

## Previsão do espectro eletrônico de um corante azo com potencial para aplicação em óptica não-linear

Guedmiller S. de Oliveira\*<sup>1</sup> (PG), M. Manuela M. Raposo<sup>2</sup> (PQ), Weverson R. Gomes<sup>1</sup> (IC), Diesley M. S. Araújo<sup>1</sup> (IC), Aline F. Hipólito<sup>1</sup> (IC), Polyana F. Pereira<sup>1</sup> (IC), Antonio E. H. Machado<sup>1</sup> (PQ). \*guedmiller@qui.ufu.br.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Laboratório de Fotoquímica, Uberlândia, Minas Gerais.

<sup>2</sup>Universidade do Minho, Centro de Química, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.

Palavras Chave: Azo corante, medida fotofísica, TFD.

### Introdução

Moléculas orgânicas formadas por um par doador-aceptor conectados por um esqueleto  $\pi$  deslocalizado apresentam características ópticas não-lineares (ONL) bastante atrativas<sup>1,2</sup>. O progresso em áreas como comunicação óptica e estocagem de dados, dentre outras, tem sido revolucionado pela disponibilidade de materiais que possuem respostas ONL combinadas com outras propriedades tais como o "photoswitching". Corantes azóicos são de particular interesse visto que podem ser facilmente preparados com uma ampla gama de grupos doadores e aceptores de elétrons e também porque a boa planaridade do grupo azo contribui favorecendo a deslocalização eletrônica, com o conseqüente aumento da atividade óptica<sup>2,3,5</sup>.

Nesta comunicação, apresentamos resultados referentes à caracterização fotofísica e teórica (TFD e TFD-DT) do composto 1-(3,4,5-trimetóxi-fenil)-2-(2'-tienil)-5-(4"-nitrofenil azo pirrol).

### Resultados e Discussão

O composto em estudo apresenta banda intensa por volta de 500 nm referente à transição  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $1(\pi, \pi^*)$ ), confirmada por cálculos mecânico-quânticos. Essa transição envolve exclusivamente os orbitais HOMO e LUMO.



Figura 1. Representação do composto em estudo.

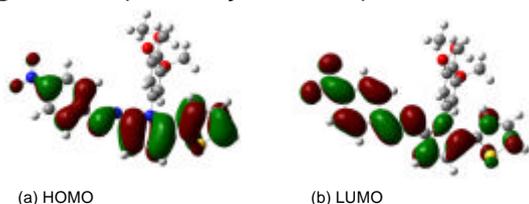


Figura 2. Representação dos orbitais HOMO e LUMO para o composto estudado.

**Tabela 1.** Comprimentos de onda de excitação e força de oscilador calculado para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Transições dos orbitais HOMO e LUMO.

Molécula	$E_T(30)/\text{kcal mol}^{-1}$	Transição $\lambda_{\text{max}}$ nm (f)	$f_{\text{max}}$ Exp.
Isolada	-	471,82 (1,0451)	-
Em metanol	55,4	535,54 (1,2086)	497,0
Em etanol	51,9	527,45 (1,2172)	499,0
Em acetonitrila	45,6	536,17 (1,2104)	499,0
Em DMSO	45,1	544,66 (1,2686)	517,0

Os solventes empregados nas simulações teóricas (PCM) e medidas experimentais estão dispostos em ordem decrescente de polaridade<sup>4</sup> na Tabela 1. Observa-se que os  $\lambda_{\text{max}}$  teórico e experimental apresentam o mesmo tipo de tendência de deslocamento espectral (DE) com a polaridade do solvente. Há uma tendência de deslocamento batocrômico do  $\lambda_{\text{max}}$  com o aumento da polaridade do solvente para os solventes apróticos, enquanto que para os próticos essa tendência é inversa. O DE é bem menor para os solventes próticos, similar ao observado para os corantes azo dispersos derivados do 2-amino-5-nitrotiazol<sup>5</sup>, associado à pouca variância na estabilidade dos complexos formados com o solvente, à medida que a polaridade varia.

### Conclusões

Embora sejam preliminares, os resultados sugerem que o composto em estudo deve apresentar características ONL similares às observadas para os corantes derivados do 2-amino-5-nitrotiazol<sup>5</sup>.

### Agradecimentos

A CAPES, CNPq, FAPEMIG e NANOBRIX

<sup>1</sup>KANIS, D. R. et al. Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. *Quantum Chemical Aspects. Chem. Rev.* v.94, **1994**, p. 195 -242,.

<sup>2</sup>YESODHA, S.K. et al Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems. *Prog. Polym.* v. 29, **2004**, p. 45-74,.

<sup>3</sup>TOWNS, A. D. - Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes Pigm.* v. 42, p. 3, 1999.

<sup>4</sup>REICHARDT, C. - Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators, *Chem. Rev.* v. 94, **1994**, p. 2319–2358,.

<sup>4</sup> MACHADO, A.E.H. et al., Study of spectroscopic properties and first hyperpolarizability of disperse azo dyes derived from 2-amino-5-nitrothiazole. Submetido.