



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017026077-1 A2



(22) Data do Depósito: 04/12/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 25/06/2019

(54) **Título:** INICIADORES DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP) FLUORESCENTES VIA TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO (ESIPT) E POLÍMEROS FLUORESCENTES OBTIDOS POR ESSE MÉTODO

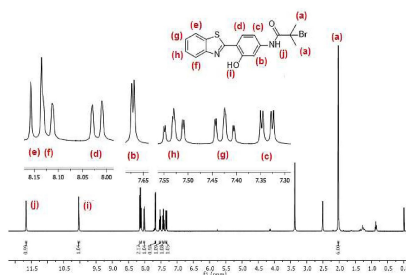
(51) **Int. Cl.:** C08F 2/46; C08F 2/48; C09K 11/06.

(52) **CPC:** C08F 2/46; C08F 2/48; C09K 11/06.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** FABIANO SEVERO RODEMBUSCH; MATHEUS FIALHO ZAWACKI; JÔNATAS FALEIRO BERBIGIER; CESAR LIBERATO PETZHOLD.

(57) **Resumo:** INICIADORES DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP) FLUORESCENTES VIA TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO (ESIPT) E POLÍMEROS FLUORESCENTES OBTIDOS POR ESSE MÉTODO. A inovação diz respeito a uma nova classe de iniciadores de polimerização ATRP com propriedades intrínsecas de emissão de fluorescência com grande separação entre os máximos de absorção e de emissão e elevada fotoestabilidade frente à radiação UV. Estes novos compostos têm a capacidade de inserção na matriz polimérica de todas essas propriedades ainda na etapa de polimerização, sem necessidade de processamentos ou modificações estruturais posteriores. Os compostos consistem em compostos orgânicos contendo a unidade 2-(2'-hidroxifenil)benzazólica. A presente inovação visa também o processo de obtenção de polímeros luminescentes compreendendo tais iniciadores e polímeros luminescentes obtidos por esse método.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

INICIADORES DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP) FLUORESCENTES VIA TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO (ESIPT) E POLÍMEROS FLUORESCENTES OBTIDOS POR ESSE MÉTODO

Campo da Invenção

[1] A presente invenção trata de uma nova classe de iniciadores de polimerização ATRP com fluorescentes e de estabilização frente à radiação UV e do processo de obtenção de polímeros luminescentes compreendendo tais iniciadores e polímeros luminescentes obtidos por esse método. A presente invenção se situa principalmente no campo da química, mais especificadamente da síntese orgânica, fotoquímica e da química de polímeros.

Antecedentes da Invenção

[2] Atualmente para que seja possível obter um polímero de massa molar controlada, fluorescente e/ou inibidor de fotodegradação é necessária a adição de compostos que tenham tais propriedades à matriz polimérica, por exemplo: iniciador de polimerização ATRP para massa molar controlada; corante fluorescente para fluorescência; e estabilizante ultravioleta para minimização de fotodegradação.

[3] Dessa forma, as tecnologias utilizadas se concentram na produção de polímeros fluorescentes através da dopagem com monômeros fluorescentes ou iniciadores de ATRP fluorescentes, sendo esta última descrita apenas em artigos científicos. Outro método utilizado é a utilização de inibidores de fotodegradação fluorescentes, mas estes não oferecem controle no crescimento da cadeia polimérica. Diferentemente de todas as outras metodologias descritas, esta invenção concentra todas essas propriedades em uma única molécula.

[4] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o

tema:

[5] A patente US 5019350 A descreve o método de obtenção de polímeros fluorescentes suportados em fibra óptica solúveis em água para a detecção de substâncias em solução. Os corantes fluorescentes são inseridos na matriz polimérica através de ligações do tipo éster ou amida, sendo necessário assim a utilização de corantes que possuam o grupo ácido carboxílico. Neste invento a espécie fluorescente é incorporada após a formação do polímero.

[6] Na patente US 20120178172 A1 são proporcionados polímeros e copolímeros de compostos fluorescentes polimerizáveis de 7-hidroxycumarina, tais como o Acrilato de Etil-2-metacrilato de Umbeliferona-4. Além disso, é proporcionado um sensor compreendendo este polímero, nomeadamente para detectar e / ou ensaiar compostos nitrados e organofosforados, explosivos e compostos tóxicos. Para a obtenção das espécies fluorescentes, os corantes foram modificados para que tenham um alceno terminal ativado para polimerização, dessa forma sendo incorporados durante a formação do polímero. Este invento necessita, além do monômero, de um corante passivo de polimerização e um iniciador de polimerização.

[7] A patente CN103172776 A descreve um método de preparação de polímeros fluorescentes de tipo estrela com a finalidade de servir como suporte de ácidos nucleicos para aplicação em culturas vivas de células e insetos. Um análogo de perileno é utilizado como template para a síntese de um iniciador de ATRP fluorescente com quatro centros iniciadores. Nesta patente foram sintetizados os polímeros PEI (polietilenoimina), PLL (poli-lisina) e PAMAM (poliamida-amina dendrímero).

[8] O artigo científico publicado no *Journal of Molecular Structure* 1104 (2016) 14-18 descreve a síntese, caracterização e utilização como iniciador de polimerização ATRP o corante fluorescente 2-bromo-N-(4-(7-(dietilamino)-cumarina-3-il)fenil)propanamida. A molécula mostra-se um bom iniciador ATRP para monômeros acrílicos e a fotofísica não é discutida no artigo. A molécula em

questão não apresenta a possibilidade de realizar ESIPT.

[9] O artigo científico publicado na revista *Polymer* 50 (2009) 4807-4812 descreve o uso de um derivado de benzotiazol como template para a síntese de um iniciador de ATRP fluorescente e um monômero fluorescente. Dessa forma foi sintetizado o polímero poli-4-(2-benzotiazol-2-il-vinil)-fenilmetacrilato, e com este material foram realizadas medidas fotofísicas em solução em DMF e em filme. Os autores afirmam que o material possui uma emissão de fluorescência branca em ambos os casos. Da mesma forma, a molécula apresentada neste trabalho não apresenta ESIPT.

[10] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, seja em patentes ou em artigos científicos, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

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

[12] Polímeros fluorescentes consistem em materiais onde, dentro de sua estrutura, há moléculas fluorescentes em quantidade suficiente para que toda a estrutura polimérica apresente fotoatividade, tais como complexos de metais de transição, de terras raras ou corantes orgânicos de diversas classes. Estes últimos, por sua vez, são considerados a melhor alternativa para tais aplicações, uma vez que sua faixa de absorção é larga e seu custo não é muito elevado. Com relação às diferentes classes de corantes orgânicos, estas permitem a utilização de uma vasta faixa de absorção, possíveis pela modulação

da conjugação e da presença, ou não, de grupos cromóforos ou auxocromos, que são diretamente ligados às propriedades fotofísicas da molécula.

[13] Dentre estes corantes, os que apresentam propriedades de grande aplicação tecnológica são os compostos contendo o núcleo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólico, pois apresentam o processo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT). Este processo faz com que estes compostos apresentem elevada estabilidade frente à radiação U e emissão de fluorescência no estado sólido e em solução na região do visível com uma grande separação entre os máximos de absorção e de emissão (grande deslocamento de Stokes).

[14] Moléculas capazes de realizar o processo de ESIPT são largamente utilizadas na indústria como fotoestabilizantes e antioxidantes. Sua adição ocorre através de uma mistura física em fase sólida, muitas vezes não havendo garantias de compatibilidade entre polímero e aditivo, ausência de lixiviação e homogeneidade na distribuição.

[15] Entre os diferentes modos e mecanismos de polimerização atuais, a Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) se destaca por ser uma metodologia eficiente e de alto controle da polidispersão do polímero gerado. A terminação de um polímero, por ser uma molécula diferente dos monômeros, normalmente apresenta propriedades diferentes do resto da cadeia. Na grande maioria dos casos, quando o interesse é apenas obter o polímero com propriedades controladas, o iniciador não influencia nas características da matriz, por outro lado, estudos recentes vêm mostrando que este método é muito eficiente quando utilizado como meio de dopagem de polímeros.

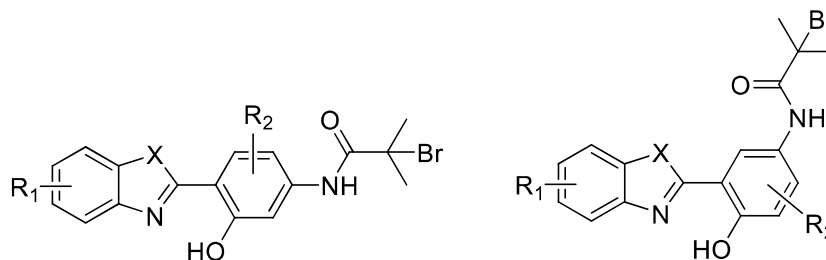
[16] No presente invento foram desenvolvidos diferentes iniciadores de ATRP fluorescentes utilizando o núcleo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólico como estrutura química básica. Este, por sua vez, é conhecido na literatura por sua capacidade de realizar transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT), podendo dessa forma absorver radiações mais energéticas e emitir em comprimentos de onda menos energéticos, protegendo assim o meio em que ela

estiver presente. Outra característica sabida desses compostos é a sua sensibilidade ao pH, modificando assim a sua emissão de fluorescência conforme o meio em que está exposto.

[17] Na presente invenção os compostos polimerizaram com sucesso monômeros como estireno, apresentando estreitas polidispersões e comprovando sua eficácia para monômeros capazes de polimerizar por mecanismo radicalar. Os materiais poliméricos mantiveram sua coloração original, implicando que os iniciadores só promovem cor à matriz quando irradiados com radiação ultravioleta. Essa é uma característica crucial, visto que o material continua podendo ser pigmentado conforme o desejo do fabricante e da aplicação final do material polimérico.

[18] Dessa forma, um objeto da presente invenção é a utilização de corantes orgânicos da classe das 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, para a utilização como iniciadores de polimerização do tipo ATRP.

[19] Em um primeiro aspecto, a invenção refere-se a um corante orgânico para iniciação de polimerização de monômeros suscetíveis a reações radicalares pelo mecanismo de polimerização radicalar por transferência de átomo. Em que o corante orgânico é derivado de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis compreendendo a seguinte estrutura:



Onde:

X pode ser escolhido entre N, S, O ou Se.

R₁ e R₂ são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, COOH, SO₃H, SO₃Na, PO₃H, PO₃Na, F, Cl, Br, I, OH, COOMe, COOEt, COOBu, OMe, OEt, CHO, C(O)Me, NO₂, NH₂, CONH₂, CN, SH, NCS, grupamentos saturados do tipo alquila (-C_nH_{2n+1}, onde n= 1-20), grupamentos alquila contendo insaturações, grupamentos conjugados, grupamentos do tipo arila (fundidos ao núcleo aromático) ou benzila.

[20] Em um segundo aspecto, a invenção descreve um processo de produção de iniciadores de polimerização ATRP capazes de realizar ESIPT derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

[21] Em um terceiro aspecto, a invenção refere-se a um método de produção de polímeros utilizando estes iniciadores.

[22] Em um quarto aspecto, a invenção refere-se aos valores de absorção e emissão de radiação dos iniciadores em solução e em estado sólido e dos polímeros iniciados pelos mesmos.

[23] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é a geração de polímeros fluorescentes, capazes de realizar ESIPT com uma estreita faixa de polidispersão, utilizando corantes orgânicos derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

[24] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[25] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

[26] Figura 1 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da molécula *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[27] Figura 2 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da molécula *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-

metilpropanamida.

[28] Figura 3 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[29] Figura 4 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímero gerado pela molécula *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[30] Figura 5 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

[31] Figura 6 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímero gerado pela molécula *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

[32] Figura 7 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da molécula *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[33] Figura 8 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da molécula *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[34] Figura 9 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[35] Figura 10 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímeros gerado pela molécula *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[36] Figura 11 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

[37] Figura 12 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímero gerado pela molécula *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-

hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

[38] Figura 13 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da molécula *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[39] Figura 14 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da molécula *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[40] Figura 15 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[41] Figura 16 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímero gerado pela molécula *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[42] Figura 17 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

[43] Figura 18 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímeros gerado pela molécula *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

[44] Figura 19 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da molécula *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[45] Figura 20 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono da molécula *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[46] Figura 21 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[47] Figura 22 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímero gerado pela molécula *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-

hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em solução de THF.

[48] Figura 23 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência da molécula *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

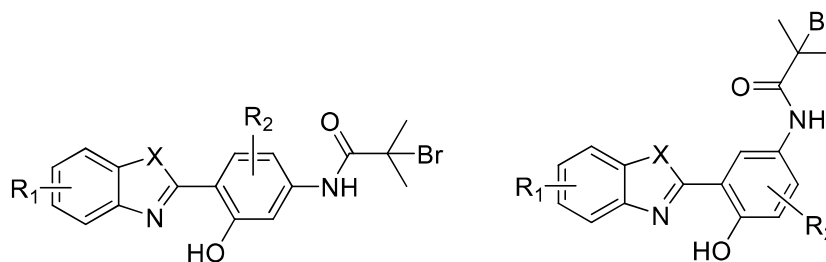
[49] Figura 24 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência do polímero gerado pela molécula *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida em estado sólido.

Descrição Detalhada da Invenção

[50] A presente invenção trata de uma nova classe de iniciadores de polimerização ATRP com fluorescentes e de estabilização frente à radiação UV e do processo de obtenção de polímeros luminescentes compreendendo tais iniciadores e polímeros luminescentes obtidos por esse método.

[51] Os catalisadores de polimerização ATRP normalmente utilizados são sais de Cobre (I), mas não são limitados a esses.

[52] Os corantes orgânicos da presente invenção, são compostos derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis que apresentam boa solubilidade em solventes polares e pouco polares. Em que, devido a presença de um átomo de bromo ligado a um carbono terciária faz com que seja capaz de iniciar uma polimerização radicalar por transferência de átomo. A presença da hidroxila na posição 2' da molécula permite a realização de transferência protônica intramolecular no estado excitado. A estrutura básica dos corantes da invenção compreende:



Onde:

X pode ser escolhido entre N, S, O ou Se.

R₁ e R₂ são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, COOH, SO₃H, SO₃Na, PO₃H, PO₃Na, F, Cl, Br, I, OH, COOMe, COOEt, COOBu, OMe, OEt, CHO, C(O)Me, NO₂, NH₂, CONH₂, CN, SH, NCS, grupamentos saturados do tipo alquila (-C_nH_{2n+1}, onde n= 1-20), grupamentos alquila contendo insaturações, grupamentos conjugados, grupamentos do tipo arila ou benzila.

[53] Na presente invenção, iniciadores de polimerização ATRP são materiais que apresentam a propriedade de gerar uma espécie radicalar na presença de um catalisador metálico, que frente a moléculas capazes de reagir com um radical iniciam um processo de polimerização.

[54] Os polímeros gerados pelos iniciadores desta invenção irão apresentar bandas de absorção e de emissão de fluorescência na região do ultravioleta-visível e visível, respectivamente.

[55] Dessa forma, em um primeiro aspecto, a invenção refere-se à síntese de iniciadores de polimerização ATRP capazes de realizar o processo de ESIPT e que contenham como estrutura básica o grupo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólico.

[56] Em um segundo aspecto, a invenção descreve um processo de produção de polímeros utilizando as moléculas da presente invenção através da metodologia ATRP.

Exemplos

[57] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

[58] Prova de Conceito 1. Síntese e utilização como iniciador de polimerização ATRP da molécula *N*-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[59] Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,8 mmol) de 2-(2'-hidroxi-4'-aminofenil)benzotiazol, 148 μ L (1,0 mmol) de trietilamina e 182 μ L (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila. A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente. Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em uma mistura de etanol e THF e obtido na forma de cristal amarelo com 50% de rendimento. PF: 191°C. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , δ =ppm) 11,66 (s, 1H), 10,03 (s, 1H), 8,14 (d, $J = 8,80$ Hz, 1H), 8,12 (d, $J = 8,80$ Hz, 1H), 8,02 (d, $J = 8,00$ Hz, 1H), 7,67 (d, $J = 2,00$, 1H), 7,55-7,50 (m, 1H), 7,45-7,40 (m, 3H), 7,33 (dd, $J = 8,80$ Hz, 1H), 2,02 (s, 6H). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3 , δ =ppm) 170,3; 165,2; 157,0; 152,0; 142,9; 134,4; 129,3; 126,9; 125,1; 122,4; 122,3; 114,6; 112,4; 107,9; 61,1; 31,0. FTIR (cm^{-1} , KBr): 3473 (ν OH), 3340 (ν NH), 3124-2976 (ν -CONH-), 2924 (ν CH_3), 1689 (ν C=O), 1602-1525 (ν C=N).

[60] Em um tubo de 10 mL de fundo redondo equipado com septo e previamente ambientado com N_2 , o catalisador CuBr foi solubilizado no ligante PMDETA em uma proporção molar CuBr/PMDETA=1:2. O estireno, previamente purificado em uma coluna de alumina para remoção do inibidor existente no meio e deareado, é adicionado a uma solução do iniciador em acetona. Em seguida, a solução de estireno/iniciador é adicionada, com o auxílio de uma seringa, à solução de CuBr/PMDETA e uma pequena quantidade de acetona é adicionada para solubilização completa do iniciador. As reações foram submetidas à agitação magnética e temperatura de 90°C e a proporção molar de Iniciador/CuBr/PMDETA/estireno é de 1:3:6:960. Depois de finalizada a reação, solubilizou-se o produto em THF, filtrou-se numa coluna de alumina básica e

silica para retirar o catalisador, precipitou-se o polímero em etanol que por fim foi seco em estufa a vácuo. O polímero gerado apresentou uma polidispersão na ordem de 1,2.

[61] Prova de Conceito 2. Síntese e utilização como iniciador de polimerização ATRP da molécula *N*-(5-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[62] Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,8 mmol) de 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzotiazol, 148 µL (1,0 mmol) de trietilamina e 182 µL (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila. A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente. Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em uma mistura de etanol e THF e obtido na forma de um cristal amarelo com 65% de rendimento. PF: 197°C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 9,91 (s, 1H), 9,25 (s, 1H), 8,54 (d, *J* = 3,60 Hz, 1H), 8,16 (d, *J* = 10,80, 1H), 8,07 (d, *J* = 10,40, 1H), 7,72 (dd, *J* = 11,60, 1H), 7,59-7,52 (m, 1H), 7,49-7,42 (m, 1H), 7,09 (d, *J* = 11,60, 1 H), 2,03 (s, 6H). RMN de ¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 169,6; 164,8; 153,1; 151,6; 135,1; 131,3; 126,9; 125,9; 125,5; 122,5; 120,9; 118,7; 117,2; 61,4; 46,1; 31,3. FTIR (cm⁻¹, KBr): 3437 (ν OH), 3305 (ν NH), 2740-2679 (ν OH-ligação de hidrogênio), 2941 (ν CH₃), 1651 (ν C=O), 1558-1496 (ν C=N).

[63] Em um tubo de 10 mL de fundo redondo equipado com septo e previamente ambientado com N₂, o catalisador CuBr foi solubilizado no ligante PMDETA em uma proporção molar CuBr/PMDETA=1:2. O estireno, previamente purificado em uma coluna de alumina para remoção do inibidor existente no meio e deareado, é adicionado a uma solução do iniciador em acetona. Em seguida,

a solução de estireno/iniciador é adicionada, com o auxílio de uma seringa, à solução de CuBr/PMDETA e uma pequena quantidade de acetona é adicionada para solubilização completa do iniciador. As reações foram submetidas à agitação magnética e temperatura de 90°C e a proporção molar de Iniciador/CuBr/PMDETA/estireno é de 1:3:6:960. Após finalizada a reação, solubilizou-se o produto em THF, filtrou-se numa coluna de alumina básica e sílica para retirar o catalisador, precipitou-se o polímero em etanol que por fim foi seco em estufa a vácuo. O polímero gerado apresentou uma polidispersão na ordem de 1,3.

[64] Prova de Conceito 3. Síntese e utilização como iniciador de polimerização ATRP da molécula *N*-(4-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

[65] Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,9 mmol) de 2-(2'-hidroxi-4'aminofenil)benzoxazol, 148 µL (1,0 mmol) de trietilamina e 163 µL (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila. A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente. Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em etanol e obtido na forma de um cristal creme com 50% de rendimento. PF: 148°C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 10,08 (s, 1H), 7,99 (d, *J* = 11,60 Hz, 1H), 7,86-7,78 (m, 1H), 7,62 (d, *J* = 2,40 1H), 5,50-7,41 (m, 3H), 2,03 (s, 6H). RMN de ¹³C (101 MHz, CDCl₃, δ=ppm) 170,3; 162,5; 158,7; 148,9; 144,2; 139,9; 128,3; 125,7; 119,5; 112,5; 111,4; 107,9; 106,3; 60,9; 31,0. FTIR (cm⁻¹, KBr): 3456 (ν OH), 3342 (ν NH), 3034 (ν C=H), 1695 (ν C=O), 1652-1597 (ν C=N).

[66] Em um tubo de 10 mL de fundo redondo equipado com septo e

previamente ambientado com N₂, o catalisador CuBr foi solubilizado no ligante PMDETA em uma proporção molar CuBr/PMDETA = 1:2. O estireno, previamente purificado em uma coluna de alumina para remoção do inibidor existente no meio e deareado, é adicionado a uma solução do iniciador em acetona. Em seguida, a solução de estireno/iniciador é adicionada, com o auxílio de uma seringa, à solução de CuBr/PMDETA e uma pequena quantidade de acetona é adicionada para solubilização completa do iniciador. As reações foram submetidas à agitação magnética e temperatura de 90°C e a proporção molar de Iniciador/CuBr/PMDETA/estireno é de 1:3:6:960. Após finalizada a reação, solubilizou-se o produto em THF, filtrou-se numa coluna de alumina básica e sílica para retirar o catalisador, precipitou-se o polímero em etanol que por fim foi seco em estufa a vácuo. O polímero gerado apresentou uma polidispersão na ordem de 1,3.

[67] Prova de Conceito 4. Síntese e utilização como iniciador de polimerização ATRP da molécula *N*-(5-(benzo[d]xazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida.

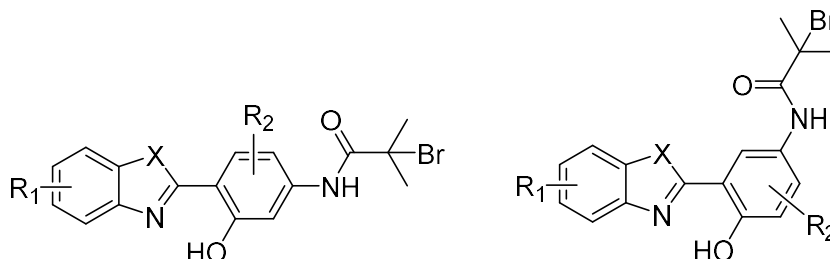
[68] Em um balão de duas bocas de 100 mL em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de diclorometano, 0,2 g (0,9 mmol) de 2-(2'-hidroxi-5'-aminofenil)benzoxazol, 148 µL (1,0 mmol) de trietilamina e 163 µL (1,2 mmol) de brometo de 2-bromo-2-metil-propionila. A mistura foi agitada por 1h no banho de gelo, posteriormente este foi retirado e manteve-se a reação por 24h à temperatura ambiente. Posteriormente, ao mesmo frasco, foram adicionados 30 mL de hexano de modo que um sólido branco foi precipitado e separado por filtração. O filtrante teve o solvente rotaevaporado e também lavado com hexano. Deste procedimento, um sólido marrom foi obtido, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente diclorometano. Ao final, o produto foi recristalizado em etanol e obtido na forma de cristal rosado com 69% de rendimento. PF: 223°C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ=ppm) 9,94 (s, 1H), 8,45 (d, *J* = 2,80 Hz, 1H), 7,90-7,82 (m, 2H), 7,55 (dd, *J* = 9,20 Hz, 1H), 7,52-7,42 (m, 2H), 7,11 (d, *J* = 9,02 Hz, 1H), 2,02 (s, 6H). RMN de ¹³C (75 MHz,

DMSO-*d*₆, δ=ppm) 169,8; 162,5; 154,6; 149,2; 139,9; 131,5; 127,3; 126,4; 125,8; 119,6; 117,7; 111,5; 110,1; 61,1; 31,2. FTIR (cm⁻¹, KBr): 3441 (ν OH), 3257 (ν - CONH-), 2962 (ν NH), 1670 (ν C=O), 1581-1504 (ν C=N).

[69] Em um tubo de 10 mL de fundo redondo equipado com septo e previamente ambientado com N₂, o catalisador CuBr foi solubilizado no ligante PMDETA em uma proporção molar CuBr/PMDETA = 1:2. O estireno, previamente purificado em uma coluna de alumina para remoção do inibidor existente no meio e deareado, é adicionado a uma solução do iniciador em acetona. Em seguida, a solução de estireno/iniciador é adicionada, com o auxílio de uma seringa, à solução de CuBr/PMDETA e uma pequena quantidade de acetona é adicionada para solubilização completa do iniciador. As reações foram submetidas à agitação magnética e temperatura de 90°C e a proporção molar de Iniciador/CuBr/PMDETA/estireno é de 1:3:6:960. Após finalizada a reação, solubilizou-se o produto em THF, filtrou-se numa coluna de alumina básica e sílica para retirar o catalisador, precipitou-se o polímero em etanol que por fim foi seco em estufa a vácuo. O polímero gerado apresentou uma polidispersão na ordem de 1,3.

Reivindicações

1. Iniciadores de polimerização ATRP que apresentam processo de ESIPT com as seguintes estruturas:



Onde:

X pode ser escolhido entre N, S, O ou Se.

R₁ e R₂ são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, COOH, SO₃H, SO₃Na, PO₃H, PO₃Na, F, Cl, Br, I, OH, COOMe, COOEt, COOBu, OMe, OEt, CHO, C(O)Me, NO₂, NH₂, CONH₂, CN, SH, NCS, grupamentos saturados do tipo alquila (-C_nH_{2n+1}, onde n= 1-20), grupamentos alquila contendo insaturações, grupamentos conjugados, grupamentos do tipo arila ou benzila.

2. Utilização das moléculas da reivindicação 1 para gerar polímeros utilizando a metodologia de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)

3. Polímeros assim obtidos utilizando metodologia de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP).

FIGURAS

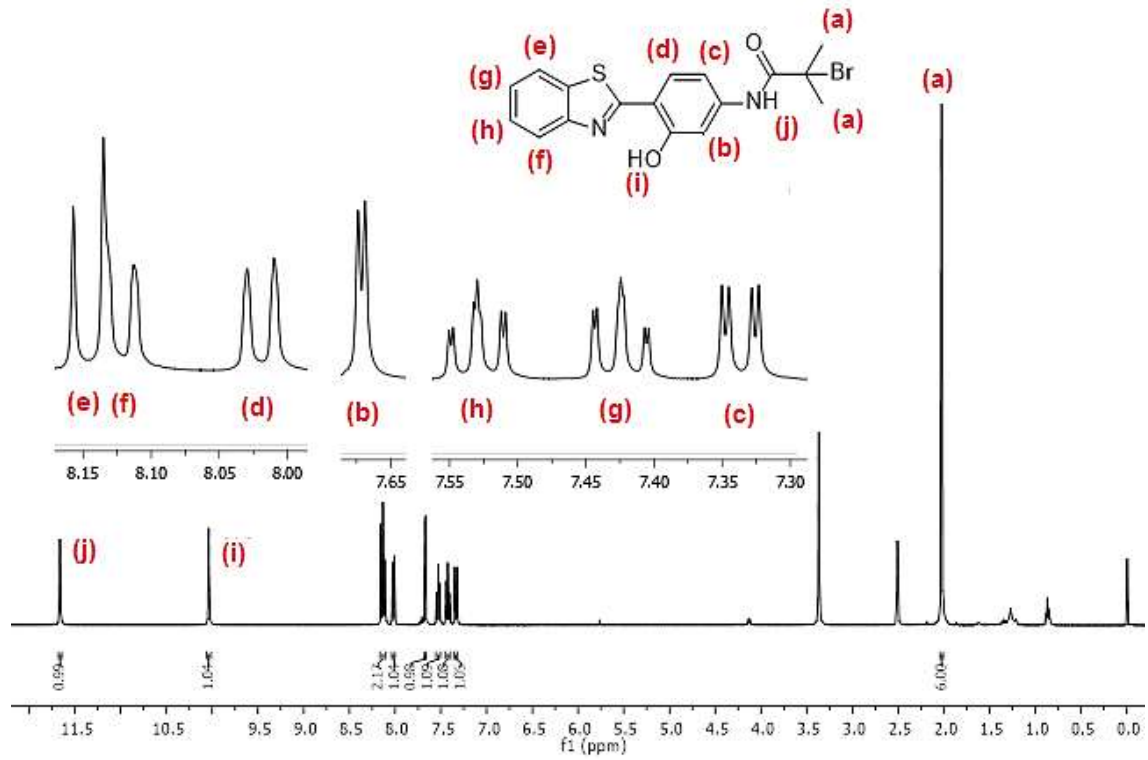


Figura1

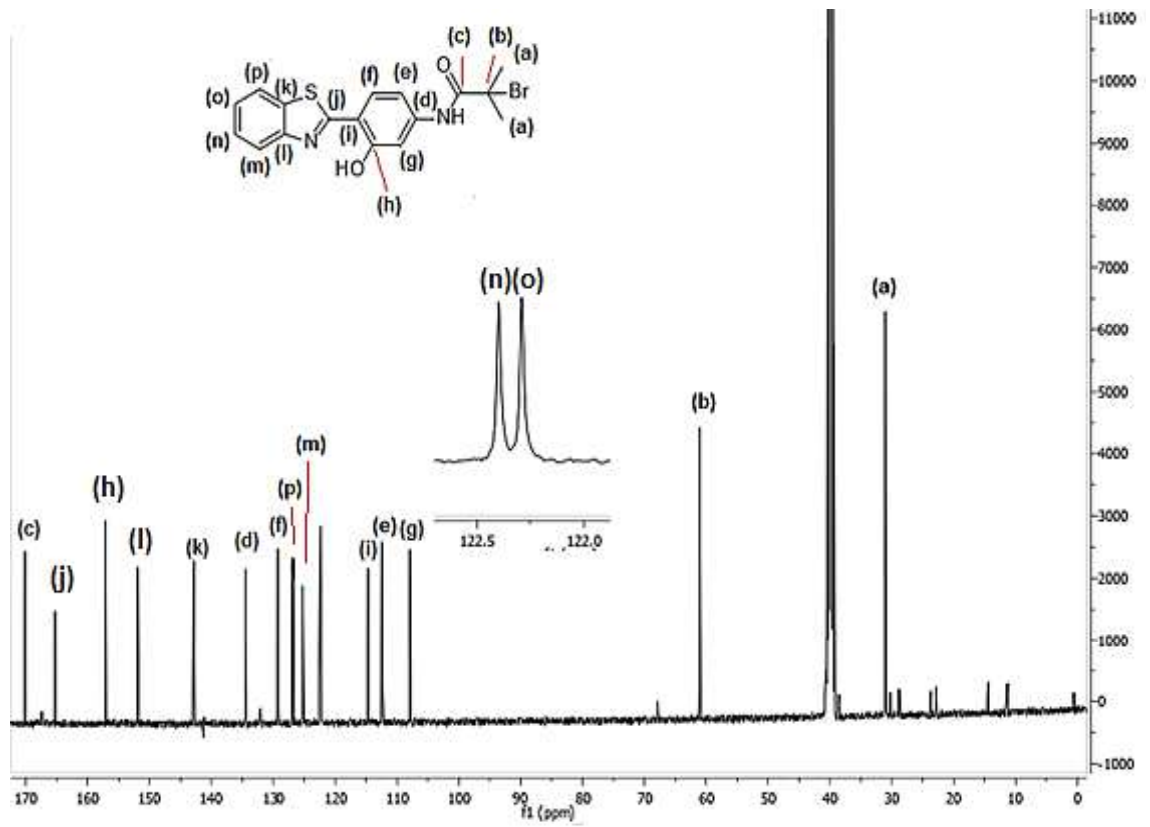


Figura 2

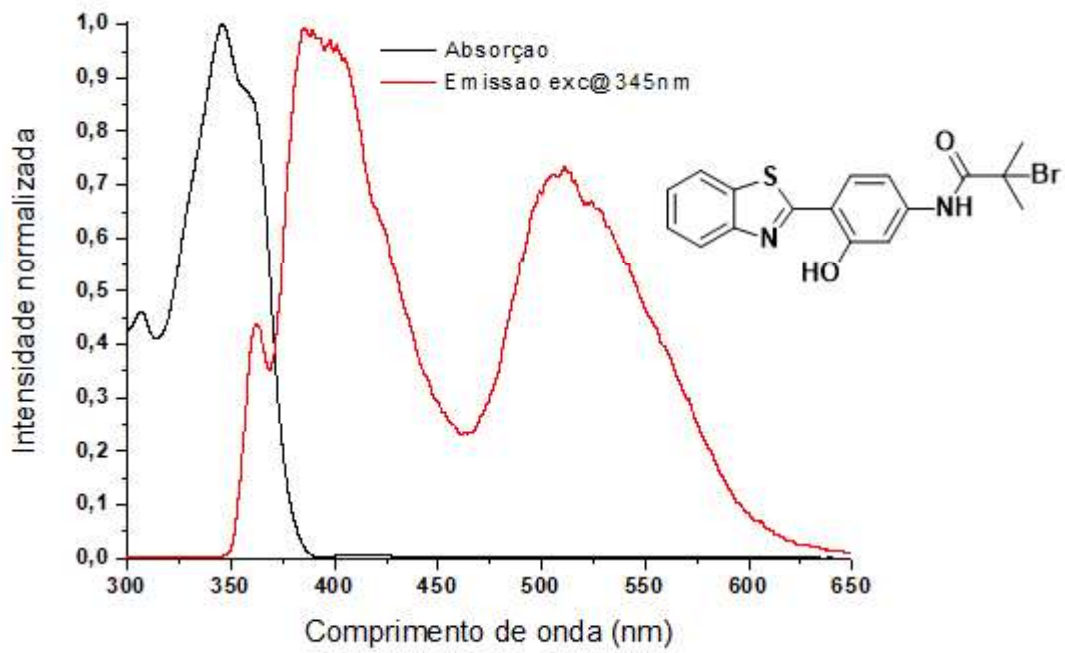


Figura 3

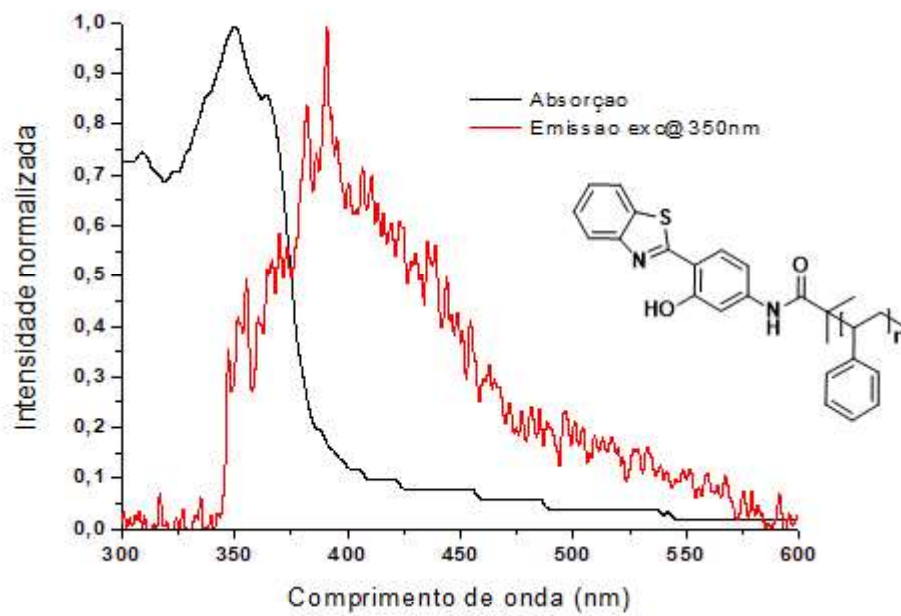


Figura 4

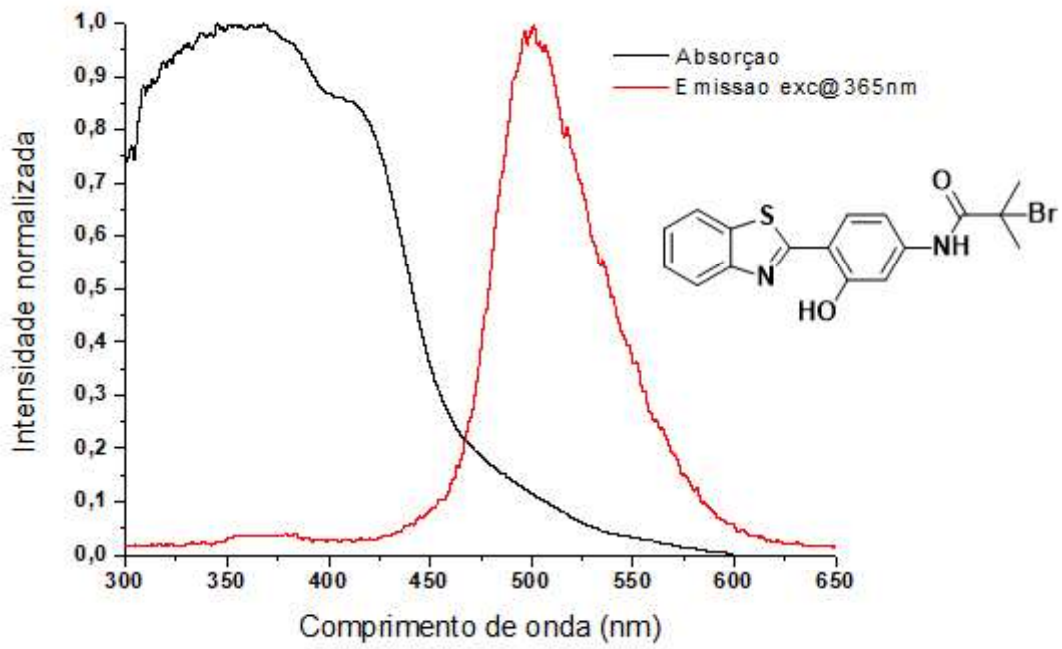


Figura 5

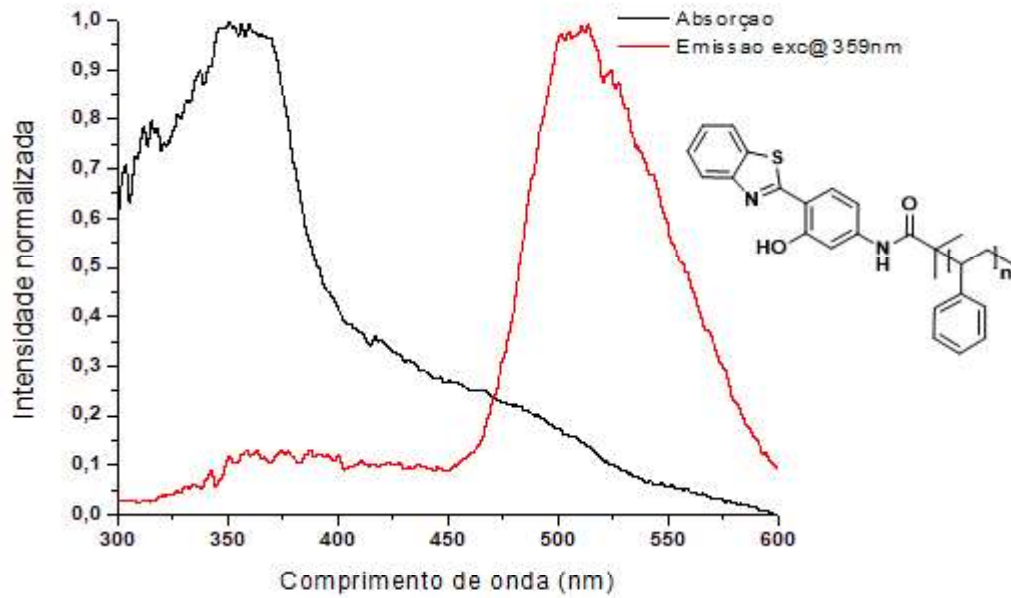


Figura 6

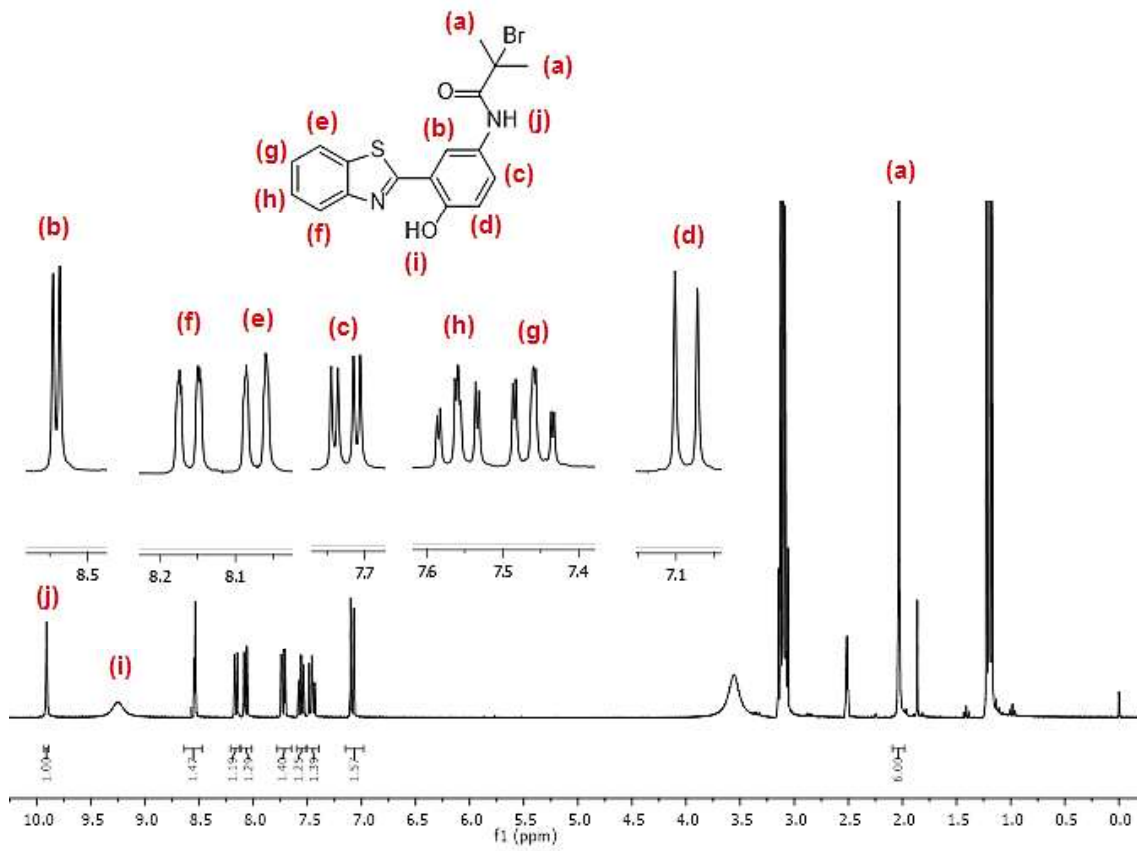


Figura 7

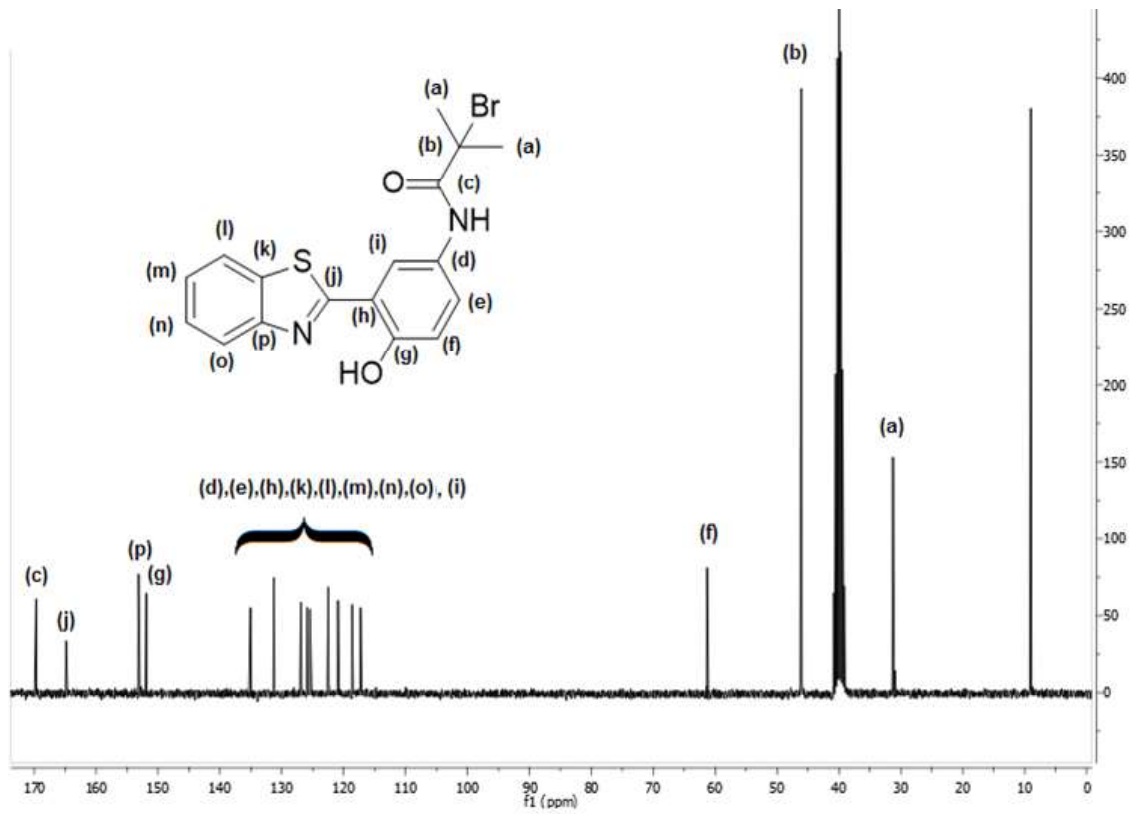


Figura 8

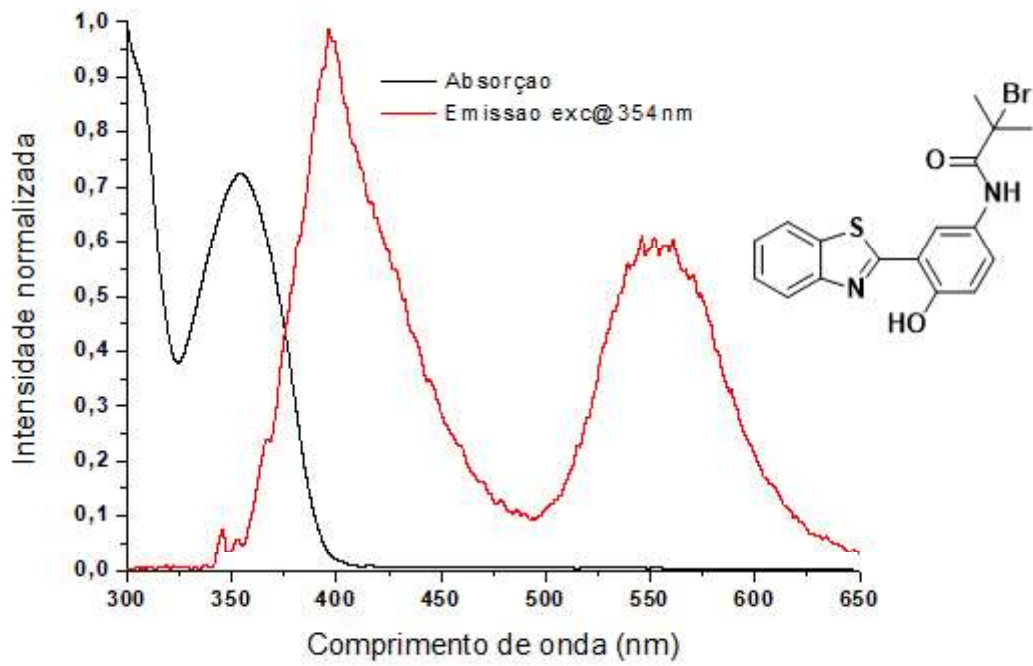


Figura 9

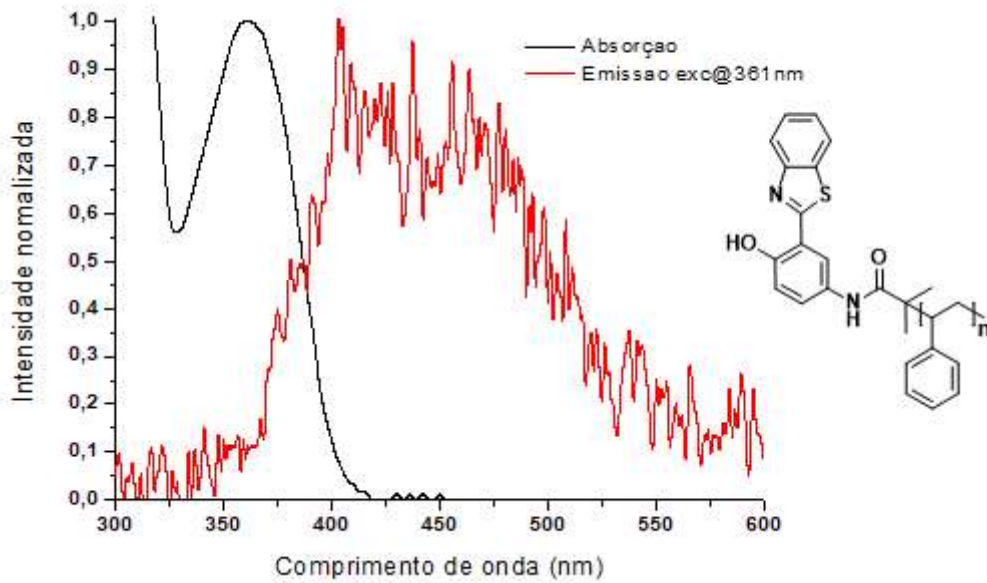


Figura 10

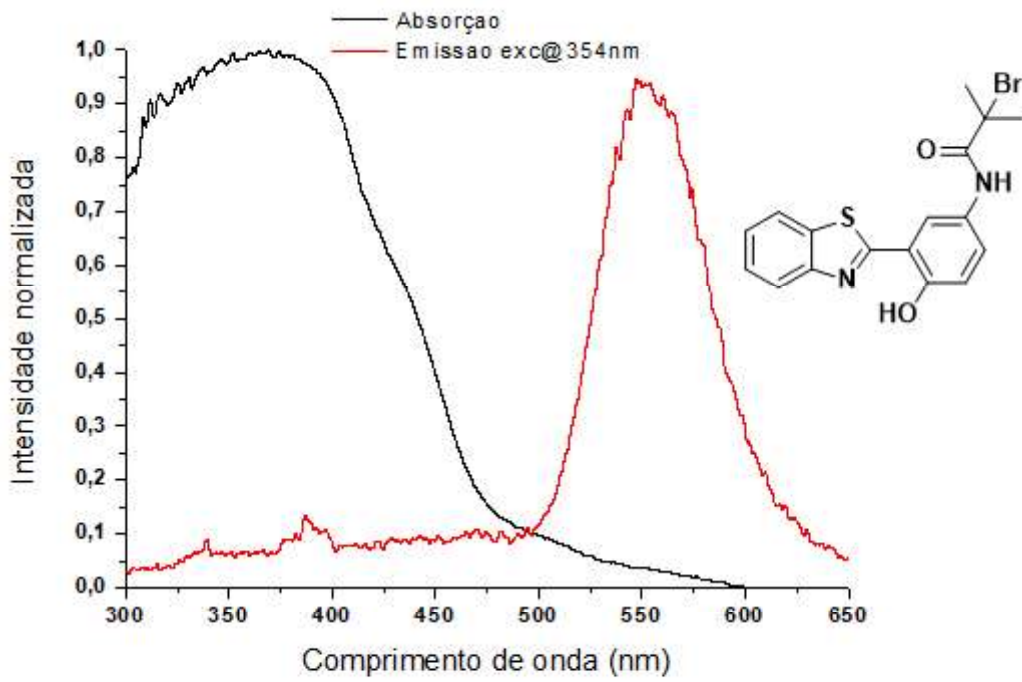


Figura 11

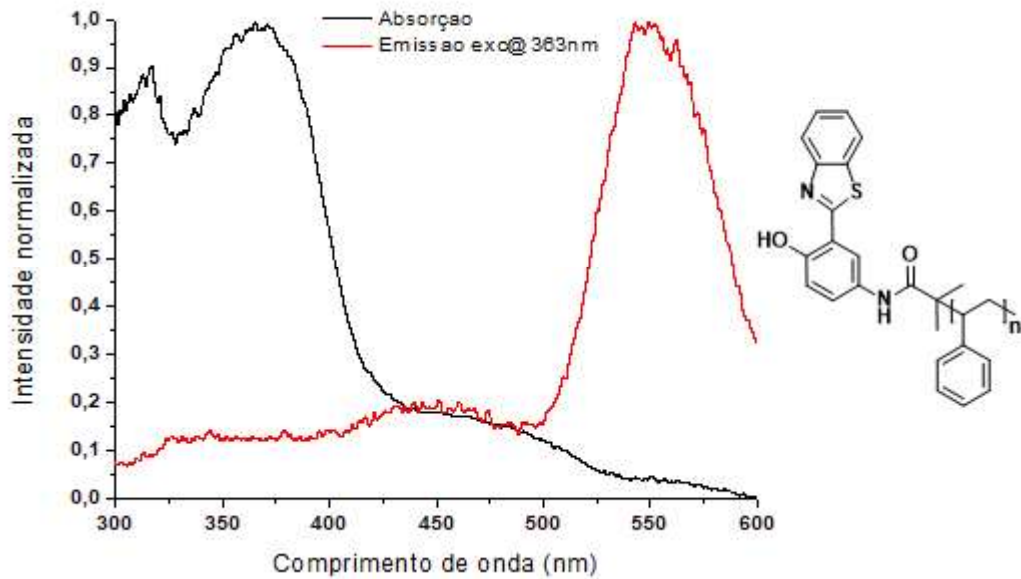


Figura 12

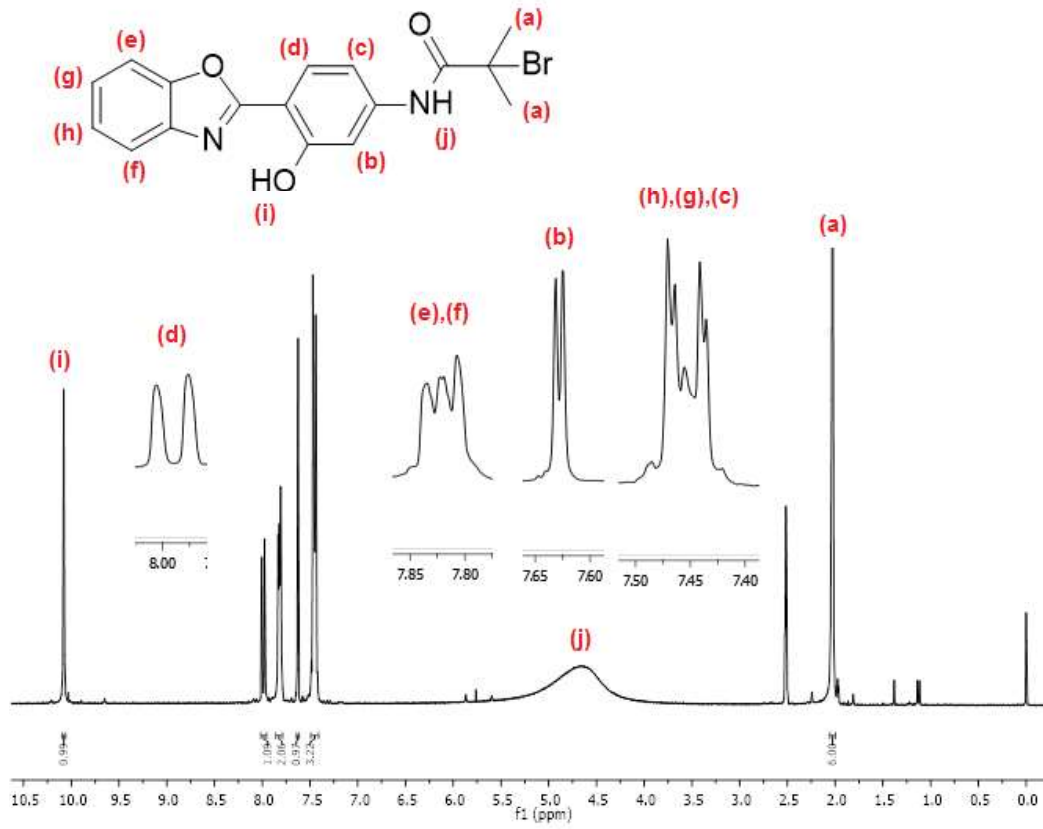


Figura 13

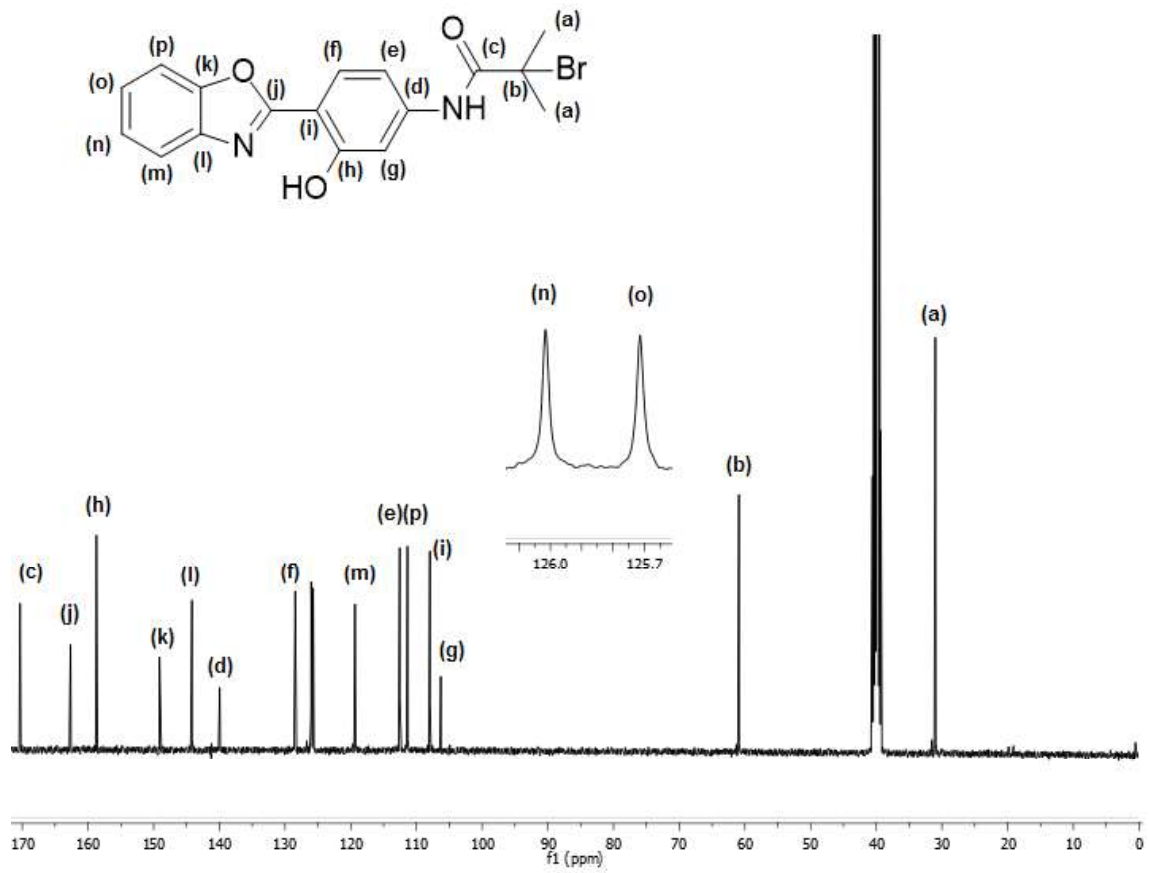


Figura 14

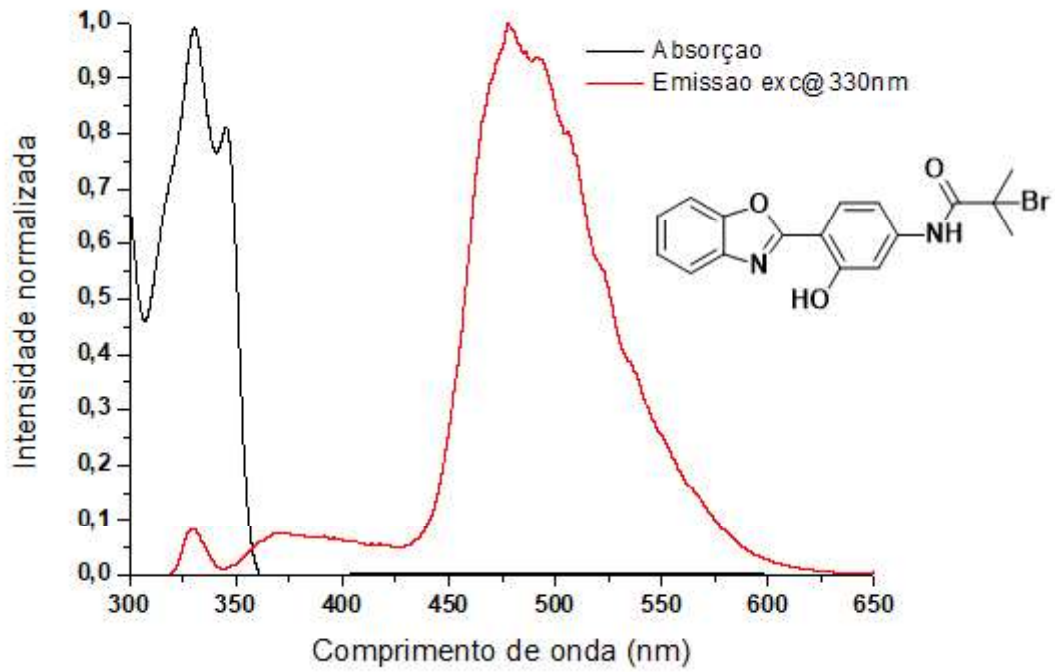


Figura 15

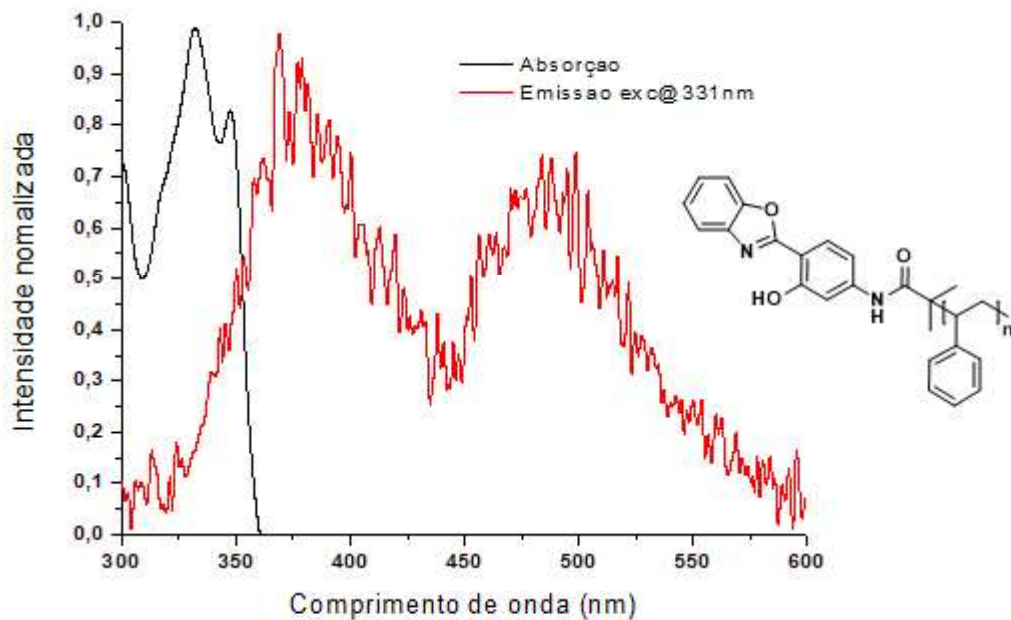


Figura 16

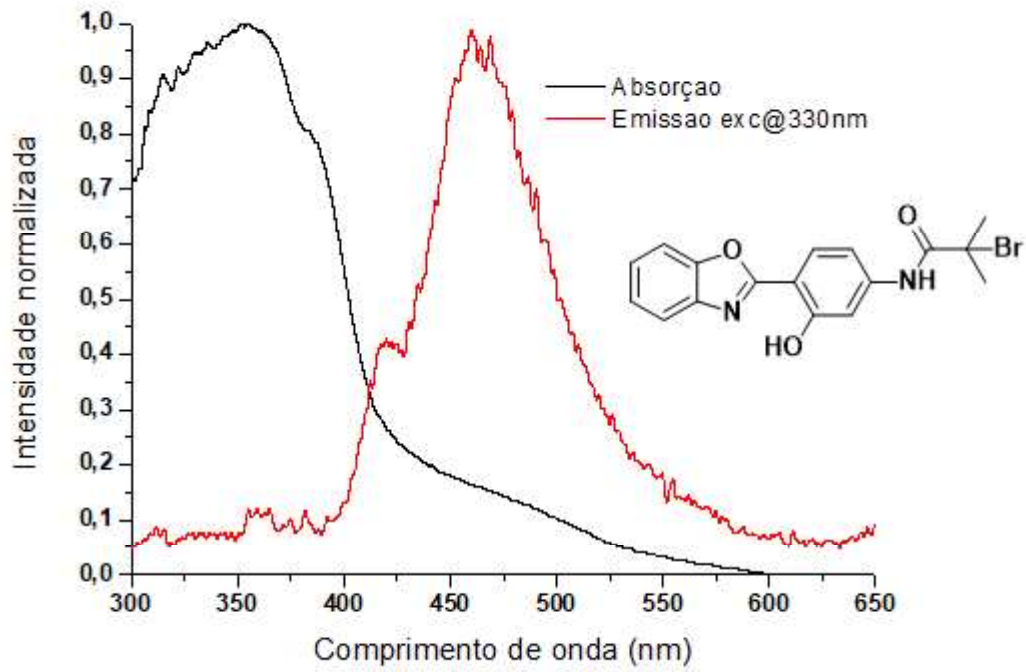


Figura 17

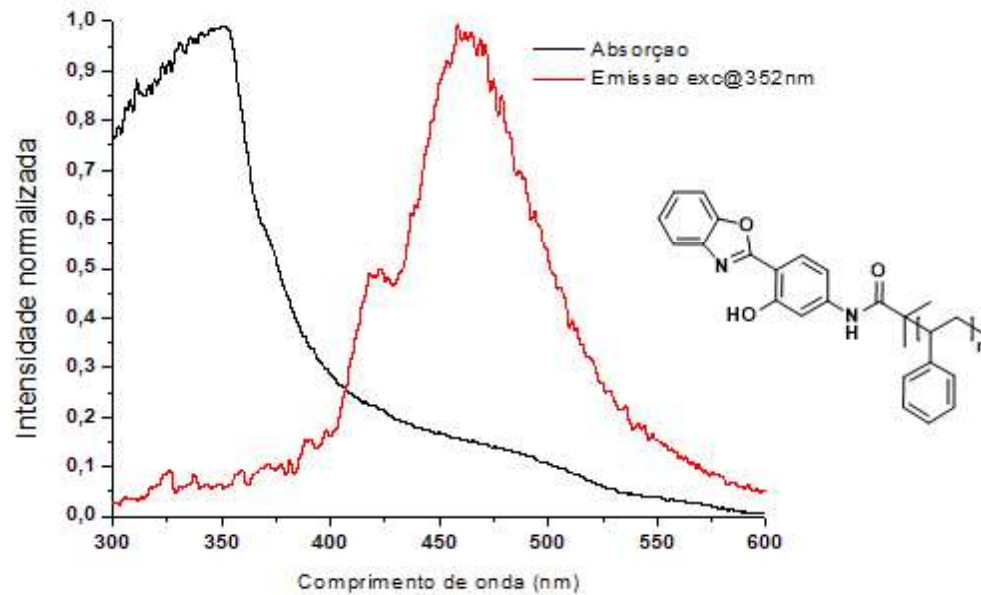


Figura 18

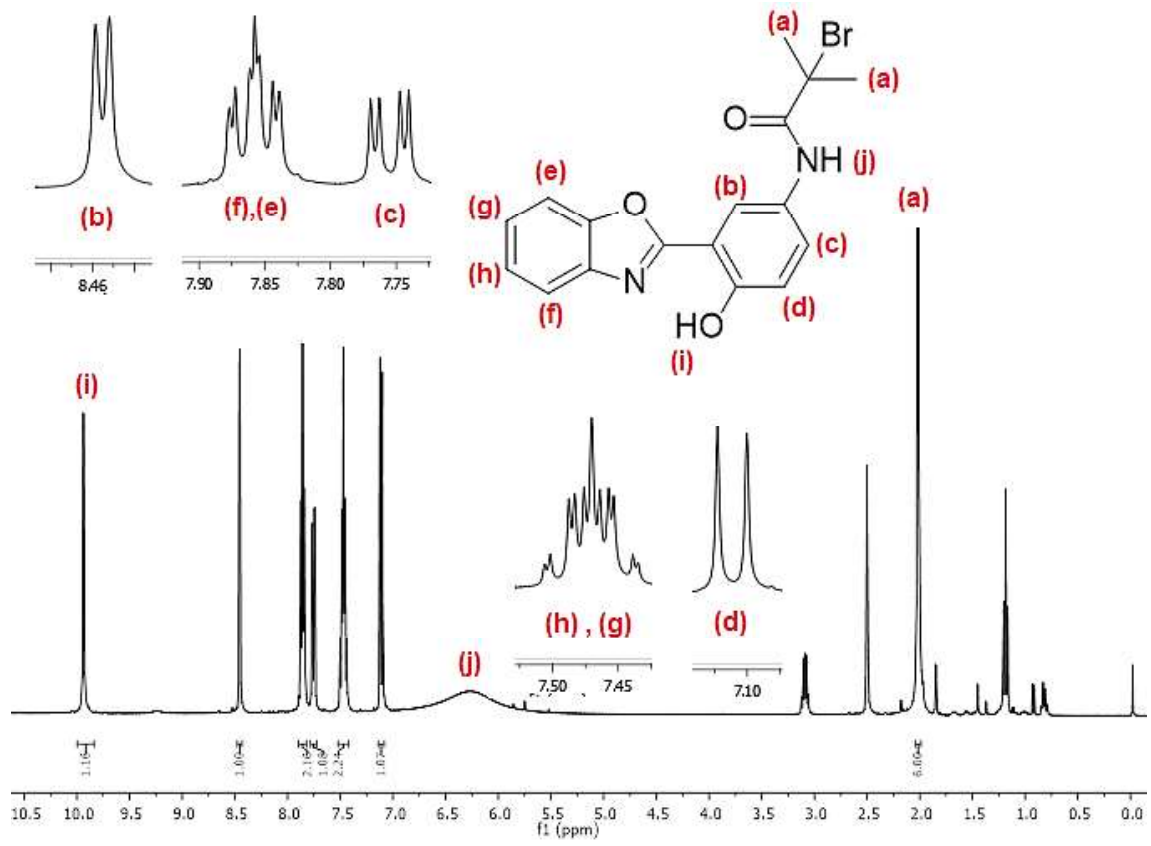


Figura 19

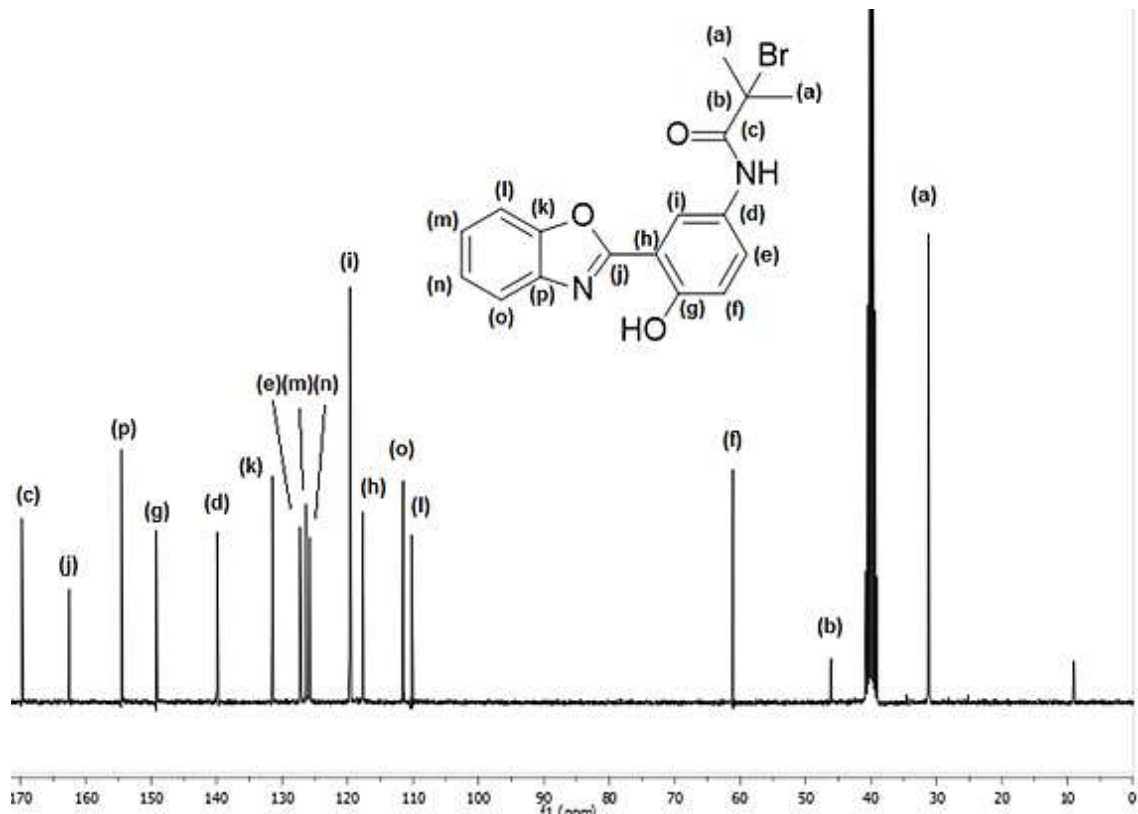


Figura 20

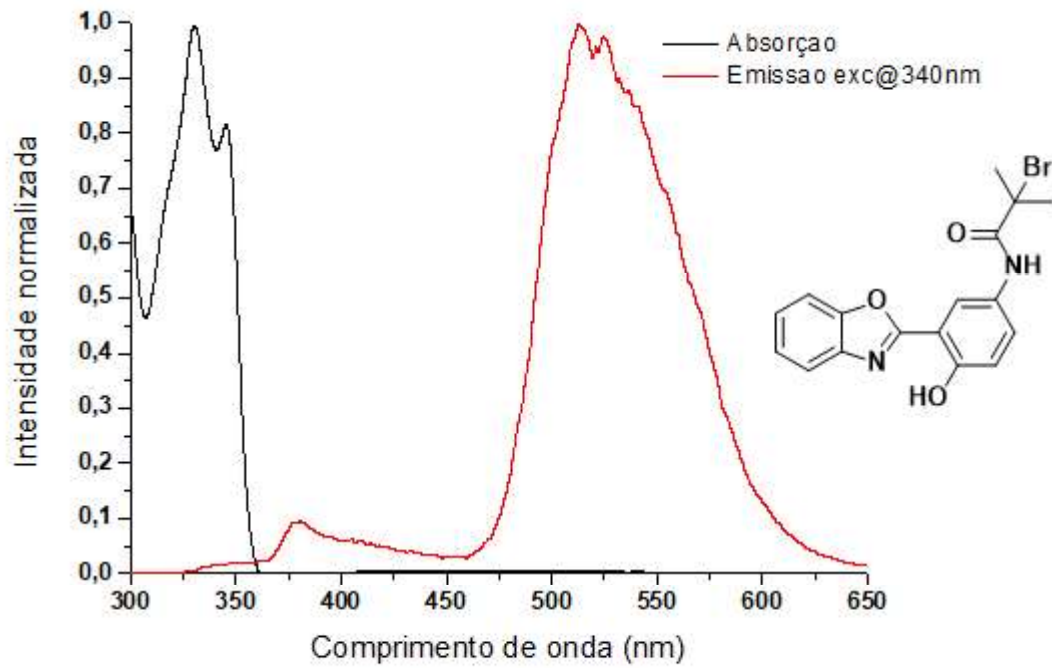


Figura 21

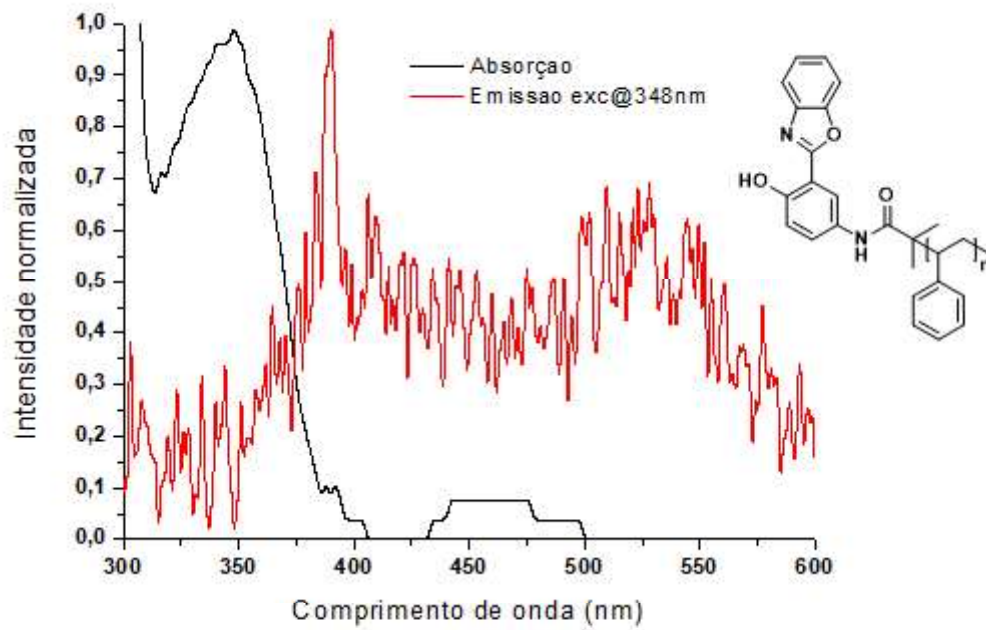


Figura 22

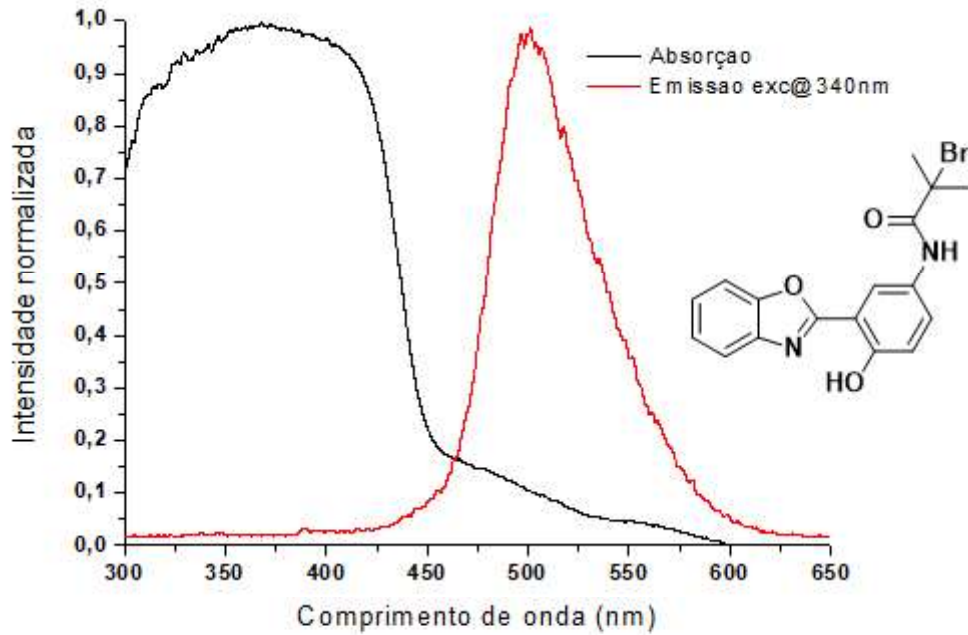


Figura 23

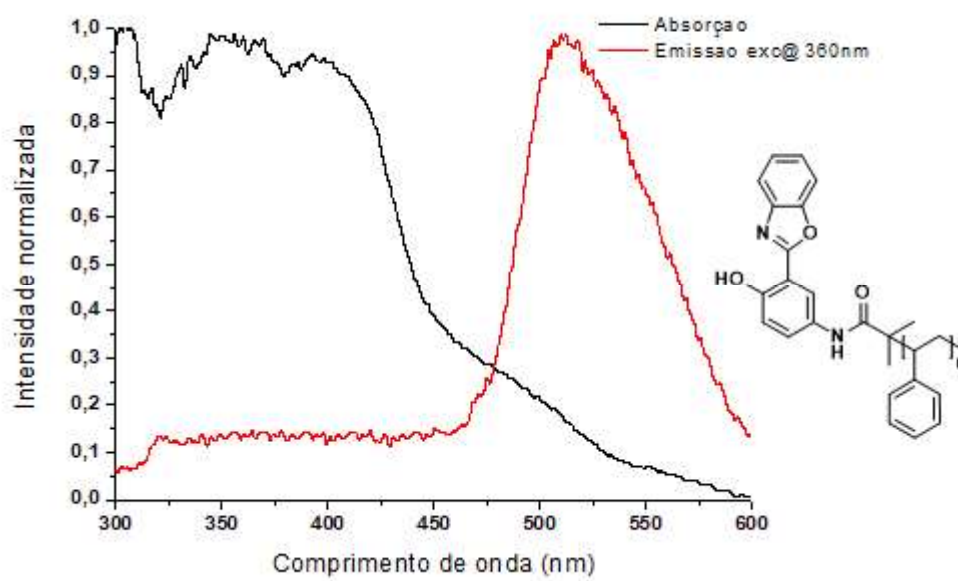


Figura 24

Resumo**INICIADORES DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP) FLUORESCENTES VIA TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO (ESIPT) E POLÍMEROS FLUORESCENTES OBTIDOS POR ESSE MÉTODO**

A inovação diz respeito a uma nova classe de iniciadores de polimerização ATRP com propriedades intrínsecas de emissão de fluorescência com grande separação entre os máximos de absorção e de emissão e elevada fotoestabilidade frente à radiação UV. Estes novos compostos têm a capacidade de inserção na matriz polimérica de todas essas propriedades ainda na etapa de polimerização, sem necessidade de processamentos ou modificações estruturais posteriores. Os compostos consistem em compostos orgânicos contendo a unidade 2-(2'-hidroxifenil)benzazólica. A presente inovação visa também o processo de obtenção de polímeros luminescentes compreendendo tais iniciadores e polímeros luminescentes obtidos por esse método.