.*, **1970**, *74*, 4473.

ele também forma ligação de hidrogênio intermolecular, rompendo a ligação de hidrogênio intramolecular do tautômero enol (Figura 14).

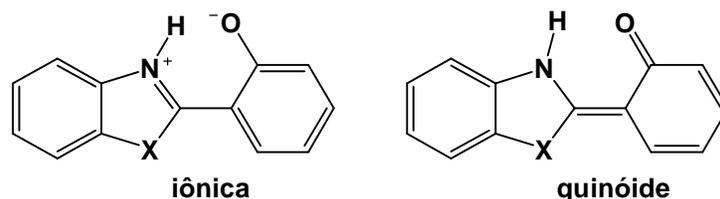


Figura 13: Estruturas iônica e quinóide dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis

Moléculas orgânicas que contêm uma ligação de hidrogênio interna são suscetíveis a interações com o solvente podendo deslocar para maiores ou menores frequências o máximo de emissão. A reação de TPIEE é extremamente dependente do solvente.^{40,55,57} Para as moléculas que exibem a TPIEE, o efeito solvatocrômico é bastante pronunciado especialmente porque elas são capazes de exibir dupla emissão: uma da forma enol e outra da molécula com o próton transferido (forma ceto). Além disso, em solventes próticos existe uma competição entre a transferência do próton intramolecular e a transferência intermolecular pelo solvente, enfraquecendo a ligação de hidrogênio intramolecular (Figura 14). Solventes polares podem formar novas espécies que são estabilizadas em um ambiente polar e, por isso, podem competir com a espécie responsável pela transferência protônica.³⁶ Por exemplo, o 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (HPBT) perde o próton fenólico para gerar a forma aniônica em vários solventes estudados.^{60,61}

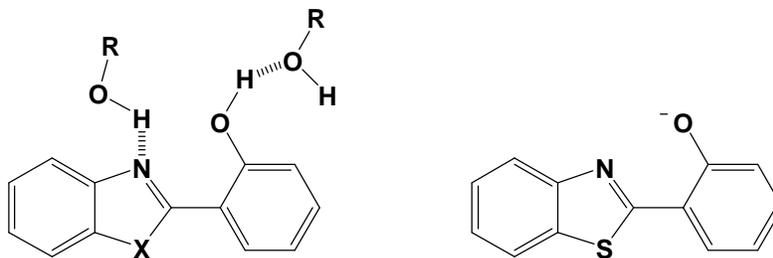


Figura 14: Comportamento dos HPBs na presença de solventes próticos e polares

⁶⁰ Elsaesser, T.; Schmetzer, B. *Chem. Phys. Lett.* **140**, **1987**, 293.

⁶¹ Potter, C.A.S.; Brown, R.G. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, **153**, 7.

O Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) desta Universidade no qual desenvolvi parte deste trabalho, vem contribuindo com a pesquisa em heterociclos benzazólicos e seu emprego na preparação de novos materiais. As publicações do grupo englobam a síntese,⁶²⁻⁶⁴ estudos teóricos,^{50,65} polímeros fluorescentes,⁶⁶⁻⁶⁹ incorporação em sílica⁷⁰ e marcação de proteínas.⁷¹ Tendo em vista a importância e atualidade deste tema, o projeto desta Tese teve como um de seus propósitos principais sintetizar derivados benzazóis contendo em sua estrutura grupos funcionais sujeitos a reações de polimerização com interesse na geração de materiais poliméricos fluorescentes. A continuação serão descritos a síntese e o comportamento fotofísico dos novos corantes derivados do sistema 2-(2'-hidroxifenil)benzazol sintetizados neste trabalho.

2.5.1. SÍNTESE DE HETEROCICLOS DERIVADOS DO SISTEMA BENZAZOL

Benzazol é um nome genérico, oriundo da família dos heterociclos azólicos, que abrange a família dos benzoxazóis (X=O), benzimidazóis (X=NH) e benzotiazóis (X=S). O método sintético mais importante e utilizado para a obtenção destes heterociclos consiste na condensação bimolecular entre anilinas o-substituídas com ácidos carboxílicos, ésteres, nitrilas, cloretos de acila, amidas ou aldeídos,⁷²⁻⁷⁵ conforme a Figura 15.

⁶² Stefani, V.; Souto, A.A.; Amat-Guerri, F.; Acuña, A.U. *Dyes Pigm.* **20**, **1992**, 97.

⁶³ Hillebrand, S.; Segala, M.; Buckup, T.; Correia, R.R.B.; Horowitz, F. Stefani, V. *Chem. Phys.* **273**, **2001**, 1.

⁶⁴ Corrêa, D.S. *Preparação de novos materiais poliméricos, fluorescentes por transferência protônica intramolecular, com interesse na geração de radiação laser e em estudos fotofísicos* **1999**, UFRGS, Tese de Doutorado.

⁶⁵ Segala, M.; Domingues, N.S.; Livotto, P.R.; Stefani, V. *J. Chem. Soc. Perk. Trans.* **1999**, 2 (6), 1123

⁶⁶ Stefani, V.; Campo, L.F.; Correa, D.S.; Araújo, M.A. *Macromol. Rapid. Comm.* **21**, **2000**, 832.

⁶⁷ Rodembusch, F.S.; Silveira, N.P.; Samios, D.; Campo, L.F.; Stefani, V. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **41**, **2003**, 341.

⁶⁸ Rodembusch, F.S.; Silveira, N.P.; Samios, D.; Campo, L.F.; Stefani, V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, **2002**, 367.

⁶⁹ Campo, L.F.; Correa, D.S.; Stefani, V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, **2002**, 373.

⁷⁰ Costa, T.M.H., Stefani, V., Gallas, M.R., Balzaretto, N.M., Jornada, J.A, H. *J. Mat. Chem.* **11**, **2001**, 3377.

⁷¹ Holler, M.G., Campo, L.F., Brandeli, A., Stefani, V. *J. Photochem. Photobiol. A* **149**, **2002**, 217.

⁷² Ladenburg, *Ber.* **1876**, 9, 1524.

⁷³ Phillips, M.A., *J. Chem. Soc.* **1928**, 172 e *J. Chem. Soc.* **1930**, 1409.

⁷⁴ Morton, A.A. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; McGraw-Hill, New York, 1946, 1^a ed.

⁷⁵ Barni, E.; Savarino, P.; Marzona, M.; Piva, M. *J. Heter. Chem.* **1983**, 20, 1517.

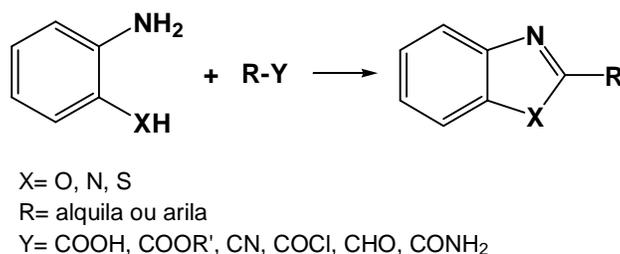


Figura 15: Método clássico de obtenção de heterociclos benzazóis

Antigamente, as condensações eram realizadas por fusão térmica; aquecimento com ácidos minerais diluídos como ácido clorídrico ou sulfúrico; aquecimento a altas temperaturas em solventes como o xileno, tolueno, *p*-cimeno ou benzeno. Em 1957 Hein e col.⁷⁶ propuseram o uso do ácido polifosfórico (APF) como agente ciclizante obtendo uma série de benzimidazóis, benzoxazóis e benzotiazóis 2-substituídos até então não acessíveis. O ácido polifosfórico é um reagente bastante utilizado em síntese orgânica para reações de acilação, alquilação, ciclizações, reações catalisadas por ácido e na síntese de heterociclos contendo nitrogênio.⁷⁷ Embora existam muitos trabalhos a respeito das aplicações em síntese orgânica do APF, pouco se sabe sobre sua ação como reagente em síntese orgânica. Sua alta viscosidade e complexidade tornam extremamente difícil a investigação dos mecanismos das reações que nele ocorrem.⁷⁸

Os heterociclos **8-10** foram sintetizados segundo mostra a Figura 16. O ácido polifosfórico foi preparado através da reação do ácido fosfórico com pentóxido de fósforo a 90°C. Na primeira etapa, ocorre a condensação entre o ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico (**7**) com anilinas *orto*-substituídas (**4-6**) em ácido polifosfórico e temperatura de 200° C durante 4 horas. Após a precipitação em água e neutralização com NaHCO₃ ou Na₂CO₃, obtém-se os heterociclos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis **8-10** com rendimentos entre 60% e 80% após purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente.

⁷⁶ Hein, D.W.; Alheim, R.J.; Leavitt, J.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 427.

⁷⁷ Popp, F.D.; McEwen, W.E. *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 321. Fieser, L.F.; Fieser, M. *Reagents for Organic Synthesis*; Wiley: New York, Vol I, **1967**; 894.

⁷⁸ So, Y.H.; Heeschen, J.P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3552

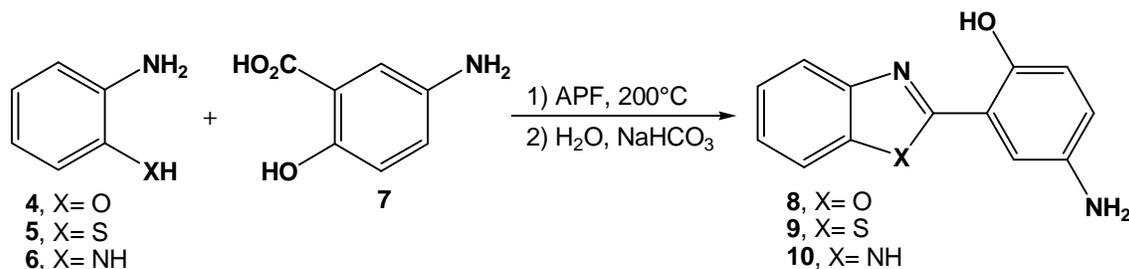


Figura 16: Condensação bimolecular entre anilinas e o ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico em ácido polifosfórico.

Os aminobenzazóis **8-10** constituem a estrutura básica para formar os heterociclos funcionalizados com estrutura capaz de copolimerizar com monômeros acrílicos. Para obter estas moléculas funcionalizadas, os aminobenzazóis **8-10** reagem com alcenos ativados via um mecanismo de adição-eliminação (Ad_N-E), com o cloreto de acrilóila e o brometo de *n*-propila via substituição nucleofílica. Os detalhes de cada reação são descritos à continuação e na Parte Experimental (3.4.1).

2.5.1.1. SÍNTESE DE 2-[5'-(*N*-VINILENO)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS

Carbonos vinílicos ativados, também denominados alcenos eletrofílicos, são muito reativos e freqüentemente dão produtos de substituição. A ativação ocorre com grupos fortemente retiradores de elétrons, como nos alcenos utilizados neste trabalho (Figura 17). A reação de substituição nucleofílica vinílica em substratos deste tipo segue um mecanismo de adição-eliminação (Ad_N-E).⁷⁹ Campo⁸⁰ fornece uma revisão bastante detalhada do mecanismo desta reação e da sua estereoquímica.

⁷⁹ Rappoport, Z. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1969**, 7, 1. Miller, S.I. *Tetrahedron*, **1977**, 33, 1211.

⁸⁰ Campo, L.F. *Síntese, caracterização e aplicações de 2-[(5'-*N*-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazolas: compostos fluorescentes via transferência protônica fotoinduzida* **1999**, UFRGS, Dissertação de Mestrado.

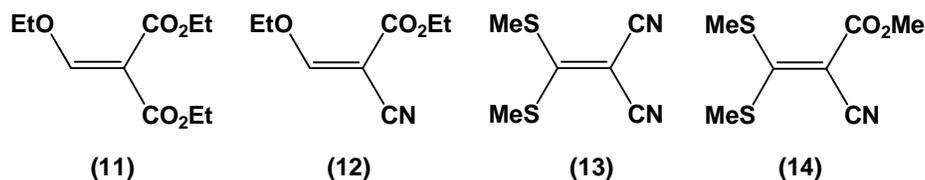
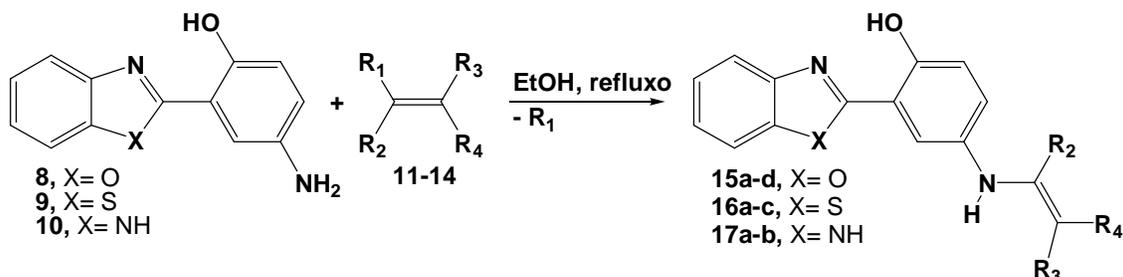


Figura 17: Estruturas dos alcenos eletrofílicos

A reação dos heterociclos **8-10** com os alcenos **11-14** (relação molar 1:1) em etanol e refluxo produz os heterociclos 2-[5'-(*N*-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis **15-17** (Figura 18) com rendimentos entre 40% e 85%. Os produtos, depois de purificados por cromatografia em coluna de sílica-gel foram caracterizados por espectroscopia no IV, UV-vis, RMN de ^1H e de ^{13}C , fluorescência e análise elementar (CHN).

Figura 18: Síntese dos 2-[5'-(*N*-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis.Tabela 2: Grupos funcionais presentes nos heterociclos **15-17**.

Benzazol	X	Alceno	R ₂ , R ₃ e R ₄
15a	O	11	R ₂ = H, R ₃ = R ₄ = CO ₂ Et
15b	O	12	R ₂ = H, R ₃ = CO ₂ Et, R ₄ = CN
15c	O	13	R ₂ = SMe, R ₃ = R ₄ = CN
15d	O	14	R ₂ = SMe, R ₃ = CO ₂ Me, R ₄ = CN
16a	S	11	R ₂ = H, R ₃ = R ₄ = CO ₂ Et
16b	S	12	R ₂ = H, R ₃ = CO ₂ Et, R ₄ = CN
16c	S	14	R ₂ = SMe, R ₃ = CO ₂ Me, R ₄ = CN
17a	NH	11	R ₂ = H, R ₃ = R ₄ = CO ₂ Et
17b	NH	12	R ₂ = H, R ₃ = CO ₂ Et, R ₄ = CN

A substituição não ocorre se o alceno não estiver substituído com grupos fortemente retiradores de elétrons. A fim de verificar a possibilidade de reação com alcenos menos ativados, uma solução da amina **8** e o éter etil-vinílico

(CH₃CH₂OCH=CH₂) em etanol permaneceu sob refluxo durante 48 horas e não detectou-se nenhum produto de substituição.

2.5.1.2. SÍNTESE DE 2-[5'-(*N*-ACRILILOLAMIDA)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS

A metodologia geral utilizada na síntese dos 2-[5'-(*N*-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis **19-21** está representada na Figura 19. O cloreto de acrilóila **18** foi adicionado a uma solução de CHCl₃ contendo a correspondente amina **8-10** (relação molar 1:1). Para as aminas **8** e **9** a reação completa-se em 2h a 0° C. Já para a amina **10**, a reação precisa ser aquecida e mesmo depois de 5h ainda resta produto de partida. Os heterociclos **19-21** foram purificados por cromatografia em coluna com sílica-gel e caracterizados por espectroscopia no IV, UV-vis, RMN de ¹H e de ¹³C, fluorescência e análise elementar (CHN). Os rendimentos foram de 55% a 85%.

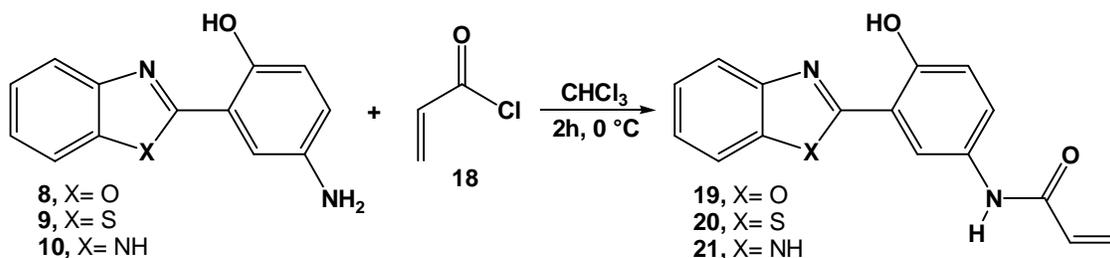


Figura 19: Síntese dos 2-[5'-(*N*-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis.

2.5.1.3. SÍNTESE DE 2-[5'-(*N,N*-DIPROPILAMIN-2-ENO)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS

A metodologia utilizada está representada na Figura 20. O brometo de alila **22** foi adicionado a uma solução de MeOH contendo a correspondente amina **8-10** (relação molar 2:1). O bicarbonato de sódio foi adicionado sólido à solução na proporção de 2:1 em relação à amina. O sistema ficou sob refluxo por 12 horas e os produtos precipitam no meio reacional depois de resfriada a solução. Os heterociclos **23-25** foram purificados por cromatografia em coluna com sílica-gel e caracterizados

por espectroscopia no IV, UV-vis, RMN de ^1H e de ^{13}C , fluorescência e análise elementar (CHN). Os rendimentos variaram de 50% a 80%.

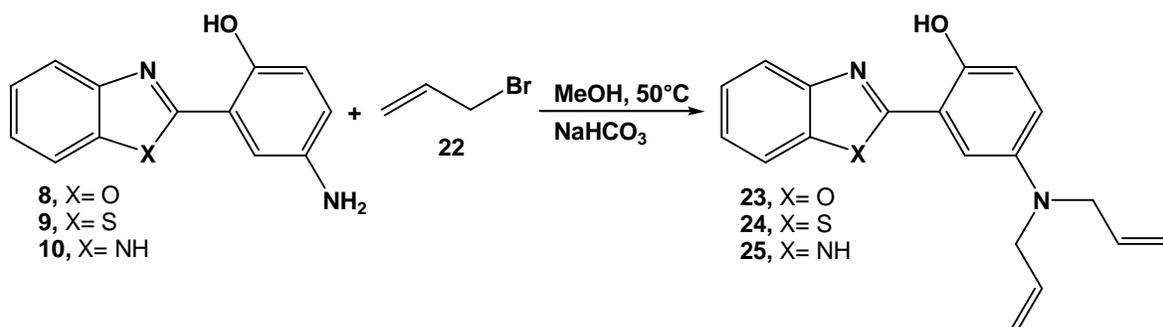


Figura 20: Síntese dos 2-[5'-(*N,N*-dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis.

2.5.1.4. SÍNTESE DE 2-[5'-*N*-(*TERC*-BUTILURÉIA)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS

A metodologia geral utilizada na síntese dos 2-[5'-(*N-terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzazóis **27-29** está representada na Figura 21. A uma solução do correspondente aminobenzazol **8-10** (1 mmol) em acetato de etila adicionou-se o 2-isocianato-2-metil-propano **26** (1,5 mmol) e a solução foi mantida sob refluxo por cinco dias. Depois de resfriada a solução, o sólido resultante foi filtrado e seco sem aquecimento. Os heterociclos **27-29** foram purificados por cromatografia em coluna com sílica-gel e caracterizados por espectroscopia no IV, UV-vis, RMN de ^1H e de ^{13}C , fluorescência e análise elementar (CHN). Os rendimentos ficaram em torno de 45%.

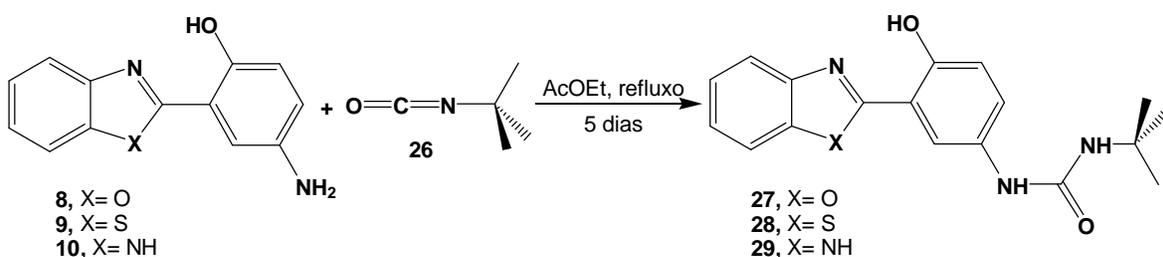


Figura 21: Síntese dos 2-[5'-*N*-(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzazóis.

2.5.1.5. SÍNTESE DE 2-[5'-N-(3-TRIETOXISILIL)PROPIURÉIA-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS

A metodologia geral utilizada na síntese dos 2-[5'-(N-3-trietoxisililpropiluréia)-2'-hidroxifenil]benzazóis **31-33** está representada na Figura 22. A uma solução do correspondente aminobenzazol **8-10** (1 mmol) em acetato de etila adicionou-se o isocianopropil-trietoxisilano **30** (1,5 mmol) e a solução foi mantida sob refluxo por dois dias. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Depois de resfriada a solução, o sólido resultante foi filtrado e seco sem aquecimento. Os heterociclos **31-33** foram purificados por cromatografia em coluna com sílica-gel e caracterizados por espectroscopia no IV, UV-vis, RMN de ^1H e de ^{13}C , fluorescência e análise elementar (CHN). Os rendimentos foram de 73% a 89%.

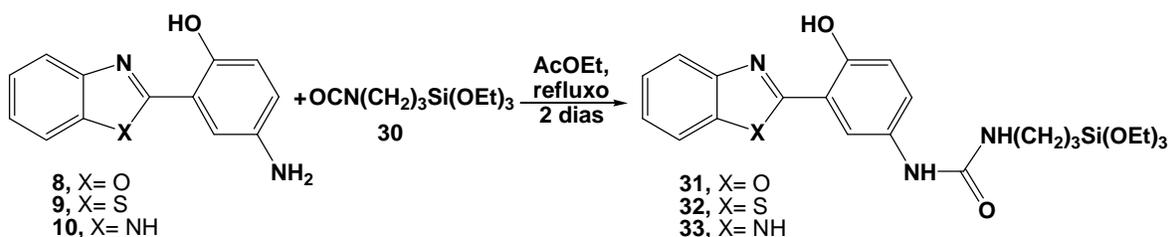


Figura 22: Síntese dos 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzazóis.

2.5.1.6. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO IV E ^1H -RMN

Os espectros de absorção no infravermelho dos produtos evidenciam a presença das vibrações de ligações esperadas. A ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio do anel benzazol existente nestes compostos são observadas pela presença de bandas de hidroxila pouco intensas e a baixas frequências nos espectros de infravermelho. A frequência do estiramento da ligação O-H sem ligação de hidrogênio intramolecular normalmente aparece na região de 3700 e 3500 cm^{-1} . Entretanto, para moléculas que apresentam ligações de hidrogênio, a região de absorção desloca-se para frequências menores e, quanto mais associadas estiverem essas ligações, mais baixas serão as

freqüências. Para os compostos **27-29** e **31-33** as bandas de estiramento da hidroxila fenólica estão sobrepostas as bandas do grupo uréia -NHCONH- .

Para os compostos **15b-d**, **16b-c**, **17b** observa-se a banda de estiramento característica do grupamento $\text{-C}\equiv\text{N}$ ligado a um carbono insaturado, $2250\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$.

Para os compostos **31-33** observa-se a banda de estiramento característica da ligação -C-Si $1102\text{-}1103\text{ cm}^{-1}$.

Em todos os casos, o espectro de $^1\text{H-RMN}$ mostra o hidrogênio da hidroxila fenólica como um singlete bastante estreito e em deslocamento químico acima de 10 ppm. Uma hidroxila fenólica normalmente aparece na região entre 7-4 ppm, dependendo do solvente, da temperatura e da concentração. Quando uma ligação de hidrogênio intramolecular é formada este hidrogênio é desblindado e move-se para freqüências mais altas. Os derivados benzimidazólicos são os que apresentam a hidroxila fenólica em freqüências mais altas, comparado com os análogos benzoxazóis e benzotiazóis.

Os compostos **15a-b**, **16a-b**, e **17a-b**, mostram o acoplamento entre o hidrogênio olefínico (-C=CH-NH) e o hidrogênio enamínico (-C=CH-NH) com uma constante de acoplamento em torno de 13 Hz.

Os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos são semelhantes para os todos os HPBs. Todos eles apresentam o sistema ABCD, representado pelos hidrogênios H_4 , H_5 , H_6 e H_7 , o sistema AB com os hidrogênios $\text{H}_{3'}$ e $\text{H}_{4'}$. O hidrogênio $\text{H}_{6'}$ aparece como um dublete porque acopla com o hidrogênio $\text{H}_{4'}$ com uma constante de acoplamento *meta* entre 1,8 e 2,7 Hz. O hidrogênio $\text{H}_{4'}$ aparece como um dublete de dublete com constantes de acoplamento em *meta* com o hidrogênio $\text{H}_{6'}$ e em *orto* com o hidrogênio $\text{H}_{3'}$. O hidrogênio $\text{H}_{3'}$ aparece como um dublete com uma constante de acoplamento em *orto* com o hidrogênio $\text{H}_{4'}$.

2.5.1.7. CONCLUSÕES

1. Foram sintetizados novos compostos, derivados dos heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis (HPBs), com emissão de fluorescência na região verde-laranja do espectro.

2. Os HPBs foram caracterizados por espectroscopias no UV-vis, IV, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e fluorescência . Ponto de fusão, espectrometria de massas e/ou análise elementar.
3. Os HPBs **15-25** possuem em sua estrutura grupos capazes de ligar-se covalentemente a polímeros orgânicos de tipo acrílico.
4. Os HPBs **31-33** possuem em sua estrutura grupos capazes de ligar-se covalentemente a polímeros inorgânicos (sílicas e zeolitas).
5. Os espectros de ^1H -RMN e no IV dos HPBs **15-33** mostram a presença de ligações de hidrogênio intramolecular entre o nitrogênio azólico e a hidroxila fenólica típicas destes heterociclos.

2.5.2. COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DE CORANTES BENZAZÓIS

O objetivo deste capítulo foi discutir a relação entre a estrutura molecular e o mecanismo dos processos fotofísicos associados com os HPBs 2-[5'-(*N*-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis (15-17) (Figura 18), 2-[5'-(*N*-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis (19-21) (Figura 19) e 2-[5'-(*N,N*-dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis (23-24) (Figura 20). As argüições feitas serão freqüentemente comparadas com os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis (Figura 10), que são moléculas tidas como modelo e que têm seu comportamento TPIEE bastante estudado.

Os novos derivados benzazóis sintetizados neste trabalho, foram caracterizados pelos seus espectros de absorção, excitação e de fluorescência. O efeito do solvente sobre suas propriedades fotofísicas foi avaliado. Os solventes utilizados neste estudo compreendem: apolar e aprótico (benzeno); apolar, aprótico e levemente básico (dioxano e diclorometano); polar e levemente básico (acetonitrila); polar e prótico (etanol); e polar, prótico e básico (metanol/hidróxido de sódio). As soluções dos corantes foram preparadas nas concentrações de 10^{-5} - 10^{-6} M. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente (25°C) em regime estacionário.

2.5.2.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DE FLUORESCÊNCIA EM MEIO NEUTRO

Os HPBs 15-33 possuem em sua estrutura uma ligação de hidrogênio intramolecular (LHI) e por isso sofrem uma reação de transferência de próton (TPIEE) quando excitados por luz no ultravioleta. O produto desta reação não existe no estado fundamental e sua emissão é observada com grande deslocamento de Stokes. Para as três séries de corantes estudados, veremos que alguns apresentam duas bandas de emissão enquanto que outros mostram somente uma banda, sendo que, a razão entre elas é dependente da estrutura molecular, do heteroátomo azólico e da natureza do solvente. Os espectros de absorção e de emissão de fluorescência destes compostos estão representados nas Figuras 23-25 e os dados espectroscópicos estão compilados na Tabela 3. Os espectros de emissão estão

normalizados e foram obtidos a partir da excitação da banda 0-0 da transição $S_0 \rightarrow S_1$ correspondente a cada composto.

Os espectros de absorção eletrônica dos HPBs **15-17** (Figura 23) diferenciam-se significativamente dos HPBs **19-21** (Figura 24) e dos HPBs **23-24** (Figura 25). Para os HPBs **15-17** existe somente uma banda de absorção bastante alargada com máximo em torno de 320 nm, e para os HPBs **19-21** e **23-24** aparecem duas bandas distintas: uma mais estruturada na região entre 240 – 300 nm e outra mais alargada com máximos entre 340 – 400 nm. Para os heterociclos 1,3 benzazólicos descritos na literatura, a banda de menor energia é atribuída a transições (π, π^*) do estado $S_0 \rightarrow S_1$ com caráter de transferência de carga, enquanto que a banda de maior energia é atribuída ao cromóforo azólico.⁸¹⁻⁸³ Transições do tipo $n\pi^*$ provavelmente estão deslocadas para frequências mais altas porque o par de elétrons do nitrogênio está comprometido com a ligação de hidrogênio intramolecular.⁸¹

⁸¹ Douhal, A.; Amat-Guerri, F.; Lillo, M.P.; Acuña, A.U. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **78**, **1994**, 126.

⁸² Guallar, V.; Moreno, M.; Luch, J.M.; Amat-Guerri, F.; Douhal, A. *J. Phys. Chem.* **100**, **1996**, 19789.

⁸³ Nagaoka, S.-I.; Kusunoki, J.; Fujibuchi, T.; Hatakenaka, S.; Mukai, K.; Nagashima, U. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **122**, **1999**, 151.

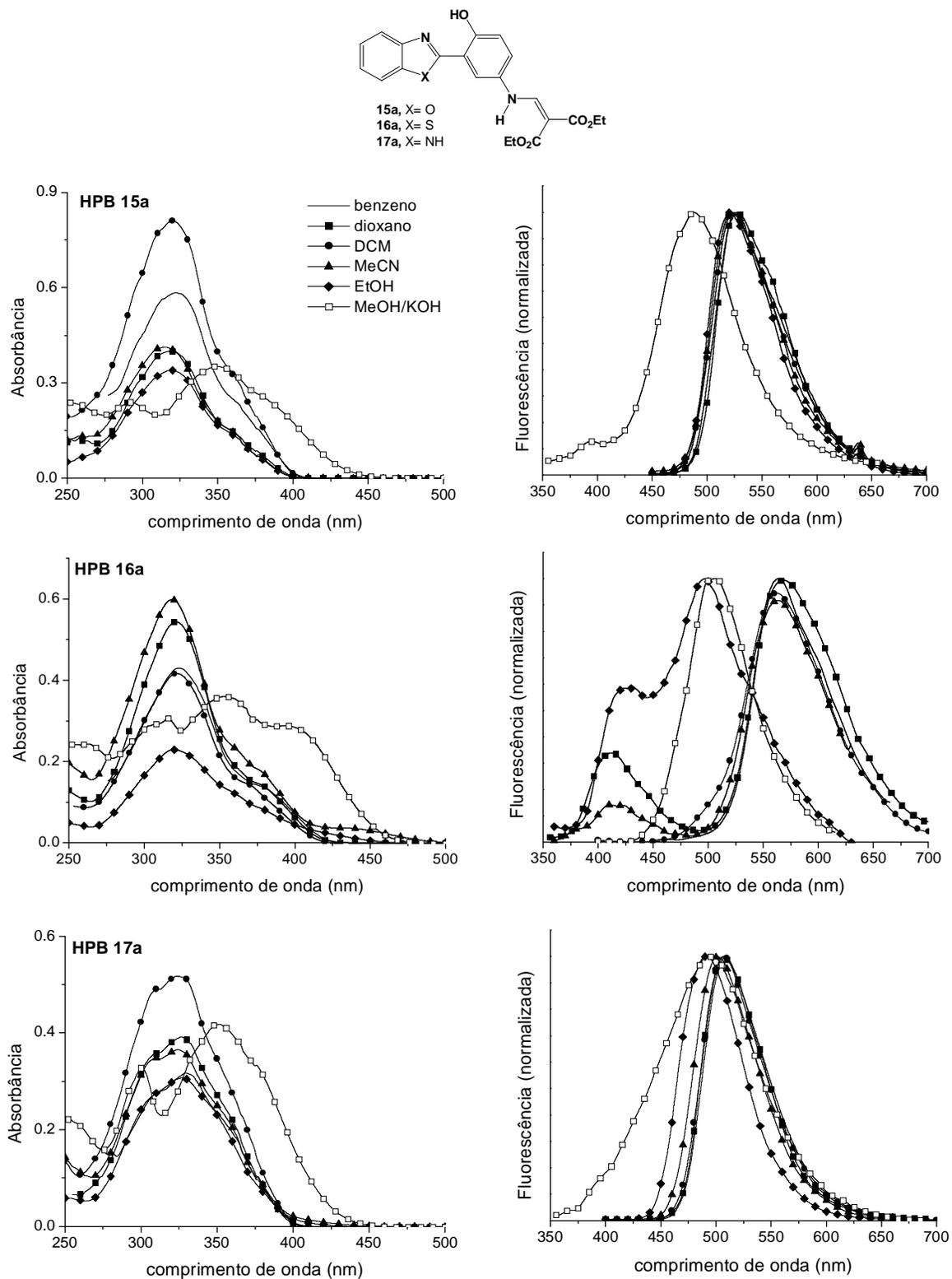


Figura 23: Espectros de absorção e de emissão dos 2-[5'-(*N*-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis **15a**, **16a**, **17a**.

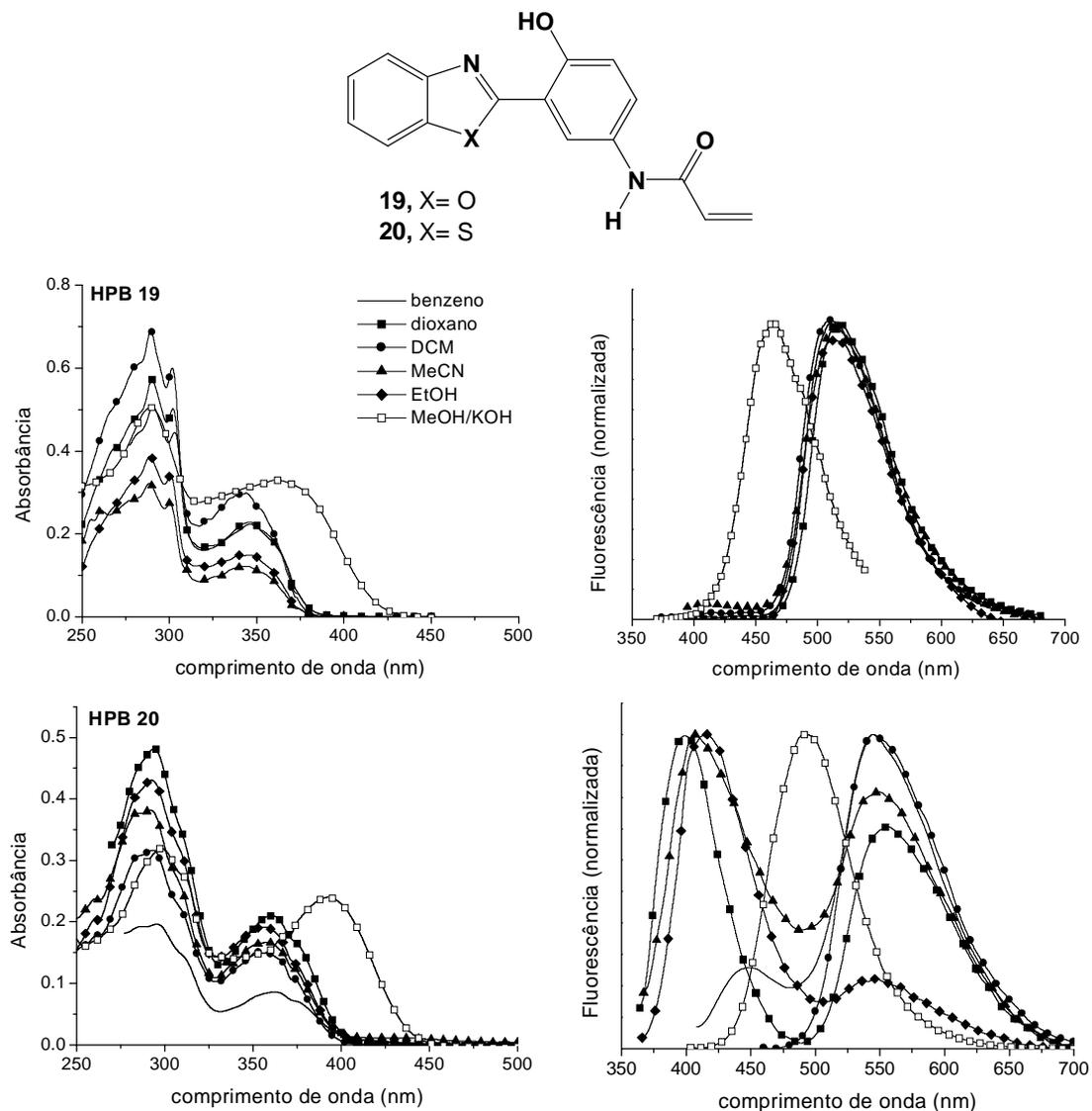


Figura 24: Espectros de absorção e de emissão dos 2-[5'-(*N*-acrililamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis **19** e **20**.

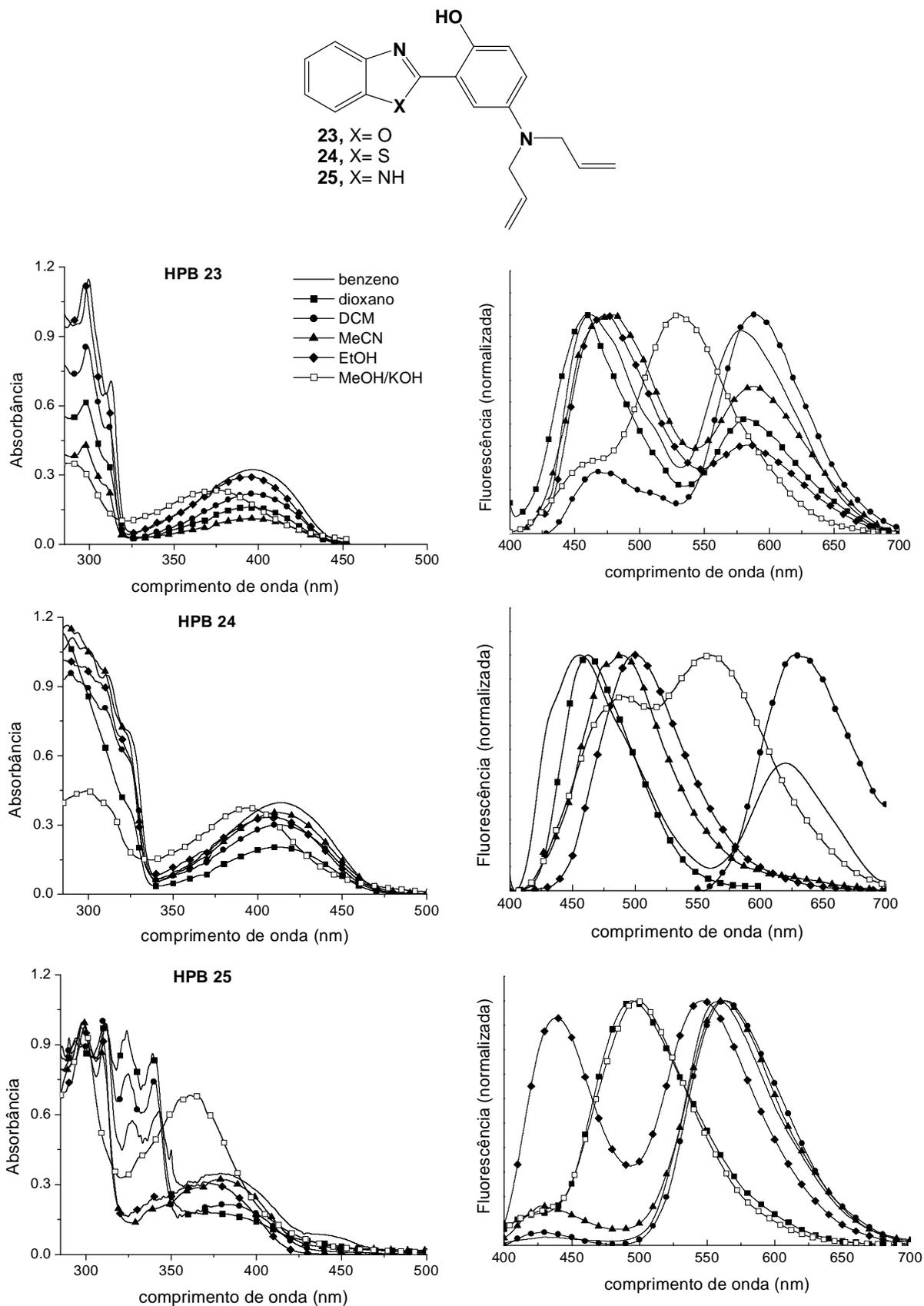


Figura 25: Espectros de absorção e de emissão dos 2-[5'-(*N,N*-dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis **23-24**.

Os espectros de absorção mostram claramente que a modificação dos substituintes no nitrogênio em posição 5' do anel fenólico é responsável pela diferença dos espectros de absorção dos HPBs **15-17** com relação aos HPBs **19-21** e **23-24**. Em qualquer caso, a banda de menor energia está associada à transferência de carga entre o grupo 5'-[N-(vinileno, acrilóila ou dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenila] e o anel benzazólico. Nos compostos **15-17**, por terem um caráter retirador de elétrons mais acentuado devido aos alcenos eletrofílicos, a doação eletrônica por parte do nitrogênio é bastante reduzida. Conseqüentemente, a formação do estado de transição de carga é desfavorecida em relação aos HPBs **19-21** e **23-24**, sendo a banda de absorção deslocada para menores comprimentos de onda. Em outras palavras, a interação do grupo 5'-(N-vinileno) com o anel benzazólico é menor do que a interação dos grupos 5'-(N-acriloilamida) e 5'-(N,N-dipropilamin-2-eno).

A banda de absorção de maior energia, compreendida entre 240 – 300 nm, a qual é ausente ou está muito deslocada para menores comprimentos de onda nos HPBs **15-17**, está relacionada principalmente com a planaridade da molécula. Douhal e col.⁸¹ relatando as propriedades fotofísicas de derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazóis observaram a ausência desta banda em compostos onde o grupo 2'-OH foi metilado e a molécula perde a planaridade. Segundo os autores, a falta de planaridade impossibilita a interação eletrônica entre os dois sistemas π (benzimidazol e anel fenólico) e a banda de absorção observada corresponde principalmente ao cromóforo azólico. Uma possibilidade razoável é que nos HPBs **15-17** o anel fenólico tenha uma conformação torcida em relação ao sistema benzazólico e a molécula perde a planaridade alterando a conjugação dos sistemas π . Para compreender melhor este comportamento seria necessário otimizar a geometria destas moléculas no estado fundamental através de cálculos teóricos, o que não foi o objetivo deste trabalho.

Outra diferença encontrada entre os HPBs **15-17** e os HPBs **19-21** e **23-24** reside na mudança da posição do máximo de absorção com a substituição do heteroátomo azólico. Os HPBs **15-17** não apresentaram alterações significativas com a substituição do heteroátomo (Tabela 3). Já para os HPBs **19-21** e **23-24** os máximos de absorção dos benzotiazóis tiveram um deslocamento batocrômico de aproximadamente 16 nm em relação aos benzoxazóis e benzimidazóis. Isto já foi observado em outros heterociclos benzazólicos e foi justificado pela menor

eletronegatividade do enxofre que proporciona melhor deslocalização eletrônica no anel tiazol e, portanto, resulta em uma transição eletrônica de menor energia.⁸⁴

Um aumento na polaridade do solvente ocasionou um pequeno deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorção dos HPBs **15-24** (Tabela 3). Este comportamento já foi observado neste tipo de heterociclo por outros autores.^{53,85-87}

⁸⁴ Katritzky, A.R. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, **1985**.
⁸⁵ Santra, S.; Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *Chemical Physics Letters* **311**, **1999**, 55.
⁸⁶ Sinha, H.K.; Dogra, S.K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1465.

Tabela 3: Propriedades espectroscópicas (ultravioleta-visível e fluorescência) dos HPBs **15-33** em diferentes solventes.

⁸⁷ Santra, S.; Dogra, S. K. *Chemical Physics* 226, **1998**, 285.

O efeito solvatocrômico sobre os espectros de emissão na série de HPBs **15-21** não foi muito pronunciado, embora tenha-se observado um pequeno deslocamento para o azul quando a polaridade do solvente aumenta (Tabela 3). Quando etanol foi utilizado como solvente, somente os derivados benzimidazóis tiveram seus máximos de emissão deslocados para menores comprimentos de onda (~15 nm). Em solventes próticos como EtOH, existe uma competição entre a ligação de hidrogênio intramolecular (LH-Intra) e a ligação de hidrogênio intermolecular (LH-Inter). Em soluções neutras existe um equilíbrio conformacional entre a forma enol planar (Enol_{cis}-I) que faz a LH-Intra, e a forma enol não planar (Enol_{np}-II) que não faz LH-Intra. O solvente é um dos fatores que determina a proporção de ambos confôrmeros. Em solventes não hidroxílicos o confôrmero I é estabilizado e, em solventes hidroxílicos o confôrmero II é estabilizado pela LH-Inter com o solvente. Como o confôrmero II é de maior energia, a banda resultante na absorção será deslocada para o azul em relação ao confôrmero I.

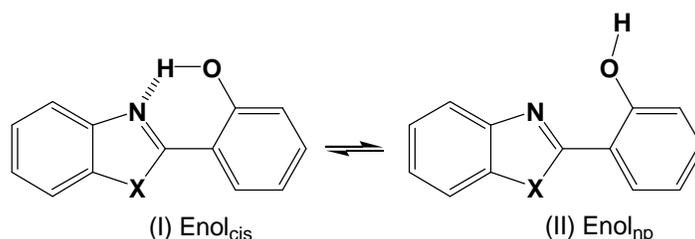


Figura 26: Confôrmeros em equilíbrio no estado fundamental dos HPBs na presença de solventes próticos.

Dos HPBs **15-21** aqueles que contém como heteroátomo o enxofre têm o máximo de emissão mais deslocado para o vermelho seguido dos benzoxázóis e dos benzimidazóis. Os benzotiazóis apresentaram propriedades fotofísicas bem diferentes dos benzoxázóis e benzimidazóis. Os espectros de fluorescência dos derivados benzoxázóis **15a-d** e **19** e dos benzimidazóis **17a-b** e **21** exibem somente uma banda de emissão com grande deslocamento de Stokes (> 150 nm) atribuída ao mecanismo de transferência intramolecular protônica no estado excitado (TPIEE). Em contrapartida, os benzotiazóis **16a-c** e **20** mostram duas bandas de emissão, aquela da TPIEE com grande deslocamento de Stokes (> 150 nm) e outra em menor comprimento de onda e com pequeno deslocamento de Stokes (< 90 nm), sendo

que a intensidade relativa entre ambas é dependente do solvente. A banda de emissão deslocada para o azul em relação a emissão da forma ceto, aparece em solventes apolares como o benzeno, em solventes apolares e levemente básicos como o dioxano e diclorometano, em solventes polares como acetonitrila e também em solventes polares e próticos como o etanol (Tabela 3). A partir destes resultados, conclui-se que o aparecimento da banda de maior energia não está relacionado com as interações do tipo soluto-solvente porque independe da natureza do solvente. A explicação para o aparecimento desta banda pode estar na própria forma enol que também pode emitir. Os espectros de excitação de fluorescência fornecem dados conclusivos a respeito disso. A partir da excitação nos dois máximos de emissão (λ_{enol} e λ_{ceto}) obtém-se diferentes espectros de excitação, como exemplificado para o HPB **20** na Figura 27.

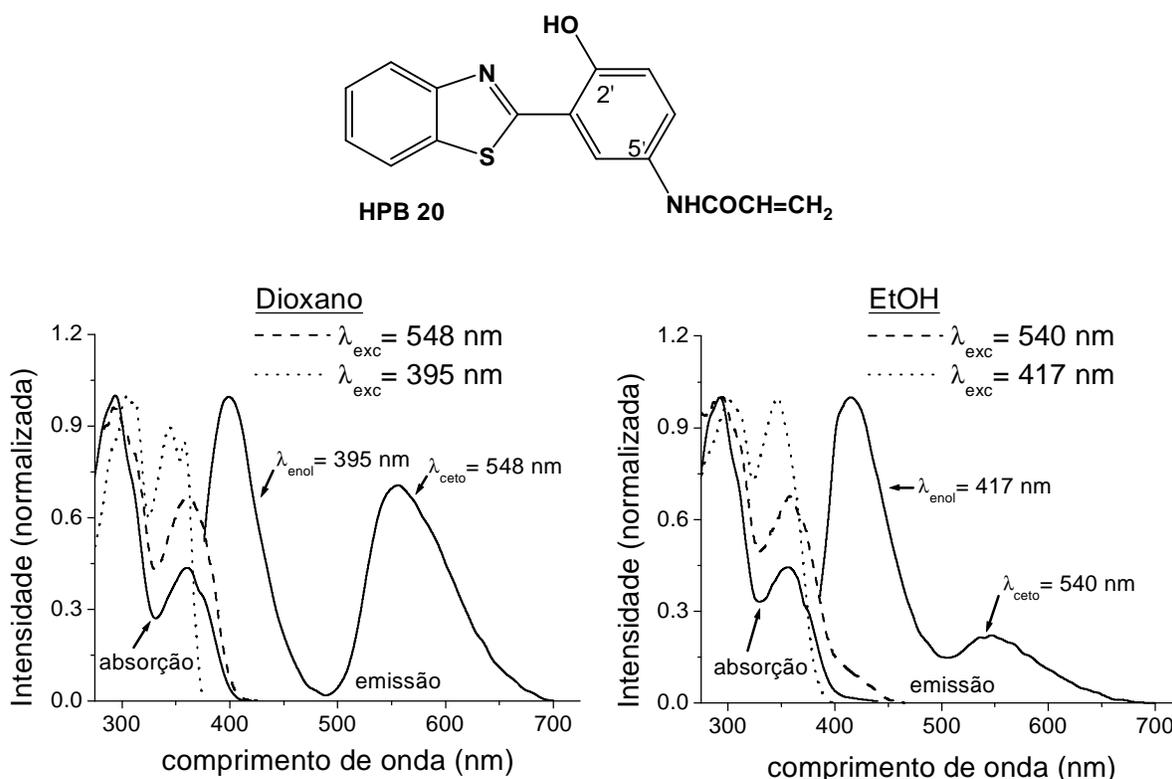


Figura 27: Espectros de absorção e emissão (linhas cheias) e excitação (linhas tracejadas) do HPB **20** em dioxano [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e etanol [$2,1 \times 10^{-5}$ M].

A excitação da banda de menor energia (548 nm em dioxano e 540 nm em EtOH) fornece um espectro semelhante ao espectro de absorção, enquanto que a

excitação da banda de maior energia (395 nm em dioxano e 417 nm em EtOH) resulta em um espectro diferente daquele de absorção. Isto indica a existência de duas espécies no estado fundamental que estão em equilíbrio e que possuem diferentes propriedades de absorção. Uma espécie é responsável pela emissão do tautômero ceto (TPIEE) e a outra pela emissão da forma enol. A emissão da forma enol pode estar ocorrendo a partir de um equilíbrio entre as conformações *cis-trans* como representado na Figura 28. Pela Tabela 3 pode-se ver que a relação entre as duas bandas de emissão ($I_{\text{ceto}}/I_{\text{enol}}$) é dependente do solvente e em benzeno, a emissão TPIEE é predominante sobre a emissão do *trans*-enol.

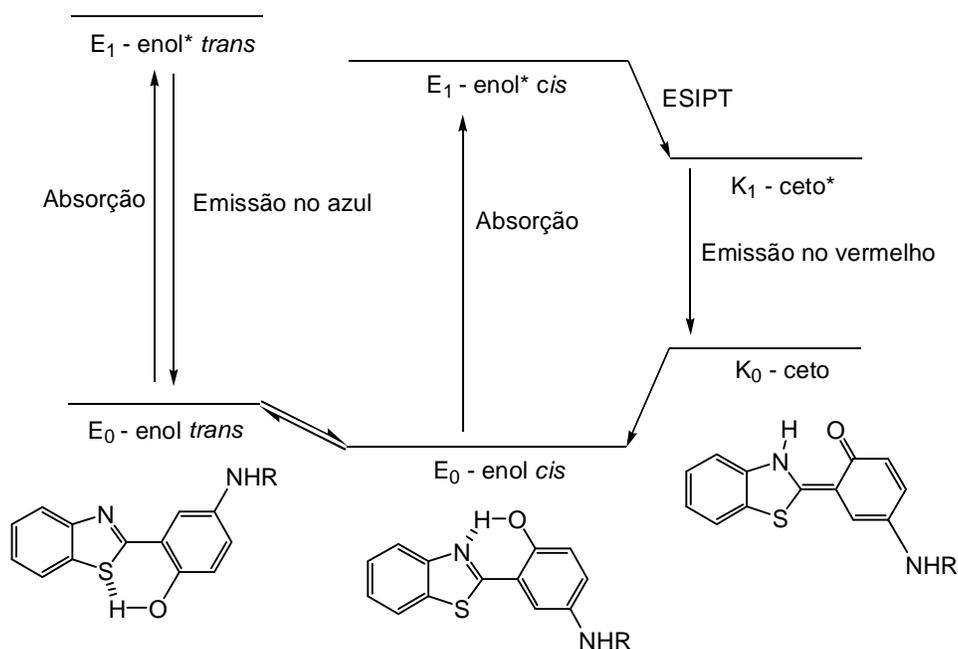


Figura 28: Representação esquemática do processo de interconversão *cis-trans* e da energia dos estados fundamental e excitado de derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazóis.

Enfatizando esta questão, os resultados acima mostrados não são provas conclusivas a respeito do mecanismo de emissão da banda deslocada para o azul. A origem desta banda pode envolver outros processos de desativação; como por exemplo a conversão interna ou a transferência de carga, sendo necessário dados adicionais de cinética de decaimento e fluorescência resolvida no tempo.

2.5.2.1.1. COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DOS HPBS

2-[5'-(*N,N*-DIPROPILAMIN-2-ENO)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS

A análise dos espectros de emissão de fluorescência dos HPBs **15-17**, **19-21** e **23-25** mostrou que a estrutura do grupo substituinte na posição 5'-*N* do anel fenólico é determinante no mecanismo de desativação dos estados excitados, sendo que os HPBs **23-25** tiveram um comportamento fotofísico diferente dos demais. Foi observado que os máximos dos espectros de absorção e de fluorescência dos HPBs **23-25** estão deslocados batocromicamente em relação aos HPBs **15-17** e **19-21** (> 50 nm, Tabela 3) devido ao maior efeito indutivo doador do grupo 5'-*N,N*-dipropil-2-eno; e que seus espectros de emissão exibem duas bandas, independente do heteroátomo azólico (O, S ou NH, Tabela 3). Além disso, os máximos de emissão dos HPBs **23-25** apresentaram um deslocamento batocrômico com o aumento na polaridade do solvente, contrariamente aos HPBs **15-17** e **19-21**.

Estas observações permitiram concluir que os HPBs **23-25** têm mecanismos de relaxação do estado excitado diferenciado dos demais HPBs e que isto está relacionado com o grupo 5'-*N,N*-dipropil-2-eno. A dupla emissão observada nestes derivados (Figura 25) é resultado de dois processos competitivos: a transferência de próton intramolecular (TPIEE) e a transferência de carga intramolecular. O mecanismo de decaimento por transferência de carga intramolecular (em inglês, *intramolecular charge transfer* ICT) envolve um grupo aceptor e um grupo doador de elétrons e foi amplamente estudado em compostos aromáticos.⁸⁸⁻⁹² No caso dos HPBs **23-25**, o grupo aceptor de elétrons é a parte 2-(2'-hidroxifenil)benzazolil e o grupo doador é o 5'-*N,N*-dipropil-2-eno. Os dois processos competitivos de emissão tem origem na forma enol no estado excitado (E_1) que perde energia tanto pela transferência do próton como pela formação de um complexo de transferência de carga, como mostra a Figura 29. Como resultado, o espectro de emissão é formado por duas bandas, uma devido a forma ceto (K_1) e a outra correspondente a forma de transferência de carga (ICT_1).

⁸⁸ Kosower, E.D. *Acc. Chem. Res.* 15, **1982**, 259.

⁸⁹ Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *Chem. Phys.* 243, **1999**, 45.

⁹⁰ Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *Spectrochimica Acta Part A* 57, **2001**, 2617.

⁹¹ Rotkiewicz, K.; Grellmann, K.H.; Grabowski, Z.R. *Chem. Phys. Lett.* 19, **1973**, 315.

⁹² Frank, C.W.; Hayashi, R.; Tazuke, S. *Macromol.* 20, **1987**, 983.

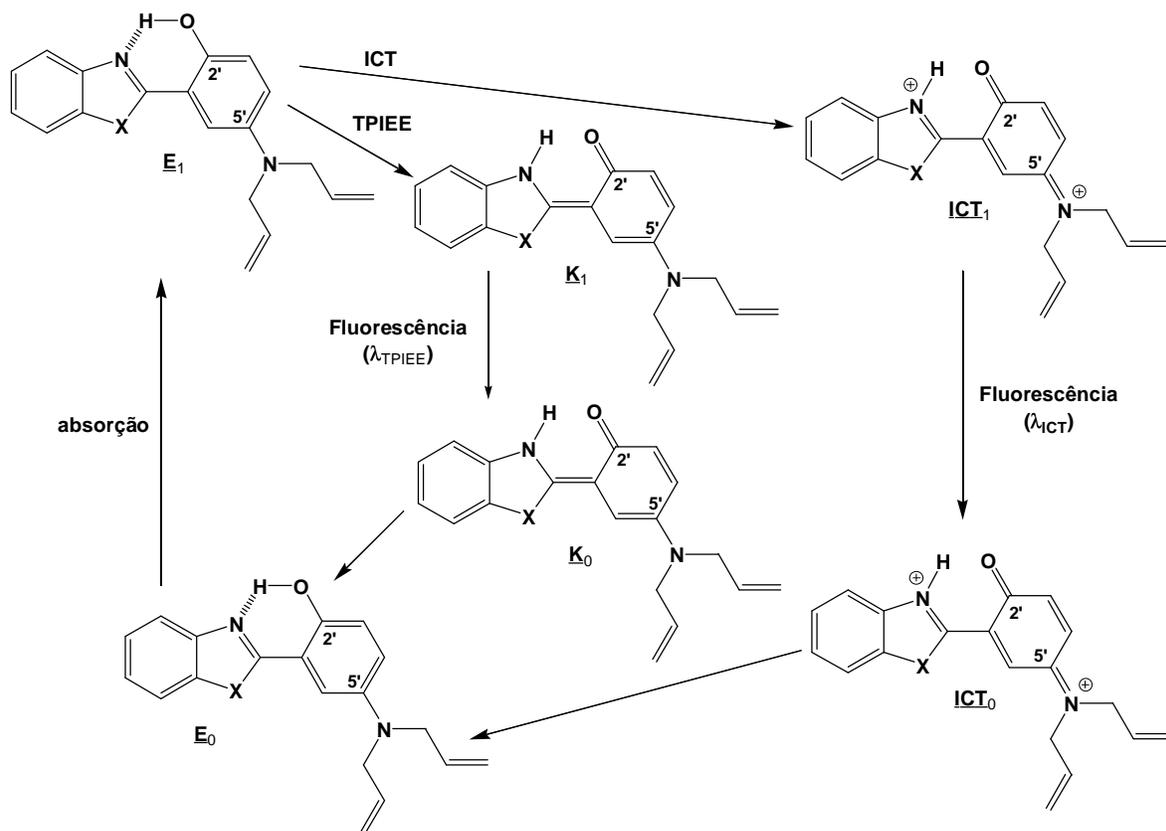


Figura 29: Estruturas correspondentes a dupla emissão dos HPBs **23-25**

A banda que corresponde a emissão da TPIEE (λ_{TPIEE}) apresenta um grande deslocamento de Stokes (> 120 nm) e aquela da emissão da ICT (λ_{ICT}) um pequeno deslocamento de Stokes (< 90 nm) (Tabela 3). Com o aumento na polaridade do solvente os dois máximos de fluorescência sofrem um deslocamento batocrômico, o qual é mais pronunciado para a emissão ICT. A natureza do solvente também afeta a relação entre as áreas destas duas bandas (Tabela 3).

Os espectros de excitação de fluorescência obtidos pela excitação nos respectivos máximos de emissão das bandas de menor e maior deslocamento de Stokes (λ_{ICT} e λ_{TPIEE} , respectivamente) são muito semelhantes entre si e também com respeito ao espectro de absorção. Para exemplificar, a Figura 30 mostra os espectros de absorção, fluorescência e excitação do HPB **23** em dioxano e acetonitrila.

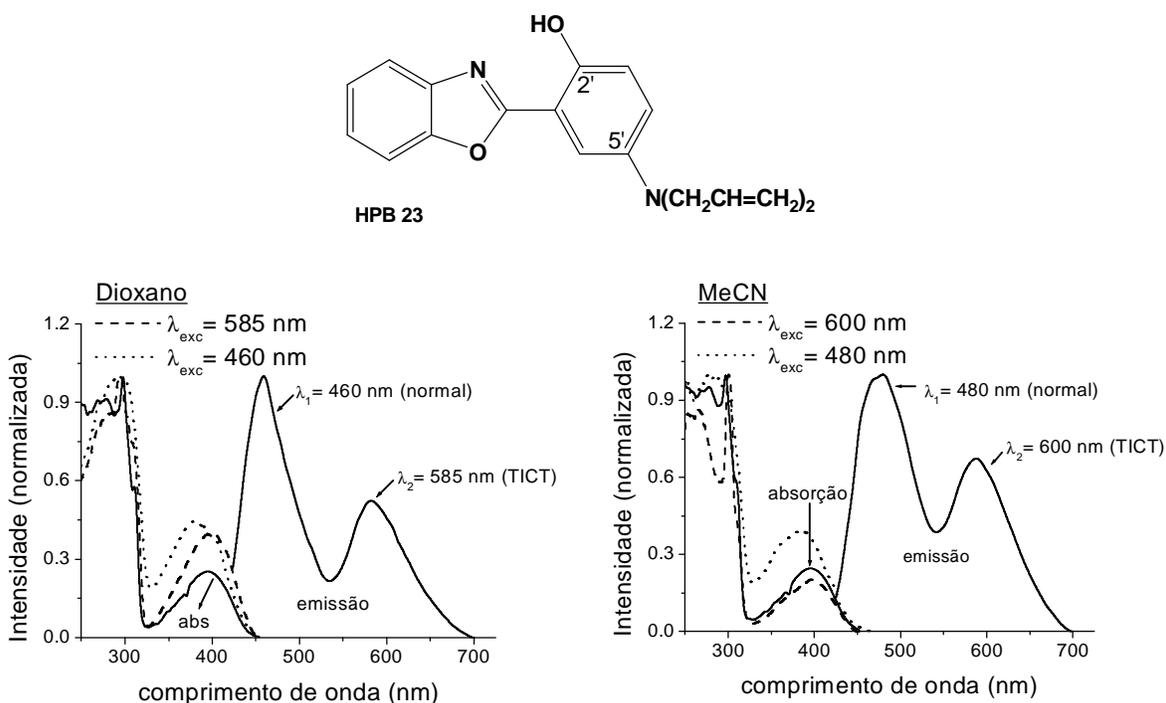


Figura 30: Espectros de absorção, fluorescência e excitação do HPB **23** em dioxano [$4,0 \times 10^{-5}$ M] e acetonitrila [$1,5 \times 10^{-5}$ M].

Quando o λ_{exc} utilizado foi o máximo da banda ICT, o espectro de excitação de fluorescência é exatamente igual ao espectro de absorção, independente do solvente. A excitação no máximo da banda TPIEE gera um espectro que tem a mesma forma da absorção porém um pouco deslocado para o azul. A partir destes resultados, pode-se assumir que as espécies responsáveis pelas duas bandas de emissão são a mesma no estado fundamental, isto é, a forma enol (E_0).

2.5.2.2. ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DE FLUORESCÊNCIA EM MEIO BÁSICO

Em solução alcóolica alcalina (MeOH/KOH) houve o aparecimento de uma nova banda de absorção para os HPBs **15-17** deslocada para maior comprimento de onda em relação aos solventes neutros (Figura 23). Nos HPBs **19-21** o máximo da banda de absorção teve um deslocamento batocrômico (Figura 24) e nos HPBs **23-25** um deslocamento hipsocrômico (Figura 25). Nos espectros de emissão, todos os máximos tiveram um deslocamento hipsocrômico e somente uma banda de emissão

foi observada para todos os compostos (Tabela 3). Esta nova banda que emite em menor comprimento de onda quando comparada a banda de emissão da TPIEE, foi atribuída a emissão de uma espécie aniônica representada genericamente na Figura 31.^{61,93,94}

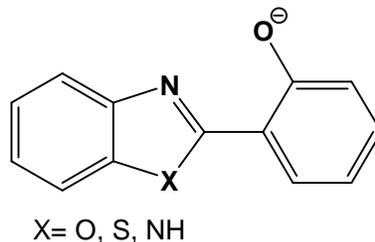


Figura 31: Estrutura da espécie aniônica formada em meio básico

2.5.2.3. RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA

Os rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_{fl}) foram calculados a partir da fórmula:

$$\phi_{fl} = \frac{A_{ref} \cdot F_{corante} \cdot n_{corante}^2}{A_{corante} \cdot F_{ref} \cdot n_{ref}^2} \cdot \phi_{ref}$$

onde, A é a absorvância (<0.05), F é a área sob a curva de emissão de fluorescência e n é o índice de refração do solvente utilizado. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C) em regime estacionário. Como o padrão de fluorescência utilizado deve absorver preferencialmente na mesma região de absorção dos corantes de interesse, sulfato de quinina (Riedel) em H_2SO_4 1N foi utilizado como referência (ϕ_{fl} 0,55).⁹⁵ O comprimento de onda de excitação foi àquele correspondente ao máximo de absorção para cada composto nos respectivos solventes.

⁹³ Rzeska, A.; Malicka, J.; Guzow, K.; Szabelski, M.; Wiczak, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **146**, **2001**, 9.

⁹⁴ Tanaka, K.; Kumagai, T.; Aoki, H.; Deguchi, M.; Iwata, S. *J. Org. Chem.* **66**, **2001**, 7328.

⁹⁵ Melhuish, W.H. *J. Phys. Chem.* **51**, **1969**, 1856.

Tabela 4: Rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{fl}) das formas ceto, enol e aniônica dos HPBs **15-20** em diferentes solventes.

HPB	Solvente	ϕ_{fl}^{enol}	ϕ_{fl}^{ceto}	$\phi_{fl}^{ânion}$
15a	Benzeno	-	0,017	-
	Dioxano	-	0,011	-
	DCM	-	0,015	-
	MeCN	-	0,008	-
	EtOH	-	0,010	-
	MeOH/KOH	-	-	< 0,001
15b	Benzeno	-	0,003	-
	Dioxano	-	0,010	-
	DCM	-	0,005	-
	MeCN	-	0,007	-
	EtOH	-	0,010	-
	MeOH/KOH	-	-	0,012
15c	Benzeno	-	-	-
	Dioxano	-	-	-
	DCM	-	< 0,001	-
	MeCN	-	-	-
	EtOH	-	-	-
	MeOH/KOH	-	-	< 0,001
15d	Benzeno	-	< 0,001	-
	Dioxano	-	< 0,001	-
	DCM	-	< 0,001	-
	MeCN	-	< 0,001	-
	EtOH	-	< 0,001	-
	MeOH/KOH	-	-	< 0,001
16a	Benzeno	< 0,001	< 0,001	-
	Dioxano	< 0,001	< 0,001	-
	DCM	< 0,001	< 0,001	-
	MeCN	< 0,001	< 0,001	-
	EtOH	< 0,001	< 0,001	-
	MeOH/KOH	-	-	< 0,001
16b	Benzeno	< 0,001	< 0,001	-
	Dioxano	< 0,001	< 0,001	-
	DCM	< 0,001	< 0,001	-
	MeCN	< 0,001	< 0,001	-
	EtOH	< 0,001	< 0,001	-
	MeOH/KOH	-	-	< 0,001

continuação Tabela 4:

HPB	Solvente	ϕ_{fi}^{enol}	ϕ_{fi}^{ceto}	$\phi_{fi}^{ânion}$
16c	Benzeno	-	< 0,001	-
	Dioxano	-	< 0,001	-
	DCM	< 0,001	< 0,001	-
	MeCN	< 0,001	< 0,001	-
	EtOH	< 0,001	< 0,001	-
	MeOH/KOH	-	-	< 0,001
17a	Benzeno	-	0,16	-
	Dioxano	-	0,10	-
	DCM	-	0,12	-
	MeCN	-	0,10	-
	EtOH	-	0,07	-
	MeOH/KOH	-	-	0,001
17b	Benzeno	-	0,03	-
	Dioxano	-	0,06	-
	DCM	-	0,12	-
	MeCN	-	0,005	-
	EtOH	-	0,006	-
	MeOH/KOH	-	-	0,002
19	Benzeno	-	0,017	-
	Dioxano	-	0,007	-
	DCM	-	0,015	-
	MeCN	-	0,032	-
	EtOH	-	0,004	-
	MeOH/KOH	-	-	0,004
20	Benzeno	-	0,003	-
	Dioxano	< 0,001	< 0,001	-
	DCM	-	0,002	-
	MeCN	< 0,001	< 0,001	-
	EtOH	< 0,001	0,003	-
	MeOH/KOH	-	-	0,007

2.5.2.4. CONCLUSÕES

1. Os elevados deslocamentos de Stokes observados (150 – 250 nm) evidenciam o mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE) presente nos HPBs **15-33**.

2. Os espectros de absorção eletrônica dos HPBs **15-17** diferenciam-se dos demais HPBs quanto a sua forma, pois apresentam somente uma banda de absorção com máximos em torno de 320 nm. Já os HPBs **19-33** apresentam duas bandas de absorção sendo uma mais estruturada em torno de 290 nm e a outra mais alargada com máximos acima de 340 nm.
3. Dos HPBs **15-33** aqueles que contêm como heteroátomo azólico o enxofre têm o máximo de emissão mais deslocado para o vermelho seguido dos benzoxazóis e dos benzimidazóis.
4. Para os HPBs **15-21** os espectros de emissão de fluorescência dos benzoxazóis e benzimidazóis exibem somente uma banda de emissão com grande deslocamento de Stokes (> 150 nm) atribuída ao mecanismo de TPIEE. Já os benzotiazóis mostram duas bandas de emissão, uma correspondente a TPIEE com grande deslocamento de Stokes (> 150 nm), e outra, em menor comprimento de onda e com pequeno deslocamento de Stokes (< 90 nm), sendo que a intensidade relativa entre ambas mostrou-se dependente do solvente.
5. Os HPBs **23-25** apresentaram um comportamento fotofísico diferente dos HPBs **15-21**. Seus espectros de emissão exibem duas bandas, independente do heteroátomo azólico (O, S ou N).
6. As propriedades fotofísicas dos HPBs **15-25** em função do solvente foram avaliadas. Para isso, foram utilizados solventes de diferente polaridade e habilidade para formar ligação de hidrogênio tais como: benzeno, dioxano, diclorometano, acetonitrila, etanol e uma mistura de metanol/hidróxido de sódio.
7. De uma maneira geral, os máximos de absorção e de emissão de fluorescência para todos os HPBs sofrem um pequeno deslocamento hipsocrômico quando o solvente passa de apolar para polar e prótico.
8. Quando o solvente utilizado foi uma mistura de MeOH/KOH, uma espécie aniônica foi gerada com diferentes propriedades de absorção e emissão. A nova espécie absorve em maiores comprimentos de onda e emite em menores comprimentos de onda quando comparado aos demais solventes.
9. Os derivados benzimidazóis apresentaram os maiores valores de rendimento quântico de fluorescência.

2.5.3. SÍNTESE DE POLÍMEROS ACRÍLICOS CONTENDO DERIVADOS DO SISTEMA BENZAZOL

A incorporação de moléculas que exibem TPIEE em matrizes poliméricas orgânicas fornece materiais que combinam a estabilidade térmica da matriz com as propriedades fotoemissoras dos corantes. Corantes fluorescentes como os derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis covalentemente ligados ou dispersos em uma matriz polimérica são utilizados como laser de corante no estado sólido,³ materiais para opto-eletrônica^{96,97} e fotoestabilizadores.^{98,99}

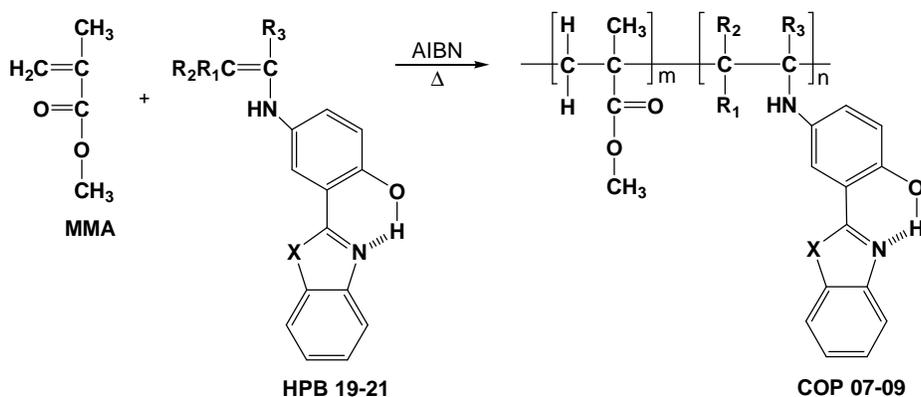
Neste trabalho, foram sintetizados polímeros do tipo acrílico contendo na sua estrutura os corantes 2-[5'-(*N*-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis **15-17**, 2-[5'-(*N*-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis **19-21** e os 2-[5'-(*N,N*-dipropil-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis **23-25**. A síntese e a caracterização térmica e fotofísica dos polímeros contendo os corantes 2-[5'-(*N*-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazóis **15-17** foram publicadas em trabalhos recentes.⁶⁶⁻⁶⁹ A polimerização dos corantes **15-17**, **19-21** e **23-25** com metacrilato de metila (MMA) foi realizada em massa tendo como iniciador radicalar a 2,2'-azo-bis(isobutironitrila) (AIBN). Em todos os casos, a polimerização resultou em sólidos transparentes e fluorescentes quando observados sob luz ultravioleta. Os novos polímeros apresentaram emissão na região do ultravioleta-visível entre 450 e 600 nm. Para a caracterização térmica e fotofísica dos polímeros, os mesmos foram purificados por repetidos processos (mínimo três vezes) de dissolução em CHCl₃ e precipitação em hexano ou ciclohexano. A Figura 32 mostra a estrutura dos copolímeros de MMA com os HPBs **15-17**, **19-21** e **23-25** fazendo parte da cadeia polimérica. Estes copolímeros não tiveram as suas estruturas completamente elucidadas, com isso, os esquemas apresentados na Figura 32 são meramente ilustrativos.

⁹⁶ R. Reinfeld, G. Seybold, *Chimia* **44**, **1990**, 295.

⁹⁷ Hu, Y.; Zhang, Y.; Liang, F.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X. *Synthetic Metals* **137**, **2003**, 1123.

⁹⁸ D. Kuila, G. Kvakovszky, M. A. Murphy, R. Vicari, M. H. Rood, K. A. Fritch, J. R. Fritch, *Chem. Mater.* **11**, **1999**, 109.

⁹⁹ Crawford, J. C. *Prog. Polym. Sci.* **24**, **1999**, 7.



Cop 01: HPB 15a, X= O, R₃= H, R₂= R₁= CO₂Et

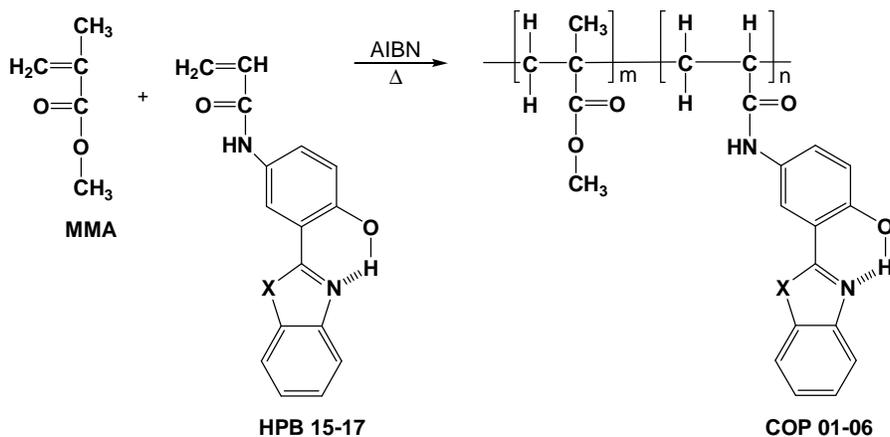
Cop 02: HPB 15b, X= O, R₃= H, R₂= CN, R₁= CO₂Et

Cop 03: HPB 15c, X= O, R₃= SMe, R₂= CO₂Me, R₁= CN

Cop 04: HPB 16a, X= S, R₃= H, R₂= R₁= CO₂Et

Cop 05: HPB 16b, X= S, R₃= SMe, R₂= CO₂Me, R₁= CN

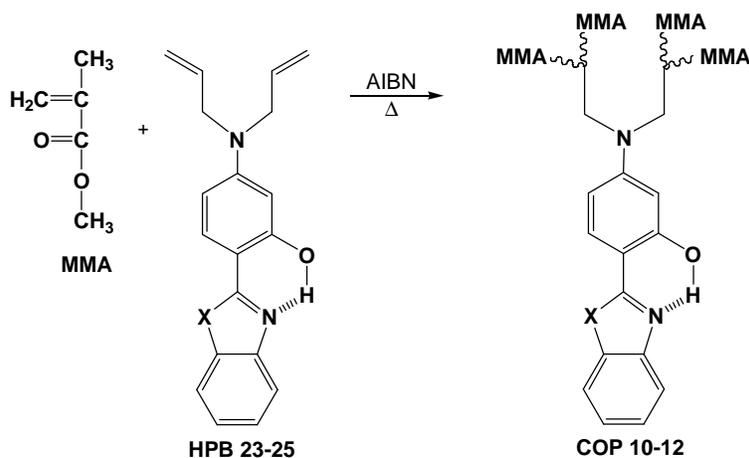
Cop 06: HPB 17a, X= NH, R₃= H, R₂= R₁= CO₂Et



Cop 07: HPB 19, X=O

Cop 08: HPB 20, X=S

Cop 09: HPB 21, X=NH



Cop 10: HPB 23, X=O

Cop 11: HPB 24, X=S

Cop 12: HPB 25, X=NH

Figura 32: Estrutura dos copolímeros MMA/HPBs – Cop 01-12.

A caracterização dos copolímeros **Cop 01-12** por espectroscopia no infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear de ^1H mostrou somente os sinais correspondentes ao MMA. Isto se deve a baixa concentração do corante na matriz polimérica após a purificação. As Figura 33-34 mostram os espectros no IV e de ^1H -RMN do copolímero **Cop 01**. Os demais copolímeros tiveram espectros semelhantes.

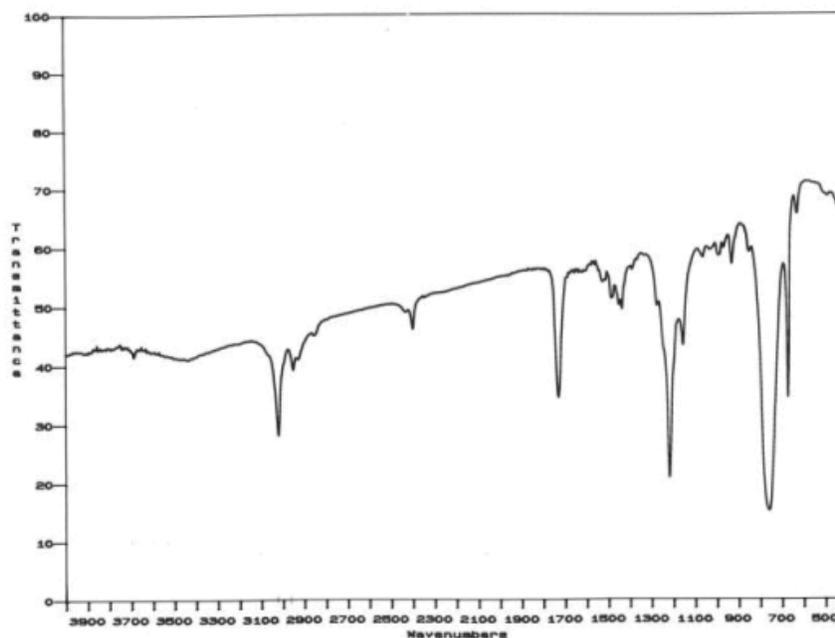


Figura 33: Espectro no infravermelho do **Cop 01** em filme.

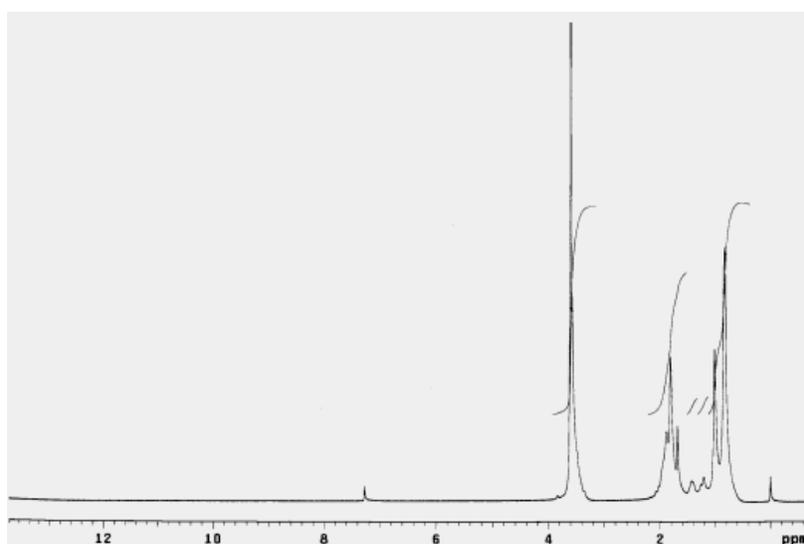


Figura 34: Espectro de ^1H -RMN em CDCl_3 do **Cop 01**.

2.5.3.1. PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS MMA/HPBS 15-17

Com o monômero MMA e os HPBs **15a-c**, **16a-b** e **17a** foram realizadas duas reações de polimerização variando-se as quantidades de corante, de MMA e de AIBN bem como as condições experimentais. Na primeira polimerização utilizou-se um banho de silicone e o controle da temperatura foi manual. Na segunda polimerização utilizou-se uma estufa com controle digital de temperatura. As quantidades utilizadas de cada reagente nas duas polimerizações estão na Tabela 5.

Tabela 5: Número de mols de corante (n_{HPB}), número de mols MMA (n_{MMA}) e massa de AIBN utilizados nas duas polimerizações do MMA com os HPBs **15a-c**, **16a-b** e **17a**.

	HPB	n_{HPB}	$n_{\text{MMA}} (\times 10^{-2})$	$m_{\text{AIBN}} (\text{mg})$
Cop-01	15a	$2,5 \cdot 10^{-5}$	6,5	6
		$2,5 \cdot 10^{-6}$	3,7	18
Cop-02	15b	$4,6 \cdot 10^{-5}$	6,5	6
		$2,2 \cdot 10^{-6}$	3,7	18
Cop-03	15c	$4,4 \cdot 10^{-5}$	6,5	6
		$2,0 \cdot 10^{-6}$	3,7	18
Cop-04	16a	$5,0 \cdot 10^{-5}$	6,5	6
		$1,9 \cdot 10^{-6}$	3,7	18
Cop-05	16b	$5,0 \cdot 10^{-5}$	6,5	6
		$2,7 \cdot 10^{-6}$	3,7	18
Cop-06	17a	$2,5 \cdot 10^{-5}$	6,5	6
		$2,2 \cdot 10^{-6}$	3,7	18

Conhecendo o comportamento térmico dos corantes antes da polimerização, é possível fazer comparações com eles depois de ligados na cadeia polimérica, por isso, os corantes foram caracterizados por análise térmica pelas técnicas de termogravimetria (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC), sendo que os termogramas encontram-se no anexo II. Os termogramas de DSC (40 °C/min em atmosfera de N₂) mostraram um único evento térmico equivalente a fusão do corante. Através dos termogramas de TGA (20 °C/min em atmosfera de N₂) pode-se ver que a temperatura inicial de decomposição (T_{di}) variou de 163 a 268 °C,

dependendo do corante e que, em todos os termogramas, a decomposição não foi completa, restando de 27 a 46% em massa até 600°C.

Os termogramas de TGA e DSC dos copolímeros **Cop 01-06** foram obtidos através de uma rampa de aquecimento de 20 e 40 °C/min respectivamente, todos em atmosfera de N₂ (anexo II). Os copolímeros **Cop 01-06**, ao contrário dos corantes puros, apresentaram perda de massa total e mostraram um único processo de degradação. O PMMA puro começou a degradar em 240°C (T_{di}) e, próximo a 400°C, perdeu 100% de sua massa. Para os copolímeros contendo os corantes **15a-c**, **16a-b** e **17a**, a T_{di} sofreu um aumento médio de 52°C em relação ao PMMA puro, sendo que a menor elevação foi para o **Cop-02** (274°C) e a maior para o **Cop-03** (307°C).

Conforme comentado anteriormente, a primeira polimerização foi realizada em um banho de silicone e a segunda em uma estufa com controle de temperatura digital. Na Tabela 6 estão compilados os valores encontrados das temperaturas de transição vítrea (T_g), da massa molar numérica média (\overline{M}_n) e da polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos **Cop 01-06** obtidos através das duas polimerizações. Ao compará-las, nota-se grandes diferenças principalmente nos valores de \overline{M}_n e $\overline{M}_w/\overline{M}_n$. Na primeira polimerização, a concentração de corante foi maior e a massa de AIBN menor. Como na segunda polimerização as quantidades foram modificadas, não podemos avaliar à qual deles se deve o aumento no peso \overline{M}_n e uma melhor polidispersão. Entretanto, podemos dizer que as condições utilizadas na segunda polimerização conduziram a polímeros com maior peso molecular e uma distribuição mais uniforme das cadeias poliméricas.

Tabela 6: Características do PMMA puro e copolimerizado com os HPBs **15a-c**, **16a-b** e **17a** em banho de silicone (1ª polimerização) e em estufa (2ª polimerização).

	T_g (°C)	T_{di} (°C)	T_{df} (°C)	\bar{M}_n ($\times 10^3$ g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PMMA	125	240	271	-	-
	131	-	-	469	1,4
Cop-01	128	296	339	230	4,4
	124	-	-	756	1,3
Cop-02	129	274	338	530	2,6
	124	-	-	724	1,3
Cop-03	131	307	342	830	1,8
	131	-	-	587	1,4
Cop-04	128	298	347	670	2,0
	119	-	-	829	1,2
Cop-05	129	302	341	480	2,1
	119	-	-	637	1,4
Cop-06	132	296	342	520	2,5
	122	-	-	617	1,4

A massa de corante utilizada nas polimerizações foi baixa devido a insolubilidade dos mesmos em metacrilato de metila. Com o objetivo de aumentar a concentração do corante fez-se uma polimerização em solução. Para isso, 300 mg ($7,2 \times 10^{-4}$ mols) do corante **15a** em um balão contendo 10 mL de tolueno, 10 mL de MMA e 100 mg de AIBN. A reação foi mantida sob atmosfera de N_2 por 12 horas a 80°C. A solução resultante foi vertida em etanol e o polímero foi purificado por solubilização/precipitação em $CHCl_3$ /hexano. Após quatro purificações, a massa de corante que não reagiu foi de 233 mg, ou seja, 18% de corante copolimerizou com MMA. A massa molar numérica média do copolímero foi muito mais baixo do que o da polimerização em massa e a polidispersão aproximadamente o dobro (Tabela 7).

Tabela 7: Características do copolímero MMA/HPB **15a** obtido em solução (tolueno) e em massa.

HPB	T_g (°C)	T_{di} (°C)	\bar{M}_n ($\times 10^3$ g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	n_{corante}
15a (solução)	121	201	114	2,0	$7,2 \cdot 10^{-4}$
15a (massa)	124	296	756	1,3	$2,2 \cdot 10^{-6}$

2.5.3.2. PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS MMA/HPBS 19-21

O procedimento experimental adotado na síntese e purificação dos **Cop 07-09** está descrito na seção 3.5.1. Para os HPBs **19-21** foi realizada somente uma reação de polimerização e as quantidades de corante, MMA e AIBN estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8: Número de mols de corante (n_{HPB}), número de mols de MMA (n_{MMA}) e massa de AIBN utilizados na polimerização do MMA com os HPBs **19-21**.

	HPB	$n_{\text{HPB}} (\times 10^{-5})$	$n_{\text{MMA}} (\times 10^{-2})$	$m_{\text{AIBN}} (\text{mg})$
Cop-07	19	1,5	9,3	12
Cop-08	20	1,4	9,3	12
Cop-09	21	1,6	9,3	12

Os termogramas de TGA e DSC dos HPBs **19-21** e dos copolímeros **Cop 07-09** foram obtidos através de uma rampa de aquecimento de 20 e 10 °C/min respectivamente, todos em atmosfera de N_2 (anexo II). Na Tabela 9 estão os valores das temperaturas de fusão (T_m) dos corantes, temperatura de transição vítrea (T_g) dos copolímeros e as temperaturas de decomposição inicial (T_{di}) e final (T_{df}) assim como o massa molar numérica média (\overline{M}_n) e a polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos **Cop 07-09**.

Os termogramas de DSC dos HPBs **19-21** mostraram um único evento térmico equivalente a fusão, assim como os HPBs **15a-c**, **16a-b** e **17a**. Nos termogramas de TGA houve somente um processo de decomposição, ao contrário dos corantes **15a-c**, **16a-b** e **17a**. Isto pode ser atribuído ao fato de que os HPBs **15a-c**, **16a-b** e **17a** apresentam grupos funcionais mais suscetíveis à degradação térmica (-CO₂Et, -CN, -SMe).

Tabela 9: Características do PMMA puro e copolimerizado com os HPBs **19-21**.

	T_m (°C)	T_g (°C)	T_{di} (°C)	T_{df} (°C)	\overline{M}_n ($\times 10^3$ g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
HPB 19	252	-	250	-	-	-
HPB 20	244	-	250	-	-	-
HPB 21	290	-	290	-	-	-
PMMA	-	125	240	381	469	1,4
Cop-07	-	116	260	385	560	2,2
Cop-08	-	127	290	383	698	2,1
Cop-09	-	126	305	387	594	2,1

A presença do corante na cadeia polimérica eleva a temperatura inicial de decomposição do PMMA em até 65°C. Já a temperatura final de decomposição e a T_g do PMMA não sofrem nenhuma grande alteração com a incorporação do corante, como pode ser visto na Tabela 9. Quando comparadas as massa molares numéricas médias dos copolímeros **Cop 07-09** com o do PMMA puro, observa-se um aumento significativo, concomitantemente com uma maior polidispersão.

2.5.3.3. PROPRIEDADES DOS COPOLÍMEROS MMA/HPBS 23-25

O procedimento experimental adotado na síntese e purificação dos **Cop 10-12** está descrito na seção 3.5.1. Para estes polímeros foi realizado somente uma reação de polimerização e as quantidades de corante, MMA e AIBN estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10: Número de mols de corante (n_{HPB}), número de mols de MMA (n_{MMA}) e massa de AIBN utilizados na polimerização do MMA com os HPBs **23-25**.

	HPB	n_{HPB} ($\times 10^{-6}$)	n_{MMA} ($\times 10^{-2}$)	m_{AIBN} (mg)
Cop-10	23	9,8	6,5	16
Cop-11	24	6,2	6,5	16
Cop-12	25	8,1	6,5	16

Os termogramas de TGA e DSC dos HPBs **23-25** e dos copolímeros **Cop 10-12** foram obtidos através de uma rampa de aquecimento de 20 e 40 °C/min respectivamente, todos em atmosfera de N_2 (anexo II). Na Tabela 11 estão as

temperatura de transição vítrea (T_g) e as temperaturas de decomposição inicial (T_{di}) e final (T_{df}), assim como o massa molar numérica média (\overline{M}_n) e a polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos **Cop 07-09**.

Tabela 11: Características do PMMA puro e copolimerizado com os os HPBs **23-25**.

	T_g (°C)	T_{di} (°C)	T_{df} (°C)	\overline{M}_n ($\times 10^3$ g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
HPB 23	-	209	357	-	-
HPB 24	-	209	361	-	-
HPB 25	-	254	522	-	-
PMMA	125	240	381	469	1,4
Cop-10	132	295	461	915	1,6
Cop-11	120	317	458	188	3,7
Cop-12	130	302	461	282	2,6

Através da Tabela 11 pode-se ver que a copolimerização do MMA com os HPBs **23-25** proporcionou a elevação das temperaturas inicial e final de decomposição assim como a temperatura de transição vítrea quando comparado ao PMMA puro. Com estes resultados, pode-se dizer que os **Cop 10-12** apresentam melhores propriedades térmicas do que o PMMA. Em relação aos valores de M_n , não existe uma razão aparente para que o **Cop 10** tenha uma massa molar excepcionalmente elevada em relação aos **Cop 11** e **Cop 12**, uma vez que as estruturas dos HPBs **23-25** são muito semelhantes entre si.

2.5.3.4. CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DOS COPOLÍMEROS MMA/HPBS

Os copolímeros com MMA e os HPBs **15a-c**, **16a-b** e **17a**, **19-21** e **23-25** foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-vis, excitação de fluorescência e emissão de fluorescência (estado estacionário) em sólido (filme) e em solução (CH_2Cl_2). Todos os espectros foram feitos com os polímeros purificados, desta forma, garante-se que as propriedades de emissão observadas devem-se exclusivamente ao corante ligado covalentemente na cadeia polimérica. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente (25°C). Os polímeros na forma de filme foram obtidos por evaporação do solvente ao ar. Os espectros de absorção e de

emissão dos **Cop 01**, **Cop 04** e **Cop 06** e dos respectivos HPBs **15a**, **16a** e **17a** [10^{-5} M] estão na Figura 35, dos **Cop 07-09** e dos respectivos HPBs **19-21** [10^{-5} M] na Figura 36, dos **Cop 10-12** e dos respectivos HPBs **23-25** [10^{-5} M] na Figura 37.

Os espectros de absorção dos copolímeros **COP 01-09** em solução são muito semelhantes aos espectros de absorção dos corantes puros. Isto é um indicativo de que a estrutura química do corante não sofreu alterações, a ponto de manter a planaridade na sua estrutura bem como as propriedades fotoemissoras. Já nos **COP 10-12**, os espectros de absorção diferenciam-se significativamente dos corantes porque a banda de menor energia ($\lambda > 350$ nm), presente nos HPBs **23-25**, não foi detectada nos copolímeros (Figura 37).

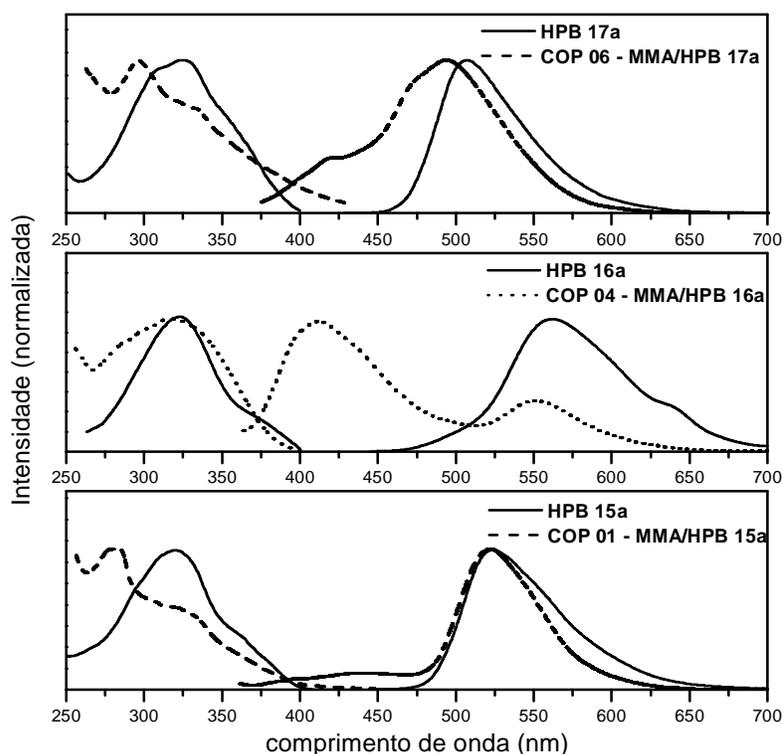


Figura 35: Espectros de absorção e de emissão dos HPBs **15a**, **16a** e **17a** e dos copolímeros **Cop 01**, **Cop 04** e **Cop 06** em CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

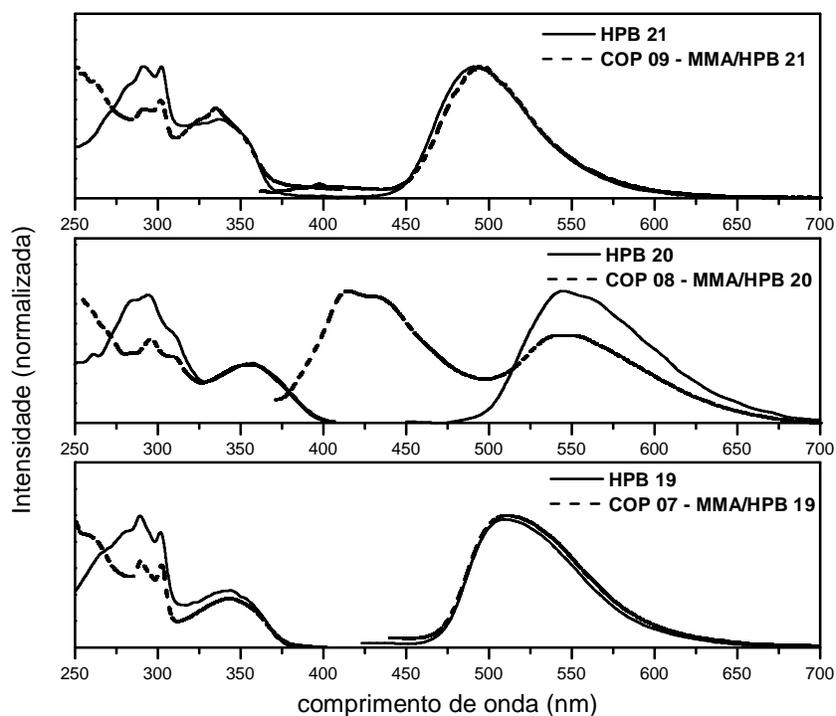


Figura 36: Espectros de absorção e de emissão dos HPBs **19-21** e dos copolímeros **Cop 07-09** em CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$.

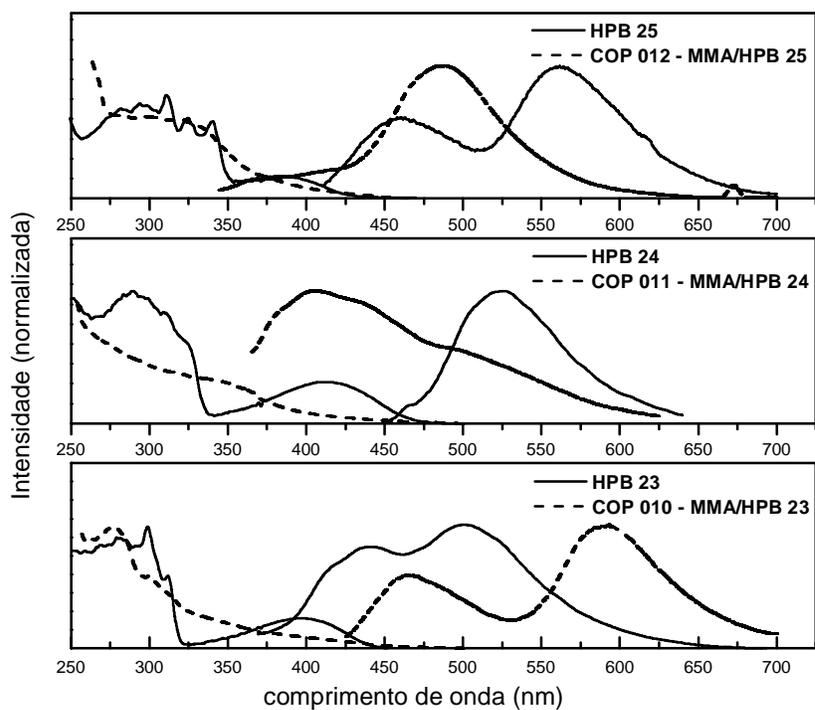


Figura 37: Espectros de absorção e de emissão dos HPBs **23-25** e dos copolímeros **Cop 10-12** em CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$.

Os espectros de fluorescência dos copolímeros **Cop 01-09** são muito semelhantes aos dos corantes puros, exceto em alguns casos onde houve a formação de uma nova banda de emissão com menor deslocamento de Stokes. A banda de maior deslocamento de Stokes nos copolímeros é a mesma encontrada nos corantes e foi atribuída a emissão do fototautômero ceto (TPIEE). Os **Cop 01**, **Cop 04**, **Cop 06** e **Cop 08** apresentaram além da banda TPIEE uma banda de menor deslocamento de Stokes que não foi detectada no respectivo corante isolado. Nestes casos, acredita-se que o corante está perdendo energia de outra forma além daquela perdida através da TPIEE. Um caminho alternativo que o corante encontra para dissipar a energia absorvida resulta da ruptura da LH-Intra para formar o isômero enol-*np* (Figura 26) que decai emitindo em menor comprimento de onda. Nos copolímeros MMA/HPBs o corante pode romper a LH-Intra para fazer uma ligação de hidrogênio intermolecular com a carbonila do metacrilato, o que já foi observado por outros autores com o 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol.^{100,101} Assim sendo, o isômero enol-*np* é favorecido e surge uma nova banda nos espectros de emissão com menor deslocamento de Stokes.

2.5.3.5. PERCENTUAL DE INCORPORAÇÃO DO CORANTE NAS CADEIAS DE PMMA

O percentual de incorporação de um corante em uma cadeia polimérica pode ser calculado por diversas técnicas entre elas: a espectroscopia de absorção no UV-vis^{102,103}, por ¹H-RMN¹⁰⁴, por TGA¹⁰⁵ ou por análise elementar. O método mais utilizado é a espectroscopia no UV-vis e para isso, os copolímeros purificados foram dissolvidos em um volume conhecido de diclorometano e seus espectros de absorção foram registrados. Conhecendo o coeficiente de extinção molar do corante puro a um determinado comprimento de onda, e, supondo que este não muda quando o corante está no polímero, e as quantidades iniciais de corante e de MMA

¹⁰⁰ Tarkka, R.M.; Jenekhe, S.A. *Chem. Phys. Lett.* **260**, **1996**, 533.

¹⁰¹ Yang, G.; Dreger Z.A.; Li Y.; Drickamer H.G. *J. Phys. Chem. A* **101**, **1997**, 7948.

¹⁰² Hirai, M.; Yuzawa, T.; Haramoto, Y.; Nanasawa, M. *Reac. Func. Polym.* **45**, **2000**, 175.

¹⁰³ Vyprachtický, D.; Pokorná, V.; Pecka, J.; Mikes, F. *Macromol.* **30**, **1997**, 7821.

¹⁰⁴ Zhang, L. Z.; Li, Y.; Liang, Z. X.; Yu, Q. S.; Cai, Z. G. *Reac. Func. Polym.* **40**, **1999**, 255.

¹⁰⁵ Lu, Z.; Goh, S. H.; Lee, S. Y.; Sun, X.; Ji, W. *Polym.* **40**, **1999**, 2863.

empregados na polimerização, calculou-se a quantidade de corante ligado covalentemente segundo a equação:⁶⁴

$$\% \text{ de corante ligado covalentemente} = \frac{\text{Abs}_p \cdot M_c \cdot V_s \cdot (m_{\text{MMA}} + m_c) \times 100}{\epsilon_c \cdot m_p \cdot m_c}$$

(Equação 1)

- Abs_p: absorvância do polímero no comprimento de onda do máximo de absorção.
- M_c: massa molar (g mol⁻¹) do corante.
- V_s: volume (litro) da solução contida na cubeta.
- m_{MMA}: massa (g) de monômero MMA empregada na polimerização.
- m_c: massa (g) de corante empregada na polimerização.
- ε_c: coeficiente de extinção molar do corante (L.mol⁻¹cm⁻¹).
- m_p: massa (g) de copolímero usada na preparação da solução para UV-vis.

Os valores dos percentuais de incorporação (dados em massa) do corante nas cadeias de MMA para os polímeros **Cop 01-09** obtidos a partir da equação 1 estão na Tabela 12. Uma outra estimativa foi obtida utilizando-se diretamente a equação de Lambert-Beer e os resultados (dados em mol) estão na Tabela 12.

Tabela 12: Percentual de incorporação dos **HPBs 15-21** no PMMA

Polímero	HPB	% (massa)*	% (mol)**
Cop-01	15a	1,9	0,06
Cop-02	15b	2,7	0,07
Cop-03	15c	2,0	0,10
Cop-04	16a	3,4	0,20
Cop-05	16b	8,0	0,10
Cop-06	17a	2,0	0,07
Cop-07	19	25,0	2,60
Cop-08	20	30,0	3,60
Cop-09	21	25,0	1,00

*obtido pela equação 1. **obtido pela equação de Lambert-Beer ($A=\epsilon bc$)

Um dos problemas em se utilizar as absorvâncias registradas no UV-vis para estimar o grau de incorporação de um corante em uma matriz polimérica é que

devemos considerar que o ϵ do corante não muda estando ele ligado na matriz. Segundo, as soluções dos polímeros preparadas para as medidas no UV-vis ficam muito viscosas, o que também pode modificar o coeficiente de extinção molar do corante. Uma outra alternativa é utilizar a espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$, o que não foi possível neste caso tendo em vista que a quantidade de corante ligado na cadeia polimérica após a purificação foi muito pequena ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} mols), e nos espectros de $^1\text{H-RMN}$ dos **Cop 01-09** aparecem somente os sinais relativos ao MMA.

O percentual de incorporação não pôde ser calculado para os copolímeros **Cop 10-12** porque mesmo adicionando cerca de 1 g de polímero não se obteve absorvância significativa e as soluções tornaram-se extremamente viscosas. Isto indica que houve um baixo grau de incorporação. Além disso, os espectros de absorção dos **Cop 10-12** (Figura 37) não mostraram as bandas características dos respectivos corantes o que impossibilita a utilização do valor do coeficiente de extinção molar para o cálculo do percentual de incorporação.

2.5.3.6. CONCLUSÕES

1. Foram sintetizados polímeros de tipo acrílico contendo na sua estrutura derivados dos heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos.
2. Os polímeros foram obtidos por polimerização em massa empregando-se o respectivo corante benzazólico e metacrilato de metila, utilizando-se AIBN como iniciador radicalar.
3. Os polímeros foram caracterizados após purificação por espectroscopia no UV-vis, IV, $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ e fluorescência, por análise térmica (TGA e DSC) e GPC.
4. Os polímeros obtidos apresentaram intensa emissão de fluorescência na região verde-amarelo do espectro eletromagnético.
5. Os espectros de absorção no UV-vis e de fluorescência dos polímeros mostraram as bandas características dos corantes puros, evidenciando que o mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE) ocorre também na matriz polimérica.
6. O percentual de incorporação dos corantes nas cadeias de PMMA foi maior para os **Cop 07-09**.

7. A presença dos HPBs na cadeia polimérica não alterou de forma significativa a temperatura de transição vítrea do PMMA puro.
8. As temperaturas inicial e final de decomposição foram as mais afetadas pela presença dos HPBs.
9. Em todos os casos, quando o corante está presente na cadeia de PMMA, o polímero resultante é mais resistente a degradação térmica

2.5.4. PROPRIEDADES LASER DE CORANTES BENZAZÓLICOS

Na década de 80 iniciou-se o desenvolvimento de uma nova família de corantes para laser que emitem na região azul-verde do espectro, em que a geração de radiação estimulada se dá através de um mecanismo de transferência de próton intramolecular no estado excitado - TPIEE. São mais conhecidos como *proton-transfer laser dyes*. A possibilidade de usar esse mecanismo para gerar emissão estimulada foi proposto por Khan e Kasha¹⁰⁶ e posto em prática com a 3-hidróxi-flavona¹⁰⁷, salicilamida¹⁰⁸, salicilato de sódio¹⁰⁹ e 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol¹¹⁰ (Figura 38).



Figura 38: Corantes para laser que emitem via TPIEE.

O mecanismo TPIEE produz grande inversão de população e eficiente emissão laser em solução líquida.³ Uma das grandes vantagens deste mecanismo de desativação é que o grande deslocamento de Stokes evita a sobreposição das bandas de absorção e de emissão e os problemas de re-absorção da radiação laser gerada, aumentando a conversão da energia incidente em sinal laser. A capacidade que uma molécula excitada tem em absorver fótons previamente emitidos por outra molécula excitada no meio ativo depende da sobreposição dos espectros de absorção e fluorescência que aumenta com a concentração do corante.¹¹¹ Este

¹⁰⁶ Khan, A.U.; Kasha, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **80**, **1984**, 1767.

¹⁰⁷ Chou, P.; McMorro, D.; Aartsma, T.J.; Kasha, M. *J. Phys. Chem.* **88**, **1984**, 4596.

¹⁰⁸ Acuña, A.U.; Costela, A.; Muñoz, J.M. *J. Phys. Chem.* **90**, **1986**, 2807.

¹⁰⁹ Acuña, A.U.; Amat-Guerri, F.; Catalán, J.; Costela, A.; Figuera, J.M.; Muñoz, J.M. *Chem. Phys. Lett.* **132**, **1986**, 567.

¹¹⁰ Costela, A.; Amat-Guerri, F.; Catalán, J.; Douhal, A.; Figuera, J.M.; J.M.; Muñoz, J.M.; Acuña, A.U. *Opt. Commun.* **64**, **1987**, 457.

¹¹¹ Arbeloa, F.L.; Arbeloa, T.L.; Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F. *Chem. Phys.* **236**, **1998**, 331.

efeito é denominado de re-absorção/re-emissão e desloca a banda de fluorescência para energia mais baixa.¹¹²

No primeiro trabalho sobre a ação laser do 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol¹¹⁰ em solução líquida, foram registradas eficiências de conversão de energia de 14,5 % em solventes apolares (dioxano). O mesmo grupo de autores cinco anos mais tarde¹¹³ publicou os resultados com o primeiro laser de corante no estado sólido baseado no mecanismo de transferência de próton intramolecular no estado excitado. Porém, a emissão laser do 2-(2'-hidróxi-5'-fluorfenil)benzimidazol a partir de uma matriz sólida de poli(metacrilato de metila) (PMMA) resultou em baixas eficiência (1%) e fotoestabilidade (100 pulsos de duração). A partir deste trabalho, outros derivados do 2-(2'-hidróxifenil)benzimidazol^{114,115} foram sintetizados buscando-se aumentar eficiência e a fotoestabilidade laser, e alguns deles estão representados na Tabela 13.

Tabela 13: Eficiência laser (EL) de derivados 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazóis em solventes orgânicos e em matrizes sólidas.

HPB	R ₁	R ₂	EL (%)
1	H	H	14,5 (dioxano) ¹
2	OH	H	10,0 (acetoneitrila) ¹
3	CH ₃	H	15,5 (dioxano) ¹
4	OCH ₃	H	5,5 (dioxano) ¹
5	F	H	10,0 (acetoneitrila) ¹ 1,0 (PMMA) ²
6	H	CO ₂ CH ₃	0,5 (PMMA) ²
7	F	CO ₂ CH ₃	1,8 (PMMA) ²
8	H	CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	1,4 (PMMA) ²
9	F	CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	11,3 (PMMA) ²
10	H	CO ₂ CH ₂ (C ₆ H ₄)CO ₂ (CH ₂) ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂	11,4 (PMMA) ³
11	F	CO ₂ CH ₂ (C ₆ H ₄)CO ₂ (CH ₂) ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂	10,6 (PMMA) ³

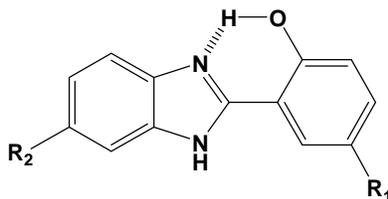
¹A partir da referência 110. ²A partir da referência 114. ³A partir da referência 115.

¹¹² Parker, C.A. *Photoluminescence of Solutions*, 1968, Elsevier, Amsterdam.

¹¹³ Acuña, A.U.; Amat-Guerri, F.; Costela, A.; Douhal, A.; Figuera, J.M.; Florido, F.; Sastre, R. *Chem. Phys. Lett.* 187, 1991, 98.

¹¹⁴ Ferrer, M.L.; Acuña, A.U.; Amat-Guerri, F.; Costela, A.; Figuera, J.M.; Florido, F.; Sastre, R. *Appl. Opt.* 33, 1994, 2266.

¹¹⁵ Costela, A.; García-Moreno, I.; Mallavia, R.; Amat-Guerri, F.; Barroso, J.; Sastre R. *Opt. Commun.* 152, 1998, 89.



A eficiência laser do HPB **5** em PMMA foi dez vezes inferior aquela em acetonitrila, o que foi bastante inesperado já que o rendimento quântico de fluorescência é muito similar em ambos casos.¹¹³ Este comportamento foi atribuído a degradação térmica do corante que, ao absorver a energia do laser de bombeamento não encontra meios para dissipar o calor na matriz sólida. Uma maneira de contornar este problema é através da união covalente das moléculas de corante na cadeia polimérica que fornece caminhos adicionais para eliminar a energia absorvida ao longo da cadeia polimérica, aumentando a fotoestabilidade do corante. Pensando assim, foram sintetizados derivados benzazólicos (**8-11**) contendo em sua estrutura grupos funcionais capazes de ligar-se covalentemente com monômeros como metacrilato de metila (MMA) e 2-hidróxi-etilmetacrilato (HEMA).^{114,115} De fato, tanto a eficiência quanto a estabilidade laser dos HPBs **9-11**, os quais contêm uma ligação dupla e podem copolimerizar com o monômero acrílico, foram muito superiores quando comparados com os primeiros resultados. De uma eficiência laser de 1% e duração de 100 pulsos (expresso como o número de pulsos do laser de bombeamento que produz um decaimento da emissão laser do corante de 90%) para o HPB **5** disperso em PMMA, obteve-se uma eficiência de 11,6% e duração de 230 pulsos para o HPB **9** copolimerizado com PMMA, ambos bombeados com um laser de N₂. Os HPBs **10** e **11** foram sintetizados visando aumentar a distância entre o grupo cromóforo e a cadeia polimérica com o intuito de melhorar a performance laser. Porém, apresentaram eficiências laser muito similares ao HPB **9**, com um ligeiro aumento na fotoestabilidade laser com o HPB **13**.¹¹⁵

2.5.4.1. CARACTERIZAÇÃO LASER DOS HPBS 15-25 EM SOLUÇÃO

Os HPBs **15-17**, **19-21** e **23-25** sintetizados neste trabalho (Figura 18-20) tiveram sua ação laser testada. Para isso, utilizou-se como fonte de bombeamento o

3º harmônico de um laser de Nd:YAG a 355nm e com uma energia por pulso de 4,0 mJ.

De todos os HPBs os únicos que mostraram emissão laser em solução foram os HPBs **17a** e **17b**, ambos benzimidazóis. Não foi observada emissão laser com nenhum derivado benzoxazol ou benzotiazol. Na Tabela 14 estão os comprimentos de onda de absorção, coeficiente de extinção molar (calculado no máximo de absorção e no comprimento de onda do laser de bombeamento), fluorescência, emissão laser bem como a eficiência laser dos HPBs **17a** e **17b**. Os espectros de fluorescência foram registrados excitando a 355 nm. A concentração necessária para obter emissão laser (D.O. entre 15-18) para ambos corantes foi de $9,0 \times 10^{-4}$ M, sendo que para os espectros de absorção as soluções foram diluídas a $3,0 \times 10^{-5}$ M.

Tabela 14: Parâmetros de absorção (λ_{abs}), coeficiente de extinção molar (ϵ_{max} e ϵ_{355}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) dos HPBs **17a** e **17b** em diferentes solventes [$9,0 \times 10^{-4}$ M].

HPB	Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	ϵ		λ_{la} (nm)	EL (%)
				ϵ_{max}	ϵ_{355}		
				$(\times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$			
17a	benzeno	328,0	509,0	3,1	2,1	529	2,0
17a	dioxano	328,0	512,0	3,9	2,4	522	2,8
17a	AcOEt	326,0	508,0	3,4	2,0	515	1,7
17b	AcOEt	326,0	501,0	3,7	2,2	516	1,0

Os solventes benzeno, dioxano e acetato de etila foram escolhidos para os estudos de emissão laser porque nestes solventes os HPBs **17a** e **17b** apresentaram as maiores intensidades de emissão de fluorescência. Etanol também foi utilizado como solvente mas não houve registro de emissão laser para o HPB **17a**. O HPB **17b** não é solúvel em benzeno, dioxano e etanol na concentração de $9,0 \times 10^{-4}$ M, portanto, somente registrou-se seu espectro de emissão laser em acetato de etila. Como pode-se observar pela Tabela 14, os HPBs **17a** e **17b** apresentaram uma eficiência laser muito baixa, sendo a mais alta de 2,8% para o HPB **17a** em dioxano. A fim de verificar se a eficiência poderia ser incrementada, fez-se um estudo variando-se a concentração deste corante em dioxano. Para concentrações acima de $9,0 \times 10^{-4}$ M o corante não é solúvel e para concentrações de

$7,0 \times 10^{-4}$ M e $4,0 \times 10^{-4}$ M a eficiência laser foi ainda mais baixa apresentando valores de 1,0 e 0,3% respectivamente. Como exemplo, na Figura 39 estão representados os espectros de absorção, fluorescência e de emissão laser dos HPBs **17a** e **17b** em acetato de etila.

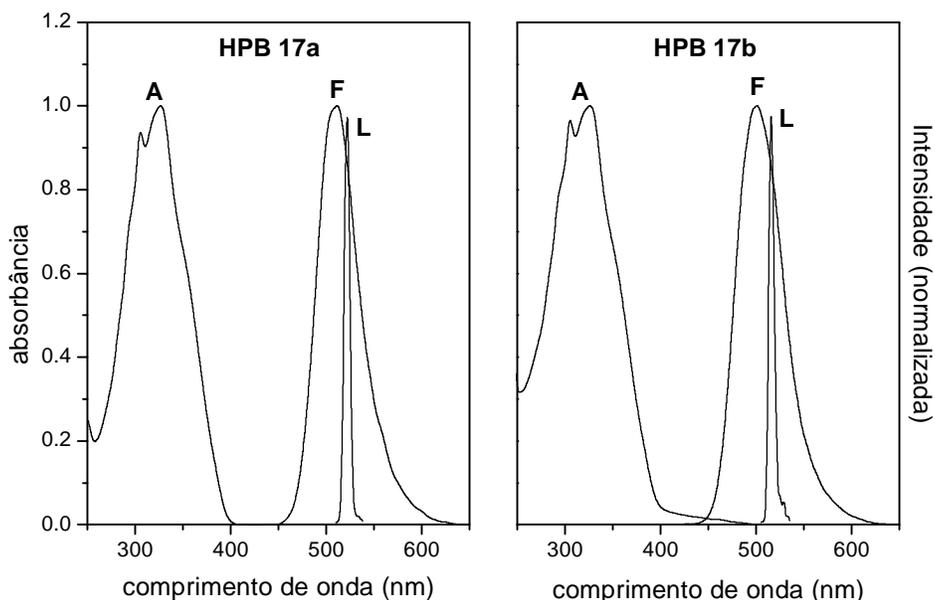


Figura 39: Espectros de absorção (A), de fluorescência (F) e de emissão laser (L) normalizados dos HPBs **17a** e **17b** em acetato de etila.

2.5.4.2. CONCLUSÕES

1. Na tentativa de obter-se geração de laser a partir dos HPBs **15-25** foi utilizado um laser de Nd:YAG triplicado em frequência a uma energia de 4 mJ/pulso.
2. De todos os HPBs sintetizados neste trabalho, somente os benzimidazóis **17a** e **17b** foram capazes de gerar laser em meio líquido (solvente) nas condições de bombeamento utilizadas.
3. A eficiência laser observada para os HPBs **17a** e **17b** em benzeno, dioxano e acetato de etila não foi superior a 2,8 %.
4. Os polímeros **Cop 01-12** tiveram a sua ação laser testada e para tanto os mesmos foram polidos opticamente sem purificação prévia.

5. Não foi observada a emissão laser para nenhum dos polímeros **Cop 01-12** nas condições de bombeamento utilizadas.
6. Uma explicação para estes resultados se deve a baixa absorção dos corantes na região do comprimento de onda do laser de bombeamento.

2.5.5. CORANTES BENZAZÓLICOS DISPERSOS E COVALENTEMENTE LIGADOS EM SÍLICA E ZEOLITAS NANOESTRUTURADAS

A incorporação de moléculas orgânicas fotoativas confinadas ou ligadas covalentemente a sólidos inorgânicos mesoporosos nanoestruturados tem atraído muito interesse no campo dos sensores fluorescentes e na ciência de novos materiais.^{29,116,117} Neste capítulo apresenta-se a síntese e a heterogeneização, por adsorção e por ligação covalente de heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos sobre suportes inorgânicos amorfos (sílica-gel) e nanoestruturados (zeolitas). As matrizes inorgânicas utilizadas neste trabalho foram: sílica-gel Merck (230-240 mesh, 550 m²/g) e as zeolitas laminares MCM41 (~ 700 m²/g), ITQ2 (~ 800 m²/g) e ITQ6 (~ 600 m²/g), as quais contêm uma grande quantidade de grupos silanóis na sua superfície o que torna possível o acesso externo do corante. A Figura 40 mostra o esquema dos poros das zeolitas utilizadas.

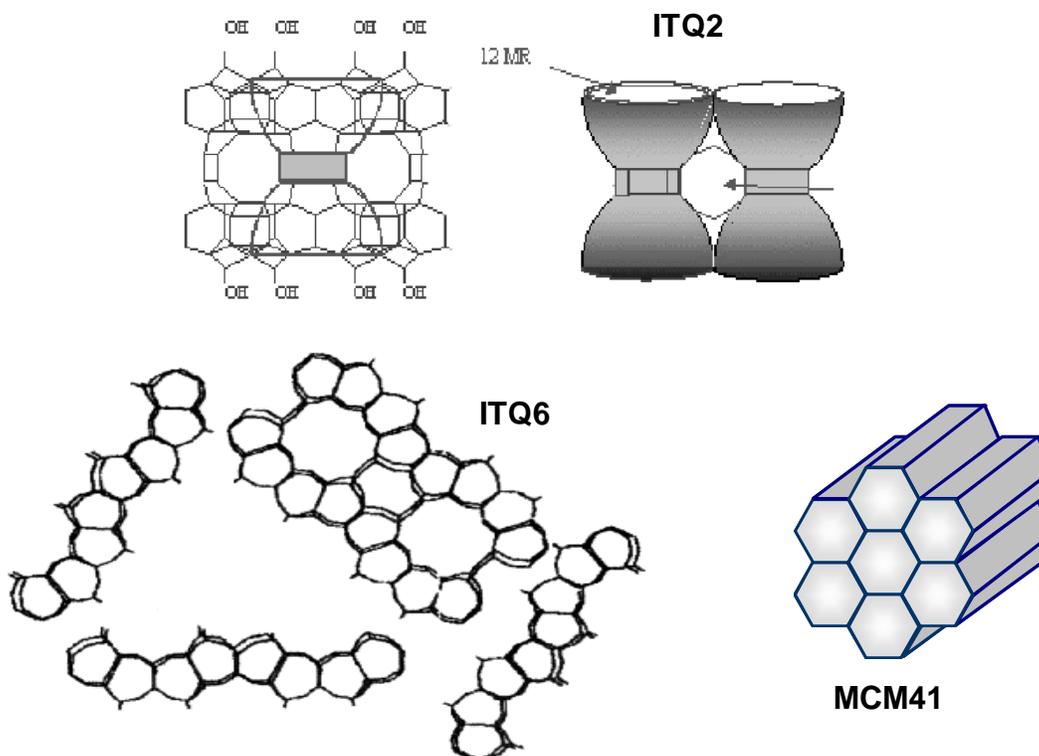
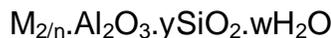


Figura 40: Estrutura das zeolitas nanoestruturadas MCM41, ITQ2 e ITQ6.

¹¹⁶ Calzaferri, G.; Pauchard, m.; Maas, H.; Huber, S.; Khatyr, A.; Schaafsma, T. *J. Mater. Chem.* **12**, **2002**, 1.

¹¹⁷ Mal, N.K.; Fujiwara, M.; Tanaka, Y. *Nature* **421**, **2003**, 350.

Zeolitas são aluminossilicatos cristalinos de elementos alcalinos ou alcalinos terrosos como sódio, potássio, magnésio e cálcio que podem ser representados pela fórmula geral:



onde: $y = 2-10$

$n =$ valência do cátion

$w =$ água contida nas cavidades da zeolita

As zeolitas são polímeros inorgânicos complexos com uma estrutura tridimensional básica formada por redes tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 unidas entre si por ligações de oxigênio. Cada tetraedro de AlO_4 da rede possui uma carga negativa compensada por um cátion. A estrutura reticular contém canais ou cavidades interconectadas ocupadas pelos cátions ou por moléculas de água. Estes cátions são móveis e podem ser substituídos. A água pode ser eliminada reversivelmente, por aquecimento sob vácuo, ficando a estrutura cristalina intacta, sendo que os microporos e cavidades constituem aproximadamente 50% do volume total da zeolita. Na maioria das zeolitas a unidade estrutural, seja o tetraedro de AlO_4 ou de SiO_4 , encontra-se formado por unidades secundárias de poliedros simples, como hexaedros, prismas hexagonais ou octaedros.¹¹⁸

A MCM41 (*Mobil Catalytic Material* – Figura 40) mostra uma disposição hexagonal de poros de tamanho uniforme com canais variando seu tamanho de 40 Å a 100 Å. A descoberta da MCM41,¹¹⁹ com canais nanoporosos muito superiores aos encontrados em zeolitas do tipo β , X e Y conhecidas até o momento, abriu novas possibilidades como suporte para confinar moléculas orgânicas.^{120,121} Suas aplicações encontram-se nas mais diversas áreas do conhecimento como por exemplo na catálise, como materiais para optoeletrônica, na tecnologia de separação, como veículos para medicamentos entre outros.¹¹⁷ As zeolitas ITQ2 e ITQ6 utilizadas neste estudo apresentam diferentes razões Si/Al: ITQ6 (Si/Al = 92) e ITQ2 (Si/Al = 52).

¹¹⁸ Cuesta, M.J.A. *Preparación de ligandos quirales con simetría C2 y sus derivados organometálicos homogéneos y heterogeneizados sobre zeolitas. Aplicación de los nuevos materiales como catalizadores en reacciones enantioselectivas*. Tese Doctoral, Madri, Espanha, **2001**.

¹¹⁹ Kresge, C.T. *Nature* **359**, **1992**, 710.

¹²⁰ Corma, A.; Iborra, S.; Rodríguez I.; Sánchez F., *J. of Catal.* **211**, **2002**, 208 e referências incluídas.

¹²¹ Zhang, L.Z.; Xiong, Y.; Cheng, P.; Tang, G.Q.; Wang, L.J.; Liao, D.Z. *J. Mater. Chem.* **11**, **2001**, 2903 e referências incluídas.

2.5.5.1. METODOLOGIA PARA A DISPERSÃO E HETEROGENEIZAÇÃO DOS CORANTES BENZAZÓLICOS SOBRE OS SUPORTES INORGÂNICOS

Neste capítulo apresentam-se dois tipos de processos para a obtenção de suportes inorgânicos contendo corantes benzazólicos:

- a) Dopagem ou confinamento do corante benzazólico na matriz inorgânica.
- b) Heterogeneização por formação de uma ligação covalente entre o corante benzazólico e a matriz inorgânica.

Através destas duas metodologias e utilizando a espectroscopia de fluorescência no estado estacionário, pôde-se avaliar a influência das interações entre o corante e a matriz sobre as propriedades de fluorescência dos mesmos, estando estes simplesmente confinados ou covalentemente ligados na rede inorgânica.

Para a síntese dos materiais inorgânicos contendo os corantes confinados dentro dos canais mesoporosos da rede inorgânica foram sintetizados os heterociclos 2-[5'-*N*-(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzazóis **27-29** (Figura 41).

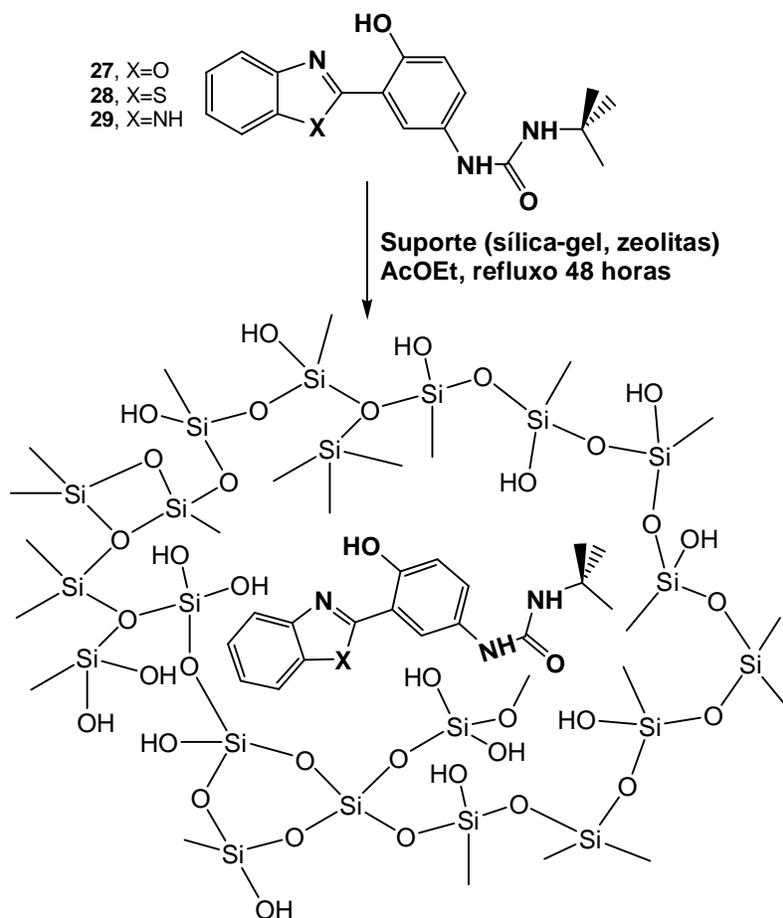


Figura 41: Estrutura proposta para o confinamento dos HPBs **27-29** na rede inorgânica.

Para a heterogeneização por formação de uma ligação covalente entre o corante e a matriz inorgânica foram sintetizados os heterociclos 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzazóis **31-33** os quais contém grupos trialcoxisilanóis. Estes grupos reagem com os grupos silanóis sobre a superfície da matriz inorgânica (sílica ou zeolita) formando ligações covalentes O-Si-O (Figura 42).

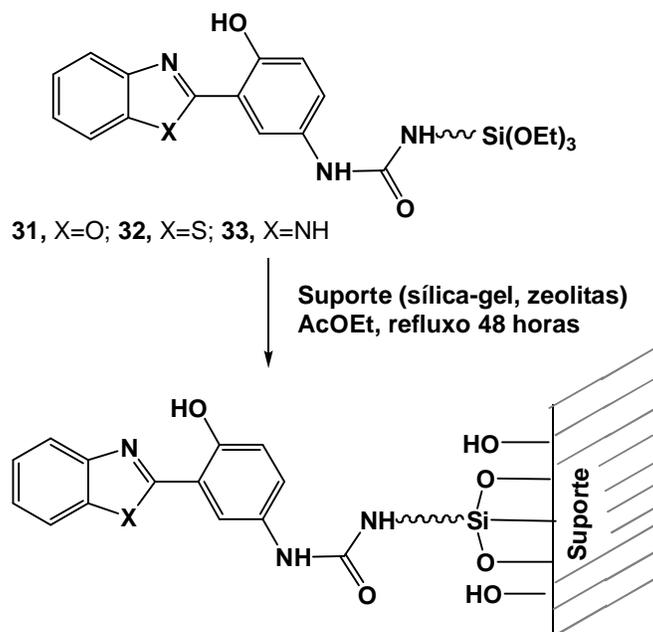


Figura 42: Corantes benzazólicos **31-33** heterogeneizados sobre suportes inorgânicos.

Tanto o processo de dispersão quanto o de heterogeneização ocorrem pela adição do corante benzazólico sobre uma suspensão da sílica ou da zeolita em acetato de etila mantendo-se o sistema sob refluxo por 48 horas. No caso dos HPBs **31-33** ocorre a hidrólise seletiva do grupo trietoxissilano e a ligação covalente entre os grupos silanóis livres na superfície do suporte. Posteriormente, o sólido final foi centrifugado e lavado exaustivamente com etanol para eliminar as moléculas de corante que não tenham ficado covalentemente ligadas, o que pode ser controlado pela análise da solução sob uma lâmpada ultravioleta. Para os corantes não ligados covalentemente, HPBs **27-29**, o sólido final foi lavado somente uma vez com etanol.

2.5.5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES INORGÂNICOS POR UV-VIS E FLUORESCÊNCIA

As matrizes inorgânicas contendo os HPBs **27-29** e **31-33** foram caracterizadas por espectroscopia no UV-vis (refletância difusa) e por espectroscopia de fluorescência (regime estacionário). Os materiais apresentam uma intensa emissão de fluorescência na região azul-laranja do espectro deslocada

em maior ou menor grau do correspondente corante em solução. O deslocamento e a intensidade das bandas depende da topologia e da natureza eletrostática do suporte, devido às interações nos espaços confinados, tal como mostram as Figuras 43-48.

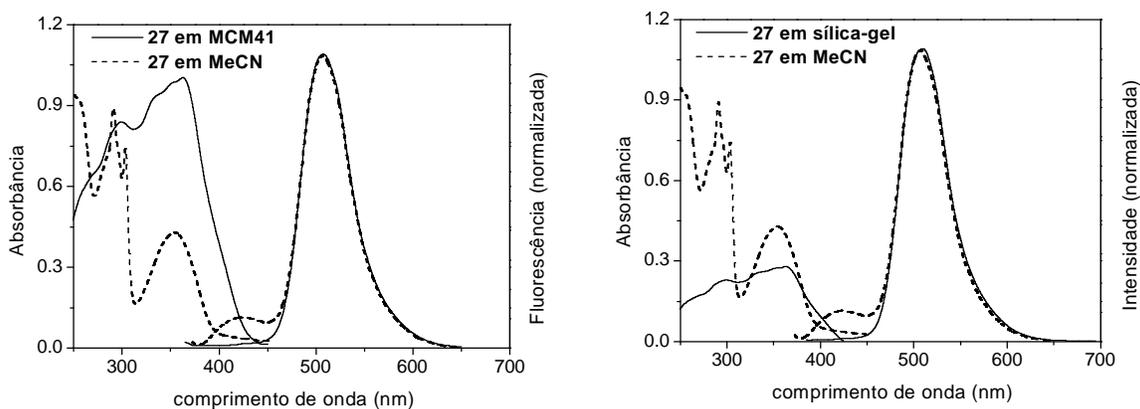


Figura 43: Espectros de absorção e de emissão do HPB **27** em acetoneitrila [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em sílica-gel e na MCM41.

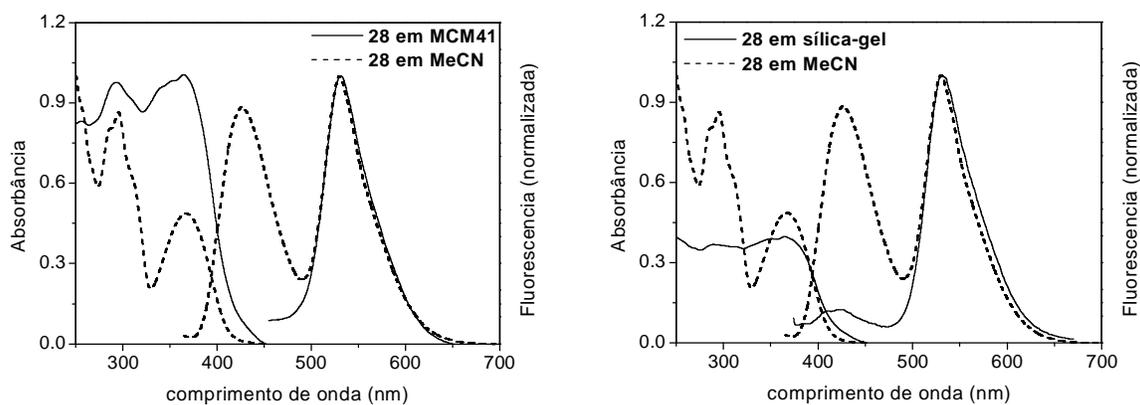


Figura 44: Espectros de absorção e de emissão do HPB **28** em acetoneitrila [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em sílica-gel e na MCM41.

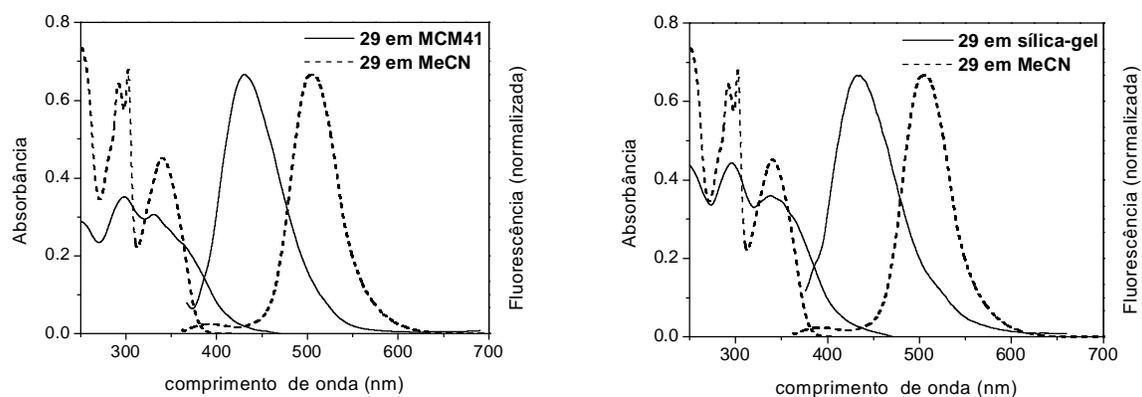


Figura 45: Espectros de absorção e de emissão do HPB **29** em acetonitrila [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em sílica-gel e na MCM41.

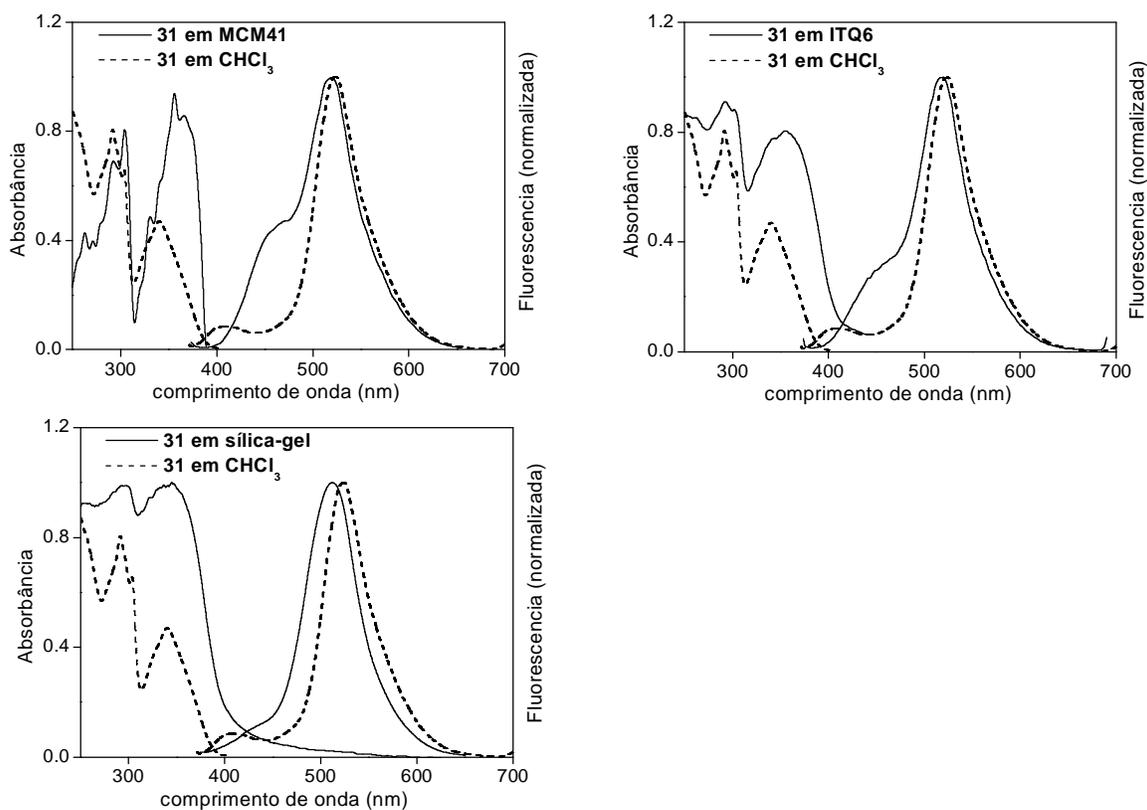


Figura 46: Espectros de absorção e de emissão HPB **31** em clorofórmio [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em MCM41, ITQ6 e em sílica-gel.

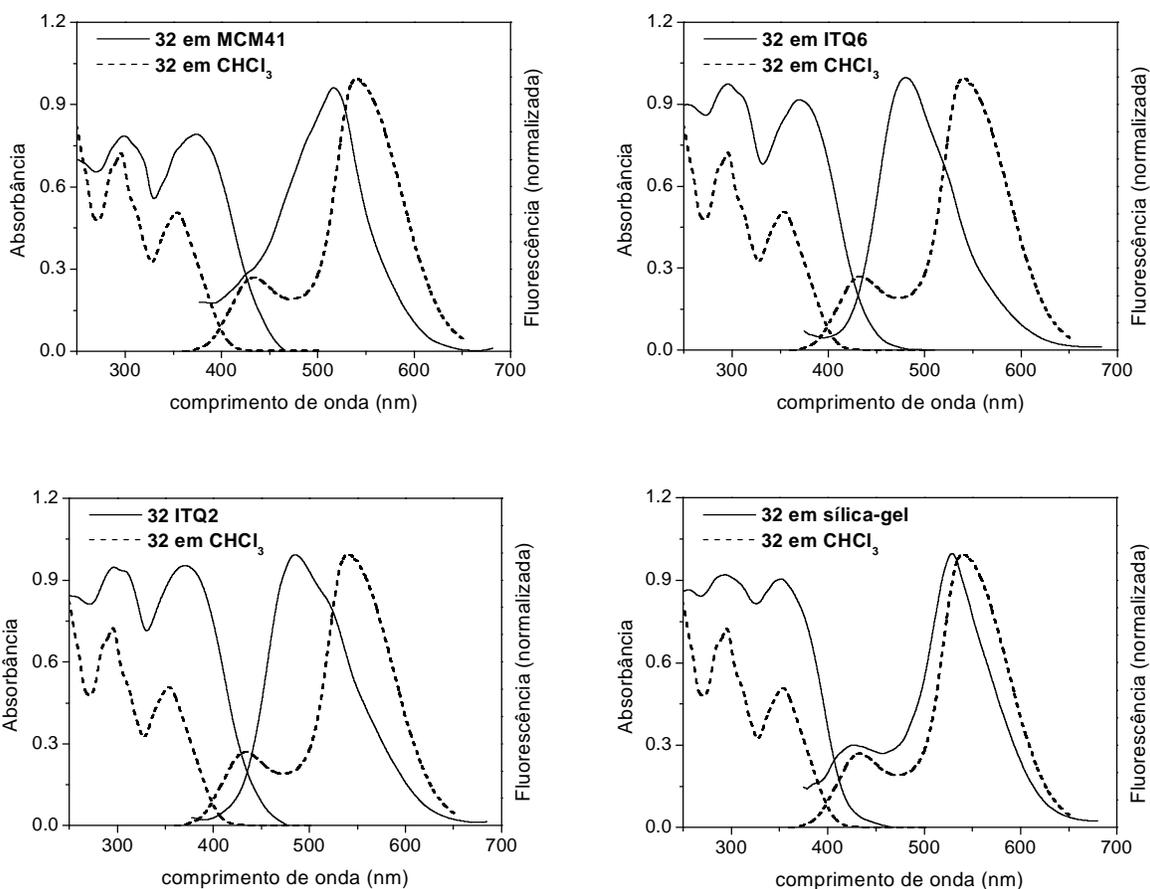


Figura 47: Espectros de absorção e de emissão HPB **32** em clorofórmio [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em MCM41, ITQ6, ITQ2 e em sílica-gel.

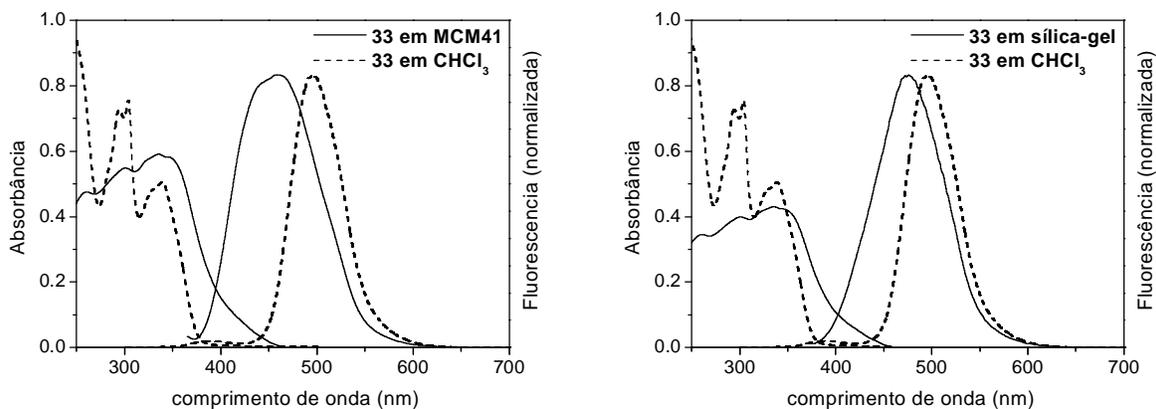


Figura 48: Espectros de absorção e de emissão HPB **33** em clorofórmio [$1,7 \times 10^{-5}$ M] e suportado em MCM41 e em sílica-gel.

As absorções dos corantes dispersos HPBs **27-29** e covalentemente ligados nos suportes inorgânicos HPBs **31-33** são claramente visíveis confirmando a presença dos mesmos nos respectivos materiais. As propriedades de fluorescência dos corantes foram significativamente afetadas pela matriz inorgânica. Conforme discutido na seção 2.5.2, os espectros de emissão de corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis apresentam duas bandas de emissão, sendo uma referente a forma enol e a outra a forma ceto (deslocada para o vermelho). Para os HPBs **27** e **28** a banda correspondente à forma ceto não teve nenhum deslocamento, enquanto que para os demais HPBs esta banda sofreu um deslocamento hipsocrômico quando incorporados nas matrizes. Isto indica que as interações das moléculas de corante com a matriz não impossibilitam a reação de transferência de próton, que é a responsável pela emissão da forma ceto.

Uma diferença maior é encontrada na banda correspondente à forma enol (~410 nm). Para os HPBs **27** e **28** esta banda desaparece completamente e para o HPB **32** em uma matriz de sílica-gel não houve nenhuma modificação em relação ao corante em uma solução de clorofórmio. Nos demais HPBs (**29**, **31**, **32** e **33**), aparentemente o que ocorreu foi a sobreposição das duas bandas enol e ceto, uma vez que nos espectros de fluorescência observa-se a presença de uma única banda mais alargada e, em alguns casos, com pequenos ombros.

Ao compararmos os diferentes tipos de matrizes utilizadas observou-se que a maior acidez das zeolitas ITQ6 (Si/Al = 92) e ITQ2 (Si/Al = 52) não ocasionou muita modificação nos espectros de emissão de fluorescência dos HPBs **31** e **32** em relação a zeolita MCM41. Quanto à sílica-gel e as diferentes zeolitas, pode-se dizer que a topologia da matriz não provocou nenhuma interação diferenciada dos corantes nestes meios, exceto para o HPB **32** que apresentou um espectro de emissão exatamente igual tanto em solução quanto em sílica-gel.

2.5.5.3. CONCLUSÕES

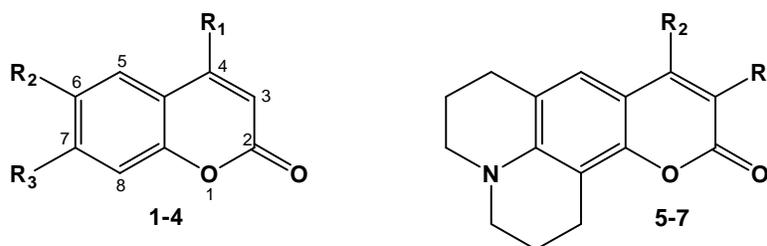
1. Foram obtidas sílicas e zeolitas com propriedades fluorescentes após o procedimento de dispersão com os HPBs **27-29** ou a heterogeneização com os HPBs **31-33**.

2. Os espectros de absorção no ultravioleta-visível e de fluorescência das sílicas e zeolitas mostraram as bandas características destes corantes.

2.6. CUMARINAS

2.6.1. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E LASER DE CUMARINAS EM SOLUÇÃO LÍQUIDA

As cumarinas (2H-1-benzopiran-2-onas) representam um importante grupo de corantes com emissão que cobre a região espectral do violeta ao verde. Materiais contendo cumarinas têm sido utilizados em diferentes campos da ciência tal como laser de corante, materiais para óptica não-linear, materiais fotorefrativos, fotoresistores, etc.¹²² As cumarinas são tipicamente identificadas por números e um mesmo composto pode ter, em alguns casos, mais de um número identificador. As cumarinas comerciais utilizadas neste trabalho estão representadas na Figura 49 e seus números identificadores são: C440/C120 (1), C460/C47/C1 (2), C500 (3), C503/C307 (4), C343/C519 (5), C480/C102 (6) e a C540A/C153 (7). Todas elas possuem um grupo amino doador na posição 7, seja um $-NR_2$ nos compostos 1-4 ou uma julolidina nos compostos 5-7.



	Cumarina	R ₁	R ₂	R ₃
1	Cumarina 440	CH ₃	H	NH ₂
2	Cumarina 460	CH ₃	H	N(C ₂ H ₅) ₂
3	Cumarina 500	CF ₃	H	NH(C ₂ H ₅)
4	Cumarina 503	CF ₃	CH ₃	NH(C ₂ H ₅)
5	Cumarina 343	COOH	H	-
6	Cumarina 480	H	CH ₃	-
7	Cumarina 540A	H	CF ₃	-

Figura 49: Estrutura molecular das cumarinas 440, 460, 480, 343, 500, 503, e a 540A.

¹²² Tian, Y.; Akiyama, E.; Nagase, Y.; Kanazawa, A.; Tsutsumi, O.; Ikeda, T. *Macromol. Chem. Phys.* 201, **2000**, 1640 e referências citadas.

A ação laser desta família de corantes foi publicada pela primeira vez em 1969¹²³ com a cumarina 460 (**2**, Figura 49). As características fotofísicas e laser destas 7-aminocumarinas dependem fortemente da natureza dos substituintes no grupo amino. Um aumento no grau de alquilação provoca um deslocamento batocrômico nos comprimentos de onda de absorção, fluorescência e emissão laser.¹²⁴ Quando as posições 3 ou 4 são substituídas por flúor o deslocamento é ainda mais acentuado.¹²⁵

O mecanismo de desativação dos estados excitados após a fotoexcitação é do tipo ICT-TICT, *intramolecular charge transfer* e *twisted intramolecular charge transfer*, respectivamente. Para aquelas cumarinas com geometria menos rígida (**1-4**), o grupo amino pode sofrer livre rotação levando a uma conformação não planar e desativando a partir de um estado excitado de transferência de carga intramolecular torcido- TICT.¹²⁶ Com o aumento na rigidez da estrutura pela introdução de um ou dois heterociclos, como por exemplo nas cumarinas **5-7**, a interconversão ICT→TICT é dificultada e o rendimento quântico de fluorescência não é afetado pelo solvente.¹²⁷ Ambos estados polares (ICT e TICT) são estabilizados por substituintes doadores de elétrons no grupamento amino e retiradores de elétrons no anel da lactona.

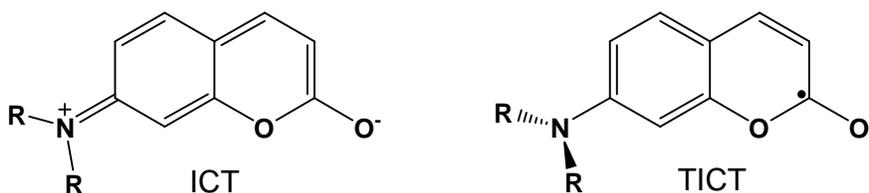


Figura 50: Estruturas dos estados excitados de transferência de carga intramolecular (ICT) e torcido (TICT) de derivados da cumarina.

Embora as propriedades fotofísicas das 7-aminocumarinas **1-7** tenham sido muito estudadas em função do solvente,^{123,128,129} a caracterização laser não foi suficientemente explorada até o momento. Nos próximos capítulos, descreve-se as

¹²³ Sorokin, P. *Sci. Amer.* **220**, **1969**, 30.

¹²⁴ Reynolds, G.A.; Drexhage, K.H. *Opt. Commun.* **13**, **1975**, 222.

¹²⁵ Drexhage, K.H. *Laser Focus* **9**, **1973**, 35.

¹²⁶ Jones, G.II; Jackson, W.R.; Halpern, A.M. *Chem. Phys. Lett.* **72**, **1980**, 391.

¹²⁷ Jones, G.II; Jackson, W.R.; Choi, C.; Bergmark, W.R. *J. Phys. Chem.* **89**, **1985**, 294.

¹²⁸ Fee, R.S.; Milsom, J.A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **95**, **1991**, 5170.

propriedades laser das C343 (**5**) e da C480 (**6**) em função da concentração de corante e do solvente. Primeiramente, determinou-se a concentração que resultou na maior eficiência laser, sendo esta então selecionada para fazer o estudo com diferentes solventes. A caracterização da emissão laser foi realizada bombeando as soluções a 355 nm com o terceiro harmônico de um laser de Nd:YAG e com uma energia de 4,0 mJ/pulso. Para preparar as soluções, levou-se em consideração o valor do coeficiente de extinção molar (ϵ) do corante no comprimento de onda de emissão do laser de bombeamento e densidade óptica (D.O.) entre 15 e 18.

2.6.1.1. CUMARINA 480

A C480 teve sua ação laser em etanol reportada pela primeira vez por Drexhage e col.¹²⁴ utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de destelho. Neste capítulo, descreve-se as propriedades laser desta cumarina sob bombeamento das soluções com o 3° harmônico de um laser de Nd:YAG (355 nm). A eficiência laser (EL) foi avaliada em função da concentração de corante e do solvente. Seus espectros de absorção (A), fluorescência (F) e de emissão laser (L) em metanol [$8,0 \times 10^{-4}$ M] estão representados na Figura 51. A C480 tem um coeficiente de extinção molar em etanol de $2,1 \times 10^4$ Lmol⁻¹cm⁻¹ medido no seu máximo de absorção (391 nm) e de $1,3 \times 10^4$ Lmol⁻¹cm⁻¹ a 355 nm. O espectro de fluorescência foi registrado com excitação em 355 nm.

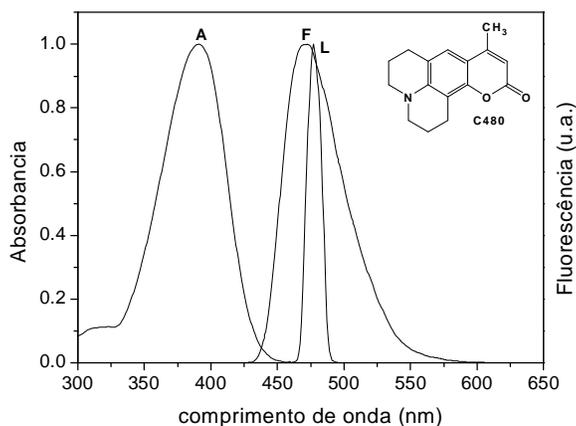


Figura 51: Espectros de absorção (A), fluorescência (F) e emissão laser (L) da C480 em metanol [$8,0 \times 10^{-4}$ M] e $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

¹²⁹ Lewis, J.E.; Maroncelli, M. *Chem. Phys. Lett.* 282, **1998**, 197.

Tabela 15: Influência da concentração de corante no comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 480 em soluções de MeOH.

Concentração (M)	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)
$2,7 \times 10^{-4}$	390	474	476	12.0
$4,5 \times 10^{-4}$	391	471	477	20.5
$7,0 \times 10^{-4}$	391	473	477	26.0
$1,3 \times 10^{-3}$	391	473	477	32.1
$2,0 \times 10^{-3}$	(a)	471	476	37.0
$5,3 \times 10^{-3}$	(a)	469	476	27.6

^aPara estas concentrações a absorvância supera o limite do espectrofotômetro.

Os máximos de absorção, fluorescência e de emissão laser não sofrem deslocamento significativo com o aumento da concentração, indicando que não houve formação de agregados. A concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ M, com a qual registrou-se a maior eficiência laser, foi escolhida para analisar a influência do solvente sobre as propriedades laser desta cumarina e os resultados obtidos estão na Tabela 16.

Tabela 16: Influência da natureza do solvente sobre o comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 480 [$2,0 \times 10^{-3}$ M].

Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)
dioxano	363	433	454	23,5
acetona	371	452	455	31,8
HEMA	383	468	450	3,8
acetonitrilo	373	453	457	30,8
1-propanol	381	464	468	33,0
etanol	379	466	470	36,6
metanol	380	471	476	37,0
trifluoroetanol	394	483	485	30,4
dimetilformamida	375	454	460	26,7
dimetilsulfóxido	379	459	466	26,5
trietilamina	354	419	416	5,6

Nas condições de bombeamento utilizadas, metanol foi o solvente que produziu a maior eficiência laser. Houve um acentuado deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, fluorescência e de emissão laser com o aumento na polaridade do solvente. A única exceção foi com a trietilamina, que deslocou para o azul os máximos e ocasionou uma diminuição na eficiência laser. Em um trabalho anterior já havia sido descrito que o rendimento quântico de fluorescência da C480 em trietilamina foi o mais baixo encontrado em uma série de solventes estudados.¹²⁸ Com exceção da trietilamina e de HEMA, não houve muita variação da eficiência laser com o aumento da polaridade do solvente. O HEMA foi escolhido como um dos solventes para poder comparar o comportamento laser da C480 em fase líquida com o que apresentará dissolvida em uma matriz sólida de polihidroxi-metacrilato de metila (HEMA é a unidade monomérica do PHEMA).

2.6.1.2. CUMARINA 343

Os dois anéis piperidínicos presentes na C343 estão em uma conformação sofá sendo que o anel cumarínico é planar e apresenta uma ligação de hidrogênio entre a carbonila e o grupo ácido carboxílico.¹³⁰ Seus espectros de absorção (A), fluorescência (F) e de emissão laser (L) em MeOH/NaOH 0,1 M e concentração de $3,5 \times 10^{-3}$ M estão representados na Figura 52. A C343 tem um coeficiente de extinção molar em etanol de $4,4 \times 10^4$ Lmol⁻¹cm⁻¹ medido no seu máximo de absorção (445 nm) e de $3,8 \times 10^3$ Lmol⁻¹cm⁻¹ a 355 nm. O espectro de emissão laser foi obtido sob bombeamento da solução com o 3° harmônico de um laser de Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm). O espectro de fluorescência foi registrado excitando em 355 nm.

¹³⁰ Honda, T.; Fujii, I.; Hirayama, N.; Aoyama, N.; Mike, A. *Acta Cryst. C52*, **1996**, 679.

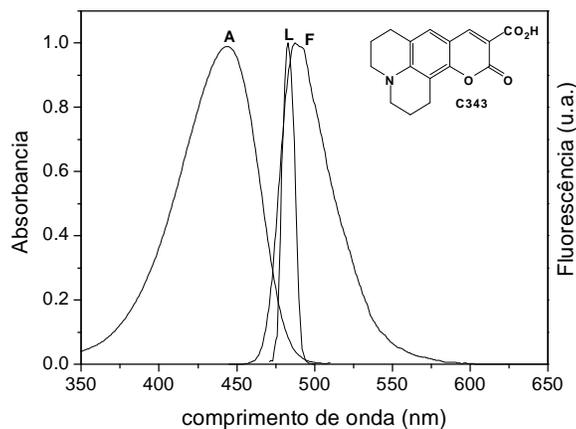


Figura 52: Espectros de absorção (A), fluorescência (F) e de emissão laser (L) da C343 em metanol [$3,5 \times 10^{-3}$ M].

A C343 teve sua ação laser reportada pela primeira vez em 1975 utilizando como fonte de bombeamento uma lâmpada de destelho em etanol¹²⁴ e em meio alcoólico levemente alcalino.¹³¹ Nas condições de bombeamento utilizadas neste trabalho (D.O. entre 15 e 18) a concentração mínima necessária para induzir a emissão laser é de $1,0 \times 10^{-3}$ M. Em metanol puro não foi possível atingir esta concentração devido à insolubilidade da cumarina, por isso, adicionou-se uma quantidade mínima de NaOH 0,1 M (0,3 de NaOH e 4,7 mL MeOH) a fim de obter a completa dissolução. As propriedades fotofísicas e laser da cumarina 343 em soluções de MeOH/NaOH e a dependência com a concentração estão na Tabela 17.

Tabela 17: Influência da concentração de corante no comprimento de onda de fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 343 em soluções de MeOH/NaOH 0,1M.

Concentração (M)	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)
$1,2 \times 10^{-3}$	482,0	480,0	25,2
$2,0 \times 10^{-3}$	485,5	480,0	27,4
$3,5 \times 10^{-3}$	487,5	483,0	31,0
$5,0 \times 10^{-3}$	489,5	483,0	35,3
$7,7 \times 10^{-3}$	495,0	485,0	37,3
$9,7 \times 10^{-3}$	498,0	490,0	29,3

Tanto o comprimento de onda do máximo de fluorescência como a emissão laser sofreram um deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração de corante, o que reflete possíveis processos de re-absorção/re-emissão de luz. A eficiência laser aumenta com a concentração até atingir um valor máximo de 37,3%. Aumentos posteriores na concentração levam a diminuição da eficiência laser devido aos fatores de re-absorção/re-emissão já mencionados e também à formação de dímeros e/ou agregados que absorvem a radiação de bombeamento, mas não são fluorescentes. Ainda que a concentração ótima seja de $7,7 \times 10^{-3}$ M, nos experimentos posteriores selecionou-se a de $5,0 \times 10^{-3}$ M, já que a eficiência laser reduz somente 5% e pode-se minimizar os problemas de solubilidade que apresenta esta cumarina.

A influência da concentração de NaOH sobre as propriedades laser da C343 também foi investigada. Para tanto, adicionou-se a uma concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ M da C343 diferentes concentrações de NaOH que variaram de 0,005 até 0,1 M. As propriedades fotofísicas e laser da C343 em MeOH/NaOH variando a concentração de NaOH estão na Tabela 18.

Tabela 18: Influência da concentração de NaOH no comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 343 em soluções de MeOH/NaOH.

NaOH (M)	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)
0,005	495,0	487,0	22,0
0,01	494,0	487,0	20,7
0,05	491,0	487,0	23,0
0,1	489,5	483,0	35,3

À medida que aumenta a concentração de NaOH tanto a emissão laser quanto a fluorescência têm seus máximos deslocados para menores comprimentos de onda. A maior eficiência laser foi registrada com uma concentração de 0,1 M de NaOH sendo que concentrações mais elevadas aceleram a decomposição da cumarina.

Depois de otimizadas as concentrações de corante e de NaOH, verificou-se a influência da natureza do solvente sobre as propriedades fotofísicas e laser da

¹³¹ Drexhage, K.H.; Erikson, G.R.; Hawks, G.H.; Reynolds, G.A. *Opt. Commun.* 15, **1975**, 399.

C343. Os solventes utilizados estão indicados na Tabela 19. Nesta tabela detalha-se a concentração de cumarina e a mistura de solventes ideais em cada caso para garantir a total solubilidade. Entretanto, a adição de NaOH 0,1 M aos solventes dioxano, acetonitrila, trietilamina e acetona induziu a formação de turbidez imediata e a precipitação do corante. Para resolver estes problemas foram preparadas soluções mais diluídas adicionando MeOH no lugar de NaOH.

Tabela 19: Influência da natureza do solvente sobre o comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) da cumarina 343.

Solvente*	Concentração (M)	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)
MeOH	$3,0 \times 10^{-4}$	444	495	**	**
MeOH/NaOH	$5,0 \times 10^{-3}$	417	489	483	35,3
EtOH/NaOH	$1,7 \times 10^{-3}$	416	480	470	8,5
H ₂ O/NaOH	$4,4 \times 10^{-3}$	419	512	470	2,9
TFE/NaOH	$4,4 \times 10^{-3}$	433	503	485	11,0
Dioxano/MeOH	$1,7 \times 10^{-3}$	437	495	454	7,6
DMF/NaOH	$5,0 \times 10^{-3}$	407	491	460	5,7
DMSO/NaOH	$5,0 \times 10^{-3}$	373	522	**	**
MeCN/MeOH	$1,8 \times 10^{-3}$	449	505	457	0,6
Et ₃ N/MeOH	$1,7 \times 10^{-3}$	402	481	416	8,2
Acetona/MeOH	$1,7 \times 10^{-3}$	447	507	455	1,6
HEMA/NaOH	$5,0 \times 10^{-3}$	423	502	450	7,6
1-propanol/NaOH	$2,0 \times 10^{-3}$	391	479	468	2,5

*C_{NaOH}= 0,1M. **Não foi registrada emissão laser.

Em solução aquosa a C343 existe na forma de seu ânion ($pK_a \sim 4,5$)¹³² e em decorrência disso, o máximo de absorção desloca-se para o azul mas o comprimento de onda de emissão laser não é alterado.¹³¹ Nos sistemas binários que contém uma solução de NaOH 0,1 M e aquele com trietilamina o máximo de absorção foi deslocado para menor comprimento de onda em relação a solução neutra (MeOH) devido a formação do ânion. Nos demais sistemas o máximo de absorção aparece em comprimento de onda semelhante ao da solução neutra. A

eficiência laser mais elevada foi registrada em MeOH/NaOH enquanto que em DMSO/NaOH e em MeOH puro não se registrou emissão laser, o primeiro devido a decomposição da cumarina e o segundo devido a baixa concentração. A princípio não há uma explicação satisfatória para a excessivamente baixa eficiência laser encontrada para os solventes da Tabela 19 quando comparados a mistura MeOH/NaOH. Todos estes problemas observados em fase líquida anunciam as dificuldades de se trabalhar com a cumarina 343 como corante para laser já que uma das condições fundamentais para uma boa performance laser é a total solubilidade do corante.

2.6.1.3. FOTODEGRADAÇÃO ULTRAVIOLETA DAS CUMARINAS C480 E C343

O maior problema para a utilização comercial como laser de corante das cumarinas é a falta de fotoestabilidade porque isso reflete diretamente no decréscimo constante do sinal de fluorescência sob excitação óptica do laser de bombeamento. Para aminocumarinas com estrutura menos rígida os principais processos de fotodegradação envolvem a de-alquilação e a redução do anel da lactona passando por intermediários radiculares.^{133,134}

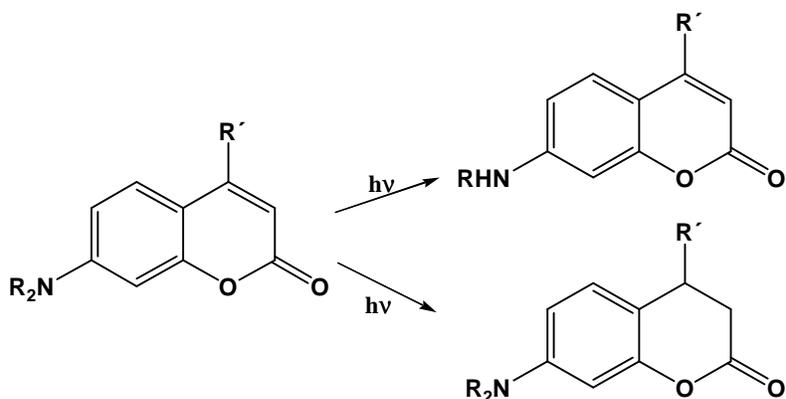


Figura 53: Produtos de fotodegradação de 7-*N,N*-dialquilaminocumarinas.

¹³² Riter, R.; Kimmel, J.R.; Undiks, E.P.; Levinger, N.E. *J. Phys. Chem. B* 101, **1997**, 8292.

¹³³ Jones, G.II; Bergmark, W.R. *J. Photochem.* 26, **1984**, 179.

¹³⁴ Jones, G.II; Bergmark, W.R.; Jackson, W.R. *Opt. Commun.* 50, **1984**, 320.

As cumarinas com estrutura mais rígida são menos fotoreativas em soluções livre de oxigênio porque dificilmente formam radicais. Em contrapartida, em soluções não degaseificadas sofrem foto-oxidação através do oxigênio, seguindo um mecanismo proposto para a oxidação de aminas terciárias.^{133,134}

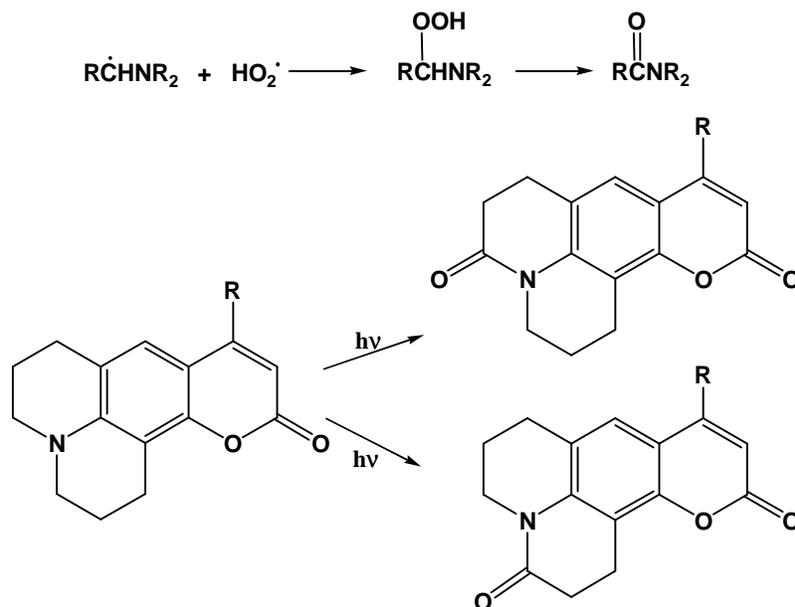


Figura 54: Produtos de fotodegradação de cumarinas com estrutura rígida.

Os estudos de fotodegradação descritos por Jones e col.^{133,134} foram realizados irradiando as soluções com uma lâmpada de mercúrio. Neste trabalho, descreve-se a fotólise das C480 e C343 sob a irradiação de luz ultravioleta. Para isso, utilizou-se um sistema integrado por seis lâmpadas de ultravioleta que operam de modo contínuo e tem um máximo de emissão em 310 nm. A temperatura do sistema foi controlada por um termostato e manteve-se em torno de 42 °C. Depois de registrada a absorvância inicial da solução, esta foi exposta a luz ultravioleta medindo-se em intervalos de tempo de irradiação a sua absorvância, já que a diminuição deste parâmetro é proporcional a concentração de cumarina fotodegradada.

2.6.1.3.1. FOTODEGRADAÇÃO DA C343 EM METANOL E METANOL/NAOH

A fotólise da C343 foi realizada utilizando uma concentração inicial de $2,0 \times 10^{-5}$ M em soluções de MeOH e de MeOH/NaOH 0,1 M na proporção de 4,5:0,5 v/v. A Figura 55 mostra a variação da absorbância em função do tempo de exposição do corante, onde A_t representa a absorbância medida em um determinado tempo t e A_0 a absorbância inicial. A velocidade de desaparecimento da cumarina apresentou em um intervalo temporal de irradiação um comportamento linear, cuja inclinação representa a constante de fotodegradação ($K_t = -\ln(A_t/A_0)$).

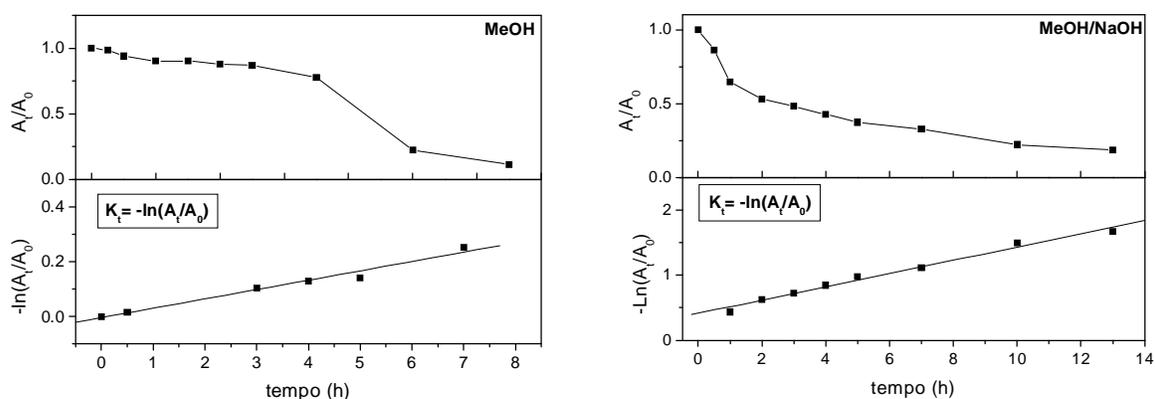


Figura 55: Fotodegradação da C343 sob irradiação com luz UV. [$2,0 \times 10^{-5}$ M] em soluções de MeOH e de MeOH/NaOH 0,1 M.

Os valores determinados para as constantes de fotodegradação da C343 em MeOH e em MeOH/NaOH foram de $94 \pm 7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ($R = 0,98742$) e $28 \pm 7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($R = 0,99254$), respectivamente. Portanto, a C343 fotodegrada muito mais rápido em meio básico. Pela Figura 55, pode-se observar que depois de duas horas de exposição a solução perdeu metade da sua absorbância inicial. Ambas as soluções mantiveram absorbância significativa mesmo depois de treze horas de irradiação. Posteriores exposições levaram a total fotodegradação do corante. Estes resultados revelam a dificuldade de conseguir uma emissão laser eficiente e estável com esta cumarina, já que a sua fotodegradação foi mais rápida em presença de base, meio em que alcançou a melhor solubilidade e eficiência laser.

2.6.1.3.2. FOTODEGRADAÇÃO DA C480 EM ETANOL

A fotólise da C480 foi realizada utilizando-se uma concentração inicial de $4,0 \times 10^{-5}$ M em etanol. A constante de fotodegradação, determinada a partir da evolução temporal de A_t/A_0 no intervalo de tempo que manteve um comportamento linear, é de $29 \pm 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($R = 0,9964$). Após 15 horas de exposição houve a fotodegradação total da C480.

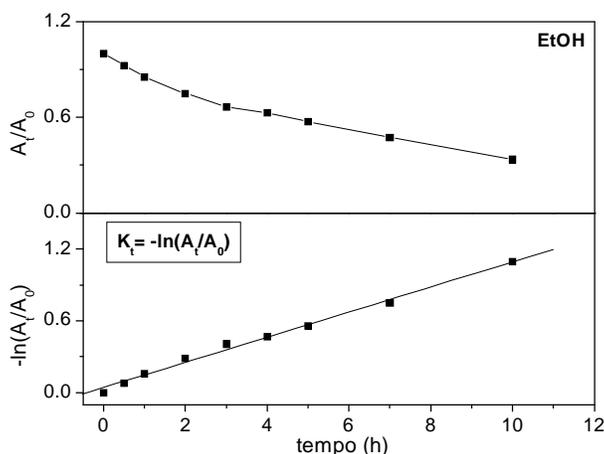
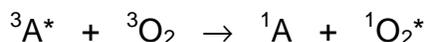


Figura 56: Fotodegradação da C480 em etanol e concentração inicial de $4,0 \times 10^{-5}$ M.

A velocidade de decomposição da C480 em etanol é comparável a da C343 em meio básico, ou seja, a C343 em um meio neutro é mais resistente a fotodegradação do que a C480. O grupo 4-metil em muitas cumarinas é particularmente suscetível à oxidação, por exemplo, com a C460 (Figura 49) ocorre a formação de um ácido carboxílico sob fotooxidação.³³

A fotoestabilidade de um composto orgânico pode ser significativamente elevada com a utilização de inibidores de estado triplete e/ou de oxigênio singlete. O oxigênio molecular (O_2) no seu estado fundamental existe na forma de triplete e no estado excitado como um singlete. O_2 é um excelente supressor (*quencher*) de estados triplete e no seu estado excitado singlete é altamente reativo com muitos compostos orgânicos. A formação do oxigênio singlete é dada pela seguinte reação:



onde o oxigênio suprime o estado triplete de uma molécula orgânica (A).

A fotólise da C480 foi analisada na presença de 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,3,5,7-ciclooctetraeno (COT), 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP) e bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacate (TIN770). Estes compostos são conhecidos por atuarem como inibidores triplete e de oxigênio singlete, interceptadores de radicais livres em processos de fotodegradação.¹³⁵ Para isso, a fotoestabilidade da C480 em etanol [4×10^{-5} M] contendo estes inibidores em diferentes concentrações foi determinada sob irradiação com luz UV. A Figura 55 mostra a perda da absorbância inicial (A_t/A_0) em função do tempo de exposição da C480 com e sem a presença dos inibidores COT, DABCO, TMP e TIN 770.

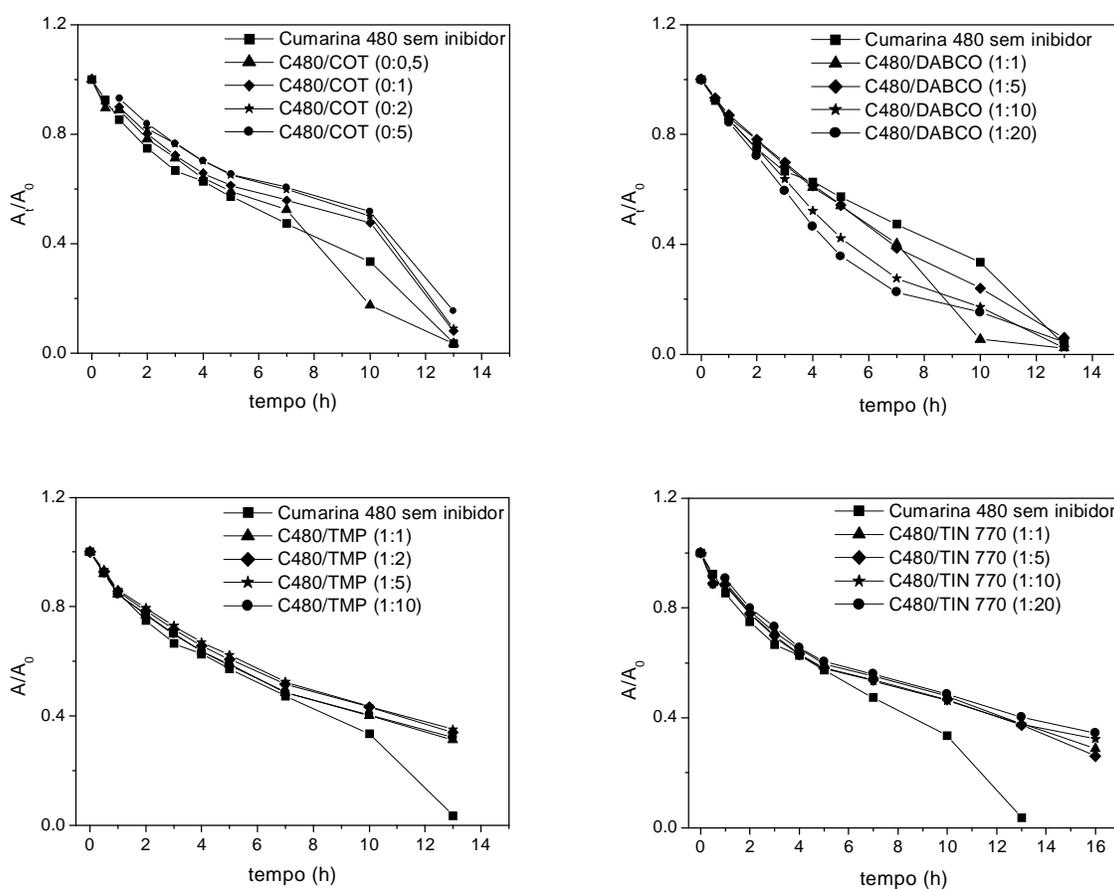


Figura 57: Fotodegradação da C480 em etanol [4×10^{-5} M] em presença dos inibidores de triplete COT, DABCO, TMP e TIN 770.

¹³⁵ Ahmad, M.; King, T.A.; Ko, D.; Cha, B.H.; Lee, J. *Opt. Commun.* 203, 2002, 327 e referências citadas.

A velocidade de desaparecimento da C480 em todos os casos apresentou um decaimento linear em função do tempo de irradiação através do qual obteve-se a constante de fotodegradação para cada aditivo nas suas diferentes concentrações, conforme Tabela 20.

Tabela 20: Fotólise da C480 em etanol [$4,0 \times 10^{-5}$ M] em presença dos inibidores de triplete COT, DABCO, TIN 770 e TMP. K_t = constante de fotodegradação.

Inibidor de triplete	Relação molar C480/inibidor			
	K_t ($\times 10^{-6}$ s $^{-1}$)			
COT	(1:0,5)	(1:1)	(1:2)	(1:5)
	25,6±2	27,7±1	18,5±1	20,9±2
DABCO	(1:1)	(1:5)	(1:10)	(1:20)
	35,0±1	39,0±1	50,0±1	55,0±2
TIN 770	(1:1)	(1:5)	(1:10)	(1:20)
	17,9±1	18,5±1	18,3±1	17,5±1
TMP	(1:1)	(1:2)	(1:5)	(1:10)
	21,4±1	19,5±1	19,8±1	21,4±1
C480 (sem inibidor)		29±1		

Os agentes mais estabilizantes da C480 em etanol foram a TMP e a TIN 770 e os menos estabilizantes COT e DABCO. A adição de TIN 770 [8×10^{-4} M] em uma solução de C480 em etanol [4×10^{-5} M] diminuiu a velocidade de fotodegradação em 40%. A adição de DABCO resultou em aumento na velocidade de fotodegradação de até 90% (1:20). É conhecido que a adição de DABCO em soluções etanólicas de cumarinas tem um efeito estabilizante.¹³⁶ A estabilização induzida pela presença de DABCO é devido à ação desta molécula como um supressor do estado excitado triplete do corante ou (para soluções aeradas) como supressor de oxigênio singlete.¹³⁷ Entretanto, Sastre e col. verificaram que a eficiência laser e o tempo de vida da C503 em uma matriz sólida (MMA:HEMA) diminuíram na presença de DABCO e COT.¹³⁸

¹³⁶ Trebra, R.V.; Kock, T.H. *Chem. Phys. Lett.* 93, **1982**, 315.

¹³⁷ Ouannes, C.; Wilson, T. *J. Am. Chem. Soc.* 90, **1968**, 6524.

¹³⁸ Costela, A.; García-Moreno, I.; Barroso, J.; Sastre, R. *Appl. Phys. B* 67, **1998**, 167.

2.6.1.4. SÍNTESE DA CUMARINA FUNCIONALIZADA COM UM GRUPO ACRILATO

Alguns polímeros contendo cumarinas covalentemente ligadas em cadeias de poliésteres e poliamidas têm sido reportados.¹²² O interesse em polímeros contendo cumarinas foi despertado pela descoberta das propriedades líquido-cristalinas das cumarinas quando copolimerizadas em cadeias poliméricas.^{139,140} A nova cumarina, denominada C343+HEMA, foi sintetizada com o objetivo de melhorar as características laser da cumarina 343. A substituição do grupo carboxílico por um grupo acrilato foi uma tentativa de aumentar a solubilidade da C343 e, mais importante que isso, ter um grupo funcional capaz de ligar-se covalentemente a um monômero também do tipo acrílico. Desta forma, é possível obter um polímero em que o corante encontra-se ligado covalentemente à cadeia polimérica, com o objetivo de aumentar a estabilidade fotoquimicamente e aumentar a eficiência laser.

A síntese da C343+HEMA seguiu a metodologia descrita na parte experimental (seção 3.4.2) onde primeiramente forma-se o cloreto da C343 e posterior substituição nucleofílica pelo álcool primário metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), conforme Figura 58.

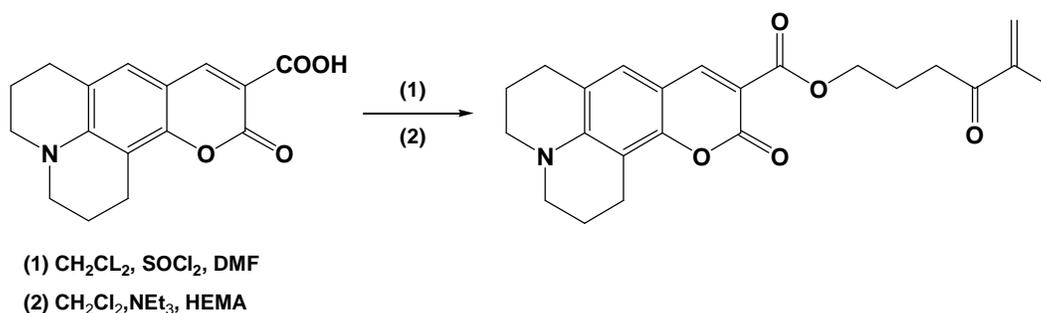


Figura 58: Reação de obtenção da C343+HEMA

A primeira síntese seguiu os procedimentos descritos por Valeur e col.¹⁴¹ mas o rendimento desta reação foi extremamente baixo (20%) o que foi atribuído a polimerização *in situ* do monômero HEMA. Com o objetivo de aumentar o

¹³⁹ Schadt, M.; Seiberle, H.; Schuster, A. *Nature* 381, 1996, 212.

¹⁴⁰ Obi, M.; Morino, S.; Ichimura, K. *Macromol. Rapid. Commun.* 19, 1998, 643.

¹⁴¹ Jiwan, J.-L.H.; Branger, C.; Soumillion, J.-Ph.; Valeur, B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 116, 1998, 127.

rendimento outros métodos foram testados como a esterificação de ácidos carboxílicos com trifluoreterato de boro,¹⁴² esterificação utilizando dicitclohexilcarbodiimida (DCC),¹⁴³⁻¹⁴⁵ e outros,¹⁴⁶ sendo que em nenhum deles o rendimento foi satisfatório.

2.6.1.4.1. CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA E LASER DA CUMARINA 343+HEMA

Os espectros de absorção (A), fluorescência (F) e de emissão laser (L) da C343+HEMA em etanol [4×10^{-5} M] estão representados na Figura 59. A C343+HEMA tem um coeficiente de extinção molar em etanol de $4,3 \times 10^4$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ no seu máximo de absorção (438 nm) e de $2,2 \times 10^3$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 355 nm, e um comprimento de onda de emissão em 508 nm. O espectro de emissão laser foi obtido sob bombeamento da solução com o 3° harmônico de um laser de Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm). O espectro de fluorescência foi registrado com excitação em 355 nm.

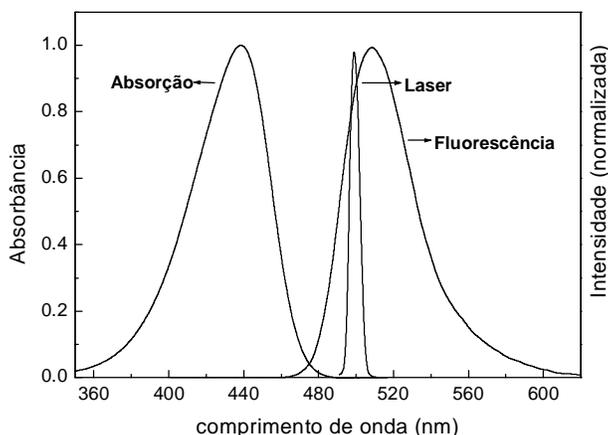


Figura 59: Espectros de absorção e de emissão da C343+HEMA em etanol [4×10^{-5} M].

¹⁴² Kadaba, P. *Synthesis*, **1972**, 628.

¹⁴³ Monthéard, J.P.; Chatzopoulos, F.; Amine, H.E.; Cachard, A.; Trouillet, A. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **220**, **1994**, 75.

¹⁴⁴ Baloglu, E.; Kingston, G.I.; Patel, P.; Chatterjee, S.K.; Bane, S.L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **11**, **2001**, 2249.

¹⁴⁵ Chang, C.H.; Sheu, Y.M.; Hu, W.P.; Wang, L.F.; Chen, J.S. *J. Polymer Science: Part A: Poly. Chem.* **36**, **1998**, 1481.

¹⁴⁶ Montheard, J.; Chatzopoulos, M.; Chappard, D. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C32(1)**, **1992**, 1.

A nova cumarina sintetizada absorve muito pouco a 355 nm (Figura 59). Isto implica que a concentração necessária para induzir a emissão laser será muita elevada. De fato, a C343+HEMA com o valor do coeficiente de extinção molar a 355 nm de $2,2 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ necessita de uma concentração de, no mínimo $7 \times 10^{-3} \text{ M}$ calculada para uma densidade óptica de 15. Para otimizar a emissão laser de um corante bombeado transversalmente a densidade óptica (D.O.) do mesmo, definida como o produto da sua concentração pelo seu coeficiente de extinção molar calculado no comprimento de onda do laser de bombeamento e para 1 cm de caminho óptico, deve estar compreendido entre 15 e 18. A nova cumarina é bem mais solúvel do que a C343 e a concentração necessária para obter a ação laser foi alcançada sem problemas de solubilidade.

A banda de emissão laser da C434+HEMA é muito mais estreita (7 nm) que a correspondente emissão de fluorescência, um comportamento esperado já que a emissão laser é espectralmente mais pura por estar o meio ativo em uma cavidade ressonante, onde somente se amplificam as frequências cujo ganho supera as perdas. A banda de emissão laser encontra-se dentro da banda de fluorescência, sendo que o comprimento de onda da emissão laser está batocromicamente deslocado em 19 nm com relação a C343. Na Tabela 21 estão os comprimentos de onda de absorção, fluorescência, emissão laser e a eficiência laser da 343+HEMA e da C343 para fins comparativos.

Tabela 21: Parâmetros de absorção (λ_{abs}), fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e a eficiência laser (EL) das cumarinas 343+HEMA e C343.

Cumarina	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)
C343+HEMA*	438,0	508,5	499,0	16
C343**	445,0	495,5	480,0	23

*etanol [$4 \times 10^{-3} \text{ M}$]. ** EtOH/NaOH (0,1M) [$4 \times 10^{-3} \text{ M}$].

Apesar de conseguir um aumento na solubilidade com a nova cumarina sintetizada, sua performance laser não teve melhorias significativas e sua eficiência laser foi inferior a da cumarina comercial C343. Além disso, logo após a obtenção de seu espectro laser observou-se que a solução, inicialmente amarela, adquiriu uma coloração marrom escura, o que indica que houve a fotodegradação do corante.

2.6.2. CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA E LASER DE CUMARINAS EM MATRIZES ORGÂNICAS

Muitos trabalhos têm sido realizados sobre laser de corante no estado sólido que emitem na região espectral entre o amarelo e o vermelho, como são as rodaminas e os pirrometenos.³ Entretanto, na região espectral do azul-verde, de grande importância em áreas como a medicina e as telecomunicações, encontramos poucos trabalhos publicados. Dentre esses, a grande maioria descreve as propriedades laser de corantes que emitem na região do azul-verde incorporados em matrizes de sol-gel.¹⁴⁷⁻¹⁵⁵ Em matrizes poliméricas orgânicas os trabalhos mais recentes reportados envolvem os corantes de transferência de próton¹¹³⁻¹¹⁵ e cumarinas^{138,156,157} dopados ou covalentemente ligados a polímeros de PMMA.

Neste trabalho, as cumarinas comerciais C500, C503, C540A, C440, C460, C480, C343 e a nova cumarina sintetizada C343+HEMA, foram dispersas ou covalentemente ligadas a matrizes orgânicas de PMMA e PHEMA assim como misturas dos dois monômeros (MMA:HEMA). A polimerização em massa foi iniciada via radical livre pelo AIBN conforme descrito na seção 3.5.1. Após o polimento óptico as amostras foram bombeadas com o 3º harmônico de um laser de Nd:YAG a 355 nm, velocidade de repetição de 10 Hz (10 pulsos/segundo) e energia de 4,0 mJ/pulso. Em alguns casos as características laser foram medidas com energia de 1,5 mJ/pulso. Os espectros de emissão e de estabilidade laser foram obtidos através do bombeamento transversal.

¹⁴⁷ Knobbe, E.T.; Dunn, B.; Fuqua, P.D.; Nishida, F. *Appl. Opt.* 29, **1990**, 2729.

¹⁴⁸ Ye, C.; Lam, K.S.; Chik, K.P.; Lo, D.; Wong, K.H. *Appl. Phys. Lett.* 69, **1996**, 3800.

¹⁴⁹ Lo, D.; Parrish, J.E.; Lawless, J.L. *Appl. Phys. B* 55, **1992**, 365.

¹⁵⁰ Lo, D.; Parrish, J.E.; Lawless, J.L. *Appl. Phys. B* 56, **1993**, 385.

¹⁵¹ Lam, K.S.; Lo, D.; Wong, K.H. *Appl. Opt.* 34, **1995**, 3380.

¹⁵² Lam, K.S.; Lo, D.; Wong, K.H. *Opt. Commun.* 121, **1995**, 121.

¹⁵³ Weissbeck, A.; Langhoff, H.; Beck, A. *Appl. Phys. B* 61, **1995**, 253.

¹⁵⁴ Lam, K.S.; Lo, D. *Appl. Phys. B* 66, **1998**, 427.

¹⁵⁵ Ye, C.; Lam, K.S.; Lo, D. *Appl. Phys. B* 65, **1997**, 109.

¹⁵⁶ Costela, A.; García-Moreno, I.; Figuera, J.M.; Amat-Guerri, F.; Barroso, J.; Sastre, R. *Opt. Commun.* 130, **1996**, 44.

¹⁵⁷ Costela, A.; García-Moreno, I.; Barroso, J.; Sastre, R. *J. Appl. Phys.* 83, **1998**, 650.

2.6.2.1. CUMARINA 500 EM POLÍMEROS ACRÍLICOS

As propriedades laser e fotofísicas da 7-etilamino-4-trifluormetilcumarina, C500, foram estudadas em função da composição do polímero orgânico. Para isso, foram sintetizados homopolímeros de metil metacrilato (MMA) e 2-metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) bem como copolímeros de MMA:HEMA nas proporções 7:3, 1:1 e 3:7 v/v.

A Figura 60 mostra os espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}= 355$ nm) e de emissão laser da C500 nas diferentes matrizes poliméricas estudadas. Em todos os polímeros sintetizados a concentração do corante foi de $2,3 \times 10^{-3}$ M. A posição dos máximos de fluorescência (λ_{fl}) bem como a dependência dos parâmetros laser (máximo de emissão laser- λ_{la} , largura da banda espectral- $\Delta\lambda_{la}$, eficiência laser- E.L. e o tempo de vida) com a composição da matriz polimérica são apresentadas na Tabela 22.

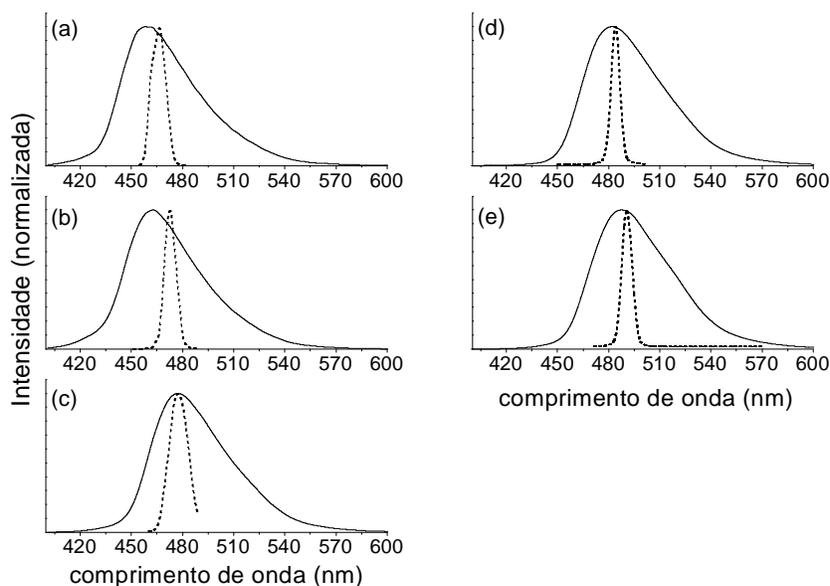


Figura 60: Espectros normalizados de fluorescência (linhas cheias) e de emissão estimulada (linhas pontilhadas) da C500 em diferentes matrizes: (a) MMA; (b) MMA:HEMA 7:3 v/v; (c) MMA:HEMA 1:1 v/v; (d) MMA:HEMA 3:7 v/v; (e) HEMA.

Tabela 22: Parâmetros fotofísicos e laser da C500 dissolvida em diferentes matrizes poliméricas [$2,3 \times 10^{-3}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.

Matriz	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	$\Delta\lambda_{la}$ (nm)	EL (%)	Tempo de vida ^a
MMA	458,5	466,0	10	10,0	200
MMA:HEMA (7:3)	462,5	473,0	8	11,4 (13,2) ^b	400 (400) ^b
MMA:HEMA (1:1)	477,5	477,0	13	15,5	400
MMA:HEMA (3:7)	482,0	483,7	6	13,0	1500
HEMA	487,5	490,4	7	11,3	800

^aDefinido como o número de pulsos que produz perda de 100% do sinal laser do corante. ^bEnergia do laser de bombeamento de 1,5 mJ/pulso.

Os máximos de fluorescência estão na faixa de 458,5 - 487,5 nm e os máximos de emissão laser entre 466,0 - 490,4 nm, dependendo da composição da matriz polimérica. A presença de HEMA como co-mônômero na matriz polimérica resulta em um deslocamento batocrômico nos máximos de fluorescência e de emissão laser. Isto pode ser interpretado em termos da mudança de polaridade do meio¹⁵⁷ que aumenta com a adição de HEMA em relação ao MMA. Em todos os polímeros a emissão laser é muito mais estreita que a correspondente de fluorescência, com uma largura de banda entre 7 - 13 nm.

Ao comparar a C500 dissolvida em metanol (da literatura E.L.= 10%)¹¹ e dispersa nos diferentes materiais poliméricos, obteve-se a mesma eficiência laser, como no homopolímero MMA (10%), e em todos os demais copolímeros a eficiência foi superior. A adição de HEMA resulta em um aumento da eficiência laser até uma concentração limite a partir da qual começa a decrescer. A melhor eficiência laser foi obtida com a matriz MMA:HEMA 1:1 v/v. Estudos com a rodamina 6G também mostraram que tanto a eficiência quanto a fotoestabilidade laser foram bastante superiores com o aumento na concentração de HEMA.¹⁵⁸ A eficiência laser foi estudada em função da energia do laser de bombeamento. Para isso, a amostra contendo a C500 dopada no copolímero MMA:HEMA 7:3 v/v foi bombeada com uma

¹⁵⁸ Costela, A.; Florido, F.; García-Moreno, I.; Duchowicz, R.; Amat-Guerri, F.; Figuera, J.M.; Sastre, R. *Appl. Phys. B* 60, 1995, 383.

energia de 1,5 mJ/pulso e a eficiência laser foi 16% superior quando comparada com a mesma amostra sendo bombeada com energia de 4,0 mJ/pulso.

A fotoestabilidade laser da C500 foi estudada em função do número de pulsos do laser de bombeamento a uma velocidade de repetição de 10 Hz (Figura 61).

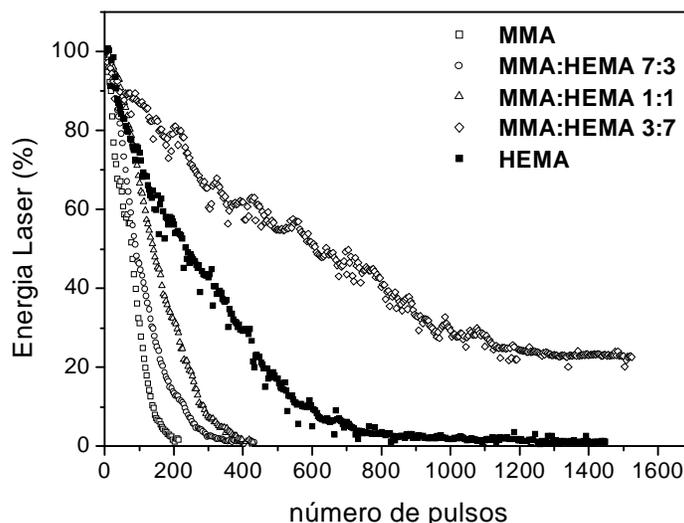


Figura 61: Energia laser de saída da C500 dopada em matrizes de PMMA, PMMA:PHEMA e PHEMA em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.

A intensidade do sinal laser da cumarina decresce em uma fração aproximadamente linear com o número de pulsos do laser de bombeamento, o que provavelmente reflete o complexo mecanismo de degradação fototérmica.¹⁸ O tempo de vida primeiramente aumenta com a adição de HEMA até a composição MMA:HEMA 3:7, a qual apresenta a maior fotoestabilidade. Proporções mais elevadas de HEMA, como no homopolímero de HEMA, a fotoestabilidade diminui pela metade em relação a matriz mais fotoestável. Estudos anteriores sobre a resistência ao dano laser em matrizes poliméricas dopadas com corantes mostraram a importância que tem a rigidez da matriz sobre a fotoestabilidade do corante.^{159,160} A rigidez do polímero impede movimentos microscópicos das moléculas do corante evitando assim a desativação não radiativa através de movimentos internos rotovibracionais ou até mesmo mudanças conformacionais. Obviamente, a rigidez ideal

¹⁵⁹ McKiernan, J.M.; Yamanaka, S.A.; Dunn, B.; Zink, J.I. *J. Phys. Chem.* 94, **1990**, 189.

da matriz é diferenciada para cada corante, sendo dependente da sua estrutura química. De fato, a copolimerização de MMA com HEMA torna a matriz menos rígida, e a melhor composição de MMA:HEMA para a C500 foi de 3:7 v/v até que concentrações mais elevadas de HEMA resultaram em um decréscimo da fotoestabilidade.

2.6.2.2. CUMARINA 503 EM POLÍMEROS ACRÍLICOS

As características laser da 7-etilamino-6-metil-4-trifluormetilcumarina, C503, dissolvida em poli(metacrilato de metila) puro e em copolímeros de metil metacrilato com 2-metacrilato de 2-hidroxietila, 2-hidroxietilacrilato e estireno foram relatadas em um recente trabalho de Costela.¹³⁸ Os polímeros foram transversalmente bombeados com um laser de N₂ a 337 nm com energia de 1,2 mJ/pulso e velocidade de repetição de 2 Hz. Parâmetros como a concentração do corante, viscoelasticidade da matriz, grau de *crosslinking* das cadeias poliméricas (pela adição de EGDMA) e a adição de inibidores de tripleto (DABCO e COT) foram associados a eficiência e fotoestabilidade laser. A melhor eficiência laser (19%) foi obtida com a matriz PMMA:EGDMA 9:1 e a concentração corante de 5×10^{-3} M.

Neste trabalho, descrevemos as propriedades laser da C503 em função da composição da matriz polimérica excitando as amostras com um laser de Nd:YAG (355 nm) com energia de 4,0 mJ e velocidade de repetição de 10 Hz. Para isso, foram sintetizados homopolímeros de metil metacrilato (MMA) e 2-metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) bem como copolímeros com diferentes proporções de MMA:HEMA nas proporções 10:0, 7:3, 1:1, 3:7 e 0:10 v/v. Através da Figura 62 pode-se visualizar as bandas de fluorescência e de emissão laser da cumarina C503 dispersa nos diferentes polímeros sintetizados.

¹⁶⁰ Amat-Guerri, F.; Costela, A.; Figuera, J.M.; Florido, F.; Sastre, R. *Chem. Phys. Lett.* 209, **1993**, 352.

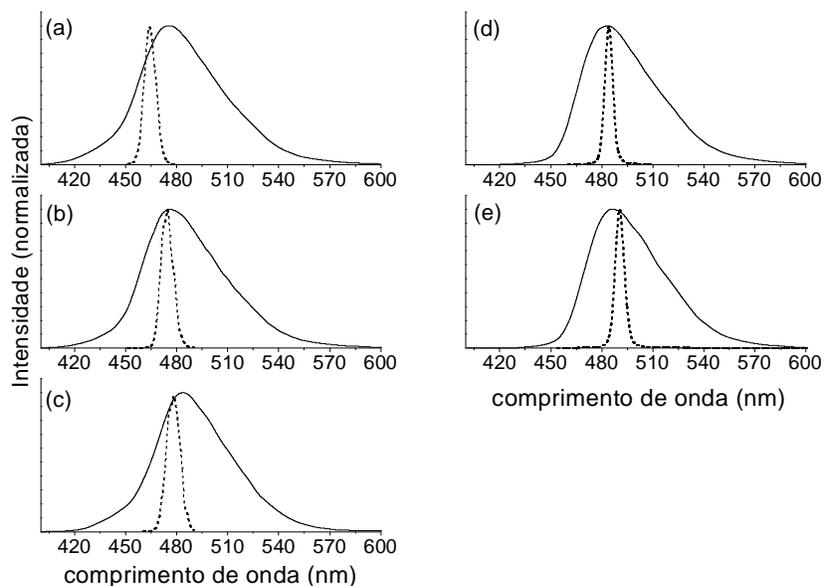


Figura 62: Espectros normalizados de fluorescência (linhas cheias) e de emissão estimulada (linhas pontilhadas) da C503 em diferentes matrizes: (a) MMA; (b) MMA:HEMA 7:3 v/v; (c) MMA:HEMA 1:1 v/v; (d) MMA:HEMA 3:7 v/v; (e) HEMA.

Os máximos de emissão laser encontram-se entre 464,0 - 490,3 nm, dependendo da composição da matriz polimérica, com largura de banda entre 5 – 9 nm, muito mais estreitas do que a banda de fluorescência correspondente. Assim como na C500, houve um deslocamento para o vermelho dos máximos de fluorescência e de emissão laser com o aumento da concentração de HEMA devido ao aumento da polaridade do meio.

Ao contrário do que foi observado por Costela no seu estudo com a C503 dopada em diferentes matrizes de PMMA,¹³⁸ a eficiência laser aumentou com a adição de HEMA. Na Tabela 23 estão sumarizados os parâmetros fotofísicos onde λ_{fl} = comprimento de onda de fluorescência, λ_{la} = comprimento de onda de emissão laser e E.L.= eficiência laser da C503 dissolvida nos diferentes polímeros. Em todos os polímeros sintetizados a concentração de corante foi de $2,5 \times 10^{-3}$ M.

Tabela 23: Parâmetros fotofísicos da C503 dissolvida em diferentes matrizes poliméricas [$2,5 \times 10^{-3}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.

Matriz	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	$\Delta\lambda_{la}$ (nm)	EL (%)	Tempo de vida ^a
MMA	475,5	464,0	8	13,0	300
		473,0 ^b	9 ^b	15,0 ^b	1 700 ^b
MMA:HEMA (7:3)	476,0	475,0	8	11,3 (5,8) ^c	500 (360) ^c
MMA:HEMA (1:1)	483,5	478,0	9	15,0	800
MMA:HEMA (3:7)	483,0	484,0	5	13,0	2 600
HEMA	486,0	490,3	6	13,0	600

^aNúmero de pulsos que causa a perda de 100% do sinal laser do corante. ^bDados obtidos da referência 138, Laser de N₂ (337 nm), 1,2 mJ/pulso e 2 Hz. ^cEnergia do laser de bombeamento de 1,5 mJ/pulso.

Ao diminuir a energia do laser de bombeamento de 4,0 mJ/pulso para 1,5 mJ/pulso, a eficiência laser da C500 dispersa na matriz MMA:HEMA 7:3 v/v caiu à metade. A eficiência laser e a fotoestabilidade não mostraram uma relação direta, ou seja, o polímero com a maior eficiência não corresponde ao polímero com maior fotoestabilidade. Isto significa que a matriz MMA:HEMA 3:7 v/v deve ser considerada como a que melhor relaciona a eficiência laser e a fotoestabilidade.

A Figura 63 mostra o decaimento do sinal laser da C503 em função do número de pulsos do laser de bombeamento nos diferentes polímeros. Nas atrizes MMA, MMA:HEMA 7:3 e 1:1 v/v o decréscimo do sinal laser do corante decai quase que linearmente com o número de pulsos do laser de bombeamento. A matriz mais estável é aquela composta de MMA:HEMA 3:7 v/v sendo que até 2 600 pulsos ainda resta 40% do sinal inicial. Em termos de fotoestabilidade, a C503 tem um tempo de vida de 1000 pulsos superior a C500 na mesma matriz polimérica. Esta fotoestabilidade adicional está relacionada a um fator estrutural que é o grupo metila em posição C₆ que está presente na C503 e não na C500.

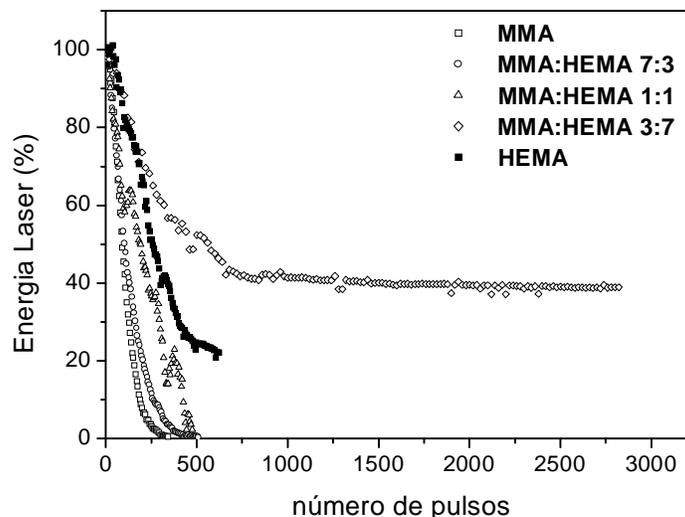


Figura 63: Energia laser de saída da C503 dispersa em matrizes de PMMA, PMMA:PHEMA e PHEMA em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.

2.6.2.3. CUMARINA 540A EM POLÍMEROS ACRÍLICOS

A C540A é uma cumarina que tem o movimento do grupo amino restringido pelos dois anéis piperidínicos e a rigidez estrutural imposta impede que o movimento torcional se torne uma das formas de decaimento não radiativo. As propriedades da C540A em soluções sólidas tem sido estudadas em matrizes de PMMA e em matrizes de sílica-gel. Pacheco e col. encontraram eficiência laser de 6% excitando uma matriz de C540A/PMMA com *flashlamp*.¹⁶¹ Costela e col. utilizando um laser de N₂ a 337 nm e energia de 1,2 mJ obtiveram eficiência laser de até 11% em PMMA¹⁵⁶ e também fizeram um estudo da influência da viscosidade sobre a eficiência laser da C540A.¹⁵⁷

Neste trabalho, verificou-se a influência da composição da matriz polimérica sobre as propriedades laser da C540A. Para isso, foram preparados polímeros de composições variadas de MMA:HEMA 10:0, 7:3, 1:1, 3:7 e 0:10 v/v e as amostras foram excitadas a 355 nm com energia de 4,0 mJ/pulso. Os espectros de

¹⁶¹ Pacheco, D.P.; Aldag, H.R.; Itzkian, I.; Rostler, P.S. *Proc. Int. Con. on Lasers'87*, ed. F.J. Duarte (STS Press, McLean, 1988), 330.

fluorescência e de laser da C540A dissolvida nas diferentes matrizes poliméricas foram registrados e estão representados na Figura 64. Em todos os polímeros a concentração utilizada de corante foi de 9×10^{-3} M.

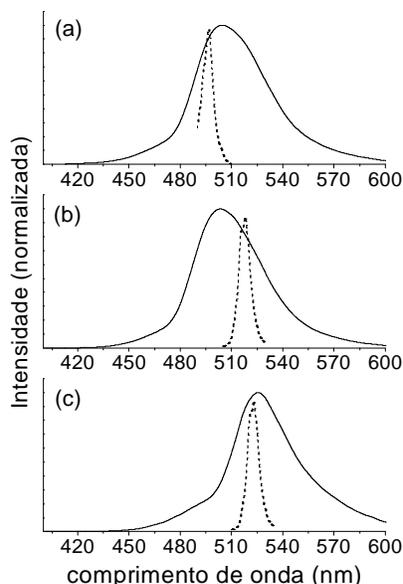


Figura 64: Espectros normalizados de fluorescência (linhas cheias) e de emissão estimulada (linhas pontilhadas) da C540A em diferentes matrizes: (a) MMA; (b) MMA:HEMA 7:3 v/v e (c) MMA:HEMA 1:1 v/v.

Tabela 24: Parâmetros fotofísicos e da **C540A** dopada em diferentes matrizes poliméricas [9×10^{-3} M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.

Matriz	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	$\Delta\lambda_{la}$ (nm)	EL (%)	Tempo de vida ^a
MMA	504,5	497,0	7	0,6	140
MMA:HEMA (7:3)	503,5	518,0	7	1,5 (2,5) ^b	400
MMA:HEMA (1:1)	525,5	523,0	7	2,2	600
MMA:HEMA (3:7)	525,5	c	c	c	c
HEMA	532,5	c	c	c	c

^aDefinido como o número de pulsos que produz perda de 100% do sinal laser do corante. ^bEnergia do laser de bombeamento de 1,5 mJ/pulso. ^cNão emitiu luz laser.

Os máximos de fluorescência, λ_{fl} , emissão laser λ_{la} , E.L.= eficiência laser e o tempo de vida da C540A nos diferentes polímeros estão listados na Tabela 24. Não foi observado emissão laser da C540A dissolvida nas matrizes de MMA:HEMA 3:7 e 0:10 v/v, sendo que a melhor eficiência laser foi obtida com a matriz MMA:HEMA 1:1 v/v (2,2%). Os máximos de fluorescência e de emissão laser são deslocados para o vermelho com a adição de HEMA, o que foi igualmente observado em trabalho anterior¹⁵⁶.

A fotoestabilidade da C540A foi estudada como uma função do número de pulsos do laser de Nd:YAG (3° harmônico, 355 nm) a uma velocidade de repetição de 10Hz. Foi observado que a intensidade da luz laser do corante decresce com o número de pulsos do laser incidente, e a velocidade de decaimento depende da matriz polimérica. A máxima estabilidade foi obtida com a matriz MMA:HEMA 1:1 v/v com tempo de vida de 700 pulsos. Em termos de características laser, a C540a dissolvida em matrizes orgânicas acrílicas apresentou eficiências e fotoestabilidades mais baixas do que as C500, C503.

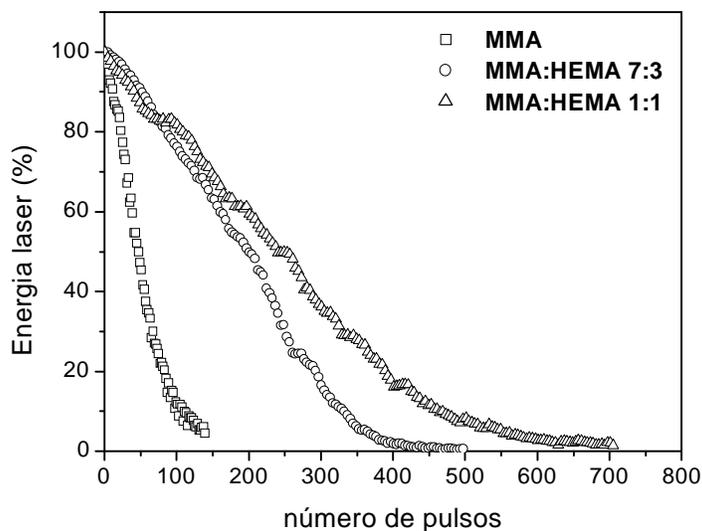


Figura 65: Energia laser de saída da C540A dopada em matrizes de PMMA e PMMA:PHEMA em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.

2.6.2.4. CONCLUSÕES

1. A cumarina 480 apresentou a maior eficiência laser (37,0 %) em metanol [$2,0 \times 10^{-3}$ M] quando utilizou-se um laser de Nd:YAG (3° harmônico) a 355 nm e com uma energia de 4 mJ por pulso.
2. O estudo das propriedades laser da cumarina 343 em solução apresentou algumas dificuldades devido a sua insolubilidade. A maior eficiência laser (35,5 %) observada foi em uma mistura de MeOH/KOH 0,1 M e concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ M quando utilizou-se um laser de Nd:YAG (3° harmônico) a 355 nm e com uma energia de 4 mJ por pulso.
3. A síntese da cumarina funcionalizada com grupo acrilato, C343+HEMA, forneceu o produto com baixo rendimento (20 %). A sua emissão laser foi registrada com um laser de Nd:YAG (3° harmônico) a 355 nm e com uma energia de 4 mJ por pulso. A eficiência laser desta cumarina foi inferior a da C343, tendo sido observado a ligeira fotodegradação sob a incidência do laser de bombeamento.
4. A matriz que produziu a melhor performance laser para a C500 foi a de composição MMA:HEMA 3:7 v/v.
5. A matriz que produziu a melhor performance laser para a C503 foi a de composição MMA:HEMA 3:7 v/v.
6. A matriz que produziu a melhor performance laser para a C540A foi a de composição MMA:HEMA 1:1 v/v.
7. As cumarinas comerciais C440, C460, C480 e C343 e a cumarina funcionalizada C343+HEMA não produziram emissão laser no estado sólido nas condições de bombeamento utilizadas.

2.7. PIRROMETENOS - PM-BF₂

2.7.1. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E LASER DE PIRROMETENOS EM SOLUÇÃO LÍQUIDA

Uma das principais limitações da performance laser de corantes orgânicos é a absorção triplete-triplete na região espectral da própria emissão laser. No intuito de minimizar este efeito e reter um elevado rendimento quântico de emissão, no final dos anos 80 e início dos 90 Boyer e col.¹⁶²⁻¹⁶⁵ conseguiram sintetizar uma nova classe de corantes que satisfazem estas exigências. Esses novos corantes contêm como cromóforo base o complexo difluor dipirrometeno (PM-BF₂ - Figura 66) de estrutura planar do tipo *zwitterion* altamente polar. Apresentam eficiente emissão laser na região espectral do verde-amarelo ao vermelho (550 – 650 nm) e exibem pouca absorção triplete-triplete. Assim como as rodaminas, importante classe de corantes para laser que emitem na mesma região espectral, possuem rendimento quântico de fluorescência na ordem de 0,80-0,95.¹⁶⁵ Os pirrometenos facilmente decompõem na presença de oxigênio. Em um trabalho recente, o mecanismo de fotodecomposição do PM567 foi acompanhado por CG-MS, ¹H-RMN e ¹³C-RMN e os autores propõem que o ataque inicial do oxigênio singlete ocorre sobre a ponte metilênica central (C₈).¹⁶⁶

O complexo 1,3,5,7,8-pentametil-2,6-dietil-pirrometenodifluorborato-BF₂ (PM567) é um dos derivados mais eficiente desta classe de corantes e por isso tem sido muito estudado. Arbeloa e col. fizeram um estudo bastante detalhado sobre as propriedades laser e fotofísicas do PM567 em solução com vários solventes.¹¹¹ Em etanol [3,2x10⁻⁴ M] a eficiência laser é de 64% sendo 10% mais eficiente do que a rodamina 6G.³

¹⁶² Pavlopoulos, T.G.; Shah, M.; Boyer, J.H. *Opt. Commun.* **70**, **1989**, 425.

¹⁶³ Pavlopoulos, T.G.; Boyer, J.H.; Shah, M.; Thangaraj, K.; Soong, M.-L. *Appl. Opt.* **29**, **1990**, 3885.

¹⁶⁴ Pavlopoulos, T.G.; Boyer, J.H.; Thangaraj, K.; Sathyamoorthi, G.; Shah, M.P.; Soong, M.-L. *Appl. Opt.* **31**, **1992**, 7089.

¹⁶⁵ Guggenheimer, S.C.; Boyer, J.H.; Thangaraj, K.; Shah, M.P.; Soong, M.-L.; Pavlopoulos, T.G. *Appl. Opt.* **32**, **1993**, 3942.

¹⁶⁶ Jones, G.; Klueva, °; Kumar, S.; Pacheco, D. *Solid State Lasers X, SPIE 4627*, **2001**, 41.

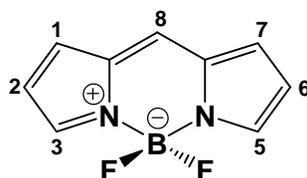


Figura 66: Estrutura química do complexo pirrometeno-BF₂ (PM-BF₂)

As propriedades laser e fotofísicas dos pirrometenos em solução líquida são bastante dependentes da estrutura molecular e do solvente.^{111,167} Substituições feitas nas posições 2 e 6 (Figura 66) não afetam muito as propriedades laser e fotofísicas destes complexos,^{164,168} enquanto que as posições 1,7 e 8 sofrem maiores alterações podendo inclusive ultrapassar alguns pirrometenos comerciais em performance laser.⁷ García-Moreno e col.¹⁶⁹ sintetizaram derivados substituídos na posição 8 com grupos acetóxi no final de cadeias lineares de metilenos com 1, 3, 5, 10 e 15 carbonos, conforme Figura 67. A forma e a intensidade das bandas de absorção e de emissão dos complexos PnAc ($n= 1,3,5,10$ e 15) são similares às bandas do corante comercial PM567, indicando que a presença do grupo 8-acetoximetil não modifica muito o sistema π do cromóforo. O pirrometeno P1Ac ($n= 1$) é o derivado que sofre as maiores modificações nas propriedades fotofísicas com respeito ao corante comercial PM567, e, à medida que aumenta o comprimento da cadeia metilênica mais similar ao PM567. Ao contrário das propriedades fotofísicas, tanto a eficiência quanto a fotoestabilidade laser destes novos derivados aumentaram significativamente em relação ao PM567.

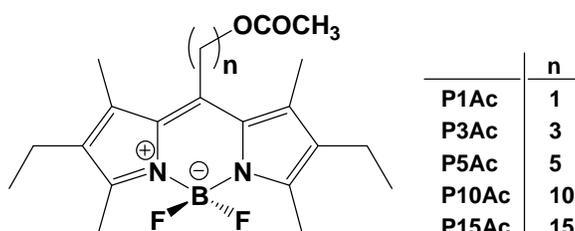


Figura 67: Estrutura molecular de complexos pirrometeno-BF₂ substituídos na posição 8 por grupos acetoxipolimetileno.

¹⁶⁷ Arbeloa, F.L.; Arbeloa, T.L.; Arbeloa, I.L.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F. *Chem. Phys. Lett.* 299, **1999**, 315.

¹⁶⁸ Shah, M.; Thangaraj, K.; Soong, M.-L.; Politzer, I.R.; Pavlopoulos, T.G. *Heteroat. Chem.* 1, **1990**, 389.

¹⁶⁹ Costela, A.; García-Moreno, I.; Gomea, C.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; Arbeloa, F.L.; Arbeloa, I.L.; Prieto, J.B. *J. Phys. Chem. A* 106, **2002**, 7736.

Como conseqüência da estrutura altamente polar dos complexos pirrometenos, os máximos de absorção e de fluorescência estão sujeitos aos efeitos solvatocrômicos. As considerações que seguem foram referidas ao PM567¹¹¹ porém, valem como comportamento geral para esta família de corantes.⁷ Em solução líquida, a banda de absorção no ultravioleta é deslocada para energia mais alta em solventes mais polares e para energia mais baixa em solventes mais básicos. A fluorescência segue a mesma tendência de deslocamento hipsocrômico com o aumento na polaridade do solvente e batocrômico em solventes ácidos. De fato, o deslocamento solvatocrômico negativo sugere que o momento de dipolo do PM567 é mais alto no estado fundamental do que no estado excitado. Para entender melhor a mudança no momento de dipolo nos estados S₀ e S₁ foram propostas estruturas de ressonância para complexo do tipo PM-BF₂ com a carga positiva do cromóforo sendo deslocalizada através dos anéis cíclicos (Figura 68). O momento de dipolo mais alto corresponde a estrutura (b) e os resultados experimentais de deslocamento solvatocrômico sugerem que a participação desta estrutura é mais importante no estado fundamental S₀ do que no estado excitado S₁. A interconversão da estrutura (a) na estrutura (c) passa pela forma (b) e vice-versa sendo que, qualquer fator que reduza esta interconversão deverá diminuir os processos de desativação não radiativos. Assim, a estabilização eletrostática da carga positiva do cromóforo pela constante dielétrica do solvente pode diminuir os processos de desativação não radiativos do corante em solventes polares.

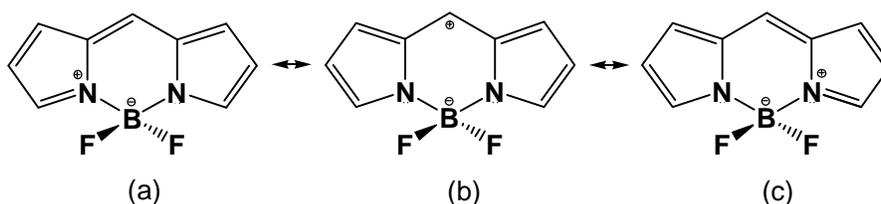


Figura 68: Estruturas mesoméricas para cromóforos do tipo pirrometeno

2.7.1.1. PIRROMETENO 597

Neste trabalho descreve-se as propriedades laser e fotofísicas do complexo 1,3,5,7,8-pentametil-2,6-di-*t*-butilpirrometeno-difluorborato (PM597), um corante comercial, em função da concentração e do solvente. A banda correspondente ao

máximo de absorção em etanol está centrada em 523,6 nm (coeficiente de extinção molar= $8,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A banda no espectro de fluorescência é praticamente uma imagem especular da banda de absorção (Figura 69) com um deslocamento de Stokes de 1655 cm^{-1} . A forma deste espectro é independente do comprimento de onda de excitação, indicando que a emissão de fluorescência ocorre a partir do nível vibracional de mais baixa energia do estado excitado S₁. O espectro de emissão laser do PM597 também está incluído na Figura 69 onde pode-se ver que a largura da banda laser é muito mais estreita do que a de fluorescência.

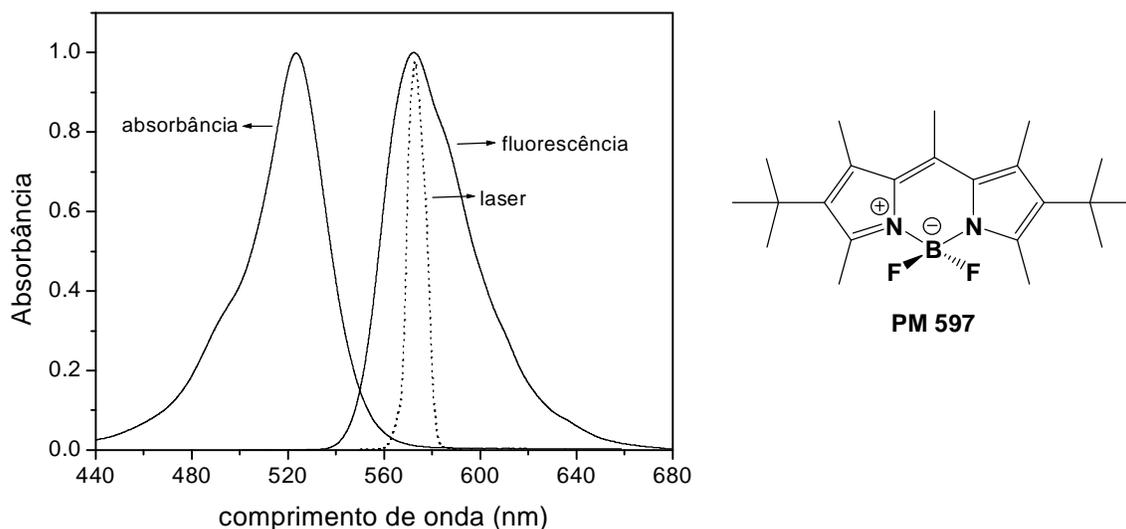


Figura 69: Espectros de absorção, fluorescência e de emissão laser do PM597 em etanol [$1 \times 10^{-4} \text{ M}$].

Primeiramente realizou-se um estudo da eficiência laser do PM597 em etanol em função da concentração de corante e os dados obtidos são mostrados na Tabela 25. Os espectros de emissão laser foram obtidos com um laser de Nd:YAG dobrado em frequência a 534 nm. Os espectros de fluorescência foram registrados excitando em 534 nm. O máximo de absorção do PM597 em etanol não muda com a concentração do corante desde $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ até $3,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ambas com caminho óptico de 1 mm). Concentrações acima de $3,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ mesmo utilizando cubeta de 1 mm não puderam ser medidas devido ao limite de detecção do espectrofotômetro.

Tabela 25: Influência da concentração de corante no comprimento de onda de fluorescência (λ_{fl}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (EL) do PM597 em etanol.

Concentração (M)	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)
$1,0 \times 10^{-4}$	523,6	572,5	573,0	38
$3,0 \times 10^{-4}$	523,6	579,5	579,0	46
$5,0 \times 10^{-4}$	-	582,5	579,0	47
$7,2 \times 10^{-4}$	-	583,0	582,0	48
$1,2 \times 10^{-3}$	-	588,0	583,0	41
$2,0 \times 10^{-3}$	-	590,0	584,0	37
$3,0 \times 10^{-3}$	-	592,5	583,0	36

Ambos os comprimentos de onda de fluorescência e laser dependem da concentração do corante (Tabela 25). Com o aumento da concentração eles sofrem um deslocamento batocrômico que é devido aos efeitos de re-absorção/re-emissão já comentados anteriormente. Para minimizar estes efeitos o ideal seria trabalhar com concentrações $< 10^{-4}$ M, entretanto, a concentração mínima necessária para a emissão laser foi de $1,0 \times 10^{-4}$ M. Assim mesmo, a concentração de $7,2 \times 10^{-4}$ M foi escolhida para os estudos do efeito do solvente sobre as propriedades laser do PM597.

As características fotofísicas e laser do PM597 em solução líquida são afetadas pelo solvente. A Tabela 26 sumariza os comprimentos de onda de absorção, fluorescência e emissão laser em solventes apolares, polares não próticos e polares próticos do PM597 e do PM567 para efeitos de comparação. De um modo geral, o PM597 segue um comportamento similar a outros corantes desta família.^{111,169} Os espectros de absorção e de emissão laser sofrem deslocamento hipsocrômico com a polaridade do solvente. O rendimento quântico de fluorescência é mais alto quanto mais polar e prótico o solvente. Entretanto, os valores do rendimento quântico de fluorescência decrescem cerca de 40% em relação ao PM567, conseqüência de um aumento na probabilidade de processos não radiativos. Apesar disso, as eficiências laser mantêm-se igualmente elevadas, inclusive em cicloexano, um solvente apolar.

Tabela 26: Propriedades fotofísicas e laser do PM597 em diferentes solventes. Comprimento de onda de absorção (λ_{ab}), de fluorescência (λ_{fl}) e de emissão laser (λ_{la}), rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{fl}) eficiência laser (EL).

Corante	Solvente	λ_{ab}^a (nm)	λ_{fl}^a (nm)	ϕ_{fl}^b	λ_{la}^a (nm)	E.L. ^a (%)
PM597	trifluoretanol	521,6	569,5	0,49	580,0	50,0
	metanol	522,9	581,5	0,48	582,6	47,7
	etanol	524,3	583,0	0,43	582,0	47,0
	acetona	522,5	579,0	0,44	581,3	49,3
	acetato de etila	523,2	579,0	0,44	582,3	50,6
	cicloexano	529,0	578,5	0,32	593,6	47,7
PM567^c	trifluoretanol	515,7	535,2	0,97	561,0	56,0
	metanol	516,2	531,6	0,91	561,0	52,0
	etanol	517,7	532,4	0,84	563,0	37,0
	acetona	516,0	532,0	0,85	562,0	42,0
	acetato de etila	516,4	531,6	0,80	561,0	33,0
	cicloexano	522,5	537,2	0,70	569,0	28,0

^a[7,2x10⁻⁴ M]. Para os espectros de absorção utilizou-se cubetas de 1 mm de caminho óptico. Os espectros de fluorescência foram obtidos excitando as amostras em 534 nm. Os parâmetros fotofísicos foram obtidos com um laser de Nd:YAG dobrado em frequência a 534 nm e velocidade de repetição de 1Hz.

^bO rendimento quântico de fluorescência foi determinado utilizando como padrão o PM567 em metanol ($\phi = 0,91$).

^c[2x10⁻⁶ M] para os dados de absorção e fluorescência e [1x10⁻³ M] para os dados de laser.¹¹¹

2.7.1.2. PIRROMETENO 650

Outro corante comercial estudado neste trabalho foi o 1,2,3,5,6,7-hexametil-8-cianopirrometeno-difluorborato- PM650. Este pirrometeno tem o máximo de emissão em torno de 650 nm, o que o torna bastante atrativo como fonte de luz mais próxima ao infravermelho. Em etanol como solvente o comprimento de onda do máximo de absorção está centrado em 588,4 nm ($\epsilon = 4,05 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e um deslocamento

de Stokes em torno de $\Delta\nu \sim 1170 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros de absorção, fluorescência e de emissão laser do PM650 em etanol [$3 \times 10^{-4} \text{ M}$] estão representados na Figura 70.

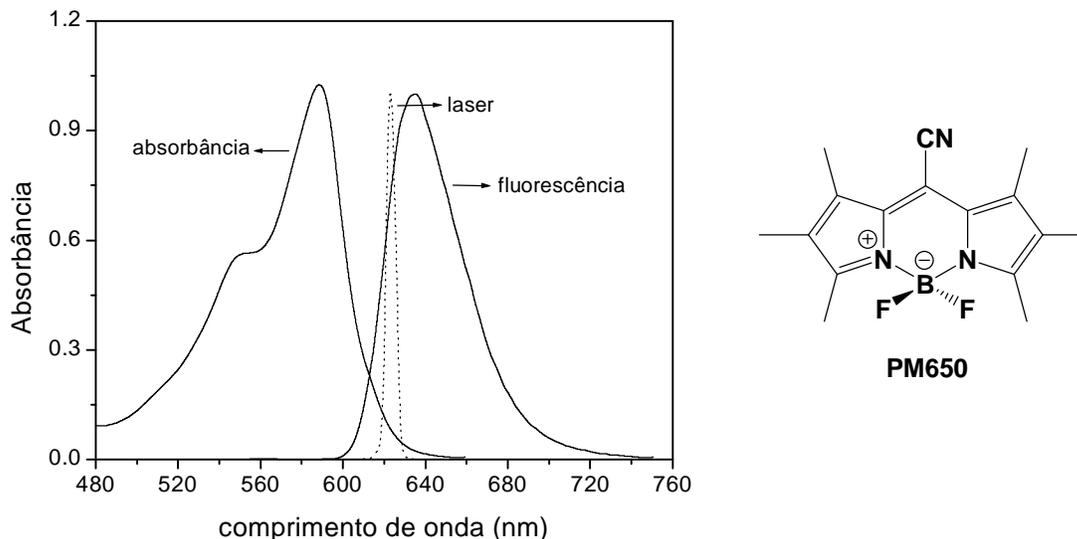


Figura 70: Espectros de absorção, fluorescência e de emissão laser do PM650 em etanol [$3 \times 10^{-4} \text{ M}$].

O PM650 foi dissolvido em solventes polares próticos (2,2,2-trifluoretanol, metanol, etanol), polares apróticos (acetona, acetonitrila, acetato de etila) e apolares (cicloexano), e suas propriedades fotofísicas e ação laser em função da concentração de corante foram determinadas. Nos solventes utilizados tanto o comprimento de onda do máximo de absorção como a forma da banda não se alteraram com a concentração do corante, em concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $3,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $7,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $9,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, o que significa que as moléculas de corante não formam agregados nesta faixa de concentração e nestes solventes. Os máximos de absorção e de fluorescência estão deslocados cerca de 70 nm em relação ao PM567 devido ao grupo ciano em posição 8 que afeta consideravelmente o sistema π do cromóforo pirrometeno.

Os espectros de fluorescência e laser do PM650 são deslocados para menor energia com o aumento da concentração. Este efeito da concentração novamente reforça a influência dos fenômenos de re-absorção e re-emissão sobre a fluorescência e a emissão laser dos complexos pirrometenos. Através da Figura 71 pode-se observar a influência que exerce a concentração do PM650 sobre as

bandas de fluorescência (λ_{fi}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (%) nos diferentes solventes.

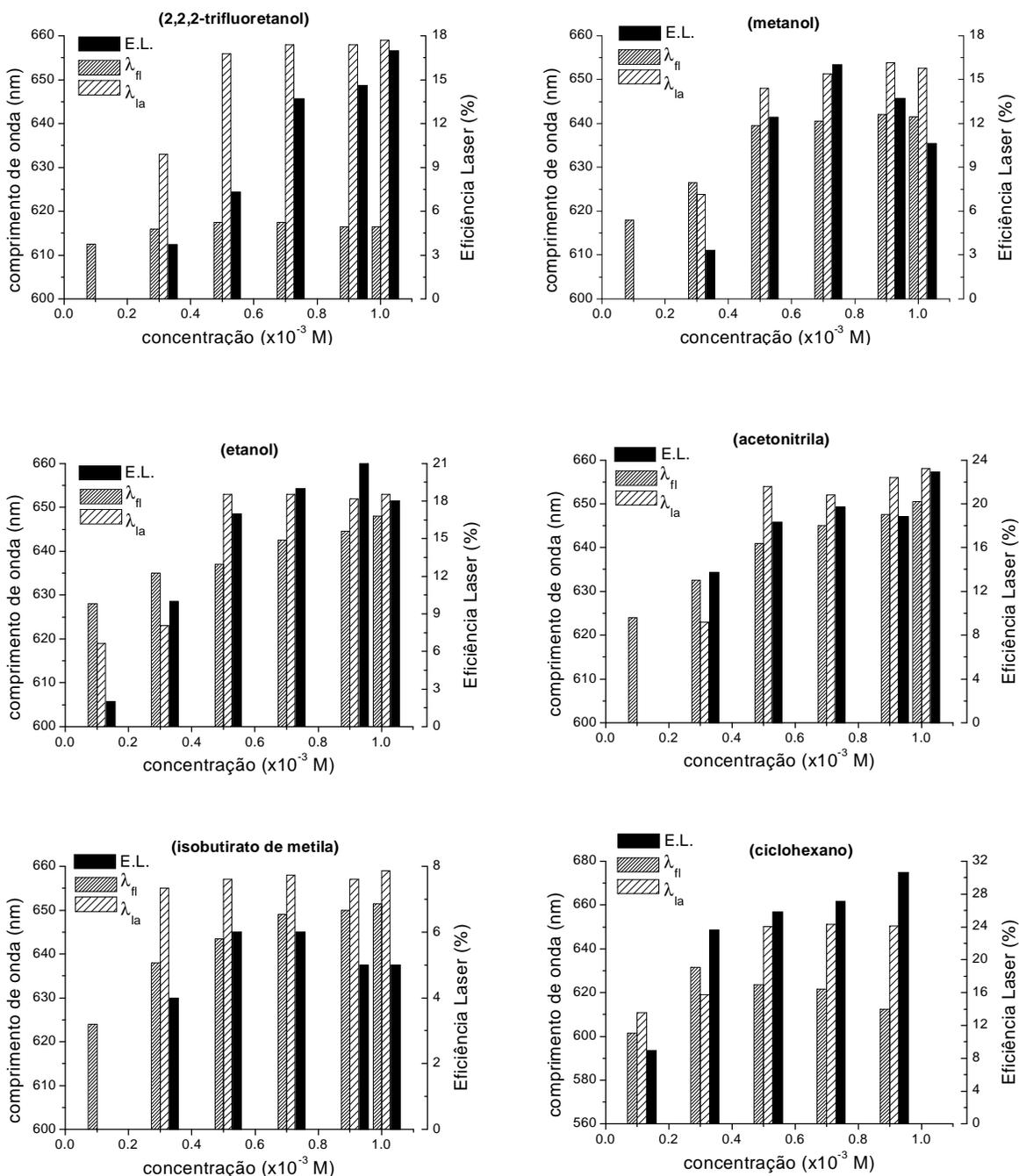


Figura 71: Máximos de fluorescência (λ_{fi}), emissão laser (λ_{la}) e eficiência laser (%) do PM650 em 2,2,2-trifluoroetanol, metanol, etanol, acetonitrila, isobutirato de metila e ciclohexano em função da concentração de corante.

A eficiência laser também se modifica com a concentração mas de uma maneira diferente dos pirrometenos já descritos. Na literatura está descrito que os complexos PM-BF₂ são menos eficientes com o aumento da concentração.^{111,167} Os valores de eficiência laser para o PM650 mostraram que o corante é mais eficiente em concentrações mais elevadas (Figura 71). Na concentração mais diluída, 1,0x10⁻⁴ M, não foi observado emissão laser nos solventes 2,2,2-trifluoretanol, metanol, acetonitrila e isobutirato de metila. Quando utilizou-se cicloexano como solvente o PM650 não foi solúvel na concentração de 1,0x10⁻³ M.

O máximo de absorção praticamente não é deslocado pelo solvente, apresentando valores muito similares em todos os solventes utilizados como mostra a Tabela 27. Entretanto, o deslocamento de Stokes varia de 910 - 2099 cm⁻¹ dependendo do solvente, valores muito superiores ao do PM567 (~ 560 cm⁻¹) indicando que houve um aumento na natureza polar da transição devido ao grupo ciano em posição C₈.

Os espectros de fluorescência não seguiram o comportamento esperado de derivados de pirrometenos, isto é, um deslocamento hipsocrômico com o aumento na polaridade do solvente. Ao contrário disso, em trifluoretanol e em cicloexano os máximos tiveram aproximadamente o mesmo valor de 616,5 e 612,5 nm, respectivamente. Mais surpreendente foram os valores extremamente baixos dos rendimentos quântico de fluorescência em solventes polares e polares práticos (0,04 em trifluoretanol) e algo razoável em cicloexano (0,36), comportamento totalmente contrário ao PM567 e seus derivados. O mesmo ocorre com a eficiência laser que atingiu o valor máximo em solventes apolares como o cicloexano, enquanto que para os demais pirrometenos o solvente que produz maior conversão de energia é o trifluoretanol.

Tabela 27: Influência do solvente nas propriedades fotofísicas e laser do PM650. λ_{ab} = absorção, λ_{fl} = fluorescência, ϕ_{fl} = rendimento quântico de fluorescência, $\Delta\nu St$ = deslocamento de Stokes, λ_{la} = emissão laser e EL= eficiência laser.

Solvente	λ_{ab}^a (nm)	λ_{fl}^a (nm)	ϕ_{fl}^b	$\Delta\nu St$ (cm ⁻¹)	λ_{la}^a (nm)	EL ^a (%)
Trifluoretanol	589,6	616,5	0,04	910	658,0	14,6
Metanol	587,5	642,0	0,06	1845	653,8	13,8
Etanol	588,4	644,5	0,10	1899	652,0	22,0
Isobutirato de metila	588,0	650,0	^c	2099	657,0	5,0
Acetonitrila	587,6	647,5	^c	2028	654,0	18,8
Acetona	587,9	670,5	0,11	2796	658,8	20,0
Acetato de etila	587,8	640,0	0,15	1767	653,3	27,0
Cicloexano	589,3	612,5	0,36	2065	610,8	30,6

^a[9,0x10⁻⁴ M]. Para os espectros de absorção utilizou-se cubetas de 1 mm de caminho óptico. Os espectros de fluorescência foram obtidos excitando as amostras em 534 nm. Os parâmetros fotofísicos foram obtidos com um laser de Nd:YAG dobrado em frequência a 534 nm e velocidade de repetição de 1Hz.

^bO rendimento quântico de fluorescência foi determinado utilizando como padrão o PM567 em metanol ($\phi = 0,91$).

Todos estes resultados contrários ao esperado para complexos de pirrometeno, ou seja, desfavorecimento do rendimento quântico de fluorescência e da eficiência laser em solventes polares, nos faz crer que está ocorrendo um processo de desativação adicional via uma transferência de carga em solventes polares. Com base nas estruturas mesoméricas propostas para complexos pirrometenos,¹¹¹ pode-se dizer que para o PM650 as estruturas (a), (b), (c) e (d) da Figura 72 representam as espécies mais importantes. A estrutura (b) deve rapidamente ser convertida na (c) porque a carga positiva do C-8 é estabilizada por ressonância pelo grupo ciano. Além disso, a forma mesomérica (c) devido a carga negativa no nitrogênio do grupo ciano, pode capturar um próton do solvente. Pode-se pensar que a forma mesomérica (c) em solventes como o 2,2,2 trifluoretanol desativa para formar a estrutura (e), e solventes polares como o acetato de etila estabilizam a forma (c), proporcionando outros caminhos de dissipação da energia que não é convertida em fluorescência e nem em emissão laser. Logicamente são necessários mais resultados experimentais para confirmar estas conclusões.

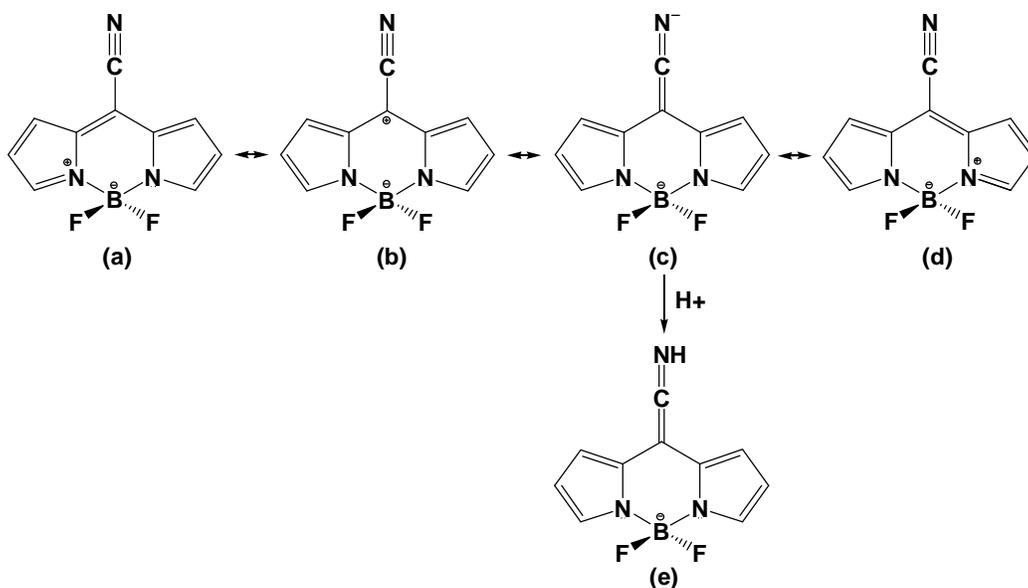


Figura 72: Estruturas mesoméricas do PM650

2.7.2. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E LASER DE PIRROMETENOS EM MATRIZES SÓLIDAS

Em 1993 Hermes e col.¹⁷⁰ reportaram a primeira operação laser de vários pirrometenos incorporados em um plástico acrílico modificado. Os pirrometenos PM612, PM570 e PM567 com concentração de 10^{-4} M foram bombeados com um laser de Nd:YAG (2º harmônico, 534 nm) e resultaram em eficiências de conversão de 52%, 77% e 85%, respectivamente. Desde então, a ação laser de derivados de pirrometenos no estado sólido tem sido descrita em matrizes de sílica gel, ORMOSIL, polímeros acrílicos modificados, poliuretano e resinas epóxi.¹⁷¹ Faloos e col.¹⁷² obtiveram excelentes resultados com matrizes inorgânicas preparadas pelo método sol-gel dopadas com pirrometenos. Assim, os pirrometenos PM597, PM567 e PM580 quando incorporados em xerogéis e bombeados com um laser de Nd:YAG (2º harmônico, 534 nm) deram eficiências laser de 86%, 75% e 66%, respectivamente. Um dos resultados mais importantes deste trabalho, além das elevadas eficiências, foi em relação a fotoestabilidade das matrizes. Utilizando uma

¹⁷⁰ Hermes, R.E.; Allik, T.H.; Chandra, S.; Hutchison, J.A.; *Appl. Phys. Lett.* 63, **1993**, 877.

¹⁷¹ Bergmann, A.; Holzer, W.; Stark, R.; Gratz, H.; Penzkofer, A.; Amat-Guerri, F.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R. *Chem. Phys.* 271, **2001**, 201 e referências citadas.

energia de bombeamento de 1 mJ e uma velocidade de repetição de 20 Hz o tempo de vida do PM597 no xerogel foi de 5×10^5 pulsos.

Quando se trata de matrizes de polímeros orgânicos são muitos os trabalhos reportados com complexos de pirrometenos dissolvidos, na sua grande maioria, em polímeros a base de PMMA. O melhor resultado de fotoestabilidade para o PM567 foi registrado em PMMA que manteve a sua eficiência laser até a metade do valor inicial por 270 000 pulsos.¹⁷³ Com um material plástico de composição não definida pelos autores, registrou-se que 78% da eficiência laser inicial foi mantida por mais de 95 000 pulsos.¹⁷⁴ Quando foi adicionado 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano (*quencher* de oxigênio singlete) ao polímero a longevidade aumentou para 550 000 pulsos. Costela e col.¹⁷⁵ descreveram as propriedades laser e fotofísicas do PM567 dissolvido em 2,2,2-trifluormetil metacrilato (TFMA) copolimerizado com etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA, Figura 73), um monômero reticulante. A adição de agentes reticulantes em uma cadeia polimérica tem por objetivo aumentar a rigidez da matriz e, um aumento da rigidez pode diminuir a degradação do corante sob bombeamento óptico porque esta é afetada diretamente pela composição da matriz. Os resultados mostraram eficiência laser não muito elevadas (4%-18%) dependendo da quantidade de EGDMA adicionada, e longevidade de 10 000 pulsos. Em um trabalho subsequente o mesmo grupo publica os resultados da incorporação de PM567 em polímeros de MMA com diferentes monômeros reticulantes como (Figura 73): etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), (tetraetilenoglicol diacrilato (TEGDA), pentaeritritol triacrilato (PETA) e pentaeritritol tetraacrilato (PETRA).¹⁷⁶ A maior eficiência laser obtida (26%) foi com a matriz P(MMA:PETA 90:10 v/v) e a matriz que proporcionou melhor estabilidade foi a P(MMA:PETRA 95:5 v/v) tendo uma durabilidade de 100 000 pulsos até 30% da eficiência inicial. Estes valores de eficiência e estabilidade laser foram muito superiores aos descritos acima com o monômero 2,2,2-trifluormetil metacrilato e EGDMA. E foram superiores também aos resultados encontrados com matrizes lineares de MMA dopadas com PM567 e copolimerizadas com os monômeros 2-

¹⁷² Faloss, M.; Canva, M.; Georges, P.; Brun, A.; Chaput, F.; Boilot, J.P. *Appl. Opt.* **36**, **1997**, 6760.

¹⁷³ Ahmad, M.; Rahn, M.D.; King, T.A. *Appl. Opt.* **38**, **1999**, 6337.

¹⁷⁴ Allik, T.H.; Chandra, S.; Robinson, T.R.; Hutchinson, J.A.; Sathyamoorthi, G.; Boyer, J.H. *Mater. Res. Soc. Proc.* **329**, **1994**, 291.

¹⁷⁵ Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R.; Arbeloa, F.L.; Arbeloa, T.L.; Arbeloa, I.L. *Appl. Phys. B* **73**, **2001**, 19.

¹⁷⁶ Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R.; Gómez, C.; Garcia, O. *J. Appl. Phys.* **90**, **2001**, 3159.

metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), 2-hidroxietil acrilato (HEA), 1-vinil-2-pirrolidona (VP) e 2-fenoxietil acrilato (PEA).¹⁷⁷

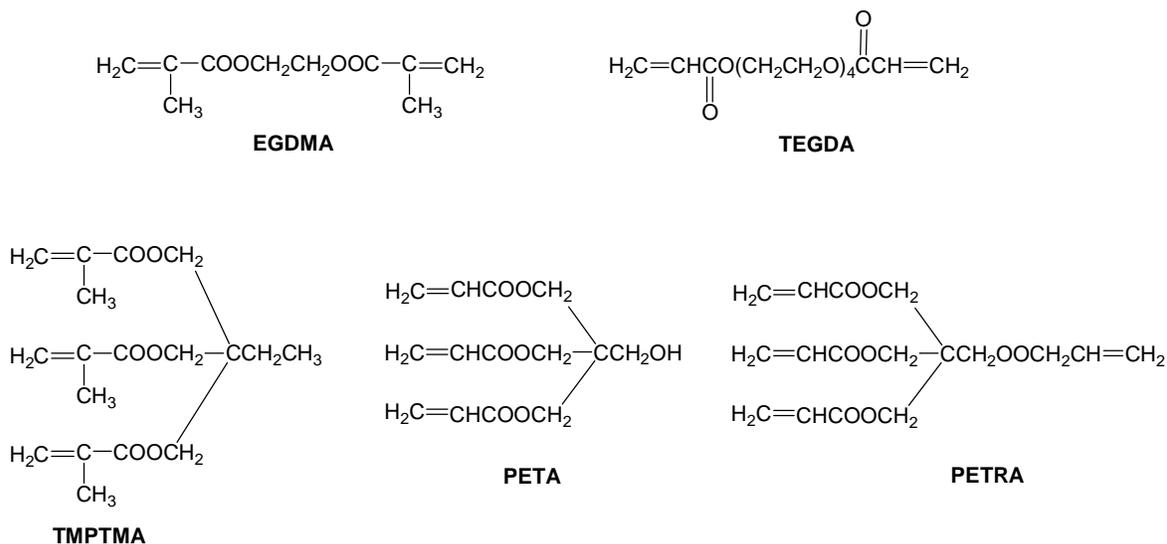


Figura 73: Estrutura molecular dos monômeros intercruzantes etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), tetraetilenoglicol diacrilato (TEGDA), pentaeritritol triacrilato (PETA) e pentaeritritol tetraacrilato (PETRA)

2.7.2.1. PIRROMETENO 597 EM POLÍMEROS ACRÍLICOS

Recentemente, Reisfeld e col.¹⁷⁸ realizaram um estudo da eficiência e fotoestabilidade laser do PM597 em diferentes matrizes sólidas. O PM597 foi incorporado em matrizes de PMMA, ORMOSIL e em vidro compósito, os resultados estão compilados na Tabela 28. O ORMOSIL1 é composto por TMOS:TMSPMA:MMA:água. As matrizes ORMOSIL2 e ORMOSIL3 são formadas por TMOS:MTMOS:GLYMO:MMA:água. O vidro compósito primeiramente é obtido pelo método sol-gel partindo do precursor tetraetoxissilano (TEOS) e, após tratamento térmico, o material foi impregnado com uma solução de PM597/MMA e copolimerizado. As amostras foram bombeadas com um laser de Nd:YAG (534 nm)

¹⁷⁷ Costela, A.; García-Moreno, I.; Barroso, J.; Sastre, R. *Appl. Phys.B*, **2000**, 367.

¹⁷⁸ Yariv, E.; Schultheiss, S.; Saraidarov, T.; Reisfeld, R. *Opt. Mater.* **16**, **2001**, 29.

com energia de 6 mJ e velocidade de repetição de 10 Hz. A concentração do PM597 em PMMA e nos ORMOSIL1-3 foi de 10^{-4} M, e no vidro compósito de 10^{-3} M.

Tabela 28: Performance laser do PM597 em polímero orgânico (PMMA) e matrizes híbridas orgânico-inorgânico (ORMOSIL 1-3 e vidro compósito).

Matriz	E.L. (%)	Tempo de vida^a
ORMOSIL 1	38,0	11 500
ORMOSIL 2	43,3	22 000
ORMOSIL 3	36,0	63 000
Compósito	42,0	29 000
PMMA	18,0	135 000

^aIntensidade da energia do corante decresce 50% do valor inicial.

A partir da Tabela 28 vemos que não houve uma relação direta entre a eficiência laser e a longevidade do material, ou seja, a matriz com maior eficiência não foi a mais fotoestável. O polímero de PMMA é a melhor matriz para o PM597 em termos de fotoestabilidade, porém a eficiência laser foi relativamente baixa. De qualquer forma, estes resultados não superam a melhor performance laser obtida para o PM597 dopado em uma matriz de xerogel com eficiência de 86% e tempo de vida de 500 000 pulsos.¹⁷²

Neste trabalho descreve-se as propriedades laser do PM597 em função da composição da matriz sólida constituída de polímeros orgânicos do tipo acrílico. O PM597 [$6,0 \times 10^{-4}$ M] foi dissolvido nos monômeros MMA:HEMA nas proporções 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 e 0:10 v/v e a polimerização procedeu como descrito na seção 3.5.1. As amostras, depois de polidas, foram transversalmente bombeadas com um laser de Nd:YAG (534 nm) com 5,5 mJ e velocidade de repetição de 10 Hz. Os resultados de eficiência e fotoestabilidade estão na Tabela 29.

Tabela 29: Parâmetros laser do PM597 em função da composição da matriz polimérica. [6,0 x 10⁻⁴ M], λ_{la} = emissão laser, E.L.= eficiência laser.

Matriz	λ_{la} (nm)	EL (%)	Tempo de vida ^a
MMA:HEMA 9:1	575,8	36,0	-
MMA:HEMA 7:3	574,3	34,0	-
MMA:HEMA 5:5	574,8	35,0	100 000
MMA:HEMA 3:7	574,8	42,0	100 000
MMA:HEMA 0:10	572,0	35,0	100 000

^aDefinido como a perda de 30% na intensidade do sinal laser do corante.

O aumento na concentração de HEMA eleva a eficiência laser do PM597 até atingir um valor máximo de 42% na matriz MMA:HEMA 3:7 v/v. A matriz que contém somente HEMA é 17% menos eficiente do que a melhor matriz. De acordo com o descrito na literatura (Tabela 28), os valores de eficiência laser obtidos neste trabalho foram bastante superiores não somente se comparamos com matrizes de polímeros orgânicos, mas também com matrizes híbridas como o ORMOSIL.¹⁷⁸

2.7.2.2. CONCLUSÕES

1. Foram realizados estudos de emissão laser com diferentes pirrometenos comerciais em solução e incorporados por suspensão a polímeros acrílicos.
2. O PM597 apresentou a maior eficiência laser (56,0 %) em trifluoretanol [7,2 x 10⁻⁴ M] quando utilizou-se um laser de Nd:YAG (3^o harmônico) a 534 nm. Em meio sólido, a melhor matriz foi aquela com uma proporção MMA:HEMA de 3:7 v/v.
3. O PM650 apresentou um comportamento fotofísico e laser diferente dos demais corantes desta classe. Corantes do tipo pirrometenos apresentam melhor performance laser em solventes polares e próticos. Ao contrário, o solvente que produziu maior eficiência laser para o PM650 foi o cicloexano (30,6 %) nas condições de bombeamento utilizadas.

4. Não foi possível obter polímeros com este pirrometeno porque durante a polimerização o corante sofreu decomposição.

2.8. XANTONAS

Entre os corantes do tipo xantênico, cuja emissão cobre a região espectral entre 500 e 800 nm, um dos derivados mais eficientes é a rodamina 6G (Rh6G) (Figura 74). A Rh6G foi o primeiro corante utilizado para laser em 1966⁴ sendo até hoje o mais frequentemente utilizado. Desde então, modificações na matriz sólida permitiram alcançar eficiências laser similares as obtidas em líquido e tempos de vida de até 45 000 pulsos.^{158,179} Esta molécula tem todas as características exigidas para um laser de corante altamente eficiente: elevado rendimento quântico de fluorescência (95% determinado em etanol [10^{-6} M]); pouca interconversão de sistema para estado tripleto; alta absortividade molar.³

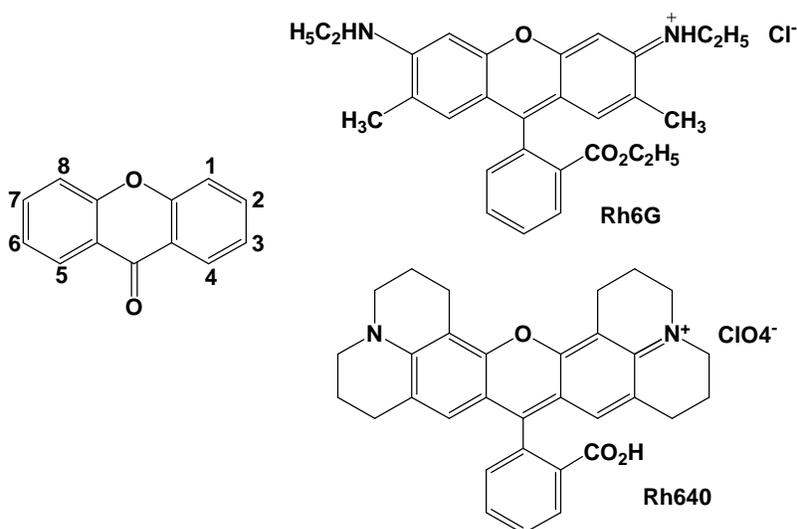


Figura 74: Estrutura geral dos corantes xantênicos e das rodaminas Rh6G e Rh640

Corantes da família das rodaminas apresentam elevado rendimento quântico de fluorescência. O decréscimo no rendimento quântico de fluorescência ocasionado pela rotação dos grupos amino foi atribuído a desativação não radiativa do estado excitado semelhante ao processo de transferência de carga intramolecular (TICT), onde o grupo amino atua como um doador e o esqueleto rígido xantênico como o aceptor.^{180,181} Através do aumento da rigidez dos grupos amino, como na rodamina

¹⁷⁹ Duarte, F.J.; Taylor, T.S.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R. *Appl. Opt.* **37**, **1998**, 18.

¹⁸⁰ Vogel, M.; Rettig, W.; Sens, R.; Drexhage, K.H. *Chem. Phys. Lett.* **147**, **1988**, 461.

¹⁸¹ Vogel, M.; Rettig, W.; Sens, R.; Drexhage, K.H. *Chem. Phys. Lett.* **147**, **1988**, 452.

101 (também conhecida como rodamina 640), a flexibilidade estrutural é suprimida resultando em um rendimento quântico de fluorescência de quase 100%.¹⁸²

2.8.1. CARACTERIZAÇÃO LASER DA RODAMINA 640 EM MATRIZES ORGÂNICAS

A ação laser da Rh640 foi estudada em função da composição de polímeros do tipo acrílico. Para esse estudo foram feitos polímeros com a Rh640 [$4,0 \times 10^{-4}$ M] dissolvida em MMA:HEMA nas proporções 9:1, 8:2, 7:3, 5:5 e 0:10 v/v. As amostras foram bombeadas em configuração transversal com um laser de Nd:YAG dobrado em frequência (534 nm) com 5,5 mJ de energia e velocidade de repetição de 10 Hz.

Tabela 30: Parâmetros laser da Rh640 e da Rh6G em matrizes de MMA:HEMA. λ_{la} = emissão laser, $\Delta\lambda$ = largura da banda laser e E.L.= eficiência laser.

	Matriz (v/v)	λ_{la} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	EL (%)
Rh640	MMA:HEMA 9:1	642,8	8	17,0
	MMA:HEMA 8:2	639,8	11	20,0
	MMA:HEMA 7:3	642,8	8	21,0
	MMA:HEMA 1:1	641,1 (654,0) ^a	9 (10) ^a	21,0 (4,0) ^a
	MMA:HEMA 0:10	623,3	5	15,0
Rh6G^b	MMA:HEMA 7:3	584,0	10	11,5
	MMA:HEMA 1:1	593,0	13	21,5
	MMA:HEMA 3:7	587,0	16	8,0

^aValores obtidos a partir do bombeamento com um laser de N₂ (337 nm), energia por pulso de 1,7 mJ, da referência 109. ^bValores para simples comparação extraídos da ref. 84. Excitação com um laser de N₂ (337 nm) e energia de pulso 1,7 mJ/pulso.

A Rh640 dissolvida nas matrizes de MMA:HEMA forneceu eficiências de conversão entre 15% e 21%, dependendo da constituição do polímero (Tabela 30). Estes resultados foram similares aos encontrados em solvente orgânico (25% em metanol)¹¹ e muito superiores ao relatado para um copolímero de MMA e HEMA

¹⁸² Kubin, R.F.; Fletcher, A.N. *J. Luminescence* 27, **1982**, 455.

bombeado com um laser de N_2 com pulsos de 1,7 mJ de energia (4%).¹⁸³ O aumento na concentração de HEMA eleva a eficiência laser até um valor máximo de 21% com a matriz MMA:HEMA 1:1. Adições posteriores de HEMA diminuem a eficiência laser, assim como foi observado também para a Rh6G.¹⁵⁸

Durante as medidas de fotoestabilidade, segundo o que era registrado pela fotomultiplicadora, a matriz de Rh60:MMA:HEMA 8:2 perdia 80% da sua intensidade inicial após 10 000 pulsos. Porém, observou-se a emissão do corante bastante intensa mesmo após os 10 000 pulsos. A partir desta observação, mudou-se o monocromador de 640 nm para 629 nm e o resultado foi que a rodamina seguia emitindo com uma longevidade superior a 40 000 pulsos. Isto está bem representado na Figura 75, onde pode-se ver a diminuição da intensidade da emissão laser da Rh640 dispersa na matriz de MMA:HEMA 8:2 v/v em função do número de pulsos do laser de Nd:YAG (532 nm) e em função da posição do monocromador, ou seja, a 640 nm e a 629 nm. Estes resultados permitiram concluir que, ao absorver a energia do laser de bombeamento, estava ocorrendo uma emissão bicromática. E, além disso, a forma que emitia a 629 nm é mais fotoestável do que aquela que emitia em 640 nm.

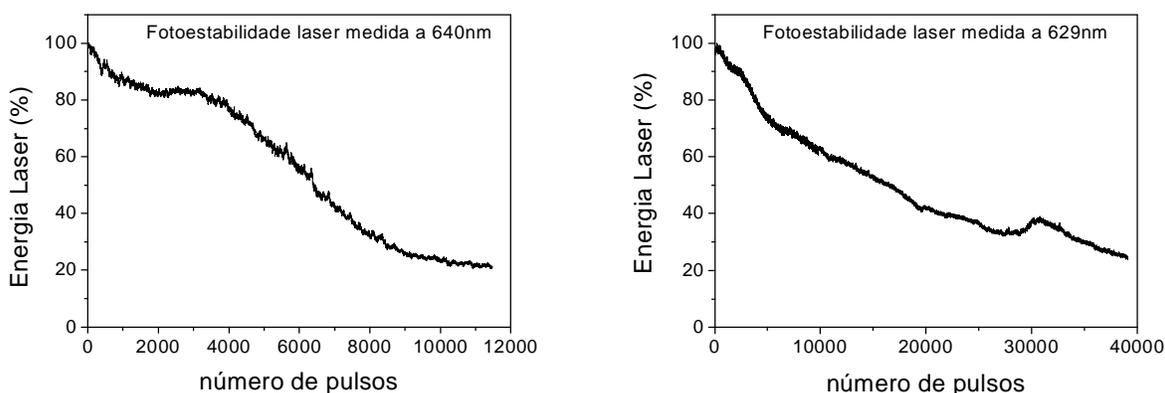


Figura 75: Variação da energia laser da Rh640 dispersa em uma matriz de MMA:HEMA 8:2 v/v em função do número de pulsos de bombeio a uma velocidade de repetição de 10 Hz.

No intuito de investigar as causas desta dupla emissão, passou-se a verificar a dependência da ação laser da Rh640 com o número de pulsos do laser de

¹⁸³ Amat-Guerri, A.; Costela, A.; Figuera, J.M.; Florido, F.; García-Moreno, I.; Sastre, R. *Opt.*

bombeamento em cada um dos dois comprimentos de onda de emissão. Para isso, foram registrados os espectros de emissão laser em intervalos de 0, 10 000, 20 000 e 40 000 pulsos de incidência do laser de bombeamento, conforme Figura 76.

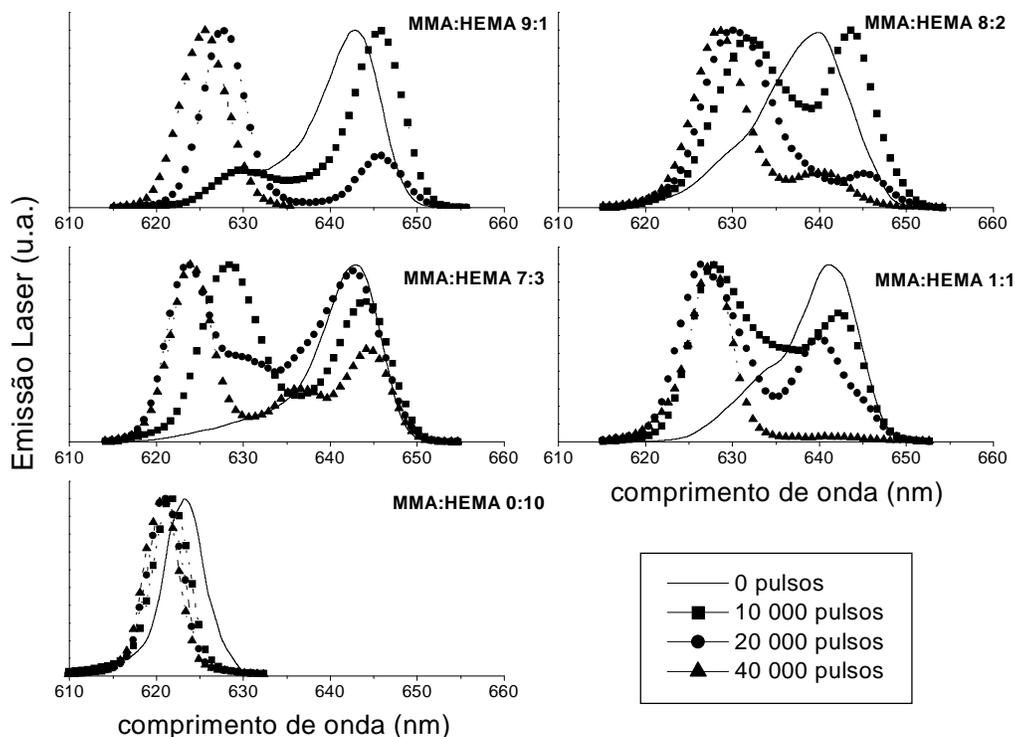


Figura 76: Espectros de emissão laser da Rh640 em matrizes de MMA:HEMA em função do número de pulsos de bombeamento.

Para as matrizes de MMA:HEMA 9:1, 8:2, 7:3 e 1:1 o panorama físico do sistema foi o seguinte: as moléculas do corante absorvem energia (532 nm) e são excitadas para estados de maior energia. Então, através de emissão espontânea, inicialmente emitem em um comprimento de onda em torno de 640 nm com eficiência laser entre 17% e 21%, dependendo da matriz (Tabela 30). Após 10 000 pulsos de exposição ao feixe laser, as moléculas excitadas começam a emitir fótons com uma frequência diferente da inicial, entre 623,6 - 631,6 nm dependendo da matriz. Após 20 000 pulsos, nas matrizes de MMA:HEMA 7:3 e 1:1 v/v as bandas a 640 nm e 620 nm estão em igual proporção, e nas matrizes MMA:HEMA 9:1 e 8:2 v/v a banda a 640 nm é bastante inferior em intensidade. Na matriz de MMA:HEMA 1:1 v/v após 40 000 pulsos a banda a 640 nm deixa de existir. Curiosamente, no

homopolímero de HEMA, a banda em 640 nm não foi observada em nenhum momento, existindo somente a banda em torno de 620 nm.

Foram consideradas quatro hipóteses para explicar a dupla emissão da Rh640. A primeira e mais imediata, parte do pressuposto de que a emissão bicromática de um corante pode ocorrer a partir de estados singletes e tripletes.¹⁸⁴ Dessa forma, assume-se que existe uma população de moléculas no estado triplete que também participam da emissão estimulada dando uma banda centrada em ~ 640 nm, e a emissão a partir do estado singlete em torno de 620 nm. A segunda alternativa foi considerar uma possível emissão a partir de estados singlete de mais alta energia, $S_2 \rightarrow S_1$. A terceira alternativa baseou-se na existência de um equilíbrio rotacional devido a livre rotação do anel carboxifenil (Figura 77). A quarta e última hipótese baseou-se na formação de excímeros que podem ser criados por reações químicas entre moléculas no estado excitado e aquelas que estão no estado fundamental.¹⁸⁴ Esses excímeros, uma vez formados, podem dissociar-se em monômeros no estado fundamental pela emissão de um fóton extra, o qual pode formar uma nova banda de emissão. Entretanto, a existência deste tipo de processo de emissão é meramente especulativa e não foi considerada.

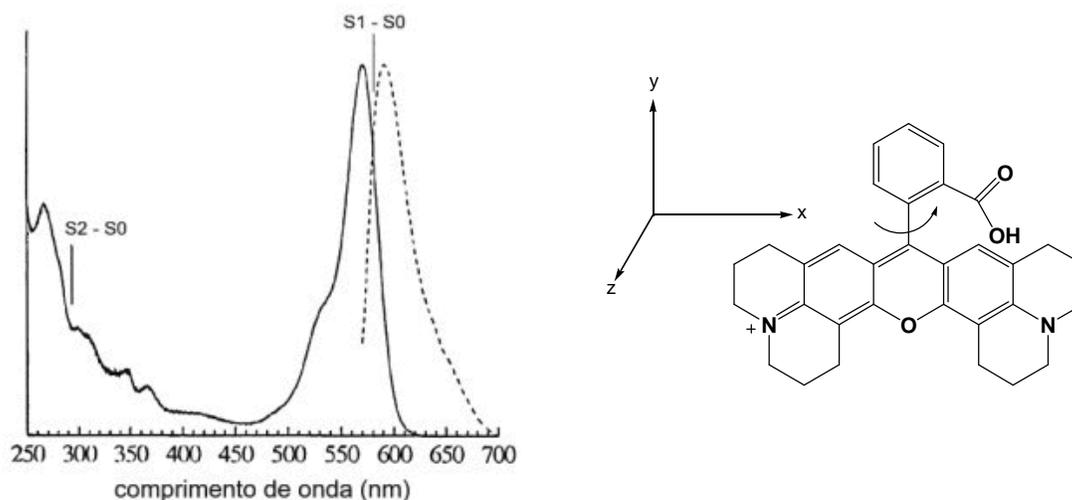


Figura 77: Espectros de absorção e de emissão de fluorescência (normalizados) da Rh640 em *n*-propanol (ref. 112).

¹⁸⁴ Svelto, O.; Hanna, D.C. *Principles of Lasers*. Plenum, New York, 1989.

Pang e John¹⁸⁵ também observaram a dupla emissão da Rh640 porém, em sistemas altamente desordenados e espalhadores obtidos com partículas de titânio. O objetivo dos autores foi verificar a geração e amplificação de luz em meios que espalham luz de forma randômica. Para isso, uma solução de Rh640 em metanol e uma suspensão coloidal de óxido de titânio (TiO₂) foi opticamente bombeada com luz monocromática (532 nm) e dois picos de emissão foram observados, um em 620 nm e outro em 640 nm. O número de picos observados depende da concentração, sendo que em concentrações inferiores 10⁻³ M somente o pico em 620 nm foi observado. Baseado em uma série de considerações teóricas e práticas, os autores concluíram que a dupla emissão da Rh640 se dá através de estados singlete (620 nm) e triplete (640 nm). Para corroborar com estes resultados, Sha e col.¹⁸⁶ observaram que, sob condições de elevadas concentração e intensidade de bombeamento, a rodamina emite em 650 nm. Este fato sugere que existe uma população metaestável no estado triplete que excede a população do estado singlete.

Com relação a segunda e terceira hipóteses levantadas acima, existe um trabalho bastante recente em que a dinâmica de difusão rotacional da Rh640 em álcoois foi estudada.¹⁸⁷ Os autores utilizam um equipamento capaz de acessar simultaneamente as transições S₀→S₁ e S₀→S₂ da Rh640 (*Time-Correlated single-Photon Counting Spectroscopy*). Como pode-se visualizar pela Figura 77, para conseguir a transição dos estados S₀→S₁ e S₀→S₂ os comprimentos de onda de excitação foram de 580 nm e 290 nm, respectivamente. A emissão da Rh640 em soluções alcoólicas foi idêntica para os dois comprimentos de onda de excitação, confirmando a impossibilidade de que ocorra a emissão radiativa do estado singlete de mais alta energia S₂. Portanto, a dissipação do excesso de energia da transição S₀→S₂ se dá com a relaxação não radiativa do estado singlete S₂ para o estado singlete S₁ através da rotação do grupo carboxifenil (Figura 77).

No caso particular dos sistemas estudados neste trabalho, com exceção do homopolímero HEMA ($\lambda_{la} \sim 620$ nm) todas as demais matrizes tiveram como primeiro máximo à emissão em torno de 640 nm, quando excitadas com um laser de Nd:YAG (532 nm). Na medida em que o polímero permaneceu sob bombeamento óptico,

¹⁸⁵ John, S.; Pang, G. *Phys. Rev. A* 54, **1996**, 3642.

¹⁸⁶ Sha, W.L.; Liu, C.-H.; Alfano, R.R. *Opt. Lett.* 19, **1994**, 1922.

¹⁸⁷ Dela Cruz, J.L.; Blanchard, G.J. *J. Phys. Chem. A* 105, **2001**, 9328.

houve o aparecimento de uma nova banda de emissão em menor comprimento de onda sendo que ao final de 40 000 pulsos, esta banda é predominante. Para verificar a influência do comprimento de onda de excitação sobre as características da emissão laser da Rh640 escolheu-se a matriz MMA:HEMA 7:3 v/v para ser bombeada com o terceiro harmônico do laser de Nd:YAG (355 nm). Para grande surpresa, a única emissão laser registrada foi em 625,6 nm. No trabalho de Costela e col.¹⁸³ não foi observado dupla emissão da Rh640 dissolvida em uma matriz que também foi utilizada neste trabalho (MMA:HEMA 1:1 v/v), sendo de 654 nm o comprimento de onda de emissão laser, excitando o polímero com um laser de N₂ (337 nm) e 1,7 mJ de energia. Contudo, segundo encontramos no catálogo da Lambdachrome¹¹, o máximo de emissão laser da Rh640 pode variar de 623 nm a 648 nm dependendo da fonte de excitação, como pode ser visto na Tabela 31.

Tabela 31: Comprimento de onda de emissão laser da Rh640 sob bombeamento óptico com diferentes lasers. Dados extraídos da ref. 11.

Fonte de excitação	λ_{exc} (nm)	λ_{la} (nm)	Solvente
XeCl	308	623	metanol
N ₂	337	648	metanol
Nd:YAG	532	621	metanol
Cu-vapor	510	630	metanol
CW, Ar ⁺	visível	625	metanol

Para concluir, pode-se fazer uma co-relação com os resultados descritos na literatura e sugerir que a dupla emissão laser observada nas matrizes estudadas neste trabalho se deve a desativação de um estado triplete. Porque, assim como foi observado por Sha,¹⁸⁶ a primeira banda em 640 nm deve-se a uma população no estado triplete metaestável que, sob bombeamento óptico vai desativando por interconversão de sistema ao estado excitado singlete, o qual emite em 620 nm. Logicamente, é necessário um estudo mais detalhado para poder afirmar com certeza estas suposições, como por exemplo à adição de aditivos químicos para inibir possíveis estados triplete existentes, um estudo variando a concentração da Rh640 e também modificar a energia do laser incidente.

2.8.2. CONCLUSÕES

1. A matriz que produziu a melhor performance laser para a Rh640 foi a de composição MMA:HEMA 3:7 v/v e 1:1 v/v. Com estas matrizes obteve-se uma fotoestabilidade superior a 40 000 pulsos quando bombeadas com um laser de Nd:YAG (3° harmônico) a 534 nm.
2. A Rh640 apresentou dupla emissão laser em matrizes de MMA:HEMA. A banda observada em 620 nm foi atribuída a emissão a partir do estado singlete e a banda em 640 nm foi atribuída a emissão do estado triplete.

2.9. OUTROS CORANTES COM EMISSÃO ABAIXO DE 450 nm

Corantes como 4,4'-difenilestilbeno (DPS), 2-(4-bifenil)-6-fenilbenzoxazol-1,3 (PBBO) e Estilbeno 420 são hidrocarbonetos insaturados contendo polifenilas. Suas estruturas estão representadas na Figura 78. Derivados do estilbeno emitem em uma faixa de 400-500 nm e são quimicamente estáveis, porém, sua performance laser é inferior a das cumarinas. Entretanto, a grande importância destes corantes é que eles constituem uma das únicas fontes de luz em comprimentos de onda abaixo de 450 nm. Na literatura encontram-se poucos dados a respeito destes corantes sendo o mais estudado o estilbeno 420.

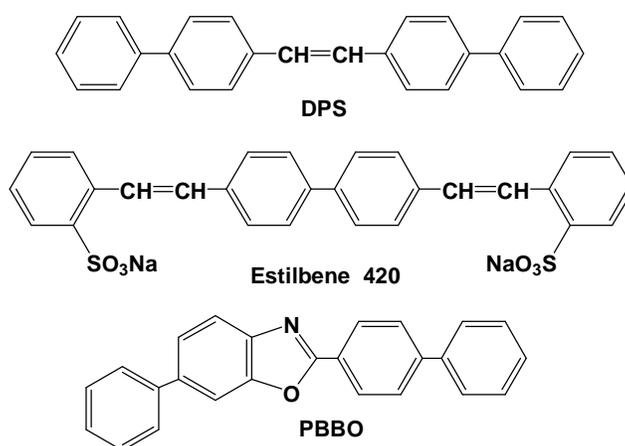


Figura 78: Estrutura dos corantes DPS, estilbeno 420 e PBBO

O DPS tem um máximo de absorção centrado em 339 nm em dioxano ($\epsilon_{\text{max}} = 5,7 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e, quando bombeado com um laser de XeCl com energia de 135 mJ e 308 nm, exibe um pico de emissão laser em 407 nm com uma eficiência de conversão de 13,0%. O estilbeno 420 apresenta os máximos deslocados para o vermelho sendo a absorção em 350 nm e a emissão laser em 425 nm em etanol ($\epsilon_{\text{max}} = 6,2 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), com eficiência de 15% quando bombeado com um laser de XeCl.^{188,189}

Como existem poucos relatos sobre corantes que emitem na região do ultravioleta, este capítulo foi dedicado a ampliar os conhecimentos no que diz

¹⁸⁸ Telle, H.; Hüffer, W. *Opt. Commun.* 38, 1981, 402.

¹⁸⁹ Bos, F. *Appl. Opt.* 20, 1981, 3553.

respeito às propriedades laser dos corantes DPS, Estilbeno 420 e PBBO em diferentes matrizes poliméricas orgânicas.

Após o polimento óptico as amostras foram bombeadas com o 3^o harmônico de um laser de Nd:YAG a 355 nm, velocidade de repetição de 10 Hz (10 pulsos/segundo) e energia de 4,0 mJ/pulso. Em alguns casos a energia do laser foi diminuída a 1,5 mJ/pulso. Os espectros de emissão e de estabilidade laser foram obtidos através do bombeamento transversal. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos excitando os polímeros a 355 nm.

2.9.1. CARACTERIZAÇÃO LASER DO ESTILBENO 420 EM MATRIZES ORGÂNICAS

Os resultados obtidos com o estilbeno 420 nas diferentes matrizes estão na Tabela 32.

Tabela 32: Parâmetros fotofísicos e laser do Estilbeno 420 dopado em diferentes matrizes poliméricas [$3,6 \times 10^{-4}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.

Matriz	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)	Tempo de vida ^a
MMA	407,5	b	b	b
MMA:HEMA (7:3)	423,0	423,0	16,0	c
MMA:HEMA (1:1)	423,0	424,0	11,4 (9,0) ^d	140 (200) ^d
MMA:HEMA (3:7)	425,0	424,0	11,0	300
HEMA	426,0	429,3	14,0	1600

^aDefinido como o número de pulsos que produz perda de 100% do sinal laser do corante. ^bNão emitiu luz laser. ^cO sinal laser do corante não permaneceu por tempo suficiente para poder ser registrado. ^dEnergia do laser de bombeamento de 1,5 mJ/pulso.

O polímero que contém somente metacrilato de metila não produziu ganho suficiente para gerar um espectro laser do estilbeno 420. O aumento na concentração de HEMA na mistura de monômeros MMA:HEMA provoca um deslocamento de aproximadamente 20 nm nos máximos de fluorescência. Nos

espectros de emissão laser não houve um deslocamento tão pronunciado sendo no máximo de 6 nm. As eficiências lasers obtidas foram bastante boas quando comparadas com os dados da literatura (15% em etanol),^{188,189} ou seja, obter uma eficiência em uma matriz sólida tão alta quanto em líquido é um excelente resultado. Existem alguns trabalhos em que o estilbena 420 foi incorporado em matrizes de sol-gel de sílica e em xerogéis mas nenhum dado sobre eficiência ou fotoestabilidade foram descritos.³ Observa-se um comportamento mais interessante nos resultados de fotoestabilidade laser. O polímero que contém somente HEMA tem uma durabilidade de 1600 pulsos, isto representa 1460 pulsos a mais do que a matriz que contém MMA:HEMA na proporção 1:1. Além disso, a energia laser decaiu a 60% da energia inicial em torno dos 200 pulsos e manteve-se estável e constante até os 1600 pulsos, como pode-se ver através da Figura 79.

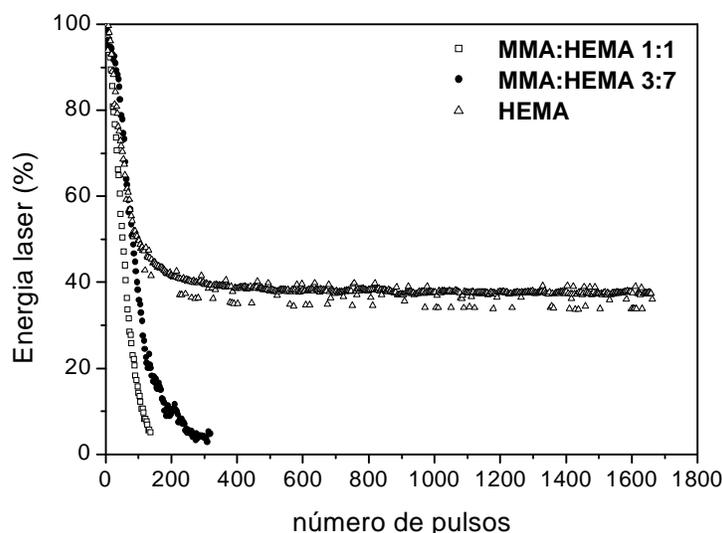


Figura 79: Energia laser de saída dos polímeros com estilbena 420 em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10Hz.

2.9.2. CARACTERIZAÇÃO LASER DO DPS EM MATRIZES ORGÂNICAS

Os resultados obtidos com o DPS nas diferentes matrizes estão na Tabela 33. Ao contrário do comportamento do estilbena 420, o DPS em matrizes contendo HEMA não produziu um espectro laser. Pode ser que, pela ausência de grupos polares na estrutura do corante, este tenha maior afinidade com MMA que é menos

polar do que o HEMA. De qualquer forma, a eficiência laser em MMA foi maior do que em dioxano (13%) e teve um tempo de vida de 150 pulsos, como mostra a Figura 80.

Tabela 33: Parâmetros fotofísicos e laser do DPS dopado em diferentes matrizes poliméricas [$4,2 \times 10^{-4}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.

Matriz	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)	Tempo de vida ^a
MMA	404,0	401,0	16,0 (6,4) ^b	160
MMA:HEMA (7:3)	406,0	c	c	c
MMA:HEMA (1:1)	405,0	c	c	c

^aDefinido como o número de pulsos que produz perda de 100% do sinal laser do corante. ^bEnergia do laser de bombeamento de 1,5 mJ/pulso. ^cNão emitiu luz laser.

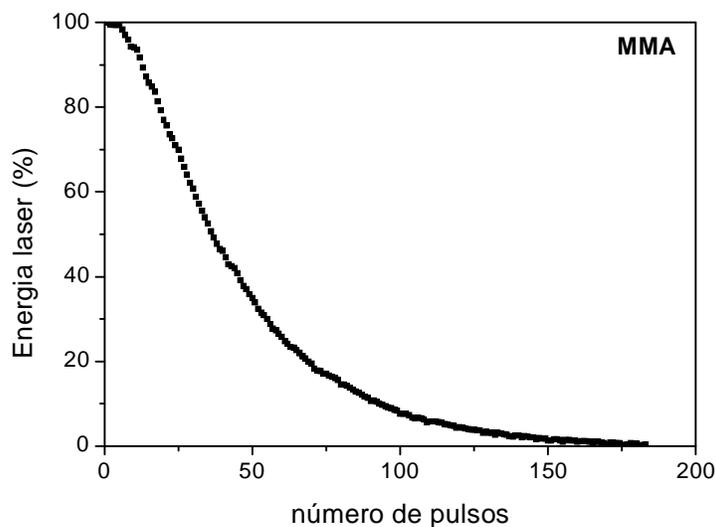


Figura 80: Energia laser de saída de uma matriz de PMMA com DPS incorporado em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.

2.9.3. CARACTERIZAÇÃO LASER DO PBBO EM MATRIZES ORGÂNICAS

Em todas as matrizes utilizadas o corante PBBO apresentou eficiência laser inferior aos corantes DPS e estilbeno 420, como mostra a Tabela 34. Na matriz de MMA:HEMA 1:1, a eficiência laser de 7,6% foi igual àquela obtida em solução,

conforme descrito na literatura.¹⁸⁹ A matriz de MMA:HEMA 7:3 não apresentou emissão laser nas condições de bombeamento utilizadas.

Tabela 34: Parâmetros fotofísicos e laser do PBBO dopado em diferentes matrizes poliméricas [$8,4 \times 10^{-4}$ M]. Laser de bombeamento: Nd:YAG (355 nm), 4,0 mJ/pulso e 10 Hz.

Matriz	λ_{fl} (nm)	λ_{la} (nm)	EL (%)	Tempo de vida ^a
MMA	398,0	394,0	4,5	200
MMA:HEMA (7:3)	400,0	b	b	b
MMA:HEMA (1:1)	393,5	391,0	7,6 (5,6) ^c	200 (200) ^c
HEMA	398,5	397,4	4,4	1000

^aDefinido como o número de pulsos que produz perda de 100% do sinal laser do corante. ^bNão emitiu luz laser. ^cEnergia do laser de bombeamento de 1,5 mJ/pulso.

A Figura 81 mostra o decaimento da energia laser do corante em função do número de pulsos que incidem no polímero. A matriz que contém somente HEMA foi a que apresentou maior fotoestabilidade tendo durado 800 pulsos a mais que as matrizes com menor quantidade de HEMA. Até 1000 pulsos ainda restam 20% do corante que não fotodegradou.

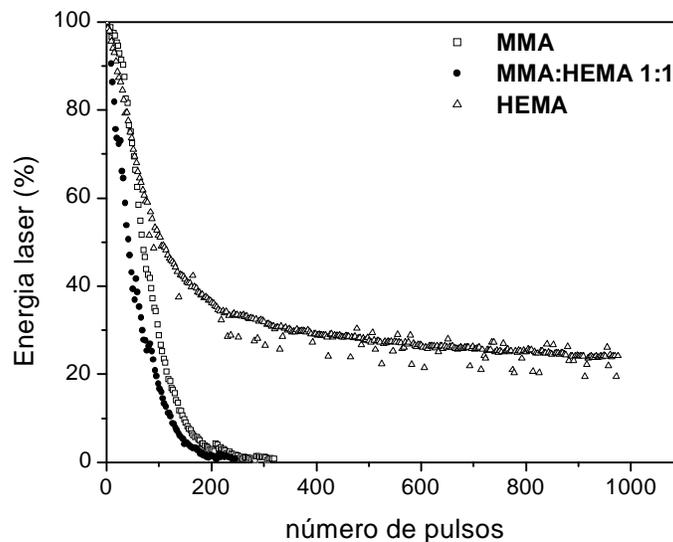


Figura 81: Energia laser de saída dos polímeros com PBBO em função do número de pulsos a uma velocidade de repetição de 10 Hz.

2.9.4. CONCLUSÕES

1. Foram estudadas as emissões laser para outros corantes comerciais com emissão no azul dispersos em matrizes de MMA e HEMA.
2. A importância de corantes como o estilbeno 420, DPS e PBBO está na região do espectro na qual eles emitem laser.
3. As eficiências e fotoestabilidades laser obtidas a partir destes corantes dispersos em matrizes sólidas e utilizando um laser de Nd:YAG (3^o harmônico) como fonte de bombeamento foram bastante satisfatórias em comparação com os dados referenciados em soluções líquidas.
4. A matriz que produziu a melhor performance laser para o estilbeno 420 foi a de composição MMA:HEMA 0:10 v/v.
5. A matriz que produziu a melhor performance laser para o DPS foi a de composição MMA:HEMA 10:0 v/v.
6. A matriz que produziu a melhor performance laser para o PBBO foi a de composição MMA:HEMA 0:10 v/v.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPAMENTOS

A parte experimental contida neste trabalho foi desenvolvida em dois laboratórios: no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO, laboratório K-204), pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Dr. Valter Stefani, e nos *Instituto de Química Física Rocasolano* juntamente com o *Instituto de Química Orgânica General* e o *Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polímeros*, todos pertencentes ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) em Madri (Espanha), sob orientação da Doutora Inmaculada García-Moreno Gonzalo.

Os equipamentos utilizados no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul foram:

1. RMN ^1H e ^{13}C : As análises de RMN foram realizadas em aparelhos VARIAN VXR200 ($B_0 = 4,7\text{T}$) e/ou VARIAN YH300 ($B_0 = 7,0\text{T}$). Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 200 e/ou 300 MHz e os de carbono a 50 e/ou 75,4 MHz em tubos de 5 mm de diâmetro interno, utilizando-se CDCl_3 ou DMSO-d_6 como solvente. Todos os espectros de hidrogênio e carbono foram obtidos a temperatura ambiente.
2. IV: As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de Mattson Galaxy Series FT-IR3000 modelo 3020 utilizando-se pastilhas de KBr.
3. Aparelho de ponto de fusão: Os pontos de fusão foram medidos em um aparelho Thermolyne e não estão corrigidos.
4. Análise Elementar: Perkin Elmer 2400.
5. UV-vis: Espectrofotômetro Shimadzu UV-160A.
6. Fluorescência: Hitachi F-4500.
7. DSC: Perkin-Elmer DSC-4.
8. TGA: Perkin-Elmer TGS-2.

Os equipamentos utilizados no Instituto de Química Física Rocasolano, no *Instituto de Química Orgánica General* e no *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros* foram:

1. UV-vis: Perkin Elmer modelo Lambda 16.
2. Fluorescência: Perkin Elmer LS 50B.
3. IV: Nicolet XR60.
4. RMN ^1H e ^{13}C : Bruker AM-200 (200 MHz para o RMN de ^1H e 50 MHz para o RMN de ^{13}C) e Varian XL (300 MHz para o RMN de ^1H e 75 MHz para o RMN de ^{13}C).
5. Análise Elementar: Perkin Elmer 2400 CHN.

3.2. REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes foram utilizados como obtidos de fontes comerciais, sem tratamento prévio, exceto os que se indicam a continuação:

Trietilamina: destilada e armazenada sobre hidróxido de potássio.

Dimetilformamida: destilada e armazenada sobre peneira molecular.

Metacrilato de metila: destilado e armazenado sobre peneira molecular.

Metacrilato de 2-hidroxietila: destilado e armazenado sobre peneira molecular.

Sílica-gel: ativada em estufa a 120° C por duas horas.

Para os espectros de absorção e de emissão de fluorescência foram utilizados solventes de grau espectroscópico para ultravioleta e HPLC da companhia Merck.

3.3. CORANTES COMERCIAIS

Os corantes comerciais utilizados neste trabalho (cumarinas, pirrometenos 597 e 650, rodamina 640, PBBO, DPS e Estilbeno) foram adquiridos de três casas: Lambda-Physik, Exciton e Aldrich com grau de pureza acima de 99% (qualidade laser).

3.4. CORANTES SINTETIZADOS

3.4.1. SÍNTESE DOS CORANTES BENZAZÓLICOS

3.4.1.1. PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE 2-(5'-AMINO-2'-HIDROXIFENIL)BENZAZÓIS (8-10)

Uma mistura composta de 13,0 mmol de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico (**7**) e 13,0 mmol da correspondente anilina *orto*-substituída (**4-6**) em 10 mL de ácido polifosfórico foi aquecida à temperatura de 200° C por 4 horas sob agitação. Depois de resfriada, a mistura foi vertida em 400 mL de água destilada e o precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com uma solução de carbonato de sódio 10%, lavado com água e seco.

3.4.1.1.1. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**).

O produto **8** obtido pelo procedimento geral foi purificado em coluna de sílica-gel com diclorometano como eluente. Após a purificação obteve-se um sólido amarelo com rendimento de 74%. Ponto de fusão: 174-175 °C. Análise elementar calculado para C₁₃H₁₀N₂O₂: C 69,02%; H 4,46%; N 12,38%. Encontrado: C 69,06%; H 4,56%; N 12,06%.

IV (KBr, cm⁻¹): 3410 (ν_{as} NH₂); 3330 (ν_s NH₂), 1630 e 1545 (ν_{arom} C=C).

RMN de ¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ em ppm): 10,94 (s, 1H, OH); 7,83 - 6,74 (m, 7H, H₄, H₅, H₆, H₇, H₃, H₄, H₆); 3,54 (s largo, 2H, NH₂).

3.4.1.1.2. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**9**)

O produto **9** obtido pelo procedimento geral foi purificado em coluna de sílica-gel com diclorometano como eluente. Após a purificação obteve-se um sólido amarelo com rendimento de 48%. Ponto de fusão: 193 - 194° C. Análise elementar calculado para C₁₃H₁₀N₂OS: C 64,44%, H 4,16%, N 11,56%. Encontrado: C 64,51%, H 4,10%, N 11,46%.

IV (KBr, cm^{-1}): 3472 ($\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$), 3376 ($\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$), 3041 ($\nu_{\text{arom}} \text{C-H}$), 1629 e 1475 ($\nu_{\text{arom}} \text{C=C}$).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ em ppm): 11,96 (s, 1H, OH); 8,70-7,40 (m, 4H, H_4 , H_5 , H_6 , H_7); 7,05-7,03 (d, 1H, H_6' , $J_{\text{meta}}=2,69$ Hz); 7,00 - 6,95 (d, 1H, H_3' , $J_{\text{orto}}=8,77$ Hz); 6,85 - 6,83 e 6,81 - 6,79 (2d, 1H, H_4' , $J_{\text{meta}}=2,68$ Hz e $J_{\text{orto}}=8,76$ Hz); 3,53 (s largo, 2H, NH_2).

3.4.1.1.3. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (10)

O produto **10** obtido pelo procedimento geral foi purificado por recristalização em acetona e em coluna de sílica-gel com clorofórmio como eluente. Após a purificação obteve-se um sólido marrom com rendimento de 65%. Ponto de fusão: > 260° C (decompõe). Análise elementar calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$: C 69,32%; H 4,92%; N 18,65%. Encontrado: C 69,03%; H 4,79%; N 18,26%.

IV (KBr, cm^{-1}): 3400 ($\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$); 3310 ($\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$), 1630 e 1504 ($\nu_{\text{arom}} \text{C=C}$).

RMN de ^1H (DMSO-d_6 , 200 MHz, δ em ppm): 13,12 (s largo, 1H, NH ou OH); 10,28 (s largo, 1H, NH ou OH); 7,71 - 6,88 (m, 7H, H_4 , H_5 , H_6 , H_7 , H_3' , H_4' , H_6'); 4,80 (s largo, 2H, NH_2).

3.4.1.2. PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DOS 2-[(5'-N-VINILENO)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS (15-17)

Em um balão monotubulado adicionou-se 1 mmol de cada aminobenzazol **8-10** e 15 mL de etanol absoluto. Em seguida, 1 mmol do correspondente alceno **11-14** foi adicionado ao balão e um condensador de Friederich foi adaptado ao sistema. A mistura foi aquecida à temperatura de refluxo. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Depois de resfriada a solução, o sólido resultante foi filtrado e seco sem aquecimento.

3.4.1.2.1. 2-[5'-(*N*-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15a)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (500 mg, 2,2 mmol), β-etoximetileno malonato de dietila (**11**) (0,450 mL, 2,2 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 85%. Ponto de fusão: 200-202 °C. Análise elementar calculado para C₂₁H₂₀N₂O₆: C 63,64%, H 5,05%, N 7,07%. Encontrado: C 64,02%, H 4,73%, N 7,22%.

$\bar{\nu}$ (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3247 (ν NH), 3090 (ν_{arom} C-H), 1700 (ν C=O), 1650 (ν_{alif} C=C), 1230 (ν C-O-C).

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 11,37 (1H, s, OH); 11,1 (1H, d, NH, J= 13,8 Hz); 8,50 (1H, d, -NH-CH=C-, J= 13,8 Hz); 7,81 (1H, d, H_{6'}, J= 2,75 Hz); 7,78 - 7,74 (2H, m, H₄ ou H₇); 7,66 - 6,63 (2H, m, H₄ ou H₇); 7,46 - 7,39 (2H, m, H₅ e H₆); 7,23 (1H, d, H_{4'}, J_{meta}= 2,93 Hz, J_{orto}= 8,80 Hz); 7,14 (1H, d, H_{3'}, J_{orto}= 8,97 Hz); 4,38 - 4,27 (2H, q, -CH₂CH₃); 4,33 - 4,22 (2H, q, -CH₂CH₃); 1,43 - 1,36 (3H, t, -CH₂CH₃) e 1,39 - 1,32 (3H, t, -CH₂CH₃).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ em ppm): 170 (C₂); 167 (-CO₂CH₂CH₃); 163 (-CO₂CH₂CH₃); 157 (C_{2'}); 153 (-NHCH=C-); 150 (C₈ ou C₉); 141 (C₈ ou C₉); 133 (C_{5'}); 127 (C₅ ou C₆); 126 (C₅ ou C₆); 124 (C_{4'}); 120,6 (C₄ ou C₇); 120 (C_{3'}); 116 (C_{6'}); 112 (C₄ ou C₇); 112,2 (C_{1'}); 94 (-NHCH=C-); 62 e 61 (-CH₂CH₃); 15,7 e 15,6 (-CH₂CH₃).

3.4.1.2.2. 2-[5'-(*N*-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15b)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (500 mg, 2,2 mmol), β-etoximetileno cianoacetato de etila (**12**) (0,372 mg, 2,2 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 40%. Ponto de fusão: 252-253 °C. Análise elementar calculado para C₁₉H₁₅N₃O₄: C 65,26%, H 4,29%, N 12,02%. Encontrado: C 65,26%, H 4,03%, N 11,69%.

I.V (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3200 (NH), 3062 (ν_{arom} C-H), 1666 (C=O), 2200 (C \equiv N), 1631 (ν_{alif} C=C), 1245 (C-O-C).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 11,46 (s, 1H, OH); 10,73 (d, 1H, NH, $J=13,81$ Hz); 7,77 (d, 1H, -NH-CH=C-, $J=13,48$ Hz); 7,78 - 7,17 (m, 7H, H_4 , H_5 , H_6 , H_7 , H_3 , H_4' , H_6'); 4,35 - 4,28 (q, 2H, -CH $_2$ CH $_3$); 1,41 - 1,36 (t, 3H, -CH $_2$ CH $_3$).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz, δ em ppm): 167 (C_2); 161 (-C O_2 CH $_2$ CH $_3$); 156 (C_2'); 152 (-NHCH=C-); 149 (C_8 ou C_9); 139 (C_8 ou C_9); 131 (C_5'); 126-111 (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_3 , C_4' e C_6'); 117 (C \equiv N); 111 (C_1'); 68 (-NHCH=C-); 61 (-CH $_2$ CH $_3$); 14 (-CH $_2$ CH $_3$).

3.4.1.2.3. 2-[5'-(*N*-metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15c)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (500 mg, 2,2 mmol), β,β -bis-metiltiometileno malonitrila (**13**) (0,376 mg, 2,2 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 7 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 53%. Ponto de fusão: 240-244 °C.

I.V (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3195 (NH), 3059 (ν_{arom} C-H), 2213 (C \equiv N), 1562 (ν_{alif} C=C).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 11,60 (s, 1H, OH); 10,06 (s, 1H, NH); 7,97 (d, 1H, H_6' , $J=2,63$ Hz); 7,82 - 7,77 (m, 1H, H_4 ou H_7); 7,71 - 7,66 (m, 1H, H_4 ou H_7); 7,50 - 7,44 (m, 2H, H_5 e H_6); 7,41 (d, 1H, H_4' , $J_{\text{meta}}=2,74$ Hz e $J_{\text{orto}}=8,79$ Hz); 7,18 (d, 1H, H_3 , $J_{\text{orto}}=8,85$ Hz); 2,44 (s, 3H, -SCH $_3$).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 171 (C_2); 161 (-NH $\text{C}(\text{SCH}_3)=\text{C}-$); 157 (C_2'); 148 (C_8 ou C_9); 139 (C_8 ou C_9); 130 (C_5'); 129-110 (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_3' , C_4' e C_6'); 116 e 114 (C \equiv N); 16,5 (-SCH $_3$).

3.4.1.2.4. 2-[5'-(*N*-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15d)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (500 mg, 2,2 mmol), β,β -bis-metiltiometileno cianoacetato de metila (**14**) (0,450 mg, 2,2 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 6 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 61%. Ponto de fusão: 171-172 °C.

\underline{IV} (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3230 (NH), 2990 (ν_{arom} C-H), 1715 (C=O), 2206 (C \equiv N), 1660 (ν_{alif} C=C), 1200 (C-O-C).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 11,44 (s, 1H, OH ou NH); 7,92 (d, 1H, H₆, $J_{\text{meta}} = 2,69$ Hz); 7,77 - 7,72 (m, 1H, H₄ ou H₇); 7,63 - 7,60 (m, 1H, H₄ ou H₇); 7,44 - 7,40 (m, 2H, H₅ e H₆); 7,36 (dd, 1H, H_{4'}, $J_{\text{meta}} = 2,68$ Hz e $J_{\text{orto}} = 8,84$ Hz); 7,14 (d, 1H, H_{3'}, $J_{\text{orto}} = 8,79$ Hz); 3,84 (s, 3H, -CO₂CH₃); 2,35 (s, 3H, -SCH₃).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 171 (C₂); 168 (-CO₂CH₃); 162 (-NH₂(SCH₃)=C-); 158 (C₂); 149 (C₈ ou C₉); 140 (C₈ ou C₉); 129 (C₅); 131-111 (C₄, C₅, C₆, C₇, C_{3'}, C_{4'} e C_{6'}); 118 (C \equiv N); 111,4 (C_{1'}); 52 (-CO₂CH₃); 18 (-SCH₃).

3.4.1.2.5. 2-[5'-(*N*-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (16a)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**9**) (500 mg, 2,0 mmol), β -etoximetileno malonato de dietila (**11**) (0,417 mL, 2,0 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente e recristalização com etanol. Rendimento: 72%. Ponto de fusão: 164-167 °C. Análise elementar calculado para C₂₁H₂₀N₂O₅S: C 61,15%, H 4,89%, N 6,79%.

\underline{IV} (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3252 (NH), 3090 (ν_{arom} C-H), 1707 (C=O), 1650 (ν_{alif} C=C), 1220 (C-O-C).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 12,42 (s, 1H, OH); 11,04 (d, 1H, NH, $J = 13,43$ Hz); 8,42 (d, 1H, -NH-CH=C-, $J = 13,67$ Hz); 7,97 - 7,87 (m, 2H, H₄ e H₇); 7,50 -

7,37 (m, 2H, H₅ e H₆); 7,31 (d, 1H, H_{6'}, J_{meta}= 2,38 Hz); 7,19 (dd, 1H, H_{4'}, J_{meta}= 2,39 Hz e J_{orto}= 9,00 Hz); 7,07 (d, 1H, H_{3'}, J_{orto}= 8,73 Hz); 4,38 - 4,27 (q, 2H, -CH₂CH₃); 4,32 - 4,22 (q, 2H, -CH₂CH₃); 1,44 - 1,37 (t, 3H, -CH₂CH₃) e 1,39 - 1,32 (t, 3H, -CH₂CH₃).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 169 (C₂); 168 (-CO₂CH₂CH₃); 166 (-CO₂CH₂CH₃); 155 (C_{2'}); 152 (-NH-CH=C-); 151 (C₈ ou C₉); 132 (C₈ ou C₉); 131 (C_{5'}); 126-117 (C₄, C₅, C₆, C₇, C_{3'}, C_{4'} e C_{6'}); 93 (-NH-CH=C-); 60,3 e 60,1 (-CH₂CH₃); 14,4 e 14,2 (-CH₂CH₃).

3.4.1.2.6. 2-[5'-(*N*-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (16b)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**9**) (500 mg, 2,0 mmol), β-etoximetileno cianoacetato de etila (**12**) (0,372 mg, 2,0 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 3 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 63%. Análise elementar calculado para C₁₉H₁₅N₃O₃S: C 62,45%, H 4,14%, N 11,50%. C 63,06%, H 4,72%, N 10,95%.

IV (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3376 (ν NH), 3072 (ν_{arom} C-H), 2956 (ν_{alif} C-H), 2216 (ν C≡N), 1725 (ν C=O), 1670 (ν_{alif} C=C), 1618 e 1580 (ν_{arom} C=C) e 1246 (ν C-O-C).

RMN de ¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ em ppm): 12,50 (s, 1H, OH); 10,73 (d, 1H, NH, J= 13,6 Hz); 8,29 - 7,87 (dd, 2H, H_{3'} e H_{4'}), 7,72 (d, 1H, -NHCH=C-, J= 13,6 Hz); 7,51 - 7,19 (m, 4H, H₄, H₅, H₆ e H₇); 7,08 (d, 1H, H_{6'}, J_{meta}= 1,4 Hz); 4,37 - 4,26 (q, 2H); 1,42 - 1,35 (t, 3H).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ em ppm): 14 (C_{16'}), 62 (C_{15'}), 105 (C_{5'} ou C_{3'}), 105 (C_{5'} ou C_{3'}), 108 (C_{8'} ou C_{1'}), 108 (C_{8'} ou C_{1'}), 114 (C_{10'}), 121 (C₄ ou C₇), 122 (C₄ ou C₇), 126 (C₅ ou C₆), 127 (C₅ ou C₆), 130 (C_{6'} ou C_{4'}), 132 (C_{6'} ou C_{4'}), 141 (C_{9'}), 151 (C₈ ou C₉), 152 (C₈ ou C₉), 160 (C_{2'}), 167 (C_{12'}), 168 (C₂).

3.4.1.2.7. 2-[5'-(*N*-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (16c)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**9**) (500 mg, 2,0 mmol), β,β -bis-metiltiometileno cianoacetato de metila (**14**) (0,450 mg, 2,0 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 3 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 63%. Ponto de fusão: 193-195°C.

$\underline{\text{IV}}$ (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3177 (NH), 3090 (ν_{arom} C-H), 1660 (C=O), 2205 (C \equiv N), 1550 ($\nu_{\text{alif.}}$ C=C), 1250 (C-O-C).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 12,84 (s, 1H, OH); 11,63 (s, 1H, NH); 8,20 - 8,10 (m, 2H, H_4 e H_7); 7,74 (d, 1H, $\text{H}_{6'}$, $J_{\text{meta}} = 2,49$ Hz); 7,72 - 7,62 (m, 2H, H_5 e H_6); 7,48 (dd, 1H, $\text{H}_{4'}$, $J_{\text{meta}} = 3,17$ Hz e $J_{\text{orto}} = 8,79$ Hz); 7,30 (d, 1H, $\text{H}_{3'}$, $J_{\text{orto}} = 8,40$ Hz); 4,10 (s, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 2,60 (s, 3H, $-\text{SCH}_3$).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 172 (C_2); 169,5 ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 169 ($-\text{NHC}(\text{SCH}_3)=\text{C}-$); 158 (C_2); 152 (C_8); 133 (C_9); 130 (C_5); 31-120 (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_3 , C_4' e C_6'); 118,8 (C \equiv N); 118,2 ($\text{C}_{1'}$); 53 ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 19 ($-\text{SCH}_3$).

3.4.1.2.8. 2-[5'-(*N*-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (17a)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (**10**) (500 mg, 2,2 mmol), β -etoximetileno malonato de dietila (**11**) (0,450 mL, 2,2 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 4 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando metanol/acetona (1:10) como eluente. Rendimento: 61%. Ponto de fusão: 219-221 °C. Análise elementar calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$: C 63,79%, H 5,32%, N 10,63%. Encontrado: C 63,49%, H 5,30%, N 10,63%.

$\underline{\text{IV}}$ (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3200 (NH), 2978 (ν_{arom} C-H), 1660 (C=O), 1614 ($\nu_{\text{alif.}}$ C=C), 1217 (C-O-C).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz, δ em ppm): 13,40 (s, 1H, OH ou NH azóico); 13,21 (s, 1H, OH ou NH azóico); 11,0 (d, 1H, NH, $J=13,91$ Hz); 8,53 (d, 1H, $-\text{NHCH}=\text{C}-$, $J=13,92$ Hz); 8,17 - 7,13 (m, 7H, H_4 , H_5 , H_6 , H_7 , H_3' , H_4' e H_6'); 4,37-4,27 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4,30 - 4,20 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,41 - 1,34 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) e 1,39 - 1,32 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 169 (C_2); 166 ($-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 157 (C_2'); 153 ($-\text{NHCH}=\text{C}-$); 152 (C_8); 142 (C_9); 132 (C_5'); 124-114 (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_3' , C_4' e C_6'); 112 (C_1'); 93 ($-\text{NHCH}=\text{C}-$); 61,2 e 61 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 15,9 e 15,8 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

3.4.1.2.9. 2-[5'-(*N*-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (17b)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (**10**) (500 mg, 2,2 mmol), β -etoximetileno cianoacetato de etila (**12**) (0,372 mg, 2,2 mmol), etanol (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 4 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando metanol/acetona (1:10) como eluente. Rendimento: 58%. Análise elementar calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$: C 65,51%, H 4,63%, N 16,08%. Encontrado: C 65,61%, H 4,70%, N 16,23%.

IV (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3218 (v NH), 3065 (ν_{arom} C-H), 2215 (v $\text{C}\equiv\text{N}$), 1664 (v C=O), 1632 (ν_{alif} C=C), 1507 (ν_{arom} C=C), 1244 (v C-O-C).

RMN de ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 13,18 (alargado s, 2H, OH e NH azóico); 10,80 (d, 1H, NH, $J=13,5$ Hz); 8,40 - 7,08 (m, 7H, H_4 , H_5 , H_6 , H_7 , H_3' , H_4' e H_6'); 4,29 - 4,19 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,32 - 1,29 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

RMN de ^{13}C RMN (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 14 (C_{16}'), 61 (C_{15}'), 105 (C_{5}' ou C_3'), 105 (C_{5}' ou C_3'), 108 (C_8' ou C_1'), 109 (C_8' ou C_1'), 115 (C_4 ou C_7), 118 (C_4 ou C_7), 122 (C_{10}'), 127 (C_5 ou C_6), 127 (C_5 ou C_6), 141 (C_6' ou C_4'), 142 (C_6' ou C_4'), 151 (C_8 ou C_9), 151 (C_8 ou C_9), 153 (C_9), 159 (C_2'), 164 (C_2), 166 (C_{12}').

3.4.1.3. PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DOS 2-[5'-(*N*-ACRILÓILAMIDA)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS (19-21)

Em um balão monotubulado adicionou-se 1 mmol de cada aminobenzazol **8-10** e 20 mL de clorofórmio. A solução foi mantida em banho de gelo (0° C) e 1 mmol de cloreto de acrilóila (**18**) foi adicionado à solução. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Depois de resfriada a solução, o sólido resultante foi filtrado e seco sem aquecimento.

3.4.1.3.1. 2-[5'-(*N*-acrilóilamida)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (19)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (1 g, 4,4 mmol), cloreto de acrilóila (**18**) (0,36 mL, 4,4 mmol), clorofórmio (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 83%. Ponto de fusão: 252-253 °C. Análise elementar calculado para C₁₆H₁₂N₂O₃: C 68,56%, H 4,32%, N 9,99%. Encontrado: C 68,27%, H 4,39%, N 9,76%.

IV (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3296 (v NH), 1661 (v C=O), 1610 (v_{alif} C=C), 1574 (v_{arom} C=C).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz, δ em ppm): 11,0 (s, 1H, OH); 10,2 (s, 1H, NH); 8,6 (d, 1H, H_{6'}, J_{meta}= 2,7 Hz); 8,5 - 7,8 (m, 2H, H₅ e H₆ ou H₄ e H₇); 7,6 (dd, 1H, H_{4'}, J_{meta}= 2,7 Hz, J_{orto}= 9,0 Hz); 7,5 - 7,4 (m, 2H, H₅ e H₆ ou H₄ e H₇); 7,1 (d, 1H, H_{3'}, J_{orto}= 9,0 Hz); 6,4 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{cis}= 9,7 Hz, J_{trans}= 17 Hz); 6,3 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{gem}= 2,2 Hz, J_{trans}= 17 Hz); 5,8 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{gem}= 2,2 Hz, J_{cis}= 9,7 Hz).

RMN de ¹³C (DMSO-d₆, 200 MHz, δ em ppm): 163,8 (C=O); 152,6 (C₂); 151,4 (C_{2'}); 150 (C₈); 140,1 (C₉); 131,3 (C_{5'}); 130,8 (CH=CH₂); 129,1 (CH=CH₂); 125,4 (C₅ ou C₆); 124,4 (C₅ ou C₆); 123,9 (C_{1'}); 121,8 (C_{4'}); 120,5 (C₄); 120,3 (C_{6'}); 116,4 (C_{3'}); 110,8 (C₇).

3.4.1.3.2. 2-[5'-(*N*-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (20)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**9**) (1 g, 4,1 mmol), cloreto de acrilóila (**18**) (0,37 mL, 4,1 mmol), clorofórmio (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 84%. Ponto de fusão: 243-246 °C. Análise elementar calculado para C₁₆H₁₂N₂O₂S: C 64,85%, H 4,08%, N 9,45%. Encontrado: C 64,66%, H 4,33%, N 9,41%.

IV (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3271 (ν NH), 1658 (ν C=O), 1630 (ν_{alif} C=C), 1546 (ν_{arom} C=C).

RMN de ¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ em ppm): 11,4 (s, 1H, OH); 10,9 (s, 1H, NH); 8,5 (d, 1H, H_{6'}, J_{meta}= 3,0 Hz); 8,2 - 8,0 (m, 2H, H₅ e H₆ ou H₄ e H₇); 7,7 (dd, 1H, H_{4'}, J_{meta}= 3,0 Hz, J_{orto}= 9,0 Hz); 7,6 - 7,4 (m, 2H, H₅ e H₆ ou H₄ e H₇); 7,0 (d, 1H, H_{3'}, J_{orto}= 9,0 Hz); 6,4 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{cis}= 9,0 Hz, J_{trans}= 17 Hz); 6,3 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{gem}= 2,4 Hz, J_{trans}= 17 Hz); 5,8 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{gem}= 2,20 Hz, J_{cis}= 9,0 Hz).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ em ppm): 171,4 (C₂); 163,0 (C=O); 153,5 (C₉); 151,4 (C_{2'}); 133,9 (C₈); 131,3 (C₅); 130,0 (CH=CH₂); 129,2 (CH=CH₂); 125,8 (C₅ ou C₆); 125,1 (C₅ ou C₆); 123,9 (C_{1'}); 122,7 (C₇); 122,1 (C₄); 121,8 (C_{4'}); 120,3 (C_{6'}); 116,4 (C_{3'}).

3.4.1.3.3. 2-[5'-(*N*-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (21)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (**10**) (1 g, 4,4 mmol), cloreto de acrilóila (**18**) (0,36 mL, 4,4 mmol), clorofórmio (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 horas a 0° C e 5 horas a temperatura ambiente. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 55%. Análise elementar calculado para C₁₆H₁₃N₃O₂: C 68,81%, H 4,69%, N 15,05%. Encontrado: C 66,60%, H 4,57%, N 13,56%.

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz, δ em ppm): 13,2 (s, 1H, OH ou NH azólico); 12,9 (s, 1H, OH ou NH azólico); 10,1 (s, 1H, NH amida); 8,5 (d, 1H, H_{6'}, J_{meta}= 2,0 Hz); 7,7 - 7,6 (m, 2H, H₅ e H₆ ou H₄ e H₇); 7,4 (dd, 1H, H_{4'}, J_{meta}= 2,0 Hz, J_{orto}= 9,0 Hz); 7,3 -

7,2 (m, 2H, H₅ e H₆ ou H₄ e H₇); 7,0 (d, 1H, H_{3'}, J_{orto}= 9,0 Hz); 6,3 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{cis}= 10,0 Hz, J_{trans}= 27 Hz); 6,3 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{gem}= 5,0 Hz, J_{trans}= 27 Hz); 5,8 (dd, 1H, -COCH=CH₂, J_{gem}= 5,0 Hz, J_{cis}= 10,0 Hz).

RMN de ¹³C (DMSO-d₆, 200 MHz, δ em ppm): 163,8 (C=O); 151,4 (C_{2'}); 141,5 (C₂); 137,9 (C₈ e C₉); 131,5 (C_{5'}); 130,2 (-CH=CH₂); 129,1 (-CH=CH₂); 123,9 (C_{1'}); 122,9 (C₅ e C₆); 121,8 (C_{4'}); 120,3 (C_{6'}); 116,4 (C_{3'}); 115,5 (C₄ e C₇).

3.4.1.4. PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DOS 2-[5'-(*N,N*-DIPROPILAMIN-2-ENO)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS (23-25)

Em um balão monotubulado adicionou-se 1 mmol de cada aminobenzazol **8-10**, 1 mmol de NaHCO₃ e 20 mL de metanol. A temperatura foi elevada a 50° C e 2,0 mmol (mais 2,0 mmol de excesso) de brometo de alila (**22**) foi adicionado à solução. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Depois de resfriada a solução, o sólido resultante foi filtrado e seco sem aquecimento.

3.4.1.4.1. 2-[5'-(*N,N*-dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (23)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (700 mg, 3,1 mmol), brometo de alila (**22**) (1 mL, 11,5 mmol), NaHCO₃ (240 mg, 3 mmol), clorofórmio (20 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 12 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 78%. Ponto de fusão: acima de 350° C. Análise elementar calculado para C₁₉H₁₈N₂O₂: C 74,49%, H 5,92%, N 9,14%. Encontrado: C 74,10%, H 6,10%, N 8,95%.

IV (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3471 (ν NH), 2973 (ν_{alif.} C-H), 1637 e 1631 (ν_{alif.} C=C), 1547 e 1504 (ν_{arom.} C=C).

RMN de ¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ em ppm): 10,90 (s, 1H, OH); 7,74 - 6,91 (m, 7H, H₄, H₅, H₆, H₇, H_{3'}, H_{4'} e H₆); 6,00 - 5,80 (m, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5,28 - 5,17 (m, 4H, -CH₂-CH=CH₂); 4,06 - 3,92 (m, 4H, -CH₂-CH=CH₂).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 152,6 (C_2); 150,0 (C_8); 145,3 (C_2'); 140,9 (C_9); 137,6 (C_5); 134,3 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 125,4 (C_5 ou C_6); 124,4 (C_5 ou C_6); 124,6 (C_1'); 120,7 (C_4); 117,7 (C_3); 114,9 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 114,0 (C_4'); 113,0 (C_6'); 110,8 (C_7); 59,6 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

3.4.1.4.2. 2-[5'-(*N,N*-dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (24)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**10**) (700 mg, 2,9 mmol), brometo de alila (**22**) (1 mL, 11,5 mmol), NaHCO_3 (240 mg, 3 mmol), clorofórmio (20 mL). Obteve-se um sólido vermelho que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 12 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 82%. Ponto de fusão: acima de 350°C . Análise elementar calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$: C 70,78%, H 5,63%, N 8,69%. Encontrado: C 70,58%, H 5,78%, N 8,83%.

IV (cm^{-1} , pastilha de KBr): 2926 ($\nu_{\text{alif. C-H}}$), 1633 e 1591 ($\nu_{\text{alif C=C}}$), 1506 ($\nu_{\text{arom C=C}}$).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 12,50 (s, 1H, OH); 8,10 - 7,10 (m, 7H, H_4 , H_5 , H_6 , H_7 , H_3' , H_4' e H_6); 6,20 - 6,00 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,42 - 5,35 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,07 - 4,04 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz, δ em ppm): 171,4 (C_2); 153,5 (C_9); 145,3 (C_2'); 137,6 (C_5); 134,0 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 133,9 (C_8); 125,8 (C_5 ou C_6); 125,1 (C_5 ou C_6); 124,3 (C_1'); 122,7 (C_4 ou C_7); 122,1 (C_4 ou C_7); 117,5 (C_3); 114,5 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 114,0 (C_4'); 113,2 (C_6'); 59,3 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

3.4.1.4.3. 2-[5'-(*N,N*-dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (25)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (**10**) (700 mg, 3,1 mmol), brometo de alila (**22**) (1 mL, 11,5 mmol), NaHCO_3 (240 mg, 3 mmol), clorofórmio (20 mL). Obteve-se um sólido amarelo que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 12 horas. Purificação em coluna de sílica-gel utilizando clorofórmio como eluente. Rendimento: 80%. Ponto de fusão: acima de 350°C . Análise elementar calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$: C 74,73%, H 6,27%, N 13,76%. Encontrado: C 54,84%, H 5,00%, N 10,11%.

$\bar{\nu}$ (cm⁻¹, pastilha de KBr): 2925 (ν_{alif.} C-H), 1626 e 1593 (ν_{alif} C=C), 1506 (ν_{arom} C=C).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz, δ em ppm): 7,90 - 7,10 (m, 7H, H₄, H₅, H₆, H₇, H₃, H₄' e H₆); 5,92 - 5,77 (m, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 5,32 - 5,20 (m, 4H, -CH₂-CH=CH₂); 4,07 - 3,90 (m, 4H, -CH₂-CH=CH₂).

RMN de ¹³C (DMSO-d₆, 200 MHz, δ em ppm): 145,5 (C₂); 141,5 (C₂); 137,9 (C₈ e C₉); 137,0 (C₅); 134,5 (CH₂CH=CH₂); 124,6 (C₁); 122,9 (C₅ e C₆); 117,1 (C₃); 115,4 (C₄ e C₇); 114,9 (CH₂CH=CH₂); 114,0 (C₄); 113,5 (C₆); 60,0 (N-CH₂CH=CH₂).

3.4.1.5. PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DOS 2-[5'-N-(TERC-BUTILURÉIA)-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS (27-29)

A uma solução do correspondente aminobenzazol **8-10** (1 mmol) em acetato de etila adicionou-se o 2-isocianato-2-metil-propano **26** (1,5 mmol). A reação foi mantida sob refluxo por 5 dias. Depois de resfriada a solução, o sólido resultante foi filtrado e seco sem aquecimento.

3.4.1.5.1. 2-[5'-N-(terc-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (27)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (167,5 mg, 0,74 mmol), 2-isocianato-2-metil-propano **26** (150 μL, 1,5 mmol), acetato de etila (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 5 dias sob refluxo. Obteve-se 107,2 mg do 2-[5'-N-(terc-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzoxazol **27**. Rendimento: 45%. Análise elementar calculado para C₁₈H₁₉N₃O₃: C 66,45%, H 5,89%, N 12,91%. Encontrado: C 66,71%, H 6,04%, N 13,08%.

$\bar{\nu}$ (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3302 (ν NH), 2964 (ν_{alif.} C-H), 1644 (ν C=O), 1567 e 1547 (ν_{arom} C=C).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz, δ em ppm): 10,40 (1H, s, OH); 8,37 (1H, d, H₆, J_{meta}= 2,7 Hz); 8,32 (1H, s, NHCONH); 7,91 - 7,84 (2H, m, H₅ e H₆); 7,51 - 7,43 (2H, m, H₄ e H₇); 7,20 (1H, dd, H₄', J_{meta}= 2,7 Hz e J_{orto}= 8,9 Hz); 7,00 (1H, d, H₃', J_{orto}= 8,8 Hz); 5,96 (1H, s, NHCONH); 1,30 (9H, t, NHCCH₃).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ em ppm): 157,7 (C=O); 152,6 (C₂); 151,4 (C_{2'}); 150,0 (C₈); 140,1 (C₉); 131,3 (C_{5'}); 125,4 (C₅); 123,9 (C_{1'}); 124,4 (C₆); 121,8 (C_{4'}); 120,3 (C_{6'}); 120,5 (C₄); 116,4 (C₃); 110,8 (C₇); 43,7 (-CCH₃); 30,3 (-CCH₃).

3.4.1.5.2. 2-[5'-N-(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (28)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**9**) (179,2 mg, 0,74 mmol), 2-isocianato-2-metil-propano **26** (150 μL , 1,5 mmol), acetato de etila (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 5 dias sob refluxo. Obteve-se 89,8 mg do 2-[5'-N-(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzotiazol **28**. Rendimento: 47%. Análise elementar calculado para C₁₈H₁₉N₃O₂S: C 63,32%, H 5,61%, N 12,31%. Encontrado: C 63,60%, H 5,68%, N 12,38%.

$\underline{\text{IV}}$ (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3289 (ν NH), 2965 (ν_{alif} C-H), 1642 (ν C=O), 1565 (ν_{arom} C=C).

RMN de ^1H (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 12,41 (1H, s, OH); 8,01 - 7,90 (2H, m, H₅ e H₆); 7,60 (1H, d, H_{6'}, $J_{\text{meta}} = 2,6$ Hz); 7,55 - 7,40 (2H, m, H₄ e H₇); 7,22 (1H, dd, H_{4'}, $J_{\text{meta}} = 2,6$ Hz e $J_{\text{orto}} = 8,8$ Hz); 7,07 (1H, d, H_{3'}, $J_{\text{orto}} = 8,8$ Hz); 5,98 (1H, s, NHCONH); 4,49 (1H, s, NHCONH); 1,38 (9H, t, NHCCH₃).

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 171,4 (C₂); 157,0 (C=O); 153,5 (C₉); 133,9 (C₈); 151,0 (C_{2'}); 131,8 (C_{5'}); 125,8 (C₆); 125,1 (C₅); 124,9 (C_{1'}); 122,8 (C₇); 122,1 (C₄); 121,0 (C_{4'}); 120,9 (C_{6'}); 116,9 (C₃); 43,0 (-CCH₃); 30,9 (-CCH₃).

3.4.1.5.3. 2-[5'-N-(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (29)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (**10**) (177,4 mg, 0,78 mmol), 2-isocianato-2-metil-propano **26** (150 μL , 1,5 mmol), acetato de etila (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 5 dias sob refluxo. Obteve-se 121,8 mg do 2-[5'-N-(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzimidazol **29**. Rendimento: 48%. Análise elementar calculado para C₁₈H₂₀N₄O₂: C 66,65%, H 6,21%, N 17,27%. Encontrado: C 66,85%, H 6,50%, N 17,48%.

IV (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3301 (v NH), 2964 ($\nu_{\text{alif. C-H}}$), 1647 (v C=O), 1556 ($\nu_{\text{arom C=C}}$).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ em ppm): 12,00 (1H, s, OH); 7,88 (1H, d, H_6' , $J_{\text{meta}} = 2,6$ Hz); 7,80 (1H, s, NHCONH); 7,68 - 7,62 (2H, m, H_5 e H_6); 7,27 - 7,25 (2H, m, H_4 e H_7); 7,15 (1H, dd, H_4' , $J_{\text{meta}} = 2,6$ Hz e $J_{\text{orto}} = 8,8$ Hz); 6,93 (1H, d, H_3' , $J_{\text{orto}} = 8,8$ Hz); 6,00 (1H, s, NHCONH); 1,80 (9H, t, NHCCCH_3).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ em ppm): 158,7 (C=O); 151,9 (C_2'); 141,6 (C_2); 137,9 (C_8); 137,1 (C_9); 131,9 (C_5'); 123,9 (C_1'); 122,9 (C_5); 122,0 (C_6); 121,0 (C_4'); 120,9 (C_6'); 116,9 (C_3'); 115,5 (C_4); 114,8 (C_7); 44,7 ($-\text{CCH}_3$); 31,3 ($-\text{CCH}_3$).

3.4.1.6. PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DOS 2-[5'-N-(3-TRIETOXISILIL)PROPILURÉIA-2'-HIDROXIFENIL]BENZAZÓIS (31-33)

A uma solução do correspondente aminobenzazol **8-10** (1 mmol) em acetato de etila adicionou-se o isocianopropil-trietoxisilano **30** (1,5 mmol). A reação foi mantida sob refluxo durante 2 dias. Depois de resfriada a solução, o sólido resultante foi filtrado e seco sem aquecimento.

3.4.1.6.1. 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzoxazol (31)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**8**) (238 mg, 1,0 mmol), isocianopropil-trietoxisilano **30** (391 μL , 1,58 mmol), acetato de etila (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 dias sob refluxo. Obteve-se 415,2 mg do 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzoxazol **31**. Rendimento: 83%. Análise elementar calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}$: C 58,35%, H 6,76%, N 8,88%. Encontrado: C 58,44%, H 6,62%, N 8,81%.

IV (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3320 (v NH), 2974 ($\nu_{\text{alif. C-H}}$), 1628 (v C=O), 1581 e 1549 ($\nu_{\text{arom C=C}}$), 1249 (v Si- CH_2), 1079 (v Si-O).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ em ppm): 11,35 (1H, s, OH); 8,06 (1H, d, H_6' , $J_{\text{meta}} = 2,7$ Hz); 7,73 - 7,69 (1H, m, H_5 ou H_6); 7,60 - 7,40 (1H, m, H_5 ou H_6); 7,39 - 7,34 (2H,

m, H₄ e H₇); 7,27 (1H, dd, H_{4'}, J_{meta}= 2,7 Hz e J_{orto}= 8,7 Hz); 7,06 (1H, d, H_{3'}, J_{orto}= 8,7 Hz); 6,22 (1H, s, NHCONH); 4,85 (1H, t, NHCONH); 3,79 (6H, q, CH₃CH₂OSi); 3,26 (2H, m, NHCH₂CH₂CH₂); 1,65 (2H, m, NHCH₂CH₂CH₂); 1,19 (9H, t, CH₃CH₂OSi); 0,65 (2H, t, CH₂CH₂CH₂Si).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 157,7 (NHCONH); 152,6 (C₂); 151,4 (C_{2'}); 150,9 (C₈); 140,1 (C₉); 131,0 (C_{5'}); 125,4 (C₅); 124,9 (C_{1'}); 124,0 (C₆); 121,2 (C_{4'}); 120,9 (C_{6'}); 117,4 (C_{3'}); 51,2 (SiOCH₂CH₃); 48,4 (NHCH₂CH₂CH₂); 17,9 (SiOCH₂CH₃); 15,7 (NHCH₂CH₂CH₂); 8,4 (CH₂CH₂CH₂Si).

3.4.1.6.2. 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzotiazol (32)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**9**) (262 mg, 1,0 mmol), isocianopropil-trietoxisilano **30** (400 μL, 1,58 mmol), acetato de etila (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 dias sob refluxo. Obteve-se 389,6 mg do 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzotiazol **32**. Rendimento: 73,5%. Análise elementar calculado para C₂₃H₃₁N₃O₅SSi: C 56,44%, H 6,54%, N 8,58%. Encontrado: C 56,24%, H 6,32%, N 8,45%.

IV (cm⁻¹, pastilha de KBr): 3318 (ν NH), 2973 (ν_{alif.} C-H), 1638 (ν C=O), 1587 (ν_{arom} C=C), 1244 (ν Si-CH₂), 1079 (ν Si-O).

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 12,27 (1H, s, OH); 7,85 - 7,73 (2H, m, H₅ e H₆); 7,61 (1H, d, H_{6'}, J_{meta}= 2,5 Hz); 7,46 - 7,17 (2H, m, H₄ e H₇); 7,08 (1H, dd, H_{4'}, J_{meta}= 2,5 Hz e J_{orto}= 8,7 Hz); 6,91 (1H, d, H_{3'}, J_{orto}= 8,7 Hz); 6,19 (1H, s, NHCONH); 4,78 (1H, t, NHCONH); 3,65 (6H, q, CH₃CH₂OSi); 3,13 (2H, m, NHCH₂CH₂CH₂); 1,53 (2H, m, NHCH₂CH₂CH₂); 1,05 (9H, t, CH₃CH₂OSi); 0,45 (2H, t, CH₂CH₂CH₂Si).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 171,4 (C₂); 157,9 (NHCONH); 153,2 (C₉); 152,4 (C_{2'}); 150,9 (C₈); 133,9 (C₈); 131,0 (C_{5'}); 125,8 (C₅ e C₆); 124,9 (C_{1'}); 121,2 (C_{4'}); 120,9 (C_{6'}); 116,0 (C_{3'}); 52,2 (SiOCH₂CH₃); 49,4 (NHCH₂CH₂CH₂); 18,9 (SiOCH₂CH₃); 14,7 (NHCH₂CH₂CH₂); 8,9 (CH₂CH₂CH₂Si).

3.4.1.6.3. 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzimidazol (33)

2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (**10**) (230 mg, 1,0 mmol), isocianopropil-trietoxisilano **30** (380 μ L, 1,5 mmol), acetato de etila (20 mL). Obteve-se um sólido branco que precipita no meio reacional. Tempo de reação: 2 dias sob refluxo. Obteve-se 435,0 mg do 2-[5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzimidazol **33**. Rendimento: 89%. Análise elementar calculado para $C_{23}H_{32}N_4O_5Si$: C 58,47%, H 6,77%, N 11,86%. Encontrado: C 58,50%, H 6,58%, N 11,88%.

IV (cm^{-1} , pastilha de KBr): 3307 (v NH), 2973 ($\nu_{alif. C-H}$), 1632 (v C=O), 1579 ($\nu_{arom C=C}$), 1257 (v Si-CH₂), 1078 (v Si-O).

RMN de 1H (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 12,24 (1H, s, OH); 7,60 - 7,55 (2H, m, H₄ e H₇); 7,50 (1H, d, H₆, $J_{meta} = 2,5$ Hz); 7,26 - 7,00 (2H, m, H₅ e H₆); 6,98 (1H, dd, H₄); 6,91 (1H, d, H₃); 6,20 (1H, s, NHCONH); 5,78 (1H, t, NHCONH); 3,75 (6H, q, CH₃CH₂OSi); 3,25 (2H, m, NHCH₂CH₂CH₂); 1,73 (2H, m, NHCH₂CH₂CH₂); 1,05 (9H, t, CH₃CH₂OSi); 0,75 (2H, t, H₂CH₂CH₂Si).

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 300 MHz, δ em ppm): 157,6 (NHCONH); 151,4 (C_{2'}); 141,5 (C₂); 137,9 (C₈ e C₉); 131,3 (C_{5'}); 123,9 (C_{1'}); 122,9 (C₅ e C₆); 121,8 (C_{4'}); 120,3 (C_{6'}); 116,4 (C_{3'}); 115,4 (C₄ e C₇); 55,2 (SiOCH₂CH₃); 47,4 (NHCH₂CH₂CH₂); 16,9 (SiOCH₂CH₃); 14,5 (NHCH₂CH₂CH₂); 8,4 (CH₂CH₂CH₂Si).

3.4.2. SÍNTESE DA CUMARINA 2,3,6,7-TETRAHIDRO-11-OXO-1H,5H,11H-[1]BENZOPIRANO(6,7,8-IJ)QUINOLIZINA-10-ÁCIDO CARBOXÍLICO-2-(2-METILACRILÓILOXI)-ETIL ÉTER.

Sobre uma solução de 500 mg de cumarina 343 (17,5 mmol) em 50 mL de diclorometano e uma gota de dimetilformamida, adiciona-se, gota a gota, 140 μ L de cloreto de tionila. Depois de terminada a adição, o sistema foi deixado sob refluxo por 4 horas. Durante este período, a solução muda de cor, passando de laranja a vermelho. O solvente foi evaporado a vácuo e adicionam-se mais 10 mL de diclorometano, que foi evaporado novamente. Repete-se este procedimento quatro vezes para eliminar todo o cloreto de tionila que se encontra em excesso. O cloreto

de ácido da cumarina 343 foi assim obtido foi utilizado sem purificação na etapa seguinte.

Ao cloreto de ácido da cumarina 343 adicionam-se 50 mL de diclorometano, 0,61 mL de trietilamina (2,5 eq.) recentemente destilada e 0,5 mL de 2-metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) (1,1 eq.) e deixa-se em refluxo por 24 horas. Transcorrido este período, a solução foi resfriada e lavada três vezes com 20 mL de água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel empregando como eluente diclorometano e metanol (98:2). Rendimento: 20%. Análise elementar calculado para $C_{22}H_{23}NO_6$: C 66,49%, H 5,83%, N 3,52%. Encontrado: C 66,55%, H 5,65%, N 3,62%.

RMN de 1H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ em ppm): 7,64 (s, H_{10}); 6,84 (s, H_{12}); 6,09 (d, $H_2C=CCH_3CO$); 4,15 (t, H_7); 5,09 ($H_2C=CCH_3CO$); 3,27 (t, H_{16} e H_{17}); 2,94 (s, $H_2C=CCH_3CO$); 2,85 (t, H_{19}); 2,73 (t, H_{14}); 1,95 (m, H_{15} e H_{18}); 1,73 (t, H_3); 1,68 (t, H_6).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 200 MHz, δ em ppm): 197,6 (C_4); 165,0 (C_8); 162,0 (C_{22}); 152,6 (C_{10}); 148,8 (C_{22}); 143,7 (C_{21}); 124,6 (C_{12}); 122,2 (C_9); 120,6 (C_3); 119,0 (C_{13}); 117,5 (C_{11}); 116,3 (C_{20}); 66,3 (C_7); 58,5 (C_{16} e C_{17}); 34,5 (C_5); 34,3 (C_{15} e C_{18}); 29,9 (C_{14}); 23,9 (C_6); 19,9 (C_{19}).

3.5. MATRIZES POLIMÉRICAS ORGÂNICAS

Os monômeros acrílicos metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de 2-hidroximetila (HEMA) foram previamente destilados. As Tabela 35-38 mostram a composição dos polímeros e copolímeros sintetizados assim como a proporção volumétrica dos monômeros correspondentes a cada corante e a quantidade de iniciador radicalar (AIBN) utilizado.

Tabela 35: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização dos HPBs **15-25**.

	Corante	n_{HPB}	n_{MMA} (x10⁻²)	m_{AIBN} (mg)
Cop-01	15a	2,5.10 ⁻⁵	6,5	6
		2,5.10 ⁻⁶	3,7	18
Cop-02	15b	4,6.10 ⁻⁵	6,5	6
		2,2.10 ⁻⁶	3,7	18
Cop-03	15c	4,4.10 ⁻⁵	6,5	6
		2,0.10 ⁻⁶	3,7	18
Cop-04	16a	5,0.10 ⁻⁵	6,5	6
		1,9.10 ⁻⁶	3,7	18
Cop-05	16b	5,0.10 ⁻⁵	6,5	6
		2,7.10 ⁻⁶	3,7	18
Cop-06	17a	2,5.10 ⁻⁵	6,5	6
		2,2.10 ⁻⁶	3,7	18
Cop-07	19	1,5. 10 ⁻⁵	9,3	12
Cop-08	20	1,4. 10 ⁻⁵	9,3	12
Cop-09	21	1,6. 10 ⁻⁵	9,3	12
Cop-10	23	9,8.10 ⁻⁶	6,5	16
Cop-11	24	6,2.10 ⁻⁶	6,5	16
Cop-12	25	8,1.10 ⁻⁶	6,5	16

Tabela 36: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização das cumarinas C500, C503, C540A, C440, C460, C480, C343 e C343+HEMA.

Corante	Monômeros	Proporção (v/v)	AIBN (mg/mL)
C500 [2,3x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0
	MMA:HEMA	5:5	3,0
	MMA:HEMA	3:7	3,0
	HEMA	0:10	3,0
C503 [2,5x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0
	MMA:HEMA	5:5	3,0
	MMA:HEMA	3:7	3,0
	HEMA	0:10	3,0
C540A [9,0x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0
	MMA:HEMA	5:5	3,0
	MMA:HEMA	3:7	3,0
	HEMA	0:10	3,0
C440 [1,5x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	1,0
	MMA:HEMA	7:3	1,0
C460 [7,5x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	1,0
	MMA:HEMA	7:3	1,0
C480 [1,0x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	1,0
	MMA:HEMA	7:3	1,0
C343 [4,0x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0
C343+HEMA [7,2x10 ⁻³ M]	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0

Tabela 37: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização dos pirrometenos 597 (PM597), 650 (PM650) e da rodamina 640 (Rh640).

Corante	Monômeros	Proporção (v/v)	AIBN (mg/mL)
PM597 [6,0x10 ⁻⁴ M]	MMA:HEMA	9:1	1,0
	MMA:HEMA	7:3	1,0
	MMA:HEMA	5:5	1,0
	MMA:HEMA	3:7	1,0
	HEMA	0:10	1,0
PM650 [9,0x10 ⁻³ M]	MMA:HEMA	1:9	1,0
	MMA:HEMA	5:5	1,0
	HEMA	0:10	1,0
Rh640 [4,0x10 ⁻⁴ M]	MMA	10:0	1,0
	MMA:HEMA	9:1	1,0
	MMA:HEMA	8:2	1,0
	MMA:HEMA	7:3	1,0
	MMA:HEMA	5:5	1,0
	MMA:HEMA	3:7	1,0
	HEMA	0:10	1,0

Tabela 38: Concentração de iniciador (AIBN) e a composição volumétrica dos monômeros utilizados na polimerização do Estilbeno 420, DPS e PBBO.

Corante	Monômeros	Proporção (v/v)	AIBN (mg/mL)
Estilbeno 420 (3,6x10 ⁻⁴ M)	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0
	MMA:HEMA	5:5	3,0
	MMA:HEMA	3:7	3,0
	HEMA	0:10	3,0
DPS (4,2x10 ⁻⁴ M)	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0
	MMA:HEMA	5:5	3,0
PBBO (8,4x10 ⁻⁴ M)	MMA	10:0	3,0
	MMA:HEMA	7:3	3,0
	MMA:HEMA	5:5	3,0
	HEMA	0:10	3,0

3.5.1. PROCEDIMENTO GERAL DE POLIMERIZAÇÃO

A incorporação de um corante na matriz polimérica requer a dissolução prévia do corante no monômero ou em uma mistura de monômeros. O monômero deve dissolver completamente o corante para formar uma solução homogênea inclusive a altas concentrações, levando em consideração a contração de volume que ocorre durante a polimerização.

O corante, na sua concentração adequada (ver Tabela 35-38) foi dissolvido em MMA, HEMA ou em uma mistura dos dois monômeros. Após a completa solubilização do corante, que pode ser efetuada com o auxílio de um ultrassom, adiciona-se, na concentração adequada, 2,2'-azo-bis(isobutironitrila) (AIBN) como iniciador da polimerização radicalar. O AIBN foi previamente purificado por recristalização em metanol. A solução resultante foi mantida em ultrassom até que o AIBN dissolva completamente. A solução foi filtrada diretamente em moldes cilíndricos de polipropileno de 12 mm de diâmetro utilizando-se filtros de 0,2 μm de tamanho de poro, a fim de eliminar qualquer impureza sólida presente na solução. A polimerização se realiza em ausência de luz em um banho termostatizado a 40 °C até a solidificação da solução (mínimo de dois dias dependendo do corante). A temperatura foi elevada a 45 °C e mantida por mais um dia nesta temperatura e logo foi elevada a 50°C, e mantida por um dia. Finalmente, transferem-se os moldes para uma estufa termostatizada e programada para elevar, ao longo de um dia, a temperatura a 80 °C. Os polímeros assim obtidos foram mantidos dentro do molde até atingir a temperatura ambiente para evitar fraturas e, por fim, foram desmoldados.

3.5.2. MECANIZAÇÃO E POLIMENTO ÓPTICO

Todas as amostras foram mecanizadas mediante um torno, que proporciona a forma cilíndrica e uma fresadora que corta as duas superfícies planas transversais e uma superfície longitudinal onde incidirá o laser de bombeamento. Após este procedimento, as amostras cilíndricas ficam com um diâmetro de 8 mm, um comprimento de 10 mm e um corte longitudinal de 6 mm de largura.

As três faces planas da amostra cilíndrica que foram polidas até alcançar uma qualidade óptica. O polimento é um processo manual que consiste em desbastar o material sobre um pano Texmet 1000 embebido com uma suspensão de diamante de 1 μm em azeite. O polimento final é realizado sobre um pano Microcloth com alumina Micropolish tipo Alpha 0,05 μm também em azeite.

3.6. MATRIZES INORGÂNICAS

3.6.1. PROCEDIMENTO GERAL PARA A HETEROGENEIZAÇÃO E DOPAGEM DO SUPORTE INORGÂNICO

As matrizes inorgânicas utilizadas neste trabalho foram: Sílica-gel Merck (230-240 mesh, 550 m^2g^{-1}) e os materiais zeolitas MCM41, ITQ2 e ITQ6. A sílica-gel foi utilizada sem nenhum tratamento prévio. A MCM41, e as zeolitas ITQ2 e ITQ6 foram cedidas pelo Dr. Félix Sánchez do *Instituto de Química Orgánica*, CSIC, Madri, Espanha, e pela Dra. Marta Iglesias do *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid*, CSIC, Madri, Espanha. O procedimento detalhado da síntese destes materiais está descrito na referência¹⁹⁰. A MCM41 mostra uma disposição hexagonal de seus mesoporos com um tamanho de poro dominante de 35 Å e uma área superficial até 1000 m^2g^{-1} . Ela foi previamente tratada a 160° C e 0,1 Torr por três horas para eliminar as moléculas de água adsorvidas.¹²⁰

Metodologia Geral: Uma solução do corante benzazol (50 mg) em 20 mL de acetato de etila foi adicionada a uma suspensão de 700 mg de sílica-gel ou das zeolitas MCM41, ITQ2 e ITQ6 em 30 mL de acetato de etila. A mistura foi mantida sob agitação na temperatura de refluxo por 24 horas. O sólido foi centrifugado e lavado com etanol (4 x 20 mL) e uma vez com éter etílico. A sílica e as zeolitas contendo os corantes grafitizados 2-[5'-N-(terc-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (**27**), 2-[5'-N-

¹⁹⁰ (a) Corma, A.; Fornés, V.; Guil, J.M.; Martínez-Triguero, J.; Pergher, S.B.C.; Maessen, T.L.M.; Buglass, J.G. *Microp. Mesop. Mater.* **38**, **2000**, 301. (b) Corma, A.; Fornés, V.; Martínez-Triguero, J.; Pergher, S.B.C. *J. of Catal.* **186**, **1999**, 57. (c) Corma, A.; Fornés, V.; Pergher, S.B.C.; Maessen, T.L.M.; Buglass, J.G. *Nature* **396**, **1998**, 356. (d) Pergher, S.B.C. *Materiales de transición entre arcillas pilareadas y zeolitas: zeolitas expandidas*. Tese doctoral, Valencia, Espanha, **1997**. (e) Corma, A.; Díaz, U.; Domine, M.E.; Fornés, V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 137. (f) Corma, A.; Díaz, U.; Domine, M.E.; Fornés, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, **2000**, 1499.

(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (28), 2-[5'-*N*-(*terc*-butiluréia)-2'-hidroxifenil]benzimidazol (29), e os corantes heterogeneizados 2-[5'-*N*-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzoxazol (31), 2-[5'-*N*-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzotiazol (32), 2-[5'-*N*-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil]benzimidazol (33), foram secas ao ar e caracterizadas por espectroscopia no ultravioleta-visível e de fluorescência.

3.7. SISTEMA LASER

A montagem do sistema experimental utilizado para a caracterização laser dos corantes estudados neste trabalho apresenta-se, de forma esquemática, na figura abaixo.

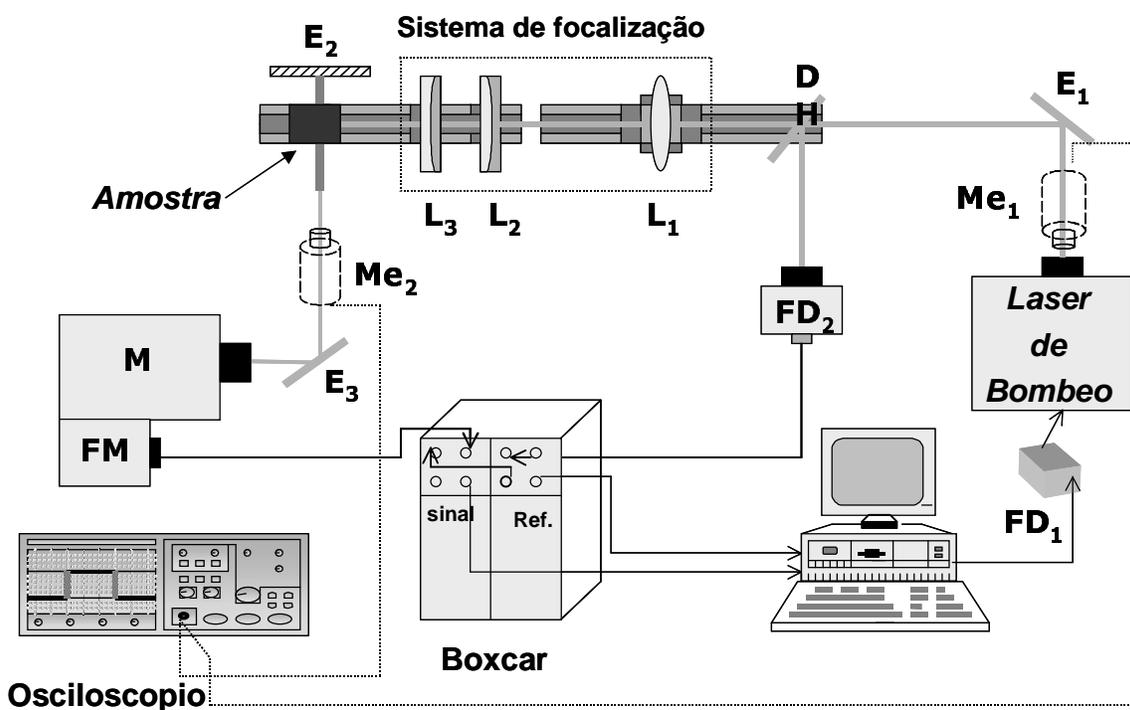


Figura 82: Montagem do sistema experimental para medidas de eficiência e fotoestabilidade laser.

DH: divisor de feixe

E₁, E₂ e E₃: espelhos planos de alumínio

FD₁ e FD₂: fotodiodos

FM: fotomultiplicador

L₁: lente de quartzo esférica focal de 50 cm

L₂: lente de quartzo cilíndrica positiva

L₃: lente de quartzo cilíndrica negativa

M: monocromador

Me₁ e Me₂: medidores de energia

O sistema experimental é integrado por um laser de bombeamento, um sistema de focalização, uma cavidade ressonante que contém a amostra cujas propriedades laser serão estudadas, e vários dispositivos de medida para caracterizar as emissões de bombeamento e da amostra. Cada elemento que compõem este sistema será descrito neste capítulo.

3.7.1. FONTES DE BOMBEAMENTO

O laser utilizado como fonte de bombeamento em 534 nm foi o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, modelo STR-2+ da marca MONOCROM. Sua emissão se caracteriza por pulsos de 7mJ de energia, 7 ns de duração temporal (FWHM), <4,5 mrad de divergência, >1000:1 como razão de polarização e seção transversal circular e uma velocidade de repetição de até 10 Hz (10 pulsos/segundo).

Como fonte de luz laser a 355 nm utilizou-se o terceiro harmônico de um laser de Nd:YAG da marca SPECTRON. Sua emissão caracteriza-se por uma energia que pode chegar até 40 mJ por pulso, com uma duração temporal <6 ns, uma divergência inferior a 0,5 mrad e uma velocidade de repetição de 10 Hz (10 pulsos/segundo).

Para os corantes de transferência protônica e para as cumarinas o laser utilizado como fonte de bombeamento foi o terceiro harmônico de um laser de Nd:YAG, com emissão em 355nm. O laser de Nd:YAG dobrado em frequência, com emissão a 534 nm, foi utilizado para os corantes com absorção na região do amarelo-vermelho, ou seja, para os pirrometenos PM597, PM650 e para a rodamina 640.

3.7.2. CAVIDADE RESSONANTE

Em todos os experimentos realizados utilizou-se uma cavidade ressonante plano-paralela integrada por um espelho plano de alumínio de 2,5 cm de diâmetro e 90% de refletividade (E_2 na Figura 82), e por um acoplador de saída que corresponde a face lateral da amostra, conforme mostrado na Figura 83.

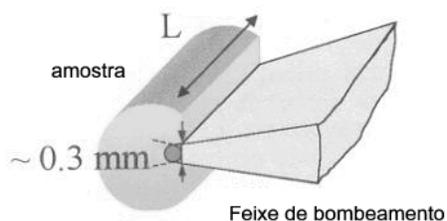


Figura 83: Meio ativo (polímero) sendo bombeado transversalmente

As propriedades laser das amostras selecionadas se caracterizaram tanto em fase líquida como em estado sólido. Em solução líquida o corante está dissolvido em um solvente e a amostra constitui-se de uma cubeta de quartzo. Nas amostras sólidas o corante foi polimerizado ou copolimerizado e, ao final da polimerização, obtém-se uma solução sólida homogênea com 3-4 cm de comprimento a qual é mecanizada e polida adequadamente. Desta maneira, o corante atua como meio amplificador e a sua concentração deve ser suficiente para que a penetração do feixe de bombeamento, na cubeta ou no polímero, seja inferior a 1 mm. Deste modo, assegura-se que o feixe de luz laser gerado pelo corante tenha uma seção circular quando se incide o feixe de bombeamento em sentido transversal, como está descrito na Figura 83. Em consequência disso, a concentração de um corante requerida para produzir emissão laser deve corresponder a uma densidade óptica (D.O.) entre 15-18, calculada para o comprimento de onda do laser de bombeamento.

O alinhamento da cavidade se realiza com o auxílio de um laser de He-Ne (Uniphase modelo 1508-0) com emissão a 633 nm, potência de 0,5 mW e 0,48 mm de diâmetro do feixe. O alinhamento é necessário para enquadrar perfeitamente o feixe de emissão laser do corante. O procedimento para alinhar a amostra foi o seguinte (seguindo o esquema da Figura 82):

1. Dirige-se o laser de He-Ne perpendicularmente ao feixe de bombeamento de modo que incida sobre o espelho E_2 e sua trajetória deve solapar espacialmente com o feixe do laser incidente.
2. A continuação, coloca-se a amostra (cubeta ou polímero) entre o espelho E_2 e o laser de He-Ne enquanto o laser de bombeamento mantém-se tapado. Em seguida, move-se o porta amostra até que o reflexo (devido ao espelho E_2) do feixe de luz proveniente da amostra coincida espacialmente com o reflexo do feixe de luz do laser de He-Ne e ambos se encontrem em um mesmo ponto. Quando a amostra é um polímero, este deve ser colocado de maneira que a cara plana longitudinal fique de frente para o feixe de bombeamento, como mostra a Figura 83.
3. Por último, incide-se o laser de bombeamento sobre o meio ativo e mede-se a energia de saída da emissão laser do corante. Para otimizar o alinhamento e a focalização, gira-se o porta amostra ligeiramente nos três graus de liberdade e move-se em direção paralela ao feixe de bombeamento até conseguir a máxima eficiência de conversão.

3.7.3. SISTEMA DE FOCALIZAÇÃO

A configuração óptica utilizada no presente trabalho foi a de bombeamento transversal, onde o feixe do laser de bombeamento incide perpendicularmente ao eixo de emissão laser do corante (Figura 83). Na geometria transversal a radiação de bombeamento focaliza-se, uniforme e homoganeamente, em uma linha que abarca todo o comprimento da amostra. Para focalizar o feixe de bombeamento utiliza-se um sistema óptico composto por três lentes de quartzo (Figura 82): uma esférica focal de 50 cm (L_1), uma cilíndrica positiva (L_2) e uma cilíndrica negativa (L_3), com comprimento focal de +15 cm e -15 cm, respectivamente. Este sistema óptico focaliza o feixe de bombeamento do seguinte modo:

1. A lente L_1 comprime o feixe tanto vertical quanto horizontal, obtendo-se uma seção circular de pouco mais de 1 cm de diâmetro na posição da lente L_2 .

2. A lente L_2 comprime verticalmente o feixe que incide sobre ela, alcançando uma seção de aproximadamente 0,3 mm na posição da amostra, sem alterar sua dimensão no plano horizontal.
3. A lente L_3 expande horizontalmente o feixe proveniente da lente L_2 fazendo com que o comprimento da linha seja superior ao da amostra, o que garante que o bombeamento realize-se na parte central do feixe incidente, o qual é mais homogêneo e uniforme.

3.7.4. SISTEMAS DE MEDIDAS

3.7.4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PULSO LASER

O perfil temporal dos pulsos laser de bombeamento e do corante se caracterizam com um fotodiodo rápido, ITL TF1850, conectado a um osciloscópio digital de fósforo da marca Tektronix 3032, e situados nas posições Me_1 e Me_2 (Figura 82), respectivamente. As características deste fotodiodo são: tempo de subida de 100 ps, corrente máxima de pulso de 3 A, impedância característica de 50 Ω e corrente escura de 10^{-7} A (1,5 kV). Sua resposta espectral está compreendida entre 200 a 1100 nm, com ~ 4 mA/W em 350 nm e uma sensibilidade a luz branca de 20 μ A/L.

O fotodiodo se alimenta com uma tensão contínua de 3kV de modelo 3507 Alpha III de Brandenburg (Astec). Esta fonte é de tensão estabilizada, regulável entre 0 e 5 kV, com polaridade ajustável e 10 mA de corrente máxima.

O osciloscópio utilizado, Tektronix 3032, é de banda larga e foi desenhado para aplicações de escritura de alta velocidade e possui uma largura de banda de 3 W e um tempo de subida de 1 ns.

A conexão entre o fotodiodo e o osciloscópio se faz em paralelo com uma resistência de 50 Ω , já que, para medir eventos de curta duração, a resolução temporal ótima requer que o fotodetector e o medidor estejam perfeitamente acoplados em impedância.

3.7.4.2. EFICIÊNCIA LASER

A eficiência de conversão em um sistema laser se define como a razão entre a energia de excitação que incide sobre a superfície da amostra e da emissão induzida sobre esta. Nem toda a energia absorvida é emitida em forma de laser, já que parte se perde como calor no meio ativo (cavidade) e parte é emitida espontaneamente em forma de luz que, embora se amplifica no meio ativo, não alcança as características de emissão laser. Esta luz denomina-se "radiação ASE" e deve ser eliminada das medidas de caracterização da luz laser. Para isso, coloca-se, a uns 7 cm da amostra, um diafragma de abertura variável (D na Figura 82) que permite selecionar unicamente a radiação emitida na forma de laser.

As medidas da energia do laser de bombeamento e do corante se realizaram através de transdutores piezoelétricos, ED200 e ED100A da marca Gentec (Me_1 e Me_2 respectivamente na Figura 82), cujas especificações encontram-se na Tabela 39.

Tabela 39: Especificações dos transdutores ED100A e ED200

	ED100A	ED200
Sensibilidade (V/J) ^a	137	5,31
Resposta espectral (μm)	0,19 - 40	0,19 - 40
Precisão (%)	± 5	± 5
Faixa (J)	$5 \cdot 10^{-5} - 0,15$	$7,5 \cdot 10^{-4} - 4$
Tempo de subida (ms) ^b	0,7	1,5
Diâmetro de abertura (mm)	4,3	23

^a) Resistência de carga 1 M Ω e capacitância ≤ 130 pF. ^b) 1 M Ω de carga.

Os transdutores piezoelétricos estão conectados a um osciloscópio digital, Tektronix 2430A, de 150 MHz de largura de banda com uma faixa temporal entre 5 ns e 5 s e uma precisão vertical de 2%.

3.7.4.3. ESTABILIDADE LASER

Os fatores mais importantes que condicionam a estabilidade de um laser de corante em estado sólido são: a concentração de corante, a composição da matriz sólida, a intensidade e velocidade de repetição do laser de bombeamento e o comprimento de onda de excitação. Assim, neste trabalho, para cada combinação corante/matriz polimérica estudou-se sua fotoestabilidade efetuando medidas a diferentes energias de bombeamento.

Para descrever com detalhes como se mediu a fotoestabilidade das matrizes poliméricas deve-se fazer referência a Figura 82, onde está esquematizado o controle, mediante um computador, do disparo do laser de bombeamento através de um sistema de transmissão por fibra óptica. O pulso de luz emitido pelo laser de bombeamento passa através de um divisor de feixe (DH) que dirige uma pequena fração da radiação de bombeamento até um fotodiodo (FD_2) conectado a um "boxcar". O sinal proporcionado por este fotodiodo se utiliza como referência da energia de bombeamento durante o experimento. A principal fração do feixe de bombeamento incide sobre o meio ativo (amostra), induzindo a emissão laser das moléculas de corante. Um espelho (E_3) de 2,5 cm de diâmetro e 90% de refletividade dirige a emissão até o monocromador unido a um fotomultiplicador que traduz o sinal luminoso em elétrico, o qual é, por sua vez, adquirido pelo segundo "boxcar". Os dois sinais (a emissão laser do corante e a referência do bombeamento) são processados e enviados ao computador.

O experimento se controla desde o computador mediante um programa escrito em *Turbo C*, que permite especificar as condições experimentais tais como a frequência de disparo do laser de bombeamento, o número total de pulsos, etc. Este computador está munido de uma placa de aquisição de dados CIO-DAS08 de *Computer Boards*.

O monocromador utilizado é da marca *Applied Photophysics* M300 com geometria *Czerny-Turner* simétrica, que dispõem de dois espelhos côncavos e uma rede de difração de 1200 l/mm, sua resolução máxima é 1 nm e o ruído < 1 % em um intervalo 200-1000 nm. O fotomultiplicador, acoplado a saída do monocromador, é um EMI 9783B, do tipo linear com janela de quartzo de 52 mm de diâmetro, resposta espectral entre 250-650 nm e ganância máxima de 7×10^5 quando a tensão anodo-cátodo é de 625 V. O fotomultiplicador se alimenta com uma fonte

estabilizada de alta tensão da marca *Farnell Instruments* modelo E₁ e regulável entre 500 e 900 V.

Os dois "boxcar" utilizados são do mesmo modelo, SR250 e da marca *Stanford Research Systems*, e consiste em um circuito integrado rápido de porta ajustável. Este circuito se ativa mediante um sinal de disparo ("trigger"), que pode ser interno ou externo, e depois de um atraso temporal (entre 5 ns e 100 ms) adquire e integra o sinal de entrada, ajustável entre entre 2 ns e 15 ms, enviando para o computador que armazena o sinal para seu processamento.

3.7.4.4. ESPECTROS DE EMISSÃO LASER

O espectro de emissão laser das amostras estudadas se registra com o mesmo sistema monocromador-fotomultiplicador descrito anteriormente.

3.8. MEDIDA DA FOTOESTABILIDADE DE UM CORANTE SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Os experimento de fotodegradação das cumarinas C480, C343, PM3Ac-2, PMAr1Ac e PMAr3Ac foram realizados utilizando um conjunto de lâmpadas de ultravioleta regulamentadas por normas ASTM G 53-77 (Espanha UNE 53104). O sistema de lâmpadas consiste de oito tubos fluorescentes de alta intensidade (PHILIPS TL-40W/12) que emitem em uma faixa de 280-360 nm com um máximo de emissão em 310 nm. As lâmpadas estão colocadas verticalmente formando uma circunferência em torno das quais as amostras (dentro de cubetas) giram continuamente e estão a uma distância de 3,5 cm das lâmpadas. As irradiações se realizam a uma temperatura de 42 °C mantida constante por um termostato. A fotólise de cada corante se estuda registrando seus espectros de absorção ultravioleta-visível em diferentes tempos de irradiação, tomando o decréscimo do comprimento de onda do máximo de absorção como uma medida da sua fotodegradação.

