

# Temporizadores Fotocontrolados: Estudo da Fotoisomerização de Azobenzenos em Complexos Azobenzeno – Si(IV) Ftalocianina.

Cristina A. Cuartas Domínguez<sup>1</sup> (PG), Gianluca C. Azzellini<sup>1</sup> (PQ)\*, José L. Rodríguez-Redondo<sup>2</sup> (PG), Ángela Sastre-Santos<sup>2</sup> (PQ), Fernando Fernandez-Lázaro<sup>2</sup> (PQ). gcazell@iq.usp.br

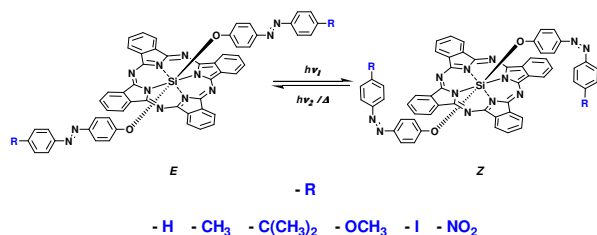
1. Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes 748. São Paulo, SP. CEP:05508-900.

2. División de Química Orgánica, Instituto de Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández, Av. del Ferrocarril s/n, Elche 03202, Espanha.

Palavras Chave: azobenzenos, fotoisomerização, temporizadores moleculares.

## Introdução

Em um estudo anterior utilizando uma tríade formada por uma unidade central de Si(IV)-ftalocianina e dois ligantes axiais 4'-nitro-4-oxiazobenzeno verificamos a existência de propriedades foto-switch da emissão de fluorescência da Si(IV)-ftalocianina em função do estado de isomerização dos ligantes axiais<sup>1</sup>. O controle da emissão de fluorescência através da isomerização dos ligantes axiais constitui um sistema molecular do tipo *on-off* ou mais especificamente um sistema de informação química binário. Nesta comunicação, reportamos o estudo da isomerização dos ligantes axiais de uma nova série de tríades, cuja estrutura é mostrada abaixo.



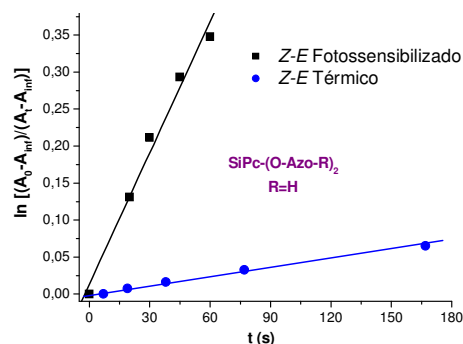
**Figura 1.** Estrutura das tríades investigadas e o processo de isomerização dos ligantes axiais.

## Resultados e Discussão

As novas tríades apresentam um espectro de absorção eletrônico característico das ftalocianinas, com uma banda na região do UV, banda B, e um conjunto de bandas Q na região visível do espectro. As bandas de absorção dos ligantes axiais encontram-se sobrepostas pelas bandas de absorção da unidade de ftalocianina, entretanto originam um alargamento e uma maior absorvidade molar na região da banda B, devido à contribuição da banda  $\pi-\pi^*$  de maior intensidade do azobenzeno. A irradiação das tríades na região da banda  $\pi-\pi^*$  (300-400 nm) causa um decréscimo na absorvância da banda B, enquanto que as bandas Q permanecem inalteradas. Essa variação espectral indica a fotoisomerização dos azobenzenos coordenados, indo da forma E à forma Z. O estado inicial E pode ser recuperado termicamente ou através de um processo de fotossensibilização, pela

irradiação da banda Q da unidade da ftalocianina. O processo de isomerização fotossensibilizada provavelmente ocorre através de um mecanismo de transferência de energia não-vertical.

A constante de velocidade de fotoisomerização  $E \rightarrow Z$  nesta nova série de tríades apresenta valores entre  $5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $8,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  que são consideravelmente menores que a constante observada para o derivado com substituinte  $-\text{NO}_2$  ( $k = 24,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). As constantes de isomerização  $Z \rightarrow E$  fotossensibilizada situam-se entre  $6,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $14,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , que são aproximadamente 100 vezes maiores que as constantes observadas para o processo térmico  $Z \rightarrow E$  ( $k \approx 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ).



**Figura 2** Comportamento cinético  $Z \rightarrow E$  para os processos fotossensibilizado e térmico.

## Conclusões

As diferentes contribuições eletrônicas e estéricas dos substituintes 4' presentes nos ligantes axiais modulam a cinética de isomerização  $E \rightarrow Z$  e  $Z \rightarrow E$  nesta nova série de complexos. Como o estado de isomerização define a intensidade de emissão de fluorescência da tríade, tem-se um amplo controle temporal dos sinais *on-off* constituindo estes complexos em um dos primeiros exemplos de temporizadores moleculares fotocontrolados

## Agradecimentos

CAPES.

<sup>1</sup> Rodríguez-Redondo, J.L.; Sastre-Santos, A.; Fernández-Lázaro, F.; Soares, D.; Azzellini, G.C.; Elliott, B.; Echegoyen, L. Chem. Comm. 2006, 1265.