

Estudo da Fotoisomerização de uma Nova Série de Derivados de 4-hidróxi-4'-(R)azobenzeno

Cristina A. Cuartas Domínguez¹ (PG)*, José L. Rodríguez-Redondo² (PG), Ángela Sastre-Santos² (PQ), Fernando Fernández-Lázaro² (PQ) e Gianluca C. Azzellini¹ (PQ). cracudo@usp.br

1- Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes 748. São Paulo, SP. CEP:05508-900.

2- Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández. Elche 03202 Espanha

Palavras Chave: azobenzenos, fotoisomerização, cinética.

Introdução

Graças às suas propriedades fotoquímicas e às mudanças originadas nas propriedades de materiais elaborados com o azobenzeno durante a irradiação com luz, ele tem sido investigado como um componente ativo em uma variedade de aplicações, como a litografia, dispositivos de óptica não-linear, em todos os switches ópticos e em sistemas de armazenamento de informação química. Neste trabalho foram investigadas as isomerizações térmica e fotoquímica de uma nova série de azocompostos hidróxi-substituídos.

Resultados e Discussão

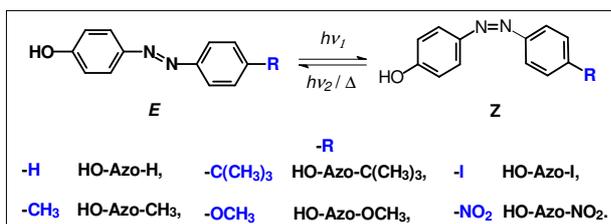


Figura 1. Estrutura dos azocompostos estudados.

Os azocompostos estudados apresentam uma banda intensa na região do UV (banda $\pi \rightarrow \pi^*$) e uma banda menos intensa na região do azul (banda $n \rightarrow \pi^*$) do espectro eletrônico. A separação entre as bandas diminui ao comparar-se com as respectivas bandas do azobenzeno (H-Azo-H), como também se observa um deslocamento batocrômico das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e hipsocrômico das bandas $n \rightarrow \pi^*$. Este comportamento espectral é devido à presença do grupo hidróxi presente em todos os derivados e que confere um caráter parcial das propriedades da classe dos amino-azobenzenos em que a separação das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ diminuem consideravelmente¹. O caráter parcial da classe dos amino-azobenzenos também se manifesta na forte dependência da cinética de isomerização em função da polaridade do solvente², sendo os estudos realizados em benzeno, uma vez que em solventes mais polares como acetonitrila, THF e DMF, as cinéticas de isomerização não puderam ser acompanhadas satisfatoriamente utilizando técnicas convencionais, devido às altas velocidades de isomerização. Os compostos apresentaram

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

isomerização $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ fotoquímicas por irradiação respectivamente nas bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ e isomerização térmica $Z \rightarrow E$. A fotoisomerização $E \rightarrow Z$ pela irradiação na banda $n \rightarrow \pi^*$ ocorre, porém com um rendimento quântico muito baixo, não tendo sido investigada de forma mais detalhada. O único composto desta série que não apresentou isomerização nas condições de estudo foi o derivado HO-Azo-C(CH₃)₃, evidenciando o efeito estérico do grupo tert-butil.

As constantes cinéticas de fotoisomerização destes hidróxi-azobenzenos são maiores que a do azobenzeno (H-Azo-H) por um fator de aproximadamente 6 vezes sendo as constantes $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ desta série situadas entre $7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Nesta série de compostos diferenças acentuadas são observadas nas constantes de isomerização térmica $Z \rightarrow E$, sendo da ordem de $6,5 \times 10^3$ a 1×10^4 vezes maiores comparativamente ao azobenzeno (H-Azo-H). Os rendimentos quânticos de isomerização $Z \rightarrow E$ variam entre 0,17 a 0,49 (HO-Azo-H e HO-Azo-NO₂ respectivamente) e para o processo $E \rightarrow Z$ não foram observadas diferenças apreciáveis na série, os rendimentos situando-se em 0,07.

Conclusões

As propriedades de fotoisomerização dos HO-Azo-R demonstraram que esta nova série apresenta propriedades espectroscópicas e de isomerização intermediárias entre a classe dos azobenzenos e dos amino-azobenzenos e pseudo-stilbenos. Estes dados são relevantes na elaboração de dispositivos fotocontrolados que contenham unidades azo, como no caso de sistemas photoswitch³.

Agradecimentos

CAPES.

¹ Rau, H. in Dürr, H. and Bovas-Laurent, H. (ed.), *Photocromism: Molecules and Systems*, Chap 4, Elsevier, **1990**.

² Kobayashi, S.; Yokoyama, H.; Kamei, H. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 333.

³ Rodríguez-Redondo, J.L.; Sastre-Santos, A.; Fernández-Lázaro, F.; Soares, D.; Azzellini, G.C.; Elliott, B.; Echegoyen, L. *Chem. Comm.* **2006**, 1265.