



**UnB**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Propriedades Fotofísicas de Polímeros de Chalcona Fluorescentes via Filmes  
Ultrafinos - *LbL*

JOÃO VICTOR DE MORAES SILVA

Orientador: WENDER ALVES DA SILVA

Co-orientador: LEONARDO GIORDANO PATERNO

Brasília, DF

2017



**UnB**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Propriedades Fotofísicas de Polímeros de Chalcona Fluorescentes via Filmes  
Ultrafinos - *LbL*

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação (PPGQ), IQ-UnB, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, sob orientação do Prof. Wender Alves da Silva e co-orientação do Prof. Leonardo Giordano Paterno.

João Victor de Moraes Silva

Brasília, DF

2017

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **João Victor de Moraes Silva**, matrícula nº **15/0104022**, intitulada “***Propriedades Fotofísicas de Polímeros de Chalcona Fluorescente via Filmes Ultrafinos - LbL***”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 27 de janeiro de 2017.

Prof. Dr. Wender Alves da Silva  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Jonatas Gomes da Silva  
Membro Titular (UCB)

Dr. Carlos Eduardo de Melo Salvador  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 27 de janeiro de 2017.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus por tudo aquilo que tenho, principalmente minha família e amigos, e por nos dar a capacidade de tentar entender sua criação.

A meus familiares, mãe, pai, irmãs, avós, tios(as) e primos(as) pelo carinho, incentivo e apoio em todos os momentos. Agradeço especialmente a minha mãe, Márcia, pelo exemplo de amor e carinho e por ser essa pessoa essencial na minha vida. Ao meu pai, João, pelo amor, carinho, paciência e ensinamentos. As minhas irmãs Juju e Lú, pelo amor e apoio.

Agradeço a todos os meus amigos, de infância, ensino médio, TKD, Cabritos e graduação pelas risadas, conversas e momento de descontração que tornaram a vida um pouco mais fácil.

Aos amigos de laboratório que estão e passaram pelo LaPSCA/ LaQMOS: Thata, Andre, Júlia, Rodrigo, Saulo, Emma, Eduardo, Gisele, Kadu, Jean, Giovanni, George, Flavia, Lucilia, Najila, Paula, Felipe, Veronica, Angélica e Lenine. Pela ótima convivência, troca de experiências e discussões científicas, em especial Angélica e Lenine pelas análises de RMN. Ao pessoal do LabPOLN pela acolhida e amizade durante minhas incontáveis visitas. Principalmente Ítalo, Alan B., Pri R. e Marcos pela ajuda nas voltametrias, zeta e fluorescência. Agradeço também aos amigos Alan J. e Anderson, pelas inúmeras dicas e discussões científicas que muito contribuíram para este trabalho, além da ajuda com as análises de GPC. Ao Laboratório AQQUA pelas análises de UV-vis, Instituto de Química e Capes, pelo apoio material e intelectual.

E agradeço finalmente aos professores do Instituto de Química pelo conhecimento passado durante minha graduação e pós. Agradeço em especial ao meu orientador Prof. Dr. Wender Alves da Silva pela amizade, incentivo, paciência (principalmente), excelente orientação e desorientação e pelos infinitos ensinamentos durante esses 6 anos, que foram parte fundamental da minha formação. E ao meu co-orientador Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno pela amizade, incentivo e incontáveis e excelentes contribuições nesse trabalho e na minha formação.

## Sumario

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Chalconas	1
1.2	Luminescência	5
1.3	Polímeros	10
1.4	Filmes poliméricos <i>LbL</i>	16
<b>2</b>	<b>Objetivos Gerais e Específicos</b>	<b>19</b>
2.1	Objetivos Gerais	19
2.2	Objetivos Específicos	20
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>20</b>
3.1	Síntese de Chalconas	20
3.2	Síntese dos monômeros de chalcona	21
3.3	Reações de Polimerização	29
3.4	Estudos Fotofísicos	44
3.5	Filmes de <i>LbL</i>	50
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>58</b>
<b>5</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>59</b>
5.1	Reagentes e Solventes	59
5.2	Métodos cromatográficos	59
5.2.1	Cromatografia de Camada Delgada (CCD)	59
5.2.2	Cromatografia de permeação em gel ( <i>GPC</i> )	59
5.3	Métodos Analíticos	59
5.3.1	Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$	59
5.3.2	Espectrofotometria de Absorção	59
5.3.3	Espectrofotometria de Fluorescência	59
5.3.4	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier ( <i>FTIR</i> )	60
5.3.5	Termogravimetria (TG)	60
5.3.6	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	60
5.3.7	Estudos Fotofísicos	60
5.3.8	Potencial Zeta ( $\zeta$ )	61
5.3.9	Voltametria Cíclica (VC)	61

<b>5.4</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b> .....	<b>61</b>
5.4.1	Síntese da chalcona 3-(4-Dimetilamino-fenil)-1-(3-hidroxi-fenil)-propenona (DFHFP) - 3.....	61
5.4.2	Procedimento geral para a síntese dos cloretos de ácido .....	62
5.4.3	Síntese dos Monômeros de Chalcona – Procedimento I.....	62
5.4.4	Síntese do Monômero de Chalcona – Procedimento II .....	64
5.4.5	Síntese dos Copolímeros de chalcona/ acrilatos. ....	64
5.4.6	Deposição dos filmes de <i>Layer by Layer (LbL)</i> .....	65
5.4.7	Deposição dos Filmes por Evaporação de solvente ( <i>Casting</i> ) .....	65
<b>6</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Anexos</b> .....	<b>69</b>
<b>7.1</b>	<b>Espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C</b> .....	<b>69</b>

## Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura básica de chalconas.....	1
Figura 2. Exemplo de biosíntese de chalconas.....	2
Figura 3. Mecanismo condensação aldólica de Claisen Schimidt.....	3
Figura 4. Chalcona utilizada na marcação da BSA, (A) estrutura molecular e (B) arquitetura doador-receptor-doador (D-A-D) que favorece ICT.....	4
Figura 5. Diagrama de Jablonski, adaptado.....	5
Figura 6. Principais moléculas fluorescentes já descritas na literatura.....	6
Figura 7. Diagrama de energia potencial do DMA.....	9
Figura 8. Representação esquemática da transferência de carga intramolecular torcida (TICT).....	9
Figura 9. Chalconas estudadas por Danko e colaboradores.....	9
Figura 10. Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão.....	13
Figura 11. Representação esquemática da técnica de automontagem para deposições de polieletrólitos, via interação eletrostática.....	17
Figura 12. Chalconas com atividade anti leishmania, encapsuladas por Bhalerao e colaboradores.....	18
Figura 13. Espectros de UV-vis dos filmes estudados por Bhalerao e colaboradores (a); variação da absorbância do filme em relação ao número de bicamadas (b).....	18
Figura 14. Perfil de encapsulamento (a) e perfil de liberação (b), da chalcona 3-mB-4'-HC.....	19
Figura 15. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) da chalcona 3 (DFHFP).....	21
Figura 16. Estrutura dos agentes de acoplamento utilizados por Steglich.....	22
Figura 17. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (150 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do monômero de chalcona 10 (ADFAFE), sintetizado por esterificação de Steglich.....	24
Figura 18. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (150 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do monômero de chalcona 10 (ADFAFE).....	26
Figura 19. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (150 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do monômero de chalcona 16 (MDFAFE).....	27
Figura 20. Espectro ESI-MS/MS do íon [M+H] <sup>+</sup> de m/z 322, composto 10.....	27
Figura 21. Espectro ESI-MS/MS do íon [M+H] <sup>+</sup> de m/z 336, composto 16.....	28
Figura 22. Iniciadores radicalares.....	29
Figura 23. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H(600 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) do copolímero 18.....	33
Figura 24. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (150 MHz, DMOS-d <sub>6</sub> ) do copolímero 18.....	34
Figura 25. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (600 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) do copolímero 19.....	34
Figura 26. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (150 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do copolímero 19.....	35
Figura 27. Espectro de FTIR, obtidos em pastilha de KBr, dos compostos 3, 16 e 18.....	36
Figura 28. Espectro de FTIR, dos compostos 3, 10 e 19. Espectro do composto 19 foi obtido pelo método ATR, os demais em pastilha de KBr.....	38
Figura 29. Termogramas dos compostos 16, 18 e 20.....	40
Figura 30. Termogramas dos compostos 9, 10 e 19.....	41
Figura 31. Curvas DSC dos compostos 18 (a) e 19 (b).....	41
Figura 32. Aspecto macroscópico dos copolímeros 18 e 19.....	42
Figura 33. Curva de GPC do copolímero 18.....	43
Figura 34. Curva de GPC do copolímero 18.....	43
Figura 35. Espectros de absorção (a) e emissão (b) da chalcona 3.....	44
Figura 36. Espectros de absorção (a) e emissão (b) do copolímero 18.....	44
Figura 37. Espectros de absorção (a) e emissão (b) do copolímero 19.....	44
Figura 38. Lippert-Mataga da chalcona 3.....	48
Figura 39. Lippert-Mataga do copolímero 18.....	49
Figura 40. Lippert-Mataga copolímero 19.....	49
Figura 41. Espectro de UV-vis do filme do composto 18 (a); variação da absorbância do filme em relação ao número de bicamadas (b).....	52
Figura 42. Espectro de UV-vis do filme do composto 19 (a); variação da absorbância do filme em relação ao número de bicamadas (b).....	53
Figura 43. Espectro de emissão do filme do copolímero 18, com excitação em 365 nm.....	54

Figura 44. Espectro de emissão do filme do copolímero 19, com excitação em 365 nm.....	54
Figura 45. Voltamograma cíclico dos filmes por evaporação de solvente da chalcona 3, em diferentes velocidades de varredura. Solução eletrólito de suporte H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mil/L, E <sub>i</sub> = -1,2 V. ....	55
Figura 46. Voltamograma cíclico dos filmes de <i>LBL</i> com 10 bicamadas do copolímero 18, em diferentes velocidades de varredura. Solução eletrólito de suporte H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mil/L, E <sub>i</sub> = -1,2 V. ....	56
Figura 47. Voltamograma cíclico dos filmes de <i>LBL</i> com 10 bicamadas do copolímero 19, em diferentes velocidades de varredura. Solução eletrólito de suporte H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mil/L, E <sub>i</sub> = -1,2 V. ....	56
Figura 48. Mecanismo de redução da chalcona proposto por Tömpe e colaboradores.....	57
Figura 50. Espectro de UV-vis dos filmes antes e depois das voltametrias cíclicas. Chalcona 3 (a), copolímeros 18 (b) e 19 (c).....	57



## Lista de Esquemas

Esquema 1. Condensação aldólica de tipo Claisen Schimidt.....	3
Esquema 2. Reação de polimerização do cloreto de vinila em poli(cloreto de vinila), polímero muito utilizado na construção civil.....	11
Esquema 3. Náilon-66, polímero de condensação, material muito utilizado na indústria têxtil. .	11
Esquema 4. Síntese do poli(MPMSK-co-St) e do poli(MPMSK).....	15
Esquema 5. Síntese da Chalcona 3 – DFHFP.....	21
Esquema 6. Incorporação das chalconas a cadeia polimérica por esterificação de Sterglich. ..	22
Esquema 7. Incorporação da chalcona 3 na cadeia polimérica através de esterificação do PAA em meio básico. ....	22
Esquema 8. Incorporação da chalcona na cadeia polimérica por meio de cloretos de ácido a partir do PAA. ....	23
Esquema 9. Funcionalização do AA com chalcona por esterificação de Steglich. ....	23
Esquema 10. Funcionalização do AA com chalcona por esterificação em meio básico. ....	24
Esquema 11. Preparação dos cloretos de ácido 12 e 14. ....	25
Esquema 12. Síntese dos ésteres monoméricos de chalcona 10 e 15. ....	25
Esquema 13. Reações de polimerização.....	30
Esquema 14. Reação de polimerização em meio heterogêneo. ....	32

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados das análises fotofísicas de Alvin e colaboradores.....	4
Tabela 2. Dados experimentais de Danko e colaboradores.....	10
Tabela 3. Dados experimentais de Barim e colaboradores. <sup>34</sup> .....	15
Tabela 4. Fragmentações do íon [M+H] <sup>+</sup> de <i>m/z</i> 322, composto 10. ....	28
Tabela 5. Fragmentações do íon [M+H] <sup>+</sup> de <i>m/z</i> 336, composto 15. ....	29
Tabela 6. Condições reacionais das polimerizações em meio homogêneo.....	31
Tabela 7. Atribuição FTIR dos compostos 3, 15 e 17.....	37
Tabela 8. Atribuição FTIR compostos 3,10 e 18.....	39
Tabela 9. Transições térmicas dos copolímeros 17 e 18. ....	41
Tabela 10. Temperaturas de transição vítrea dos copolímeros 17 e 18.....	42
Tabela 11. Dados obtidos das curvas de GPC.....	43
Tabela 12. Deslocamento de Stokes da chalcona 3.....	45
Tabela 13. Deslocamento de Stokes dos copolímeros 17 e 18.....	46
Tabela 14. Valores dos parâmetros de Reichardt para os solventes utilizados nas análises da chalcona 3. ....	47
Tabela 15. Valores dos parâmetros de Reichardt para os solventes utilizados nas análises dos copolímeros 17 e 18.....	47
Tabela 16. Rendimento quântico da chalcona 3 e dos copolímeros 17 e 18. ....	50
Tabela 17. Potencial $\zeta$ dos polímeros utilizados nas deposições. ....	51

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- AA – Ácido Acrílico
- ADFAFE - Ácido acrílico 3-[3-(4-dimetilamino-fenil)-acrilóil]-fenil éster
- AIBN - Azobisisobutironitrila
- AMA – Ácido Metacrílico
- BPO – Peróxido de Benzoíla
- BSA – Albumina de Soro Bovino
- CCD – Cromatografia de Camada Delgada
- CHR – Enzima Chalcona Redutase
- CHS – Enzima Chalcona Sintase
- DCM - Diclorometano
- DCC - Diciclohexildiimida
- DFHFP - 3-(4-dimetilamino-fenil)-1-(3-hidroxi-fenil)-propenona
- DMA – Dimetilaminofenil
- DMAP – 4-N, N- dimetilaminopiridina
- DNA – Ácido Desoxirribonucleico
- DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
- GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
- ICT – Transferência Interna de Carga
- ITO – Óxido de Estanho dopado com Índio
- LbL – Layer-by-Layer*
- LE – Estado Localmente Excitado
- MDFAFE - 2-Metil-ácido acrílico 3-[3-(4-dimetilamino-fenil)-acrilóil]-fenil ester
- Mn – Massa Molar Média Numérica
- Mw – Massa Molar Média Ponderal
- Mw/Mn – Dispersão de Massa Molar
- n – Índice de Refração
- PAA – Poli(ácido acrílico)
- PAMA – Poli(ácido metacrílico)
- PDAC – Hidroclorato poli(dialildimetil amônio)
- PE – Ponto de Ebulição
- PSS – Poli(estireno sulfonato de sódio)
- PVA – Poli(álcool vinílico)
- PVC – Poli(Cloreto de Vinila)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear  
S<sub>0</sub> – Estado Singlete Fundamental  
S<sub>1</sub> – Primeiro Estado Singlete Excitado  
S<sub>2</sub> – Segundo Estado Singlete Excitado  
St – Estireno  
T<sub>1</sub> – Primeiro Estado Triplete Excitado  
TA – Temperatura Ambiente  
T<sub>g</sub> – Temperatura de Transição Vítrea  
TGA – Termogravimetria  
TICT – Transferência Carga Intramolecular Torcida  
UV-Vis – Espectroscopia de Absorção Ultravioleta  
Δ<sub>v</sub> – Deslocamento de Stokes  
φ – Rendimento Quântico  
λ – Comprimento de Onda

## Resumo

Chalconas são uma classe de compostos pertencentes à família dos flavonoides, que são caracterizados como cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas entre anéis aromáticos. Possuem amplo espectro de aplicação no campo biológico. Ultimamente suas propriedades luminescentes também passaram a ser bastante estudadas para possíveis aplicações em biotecnologias e optoeletrônicas. Assim, no presente trabalho são sintetizados e caracterizados copolímeros inéditos de ácido acrílico e metacrílico previamente derivatizados com a chalcona 3-(4-dimetilamino-fenil)-1-(3-hidroxi-fenil)-propenona (DFHFP). Os copolímeros são sintetizados por polimerização radicalar, tanto em solução quanto em suspensão, com massas molares ( $M_w$ ) de 17916 e 136772 g/mol respectivamente, obtidos por cromatografia de permeação em gel (GPC). A estrutura dos copolímeros é caracterizada por espectroscopias de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O comportamento térmico é estudado por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), e mostram que os copolímeros possuem composição aleatória. As propriedades luminescentes são avaliadas por espectroscopia de absorção UV-vis e emissão em diferentes solventes para se determinar algumas propriedades fotofísicas, como deslocamento de Stokes, gráfico de Lippert-Mataga e rendimento quântico ( $\phi$ ) de emissão. Esses estudos mostram que os efeitos da cadeia polimérica sobre as propriedades luminescentes da chalcona são bastante significativos, principalmente por causa da difícil solubilidade dos copolímeros. Além disso, os copolímeros são depositados na forma de filmes ultrafinos, pela técnica de automontagem ou layer-by-layer (LbL). Os filmes obtidos permitiram estudar em estado sólido as características fotofísicas e eletroquímicas dos copolímeros obtidos, como fase preliminar de avaliação de seu uso em dispositivos optoeletrônicos. Os resultados mostram que os filmes apresentam crescimento linear, comportamento típico de deposições regidas por interações eletrostáticas. E também apresentam fluorescência na região da chalcona, com alguns deslocamentos. Os estudos de voltametria cíclica mostram processos irreversíveis, onde só se observa picos catódicos referentes a redução das chalconas. Também se observa a baixa estabilidade eletroquímica dos filmes, visto que há o decaimento da corrente à medida que são feitas novas varreduras.

**Palavras chave:** chalconas, copolímeros de chalcona, propriedades fotofísicas, filmes de *layer-by-layer*.

## Abstract

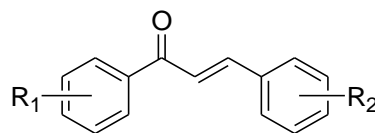
Chalcones are a class of compounds belonging to the flavonoid family, which are characterized as  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones between aromatic rings. They have broad spectrum of application in the biological field. Lately its luminescent properties have also been well studied for possible applications in biotechnologies and optoelectronics. Thus, in the present work, unpublished copolymers of acrylic and methacrylic acid previously derivatized with chalcone 3-(4-dimethylamino-phenyl)-1-(3-hydroxy-phenyl)-propenone (DFHFP) are synthesized and characterized. The copolymers are synthesized by radical polymerization, both in solution and in suspension, with molar masses (Mw) of 17916 and 136772 g / mol respectively, obtained by gel permeation chromatography (GPC). The structure of the copolymers are characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopies of hydrogen and carbon ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The thermal behavior is studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), and show that the copolymers have a random composition. The luminescent properties are evaluated by UV-Vis absorption spectroscopy and emission in different solvents to determine some photophysical properties, such as Stokes shift, Lippert-Mataga graph and emission quantum ( $\phi$ ) yield. These studies show that the effects of the polymer chain on the luminescent properties of chalcone are quite significant, mainly because of the difficult solubility of the copolymers. In addition, the copolymers are deposited in the form of ultra thin films by the technique of self-assembly or layer-by-layer (LbL). The films obtained allowed to study in solid state the photophysical and electrochemical characteristics of the obtained copolymers, as preliminary phase of evaluation of their use in optoelectronic devices. The results show that the films present linear growth, typical behavior of depositions ruled by electrostatic interactions. They also show fluorescence in the chalcone region, with some shifts. Cyclic voltammetry studies show irreversible processes, where only cathodic peaks are observed with respect to the reduction of chalcones. Also the low electrochemical stability of the films is observed, as the current decays as new scans are performed.

**Keys-words:** chalcones, chalcone copolymers, photophysical properties, *layer-by-layer films*.

## 1 Introdução

### 1.1 Chalconas

As chalconas (1,3-diaril-2-propen-1-ona) Figura 1 são compostos pertencentes à família dos flavonoides uma classe importante de produtos naturais no reino vegetal. Estes compostos ocorrem naturalmente em pigmentos de plantas, cernes, cascas de árvore, frutos, folhas e raízes de diversas plantas. Foram primeiramente sintetizadas em laboratório por Kostanecki e Tambor que deram o nome de chalcona, derivado do grego *chalcos* que significa bronze.<sup>1</sup> Devido a sua síntese relativamente fácil, versátil, e possibilidades de substituições nos anéis aromáticos de sua estrutura básica, possuem inúmeras propriedades farmacológicas<sup>2,3</sup> e fluorescentes, possibilitando prósperas aplicações tecnológicas.<sup>4,5</sup>



**Figura 1.** Estrutura básica de chalconas.

A síntese biológica das chalconas, proposta por Dao e colaboradores,<sup>6</sup> consiste em um processo de 7 etapas a partir da fenilalanina. Onde há a ação de 3 enzimas para a formação do *p*-coumaroil-CoA que reage com 3 moléculas de malonil-CoA na presença das enzimas Chalcona Síntase (CHS) e Chalcona Redutase (CHR) dando origem a trihidroxichalcona (Figura 2).

<sup>1</sup> Ni, L.; Meng, C. Q.; Sikorski, J. a ;*Expert Opin. Ther. Pat.* **2004**, *14*, 1669.

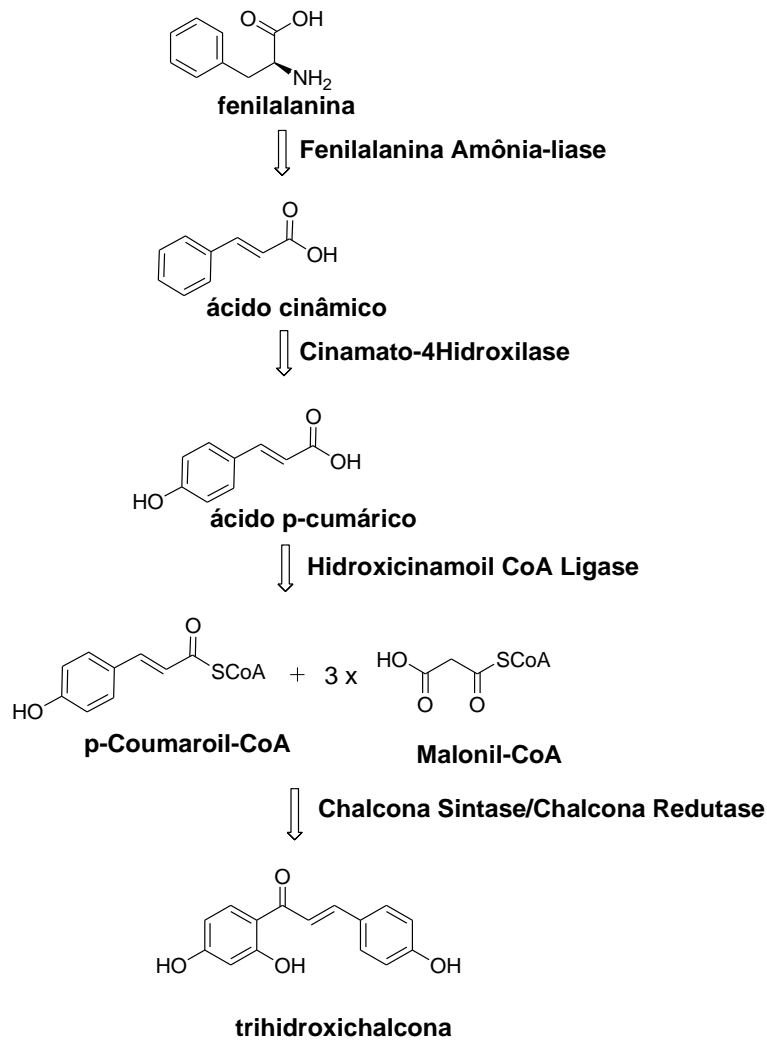
<sup>2</sup> Mahapatra, D. K.; Bharti, S. K.; Asati, V. ;*Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *98*, 69.

<sup>3</sup> Mahapatra, D. K.; Bharti, S. K.; Asati, V. ;*Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *101*, 496.

<sup>4</sup> Alvim, H. G. O.; Fagg, E. L.; de Oliveira, A. L.; de Oliveira, H. C. B.; Freitas, S. M.; Xavier, M.-A. E.; Soares, T. A.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Silva, W. A.; Neto, B. A. D. ;*Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4764.

<sup>5</sup> Rurack, K.; Dekhtyar, M. L.; Bricks, J. L.; Resch-Genger, U.; Rettig, W. ;*J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9626.

<sup>6</sup> Dao, T. T. H.; Linthorst, H. J. M.; Verpoorte, R. ;*Phytochem. Rev.* **2011**, *10*, 397.



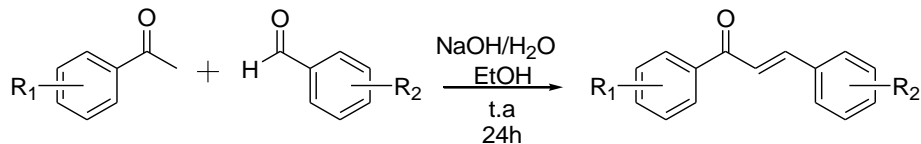
**Figura 2.** Exemplo de biosíntese de chalconas.

A síntese laboratorial se mostra simples e economicamente viável, não exigindo condições drástica de reação (altas pressões e temperaturas, longos períodos reacionais), nem catalisadores e reagentes com altos valores agregados (Esquema 1). A reação se dá pela condensação aldólica de tipo Claisen Schmidt.<sup>7,8</sup> Geralmente a síntese é realizada a partir da reação entre acetofenonas e arilaldeídos, substituídos ou não, em solução aquosa de hidróxido de sódio e álcool etílico, a temperaturas brandas (geralmente ambiente) com tempos reacionais variados.

<sup>7</sup> Claisen, L.; Lowman, O.; *Ber.* 1887, 20, 651. *apud.* Kürti, L.; Czakó, B. *Strategic applications of named reactions in organic synthesis: background and detailed mechanisms*; 2005.

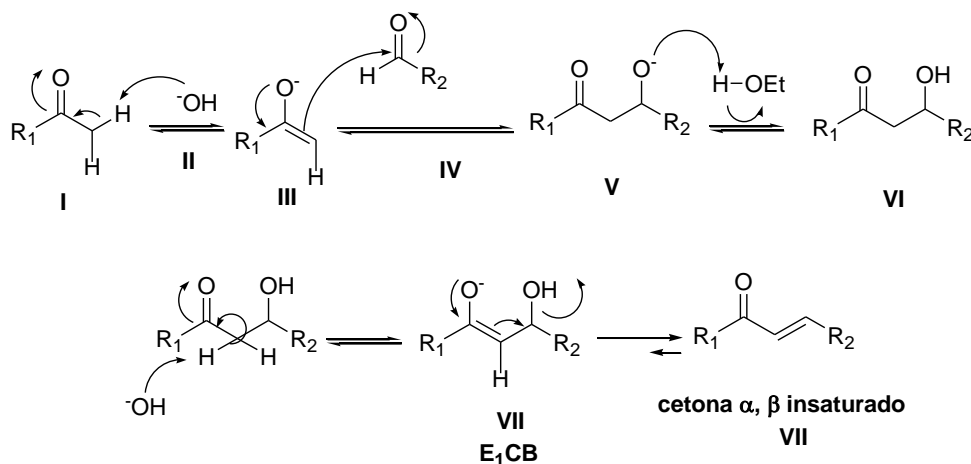
<sup>8</sup> Lawrence, N. J.; Rennison, D.; McGown, A. T.; Ducki, S.; Gul, L. a.; Hadfield, J. a.; Khan, N.; *J. Comb. Chem.* **2001**, 3, 421.





**Esquema 1.** Condensação aldólica de tipo Claisen Schimidt.

O mecanismo da condensação aldólica de Claisen Schimidt em meio alcalino já é bem conhecido (Figura 3). Consiste inicialmente no ataque ao hidrogênio ácido  $\alpha$ -carbonílico da cetona (**I**) por uma base (**II**), para a formação do enolato cetônico (**III**). Seguido do ataque deste ao aldeído (**IV**), que após a regeneração da cetona forma o composto enólico (**V**) em equilíbrio com sua forma aldólica (**VI**). Há novamente o ataque ao hidrogênio  $\alpha$ -carbonílico da cetona para formação de um novo enolato, que por mecanismo E1CB (**VII**) elimina o hidróxido formando a cetona  $\alpha, \beta$  insaturada.<sup>7</sup>



**Figura 3.** Mecanismo condensação aldólica de Claisen Schimidt.

Devido ao seu vasto e muito estudado potencial farmacológico, suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas foram negligenciadas por muito tempo, mesmo sabendo que alguns de seus derivados já apresentavam fluorescência.<sup>9</sup> Assim devido a sua estrutura molecular apresentar características que favorecem fluorescência, como a presença de grupos doadores e aceptores de elétrons que geram boa transferência interna de carga (ICT), conjugação e estrutura rígida,<sup>10</sup> os fenômenos luminescentes passaram a ser mais explorados na literatura para fins tecnológicos, inclusive em nosso grupo (LaPSCA), como polímeros fotorefrativos, fotoalinhamento de displays de cristais líquidos, materiais de gravação holográfica e sondas fluorescentes para DNA e ions metálicos.<sup>11, 12</sup>

<sup>9</sup> Lee, S.-C.; Kang, N.-Y.; Park, S.-J.; Yun, S.-W.; Chandran, Y.; Chang, Y.-T. ;*Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, 48, 6681.

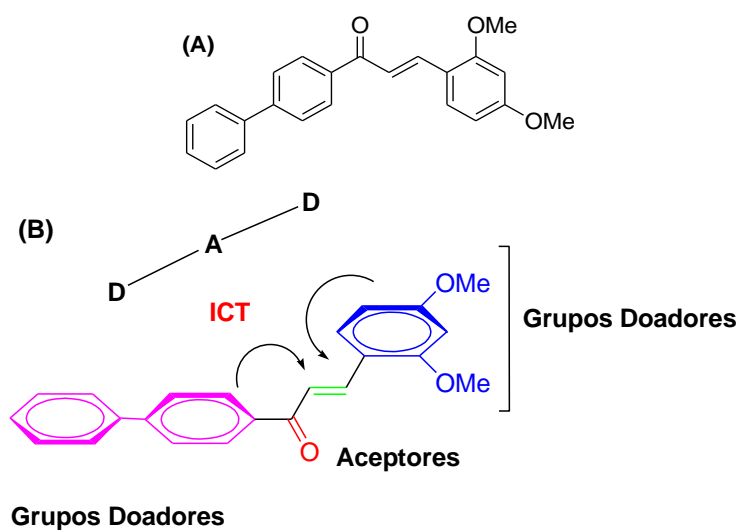
<sup>10</sup> Danko, M.; Andics, A.; Kosa, C.; Hrdlovic, P.; Vegh, D. ;*Dye. Pigment*. 2012, 92, 1257.

<sup>11</sup> Fayed, T. A. ;*Chem. Phys.* **2006**, 324, 631.

<sup>12</sup> Gaber, M.; Diab, H. ;*Opt. Laser Technol.* **2011**, 43, 592.

O trabalho de Alvin e colaboradores<sup>Erro! Indicador não definido.</sup> mostra a aplicação de chalconas fluorescentes como sonda para marcação biológica em albumina de soro bovino (BSA). O composto utilizado na marcação teve sua arquitetura molecular planejada para maiores valores de ICT, por meio da inclusão de grupos doadores nos anéis aromáticos (Figura 4). Inicialmente, foram realizados estudos solvatocrômicos para avaliação do efeito ICT, obtendo-se altos deslocamentos de Stokes em solventes mais polares e altos coeficientes de extinção ( $\log \epsilon$ ) (

Tabela 1). O que indica a estabilização do estado excitado por efeito ICT, devido a mudanças estruturais no estado excitado comparado ao estado fundamental que alteram o momento dipolar da estrutura. O efeito ICT também foi avaliado pelo gráfico de Lippert-Mataga, pelo qual o efeito ICT é confirmado pela linearidade do gráfico,  $R^2 = 0.91$ .



**Figura 4.** Chalcona utilizada na marcação da BSA, (A) estrutura molecular e (B) arquitetura doador-receptor-doador (D-A-D) que favorece ICT.

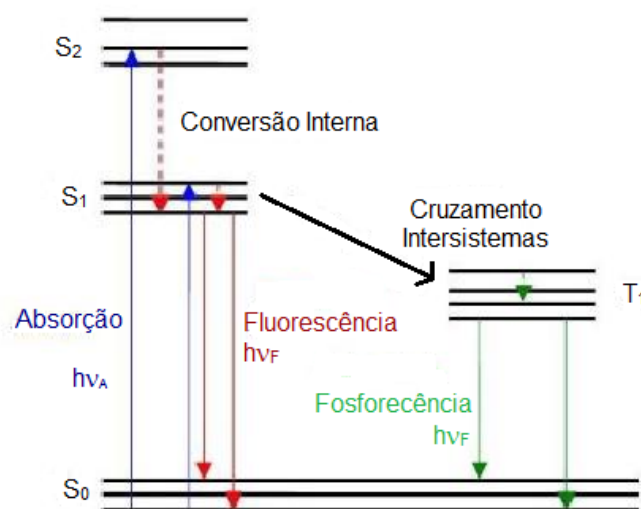
**Tabela 1.** Dados das análises fotofísicas de Alvin e colaboradores.

Solvente	$\lambda_{\max}$ (abs) (nm)	Log( $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}$ (em) (nm)	$\Delta\nu$ (nm)
Diclorometano	363	4.39	433	170
Metanol	370	4.42	494	124
Acetona	363	4.45	408	45
1, 4-Dioxano	358	4.35	416	58
Acetato de Etila	358	4.34	403	45
Tolueno	357	3.84	402	45
Hexano	345	3.88	385	40

Os estudos das interações entre a chalcona e a proteína foram conduzidos por titulação espectrofluorimétrica. À medida que se aumenta a concentração de BSA foi observado um ponto isobéstico em 384 nm, o que indica interações de ligação entre o corante e a proteína. Também foi observado o deslocamento hipsocrômico na absorção máxima, o que mostra a variação do ambiente molecular do fluoróforo de forma a confirmar as interações entre os compostos. Assim, com maiores concentrações de BSA há uma diminuição na fluorescência da chalcona, pois esta se complexa com a macromolécula alterando sua arquitetura molecular causando assim o efeito *off*. **Erro! Indicador não definido.**

## 1.2 Luminescência

Luminescência é o processo de emissão de luz por um sistema luminescente e ocorre opticamente excitado. Para a formação de um estado excitado é necessária uma fonte que forneça essa energia. Dependendo da natureza do estado excitado a luminescência pode ser dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência. Conforme descrito pelo diagrama de Jablonski (Figura 5), na fluorescência os estados fundamental e excitado apresentam o mesmo número quântico de spin, enquanto que na fosforescência as multiplicidades dos dois estados são diferentes.<sup>13</sup>



**Figura 5.** Diagrama de Jablonski, adaptado. **Erro! Indicador não definido.**

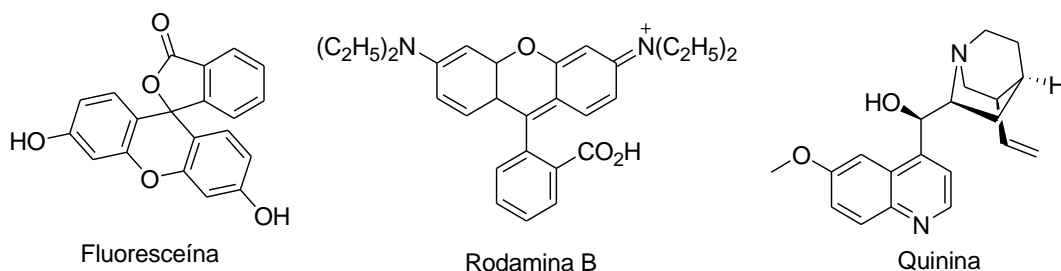
O diagrama de Jablonski é um dos pontos de partida para qualquer discussão que envolva absorção e emissão de luz. Os estados eletrônicos singleto fundamental, primeiro e

<sup>13</sup> Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy; Springer, Org.; 3a ed.; Nova York, USA, 2006.

segundo excitados são descritos como  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$  respectivamente.  $T_1$  representa primeiro estado triplete. As transições entre os estados são descritas nas linhas verticais, radiativas e não radiativas.<sup>13</sup> As transições radiativas são fluorescência e fosforescência e as não radiativas são as conversões internas e cruzamento intersistemas.<sup>14</sup> Na fluorescência no estado singlete excitado, o elétron do orbital excitado está pareado, spins opostos, com o elétron remanescente no estado singlete fundamental. Logo a relaxação para o estado fundamental é uma transição spin permitida e ocorre de forma rápida, em torno de  $10^{-8}$  segundos. Na fosforescência o elétron do orbital excitado tem no seu estado singlete excitado o mesmo spin do elétron no estado fundamental. Assim o elétron no estado excitado sofre um cruzamento intersistema, passando para o estado triplete de onde relaxa para o estado fundamental. Esse tipo de transição eletrônica é chamada spin não permitida, tornando o fenômeno da fosforescência mais lento, na faixa de  $10^{-6}$  segundos. Neste trabalho o foco será a fluorescência.

Na literatura já existem relatos de várias moléculas com este tipo de propriedades. Dentre elas estão a Fluoresceína, Rodamina B, Quinina e muitas outras (Figura 6). Uma das primeiras e mais estudadas é a quinina, que teve seus fenômenos fluorescentes primeiramente observados por Sir Herschel em 1845. Os relatos de Sir Herschel a respeito deste novo fenômeno estimularam a criação do primeiro espectrofluorímetro em 1950.<sup>13</sup>

**Erro! Indicador não definido.**



**Figura 6.** Principais moléculas fluorescentes já descritas na literatura.

Em moléculas orgânicas, características estruturais contribuem de maneira significativa em suas propriedades fluorescentes. Essas são: natureza do estado excitado singlete, rigidez estrutural, conjugação e grupos substituintes. Características estas, presentes nas chalconas<sup>14</sup>, que possuem uma arquitetura molecular que naturalmente leva a um modelo doador-aceptor-doador, onde o sistema de Michael é aceptor e um ou os dois grupos fenil são doadores. Assim, espera-se que o efeito ICT seja facilmente favorecido com a adição de substituintes doadores de elétrons aos grupos fenil, para o melhor fluxo de elétrons. **Erro! Indicador não definido.**

<sup>14</sup> Wardle, B. Principles and Applications of Photochemistry; Wiley, Org.; Manchester, UK, 2009.

Para que tais estruturas possam ser aplicadas em novas tecnologias, é necessário a compreensão de suas propriedades fotofísicas. Por isso alguns parâmetros devem ser avaliados para sua elucidação, tais como rendimento quântico, deslocamento de Stokes e Lipert-Mataga.

Avaliando o diagrama de Jablonski é possível perceber que as energias de absorção são maiores que as de emissão, logo a fluorescência ocorre em menores energias e maiores comprimentos de onda. A perda de energia é atribuída a relaxação vibracional. Tal fenômeno foi observado por Sir. G. G. Stokes em 1852, Universidade de Cambridge.<sup>13</sup> Assim a diferença entre o valor máximo da banda de absorção ( $\nu_A$ ) e o valor máximo da banda de emissão ( $\nu_E$ ) correspondente é chamado deslocamento de Stokes ( $\Delta\nu$ ) (Equação 1), geralmente expressado em comprimento de onda. Este parâmetro fornece importantes informações sobre o estado excitado. Maiores deslocamentos de Stokes representam estados excitados mais estáveis, proporcionando maiores comprimentos de onda na fluorescência.<sup>14</sup>

$$\Delta\nu = \lambda_E - \lambda_A = \nu_A - \nu_E$$

#### Equação 1.

O rendimento quântico ( $\varphi$ ) (Equação 2) é definido como a taxa de moléculas que retornam para o estado fundamental com a emissão de fluorescência em relação ao número de moléculas totais excitadas. Possui valores menores que a unidade em decorrência do princípio de Stokes, onde substâncias com valores próximos a unidade dispõem de brilhantes emissões. **Erro! Indicador não definido.** Usualmente é determinado pela comparação com fluoróforo padrões, moléculas com rendimento quântico conhecido que satisfazem alguns critérios.<sup>15</sup>

$$\varphi_X = \varphi_R \left( \frac{\int_0^\infty F_X(\lambda) d\lambda_F}{\int_0^\infty F_R(\lambda) d\lambda_F} \right) \left( \frac{n_X^2}{n_R^2} \right)$$

#### Equação 2.

---

<sup>15</sup> Valeur, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Wiley-VCH, Org.; Weinheim, Alemanhas, 2002

Onde o índice  $X$  se refere a molécula de interesse e o índice  $R$  a molécula padrão.  $F$  representa o espectro de fluorescência, como uma função de probabilidade dos estados de transição e  $n$  é o índice de refração do meio.<sup>13, 15, 16</sup>

Interações entre o solvente e o fluoróforo interferem na diferença energética entre os estados excitados e fundamentais. O parâmetro que permite a compreensão desses fenômenos é chamado Equação de Lippert-Mataga em que grandezas como momento de dipolo e constante dielétrica do solvente podem ser avaliadas em relação ao fluoróforo por meio de uma curva, momento dipolo versus deslocamento de Stokes.<sup>13, 17, 18</sup>

Em busca de arquiteturas moleculares que favoreçam a fluorescência, para sua possível aplicação tecnológica, nosso grupo já vem sintetizando chalconas a partir de um cromóforo conhecido, *N,N*-dimetilaminofenil (DMA). Este é usado por sua simplicidade estrutural, ser disponível comercialmente, possibilidade de adição de outros grupos funcionais e mais importante, comportamento característico em solventes polares.

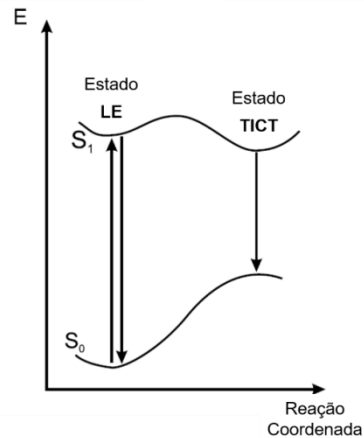
O comportamento do DMA em solventes polares se deve ao estado excitado. No estado fundamental a estrutura da molécula é planar, tendo assim máxima conjugação do grupo dimetilamino com o grupo fenil. Pelo princípio de Franck Condon, o estado localmente excitado (LE) (Figura 7) também é planar, mas sofre uma torção do grupo dimetilamino concomitante a uma relaxação do solvente que gera a perda da conjugação. Assim, há estabilização da transferência de carga intramolecular torcida (TICT) pelo solvente polar (Figura 8).<sup>15</sup> A adição de grupos retiradores a estrutura DMA, caso das chalconas, gera um alto momento de dipolo.

---

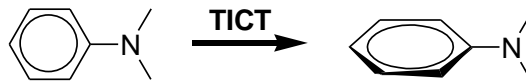
<sup>16</sup> Skoog, D. A. West, D. M. Holler, F. J. Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica; Thomson, Org.; tradução 8.; 2006.

<sup>17</sup> Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH, Org.; 3ª ed.; 2004.

<sup>18</sup> Reichardt, C. ;*Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.

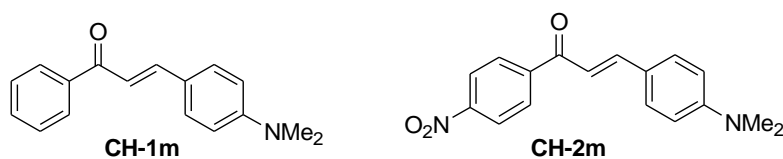


**Figura 7.** Diagrama de energia potencial do DMA.



**Figura 8.** Representação esquemática da transferência de carga intramolecular torcida (TICT).

Danko e colaboradores<sup>10</sup> apresentaram resultados interessantes a respeito desse cromóforo em duas chalconas (Figura 9). Comparando a influência dos substituintes do anel aromático e do meio na absorção e emissão dos compostos. No composto CH-1m a absorção e a fluorescência sofrem deslocamento batocrômico na presença de solventes polares, sendo mais pronunciado na emissão. Assim, em solventes polares o deslocamento de Stokes também aumenta. Quando incorporado a matriz polimérica de poli(cloreto de vinila) (PVC), há aumento do rendimento quântico. Para o composto CH-2m há também deslocamento batocrômico na absorção e na fluorescência, porém de menor intensidade. Em matriz polimérica a fluorescência sofre maior deslocamento batocrômico em geral quando comparados com solventes, aumentando assim o deslocamento de Stokes. O rendimento quântico em solução é ainda menor, mas na matriz polimérica se mantém. (Tabela 2) A maior intensidade de fluorescência do composto CH-2m é justificada pela melhor transferência de carga que a estrutura do polímero proporciona. Assim, foi observado que ambas as chalconas apresentam fluorescência em matriz polimérica de PVC, mas a presença de grupos retiradores de elétrons intensifica o efeito.



**Figura 9.** Chalconas estudadas por Danko e colaboradores.

**Tabela 2.** Dados experimentais de Danko e colaboradores.

Meio	$\lambda_A$ (nm)	$\lambda_F$ (nm)	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi$
<b>CH-1m</b>				
MeOH	417	542	5502	0,040
CHCl <sub>3</sub>	415	510	4489	0,165
St	403	477	3850	0,080
PMMA	407	483	3866	0,200
PVC	422	512	4177	0,407
<b>CH-2m</b>				
MeOH	444	526	3511	0,020
CHCl <sub>3</sub>	447	520	3141	0,008
St	441	551	4527	0,528
PMMA	443	554	4497	0,204
PVC	457	565	4183	0,347

### 1.3 Polímeros

A partir da Segunda Guerra Mundial houve um crescimento significativo nas indústrias de produção e manufatura de novos materiais, devido principalmente à escassez de recursos naturais fundamentais para a vida civil, causada pela guerra. Os materiais poliméricos foram os principais materiais desenvolvidos nesse período e se tornaram quase que insubstituíveis no cotidiano da sociedade moderna, presentes desde a indústria farmacêutica até a indústria têxtil.<sup>19</sup>

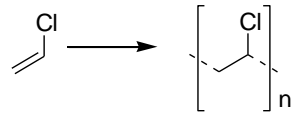
Polímeros são macromoléculas de massa molar média igual ou superior a 10000 g/mol formadas pela união de uma infinidade de subunidades repetitivas denominadas meros (Esquema 2).<sup>20</sup> Homopolímeros são aqueles obtidos a partir de um único monômero, enquanto copolímeros são obtidos a partir de dois ou mais tipos de monômero, visando a combinação das propriedades dos homopolímeros de origem. A reação pela qual um polímero é formado é chamada polimerização. Por ser formado de macromoléculas os polímeros apresentam propriedades distintas de seus monômeros de origem, especialmente no que tange os comportamentos térmicos, reológicos e mecânicos. O uso preferencial de um determinado monômero, condições de polimerização e conseqüentemente controle sobre a estrutura

<sup>19</sup> Allcock, H. R.; Lampe, F. W.; Mark, J. E. *Contemporary Polymer Chemistry*; Pearson, Org.; 3<sup>o</sup> ed; 2004.

<sup>20</sup> Canevarolo Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros*; Artliber, Org.; 2<sup>o</sup> edição.; São Paulo, 2006.



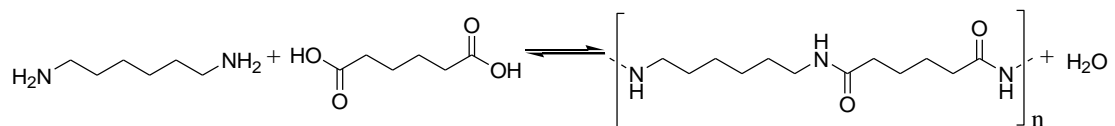
molecular e a massa molar, permite projetar materiais poliméricos para as mais variadas aplicações, desde simples utensílios domésticos a resinas dentárias e peças de satélites.<sup>21</sup>



**Esquema 2.** Reação de polimerização do cloreto de vinila em poli(cloreto de vinila), polímero muito utilizado na construção civil.

Os polímeros podem ser classificados de acordo com o mecanismo de polimerização, como polímeros de condensação e polímeros de adição. Polímeros de condensação são aqueles formados por monômeros polifuncionais que por meio de seguidas reações orgânicas de condensação dão origem à macromolécula com a formação de novos grupos funcionais e a liberação de moléculas menores (

**Esquema 3).** Os polímeros de adição são aqueles formados por reações em cadeia em que o monômero, após a ação de um iniciador, é convertido em espécies reativas particulares, radical-livre ou íon, que se adicionam sucessivamente até a formação da cadeia polimérica. Nesse caso não há a formação de novos grupos funcionais, e nem a liberação de moléculas menores. A grande maioria dos polímeros de adição são obtidos a partir de monômeros vinílicos (Esquema 2).<sup>21</sup>



**Esquema 3.** Náilon-66, polímero de condensação, material muito utilizado na indústria têxtil.

As reações de polimerização por adição podem ser realizadas tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo. As reações em meio homogêneo apresentam somente uma fase, onde monômero e iniciador estão dissolvidos em um solvente ou não. Devido ao rápido crescimento das cadeias poliméricas, viscosidade do meio aumenta significativamente o que dificulta o controle das trocas térmicas e da agitação da mistura reacional. Já as reações em meio heterogêneo apresentam duas ou mais fases. Os monômeros formam uma fase menor que é dispersa numa fase contínua e em maior quantidade, geralmente água. Para que a dispersão seja estabilizada, é necessária agitação do

<sup>21</sup> Odian, G. *Principles of Polymerization*; Wiley InterScience (Online service), Org.; fourth.; Nova York, USA, 2012.

meio em altas taxas de cisalhamento, além de aditivos que evitem o efeito de coalescência. O iniciador pode estar tanto na fase orgânica como na fase contínua, dependendo da técnica de polimerização e da solubilidade dos monômeros. Desta forma evita-se o aumento da viscosidade gerada pelo avanço da reação permitindo melhor controle das trocas térmicas e da agitação da mistura reacional.<sup>22, 23</sup>

Dentre as técnicas em meio homogêneo a polimerização em solução é uma das mais versáteis, uma vez que muitos monômeros vinílicos são assim polimerizados pela indústria em condições reacionais relativamente brandas. Estas condições reacionais são consequência da presença de solventes no meio reacional. Como polimerizações são processos muito exotérmicos, a presença de solventes permite melhor controle das trocas térmicas, pois diminui a concentração dos monômeros, diminui a viscosidade do meio além de possibilitar melhor agitação da mistura, de modo que a geração de calor é reduzida e a remoção é facilitada. Por outro lado o uso de solventes pode gerar algumas complicações durante a reação e na purificação do produto final. Caso a escolha do solvente não seja apropriada, podem haver reações secundárias de forma a prejudicar o crescimento das cadeias poliméricas. Na purificação se faz necessário a evaporação do solvente ou precipitação do polímero com adição de excesso de solvente no qual o produto não seja solúvel, assim são gerados grandes quantidades de resíduos.<sup>21, 22, 24, 25</sup>

Devido a reação ser iniciada por uma espécie reativa, um radical-livre por exemplo, o crescimento das cadeias é quase instantâneo. Logo os monômeros são rapidamente convertidos em macromoléculas com elevadas massas molares. Assim a técnica não permite rigoroso controle sobre a microestrutura o produto final formado, tão pouco sobre algumas de suas propriedades, pois pode haver a formação de cadeias bastante heterogêneas com diferentes tamanhos, massas molares, ramificadas ou não. E mesmo pequenas alterações nas condições reacionais contribuem para a formação de cadeias mais heterogêneas.<sup>22</sup>

A polimerização por suspensão, uma das técnicas em meio heterogêneo, também é amplamente utilizada pela indústria e suas condições reacionais são semelhantes a polimerização em solução. A escolha por esta técnica também tem como objetivo diminuir a viscosidade do meio, proporcionar melhor agitação e facilitar o fluxo de calor, mas por meio de uma fase contínua, que corresponde de 50 a 70% da massa total da mistura reacional. Na fase contínua monômeros e iniciador são pouco ou não são solúveis, e na maioria dos casos a fase contínua é a água, o que proporciona menor geração de resíduos e mais fácil descarte.<sup>22, 24, 25</sup>

Em decorrência da não solubilidade dos monômeros e do iniciador na fase contínua, há o maior controle da microestrutura do polímero formado e de suas propriedades além de

---

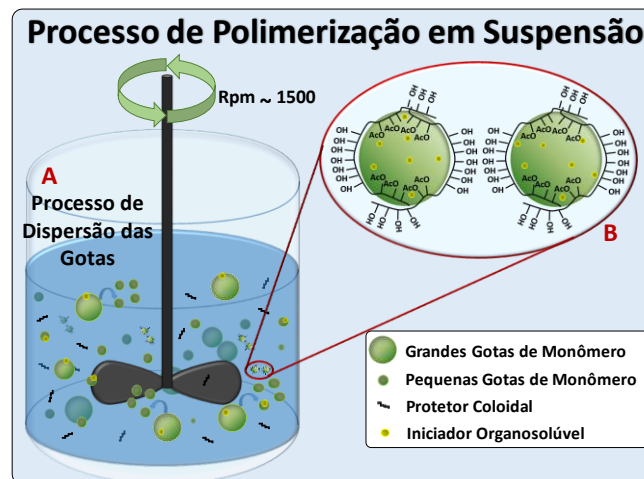
<sup>22</sup> Asua, J. M. *Polymer reaction engineering*; 2007.

<sup>23</sup> Jensen, A. T. Síntese de Látice Polimérica a Base de Oleato de Metila Modificado e Estireno via Polimerização em Meios Dispersos, UnB - Universidade de Brasília, 2013

<sup>24</sup> Meyer, T.; Keurentjes, J. T. F. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*; 2008.

<sup>25</sup> Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; Ltd, John W. and S., Org.; 1997.

acelerar a reação. Isso se deve a formação de uma suspensão instável que possibilita a formação de gotas da fase orgânica na fase contínua, gotas que funcionam como micro reatores. Mas para a estabilização da suspensão e a formação das gotas é necessário boa agitação e a adição de um agente de suspensão. O agente de suspensão é parte fundamental da técnica pois facilita a formação das gotas e as estabiliza, de forma que todas as gotas possuam uma distribuição de tamanho estreita e o fenômeno da coalescência seja evitado. Desta forma todas as gotas serão preenchidas com a mesma quantidade da fase orgânica e estarão submetidas às mesmas condições reacionais de forma a possibilitar a maior homogeneidade do polímero formado (Figura 10).<sup>22, 24, 26</sup>



**Figura 10.** Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão.<sup>27</sup>

Os agentes de suspensão geralmente são polímeros e copolímeros solúveis em água que possuem caráter hidrofílico e hidrofóbico simultaneamente. Estabilizantes inorgânicos também podem ser usados. Os estabilizantes diminuem a tensão superficial da água de modo a facilitar a dispersão das gotas, e forma, um filme protetor coloidal que adsorve na superfície das gotas e impede a coalescência quando elas se chocam, por meio da repulsão estérica dos grupos hidrofóbicos.<sup>22, 26</sup>

Por meio dos avanços das técnicas de polimerização, inúmeras macromoléculas puderam ser sintetizadas em busca de diferentes propriedades. As propriedades físicas e químicas dos polímeros dependem principalmente de sua microestrutura, que é determinada por sua composição química, distribuição de monômeros, distribuição de massa molar, configuração da cadeia e morfologia.<sup>21, 22, 24, 25, 28</sup>

<sup>26</sup> Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. ; *Polímeros* **2007**, *17*, 166.

<sup>27</sup> Neto, W. S.; Jensen, A. T.; Ferreira, G. R.; Fonseca Valadares, L.; Gambetta, R.; Gonçalves, S. B.; Machado, F. ; *Curr. Pharm. Des.* **2015**, *1*, 1.

<sup>28</sup> Chanda, M. *Introduction To Polymer Science and Chemistry, a Problem Solving Approach*; Group, T. and F., Org.; first.; 2006.

Uma das formas de se atribuir novas propriedades a um polímero é por meio da funcionalização das cadeias. Nos últimos anos as funcionalizações com grupos fotossensíveis foram exploradas por diversos grupos de pesquisa, devido às inúmeras possibilidades de aplicação tecnológica, como circuitos integrados, cristais líquidos, conversores de energia, dentre outros. Entre os grupos fotossensíveis estudados estão as chalconas,<sup>29, 30, 31, 32, 33</sup>

Barim e colaboradores<sup>34</sup> sintetizaram e caracterizaram polímeros a partir de AMA, funcionalizado com chalcona (MPMSK), e de estireno (St) com diferentes composições (Esquema 4). Os polímeros foram caracterizados por FTIR e RMN <sup>1</sup>H, a massa molar média ponderal (Mw) e a dispersão de massa molar (PDI) foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) (Tabela 3). Observou-se que massa molar aumenta à medida que a porcentagem da chalcona na estrutura aumenta. Pois a diferença entre as massas molares dos monômeros é grande (MPMSK = 322 g/mol e St = 104 g/mol).

---

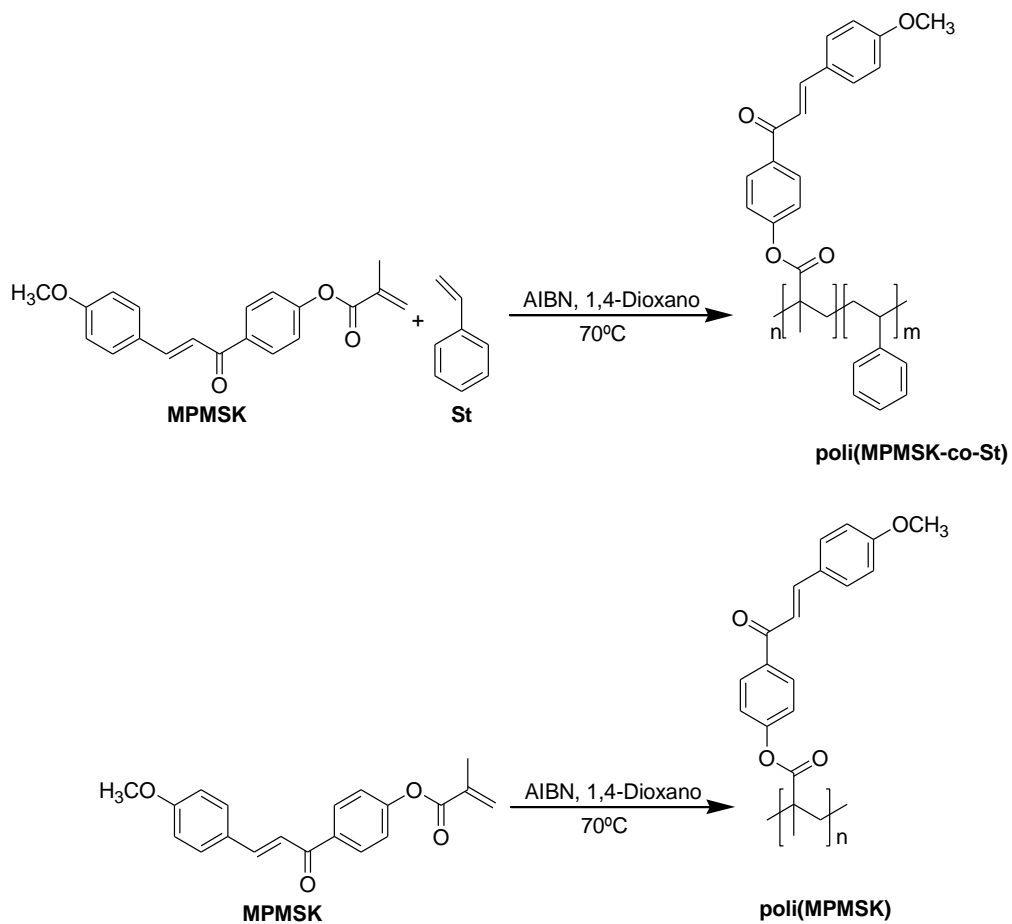
<sup>29</sup> Subramanian, K.; Krishnasamy, V.; Nanjundan, S.; Rami Reddy, a. V. ;*Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 2343.

<sup>30</sup> Balaji, R.; Nanjundan, S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1023.

<sup>31</sup> Mihara, T.; Tsutsumi, M.; Koide, N. **2002**, *382*, 53.

<sup>32</sup> Nanjundan, S.; Jayakumar, R.; Jone Selvamalar, C. S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2913.

<sup>33</sup> Selvam, P.; Babu, K. V.; Penlidis, A.; Nanjundan, S. ;*Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 831.



**Esquema 4.** Síntese do poli(MPMSK-co-St) e do poli(MPMSK).

A reatividades dos monômero por 3 diferentes métodos e o efeito das chalconas nas propriedades térmicas e ópticas também foram estudadas. O efeito da incorporação da chalcona nas propriedades térmicas mostrou que, a medida que sua proporção é aumentada na cadeia a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) aumenta e estabilidade térmica diminui. Devido a rigidez estrutural da chalcona e aos grupos metila que facilitam o enovelamento da cadeia. Dentre as propriedades ópticas, a banda de absorção em 390nm se deve a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da ligação  $>C=C<$  da chalcona.<sup>34</sup>

**Tabela 3.** Dados experimentais de Barim e colaboradores.<sup>34</sup>

Experimento	Composição dos monômeros		Conversão (%)	Massa Molecular		$T_g$ (°C)
	MPMSK	St		$M_n \times 10^4$	$M_w/M_n$	
1	0,00	1,00	-	3,2	1,64	107

<sup>34</sup> Barim, G.; Altun, O.; Yayla, M. G. ; *Polym.* **2015**, 39, 13.

2	0,10	0,90	16	3,5	1,70	117
3	0,20	0,80	20	-	-	-
4	0,50	0,50	26	3,6	1,74	133
5	0,70	0,30	31	-	-	136
6	0,90	0,10	42	3,9	1,91	139
7	1,00	0,00	-	4,2	2,03	142

#### 1.4 Filmes poliméricos *LbL*

Dispositivos moleculares já estão presentes em nosso cotidiano, em diversas áreas e futuramente estarão em algumas necessidades básicas. E com menores custos que os dispositivos de estado sólido atuais. O objetivo destes dispositivos é o emprego de moléculas e nanomateriais para uso em atividades essenciais, como emissão luz, condução elétrica, armazenamento de informações dentre outras. Atualmente, o potencial de diversas moléculas já foi confirmado, e inúmeras companhias de química fina estão investindo nessa tecnologia. Metodologias vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas para produção desses dispositivos de forma que seu arranjo molecular seja extremamente organizado em níveis nanométrico ou molecular. Filmes ultrafinos desempenham bem essa função.<sup>35, 36</sup>

Em 1935 K. Blodgett e Sir I. Langmuir desenvolveram uma metodologia, conhecida como técnica de Langmuir-Blodgett ou LB, para a deposição de camadas monomoleculares de estearato de bário em vidro e metal.<sup>37</sup> A técnica LB consiste na transferência sucessiva de camadas de ácidos graxos monomoleculares para um substrato sólido. O método LB provou ser muito eficiente na preparação de vesículas lipídicas e para mimetização de interações biológicas com fármacos e outros químicos. Mas a ampliação do método se mostrou economicamente inviável, devido à lentidão da transferência das camadas, de materiais possam ser transferidos e a necessidade de um ambiente com controle rigoroso da concentração de partículas no ar.<sup>35, 38</sup>

Devido a essas limitações novas técnicas de deposição de filmes ultrafinos foram desenvolvidas. Dentre elas, a técnica de automontagem camada por camada ou *layer-by-layer* (*LbL*) desenvolvida por Decher nos anos 1990 se tornou muito popular (Figura 11).<sup>39</sup> A utilização de polieletrólitos nas deposições favorece, a ancoragem sobre o substrato devido ao grande número de sítios disponibilizados por essas. A técnica *LbL* pode ser empregada para quase todas as classes de materiais, é de custo baixo, pode ser aplicada a vários tipos de

<sup>35</sup> Paterno, L. G.; Soler, M. a G. ;*Jom* **2013**, 65, 709.

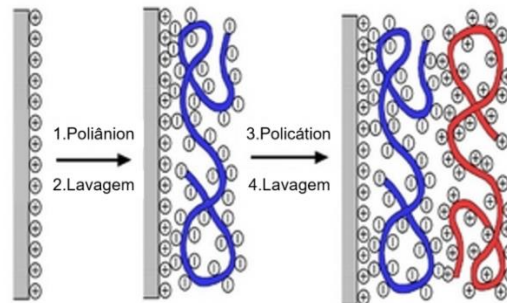
<sup>36</sup> Lutkenhaus, J. L.; Hammond, P. T. ;*Soft Matter* **2007**, 3, 804.

<sup>37</sup> Blodgett, K. B. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007.

<sup>38</sup> Paterno, L. G.; Dema-ufscar, D. D. E. D. M.; Sp, S. C. ;*Quim. Nova* **2001**, 24, 228.

<sup>39</sup> Decher, G. ;*Science*. **1997**, 277, 1232.

substratos e, mais importante, permite o controle da morfologia e das propriedades dos filmes em escala nano e mesométrica.<sup>40, 41</sup>



**Figura 11.** Representação esquemática da técnica de automontagem para deposições de polieletrólitos, via interação eletrostática.

A deposição pela técnica *LbL* tem como principal força motriz a interação eletrostática entre eletrólitos de cargas opostas. O processo consiste na imersão de um substrato escolhido em soluções (ou suspensões) catiônicas e aniônicas de forma cíclica, em que para cada camada depositada as cargas se sobrecompensam para a deposição da camada seguinte. Há, de fato, a reversão completa da carga do substrato a cada deposição. Outros tipos de interações moleculares, tais como ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, também podem ser usados nas deposições.<sup>39, 40, 41, 42</sup>

A repetição das etapas descritas permite que filmes com espessura controlável sejam depositados. O crescimento dos filmes de muitos materiais pode ser monitorado por espectroscopia de absorção UV-Vis, onde se pode observar que a massa de material adsorvido aumenta linearmente com o número de imersões.<sup>35, 38</sup>

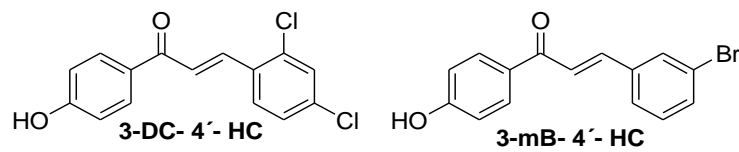
Na década de 60, moléculas orgânicas receberam grande atenção, devido a seu potencial para dispositivos eletrônicos e óticos. Tal potencial foi reconhecido em função da variedade de propriedades que esses compostos apresentam e baixos custos de produção. Logo, as chalconas se adequam perfeitamente a essas aplicações.<sup>38, 40, 41</sup>

Bhalerao e colaboradores<sup>43</sup> mostraram a aplicação de filmes de *LbL* como carreadores de chalconas anti leishmania (Figura 12), através do encapsulamento entre as camadas das deposições com polímeros biocompatíveis, polication (PDAC) e poliânion (PSS) (Figura 13). As chalconas foram sintetizadas via condensação de Claisen-Schmidt, e as deposições dos materiais se deu por interações eletrostáticas entre os polieletrólitos e o crescimento do filme foi monitorado por espectroscopia UV-vis.

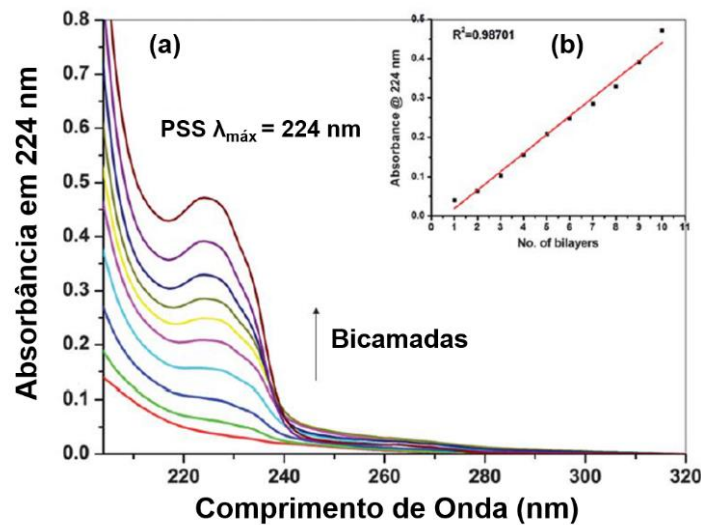
<sup>40</sup> Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Rydzek, G.; Ji, Q.; Yonamine, Y.; Wu, K. C.-W.; Hill, J. P. ;*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 36.

<sup>41</sup> Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319.

<sup>42</sup> Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. ;*Thin Solid Films* **1992**, *210*, 831.



**Figura 12.** Chalconas com atividade anti leishmania, encapsuladas por Bhalerao e colaboradores.



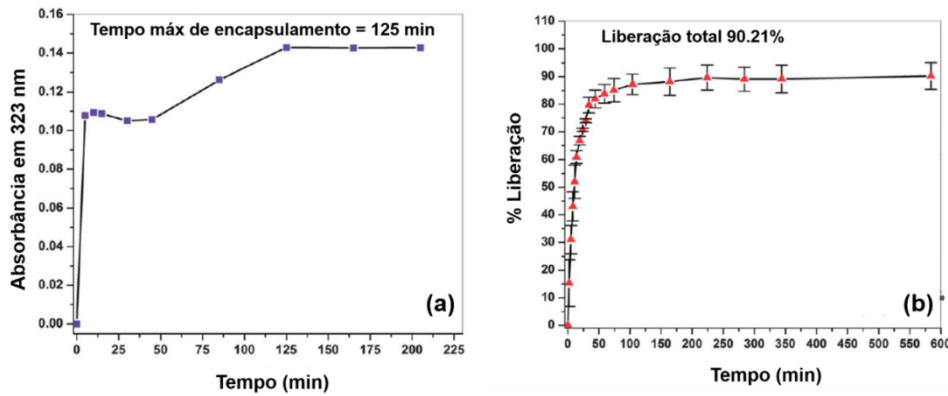
**Figura 13.** Espectros de UV-vis dos filmes estudados por Bhalerao e colaboradores (a); variação da absorbância do filme em relação ao número de bicamadas (b).

O encapsulamento da chalconas se deu pela imersão dos filmes por variados intervalos de tempo em solução 50% etanol/ água deionizada. A difusão da chalcona, 3-mB-4'-HC, em solução para o filme é crescente até os 125 min, quando há a saturação do filme e a condição de equilíbrio é atingida, processo também monitorado por espectroscopia UV-vis. O processo de ancoragem das chalconas no filme é regido por difusão, devido à ausência de grupos polares em sua estrutura para interação com os polieletrólitos do filme. Assim as interações entre as espécies são de natureza hidrofóbicas, que são interações fracas.

Os períodos de liberação dos fármacos também foram avaliados, e a liberação foi medida em porcentagem (%) calculada indiretamente pelos valores de absorção. Solução tampão de fosfato foi utilizada como meio para a liberação das chalconas. Verificou-se que aproximadamente 90% da chalcona adsorvida no filme foi liberada no meio, 80 % na primeira hora seguida de decaimento gradual. Os períodos de difusão se mostraram dependentes da



concentração de chalcona encapsulada no processo de carregamento, devido às fracas interações com os filmes.<sup>43</sup>



**Figura 14.** Perfil de encapsulamento (a) e perfil de liberação (b), da chalcona 3-mB-4'-HC.

## 2 Objetivos Gerais e Específicos

### 2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotofísicas de copolímeros a partir da chalcona 3-(4-dimetilamino-fenil)-1-(3-hidroxi-fenil)-propenona (DFHFP), para aplicação em filmes ultrafinos.

<sup>43</sup> Bhalerao, U. M.; Acharya, J.; Halve, A. K.; Kaushik, M. P. ; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 4970.

## 2.2 Objetivos Específicos

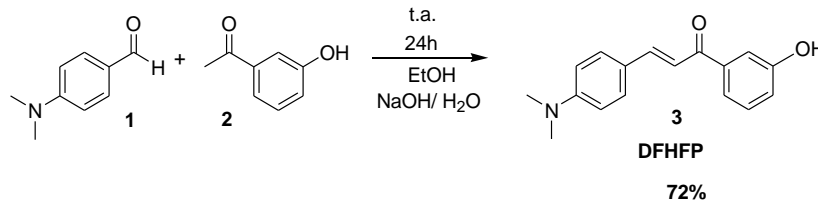
- Síntese da chalcona a partir *p-N,N*-dimetilaminobenzaldeído.
- Síntese e caracterização estrutural de copolímeros derivados da chalcona DFHFP.
- Deposição pela técnica *LbL* de filmes dos obtidos.
- Estudo das propriedades fotofísicas dos copolímeros em solução e em filmes.
- Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes *LbL*.

## 3 Resultados e Discussões

### 3.1 Síntese de Chalconas

A chalcona **3**, 3-(4-Dimetilamino-fenil)-1-(3-hidroxi-fenil)-propenona (DFHFP), foi sintetizada via reação de condensação aldólica de tipo Claisen Schmidt a partir do aldeído **1** e

da cetona **2** (Esquema 5).<sup>44</sup> A purificação foi feita por meio de recristalização com etanol e se obteve cristais de cor laranja com 72% de rendimento. A caracterização feita por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C). A formação do produto é observada no espectro de RMN de <sup>1</sup>H pelos sinais dos hidrogênios **H<sub>a</sub>** e **H<sub>b</sub>**, correspondentes aos hidrogênios trans da olefina α carbonílica que possuem valor de  $J = 15,4$  Hz. (Figura 15).



Esquema 5. Síntese da Chalcona **3** – DFHFP.

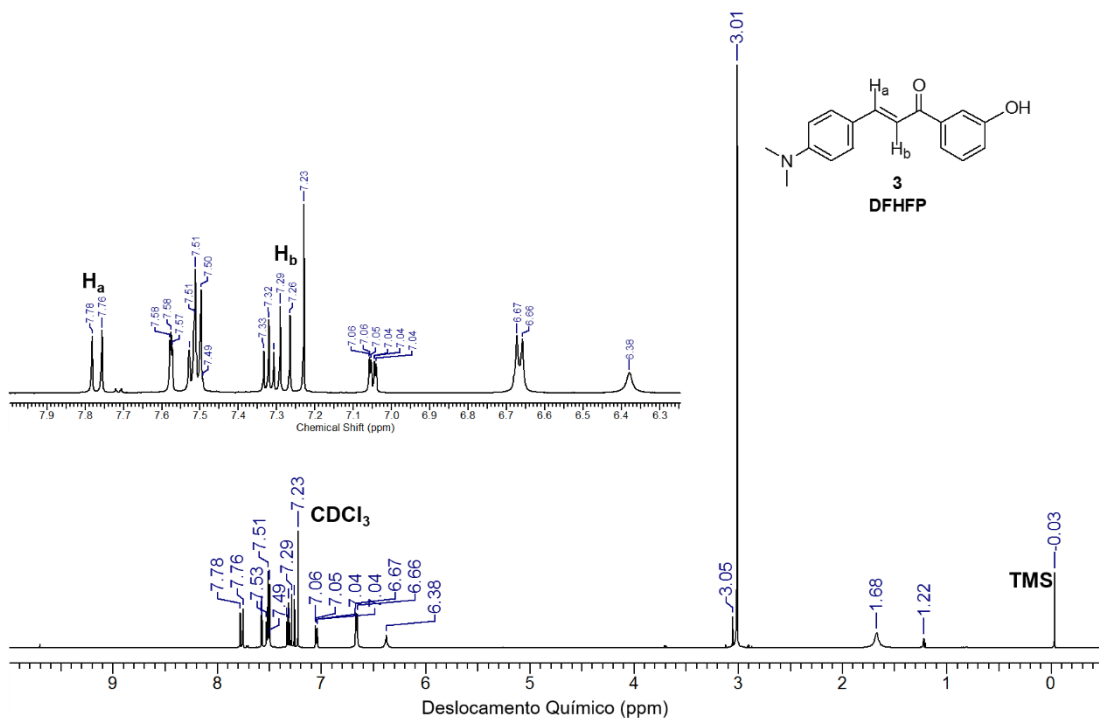


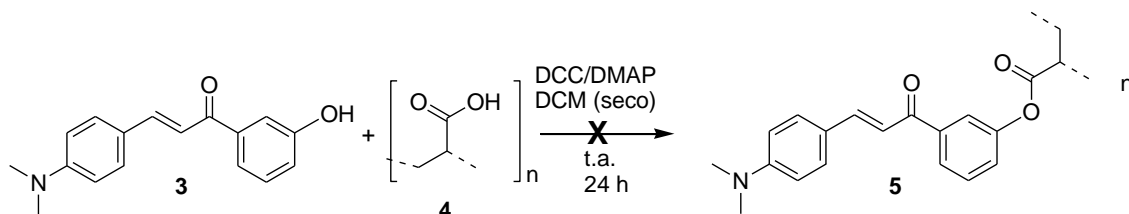
Figura 15. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) da chalcona **3** (DFHFP).

### 3.2 Síntese dos monômeros de chalcona

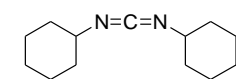
Com a chalcona sintetizada foram testadas várias metodologias de inserção em cadeias poliméricas acrílicas. Dentre elas somente duas tiveram resultados satisfatórios, mas uma das metodologias necessitava de purificação mais trabalhosa.

<sup>44</sup> Silva, Wender A. da Estudos da Redução Assimétrica de Iminas e Chalconas. Síntese de Compostos com Potencial Ação Farmacológica/ Tecnológica, UnB - Universidade de Brasília, 2009.

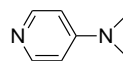
A primeira metodologia testada foi a incorporação direta das chalconas na cadeia do poli(ácido acrílico) via esterificação de Steglich,<sup>45</sup> que se dá pela reação do ácido carboxílico e do correspondente fenol, (Esquema 6), a partir de agentes de acoplamento como a diciclohexildiimida (DCC) e 4-*N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) (Figura 16). Não se observou a formação do éster desejado, após acompanhamento da reação por cromatografia de camada delgada (CCD).



**Esquema 6.** Incorporação das chalconas a cadeia polimérica por esterificação de Steglich.



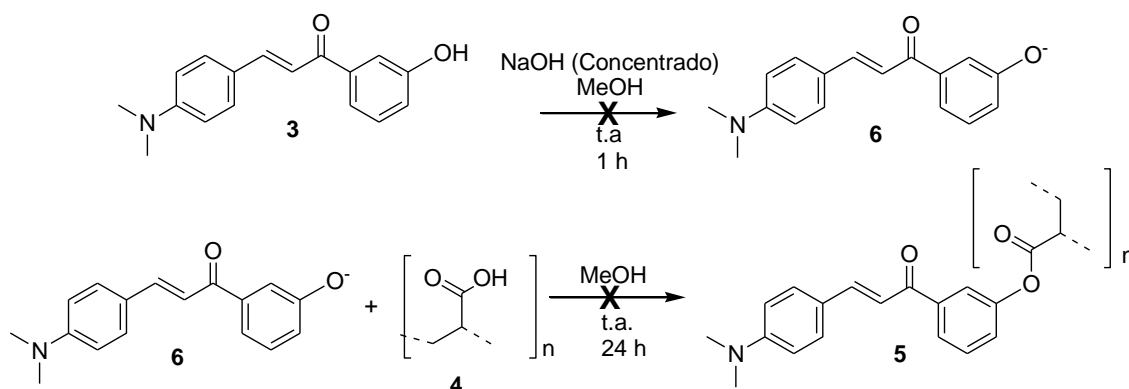
Diciclohexildiimida (DCC)



4-*N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP)

**Figura 16.** Estrutura dos agentes de acoplamento utilizados por Steglich.

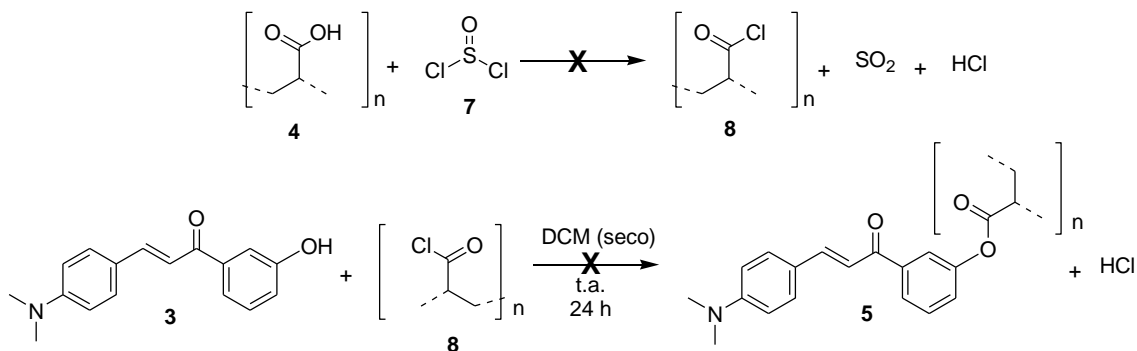
Assim, tentou-se a incorporação na cadeia polimérica por meio da esterificação em meio alcalino. A chalcona 3 foi solubilizada em solução alcoólica (metanol) concentrada de NaOH, 2 mol/L, e foi adicionada a solução alcoólica (metanol) de PAA, também não se obteve o éster desejado por meio do acompanhamento por CCD (Esquema 7).



**Esquema 7.** Incorporação da chalcona 3 na cadeia polimérica através de esterificação do PAA em meio básico.

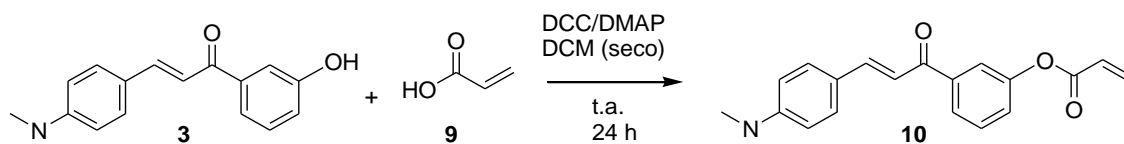
<sup>45</sup> Andrade, C. K.; Rocha, R. O.; Vercillo, O. E.; Silva, W. A.; Matos, R. A.; *Synlett* **2003**, 2351.

Outra tentativa se deu entre a reação de cloretos de ácido a partir das cadeias poliméricas do PAA com cloreto de tionila. O cloreto de tionila foi adicionado lentamente ao PAA em banho de gelo sob agitação por 3 horas. A chalcona foi solubilizada em diclorometano seco e adicionada lentamente a mistura de cloreto de tionila e PAA, mais uma vez não houve a formação do produto esperado, o acompanhamento da reação ocorreu por CCD (Esquema 8).

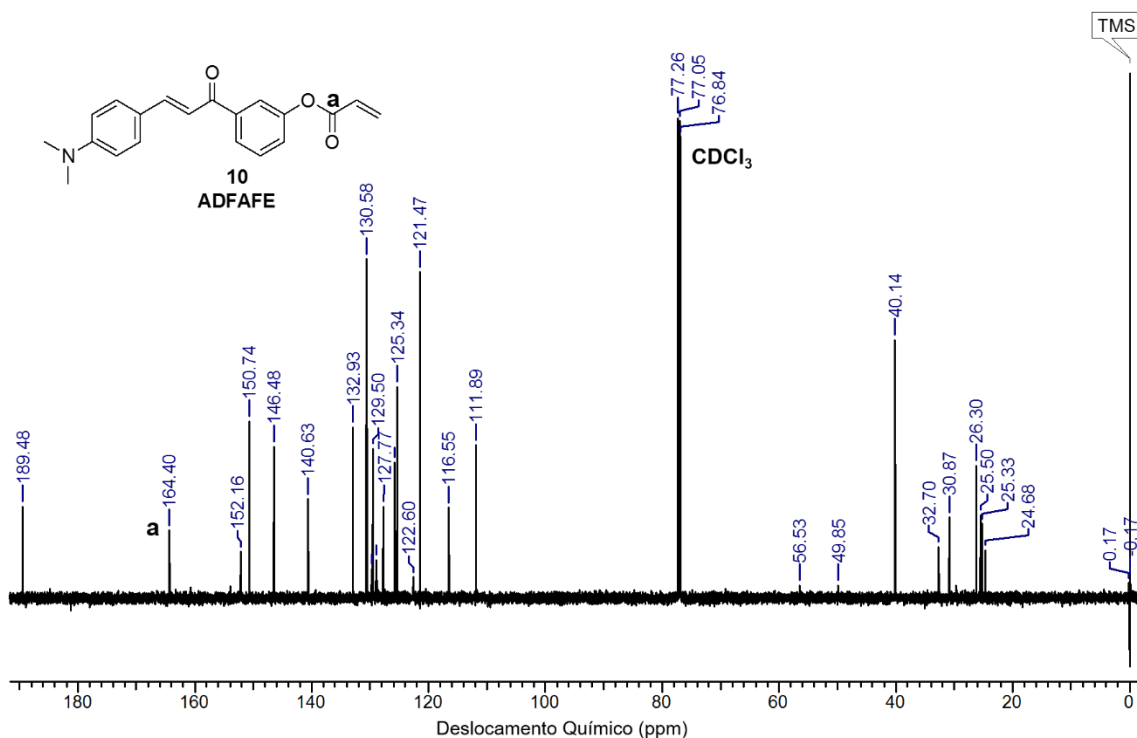


**Esquema 8.** Incorporação da chalcona na cadeia polimérica por meio de cloretos de ácido a partir do PAA.

A partir desses resultados a estratégia sintética foi reformulada. Não mais tentando a esterificação a partir da cadeia polimérica, mas sim a partir da funcionalização de acrilatos, utilizados como monômeros nas posteriores reações de polimerização. Novamente foi utilizada a esterificação de Steglich como metodologia para funcionalização dos acrilatos, na qual se obteve o éster desejado em rendimento moderado de 50%, caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , onde se observa o sinal **a**, característico do grupo éster (Figura 17). A purificação é ineficiente por meio de coluna cromatográfica (Esquema 9)<sup>45</sup>. Devido a formação de ureia como subproduto que não é removida completamente após a purificação, pois sua alta solubilidade não permite a imobilização na fase estacionária da coluna. Assim, é possível se observar traços nos espectros de RMN (Figura 17).

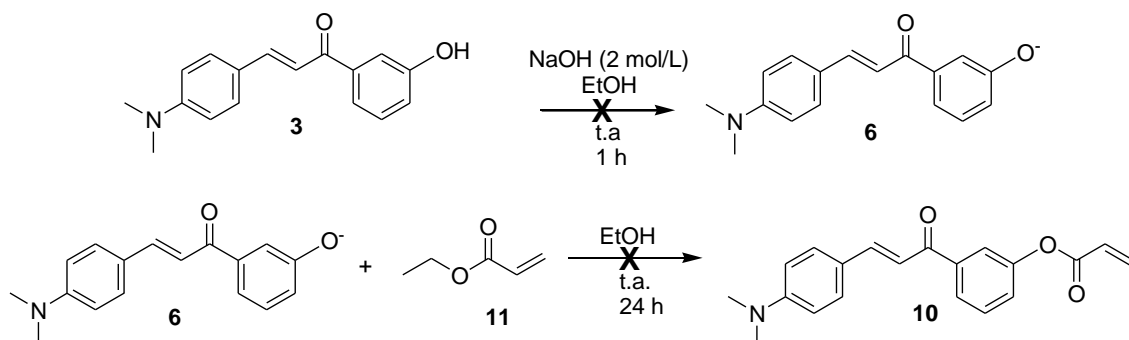


**Esquema 9.** Funcionalização do AA com chalcona por esterificação de Steglich.



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero de chalcona **10** (ADFAFE), sintetizado por esterificação de Steglich.

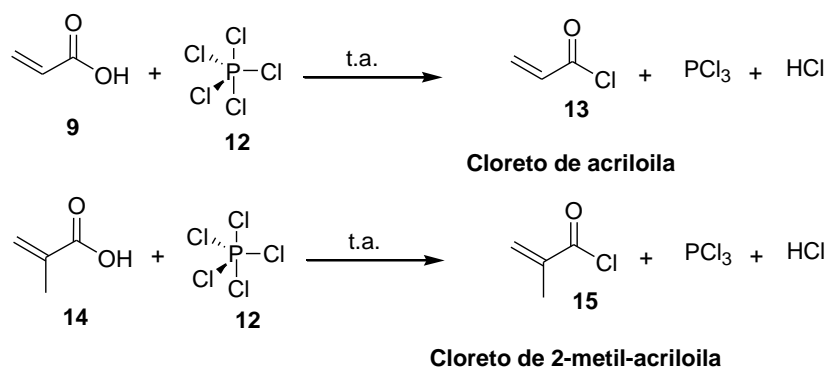
Partiu-se então para funcionalização dos acrilatos com as chalconas por meio de reações de transesterificação do acrilato de etila com as chalconas em meio alcalino. A chalcona foi solubilizada em solução alcoólica concentrada de NaOH, 2 mol/L, e deixada sob agitação por 1 hora, e então foi adicionado o acrilato de etila, após previa destilação com hidroquinona para evitar a polimerização, e não houve a formação do éster desejado (Esquema 10), verificado depois do acompanhamento da reação por CCD.



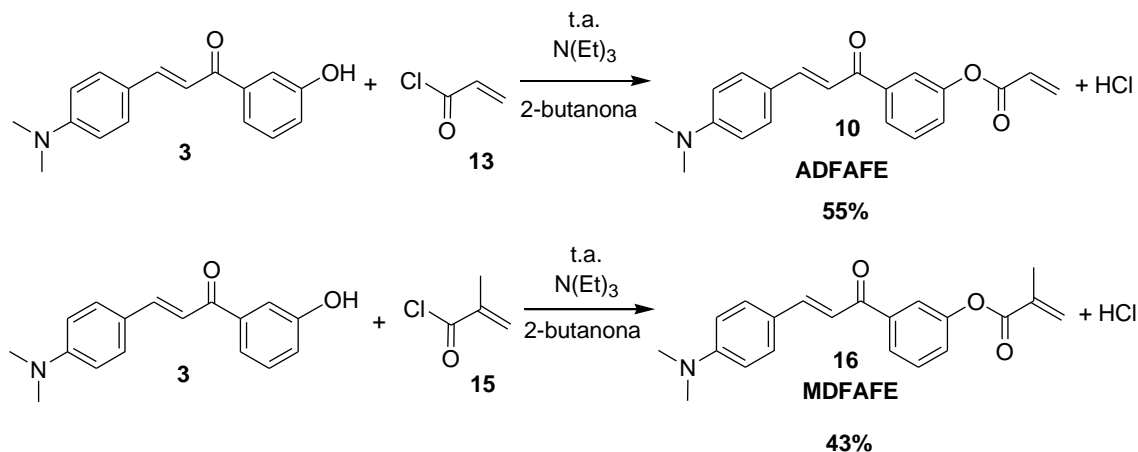
**Esquema 10.** Funcionalização do AA com chalcona por esterificação em meio básico.

Por fim o éster de interesse foi obtido, via cloretos de ácido derivados do ácido acrílico (AA) e do ácido 2-metil acrílico (AMA). Os cloretos de ácido foram preparados pela adição gradual dos acrilatos ao  $\text{PCl}_5$ . Após a preparação o cloreto de ácido, o mesmo foi destilado a  $140^\circ\text{C}$ , solubilizado e adicionado lentamente à solução de chalcona e trietilamina

(Esquema 11 e Esquema 12). A mistura foi evaporada com hidroquinona e extraído com diclorometano (DCM) e solução de bicarbonato de sódio 10 %, fornecendo estruturas inéditas. As reações tiveram como solvente diclorometano seco e 2-butanona anidro. Os maiores rendimentos foram obtidos em diclorometano. Mas uma particularidade importante, quando se estudou a reação com o solvente 2-butanona, é a precipitação do sal de amônio quaternário da trietilamina, sendo este facilmente removido por filtração. Com isso o método de purificação tornou-se mais fácil.<sup>34, 46, 47, 48</sup> Os ésteres foram obtidos com rendimentos de 50% e utilizados sem previa purificação, quando necessário foi utilizado o método de recristalização em metanol.



**Esquema 11.** Preparação dos cloretos de ácido 12 e 14.



**Esquema 12.** Síntese dos ésteres monoméricos de chalcona 10 e 15.

As estruturas foram caracterizadas por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectroscopia de massas. A formação dos ésteres é confirmada pelos sinais **a**, 164, 4 ppm, (Figura 18) e **b**, 165,7, (Figura 19) dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , correspondentes a carbonilas

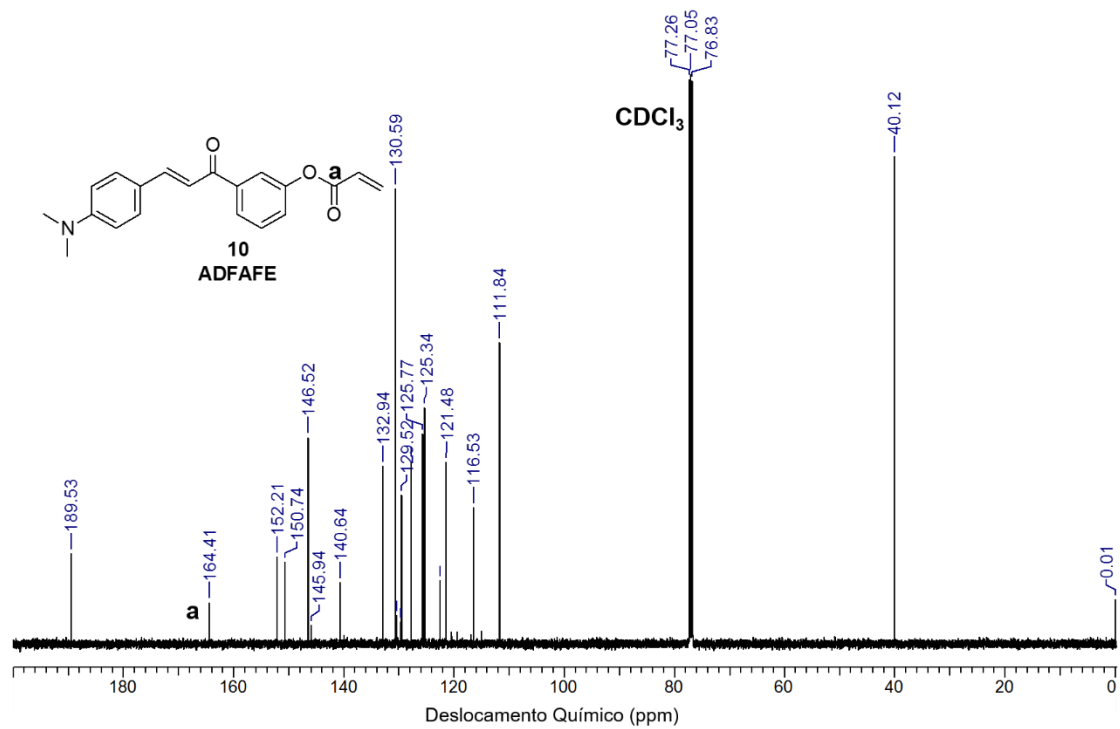
<sup>46</sup> Rodrigues, T. S.; Silva, V. H. C.; Lalli, P. M.; Oliveira, H. C. B. De; Silva, W. A.; Coelho, F.; Eberlin, M. N.; Neto, B. A. D. ; *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 5239.

<sup>47</sup> Stempel, Guido H.; Croos, Robert P.; Mariella, R. P. ; *Notes* **1950**, 72, 2299.

<sup>48</sup> Luo, J.; Wang, Y.; Ren, R.; Sun, W.; Shen, Z. ; *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 40681

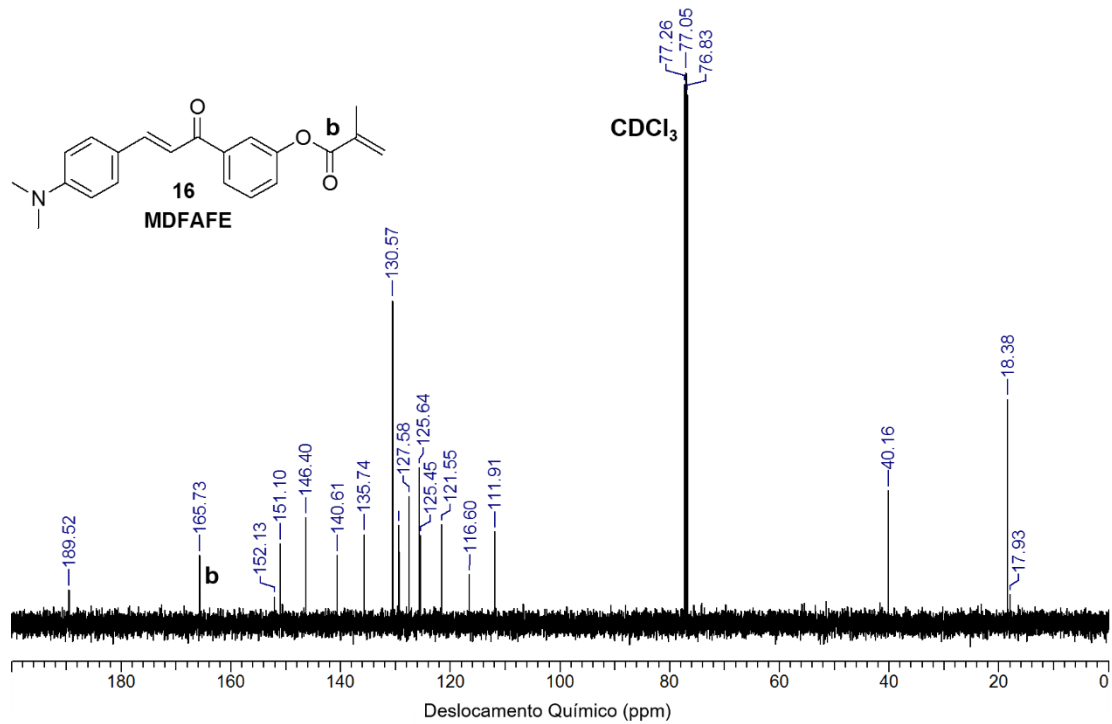
de grupos éster. Nos espectros de massas se observa os íons moleculares (Figura 20 e Figura 21) e de suas fragmentações (

Tabela 4 e Tabela 5).

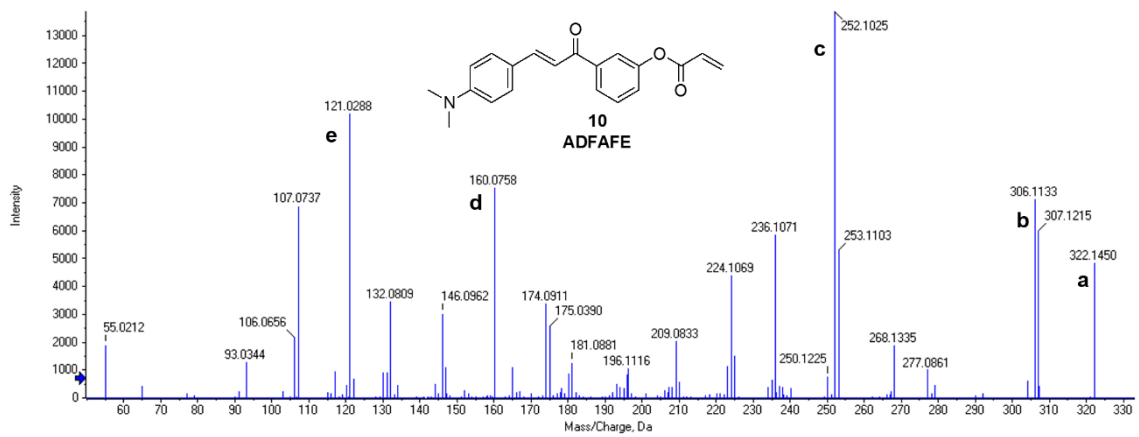


**Figura 18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero de chalcona **10** (ADFAFE).





**Figura 19.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do monômero de chalcona **16** (MDFAFE).



**Figura 20.** Espectro ESI-MS/MS do íon [M+H]<sup>+</sup> de *m/z* 322, composto **10**.

**Tabela 4.** Fragmentações do íon  $[M+H]^+$  de  $m/z$  322, composto **10**.

Fragmentos	Estruturas
a	
b	
c	
d	
e	

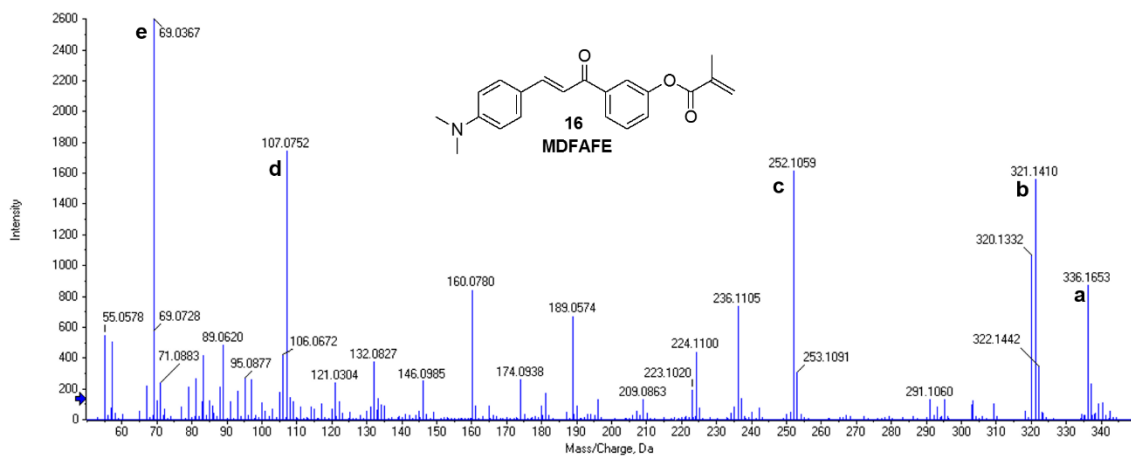
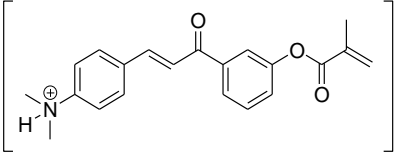
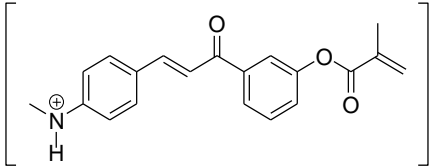
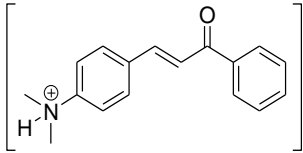
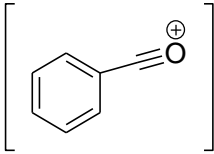
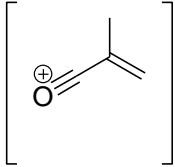
**Figura 21.** Espectro ESI-MS/MS do íon  $[M+H]^+$  de  $m/z$  336, composto **16**.

Tabela 5. Fragmentações do íon  $[M+H]^+$  de  $m/z$  336, composto 16.

Fragmentos	Estruturas
a	
b	
c	
d	
e	

### 3.3 Reações de Polimerização

As reações de polimerização de adição tiveram como agentes iniciadores peróxido de benzoíla (*BPO*) e azobisisobutironitrila (*AIBN*) (Figura 22). Foram realizadas reações de copolimerização em meios homogêneo (solução) e heterogêneo (polimerização em suspensão), utilizando o AA e o AMA como co monômeros.

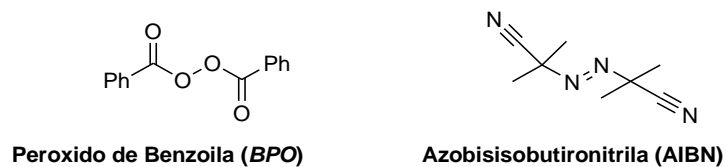
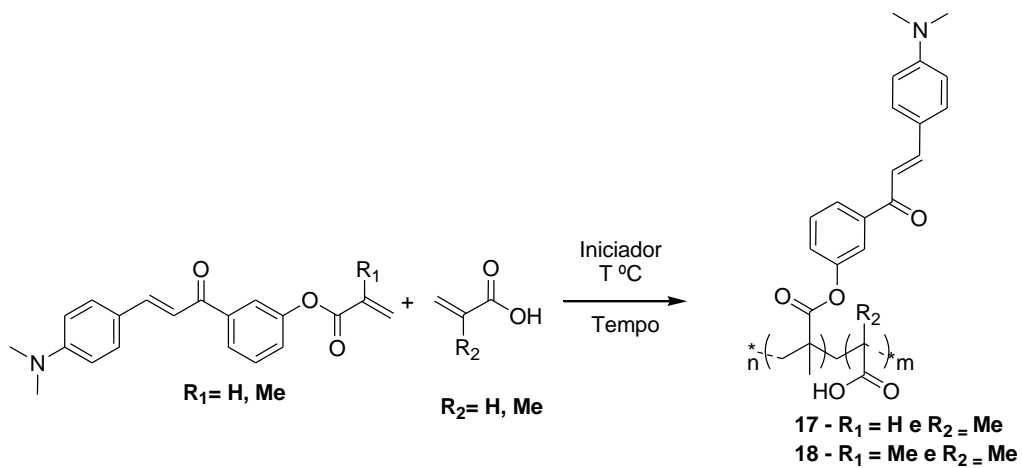


Figura 22. Iniciadores radiculares.

As reações de polimerização em meio homogêneo foram realizadas com os acrilatos 9 e 14 e o acrilatos funcionalizados 10 e 16 como co monômeros (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Foram utilizadas diversas proporções de acrilatos e seus derivados

funcionalizados com chalcona, com diferentes iniciadores em diferentes proporções e variados períodos e temperaturas de reação (Tabela 6). As proporções de acrilato e chalcona foram definidas tendo em vista a formação de polímeros solúveis em água, para maior conveniência nas deposições dos filmes. Assim, uma maior proporção da matriz oriunda dos acrilatos na estrutura foi necessária, pois a chalcona é pouco solúvel em água. Observou-se a formação de oligômeros na condição reacionais da entrada 7 com massa molecular média de 5744 g/mol, obtida por cromatografia de permeação em gel (GPC) com baixa conversão, cerca de 7%.



**Esquema 13.** Reações de polimerização.

**Tabela 6.** Condições reacionais das polimerizações em meio homogêneo.

Entrada	Acrilato (mmol)	Acrilato funcionalizado (mmol)	Iniciador (% massa)	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)
1	9 (0,62)	10 (0,31)	BPO (2)	70	24
2	9 (0,8)	10 (0,2)	BPO (10)	70	24
3	9 (1,76)	10 (0,44)	BPO (10)	70	48
4	9 (2,0)	10 (0,5)	AIBN (5)	60	24
5	9 (4,0)	10 (0,5)	AIBN (5)	60	48
6	13 (2,0)	10 (0,5)	AIBN (5)	60	48
7*	14 (2,0)	10 (0,5)	BPO (10)	90	24
8	14 (6,0)	10 (0,6)	BPO (10)	90	48
9	9 (6,0)	10 (0,6)	BPO (10)	90	72
10	—	10 (1)	BPO (1)	90	96
11	14 (12)	10 (1,2)	AIBN (5)	70	3
12	14 (12)	10 (1,5)	BPO (5)	70	24
<b>13*</b>	<b>14 (30)</b>	<b>16 (1,5)</b>	<b>BPO (10)</b>	<b>70</b>	<b>3</b>

\*Condições nas quais se observou a formação de macromoléculas.

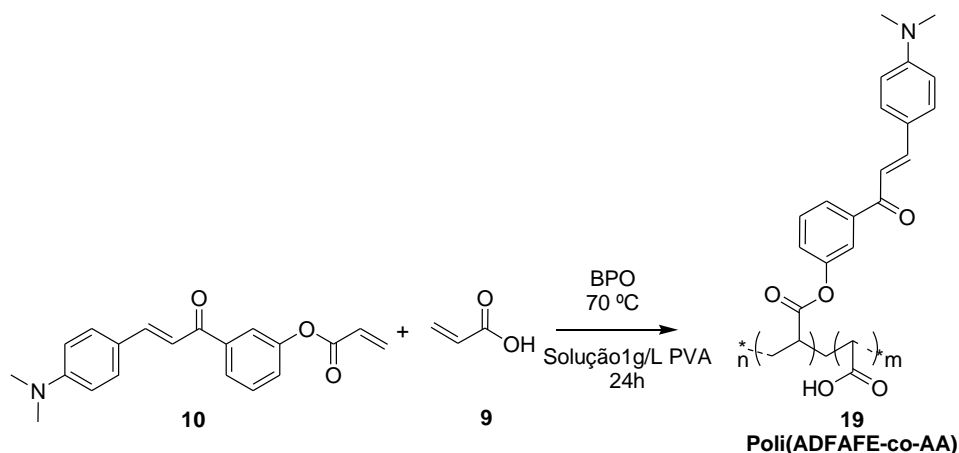
Atribui-se as baixas massas molares ou a não formação de estruturas poliméricas ao elevado efeito de transferência de cadeia gerado pelo AA. Efeito que interrompe a incorporação de novas unidades de monômero as cadeias por meio da transferência de algum átomo ou espécie presente na mistura reacional para uma cadeia em crescimento, o que leva a reação ao processo de terminação de forma prematura, e dá início ao crescimento de uma nova cadeia,<sup>49</sup> assim não há a formação de massas molares elevadas. O AA apresenta esse efeito

<sup>49</sup> Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*; Elsevier, Org.; second.;

pronunciado devido à baixa estabilidade de seu radical, um radical primário. O que aumenta a sua reatividade e o faz atacar qualquer espécie presente no meio reacional para atingir a estabilidade. Esse efeito não é tão pronunciado no AMA, que apresenta um grupo metila na ligação dupla, que melhor estabiliza o radical formado. Dessa forma a reação com AMA apresentou maior conversão e maior massa molar, cerca de 90% e 17916 g/mol, com menores tempos de reação, resultados obtidos nas condições reacionais da entrada **13** (Tabela 6).

As polimerizações em meio homogêneo do acrilato **14** com o éster **16**, **13** (Tabela 6) foram realizadas em refluxo e teve 2-butanona anidra como solvente. Durante o andamento da reação é possível observar o aumento gradativo da viscosidade da mistura reacional de modo que o agitador magnético é impedido de agitar ao final da reação. Após o *work up* (tratamento) da reação, precipitação com excesso de éter etílico, obteve-se um pó de cor laranja intenso.

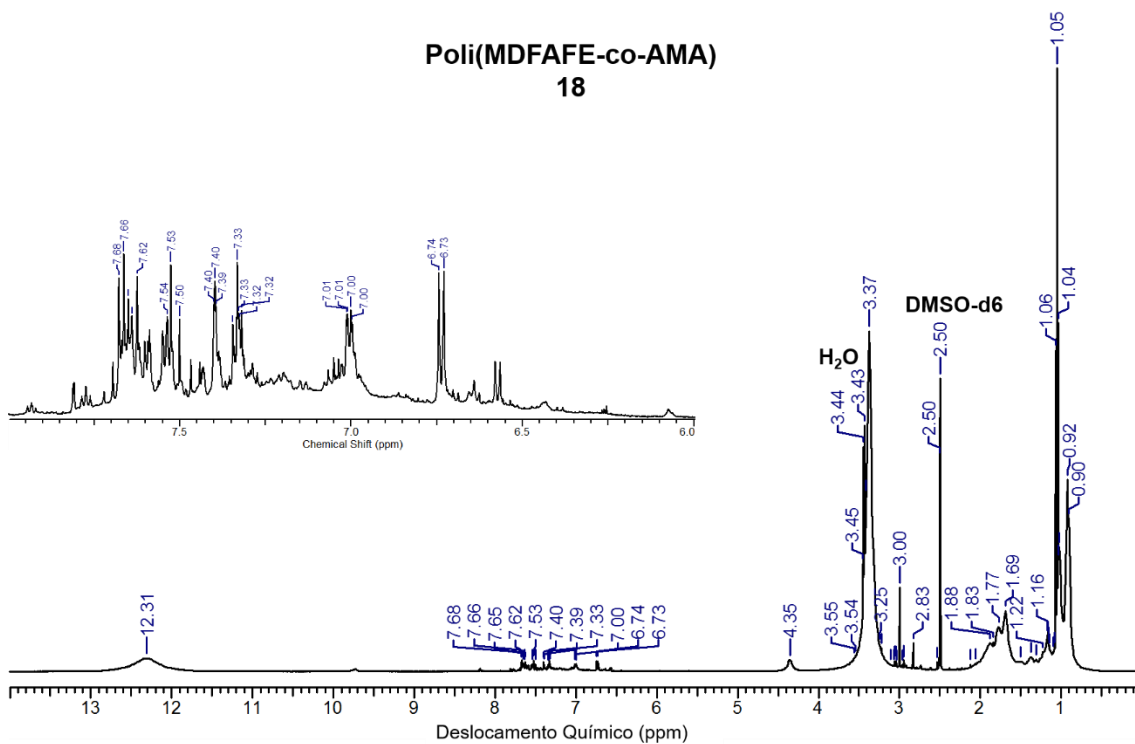
Para minimizar os efeitos da transferência de cadeia do AA foram realizadas reações em meio heterogêneo, que apesar de ser uma metodologia mais complexa e com maiores dificuldades de purificação, apresenta maior controle do meio reacional. Desta forma o polímero formado apresentou massa molar de 136772 g/mol. A reação em meio heterogêneo foi realizada pela técnica de polimerização em suspensão, tendo como fase contínua solução de poli (álcool vinílico) (PVA) em água deionizada 1 g/L e fase orgânica o éster **10** e o acrilato **9** nas proporções molares de 1:40. O iniciador utilizado foi o BPO, 20% da massa total dos monômeros. A reação teve duração de 24h e o produto foi colocado na estufa por 24h para a remoção de água e o sólido formado foi triturado com nitrogênio líquido e lavado com excesso de éter etílico, para obtenção de um sólido grudento de cor vermelho escuro (Esquema 14).



Apesar do AA ser completamente solúvel em água, fase contínua, o que pode prejudicar a reação de polimerização. Pois ele migraria das gotas de monômero, fase orgânica,

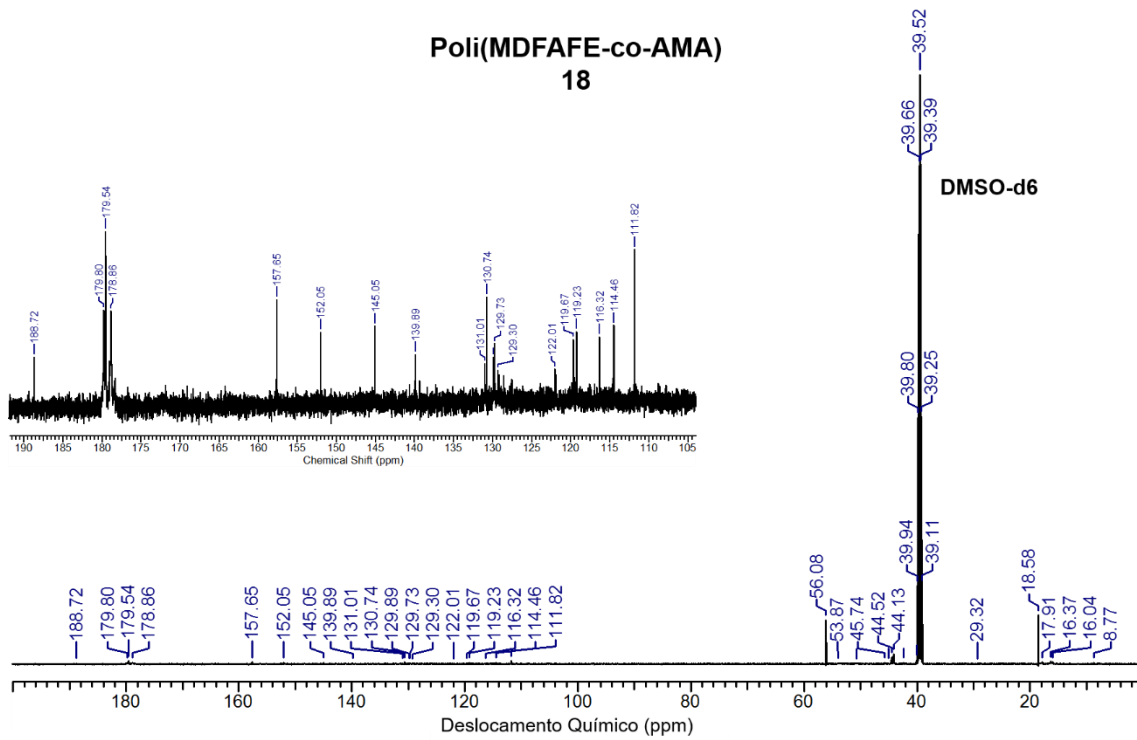
para a fase aquosa. Assim a concentração de AA na fase continua seria maior que na fase orgânica. Silva e colaboradores<sup>50</sup> estudaram esse fenômeno, por meio do coeficiente de partição do AA entre as fases aquosa e orgânica. E concluíram que, à medida que a reação avança e o AA no interior das gotas de monômero é incorporado ao copolímero. O AA que estava na fase aquosa é capturado pela fase orgânica logo, há a diminuição gradativa do coeficiente de partição até o momento em que se torna praticamente zero, quando a concentração de AA na fase orgânica atinge o limite mínimo.

Com os copolímeros sintetizados, partiu-se para suas caracterizações. As análises de espectroscopia de RMN não são conclusivas para a caracterização dos compostos. Pois apresentam picos sobrepostos e de baixa intensidade, fato atribuído a composição aleatória das cadeias poliméricas. Assim se faz necessária a utilização de outras técnicas para melhores caracterizações.

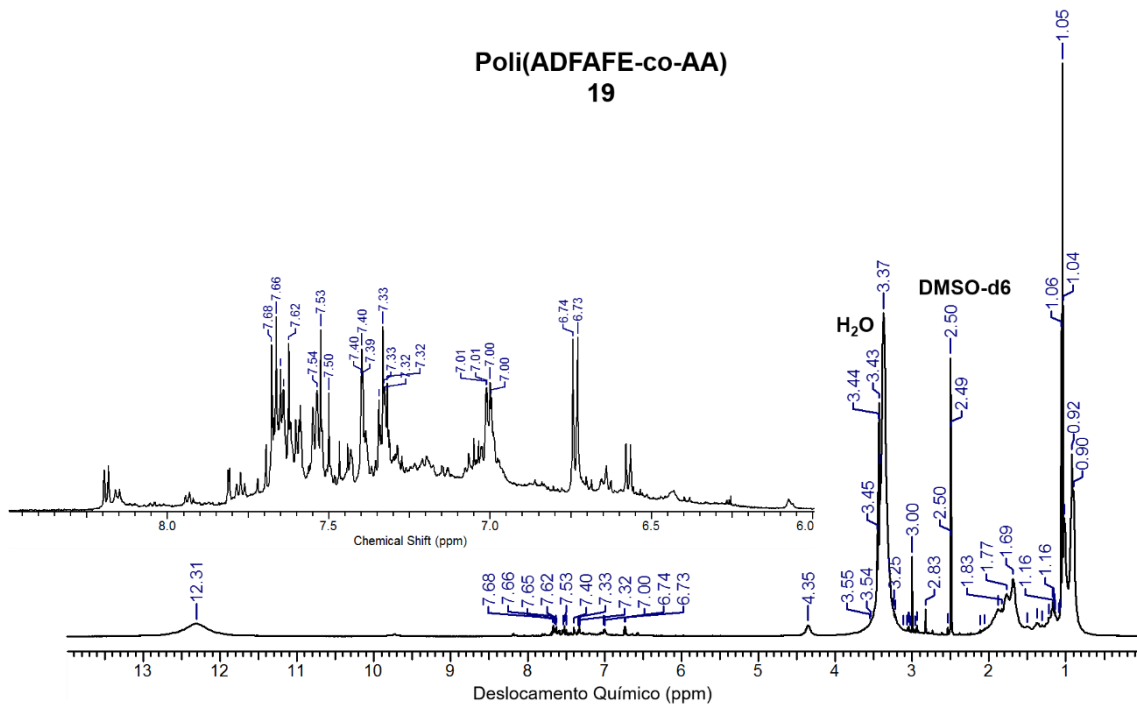


**Figura 23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ (600 MHz, DMSO- $d_6$ ) do copolímero **18**.

<sup>50</sup> Silva, F. M.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 1077.

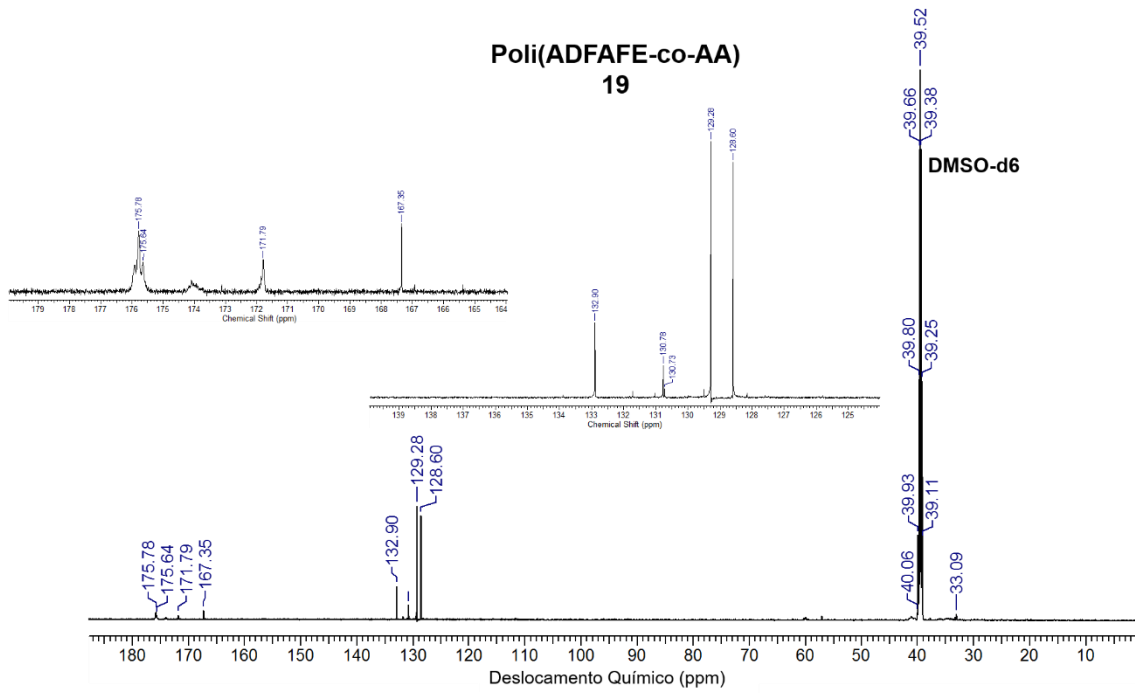


**Figura 24.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz, DMSO- $d_6$ ) do copolímero **18**.



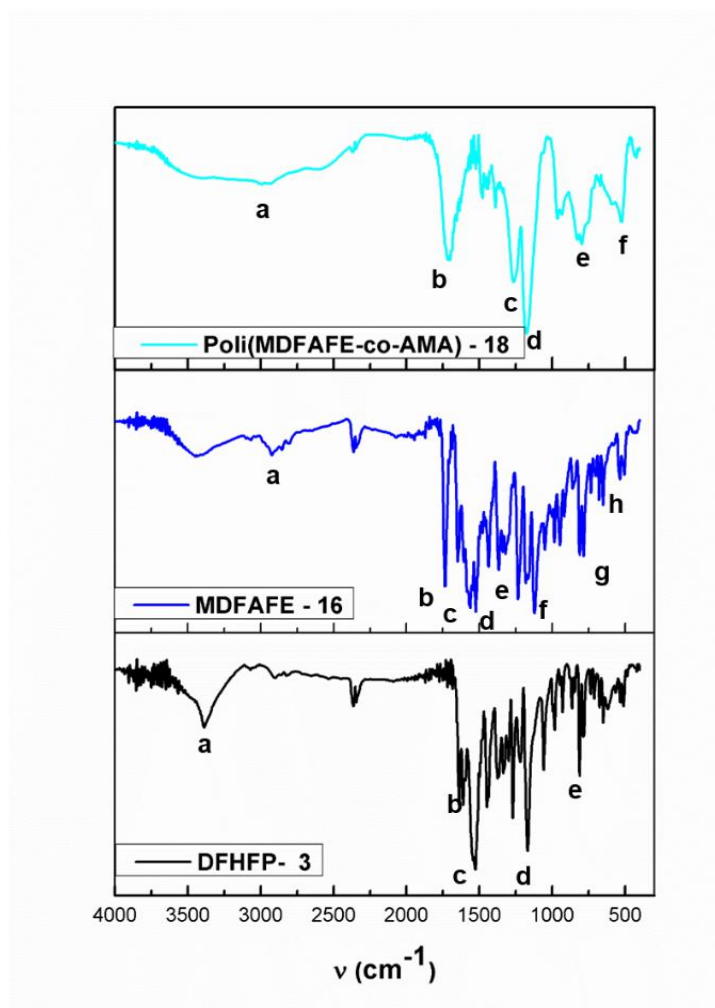
**Figura 25.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ) do copolímero **19**.





**Figura 26.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do copolímero **19**.

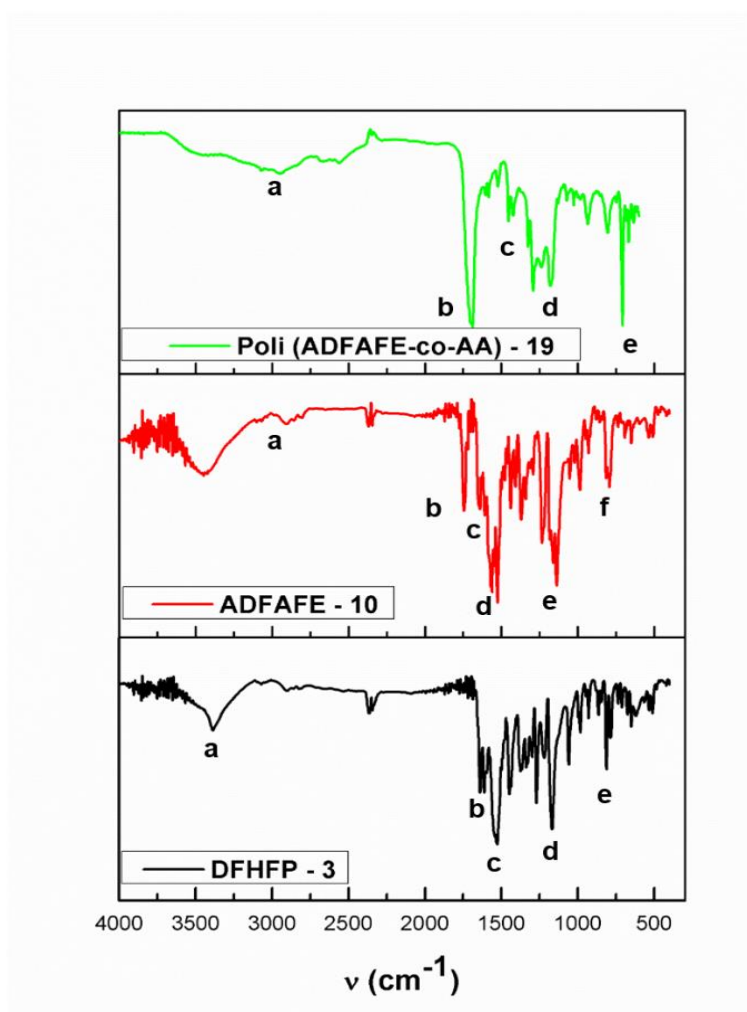
Por meio da espectroscopia de FTIR foi possível observar o surgimento e o desaparecimento das bandas características de alguns grupos funcionais, como os sinais de OH dos ácidos carboxílicos. Assim, pela comparação dos espectros dos monômero e dos poli acrilatos utilizados na síntese é possível afirmar que houve a formação do copolímero esperado (Figura 27, Tabela 7, Figura 28 e Tabela 8).



**Figura 27.** Espectro de FTIR, obtidos em pastilha de KBr, dos compostos **3**, **16** e **18**.

Tabela 7. Atribuição FTIR dos compostos 3, 16 e 18.

<b>Poli(MDFAFE-co-AMA) – 17</b>		
<b>Banda</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>a</b>	2946	[O-H] – estiramento ácido carboxílico
<b>b</b>	1735	[C=O] – estiramento éster
<b>c</b>	1265	[C-O] – estiramento éster
<b>d</b>	1176	[C-H] - desdobraimento no plano
<b>e</b>	800	[C-H] – desdobraimento fora do plano de aromático substituído 1, 3
<b>f</b>	528	[C=C] - desdobraimento fora do plano de aromático
<b>MDFAFE – 16</b>		
<b>a</b>	2927	[C-H] – estiramento aromático
<b>b</b>	1735	[C=O] – estiramento éster
<b>c</b>	1648	[C=O] – estiramento cetona
<b>d</b>	1562	[C=C] – estiramento aromático
<b>e</b>	1367	[C-O] – estiramento éster
<b>f</b>	1234	[C-H] – desdobraimento no plano
<b>f</b>	811	[C-H] – desdobraimento fora do plano de aromático substituído 1, 3
<b>g</b>	536	[C=C] - desdobraimento fora do plano de aromático
<b>DFHFP – 3</b>		
<b>a</b>	3386	[O-H] – estiramento fenol
<b>b</b>	1639	[C=O] – estiramento cetona
<b>c</b>	1529	[C=C] – estiramento aromático
<b>d</b>	1166	[C-H] – desdobraimento no plano de aromático
<b>e</b>	811	[C-H] – desdobraimento fora do plano de aromático substituído 1, 3



**Figura 28.** Espectro de FTIR, dos compostos **3**, **10** e **19**. Espectro do composto **19** foi obtido pelo método ATR, os demais em pastilha de KBr.

Tabela 8. Atribuição FTIR compostos 3,10 e 19.

Poli(ADFAFE-co-AA) – 19		
Banda	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
a	2942	[O-H] – estiramento ácido carboxílico
b	1687	[C=O] – estiramento éster
c	1452 e 1425	[C=C] – estiramento aromático
d	1292	[C-O] – estiramento éster
e	707	[C-H] – desdobramento fora do plano de aromático substituído 1, 3
DFFPA – 10		
a	2910	[C-H] – estiramento alifático
b	1741	[C=O] – estiramento éster
c	1646	[C=O] – estiramento cetona
d	1560 e 1523	[C=C] – estiramento aromático
e	1137	[C-O] – estiramento éster
f	792	[C-H] – desdobramento fora do plano de aromático substituído 1, 3
DFHFP – 3		
a	3386	[O-H] – estiramento fenol
b	1639	[C=O] – estiramento cetona
c	1529	[C=C] – estiramento aromático
d	1166	[C-H] – desdobramento no plano de aromático
e	811	[C-H] – desdobramento fora do plano de aromático substituído 1, 3

As propriedades térmicas dos copolímeros foram caracterizadas por TGA e DSC. A estabilidade térmica dos copolímeros foi avaliada por TGA. Os termogramas (Figura 29 e Figura 30) mostram que os materiais apresentam quatro eventos de degradação, sendo que o primeiro, iniciado em 30°C aproximadamente, se refere à perda de água em ambos os casos. O composto **19** tem degradação total em aproximadamente 650°C enquanto que o composto **18** teve degradação completa em aproximadamente 870°C, sendo mais estável termicamente.

As múltiplas degradações confirmam os resultados obtidos por RMN e mostram que os copolímeros são formados por cadeia de estrutura heterogênea. (Tabela 9).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi estimada com base nas curvas de DSC (Figura 31). Observa-se que para o copolímero **18** houve o aumento da  $T_g$  com a adição dos monômeros de AA derivatizado com chalcona na estrutura do PAMA, que possui  $T_g$  igual a 105 °C.<sup>51</sup> O aumento se deve ao grande volume e rigidez estrutural da chalcona, que diminui a mobilidade das cadeias poliméricas.<sup>33</sup> No copolímero **19** a  $T_g$  diminui com a adição do monômero a cadeia PAA, que possui  $T_g$  na faixa de 106 a 126 °C (Tabela 10). Os resultados também corroboram com as características macroscópicas dos copolímeros visto que, o de menor  $T_g$  apresenta aspecto de um sólido maleável enquanto que o de maior apresenta aspecto de pó (Figura 32).

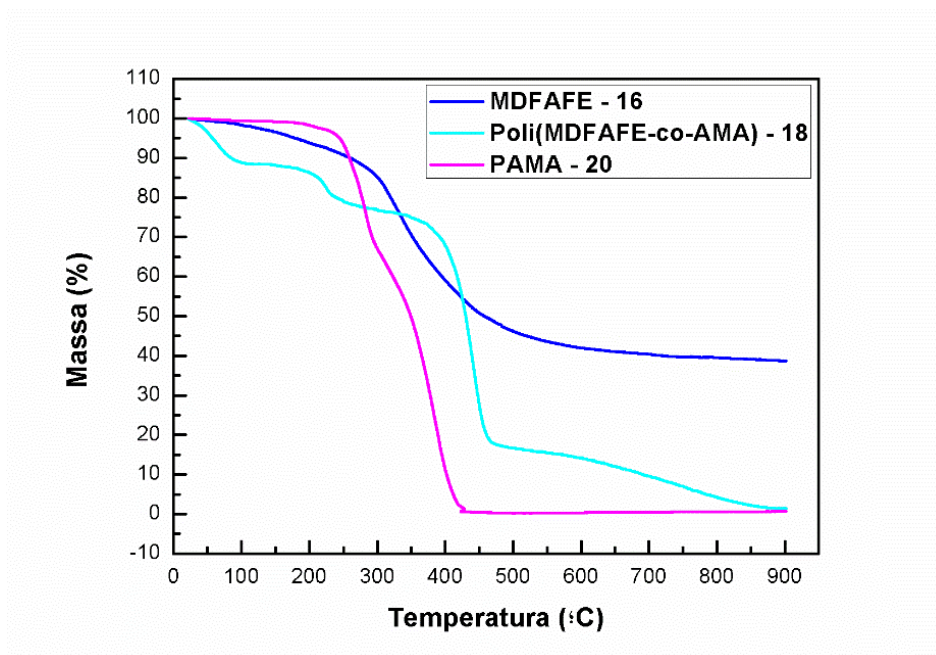


Figura 29. Termogramas dos compostos **16**, **18** e **20**.

<sup>51</sup> Teng, H.; Koike, K.; Zhou, D.; Satoh, Z.; Koike, Y.; Okamoto, Y. ; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *47*, 315.

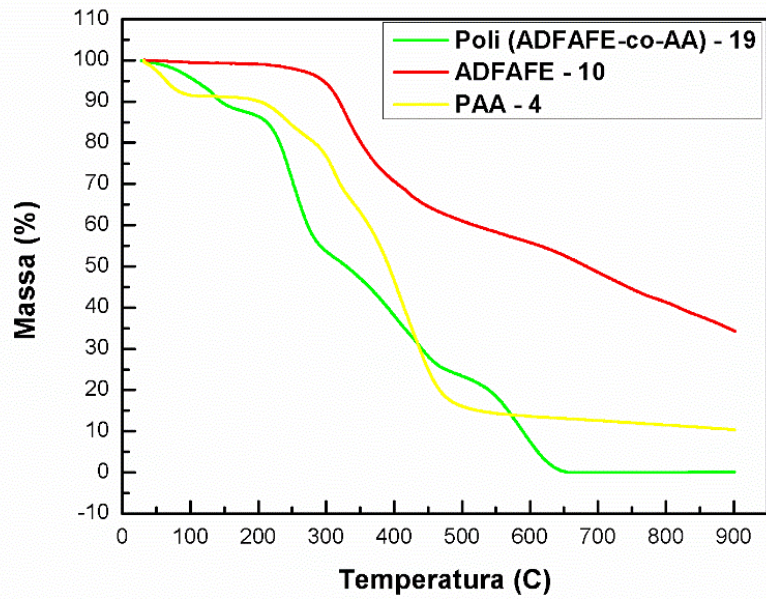


Figura 30. Termogramas dos compostos 9, 10 e 19.

Tabela 9. Transições térmicas dos copolímeros 18 e 19.

Amostra	Temperatura de Degradação Térmica (°C)*							
	1ª Degradação		2ª Degradação		3ª Degradação		4ª Degradação	
	T inicial	T final	T inicial	T final	T inicial	T final	T inicial	T final
<b>Poli(MDFAFE-co-AMA)</b> <b>18</b>	25	100	140	235	320	470	570	870
<b>Poli(ADFAFE-co-AA)</b> <b>19</b>	30	160	210	290	290	455	455	650

\*Valor aproximado.

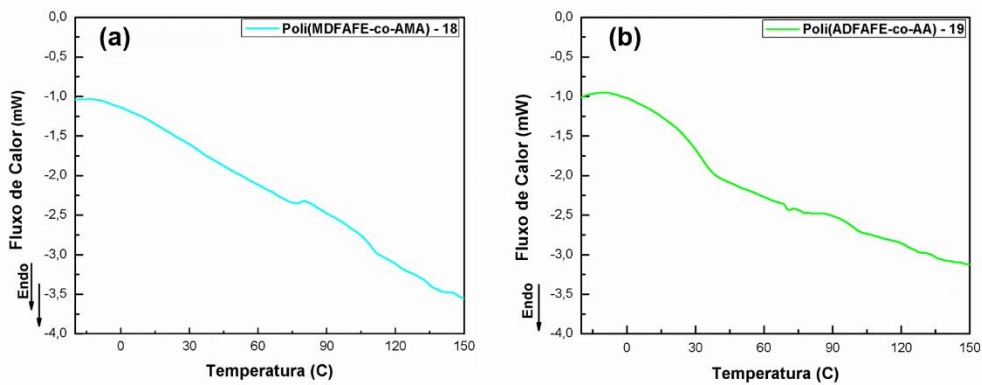
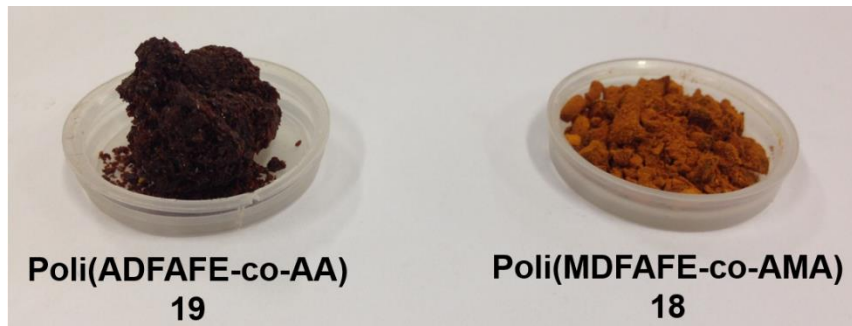


Figura 31. Curvas DSC dos compostos 18 (a) e 19 (b).

**Tabela 10.** Temperaturas de transição vítrea dos copolímeros **18** e **19**.

Amostra	T <sub>g</sub> (°C)
Poli(MDFAFE-co-AMA) – 18	111
Poli(ADFAFE-co-AA) – 19	37

**Figura 32.** Aspecto macroscópico dos copolímeros **18** e **19**,

Além das caracterizações estruturais e do comportamento térmico, determinou-se a massa molar dos copolímeros por GPC. As análises empregaram padrão de poli(estireno). Foi obtida uma curva de distribuição de massa molar, de onde se estimou os valores de massa molar média ponderal ( $M_w$ ), massa molar média numérica ( $M_n$ ) e a dispersão de massa molar ( $M_w/M_n$ ) (Figura 33). As curvas mostraram distribuições monomodais, e que os copolímeros possuem massas molares muito diferentes. Esse resultado é atribuído ao emprego de técnicas de polimerização diferentes. Na síntese em meio heterogêneo, devido ao maior controle das condições reacionais se obteve o maior valor de massa molar média e menor valor de dispersão de massa molar. O menor valor de dispersão indica que as cadeias apresentam distribuição de massa molar homogênea, fato observado na curva de distribuição que possui um perfil estreito. Já a polimerização em meio homogêneo resulta numa heterogeneidade maior e no alargamento da distribuição das massas molares, o que é esperado com esse tipo de síntese (Tabela 11). Os valores de dispersão de massa molar menores que 1,5 também indicaram que o mecanismo de terminação das cadeias é predominantemente por combinação.

29, 34, 52, 53

<sup>52</sup> Schork, F. J. In *Polymer Reactor Engineering*; McGreavy, Org.; New Delhi, 1994.

<sup>53</sup> Sayer, C.; Araujo, P. H. H.; Arzamendi, G.; Asua, J. M.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. ; *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2001**, 39, 3513.



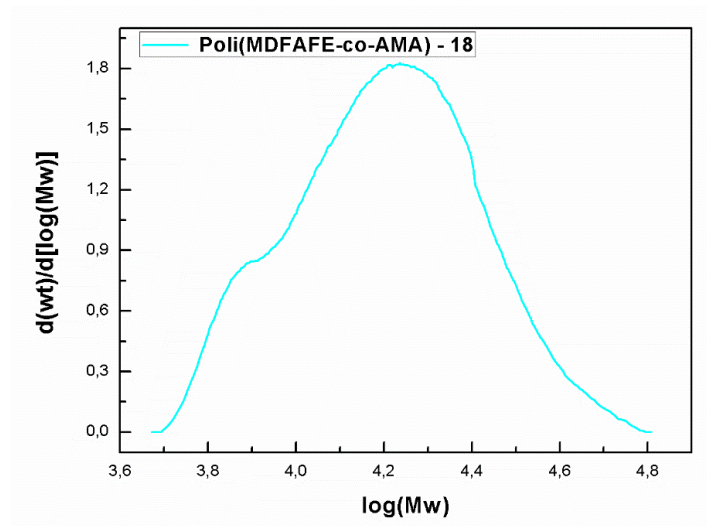


Figura 33. Curva de GPC do copolímero 18.

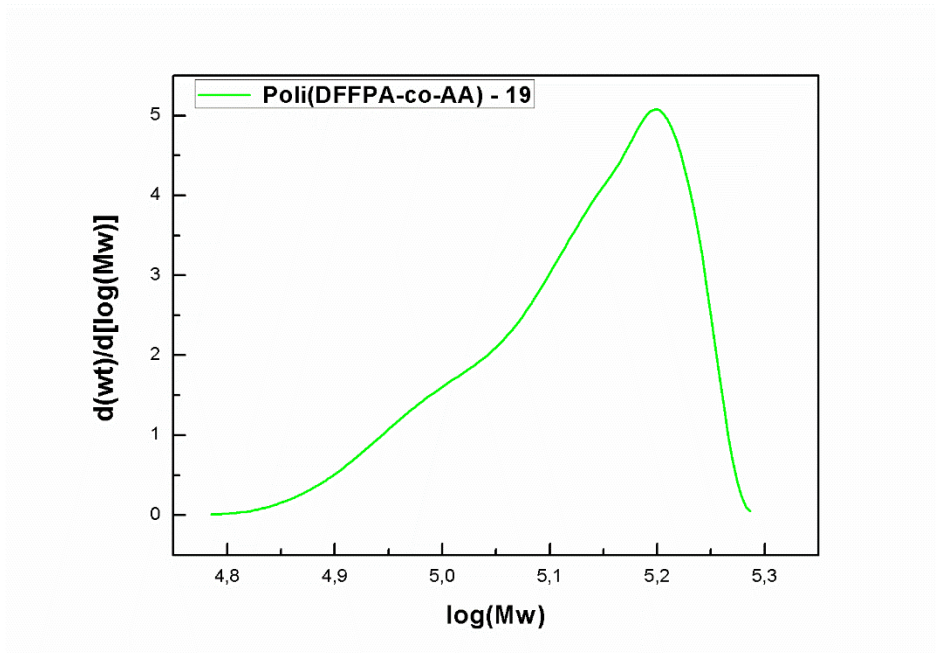


Figura 34. Curva de GPC do copolímero 18.

Tabela 11. Dados obtidos das curvas de GPC.

Amotras	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
Poli(MSFAFE-co-AMA) – 18	17916	14253	1,26
Poli(ADFAFE-co-AA) – 19	136772	130470	1,05

### 3.4 Estudos Fotofísicos

Os estudos fotofísicos da chalcona e dos copolímeros foram realizados por espectroscopias de absorção UV-Vis e emissão **Erro! Indicador não definido.** (Figura 35, Figura 36 e Figura 37). O comportamento da chalcona já foi previamente estudado por nosso grupo.<sup>54</sup> Quando que os estudos dos copolímeros foram realizados nos seguintes solventes: acetato de etila, água, diclorometano, 1,4 dioxano e etanol, em concentração de  $1 \cdot 10^{-2}$  g/L em cubeta de quartzo.

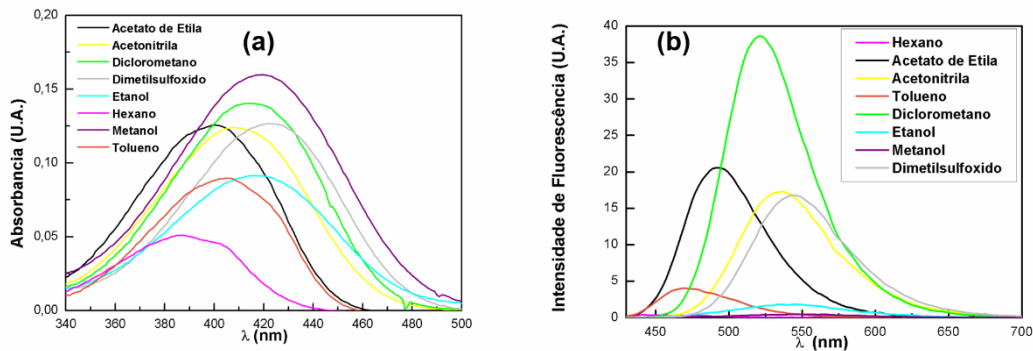


Figura 35. Espectros de absorção (a) e emissão (b) da chalcona 3.

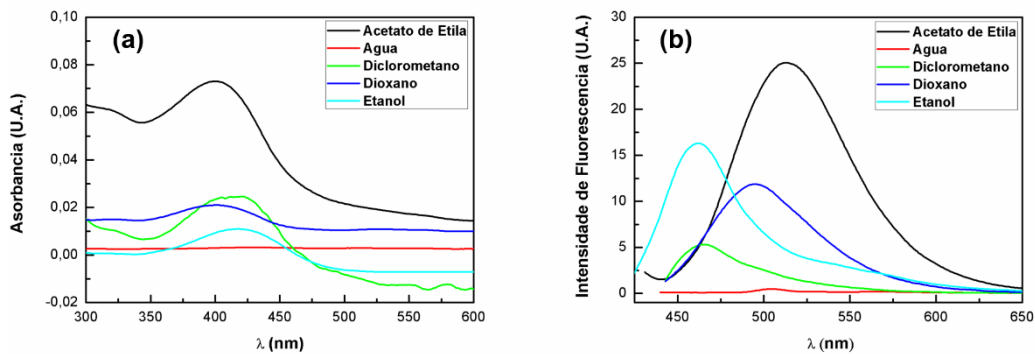


Figura 36. Espectros de absorção (a) e emissão (b) do copolímero 18.

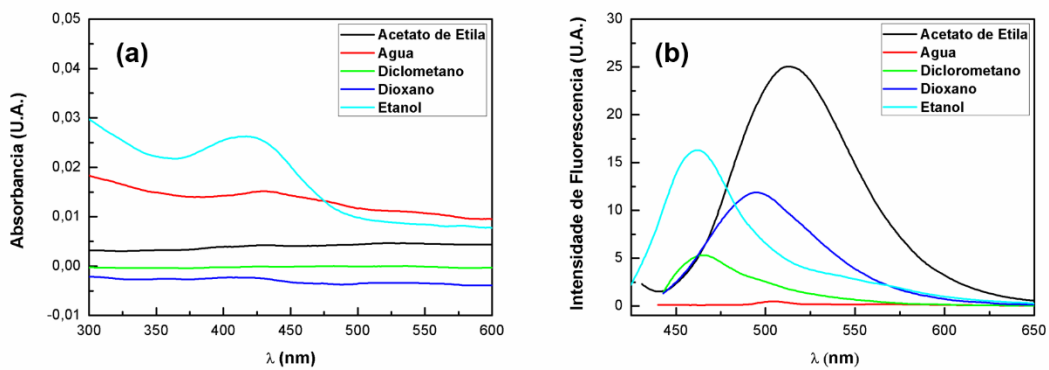


Figura 37. Espectros de absorção (a) e emissão (b) do copolímero 19.

<sup>54</sup> Melo, L. R. De Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de Chalconas Fluorescentes, UnB - Universidade de Brasília, 2015.

A partir dos estudos prévios realizados, já se tem conhecimento que a chalcona **3** apresenta maior absorvância em metanol e maior fluorescência em diclorometano. Solventes polares próticos como metanol e etanol causam o deslocamento para o vermelho nas bandas de absorção, o que indica a transição permitida  $\pi - \pi^*$  com transferência de carga.<sup>54</sup>

O efeito ICT é indicado pois, o estado excitado ( $S_1$ ) possui maior momento dipolo que o estado fundamental ( $S_0$ ). Nas linhas de emissão foi observado o fenômeno de dupla emissão, fenômeno descrito por Pannipara e colaboradores<sup>55</sup>. Esse é um fenômeno característico de moléculas com arquitetura molecular com elétrons  $\pi$  conjugados e grupos doadores e aceptores, sistema D-A-D. A primeira emissão com menor comprimento de onda foi referente a um LE e a segunda de maior comprimento de onda é atribuída ao processo ICT. Mas, devido ao grupo *N*, *N*- dimetilamino há a conversão do estado ICT em TICT durante a relaxação fotônica, o que causa o deslocamento para maiores comprimentos de onda com o aumento da polaridade do solvente e decréscimo na intensidade de fluorescência. Fenômeno também beneficiado pelas ligações de hidrogênio entre solvente e fluoróforo.<sup>54, 56</sup>

Um parâmetro importante a ser observado é o deslocamento de Stokes ( $\Delta\nu$ ), representado pela diferença entre os valores de comprimento de onda ( $\lambda$ ) máximos de absorção e emissão em um mesmo solvente. Por meio desta diferença obtêm-se informações importantes a respeito do estado excitado. Valores altos desse parâmetro indicam maior estabilidade do estado excitado ( $S_1$ ) pela ação do solvente em questão, e maiores valores de comprimento de onda. **Erro! Indicador não definido.**<sup>15</sup> A chalcona **3** apresenta valores de deslocamento de Stokes considerados elevados e que aumentam com o aumento da polaridade do solvente, principalmente os polares próticos (Tabela 12 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**).<sup>54</sup>

**Tabela 12.** Deslocamento de Stokes da chalcona **3**.

DFHFP – 3						
Solventes	$\lambda_{Abs}$ (máx.)	$\epsilon$	Log $\epsilon$	$\lambda_{Emiss}$ (máx.)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Acetato de Etila	401	12540	4,10	493	92	4653,68
Acetonitrila	408	12390	4,09	537	129	5887,83
Diclorometano	414	14050	4,15	519	105	4886,77
Metanol	420	15970	4,20	545	125	5460,90
Etanol	417	9130	3,96	545	128	5632,19
Dimetilsulfóxido	423	12660	4,10	543	120	5224,46

<sup>55</sup> Pannipara, M.; Asiri, A. M.; Alamry, K. A.; Arshad, M. N.; El-Daly, S. A. ; *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, 136, 1893.

<sup>56</sup> Kamal, A.; Kumar, K.; Kumar, V.; Mahajan, R. K. ; *Electrochim. Acta* **2014**, 145, 307.

Hexano	389	5050	3,70	453	64	3631,89
Tolueno	404	8970	3,95	473	68	3549,71

Nos copolímeros **18** e **19** os maiores valores de absorbância e de intensidade de fluorescência foram observados em acetato de etila e etanol, absorbância, e acetato de etila, fluorescência. (Figura 36 e Figura 37). E os valores de deslocamento de Stokes não seguem o mesmo comportamento observado na chalcona (Tabela 13). Atribui-se esse comportamento ao efeito causado pela cadeia polimérica que, devido à sua conformação enovelada, dificulta a interação do solvente com os poucos núcleos de chalcona introduzidos na cadeia.

**Tabela 13.** Deslocamento de Stokes dos copolímeros **18** e **19**.

<b>Poli(MDFAFE-co-AMA) - 18</b>						
<b>Solventes</b>	$\lambda_{Abs}$ (máx.)	$\epsilon$	Log $\epsilon$	$\lambda_{Emiss}$ (máx.)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Acetato de Etila	399	7,32	0,86	504	105	5221,39
Água	429	0,34	-0,47	531	102	4477,63
Diclorometano	422	2,82	0,45	531	109	4864,29
1, 4 Dioxano	400	2,12	0,33	496	96	4838,71
Etanol	419	1,10	0,04	551	132	5717,53
<b>Poli(ADFAFE-co-AA) - 19</b>						
Acetato de Etila	421	0,44	-0,36	515	94	4335,49
Água	430	1,56	0,19	505	75	3453,83
Diclorometano	433	0,00	-2,32	462	29	1449,67
1, 4 Dioxano	433	-0,26	_____	495	62	2892,67
Etanol	413	2,66	0,43	459	46	2426,58

Em busca de mais informações respeito da dependência do espectro de emissão com o solvente, se utiliza o parâmetro de Lippert-Mataga. Este, baseado na correlação entre o deslocamento de Stokes e o parâmetro de polaridade de Reichardt ( $E_T^N$ ) (Tabela 14 e Tabela 15),<sup>18</sup> pode ser empregado no estudo da variação do momento de dipolo entre o estado excitado e o estado fundamental. **Erro! Indicador não definido.** Algumas aproximações e considerações devem ser feitas. O fluoróforo é considerado como um dipolo centrado em uma cavidade esférica, inserido em um meio contínuo, solvente, de constante dielétrica uniforme, onde interações específicas com o solvente, como ligação de hidrogênio, são descartadas. A polarização do fluoróforo é desconsiderada e os momentos de polo do estado fundamental e do estado excitado são considerados na mesma direção. **Erro! Indicador não definido.**<sup>15, 17</sup>

**Tabela 14.** Valores dos parâmetros de Reichardt para os solventes utilizados nas análises da chalcona **3**.

Solvente	$E_T^N$
Acetato de Etila	0,253
Acetonitrila	0,460
Diclorometano	0,309
Metanol	0,762
Etanol	0,654
Dimetilsulfóxido	0,444
Hexano	0,009
Tolueno	0,099

**Tabela 15.** Valores dos parâmetros de Reichardt para os solventes utilizados nas análises dos copolímeros **18** e **19**.

Solvente	$E_T^N$
Acetato de Etila	0,253
Água	1
Diclorometano	0,309
1, 4 Dioxano	0,164
Etanol	0,654

A correlação é estabelecida por meio de um gráfico gerado pela equação de Lippert-Mataga, em que as interações responsáveis pelo efeito do solvente sobre o fluoróforo são esclarecidos durante a demonstração da equação. Assim os gráficos foram então utilizados para se avaliar a contribuição do solvente na estabilidade do estado excitado da chalcona e dos copolímeros. As variações do momento dipolo são obtidas pelo coeficiente angular da reta. Logo, quanto maior o coeficiente angular maior a estabilização do estado excitado por

solventes mais polares. Esse comportamento se deve à contribuição do efeito ICT. **Erro! Indicador não definido.**<sup>17</sup> O coeficiente de correlação linear, R, corrobora com essa observação de modo que, valores acima de 0,7 indicam a maior contribuição na estabilização do estado excitado.<sup>54</sup>

Na chalcona, o comportamento descrito acima é observado em seu gráfico de Lippert-Mataga (Figura 38). E o efeito ICT é considerado o principal mecanismo de estabilização do estado excitado. Nos copolímeros o mesmo comportamento não é observado (Figura 39 e Figura 40), pois como já mencionado anteriormente a composição, tamanho e conformação da cadeia não permitem uma boa interação do solvente com as chalconas presentes no copolímero. Desta forma a avaliação do efeito do solvente na estabilização do estado excitado dos copolímeros não é conclusiva. E ainda possui maiores limitações devido a difícil ou não solubilidade dos copolímeros em alguns solventes.

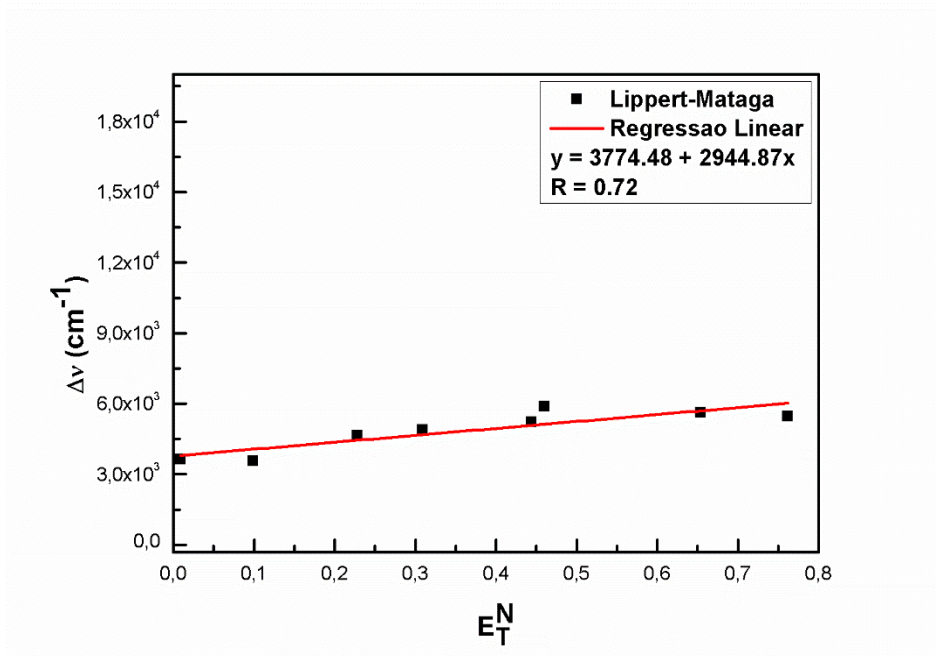


Figura 38. Lippert-Mataga da chalcona 3.

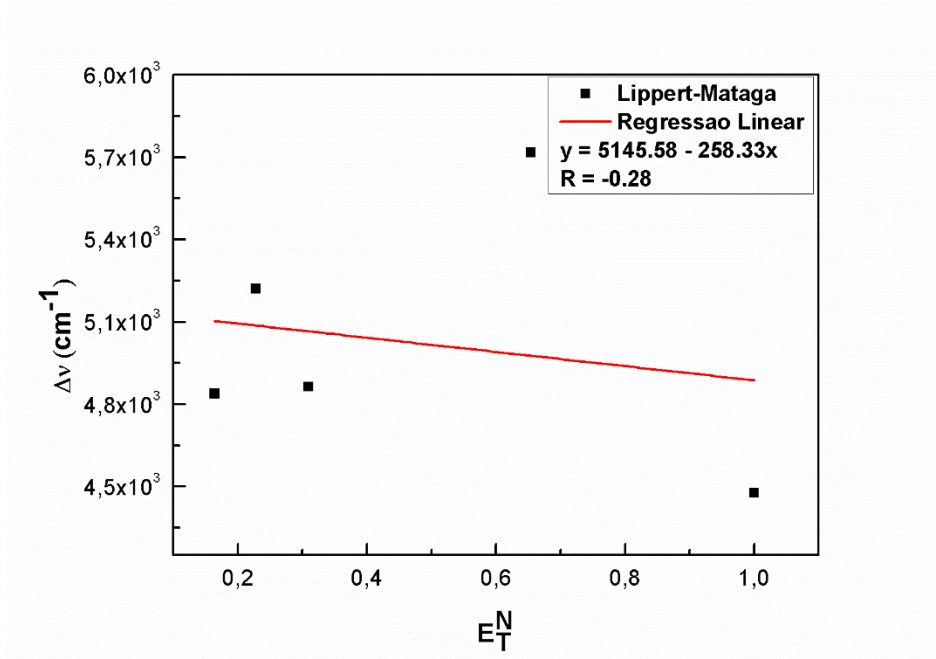


Figura 39. Lippert-Mataga do copolímero 18.

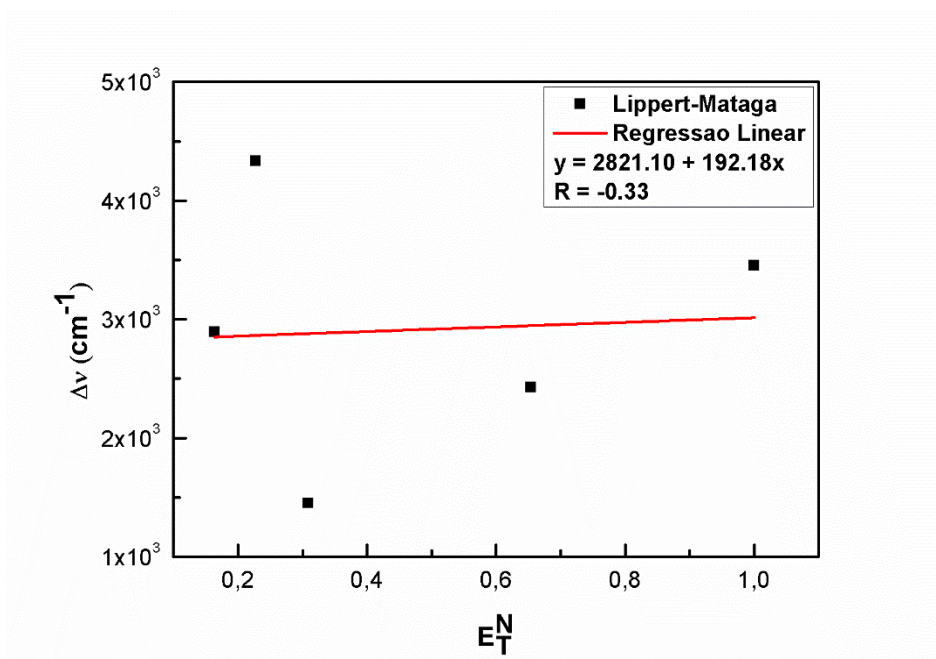


Figura 40. Lippert-Mataga copolímero 19.

O outro parâmetro importante que deve ser avaliado nos estudos fotofísicos é o rendimento quântico de emissão ( $\phi$ ). Este estabelece uma relação entre o número de fótons emitidos e o número total de fótons absorvidos pelo fluróforo em questão, chalcona e copolímeros. O cálculo do rendimento quântico é realizado por uma equação (Equação 2), que relaciona o fluróforo de interesse com um fluróforo padrão, já descrito na literatura. O fluróforo padrão utilizado foi o sulfato de quinina, por meio de uma solução em ácido sulfúrico 0.1 mol/L. **Erro! Indicador não definido.**

O rendimento quântico de emissão da chalcona já foi calculado por nosso grupo (Tabela 16). Foi obtido um valor considerado alto devido à arquitetura molecular D-A-D da chalcona, em que grupos doadores ligados ao anel aromático favorecem a fluorescência.<sup>54</sup>

Para os copolímeros as medições de rendimento quântico foram realizadas com solução  $10^{-2}$  g/L de sulfato de quinina na solução de ácido sulfúrico descrita anteriormente. A partir da literatura, sabe-se que o rendimento quântico de emissão do sulfato de quinina quando excitado a 350 nm é de 0,577.<sup>57</sup> Erro! Indicador não definido. As soluções dos copolímeros foram preparadas em etanol, obtendo-se uma solução  $10^{-2}$  g/L.

Para a realização do cálculo do rendimento quântico dos copolímeros foi necessário a realização de uma correção, devido a sua baixa ou não dissolução no solvente usualmente utilizado no cálculo. Geralmente o cálculo é feito utilizando-se acetonitrila como solvente, pois seu índice de refração ( $n$ ) é aproximadamente igual ao da solução ácida utilizada na preparação da solução de sulfato de quinina. A aproximação torna o cálculo mais simples. Assim, se fez necessário a utilização de etanol como solvente dos copolímeros, devido a insolubilidade em acetonitrila. Desta forma a aproximação feita ao se utilizar acetonitrila é deixada de lado, e as correções necessárias são realizadas para o etanol. Na correção, os índices de refração das soluções antes desprezados são agora levados em consideração na equação do rendimento quântico (Equação 2). O índice de refração para o etanol e a solução ácida (índice de refração da acetonitrila) são respectivamente, 1.360 e 1.344.<sup>58</sup>

Os rendimentos quânticos dos copolímeros foram muito baixos em relação ao valor obtido para a chalcona livre (Tabela 16), fato já esperado devido à baixa quantidade de chalcona presente nas cadeias poliméricas. Entretanto, confirma-se que todos os fenômenos luminescentes observados nos copolímeros são em decorrência das chalconas introduzidas na cadeia polimérica.

**Tabela 16.** Rendimento quântico da chalcona **3** e dos copolímeros **18** e **19**.

Composto	$\phi$	$\phi$ (%)
DFHFP – 3	0,617	61,7
Poli(MDFAFE-co-AMA) – 18	0,003	0,3
Poli(ADFAFE-co-AA) - 19	0,001	0,1

### 3.5 Filmes de *LbL*

Os filmes foram depositados pela técnica de *LbL* sobre substrato de quartzo circular com diâmetro de 1 cm. O substrato foi previamente limpo com solução “piranha” ( $H_2SO_4/H_2O_2$ .

<sup>57</sup> Wheeler, O. H.; Gore, P. H.; Santiago, M.; Baez, R. ; *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2580.

<sup>58</sup> Organics, A. *Reference Handbook of Fine Chemistry*.



3:1, v/v) seguido de uma solução básica (H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH, 5:1:1, v/v). Essa sequência de limpeza elimina gordura e resíduos de manipulação, assim como ativa a superfície do substrato formando grupos silanóis negativamente carregados e melhora aderência das camadas poliméricas. As deposições foram feitas com até vinte ciclos de imersão do substrato nas soluções de hidrócloro de poli(dialildimetil amônio) (PDAC) em água deionizada e solução dos copolímeros **18** e **19** em etanol, com concentrações de 1mg/mL. A escolha do etanol como solvente se deveu a baixa solubilidade dos copolímeros em água, o que exigiu o uso de solventes orgânicos. Além disso, as deposições são realizadas em sistema aberto, logo há alteração considerável na concentração da solução devido à evaporação do solvente. Como o etanol possui pressão de vapor elevada, se comparado a outros solventes orgânicos. A variação da concentração por evaporação da solução de imersão pode ser minimizada.

O crescimento das bicamadas foi monitorado por espectroscopia UV- Vis. Foi possível notar que a absorvância dos filmes aumenta linearmente com o número de bicamadas depositadas, de forma que a cada deposição aproximadamente a mesma quantidade de material é depositada. Comportamento caracterizado a partir das equações geradas pela regressão linear, onde também se observa que a taxa de crescimento das deposições para ambos os copolímeros é mesma, pois possuem o mesmo coeficiente angular, 0.01. A taxa de crescimento é considerada baixa, em razão dos valores máximos de absorvância não chegarem a 1 U.A. (Figura 41 e Figura 42).

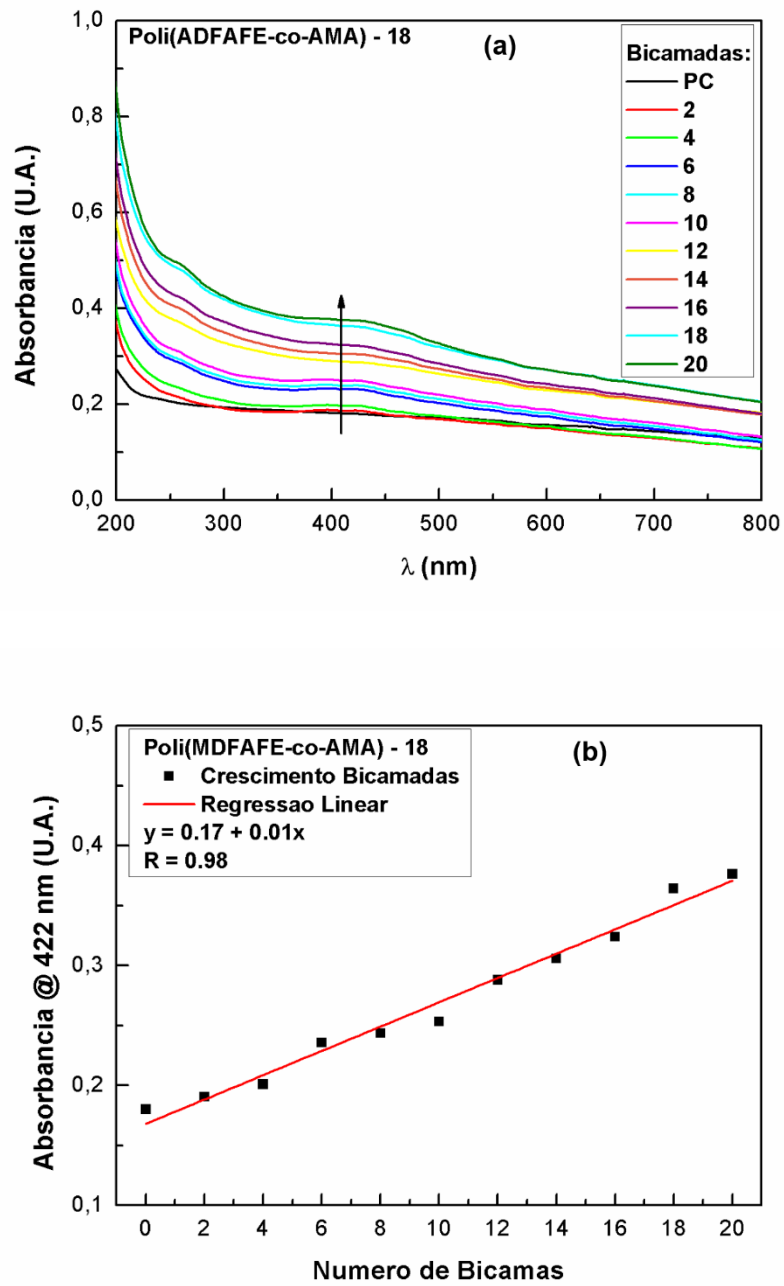
O comportamento linear que a taxa de crescimento dos filmes apresenta é característico de deposições regidas por atrações eletrostáticas entre polieletrólitos, proposto por Decher e colaboradores.<sup>39, 42</sup> Nesse tipo de adsorção a quantidade de material adsorvido atinge o máximo e então, é mantida constante. O máximo de saturação é atingido antes do preenchimento de todos os sítios disponíveis. Este fenômeno ocorre em um curto período tempo no qual o substrato está imerso na solução de deposição.<sup>35</sup> Além disso, os sinais e magnitude das cargas dos copolímeros medidos por potencial  $\zeta$  asseguram que as bicamadas são imobilizadas predominante por interações eletrostáticas (Tabela 17).

**Tabela 17.** Potencial  $\zeta$  dos polímeros utilizados nas deposições.

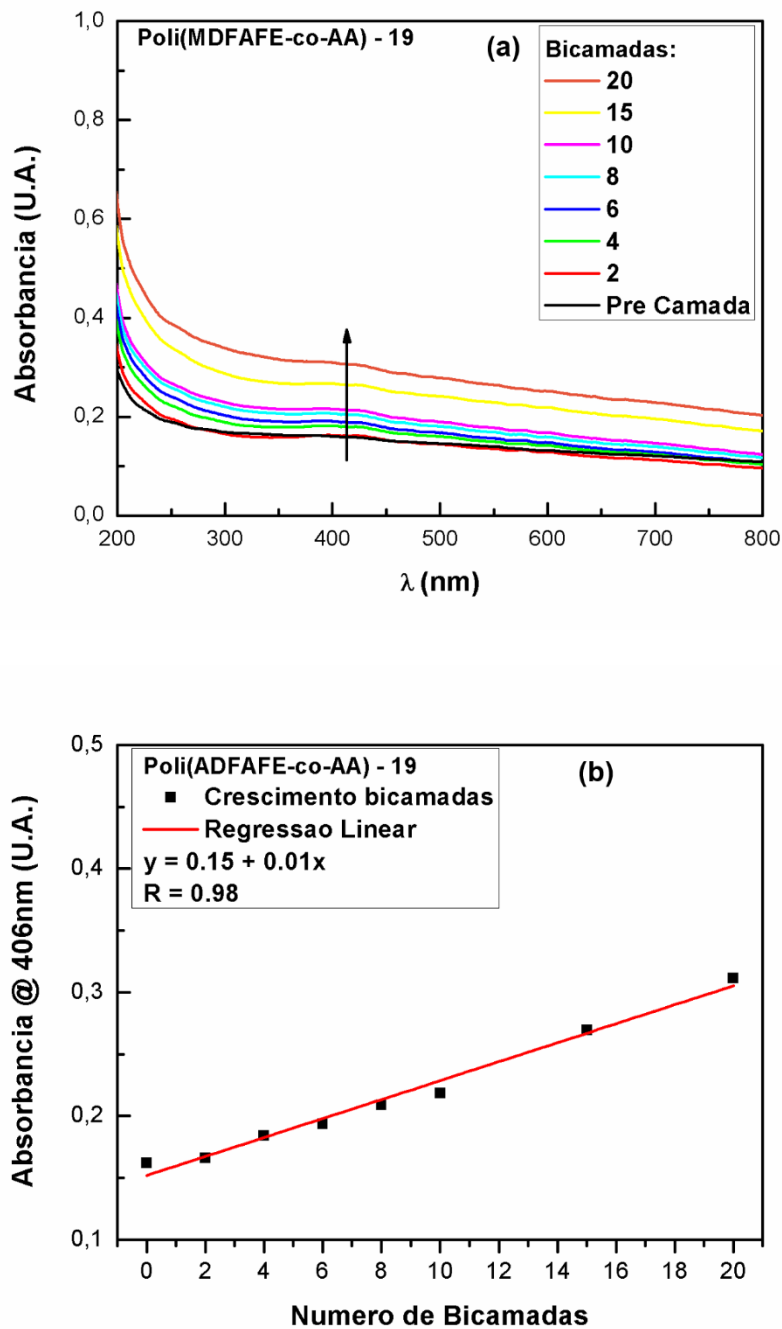
Polímero	Potencial $\zeta$ (mV)
<b>Poli(MDFAFE-co-AMA) – 18</b>	-14,31
<b>Poli(ADFAFE-co-AA) – 19</b>	-17,17
<b>PDAC</b>	+50,00*

\*Valor aproximado<sup>59</sup>

<sup>59</sup> Nizri, G.; Lagerge, S.; Kamyshny, A.; Major, D. T.; Magdassi, S. ; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *320*, 74.



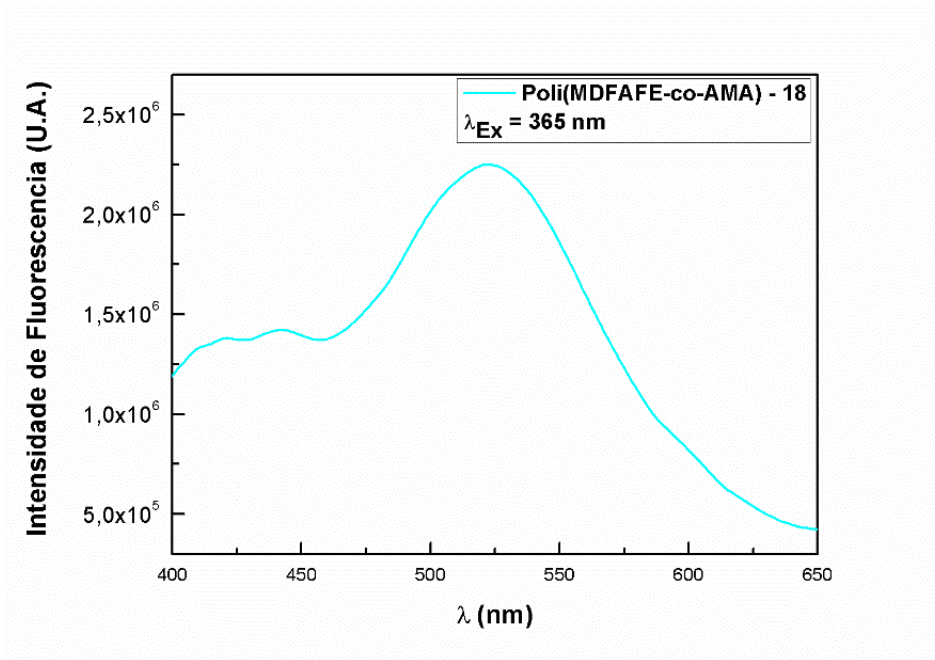
**Figura 41.** Espectro de UV-vis do filme do composto **18** (a); variação da absorbância do filme em relação ao número de bicamadas (b).



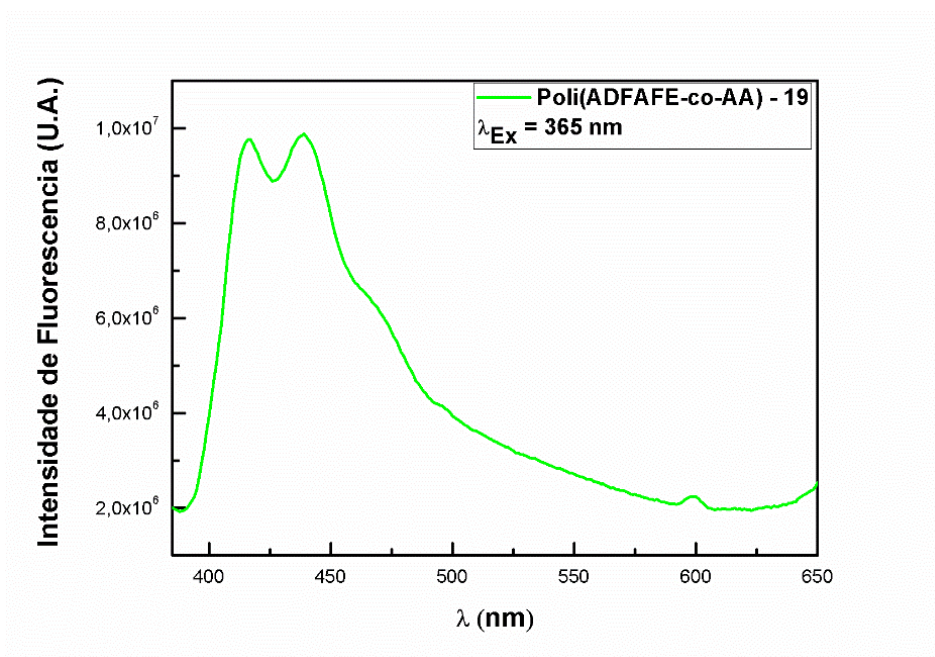
**Figura 42.** Espectro de UV-vis do filme do composto **19** (a); variação da absorbância do filme em relação ao número de bicamadas (b).

Análises de fluorescência também foram feitas nos filmes de *LbL*. Ambos os filmes foram excitados com comprimento de onda de 365 nm (Figura 43 e Figura 44). Observou-se que estes também apresentaram emissões na região referente a chalcona. Mas, devido a composição e tamanho de cadeia dos copolímeros, observou-se o deslocamento das bandas de emissão para o azul no copolímero **19**. Isso é causado por sua maior massa molar e menor quantidade de chalcona na cadeia. O que torna evidente a influência dos acrilatos no mecanismo de emissão das chalconas inseridas. Esse comportamento não é observado no

copolímero **18**, pois apresenta menor cadeia polimérica e maior quantidade de chalcona em sua composição. Assim, a emissão característica das chalconas é mais pronunciada, devido a menor contribuição dos acrilatos.



**Figura 43.** Espectro de emissão do filme do copolímero **18**, com excitação em 365 nm.



**Figura 44.** Espectro de emissão do filme do copolímero **19**, com excitação em 365 nm.

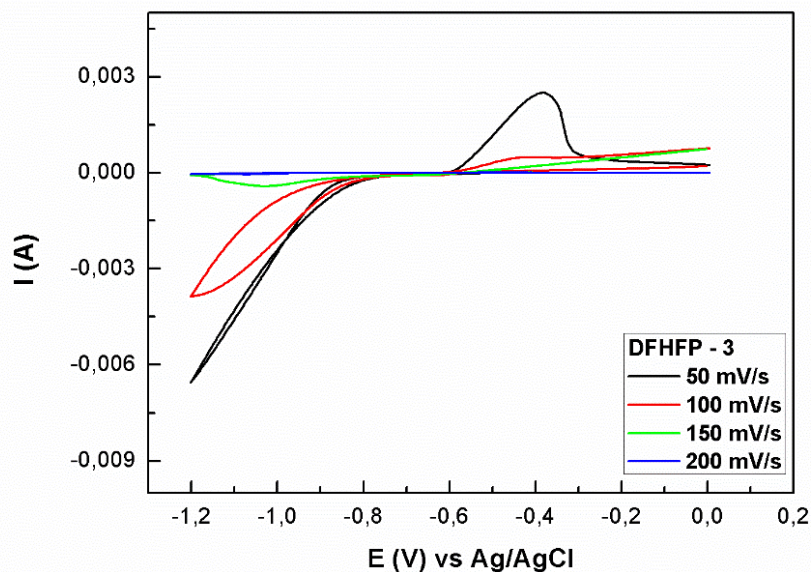
A partir das deposições foram feitos estudos eletroquímicos por voltametria cíclica para avaliação do comportamento eletroquímico dos filmes de copolímeros, em busca de maiores caracterizações e possíveis aplicações. Os estudos foram realizados com filmes de 10 bicamadas depositadas em substrato de ITO, em solução ácido sulfúrico 0.1 mol/L como

eletrólito suporte, na faixa de potencial de -1.2 a 0.0 V em 4 velocidades de varredura, 50, 100, 150 e 200 mV/s.<sup>60</sup>

Em busca de se obter um comparativo com os filmes dos copolímeros nos estudos eletroquímicos, foram feitos filmes por evaporação de solvente (*casting*) com a chalcona. Os filmes foram depositados por meio do gotejamento de solução 1 g/L de chalcona em diclorometano com pipeta de vidro em substrato de ITO. As condições das análises eletroquímicas foram as mesmas descritas acima.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes de chalcona e dos filmes de copolímeros (Figura 45, Figura 46, Figura 47) mostram que os processos são irreversíveis, pois só apresentam um processo eletroquímico. O processo eletroquímico ocorrido possui correntes com valores negativos, correntes catódicas, o que caracteriza reações de redução.<sup>61, 62</sup> A redução é favorecida pelos prótons provenientes da solução de ácido sulfúrico utilizada como eletrólito suporte, pois estes fazem parte do mecanismo de redução da chalcona (Figura 48).

<sup>60,63</sup>



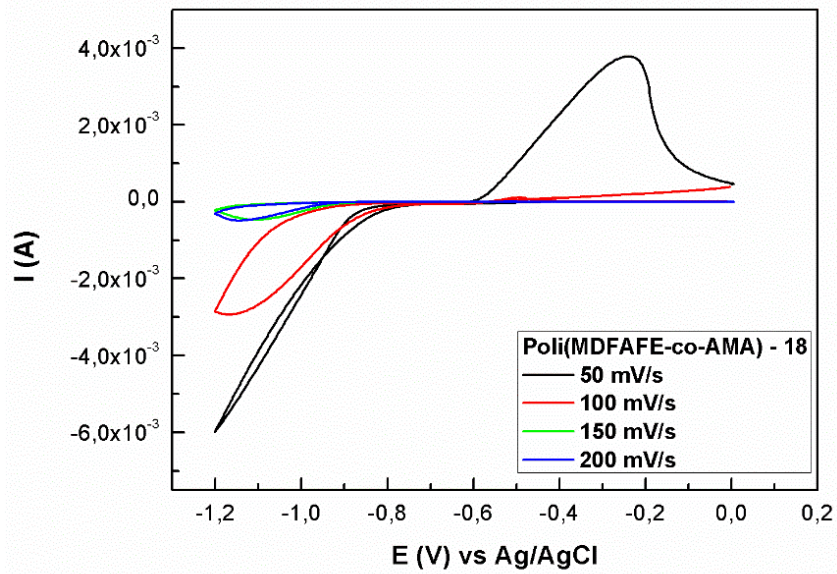
**Figura 45.** Voltamograma cíclico dos filmes por evaporação de solvente da chalcona **3**, em diferentes velocidades de varredura. Solução eletrólito de suporte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L, E<sub>i</sub> = -1,2 V.

<sup>60</sup> Tompe, P.; Clementis, G. **1995**, 2670.

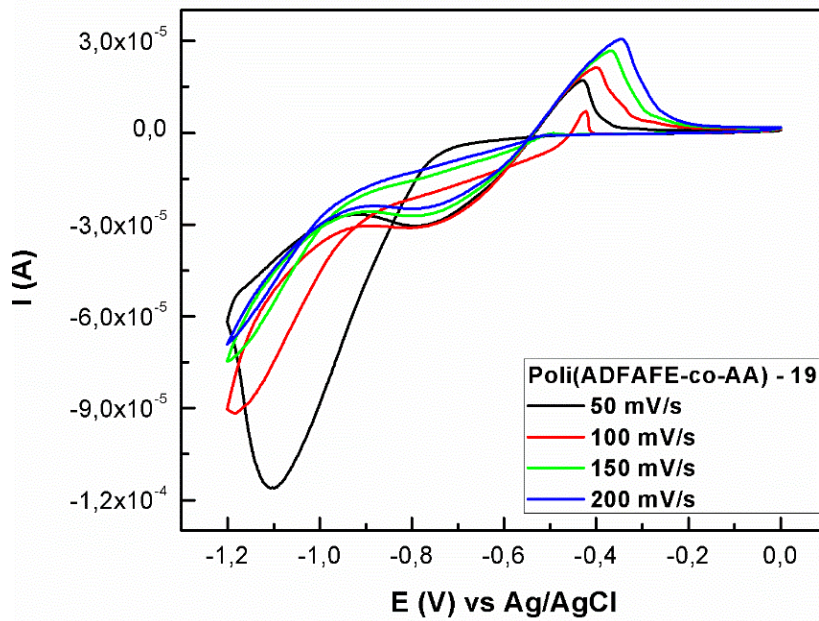
<sup>61</sup> Carvalho, C. L. de Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes de polianilina/óxido de grafeno, UnB - Universidade de Brasília, 2016.

<sup>62</sup> Teixeira, P. R. Estrutura e propriedades de nanopartículas de ouro sintetizadas na presença de polímeros, UnB - Universidade de Brasília, 2016.

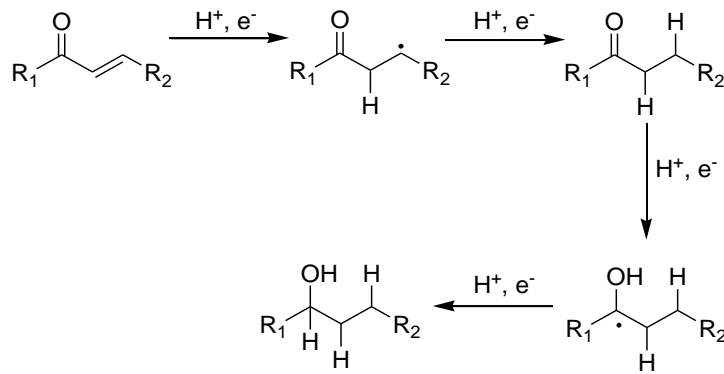
<sup>63</sup> Tavares, E. M.; Carvalho, A. M.; Gonçalves, L. M.; Valente, I. M.; Moreira, M. M.; Guido, L. F.; Rodrigues, J. A.; Doneux, T.; Barros, A. A. ;*Electrochim. Acta* **2013**, 90, 440.



**Figura 46.** Voltamograma cíclico dos filmes de *LBL* com 10 bicamadas do copolímero **18**, em diferentes velocidades de varredura. Solução eletrólito de suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mil/L,  $E_i = -1,2$  V.

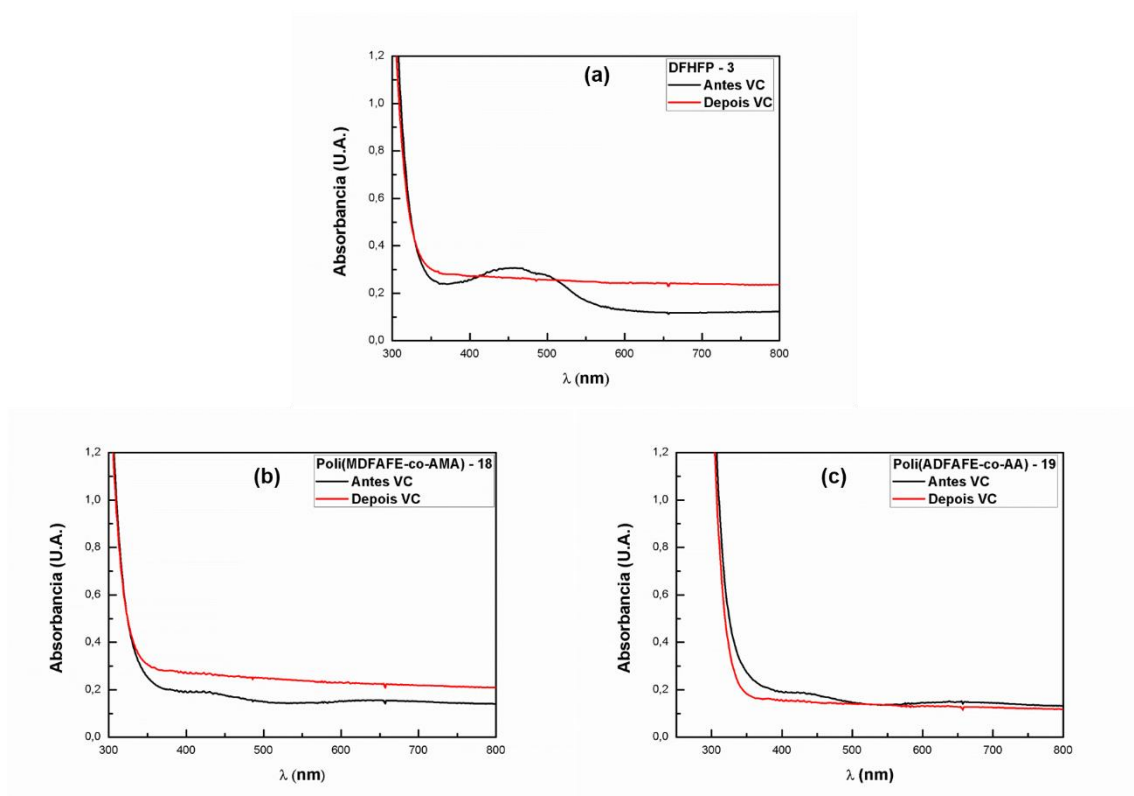


**Figura 47.** Voltamograma cíclico dos filmes de *LBL* com 10 bicamadas do copolímero **19**, em diferentes velocidades de varredura. Solução eletrólito de suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mil/L,  $E_i = -1,2$  V.



**Figura 48.** Mecanismo de redução da chalcona proposto por Tömpe e colaboradores.<sup>60</sup>

A partir dos voltamogramas também se observa a baixa estabilidade eletroquímica dos filmes dos copolímeros. Uma vez que, à medida que novos ciclos são realizados a corrente diminui gradativamente, mostrando que há a degradação dos filmes a cada varredura. Podendo haver a formação de novas espécies sem atividade eletroquímica ou que não absorvem no UV-vis. Fato facilmente comprovado por espectroscopia de UV-vis, onde é possível se observar o desaparecimento da banda característica de absorção da chalcona, após as medidas as eletroquímicas (Figura 1).



**Figura 49.** Espectro de UV-vis dos filmes antes e depois das voltametrias cíclicas. Chalcona 3 (a), copolímeros 18 (b) e 19 (c).

#### 4 Conclusões e Perspectivas

Dois copolímeros foram sintetizados a partir dos acrilatos e acrilatos funcionalizados com chalconas. Foram empregadas diferentes técnicas de polimerização, devido ao pronunciado efeito de transferência de cadeia gerado pelo AA. Mas, ambas as técnicas se mostraram satisfatórias, pois os parâmetros das reações são relativamente simples e as propriedades dos copolímeros estão de acordo com o reportado pela literatura.

A partir das análises fotofísicas observou-se que, a baixa quantidade de chalcona incorporada nas cadeias poliméricas tem influência direta na intensidade de fluorescência, logo os baixos valores de rendimento quântico eram esperados. Os efeitos de estabilização do estado excitado proporcionados pelo solvente são pouco pronunciados nos copolímeros. Pois estes materiais apresentam estruturas enoveladas dificultando a interação do solvente com as chalconas. Logo o comportamento linear descrito por Lippert-Mataga não é observado.

Se obteve sucesso nas deposições dos filmes de *LbL* com os copolímeros de chalcona e o PDAC. A taxa de crescimento dos filmes é baixa, mas satisfatórias para um estudo inicial. A quantidade de material adsorvido a cada ciclo de deposição é o mesmo, comportamento característico de processos governados por atração eletrostática entre polieletrólitos. Observa-se que os filmes também apresentam fluorescência, e que o processo é diretamente influenciado pela composição e tamanho de cadeia do polímero.

Os estudos eletroquímicos dos filmes por voltametria cíclica, mostraram a irreversibilidade da reação redox das chalconas presentes na cadeia polimérica juntamente com a baixa estabilidade desses compostos a processos eletroquímicos. O transporte tende a um processo difusional.

Como perspectiva, se faz necessário estudos de composição dos copolímeros. Para se obter mais informações sobre suas propriedades e aplicações. A partir do estudo de composição se obter maiores informações a respeito das propriedades fotofísicas e das melhores condições para as deposições dos filmes de *LbL*, estudos pouco desenvolvidos na literatura. Além de melhores caracterizações dos filmes e do processo de deposição bem como se obter melhores estudos das propriedades eletroquímicas.



## 5 Parte Experimental

### 5.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem prévio tratamento. Os solventes utilizados apenas diclorometano, acetato de etila e hexano foram destilados previamente, todos os outros foram utilizados sem prévio tratamento.

### 5.2 Métodos cromatográficos

#### 5.2.1 Cromatografia de Camada Delgada (CCD)

Foram utilizadas placas de cromatofolhas de alumínio revestidas com sílica gel 60 F254 *Merck*, no acompanhamento das reações por cromatografia em camada delgada.

#### 5.2.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os cromatogramas foram adquiridos em cromatógrafo líquido de alta eficiência HPLC *Shimadzu*, equipado com detector refratométrico RID-10A, degaseificador em linha, bomba LC-20AD, amostrador automático e forno CTO-20A com alça de injeção de 100  $\mu$ L, três colunas de separação GPC-803, CGC-804 e GPC-805. A fase móvel foi tetra-hidrofurano (THF) a 40°C com velocidade de fluxo de 1 mL/min. A curva de calibração foi construída com padrão de poliestireno (PS) com massa molar média na faixa de  $2.5 \times 10^3$  g/mol a  $1.35 \times 10^6$  g/mol e dispersão de massa molar de aproximadamente 1.0. As amostras de copolímero foram solubilizadas em THF, obtendo-se solução 6.67 g/L, e filtradas com algodão.

### 5.3 Métodos Analíticos

#### 5.3.1 Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro *Bruker Ascend* (600 MHz para  $^1\text{H}$  e 150 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) e *Varian Mercy Plus* (300 MHz para  $^1\text{H}$  e 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ ). Foi utilizado TMS (trimetilsilano) como referência interna. As abreviações das multiplicidades dos sinais nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram utilizadas segundo a convenção: s (singleto), d (dubleto), t (tripleto), m (multipeto), dd (duplo dubleto), dt (duplo tripleto), dq (duplo quarteto) e tt (triplo tripleto).

Apenas diclorometano, acetato de etila e hexano foram destilados previamente. Outros solventes foram utilizados sem prévio tratamento.

#### 5.3.2 Espectrofotometria de Absorção

Os espectros de absorção foram obtidos em espectrofotômetro *CaryWin 50 Varian*. As análises em solução foram realizadas em cubeta de quartzo com e as em sólido foram realizadas em substrado de quartzo circulat, 1 cm de diâmetro.

#### 5.3.3 Espectrofotometria de Fluorescência

Os espectros de emissão foram obtidos em espectrofotômetro *Cary Eclipse Spectrophotometer Varian*. As medidas foram realizadas com slit de excitação e emissão de 5

e 10. As análises em solução foram realizadas em cubeta de quartzo e as em sólido foram realizadas em substrado de quartzo circular, 1 cm de diâmetro.

#### 5.3.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em espectrômetro *Varian 640-IR FT-IR Spectrometer*. As análises foram realizadas em pastilha de brometo de potássio (KBr) e no método de refletância atenuada total (ATR).

#### 5.3.5 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em analisador *Shimadzu DTG-60H*. As amostras foram analisadas seguindo o mesmo padrão. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min, a até 900°C a taxa de aquecimento de 10°C/min e panelinha de alumina.

Amostra	Massa (mg)
PAA – 4	7,69
ADFAFE – 10	6,39
MDFAFE – 16	9,41
Poli(MDFAFE-co-AMA) – 18	12,07
Poli(ADFAFE-co-AA) – 19	6,35
PAMA – 20	12,04

#### 5.3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em equipamento *Shimadzu Scientific Instruments DSC-60*. As amostras seguiram o mesmo padrão em todas as análises. Atmosfera de Nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento e arrefecimento de 10°C/min. A primeira rampa de aquecimento de -25°C a 150°C, rampa de arrefecimento de 150°C a -25°C e a segunda rampa de aquecimento de -25°C a 150°C.

Amostra	Massa (mg)
Poli(MDFAFE-co-AMA) – 18	5,00
Poli(ADFAFE-co-AA) – 19	4,50

#### 5.3.7 Estudos Fotofísicos

As medidas de absorção e emissão foram feitas a partir de solução estoque dos polímeros com concentração de 1 g/L em etanol. Uma alíquota de 3 µL foi diluída para 3 mL, se obtendo uma solução com a concentração de 10<sup>-2</sup> g/L que foi pipeta para cubeta de quartzo para a realização das medidas. Os estudos foram feitos em 5 solventes: etanol, 1, 4-dioxano, água deionizada, acetato de etila e diclorometano. Todos os solventes P.A., com exceção dos dois últimos previamente destilados.

Para a determinação do rendimento quântico utilizou-se como fluoróforo padrão solução de sulfato de quinina. A solução foi preparada a partir do cloridrato de quinina, solubilizado em solução de ácido sulfúrico a 0,1 mol/L, até a concentração de  $10^{-2}$  g/L. As soluções estoques dos copolímeros foram preparadas como descrito anteriormente, e foram diluídas até a concentração de  $10^{-2}$  g/L em etanol.

As medidas foram realizadas com fonte de excitação em 350 nm, valor em que o rendimento quântico do sulfato de quinina já é conhecido, 0,577. As medidas foram realizadas com fendas de 2 mm.

A partir das curvas, obteve-se as áreas absolutas para utilização na Equação 2. Onde os termos com índice R são atribuídos ao sulfato de quinina e os com índice X aos compostos de interesse. O termo  $\phi$  se refere ao rendimento quântico e n ao índices de refração da solução de ácido sulfúrico e do etanol.

#### 5.3.8 Potencial Zeta ( $\zeta$ )

As medidas de potencial zeta dos copolímeros foram feitas com equipamento *Malvern, Zetasizer ZS90*, com 1 mL de solução em etanol na concentração de 0,1 g/L.

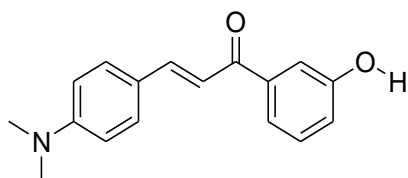
#### 5.3.9 Voltametria Cíclica (VC)

Os voltamogramas foram obtidos utilizando potenciostato Autolab PGSTAT 204 da Metrohm. Os experimentos de VC foram conduzidos em célula eletroquímica contendo três eletrodos; eletrodo de platina (contra-eletrodo), eletrodo Ag/AgCl (eletrodo de referência) e ITO/filme (eletrodo de trabalho). O eletrólito de suporte foi solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L, a faixa de potencial foi de -1,2 a 0,0V, a varredura foi realizada no sentido catódico e o potencial de inversão ( $E_i$ ) de -1,2 V.

### 5.4 Procedimentos Experimentais

#### 5.4.1 Síntese da chalcona 3-(4-Dimetilamino-fenil)-1-(3-hidroxi-fenil)-propenona (DFHFP) - 3

Em balão de 250 mL contendo agitador magnético e em banho de gelo, foram adicionados 20 mL de solução aquosa de NaOH (2 mol/L), 20 mmol da 3-hidroxi acetofenona e 30 mL de etanol. Após 20 min adicionou-se 20 mmol de 4-*N,N*-dimetilaminobenzaldeído e a mistura reacional foi deixada por 24 h. A mistura foi neutralizada com solução aquosa de HCl 10% (3,2 mol/L) e o precipitado foi filtrado com água gelada.



Recristalização em etanol, obtendo-se cristais de cor laranja com 72% de rendimento.

#### RMN $^1H$ (600 MHz, $CDCl_3$ ):

$\delta$  7,77 (1H, d,  $J = 15,4$  Hz); 7,58-7,49 (4H, m); 7,32 (1H, t,  $J = 8,0$  Hz); 7,28 (1H, d,  $J = 15,4$  Hz); 7,05 (1H, dd,  $J = 2,6$  e  $8,0$  Hz); 6,67 (2H, d,  $J = 8,8$  Hz); 3,01 (6H, s)

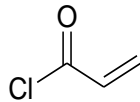
**RMN  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  190,7; 156,4; 146,4; 140,5; 130,6; 129,7; 120,7; 119,7; 115,1; 112,0; 62,8; 40,2.

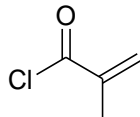
**5.4.2 Procedimento geral para a síntese dos cloretos de ácido**

Em balão de 50 mL contendo agitador magnético foi adicionado 0,05 mol de penta cloreto de fosforo ( $\text{PCl}_5$ ) e conectado a um funil de adição contendo 7 mL do ácido vinílico (acrilato). Com agitação o ácido foi adicionado gota a gota ao  $\text{PCl}_5$  e deixado por 30 minutos sob agitação. O cloreto de ácido formado foi então destilado a  $140^\circ\text{C}$  e utilizado nas próximas etapas.

**5.4.2.1 Cloreto de Acriloíla - 13**



**5.4.2.2 Cloreto de 2-metil Acriloíla - 15**

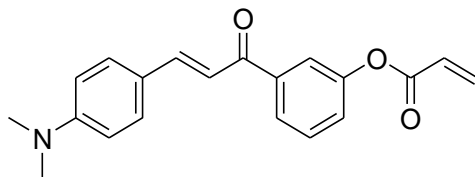


**5.4.3 Síntese dos Monômeros de Chalcona – Procedimento I**

Em balão de 15 mL em banho de gelo e contendo agitador magnético foram adicionados 7 mL de 2-butanona seca e dissolvidos 5 mmol de chalcona e 5 mmol de trietilamina. Em outro balão de 5 mL foram adicionados 3 mL de 2-butanona e dissolvidos 6 mmol do cloreto de ácido. A solução de cloreto de ácido foi adicionada lentamente a solução de chalcona e trietilamina e deixada por 24 h sob agitação.

A mistura reacional foi então filtrada com 2-butanona gelada para remoção do sal de amônio quaternário, adicionado 5 mg de hidroquina e a 2-butanona foi evaporada. O evaporado foi então extraído com diclorometano e solução aquosa 10 % de bicarbonato de sódio. À fase orgânica foi adicionado sulfato de sódio, filtrada com algodão, evaporada.

**5.4.3.1 Ácido acrílico 3-[3-(4-dimetilamino-fenil)-acrilóil]-fenil ester (ADFAFE) - 10**



Recristalização em etanol, obtendo-se cristais de cor vermelha com 55 % de rendimento.

**Ponto de Fusão (PF):** 100-103 °C

**RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ 7,85 (1H, dt, *J* 1,29 e 8,07 Hz); 7,75 (1H, d, *J* 15,77 Hz); 7,73 (1H, t, *J* 1,83 Hz); 7,51 (2H, d, *J* 8,80 Hz); 7,89 (1H, dd, *J* 7,89 Hz); 7,30 (1H, dq, *J* 8,07 e 2,20 e 0,73 Hz); 7,23 (1H, d, *J* 3,67 Hz); 6,65 (2H, d, *J* 9,17 Hz); 6,62 (1H, dd, *J* 1,10 e 16,14 Hz); 6,33 (1H, d, *J* 10,64 Hz); 6,31 (1H, d, *J* 10,27 Hz); 6,02 (1H, dd, *J* 1,10 e 10,64 Hz); 3,01 (6H, s).

**RMN <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ 189,5; 164,4; 152,2; 146,5; 145,9; 140,6; 132,9; 130,6; 129,5; 127,8; 125,8; 125,3; 122,5; 121,5; 116,5; 115,1; 111,8; 40,1.

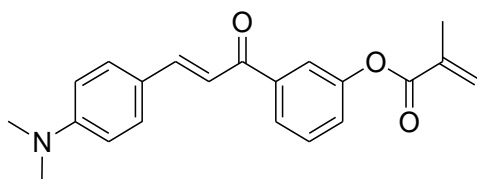
**HRMS (ESI+ MS/MS) m/z:**

Calculado para [M+H]<sup>+</sup> C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>: 322.1438; encontrado: 322,1438

**FTIR (Pastilha de KBr):**

2910, 1741, 1646, 1560, 1523, 1137, 792 cm<sup>-1</sup>.

5.4.3.2 **2-Metil-ácido acrílico 3-[3-(4-dimetilamino-fenil)-acrilóil]-fenil ester (MDFAFE) - 16**



Obtido sólido vermelho escuro com 45 % de rendimento.

**Ponto de Fusão (PF):** 87-89 °C

**RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ 7,85 (1H, d, *J* 7,70 Hz); 7,75 (1H, d, *J* 15,41 Hz); 7,71 (1H, t, *J* 1,83 Hz); 7,52 (2H, d, *J* 9,17 Hz); 7,47 (1H, t, *J* 7,89 Hz); 7,30 (1H, dd, *J* 1,47 e 8,07 Hz); 7,23 (1H, d, *J* 6,60 Hz); 6,66 (2H, d, *J* 8,80 Hz); 6,35 (1H, s); 5,76 (1H, t, *J* 1,29 Hz); 3,01 (6H, s); 2,05 (3H, s).

**RMN <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ 189,5; 165,7; 151,1; 146,4; 140,6; 135,7; 130,6; 129,5; 127,6; 125,6; 125,5; 121,5; 116,6; 111,9; 40,2; 40,1.

**HRMS (ESI+ MS/MS) m/z:**

Calculado para [M+H]<sup>+</sup> C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>: 336.1594; encontrado: 336,1594

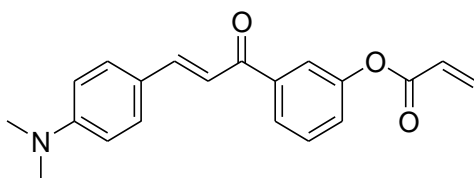
**FTIR (Pastilha de KBr):**

2927, 1735, 1648, 1562, 1367, 1234, 811, 536  $\text{cm}^{-1}$ .

**5.4.4 Síntese do Monômero de Chalcona – Procedimento II**

Em balão de 25 mL em banho de gelo e contendo agitador magnético foram adicionados 15 ml de diclorometano seco e dissolvidos 5 mmol de chalcona e 0,01 mol de trietilamina, foi então adicionado lentamente 0,01 mol de cloreto de ácido a solução e deixada por 24 h sob agitação.

A mistura reacional foi extraída com diclorometano e solução aquosa 10 % de bicarbonato de sódio. À fase orgânica foi adicionado sulfato de sódio, filtrada com algodão, evaporada.

**5.4.4.1 Ácido acrílico 3-[3-(4-dimetilamino-fenil)-acrilóil]-fenil ester (ADFAFE) – 10**

Obtido sólido laranja com 68% de rendimento.

**5.4.5 Síntese dos Copolímeros de chalcona/ acrilatos.****5.4.5.1 Poli(ADFAFE-co-AA) - 19**

Em balão de 25 mL com agitador magnético foram adicionados 15 mL de solução aquosa (água deionizada) de poli(alcili vinílico) (PVA) 1 g/L. Em um béquer foram misturados 30 mmol de AA, 0,75 mmol de ADFAFE e 2 mmol de PBO. A mistura foi adicionada ao balão com agitação vigorosa e deixado em refluxo a 70°C por 24h.

A mistura reacional foi transferida para uma placa de petri e colocada em estufa a °C por 24h para secagem. Obteve-se um sólido pegajoso de cor vermelho escuro que foi macerado com almofariz e pistilho com nitrogênio líquido. O pó foi lavado com excesso de éter etílico e filtrado.

**FTIR (ATR):**

2942, 1687, 1452, 1425, 1292, 707  $\text{cm}^{-1}$ .

**5.4.5.2 Poli(MDFAFE-co-AMA) - 18**

Em balão de 25 mL com agitador magnético foram adicionados 7 mL de 2-butanona anidra, 1,5 mmol de MDFAFE, 30 mmol de AMA e 0,6 mmol de PBO. A mistura foi deixada em refluxo a 70°C por 3h.

A mistura reacional foi lavada várias vezes com excesso de éter etílico e filtrada. Obteve-se um sólido de cor laranja com 90% de rendimento.

**FTIR (Pastilha de KBr):**

2946, 1735, 1265, 1176, 800, 528  $\text{cm}^{-1}$ .

**5.4.6 Deposição dos filmes de *Layer by Layer* (LbL)**

Os filmes foram depositados pela técnica de automontagem *LbL* em substratos de quartzo, circular de diâmetro 1 cm, e ITO, retangular de 1  $\text{cm}^2$ . Previamente as deposições os substratos passam por processo de limpeza. No substrato de quartzo o processo é constituído por uma parte ácida e outra básica, respectivamente, em uma sequência de soluções: 1) imersão em solução “piranha” ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , 3:1 v/v); 2) enxágue com água deionizada; 3) imersão em solução RCA ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ , 5:1:1 v/v) a 65°C por 30 min; 4) enxágue com água deionizada. O substrato de ITO o processo é constituído por: 1) esfoliação manual das lâminas individualmente com detergente; 2) imersão em água deionizada e dois ciclos de banho ultrassônico; 3) enxaguem com água deionizada em abundancia até remoção do detergente e um ciclo de banho ultrassônico. As laminas são então armazenadas em água deionizada na geladeira, até a deposição dos filmes. Os substratos foram secados com jato de ar comprimido imediatamente antes das deposições.

As soluções/suspensões de todos os materiais para as deposições foram preparadas com etanol e água deionizada, dependendo do material. Em condições otimizadas, as seguintes soluções de deposição foram utilizadas: chalcona (1 g/L), PDAC (1 g/L) e PSS (1 g/L).

As deposições foram feitas manualmente em temperatura ambiente. A obtenção de uma bicamada de PDAC/chalcona é feita por etapas sucessivas de imersão e enxague: 1) imersão do substrato na solução de PDAC por 5 min; 2) lavagem do substrato por 20 s em água deionizada com agitação vigorosa; 3) secagem do substrato com jato de ar comprimido; 4) imersão do substrato na solução de chalcona por 5 min; 5) lavagem e 6) secagem como descrito anteriormente em 2 e 3. Ao termino do ciclo há a formação do filme com uma bicamada,  $(\text{PDAC/chalcona})_n$ , onde n representa o número de bicamadas.

Para aumentar o número de sítios de ancoragem visando melhores aderências das deposições de interesse no filme é feita uma pre-bicamada PDAC/PSS antes das bicamadas do filme  $(\text{PDAC/chalcona})_n$ . As deposições das pre-bicamadas foram feitas da mesma forma que as do filme  $(\text{PDAC/chalcona})_n$ .

**5.4.7 Deposição dos Filmes por Evaporação de solvente (*Casting*)**

O filme por evaporação de solvente foi depositado em substrato de ITO, previamente limpos e armazenados pelo mesmo procedimento citado anteriormente (4.15). A solução de chalcona para a deposição foi preparada em diclorometano. Em condição otimizada, a solução de deposição foi preparada na concentração de 1 g/L.

**6 Referências Bibliográficas**

1. Ni, L.; Meng, C. Q.; Sikorski, J. a ;*Expert Opin. Ther. Pat.* **2004**, *14*, 1669.
2. Mahapatra, D. K.; Bharti, S. K.; Asati, V. ;*Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *101*, 496.
3. Mahapatra, D. K.; Bharti, S. K.; Asati, V. ;*Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *98*, 69.
4. Alvim, H. G. O.; Fagg, E. L.; de Oliveira, A. L.; de Oliveira, H. C. B.; Freitas, S. M.; Xavier, M.-A. E.; Soares, T. A.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Silva, W. A.; Neto, B. A. D. ;*Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4764.
5. Rurack, K.; Dekhtyar, M. L.; Bricks, J. L.; Resch-Genger, U.; Rettig, W. ;*J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9626.
6. Dao, T. T. H.; Linthorst, H. J. M.; Verpoorte, R. ;*Phytochem. Rev.* **2011**, *10*, 397.
7. Claisen, L.; Lowman, O.; Ber. **1887**, *20*, 651. *apud*. Kürti, L.; Czakó, B. *Strategic applications of named reactions in organic synthesis: background and detailed mechanisms*; 2005.
8. Lawrence, N. J.; Rennison, D.; McGown, A. T.; Ducki, S.; Gul, L. a.; Hadfield, J. a.; Khan, N. ;*J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 421.
9. Lee, S.-C.; Kang, N.-Y.; Park, S.-J.; Yun, S.-W.; Chandran, Y.; Chang, Y.-T. ;*Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48*, 6681.
10. Danko, M.; Andics, A.; Kosa, C.; Hrdlovic, P.; Vegh, D. ;*Dye. Pigment.* **2012**, *92*, 1257.
11. Fayed, T. A. ;*Chem. Phys.* **2006**, *324*, 631.
12. Gaber, M.; Diab, H. ;*Opt. Laser Technol.* **2011**, *43*, 592.
13. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2006.
14. Wardle, B. *Principles and Applications of Photochemistry*; Wiley, Org.; Manchester, UK, 2009.
15. Valeur, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Wiley-VCH, Org.; Weinheim, Alemanhas, 2002.
16. Skoog, D. A. West, D. M. Holler, F. J. Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*; Thomson, Org.; tradução 8.; 2006.
17. Reichardt, C. *Solvents ans Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH, Org.; 3ª ed.; 2004.
18. Reichardt, C. ;*Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
19. Allcock, H. R.; Lampe, F. W.; Mark, J. E. *Contemporary Polymer Chemistry*; Pearson, Org.;



3º ed; 2004.

20. Canevarolo Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros*; Artliber, Org.; 2º edição.; São Paulo, 2006.

21. Odian, G. *Principles of Polymerization*; Wiley InterScience (Online service), Org.; fourth.; Nova York, USA, 2012.

22. Asua, J. M. *Polymer reaction engineering*; 2007.

23. Jensen, A. T. Síntese de Látice Polimérica a Base de Oleato de Metila Modificado e Estireno via Polimerização em Meios Dispersos, UnB - Universidade de Brasília, 2013.

24. Meyer, T.; Keurentjes, J. T. F. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*; 2008.

25. Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; Ltd, John W. and S., Org.; 1997.

26. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. ;*Polímeros* **2007**, 17, 166.

27. Neto, W. S.; Jensen, A. T.; Ferreira, G. R.; Fonseca Valadares, L.; Gambetta, R.; Gonçalves, S. B.; Machado, F. ;*Curr. Pharm. Des.* **2015**, 1, 1.

28. Chanda, M. *Introduction To Polymer Science and Chemistry, a Problem Solving Approach*; Group, T. and F., Org.; first.; 2006.

29. Subramanian, K.; Krishnasamy, V.; Nanjundan, S.; Rami Reddy, a. V. ;*Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 2343.

30. Balaji, R.; Nanjundan, S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1023.

31. Mihara, T.; Tsutsumi, M.; Koide, N. **2002**, 382, 53.

32. Nanjundan, S.; Jayakumar, R.; Jone Selvamalar, C. S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99, 2913.

33. Selvam, P.; Babu, K. V.; Penlidis, A.; Nanjundan, S. ;*Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 831.

34. Barim, G.; Altun, O.; Yayla, M. G. ;*Polym.* **2015**, 39, 13.

35. Paterno, L. G.; Soler, M. a G. ;*Jom* **2013**, 65, 709.

36. Lutkenhaus, J. L.; Hammond, P. T. ;*Soft Matter* **2007**, 3, 804.

37. Blodgett, K. B. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007.

38. Paterno, L. G.; Dema-ufscar, D. D. E. D. M.; Sp, S. C. ;*Quim. Nova* **2001**, 24, 228.

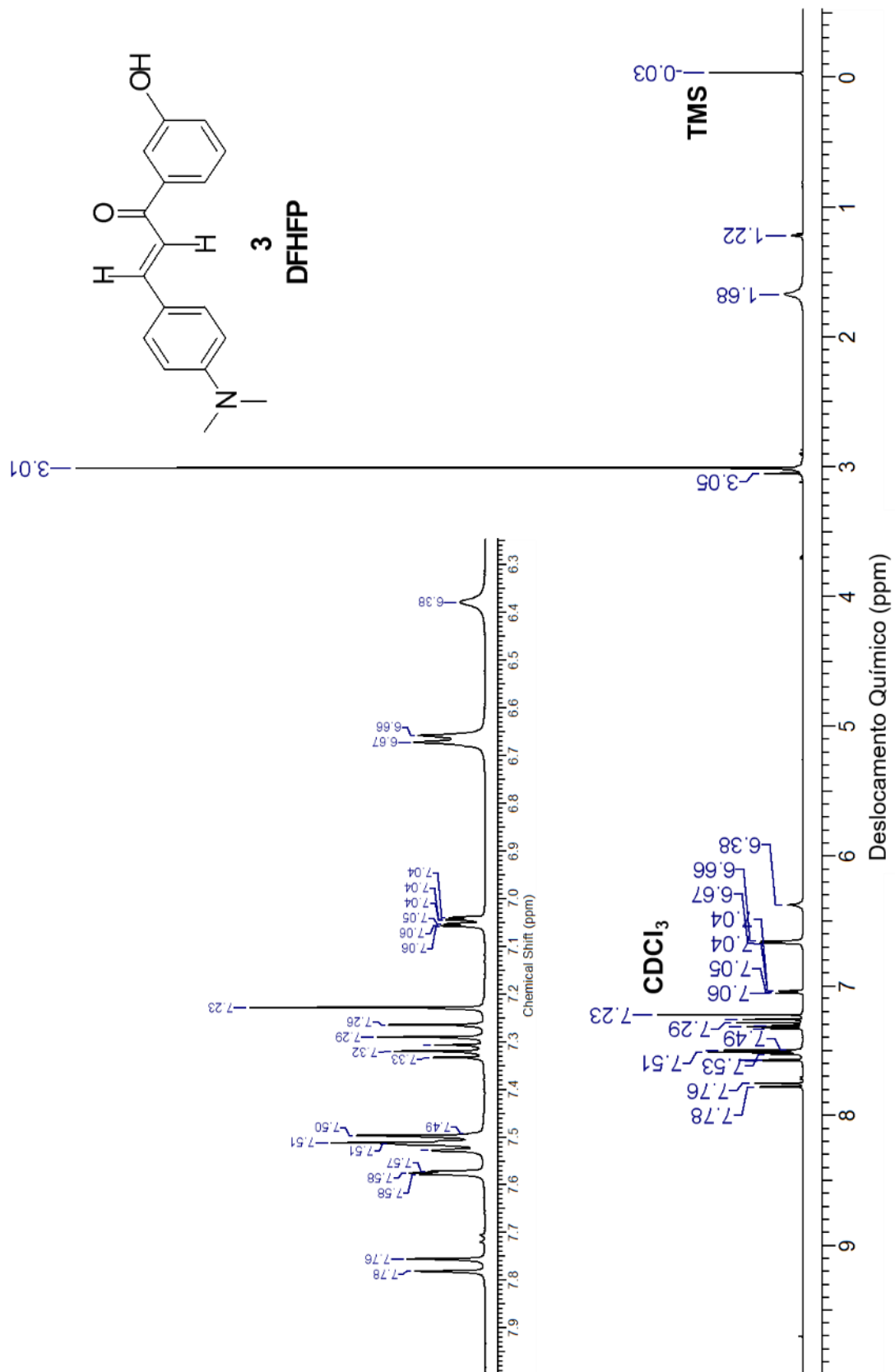
39. Decher, G. ;*Science (80-. )*. **1997**, 277, 1232.

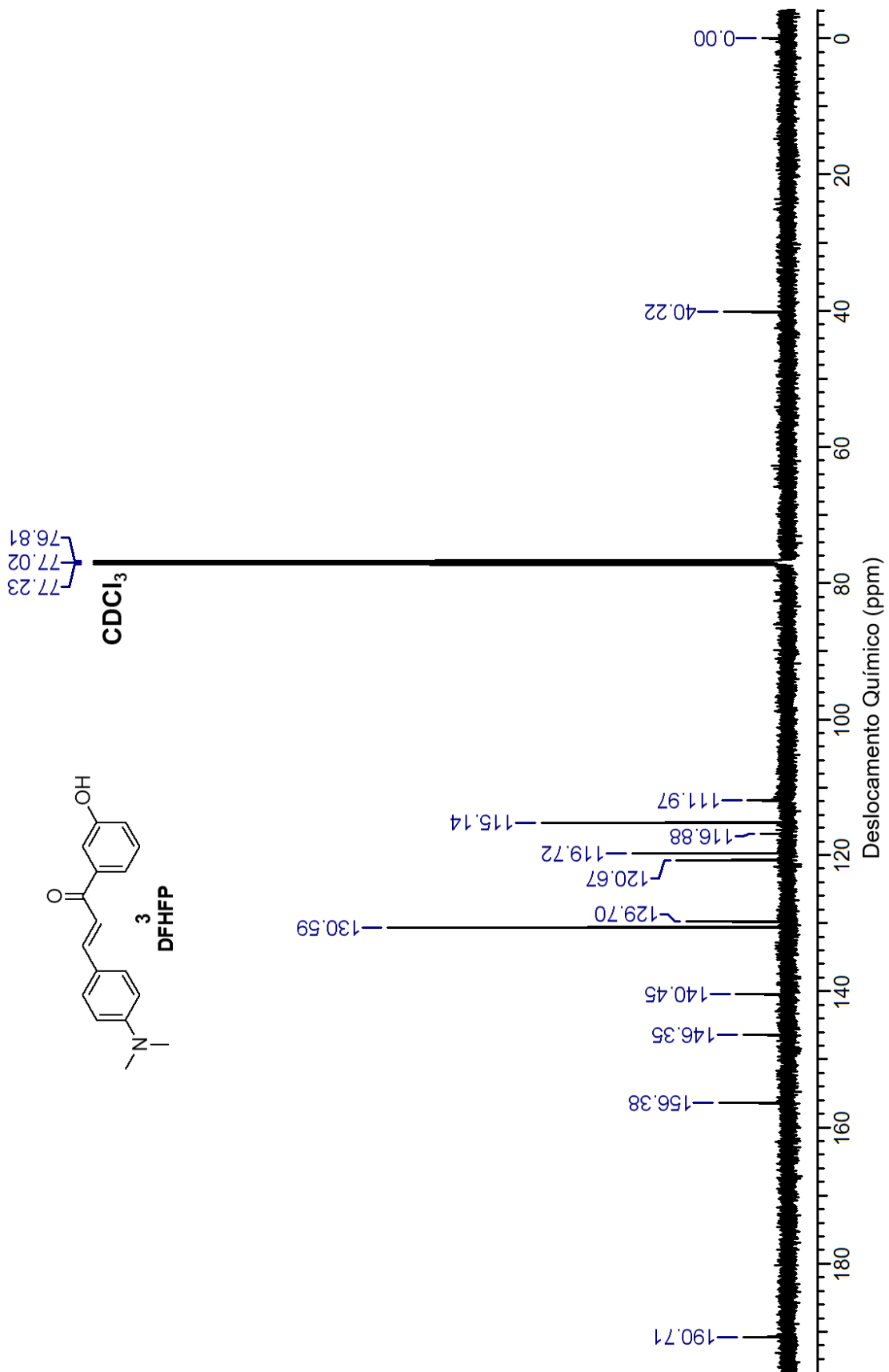
40. Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Rydzek, G.; Ji, Q.; Yonamine, Y.; Wu, K. C.-W.; Hill, J. P. ;*Chem. Lett.* **2014**, 43, 36.

41. Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2319.

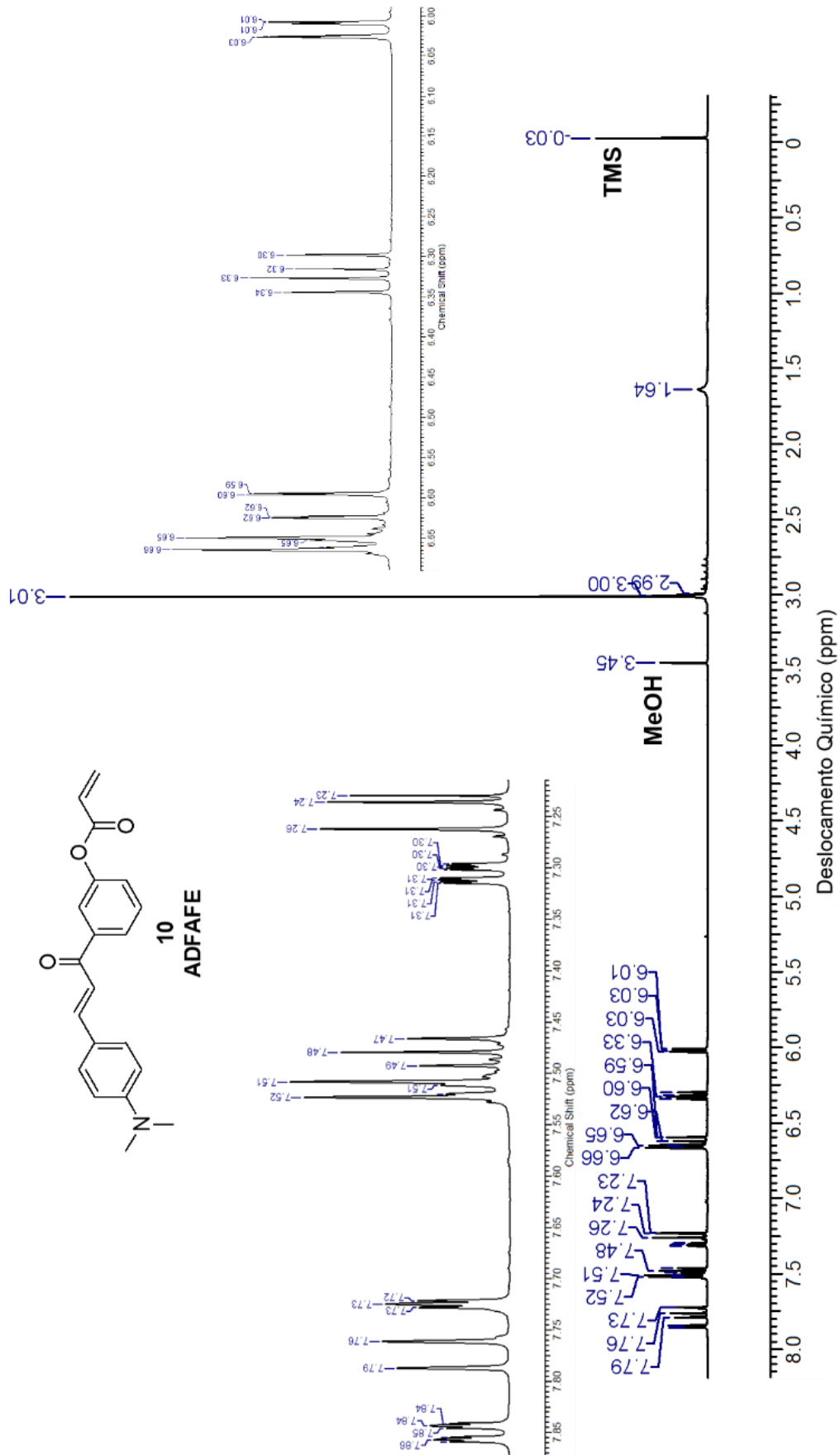
42. Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. ; *Thin Solid Films* **1992**, 210–211, 831.
43. Bhalerao, U. M.; Acharya, J.; Halve, A. K.; Kaushik, M. P. ; *RSC Adv.* **2014**, 4, 4970.
44. Andrade, C. K.; Rocha, R. O.; Vercillo, O. E.; Silva, W. A.; Matos, R. A. ; *Synlett* **2003**, 2351.
45. Rodrigues, T. S.; Silva, V. H. C.; Lalli, P. M.; Oliveira, H. C. B. De; Silva, W. A.; Coelho, F.; Eberlin, M. N.; Neto, B. A. D. ; *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 5239.
46. Stempel, Guido H.; Croos, Robert P.; Mariella, R. P. ; *Notes* **1950**, 72, 2299.
47. Luo, J.; Wang, Y.; Ren, R.; Sun, W.; Shen, Z. ; *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, n/a.
48. Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*; Elsevier, Org.; second.; 2006.
49. Silva, F. M.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. ; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 1077.
50. Teng, H.; Koike, K.; Zhou, D.; Satoh, Z.; Koike, Y.; Okamoto, Y. ; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, 47, 315.
51. Schork, F. J. In *Polymer Reactor Engineering*; McGreavy, Org.; New Delhi, 1994.
52. Sayer, C.; Araujo, P. H. H.; Arzamendi, G.; Asua, J. M.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. ; *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2001**, 39, 3513.
53. Melo, L. R. De Síntese , Caracterização e Estudo Fotofísico de Chalconas Fluorescentes, UnB - Universidade de Brasília, 2015.
54. Pannipara, M.; Asiri, A. M.; Alamry, K. A.; Arshad, M. N.; El-Daly, S. A. ; *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, 136, 1893.
55. Kamal, A.; Kumar, K.; Kumar, V.; Mahajan, R. K. ; *Electrochim. Acta* **2014**, 145, 307.
56. Wheeler, O. H.; Gore, P. H.; Santiago, M.; Baez, R. ; *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 2580.
57. Organics, A. *Reference Handbook of Fine Chemistry*.
58. Nizri, G.; Lagerge, S.; Kamyshny, A.; Major, D. T.; Magdassi, S. ; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 320, 74.
59. Carvalho, C. L. de Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes de polianilina/óxido de grafeno, UnB - Universidade de Brasília, 2016.
60. Teixeira, P. R. Estrutura e propriedades de nanopartículas de ouro sintetizadas na presença de polímeros, UnB - Universidade de Brasília, 2016.
61. Tompe, P.; Clementis, G. **1995**, 2670.
62. Tavares, E. M.; Carvalho, A. M.; Gonçalves, L. M.; Valente, I. M.; Moreira, M. M.; Guido, L. F.; Rodrigues, J. A.; Doneux, T.; Barros, A. A. ; *Electrochim. Acta* **2013**, 90, 440.

Anexos

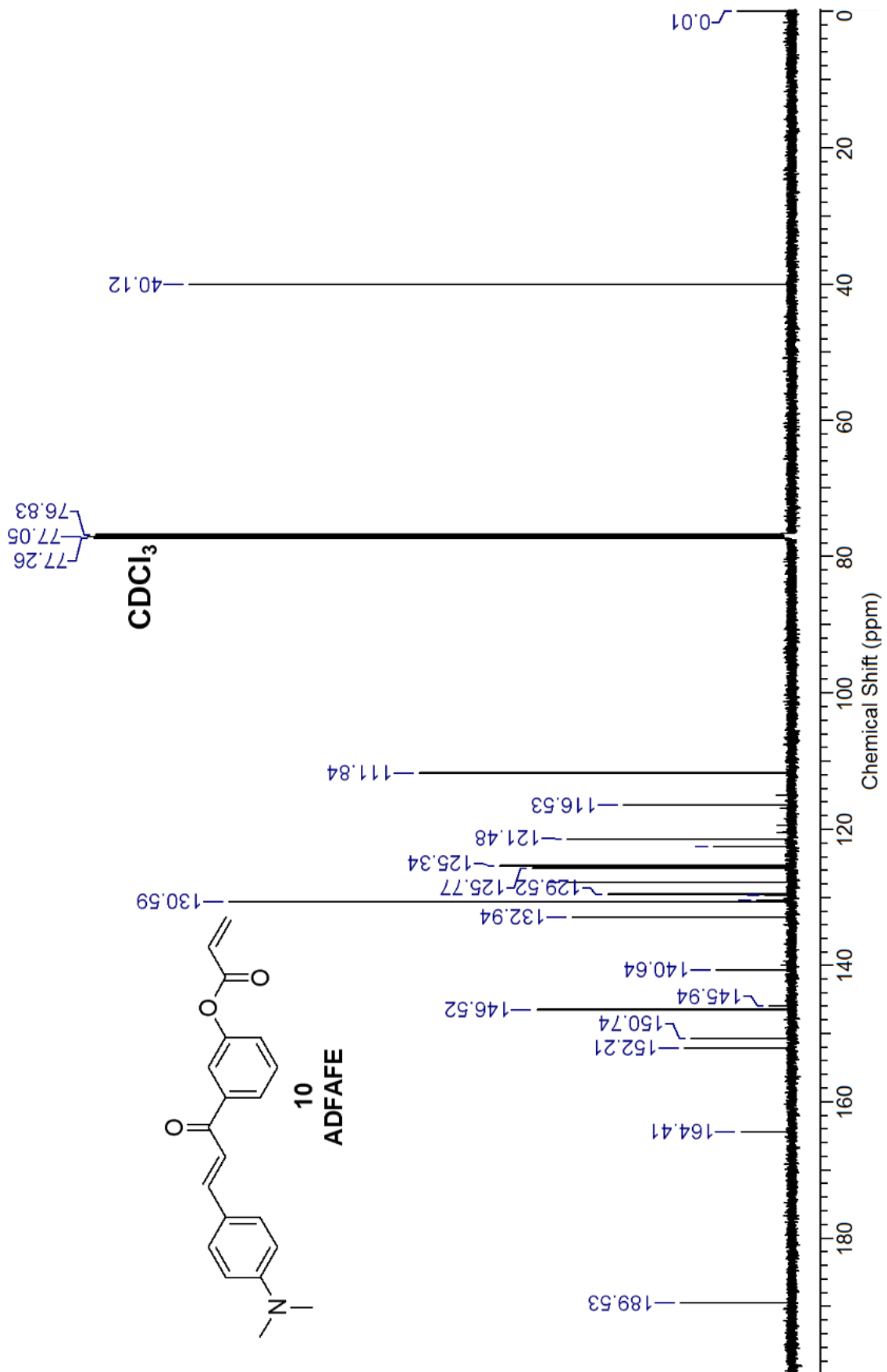
6.1 Espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ Espectro 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) da chalcona **3** (DFHFP).



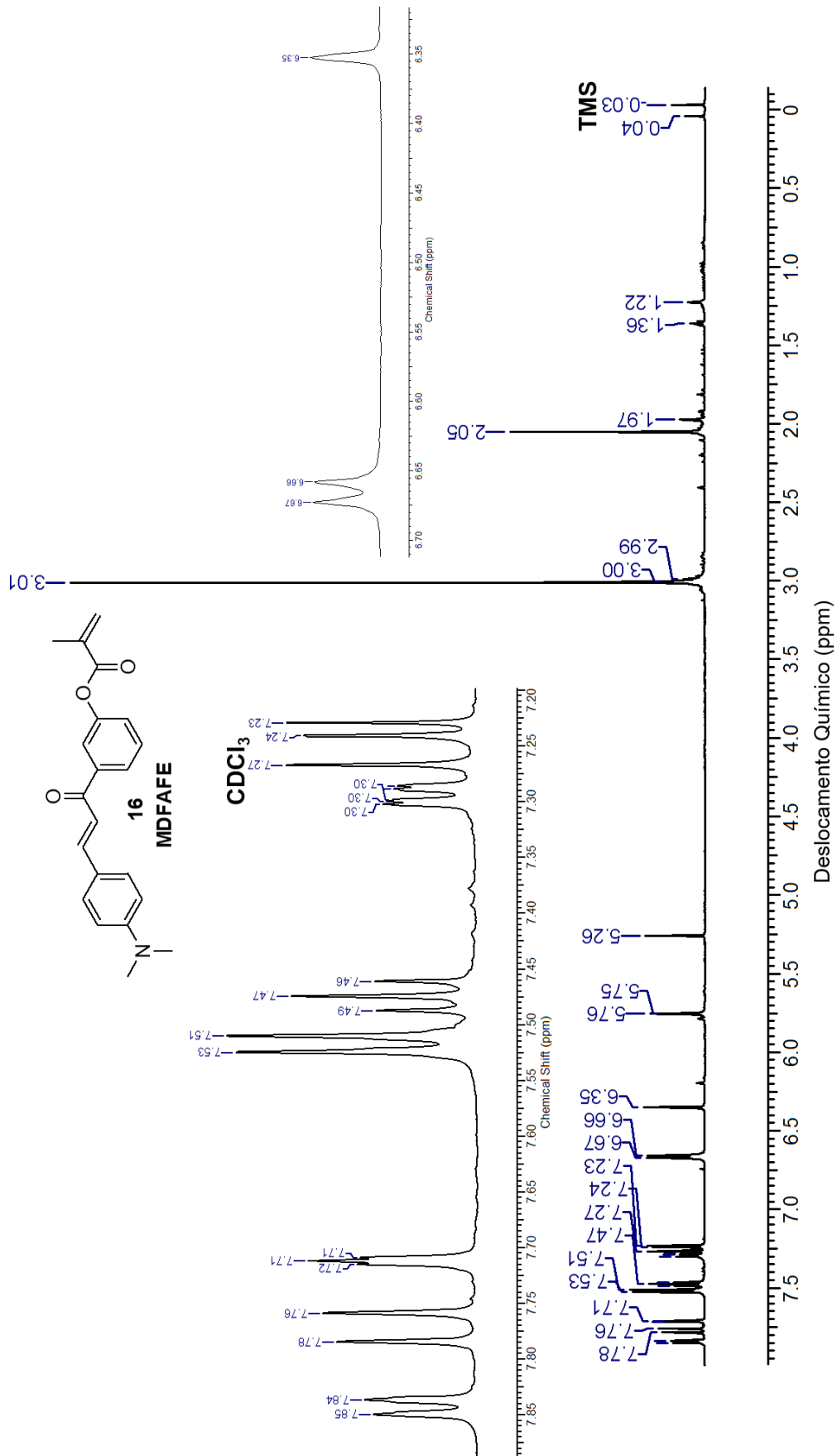
**Espectro 2.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) da chalcona **3** (DFHFP).



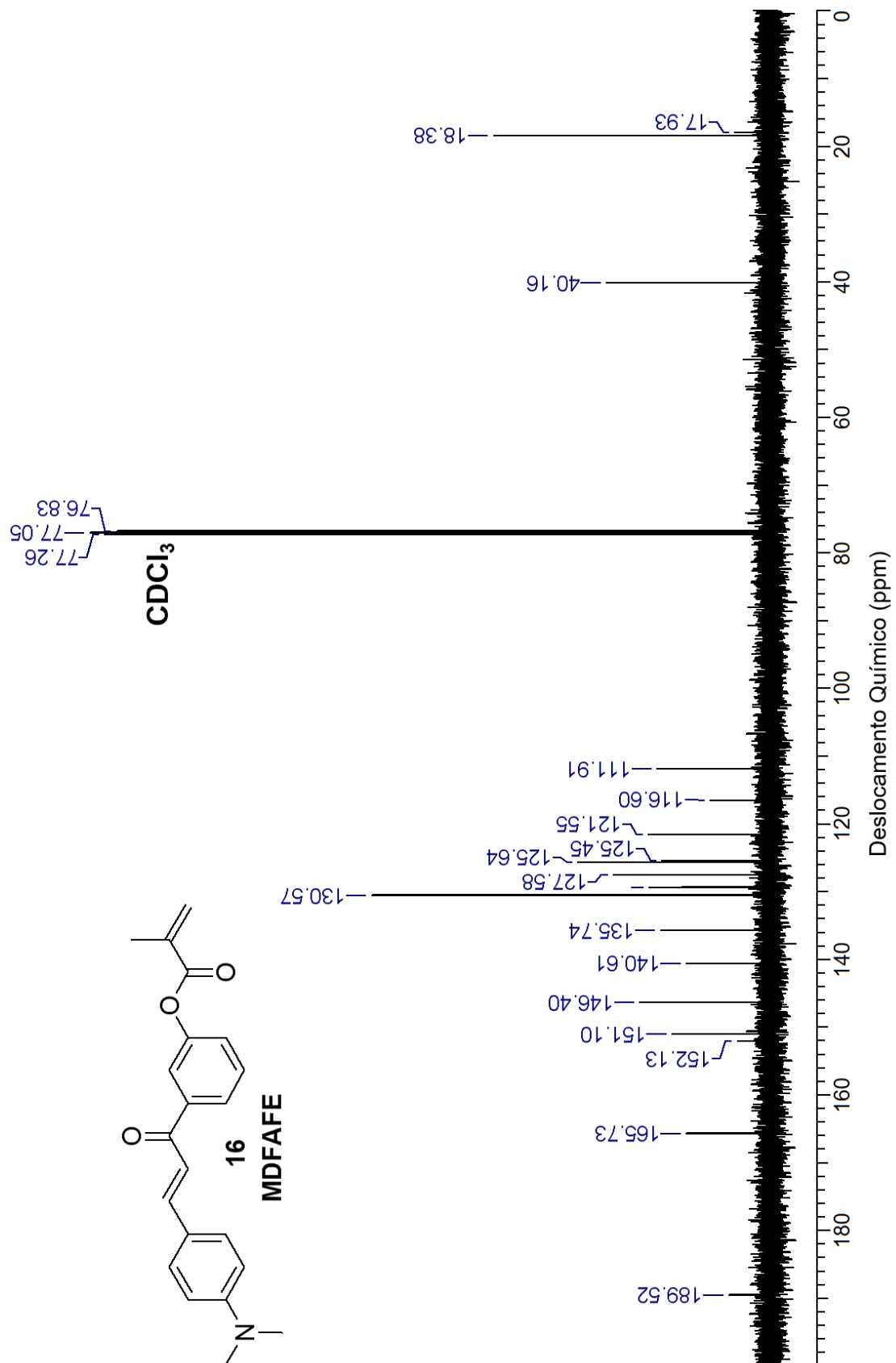
**Espectro 3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero de chalcona 10 (ADFAFE).



**Espectro 4.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do monômero de chalcona **10** (ADFAFE).

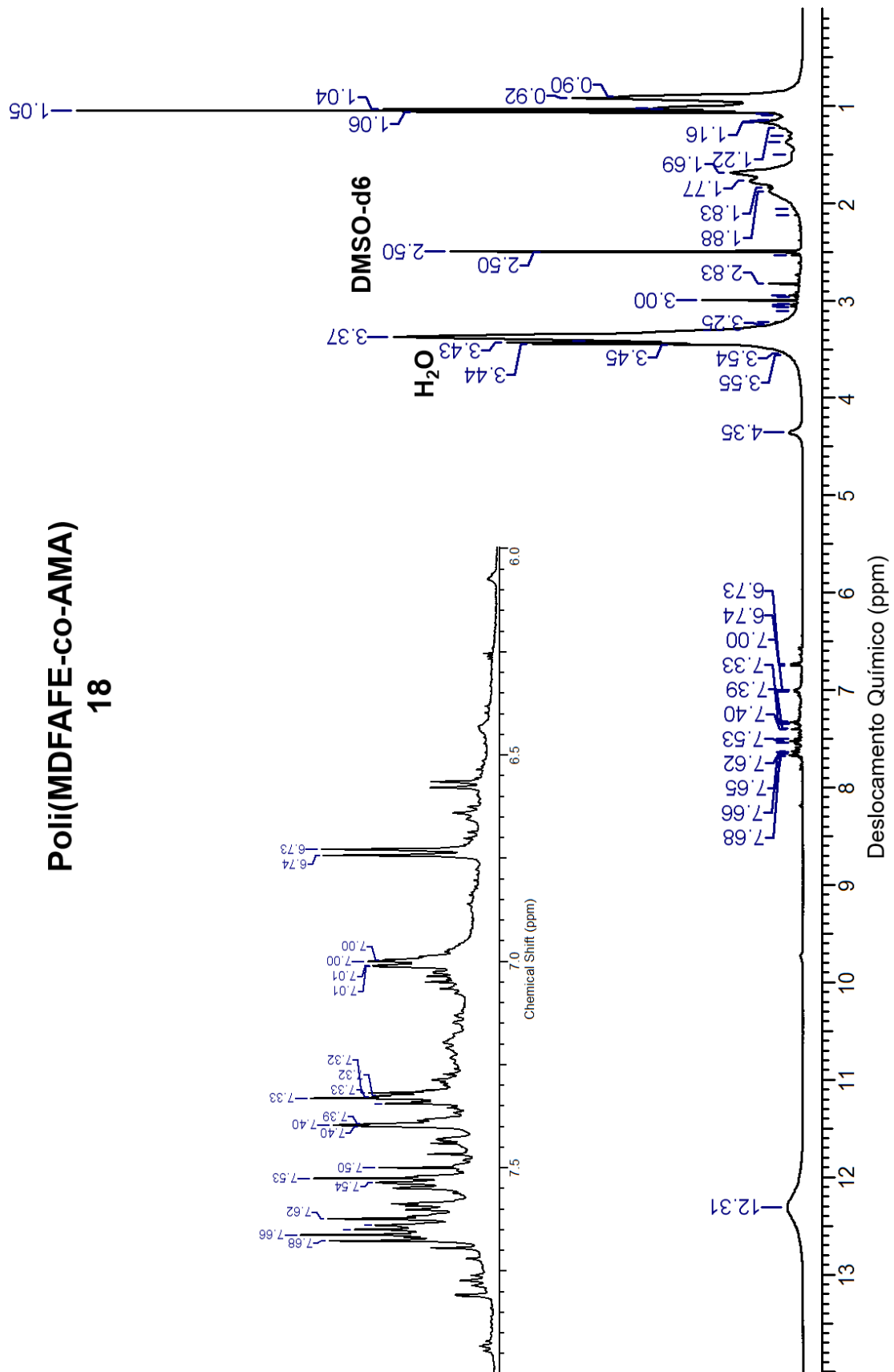


**Espectro 5.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero de chalcona **16** (MDFAFE).

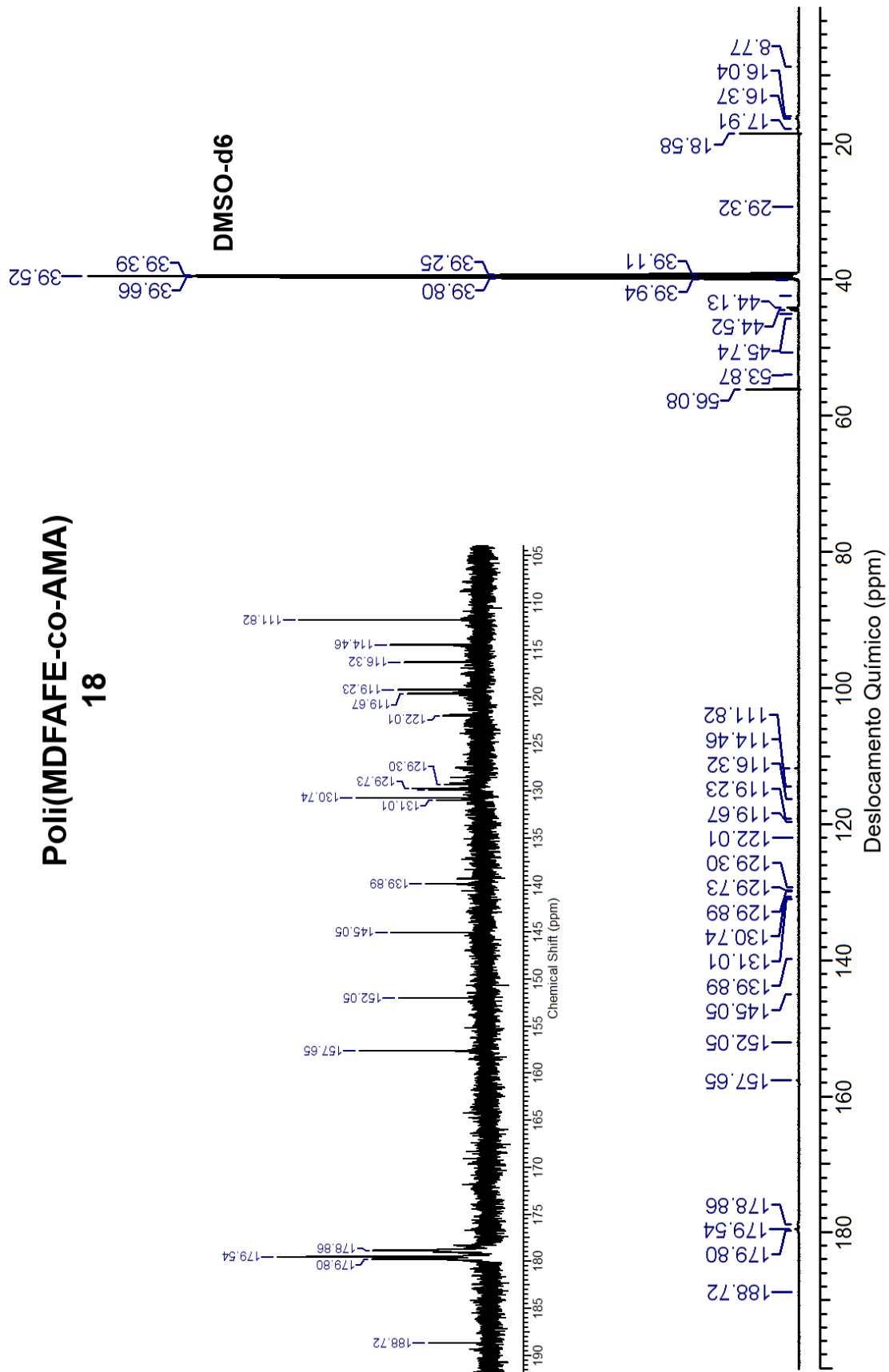


**Espectro 6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (6000 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do monômero de chalcona **16** (MDFAFE).

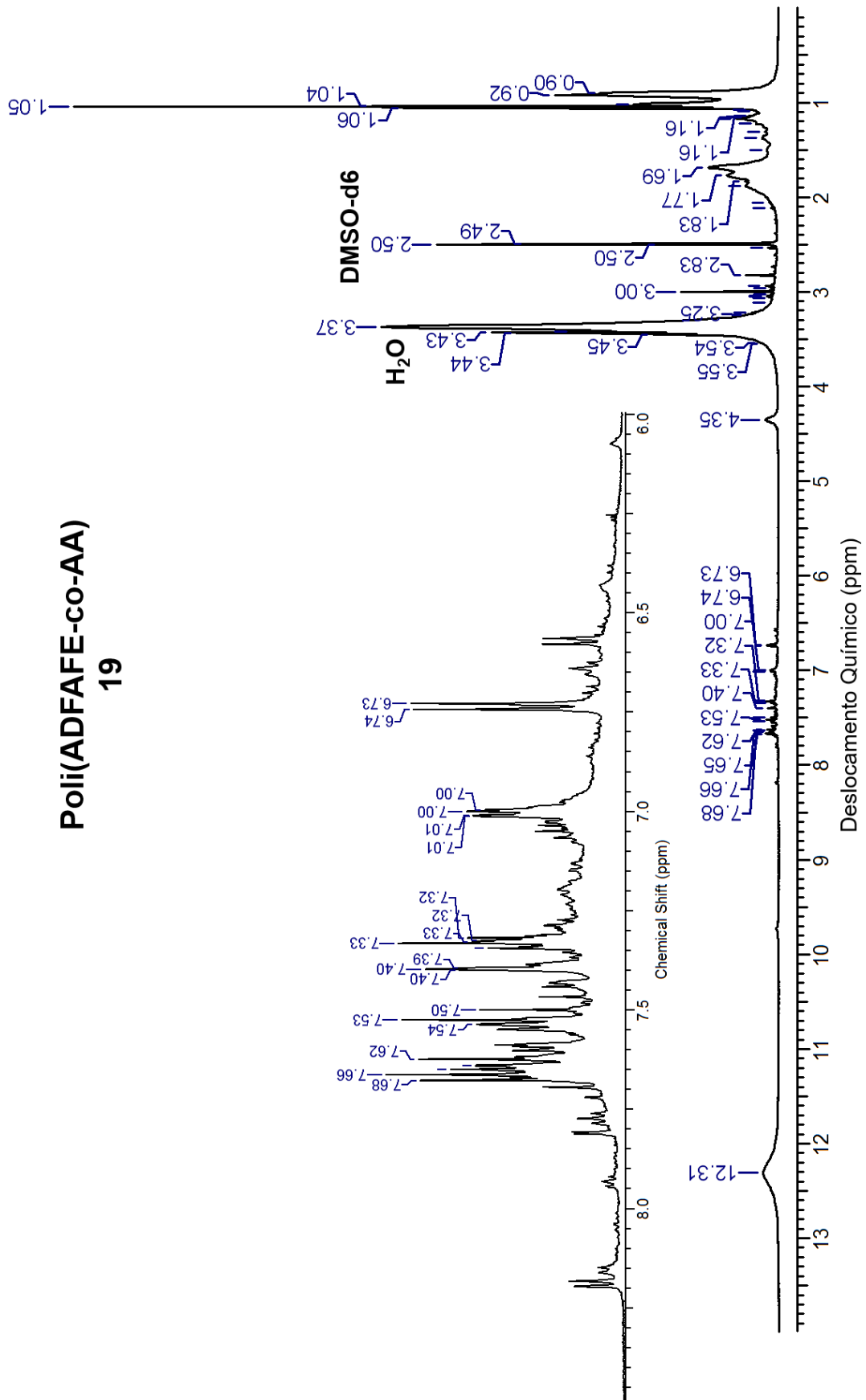




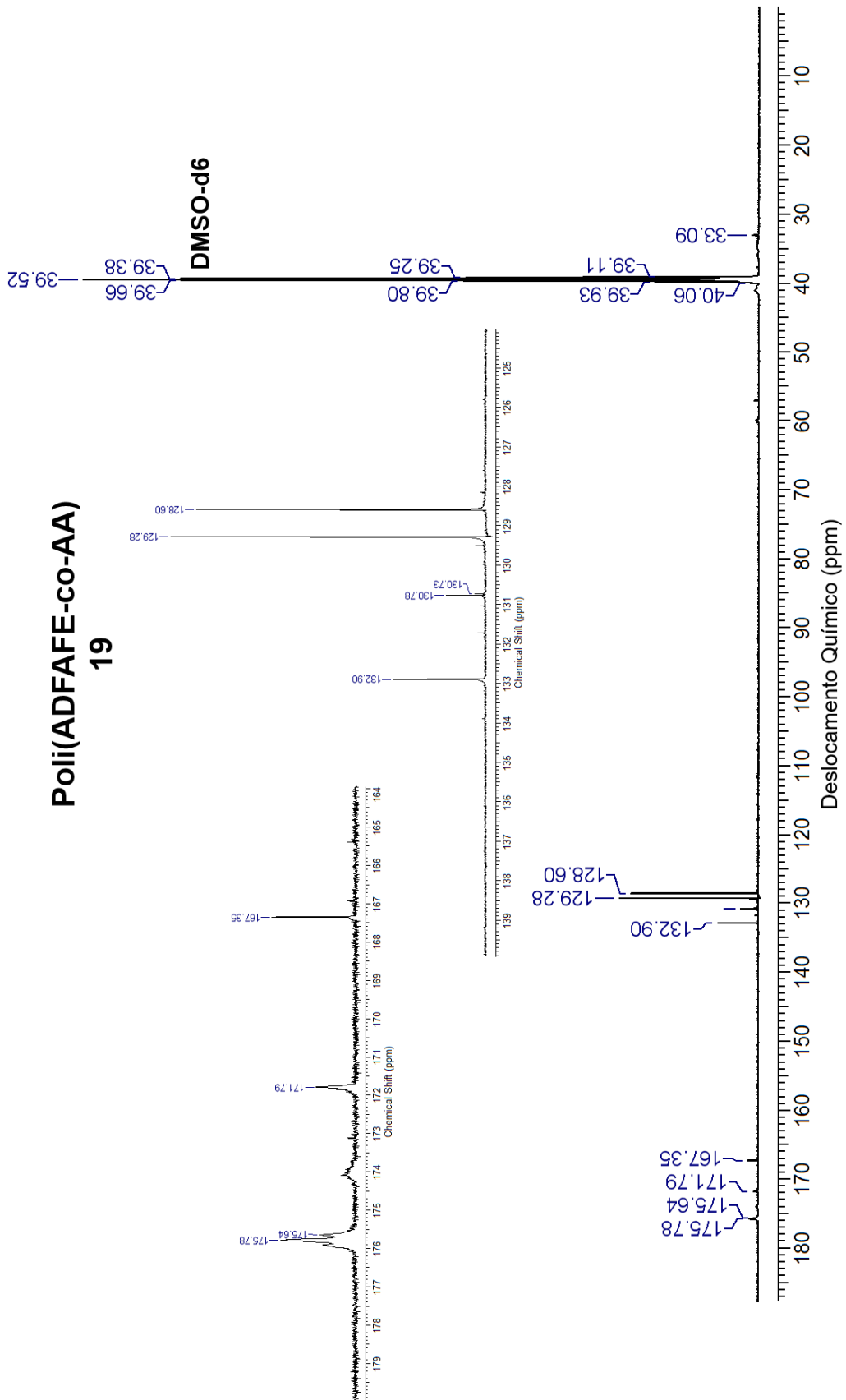
**Espectro 7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO-d6) do copolímero **18**.



**Espectro 8.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz, DMOS-d6) do copolímero **18**.



**Espectro 9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do copolímero **19**.



**Espectro 10.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do copolímero **19**.