

REAÇÕES FOTOQUÍMICAS EM MATRIZES POLIMÉRICAS

Márcio-A. De Paoli

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C. Postal 1170**13.100 - Campinas - SP.**(Recebido em 29/01/79)*

A maior parte dos trabalhos de fotoquímica de moléculas adsorvidas, feitos até o presente estão relacionados somente com processos de superfície. O trabalho mais antigo nesta área foi feito por de Boer e colaboradores¹ que observaram uma mudança significativa nos máximos de absorção e coeficientes de extinção de halogênios e fenóis adsorvidos em filmes salinos. Kellogg e Bennett² utilizaram filmes plásticos finos para obter uma amostra com baixa densidade óptica de um acceptor de modo que este não absorvesse a fosforescência residual do doador. Mais recentemente, Nichols e Leermakers³ apresentaram uma série de experiências sobre o estudo das propriedades fotoquímicas e espectroscópicas de moléculas orgânicas ligadas à superfície de sólidos microporosos transparentes. Pitts e colaboradores⁴ estudaram o uso de matrizes de haletos de metais alcalinos em uma série de processos fotoquímicas. Nestes trabalhos o efeito de adsorção foi usado somente para influenciar o curso do processo fotoquímico e testar o mecanismo envolvido.

A modificação de superfícies de polímeros com Fe₂O₃ através da sorção de Fe(CO)₅ e posterior oxidação foi demonstrada recentemente por Galembeck⁵. Observou-se que monômeros cuja polimerização pode ser foto-iniciada e dienos conjugados também são sorvidos por polímeros sintéticos como polietileno, polipropileno e politetrafluoretileno.

Sabe-se que o acetato de vinila tem a sua polimerização iniciada por irradiação com luz ultra-violeta, sendo a velocidade de polimerização, sem sensibilizador, proporcional a raiz quadrada da intensidade da luz⁶. A reação fotoquímica de dienos com ferropentacarbonilo foi observada por Koerner von Gustorf e colaboradores⁷.

Os polímeros sintéticos de hidrocarbonetos e fluorocarbonetos não absorvem luz na região acima de 230nm até o infra-vermelho, não sofrendo fotodegradação por irradiação com luz nesta faixa de comprimento de onda.

Em nosso laboratório foi descoberto que moléculas sorvidas em polímeros reagem fotoquimicamente quando irradiadas com luz U. V. As reações fotoquímicas estudadas são todas bimoleculares envolvendo tanto moléculas iguais (polimerização) como moléculas diferentes (substituição de ligantes). Isto significa, não só que a luz é capaz de penetrar

no polímero e excitar o substrato, como que este pode se difundir no interior do polímero.

Em particular, observamos a formação do material composto PTFE-PVA (politetrafluoretileno-polivinilacetato) pela irradiação com luz U. V. do acetato de vinila sorvido em PTFE⁸. Esta técnica representa um novo processo para a obtenção de materiais compostos. As evidências demonstram que a formação do PVA se dá no interior do PTFE, e não em sua superfície.

A utilização de polímeros como matrizes para reações fotoquímicas ficou evidenciada por outra descoberta feita em nosso laboratório. A formação do dienoferritricarbonilo e bis (dieno) ferromonocarbonilo pela irradiação do ferropentacarbonilo e do dieno sorvido em um polímero. Estes produtos são extremamente sensíveis ao ar e a umidade, no entanto, a matriz polimérica que os contém pode ser exposta, ao ar durante semanas sem que estes se alterem. Esta observação confirma ainda o fato da fotoreação ocorrer no interior do polímero e não em sua superfície.

Estamos trabalhando no sentido de utilizar esta técnica não somente na obtenção de novos materiais compostos, como também no estudo de reações fotoquímicas, bimoleculares que produzem intermediários instáveis que por esta técnica poderão ser isolados. Além disso tem-se observado que a maioria dos processos fotoquímicos ocorrem em membranas dentro de células⁹ e estes têm sido estudados em soluções, *in vitro*. A técnica das matrizes poliméricas deve fornecer um modelo útil para o estudo destas reações em condições mais próximas dos sistemas *in vivo*.

¹ J. H. de Boer, Z. Phys. Chem. B 14, 163 (1931).

² R. E. Kellogg e R. G. Bennett, J. Chem. Phys. 41, 9042 (1964).

³ C. H. Nichols e P. A. Leermakers, Adv. in Photochemistry 8, 315 (1970).

⁴ J. N. Pitts J., L. D. Hess, E. J. Baum, E.A. Schuck e J. V. S. Wan, Photochem. Photobiol 4, 305 (1965).

⁵ F. Galembeck, J. Polym. Sci, Pol. Let. Ed. 15, 107 (1977).

⁶ H. S. Taylor e A. A. Vernon, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2527 (1931).

⁷ E. A. Koerner von Gustorf, E. Buchkremer, Z. Pfeiffer e F. W. Grevels, Angew. Chemie 83, 249 (1971).

⁸ M. A. De Paoli e I. Tamashiro a ser publicado no J. Polym. Sci., Pol. Let. Ed. (1979).

⁹ K. Sauer, Acc. Chem. Res. 11, 257 (1978).