

Evidência do estado de transferência intramolecular de carga torcido (TICT) em base de Schiff com conjugação eletrônica estendida

Fabiano da Silveira Santos^{1,2,*} (PG), Edilson V. Benvenutti² (PQ), Fabiano S. Rodembusch¹ (PQ)
(fabiano@ufrgs.br)

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

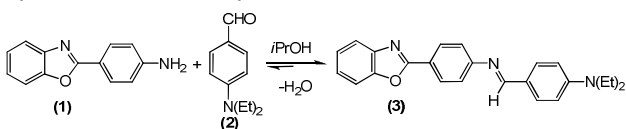
Palavras Chave: Fotofísica, Benzoxazol, Transferência de Carga, TICT-ICT.

Introdução

O comportamento fotofísico de diferentes compostos fluorescentes com aplicação em *Dye Sensitive Solar Cell* (DSSCs) tem sido investigado nos últimos tempos.¹ O solvatocromismo no estado excitado é influenciado pelo solvente, pelo estado localmente excitado e pela transferência de carga intramolecular originada em alguns casos pela torção de uma parte ou outra da molécula.² O presente trabalho visa a síntese de uma nova base de Schiff com potencial aplicação como DSSC e o seu estudo fotofísico através de espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência.

Resultados e Discussão

A base de Schiff foi sintetizada conforme apresentado no Esquema 1.³



A Figura 1 mostra um máximo de absorção localizado em ~387 nm (λ_1), referente a uma estrutura mais planar (maior conjugação). Além disso, observa-se uma banda mais intensa (~346 nm) deslocada para o azul (λ_2), referente a uma estrutura torcida. As duas bandas têm coeficientes de absorção molar referentes a transições eletrônicas do tipo transferência de carga ou $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\sim 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A partir de uma excitação em λ_1 tem-se um máximo de emissão em ~500 nm com um grande deslocamento de Stokes (~100 nm), característico de estado de transferência intramolecular de carga (ICT). Entretanto, quando excitado em λ_2 , ocorre emissão normal (LE). O estado ICT pode ser comprovado na estrutura mais planar, a partir da equação de Lippert-Mataga, onde uma relação linear do máximo de fluorescência *versus* função de polaridade solvente indica a ocorrência do estado ICT (Figura 2).⁴

A supressão da emissão de fluorescência em meio viscoso (dados não apresentados) indicam que a emissão de fluorescência é devido a um estado do tipo TICT-ICT, provavelmente relacionado

à rotação do grupo dietilamino do corante na forma estendida.

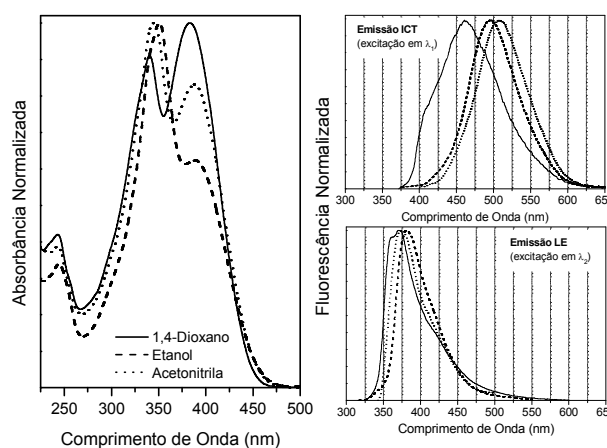


Figura 1. Espectros de absorção no UV-Vis (esq.) e emissão de fluorescência (dir.).

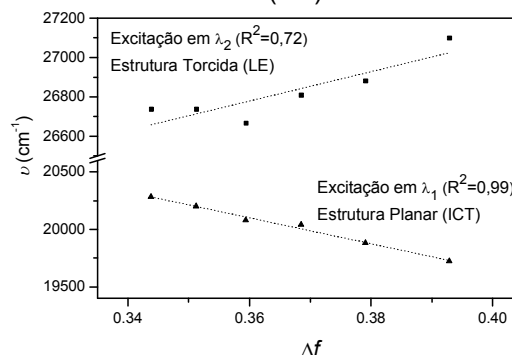


Figura 2. Relação de Lippert-Mataga.

Conclusões

Foram observadas duas conformações para o composto em solução no estado fundamental, uma mais planar e outra torcida, referentes a duas conjugações distintas, que refletem uma emissão de fluorescência do tipo TICT-ICT (estrutura mais planar) e outra do tipo LE (estrutura torcida).

Agradecimentos

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

¹ Hagfeldt, A. *et al. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.

² Yoshihara, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8535.

³ Bhat, K. *et al. Mater. Chem. Phys.* **1996**, *44*, 261

⁴ Yang, J.; He, Q.; Lin, H.; Bai, F. *Anal. Sci.* **2001**, *17*, 203.