

Guilherme Costi Sgiers (IC), Guilherme Wiethaus (PQ), Leandra Franciscato Campo (PQ),  
Valter Stefani (PQ) e Fabiano Severo Rodembusch (PQ)

Laboratório de Novos Materiais Orgânicos - IQ/UFRGS  
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre-RS - CEP 91501-970  
http://www.iq.ufrgs.br/lnmo E-mail: g\_costi@hotmail.com

## Introdução

É esperado, cada vez mais, uma revolução em materiais no processamento de dados e tecnologias baseados na óptica no lugar da eletrônica. Neste trabalho, estes materiais são constituídos em geral de moléculas orgânicas que exibem uma atividade óptica não linear (ONL), apresentando aplicações em fotônica, biosensores, entre outros.[1] Essa propriedade é de responsabilidade eletrônica, porque devem existir elétrons prontamente disponíveis, um caminho para eles se deslocarem e uma maneira de lá chegarem.[2] As propriedades não lineares destas moléculas são em grande parte aumentadas ou modificadas pela adição de grupos fortemente doadores (D), aceptores (A) separados por um caminho conjugado (Figura 1).

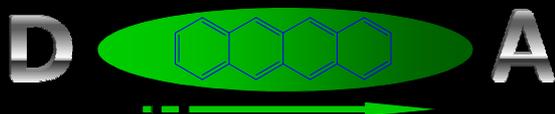


Figura 1. Esquema de estruturas moleculares *push-pull* com aplicação em ONL.

Neste contexto, os benzazóis apresentam aplicações interessantes em óptica não-linear,[3] pois são termo e fotoestáveis, têm um caminho de conjugação entre os grupos doadores e aceptores e, principalmente, possuem uma rigidez estrutural proveniente de uma ligação de hidrogênio intramolecular. Desta forma, este trabalho objetiva a obtenção de novas iminas para potencial aplicação em óptica não-linear.

## Experimental

A síntese consiste na condensação da 4-nitro-1,2-fenilenodiamino (1a) ou 5-nitro-2-aminofenol (1b) com o ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico (2) em meio ácido utilizando rampa de aquecimento. Após resfria-se a mistura reacional, verte-se em gelo e neutraliza-se o precipitado obtido, resultando nos produtos desejados (3a-b) (Figura 2).[3] A purificação é feita através de sistema extrator Soxhlet utilizando acetona como eluente.

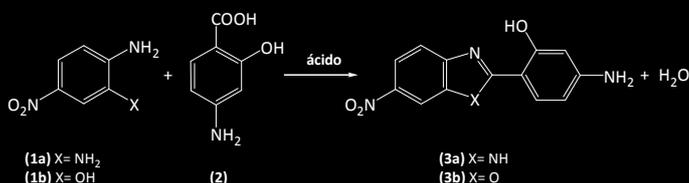


Figura 2. Esquema sintético de obtenção dos precursores (3a-b).

### 2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (3a)

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): (ppm) = 13,07 (s largo, 1H, OH); 12,27 (s largo, 1H, NH); 8,35 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 8,08 (dd, 1H, H<sub>5</sub>, J<sub>m</sub>=1,8 Hz, J<sub>o</sub>=8,7 Hz); 7,72 (d, 1H, H<sub>6</sub>, J<sub>o</sub>=8,7 Hz); 7,65 (d, 1H, H<sub>4</sub>, J<sub>o</sub>=8,7 Hz); 6,25 (d, 1H, H<sub>5</sub>, J<sub>m</sub>=1,5 Hz, J<sub>o</sub>=8,4 Hz); 6,17 (d, 1H, H<sub>3</sub>, J<sub>m</sub>=1,5 Hz); 5,99 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

### 2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (3b)

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): (ppm) = 10,89 (s, 1H, OH); 8,59 (d, 1H, H<sub>7</sub>, J<sub>m</sub>=1,8 Hz); 8,27 (dd, 1H, H<sub>5</sub>, J<sub>m</sub>=2,1 Hz, J<sub>o</sub>=8,4 Hz); 7,83 (d, 1H, H<sub>4</sub>, J<sub>o</sub>=8,7 Hz); 7,68 (d, 1H, H<sub>6</sub>, J<sub>o</sub>=8,7 Hz); 6,38 (s, 2H, NH<sub>2</sub>); 6,32 (d, 1H, H<sub>5</sub>, J<sub>m</sub>=2,1 Hz, J<sub>o</sub>=8,7 Hz); 6,18 (d, 1H, H<sub>3</sub>, J<sub>m</sub>=2,1 Hz).

A reação de obtenção da imina foi realizada utilizando uma quantidade equimolar dos precursores (3a-b) com o aldeído (4) sob refluxo em solvente alcoólico por 72h (Figura 3). O produto precipita no meio reacional e é lavado com álcool gelado. As iminas 5a e 5b foram obtidas com rendimentos de 81% e 73%, respectivamente. Análise elementar para 5a: C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (429,47 g·mol<sup>-1</sup>): teórico: C67,12; H5,40; N16,31 encontrado: C66,54; H5,34; N15,96. Análise elementar para 5b: C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (430,46 g·mol<sup>-1</sup>): teórico: C66,97; H5,15; N13,02 encontrado: C66,99; H4,98; N12,67. Os produtos foram caracterizados via análise espectroscópica (<sup>1</sup>H-RMN e IV) e a estrutura está de acordo com o esperado.

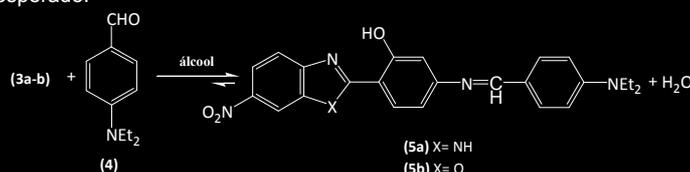


Figura 3. Esquema sintético de obtenção das iminas (5a-b).

## Resultados

O precursor teve seu comportamento fotofísico estudado via espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência. Estas medidas foram realizadas a temperatura ambiente (25°C), em concentrações de ~10<sup>-6</sup> M. (Figura 4)

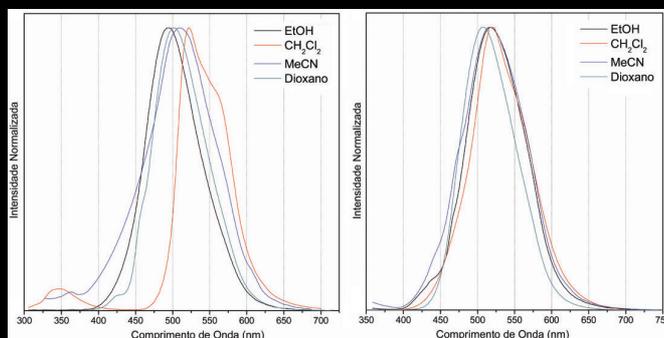


Figura 4. Espectros de emissão de fluorescência das iminas.

Os compostos 5a-b apresentam absorção de UV-Vis localizado em 400 e 410 nm, respectivamente. No espectro de emissão de fluorescência do corante 5a, observa-se uma banda principal localizada entre 494 e 509 nm. No espectro de emissão de fluorescência do corante 5b, uma banda similar pode ser observada em todos os solventes localizada em 514 nm.

## Considerações Finais

Nesse trabalho foram sintetizadas e caracterizadas novas iminas do tipo *push-pull* fluorescentes a partir de precursores benzazólicos, com potencial aplicação em óptica não-linear.

## Referências

- Wiethaus, G.; Síntese e Caracterização de Iminas do tipo Push-Pull e seu Emprego na Preparação de Novos Materiais com Aplicação em Óptica Não-Linear. Dissertação de Mestrado, 2010. UFRGS
- Prasad, P. N.; Williams, D. J. In.: Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. John Wiley, New York, 1991.
- Rodembusch, F. S.; Buckup, T.; Segala, M.; et al. Chem. Phys., Vol. 305, 2004, 115-.

## Agradecimentos