

Influência de matrizes híbridas de sílica no comportamento fotofísico de azo compostos derivados de benzazóis

Fabiano da Silveira Santos^{1,2,*} (PG), Tânia H. Costa¹ (PQ), Fabiano S. Rodembusch² (PQ), Edílson V. Benvenuti¹ (PQ)

(fabiano@ufrgs.br)

¹Laboratório de Sólidos e Superfícies e ²Laboratório de Novos Materiais Orgânicos - IQ/UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500. Bairro Agronomia. CEP 91501-970, Porto Alegre, RS.

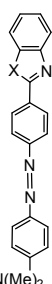
Palavras Chave: Corante azóico, Materiais Híbridos, Benzoxazol, Transferência de Carga.

Introdução

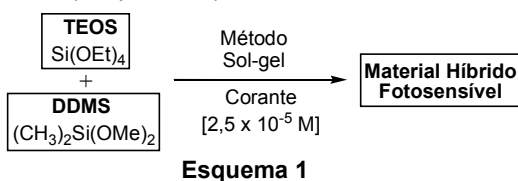
Diversas estruturas fotoativas vêm sendo utilizadas para obtenção de compostos fluorescentes sensibilizadores de células solares (DSSC).¹ Os derivados benzazólicos apresentam-se como potenciais corantes para DSSC, pela elevada estabilidade térmica e fotoquímica. O presente trabalho visa sintetizar matrizes híbridas de sílica dopadas com novos corantes azóicos a partir de precursores benzazólicos. O comportamento fotofísico dos corantes foi estudado usando-se espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência.

Resultados e Discussão

Os corantes azóicos **1a-b** foram obtidos a partir da diazotação dos correspondentes precursores benzazólicos² com *N,N*-dimetilanilina.³ Os materiais híbridos foram obtidos pelo método sol-gel adicionando uma solução em etanol do corante nos precursores ortossilicato de tetraetil (TEOS) e dimetildimetoxissilano (DDMS) de 100 a 50 mol % (TEOS/DDMS) utilizando HF como catalisador (Esquema 1).



(1a) X = O (80%)
(1b) X = S (72%)



Os compostos apresentam um máximo de absorção na região do violeta-azul (~450 nm) com um coeficiente de absorção molar característico de transições eletrônicas do tipo transferência de carga e/ou $\pi-\pi^*$ ($\sim 10^4 \times \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Nos respectivos materiais dopados o máximo de absorção localiza-se em torno de 500 nm (Figura 1). Embora os compostos tenham uma absorção no visível, somente a porção benzazólica é a responsável pela emissão de fluorescência, pois se observa emissão somente quando excitados em ~355 nm. Estes compostos apresentam dupla emissão de fluorescência conforme o esperado (Figura 2),⁴ com

um estado de transferência intramolecular de carga (ICT) referente à banda deslocada para o vermelho e a banda deslocada para o azul, originada do relaxamento normal (LE).

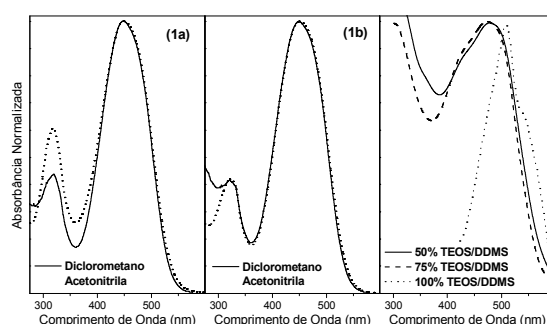


Figura 1. Espectros de Absorção de UV-Vis dos compostos **1a-b** em solução [10^{-6} M] e das matrizes híbridas dopadas com o corante **1a** (direita).

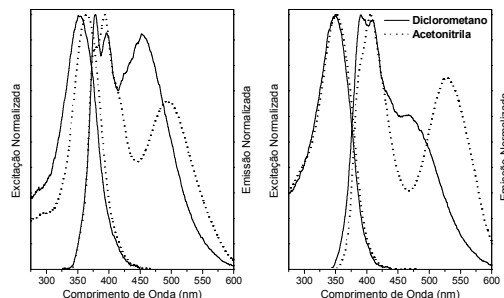


Figura 2. Espectros de excitação e de emissão de fluorescência dos compostos **1a** (esq.) e **1b** (dir.).

Nos materiais híbridos não se observou emissão de fluorescência, indicando provavelmente um mecanismo do tipo *Twisted Intramolecular Charge Transfer* (TICT) no estado excitado.

Conclusões

A matriz híbrida mostrou influenciar significativamente o comportamento fotofísico dos corantes, deslocando 50 nm o máximo de absorção e suprimindo a emissão de fluorescência em relação às medidas em solução.

Agradecimentos

CNPq e Instituto Nacional de Inovação em Diagnósticos para a Saúde Pública (INDI-Saúde).

¹ Baik, C. *et al. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *201*, 168.
² Barni, E.; Savarino, P. *et al. J. Heterocyclic Chem.* **1983**, *20*, 1517.
³ Bahulayan, D.; *et al. Synthetic Communications*, **2003**, *33*, 863.
⁴ Rodembusch, F. S.; Campo, L. F. *et al. J. Lumin.* **2007**, *126*, 728.