

Estudo fotofísico da interação de ânions aromáticos policíclicos com metil viologênio: evidências da formação de novos complexos de transferência de carga.

Paulo Marcelo de Avellar Silva* (PG), Magali Aparecida Rodrigues (PQ), Eduardo Rezende Triboni (PQ), Mário José Politi (PQ).

Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

Av. Lineu Prestes, 748 – Butantã, São Paulo – SP. Cx. P.: 26077 - CEP: 05513-970

*e-mail: pmasilva@gmail.com

Palavras Chave: complexos CT, metil viologênio, ânions aromáticos.

Introdução

Complexos de transferência de carga constituem uma classe de materiais que têm atraído o interesse da comunidade científica visando sua aplicação em dispositivos fotônicos e opto-eletrônicos, graças as suas propriedades físicas pouco usuais, como fotocondutividade, condutividade anisotrópica, e propriedades óticas não-lineares¹. O comportamento exótico destas espécies está relacionado à interações do tipo empilhamento- π em nível molecular no estado sólido, envolvendo usualmente moléculas rígidas planares com alto grau de deslocalização eletrônica².

Visando a obtenção de novos complexos com estas características, a interação entre o cátion metil viologênio (MV_2^+) e ânions tetracarboxilatos naftalênicos (TCN) e perilênicos (TCP) foi estudada em solução aquosa por espectroscopias UV-Visível e de fluorescência.

Resultados e Discussão

Os sais de tetracarboxilato aromáticos utilizados neste estudo foram obtidos por hidrólise alcalina dos respectivos dianidridos aromáticos com K_2CO_3 . Os estudos espectroscópicos subsequentes mostraram que o tetracarboxilato perilênico (TCP) e o naftalênico (TCN) (figura 1) interagem por vias diferentes com MV_2^+ . O espectro de absorbância do TCP esta apresentado na Figura 2. A adição de MV_2^+ provoca um deslocamento para o vermelho de aproximadamente 5 nm no espectro de absorção de TCP, bem como uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas ao TCP. Paralelamente, a adição de MV_2^+ provoca drástica supressão da fluorescência (dado não apresentado). Estes resultados sugerem fortemente a formação de um complexo no estado fundamental envolvendo as duas espécies. Apesar do MV_2^+ provocar supressão na fluorescência do TCN, (dado não apresentado), não foi observada nenhuma alteração no espectro de absorbância do TCN, indicando que a interação entre estas espécies se dá apenas no estado excitado.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Estudos espectroscópicos análogos mostraram que o MV_2^+ não interage com diimidas perilênicas e naftalênicas funcionalizadas com grupos fosfonato. (dados não apresentados).

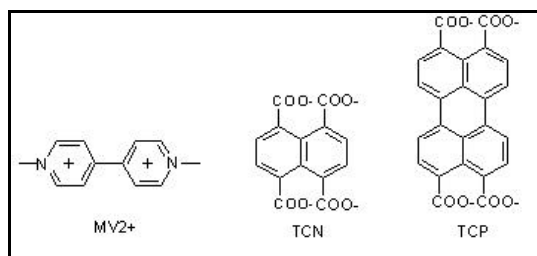


Figura 1. Espécies estudadas neste trabalho.

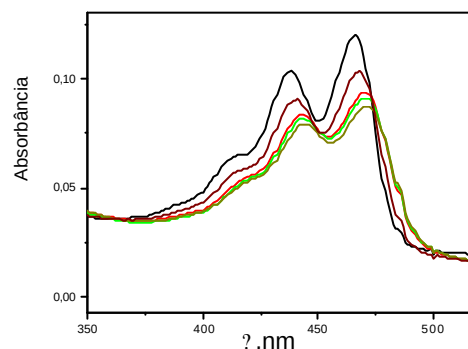


Figura 2. Efeito da adição de MV_2^+ no espectro de absorção de TCP em solução aquosa (tampão borato, pH 9).

Conclusões

Os estudos espectroscópicos efetuados sugerem a formação de um complexo entre TCP e MV_2^+ em água. Esforços estão sendo empreendidos visando o isolamento deste complexo na forma de cristais adequados à sua caracterização no estado sólido. Os estudos também evidenciaram forte supressão da fluorescência de TCN por MV_2^+ , provavelmente envolvendo um mecanismo de transferência de elétrons no estado excitado ou a formação de excíplexo.

Agradecimentos

Agradecemos as agências financiadoras CAPES,
CNPq e FAPESP.

¹ Ashwell, E. J. C. et al J. Chem. Soc., Faraday Trans. . **1990**, **86**, 1117.

²Garito, A. F.; Heeger, A. *Acc. Chem. Res.* **1974**, **7**, 232.