

Caracterização teórico/experimental de corantes azóicos passíveis de aplicação em óptica não-linear.

Diesley M. S. Araújo^a (IC), Antonio E. H. Machado^a (PQ), Weverton R. Gomes^a (IC), Aline F. Hipólito^a (IC), Polyana F. Pereira^a (IC), M. Manuela M. Raposo^b (PQ). diesleymartins@yahoo.com.br

^a Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química – Laboratório de Fotoquímica; Caixa Postal 593 CEP:38400-902 Uberlândia, Minas Gerais.

^b Centro de Química, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

Palavras Chave: azocorantes, óptica não-linear, TFD, medidas espectroscópicas.

Introdução

O interesse em compostos orgânicos com características ONL ampliadas tem sido estimulado pela expectativa de obtenção de materiais para uso em comunicação óptica, no processamento de informação, duplicação da frequência, em sistemas ópticos integrados de baixo custo, dentre inúmeras outras aplicações.¹⁻⁵

Neste trabalho, foram feitas medidas espectroscópicas e cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (TFD), envolvendo quatro corantes azóicos derivados do [2-((4-(diethylamino) fenil) diazonil) tieno [2,3-d] tiazol-5]. Todos contêm um radical diferente na posição 5 do grupo tiazol, no primeiro, um **carboxilato (A)**; no segundo, uma **etanona (B)**, no terceiro, **fenilmetanona (C)** e no quarto, uma **carbonitrila (D)**.

Resultados e Discussão

Com base nos cálculos de análise conformacional, são esperadas duas conformações para cada um desses compostos, com uma pequena diferença de energia na interconversão entre elas. No presente trabalho são apresentados resultados referentes à conformação (Z) do grupo azo.

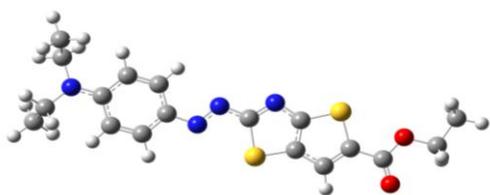


Figura 1. Estrutura molecular típica do derivado (A).

Valores expressivos de hiperpolarizabilidade foram estimados para esses compostos. Por exemplo, para o composto (C) $\beta=1123 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$, o que sugere serem esses compostos passíveis de aplicação em ONL.

A figura a seguir mostra os espectros de absorção obtidos teórica e experimentalmente para o composto (A).

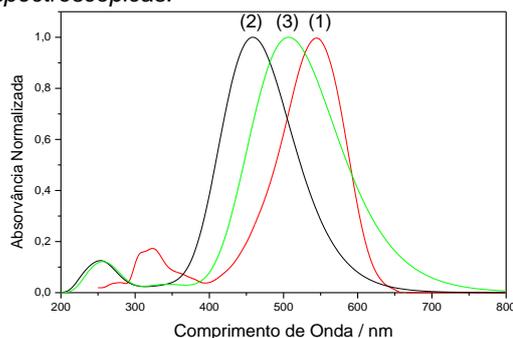


Figura 2. Espectro de absorção do composto (A): (1) Experimental, em etanol; (2) Teórico, molécula isolada; (3) Teórico, molécula solvatada (IEFPCM, Etanol).

O espectro experimental apresenta máximo de absorção correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO, LUMO) a 544 nm, enquanto que os espectros obtidos por simulações teóricas (TD-DFT) exibiram máximos a 459 nm para a molécula isolada, e 507nm para a molécula solvatada (Figura 2). A comparação entre espectro experimental e teórico mostra a eficiência da metodologia utilizada no cálculo computacional, na descrição de parâmetros espectroscópicos. Uma força de oscilador bastante expressiva ($f \approx 1,2$) foi estimada para a transição HOMO, LUMO para o composto (A), quando o espectro de excitação foi simulado empregando um procedimento SCRF, simulando o etanol como solvente. A absorvidade molar estimada para essa transição é igual a $52.040 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, o que sugere, juntamente com o valor para a f , que esta é uma transição π, π^* . Uma análise dos OM envolvidos confirmou isto.

Conclusões

Os resultados obtidos até o presente sugerem serem estes compostos passíveis para aplicação em tecnologias fotônicas.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e Nanobrax.

¹Machado, A. E. H., et al. J. Photochem. Photobiol. A, **2008**, 199, 23.

²Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Chem. Rev. **1994**, 94, 195.

³Prasad, P. R.; Williams, D. J. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers; Wiley-Interscience: New York, **1991**.

⁴Bonifassi, P., et al., Chem. Phys. Lett., **2006**, 431, 321.

⁵Silva, A.M.S., et AL, J. Braz. Chem. Soc., **2005**, 16, 583.