

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fabiano da Silveira Santos

**NOVOS HETEROCICLOS FLUORESCENTES: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO EM SOLUÇÃO E  
DISPERSOS EM MATRIZES HÍBRIDAS À BASE DE SÍLICA**

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti  
Orientador

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch  
Co-orientador

Porto Alegre, Abril de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fabiano da Silveira Santos

**NOVOS HETEROCICLOS FLUORESCENTES: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO EM SOLUÇÃO E  
DISPERSOS EM MATRIZES HÍBRIDAS À BASE DE SÍLICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti  
Orientador

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch  
Co-orientador

Porto Alegre, Abril de 2011.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Março de 2009 e Abril de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Edilson Valmir Benvenuti e Co-orientação do Professor Doutor Fabiano Severo Rodembusch. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Profª. Dra. Silvana Inês Wolke  
Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel  
Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider  
Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti  
Orientador

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch  
Co-orientador

Fabiano da Silveira Santos

Obra dedicada  
às pessoas de bem.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus; ao meu pai Aldo e minha mãe Lurdes; aos meus irmãos Marco e Márcia; aos meus sobrinhos Guilherme, Daniella e Artur; aos compadres Carlos, Daniel e Luciano; às comadres Patrícia, Tatiane e Márcia; aos afiliados Lucas, Sophia e Artur; ao Dr. Charles; aos familiares; aos amigos de todas as horas e momentos de vida; aos colegas do Laboratório de Sólidos e Superfícies; aos colegas do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos; aos Professores Edilson Benvenuti, Tania Costa, Fabiano Rodembusch e Leandra Campo; ao Instituto de Química; à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao CNPq.

## CONGRESSOS

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

Livro de Resumos 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

**Influência de matrizes híbridas de sílica no comportamento fotofísico de azocompostos derivados de benzazóis.**

Livro de Resumos 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

**Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) em imina derivada do benzoxazol.**

Livro de Resumos 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

**Estudo fotofísico de novas iminas com potencial aplicação em células solares.**

Livro de Resumos XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010.

**Novos corantes orgânicos com potencial aplicação em células solares.**

Livro de Resumos XVII Encontro de Química da Região Sul, 2009.

## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese, a caracterização e o estudo fotofísico em solução de novos heterociclos fluorescentes com estrutura semelhante aos corantes orgânicos que apresentam potencial aplicação em células solares. A partir do aumento da conjugação eletrônica dos precursores benzazólicos utilizados neste trabalho foi possível obter novas bases de Schiff e azocompostos. Foi possível também obter matrizes híbridas à base de sílica, dopadas com os corantes. As matrizes foram preparadas pelo método sol-gel utilizando diferentes proporções de precursor inorgânico ortosilicato de tetraetila e precursor orgânico dimetildimetoxisilano. O estudo fotofísico mostra que, em solução, as bases de Schiff e os azocompostos absorvem na região do UV e são fluorescentes na região do azul-verde. Foram observados diferentes mecanismos de desativação dos estados eletrônicos excitados, tais como a desativação normal de emissão de fluorescência, transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) e a transferência de carga intramolecular no estado excitado (ICT), dependendo da estrutura do corante. Nos materiais híbridos à base de sílica obtidos as bases de Schiff hidrolisaram e os azocompostos apresentam deslocamento batocrômico na absorção na região do visível e não emitem fluorescência.

Palavras-chave: heterociclo benzazólico, imina, base de Schiff, azocomposto, ESIPT, ICT, TICT, fluorescência, absorção de UV-Vis, matriz híbrida, matriz dopada.

## **ABSTRACT**

This work presents the synthesis, characterization and the photophysical study in solution of new fluorescent heterocycles with structure similar to the organic dyes with potential applications in solar cells. Starting from the increasing of electronic conjugation of the benzazolic precursors used in this work, were obtained new Schiff bases and azocompounds. It was also possible to obtain silica based hybrid matrices doped with the synthesized dyes. The matrices were prepared by sol-gel method, using different proportions of tetraethylortosilicate inorganic precursor and dimethyldimethoxysilane organic precursor. The photophysical study, in solution, shows that the Schiff bases and azocompounds are fluorescent in the blue-green region. It was observed different deactivation mechanisms of excited electronic states, as normal fluorescence, excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and excited state intramolecular charge transfer (ICT), which depend of the dye structure used. In the silica based hybrid materials the Schiff bases undergo hydrolysis and the azocompound present bathochromic shift in the absorption visible spectra and did not present fluorescence emission.



## SUMÁRIO

Índice de Esquemas .....	xi
Índice de Figuras .....	xii
Índice de Tabelas .....	xv
Lista de Abreviaturas .....	xvi
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação .....	1
1.2. Objetivo .....	2
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 A Energia Solar .....	3
2.2. Célula Solar de Grätzel.....	4
2.3. Compostos Fluorescentes .....	5
2.4. Fotofísica .....	7
2.4.1. Mecanismo de ESIPT.....	8
2.4.2. Estado TICT-ICT .....	8
2.5. Materiais Híbridos .....	10
2.5.1. Método sol-gel .....	11
3. Experimental .....	14
3.1. Materiais e Métodos .....	14
3.2. Síntese dos Precursores benzazólicos ( <b>3a-c</b> ).....	15
3.3. Síntese das Bases de Schiff ( <b>5a-b</b> ) .....	15
3.4. Síntese dos Azocompostos ( <b>6b-c</b> ) .....	16
3.5. Obtenção dos materiais híbridos à base de sílica .....	16
3.5.1. Material dopado com bases de Schiff ( <b>5a-b</b> ) pelo método sol-gel .....	17
3.5.2. Material dopado com a base de Schiff <b>5a</b> pelo método da impregnação.....	18
3.5.3. Material dopado com azocompostos ( <b>6b-c</b> ) pelo método sol-gel.....	18
4. Resultados e Discussão .....	20
4.1. Síntese e caracterização espectroscópica.....	20
4.1.1. Precursores benzazólicos ( <b>3a-c</b> ).....	20
4.1.2. Bases de Schiff ( <b>5a-b</b> ).....	21
4.1.3. Azocompostos ( <b>6b-c</b> ).....	23

4.1.4. Materiais híbridos a base de sílica .....	24
4.1.4.1. Material dopado com bases de Schiff ( <b>5a-b</b> ) pelo método sol-gel .....	24
4.1.4.2. Material dopado com azocompostos ( <b>6b-c</b> ) pelo método sol-gel .....	25
4.2. Estudo Fotofísico em Solução .....	26
4.2.1. Bases de Schiff.....	26
4.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis .....	26
4.2.1.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência.....	28
4.2.2. Azocompostos .....	40
4.2.2.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis .....	40
4.2.2.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência.....	41
4.3. Estudo Fotofísico em Matrizes Híbridas .....	47
4.3.1. Material dopado com bases de Schiff ( <b>5a-b</b> ) pelo método sol-gel .....	47
4.3.2. Material dopado com base de Schiff <b>5a</b> pelo método da impregnação.....	48
4.3.3. Cinética de hidrólise das bases de Schiff .....	49
4.3.4. Material dopado com azocompostos ( <b>6b-c</b> ) pelo método sol-gel .....	51
5. Conclusões .....	52
6. Referências Bibliográficas .....	54
7. Anexo.....	59

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Obtenção de compostos benzazólicos a partir de condensação de um ácido carboxílico com uma amina aromática <i>orto</i> substituída utilizando ácido polifosfórico (APF) como solvente e catalisador, em que X = O, S ou NH. ....	6
Esquema 2. Obtenção de uma base de Schiff a partir da condensação de um aldeído com uma amina. ....	6
Esquema 3. Obtenção de um azocomposto. ....	7
Esquema 4. Reações de hidrólise e condensação do precursor molecular TEOS. ....	12
Esquema 5. Obtenção dos precursores benzazólicos <b>3a-c</b> . ....	15
Esquema 6. Obtenção das bases de Schiff. ....	15
Esquema 7. Obtenção dos azocompostos. ....	16
Esquema 8. Proposta de mecanismo para formação de uma base de Schiff. ....	21
Esquema 9. Proposta de mecanismo de formação de um azocomposto. ....	23

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Variação da intensidade de energia solar emitida no decorrer dos anos. ....	3
Figura 2. Espectro espacial e terrestre de radiação solar e as absorções que ocorrem na atmosfera. ....	4
Figura 3. Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica de TiO <sub>2</sub> sensibilizado por um corante (célula solar de Grätzel). ....	5
Figura 4. Estruturas de coumarinas e merocianinas fotoativas. ....	5
Figura 5. Estrutura de derivados benzazólicos com diferentes conjugações, em que X = O, S ou NH. ....	6
Figura 6. Diagrama de Jablonski simplificado. ....	7
Figura 7. Confômero Enol E <sub>1</sub> e tautômero ceto, em que X = S, O ou NH. ....	8
Figura 8. Representação da formas mesoméricas do DMABN. ....	8
Figura 9. Solvatocromismo: efeito do solvente na posição do comprimento máximo de absorção, Abs, e de duas bandas de fluorescência, LE (F <sub>B</sub> ) e ICT (F <sub>A</sub> ) do DMABN. A função de polaridade solvente Lippert-Mataga é mostrada na Equação (3). ....	10
Figura 10. Emissão de fluorescência do corante 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol disperso em diferentes matrizes. ....	11
Figura 11. Etapas do processo sol-gel. ....	11
Figura 12. Representação de duas classes de materiais híbridos. ....	12
Figura 13. Representação de tipos de materiais híbridos de classe II. ....	13
Figura 14. Nomenclatura para a atribuição de sinais para <sup>1</sup> H-RMN dos compostos <b>3a-c</b> . ....	20
Figura 15. Nomenclatura para a atribuição de sinais para <sup>1</sup> H-RMN dos compostos <b>5a-b</b> . ....	21
Figura 16. Nomenclatura para a atribuição de sinais para RMN <sup>1</sup> H dos compostos <b>6b-c</b> . ....	23
Figura 17. Espectro normalizado de absorção da base de Schiff <b>5a</b> . A linha pontilhada é referente ao precursor <b>3a</b> em diclorometano. ....	26
Figura 18. Espectro de absorção normalizado da base de Schiff <b>5b</b> . A linha tracejada é referente ao precursor <b>3b</b> em diclorometano. ....	27
Figura 19. Diferentes grupos cromóforos presentes na estrutura das bases de Schiff, onde X = OH ou H. ....	28
Figura 20. Emissão de fluorescência normalizada do composto <b>5a</b> utilizando como comprimento de onda de excitação λ <sub>1</sub> (387-392 nm). ....	29

Figura 21. Emissão de fluorescência normalizada do corante <b>5a</b> usando $\lambda_2$ (338-348 nm) como comprimentos de onda de excitação.....	30
Figura 22. Esquema geral do mecanismo ESIPT do corante <b>5a</b> . Os valores de absorção e emissão estão nos dados fotofísicos das Tabelas 5 e 6. ....	31
Figura 23. Espectro de excitação do corante <b>5a</b> usando $\lambda_{em}^{enol}$ (preto) e $\lambda_{em}^{ceto}$ (vermelho) como comprimentos de onda de observação.....	32
Figura 24. Emissão de fluorescência normalizada do corante <b>5b</b> usando $\lambda_1$ (383-389 nm) como comprimento de onda de excitação. ....	33
Figura 25. Emissão de fluorescência normalizada do corante <b>5b</b> usando $\lambda_2$ (340-351 nm) como comprimento de onda de excitação. ....	34
Figura 26. Espectro de excitação do corante <b>5b</b> usando usando $\lambda_{em}^{LE}$ (preto) e $\lambda_{em}^{ICT}$ (vermelho) como comprimentos de onda de observação.....	35
Figura 27. Proposta de estrutura de ressonância de ICT na base de Schiff <b>5b</b> . ....	36
Figura 28. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas de absorção (Abs) dos corantes <b>5a-b</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>5a</b> = 0,31, <b>5b</b> = 0,57).....	36
Figura 29. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas LE dos corantes <b>5a-b</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>5a</b> = 0,73, <b>5b</b> = 0,71).....	37
Figura 30. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas ICT e ESIPT dos corantes <b>5a-b</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>5a</b> = 0,98, <b>5b</b> = 0,99). ....	37
Figura 31. Equação de Lippert-Mataga aplicada no deslocamento de Stokes (ICT e ESIPT) dos corantes <b>5a-b</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>5a</b> = 0,86, <b>5b</b> = 0,69).....	38
Figura 32. Espectro de emissão de fluorescência do corante <b>5a</b> (esq.) e <b>5b</b> (dir.) em óleo mineral Nujol <sup>®</sup> .....	39
Figura 33. Espectros de Absorção na região do UV-Vis dos compostos <b>6b-c</b> . ....	40
Figura 34. Espectro de Excitação (azul) e de Emissão de Fluorescência (vermelho) nos respectivos solventes dos corantes <b>6b-c</b> .....	42
Figura 35. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas de absorção dos corantes <b>6b-c</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>6b</b> = 0,44, <b>6c</b> = 0,43). ....	43

Figura 36. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas LE dos corantes <b>6b-c</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Em vermelho apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>6b</b> = 0,79, <b>6c</b> = 0,41). .....	44
Figura 37. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas ICT dos corantes <b>6b-c</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Em vermelho apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>6b</b> = 0,99, <b>6c</b> = 0,99). .....	44
Figura 38. Equação de Lippert-Mataga aplicada no deslocamento de Stokes (ICT) dos corantes <b>6b-c</b> ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : <b>6b</b> = 0,94, <b>6c</b> = 0,97). .....	45
Figura 39. Proposta de estrutura de ressonância de ICT. ....	45
Figura 40. Ampliação do espectro de absorção na região do infravermelho do composto <b>6b</b> . ....	46
Figura 41: Espectro de absorção na região do UV-Vis das matrizes híbridas dopadas com os corantes <b>5a-b</b> obtidas pelo método sol-gel. ....	47
Figura 42: Espectro de absorção na região do UV-Vis da matriz híbrida impregnada com o corante <b>5a</b> . ....	48
Figura 43. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos corantes <b>5a-b</b> para acompanhamento de sua hidrólise catalisada por AcOH. As setas indicam a variação das bandas no decorrer do tempo de zero a 20 minutos. ....	49
Figura 44. Logaritmo natural da concentração do corante <b>5a-b</b> em relação ao tempo no estudo de hidrólise catalisada com ácido acético. Linha pontilhada refere-se a aproximação linear ( $R^2$ = 0,998). ....	50
Figura 45. Espectro de absorção na região do UV-Vis das matrizes híbridas dopadas com os corantes <b>6b-c</b> obtidas pelo método sol-gel. ....	51

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Componentes de síntese dos materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel.....	17
Tabela 2. Componentes de síntese dos materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método de impregnação. ....	18
Tabela 3. Componentes de síntese dos materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. ....	19
Tabela 4. Dados relevantes UV-Vis das bases de Schiff em diferentes solventes.....	27
Tabela 5. Dados relevantes das curvas de emissão de fluorescência do corante <b>5a</b> . ....	30
Tabela 6. Dados relevantes das curvas de emissão de fluorescência do corante <b>5b</b> . ....	34
Tabela 7. Dados relevantes de UV-Vis dos compostos <b>6b-c</b> . ....	41
Tabela 8. Dados relevantes de emissão de fluorescência dos compostos <b>6b-c</b> .....	43

## LISTA DE ABREVEATURAS

*	Estado eletrônico excitado
$a$	Cavidade do soluto
Abs	Absorção
APT	Ressonância magnética nuclear de carbono acoplado
ATR	Reflexão total atenuada
d	Dubleto
dd	Duplo dubleto
$E_I$	Forma enol
EM	Emissão de fluorescência
ESIPT	Transferência protônica intramolecular no estado excitado
eV	Elétron-Volt
EX	Excitação
$f_A$	Fração volumétrica do solvente A
$f_B$	Fração volumétrica do solvente B
ICT	Transferência de carga intramolecular
J	Constante de acoplamento
$J_m$	Constante de acoplamento em <i>meta</i>
$J_o$	Constante de acoplamento em <i>orto</i>
kPa	$10^3$ Pascal
LE	Estado localmente excitado
ln	Logaritmo natural
m/z	Razão carga massa
MHz	$10^6$ Hertz
mL	$10^{-3}$ Litro
nm	$10^{-9}$ Metro
$n_{mix}$	Índice de refração da mistura
°C	Graus Celsius
P.A.	Grau para análise
pH	Potencial de hidrogênio
ppm	Partes por milhão
q	Quadrupletto



RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Segundo ou singlete
S <sub>0</sub>	Estado eletrônico fundamental
S <sub>1</sub>	Primeiro estado eletrônico excitado
t	Tempo
t <sub>1/2</sub>	Tempo de meia-vida
TICT	Transferência de carga intramolecular torcida
UV-Vis	Ultravioleta-visível
W	Watt
$\Delta f$	Função de polaridade do solvente
$\Delta\lambda_{ST}$	Deslocamento de Stokes
$\alpha$	Polarizabilidade
$\alpha_e$	Polarizabilidade no estado eletrônico excitado
$\alpha_g$	Polarizabilidade no estado fundamental
$\delta$	Deslocamento químico
$\varepsilon$	Absortividade molar
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{obs}$	Comprimento de onda de observação
$\mu_e$	Momento de dipolo no estado eletrônico excitado
$\mu_g$	Momento de dipolo no estado fundamental
$\mu L$	10 <sup>-6</sup> Litro
$\nu_{max}$	Número de onda máximo

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. MOTIVAÇÃO

O aumento da demanda energética mundial, bem como a procura por energias renováveis que não causam danos expressivos ao meio ambiente, têm levado os químicos a buscar novos sistemas que possam aproveitar a luz solar com maior eficiência, diversificando a matriz energética e aumentando a contribuição das fontes renováveis de energia.<sup>1-3</sup> A energia solar é destacada pela enorme disponibilidade mundial,  $3 \times 10^{24}$  J/ano, o que supera o consumo mundial atual de  $4 \times 10^{20}$  J/ano.<sup>4</sup>

Neste contexto, a célula solar de Grätzel aproveita a energia luminosa, convertida diretamente em eletricidade através do efeito fotovoltaico,<sup>5-8</sup> para promover reações de oxirredução utilizando um corante como sensibilizador do processo. O comportamento fotofísico dos corantes candidatos à sensibilizador de célula solar deve estar devidamente caracterizado, pois a absorção de energia deve estar na faixa de energia visível do espectro solar.

Diversas estruturas fotoativas vêm sendo utilizadas para obtenção de compostos sensibilizadores, e os compostos benzazólicos devidamente funcionalizados<sup>9,10</sup> apresentam-se como potenciais candidatos por possuírem elevada estabilidade térmica e fotoquímica, o que confere a eles propriedades físicas e químicas que as tornam altamente atrativas do ponto de vista sintético<sup>11,12</sup> e tecnológico.<sup>13</sup>

Os benzazóis também podem ser utilizados para obtenção de matrizes híbridas fluorescentes<sup>14</sup> através do processo sol-gel,<sup>15,16</sup> que teve nas últimas décadas aumento expressivo em sua utilização. Esse crescente interesse deve-se ao fato de que os materiais obtidos pelo referido método apresentam homogeneidade e temperaturas de processamento inferiores aos métodos tradicionais de síntese de vidros e cerâmicas.<sup>17</sup> Esses materiais híbridos apresentam componentes inorgânicos e orgânicos combinados,<sup>15,18,19</sup> e suas características são distintas dos componentes individuais.<sup>20,21</sup> Os híbridos orgânico-inorgânicos possuem grande versatilidade e potencialidade de aplicação devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, as quais combinam a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos com a flexibilidade dos compostos orgânicos.

O processo sol-gel envolve a evolução de redes inorgânicas pela formação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) em que ocorre transição para o sistema gel, termo empregado para definir um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios.<sup>22,23</sup>

Uma característica importante desse processo de síntese é a possibilidade de interferência nas etapas reacionais, possibilitando um melhor controle do processo global através de mudanças nas condições de síntese (catalisador, solvente, temperatura de gelificação, quantidade de precursor orgânico, pH do meio reacional, entre outros). Tais mudanças podem produzir alterações drásticas nas propriedades físico-químicas visando à obtenção de materiais com características e propriedades pré-planejadas.<sup>15,24</sup>

## **1.2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito da matriz híbrida à base de sílica no comportamento fotofísico dos novos corantes. Para tanto, realizaram-se a síntese, a caracterização de compostos com estrutura similar aos corantes sensibilizadores de célula solar que apresentam no estado excitado o mecanismo *ESIPT* e o estado *ICT* ou *TICT*, bem como o estudo fotofísico destes em solução e inseridos nas matrizes híbridas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A ENERGIA SOLAR

A radiação eletromagnética emitida pelo Sol denominada de massa de ar 0 (AM0) tem intensidade em torno de  $1353 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  logo antes de entrar em contato com a atmosfera terrestre. A radiação solar que atinge a superfície da Terra (ângulo de incidência de  $90^\circ$ ) é denominada de massa de ar 1 (AM1) e tem intensidade de aproximadamente  $925 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . A variação da intensidade de energia solar emitida (Figura 1) ocorre devido a diferentes atividades que ocorrem em sua superfície.<sup>25</sup>

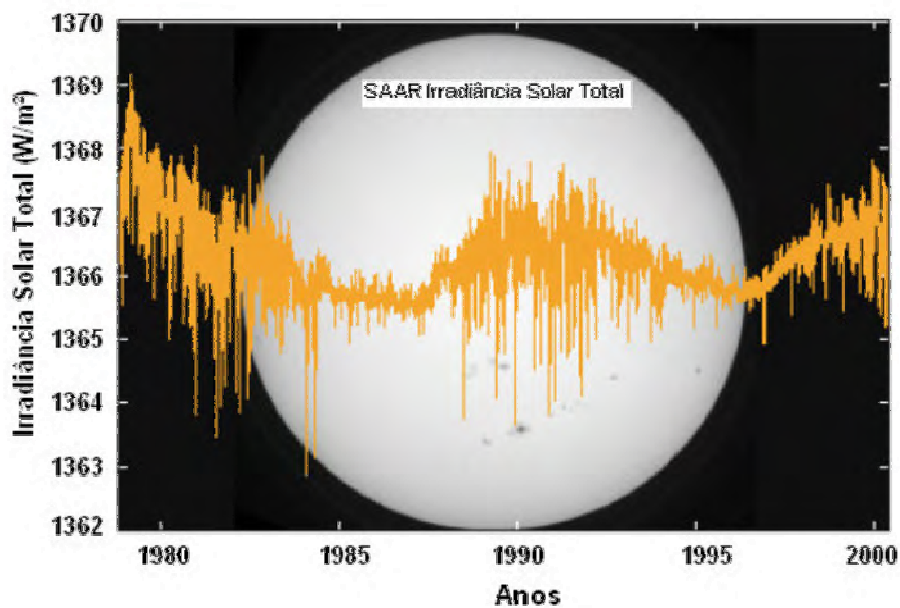


Figura 1. Variação da intensidade de energia solar emitida no decorrer dos anos.

O espectro espacial e terrestre de radiação solar está apresentado na Figura 2. Aproximadamente metade da energia emitida pelo Sol está na forma de luz ultravioleta (UV) e luz visível (Vis) enquanto a outra metade consiste em energia relacionada à região do infravermelho (IV). A diferença nos espectros é causada por absorções na atmosfera. O espectro AM0 é relevante para aplicações em satélites e veículos espaciais, e as condições AM1.5 (quando o sol está à  $45^\circ$  do horizonte) representam um espectro adequado para aplicações em sistemas terrestres cujo poder irradiante total é cerca de  $844 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ .<sup>26</sup>

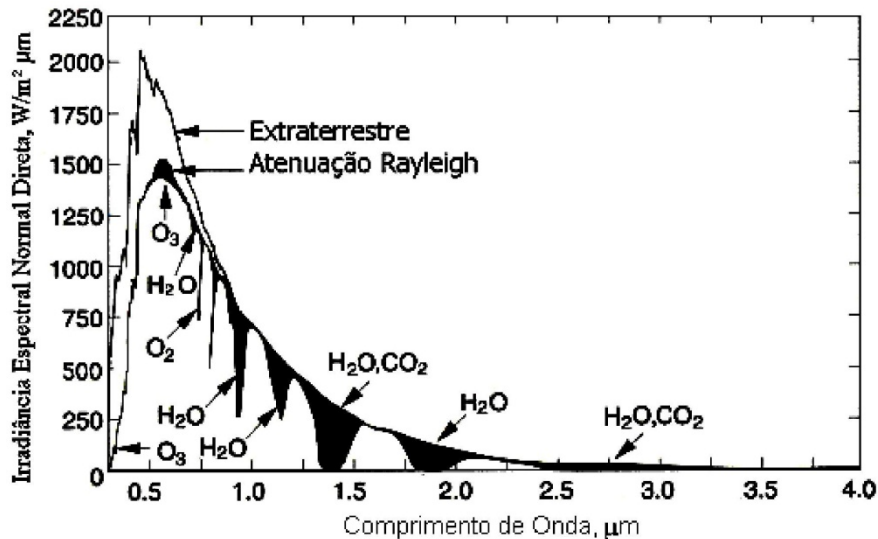


Figura 2. Espectro espacial e terrestre de radiação solar e as absorções que ocorrem na atmosfera.

## 2.2. CÉLULA SOLAR DE GRÄTZEL

Dentre os diversos modelos de dispositivos fotovoltaicos, as células solares fotoeletroquímicas, especificamente a célula solar de Grätzel,<sup>27-31</sup> aproveita a energia luminosa para promover reações de oxi-redução utilizando um corante como sensibilizador do processo.<sup>8,32,33,34</sup>

O dispositivo é baseado em um filme de 10 μm de espessura de partículas nanométricas de óxido de titânio depositado sobre um substrato de vidro condutor e este filme é recoberto com uma monocamada do corante. Como eletrólito utiliza-se uma solução 0,5 molL<sup>-1</sup> de iodeto de tetrabutilamônio e 0,04 molL<sup>-1</sup> de iodo em uma mistura de carbonato de etileno com acetonitrila 80/20 (v/v). O contra-eletrodo é um filme de platina depositado também em substrato condutor. Esses filmes são incorporados em uma célula fotoeletroquímica regenerativa, juntamente com um contra-eletrodo de platina. Os elétrons são injetados pelo corante, migram em direção ao substrato coletor e ao circuito externo. Atingindo a superfície do contra-eletrodo reduzem a espécie oxidada do mediador que por sua vez se difunde até o fotoânodo onde reduz o corante oxidado, fechando assim o circuito.<sup>27,35</sup> A Figura 3 representa esquematicamente os princípios envolvidos na geração de corrente a partir da absorção de luz pelo corante no filme semiconductor nanocristalino.

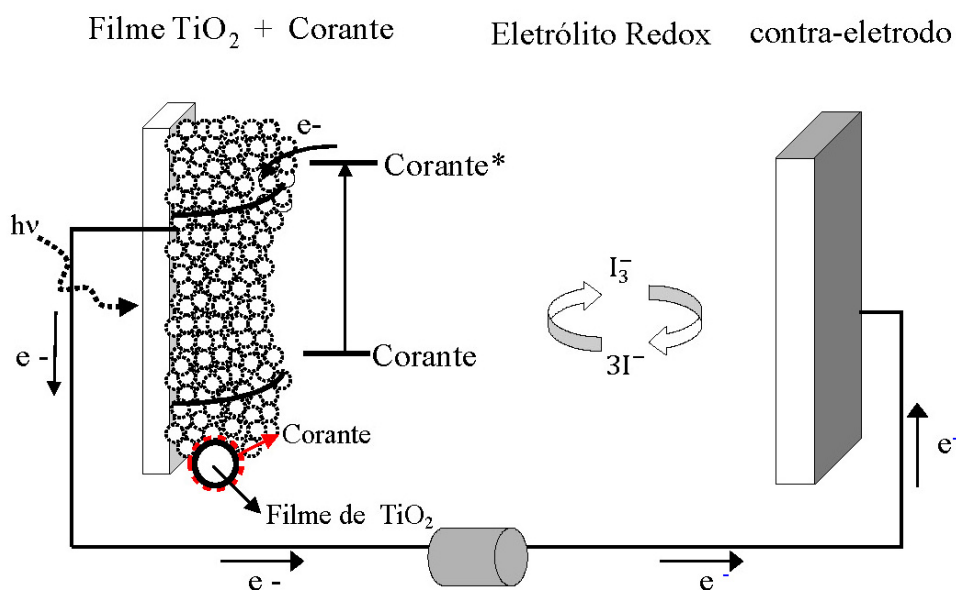


Figura 3. Representação esquemática de uma célula fotoeletroquímica de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado por um corante (célula solar de Grätzel).

### 2.3. COMPOSTOS FLUORESCENTES

Algumas características são desejadas para um corante sensibilizador de célula solar, entre elas estão a estabilidade fotoquímica, baixo rendimento quântico de fluorescência e grande possibilidade de doar elétrons no estado excitado para o substrato coletor. Neste contexto, diversas estruturas fotoativas vêm sendo utilizadas para obtenção de compostos fluorescentes sensibilizadores, como as coumarinas e as merocianinas (Figura 4).<sup>36-44</sup>

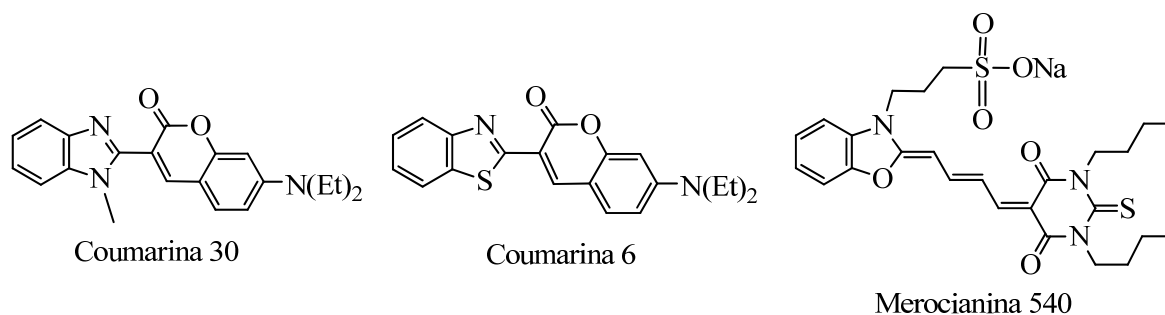


Figura 4. Estruturas de coumarinas e merocianinas fotoativas.

Os compostos benzazólicos (Figura 5) configuram-se como potenciais corantes sensibilizadores, particularmente aqueles que apresentam o fototautomerismo no estado excitado (ESIPT),<sup>45-47</sup> pela elevada estabilidade térmica e fotoquímica.<sup>10</sup>

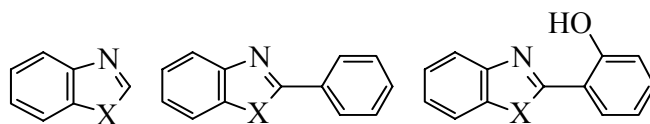


Figura 5. Estrutura de derivados benzazólicos com diferentes conjugações, em que X = O, S ou NH.

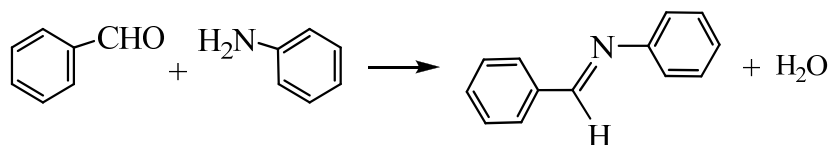
A metodologia mais comum utilizada para obtenção de compostos heterocíclicos benzazólicos é a condensação de um ácido carboxílico com uma amina aromática *orto* substituída<sup>48,49</sup> com grupos SH, OH ou NH<sub>2</sub> (Esquema 1), utilizando ácido polifosfórico como solvente e catalisador.<sup>50</sup>



Esquema 1. Obtenção de compostos benzazólicos a partir de condensação de um ácido carboxílico com uma amina aromática *orto* substituída utilizando ácido polifosfórico (APF) como solvente e catalisador, em que X = O, S ou NH.

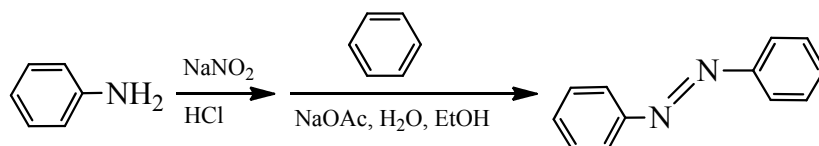
O fenilbenzazol apresenta absorção de energia na região UV, sendo de interesse deslocar essa absorção para a região do visível, pois a energia da região do UV é absorvida pela camada de TiO<sub>2</sub> presente na célula de Grätzel. Para estender a conjugação eletrônica do fenilbenzazol é possível a formação de bases de Schiff ou azocomposto.

A base de Schiff corresponde a um grupo imina (-HC=N-) presente entre um grupo aromático e outro grupo qualquer. Esses compostos podem ser obtidos a partir da condensação de um aldeído com uma amina em solvente anidro como etanol, por exemplo, ou sem solvente, conforme representado no Esquema 2.<sup>51</sup>



Esquema 2. Obtenção de uma base de Schiff a partir da condensação de um aldeído com uma amina.

Por outro lado, os azocompostos podem ser obtidos a partir da reação de um sal de diazônio, preparado *in situ* pela reação entre uma amina e nitrito de sódio, com uma estrutura carbônica desejada (Esquema 3).<sup>52</sup>



Esquema 3. Obtenção de um azocomposto.

## 2.4. FOTOFÍSICA

O comportamento fotofísico dos corantes sensibilizadores deve estar devidamente caracterizado, pois a absorção de energia deve estar na região do visível do espectro solar. O processo fotofísico da emissão de fluorescência é bastante conhecido e consiste em três etapas seqüenciais, a saber: 1<sup>a</sup>) absorção de energia pela molécula no estado fundamental e formação do estado localmente excitado (*Locally Excited* – LE); 2<sup>a</sup>) perda de energia de forma não radiativa no estado excitado e 3<sup>a</sup>) emissão de fóton de mesma multiplicidade ( $S_1 \rightarrow S_0$ )<sup>53</sup> (Figura 6).

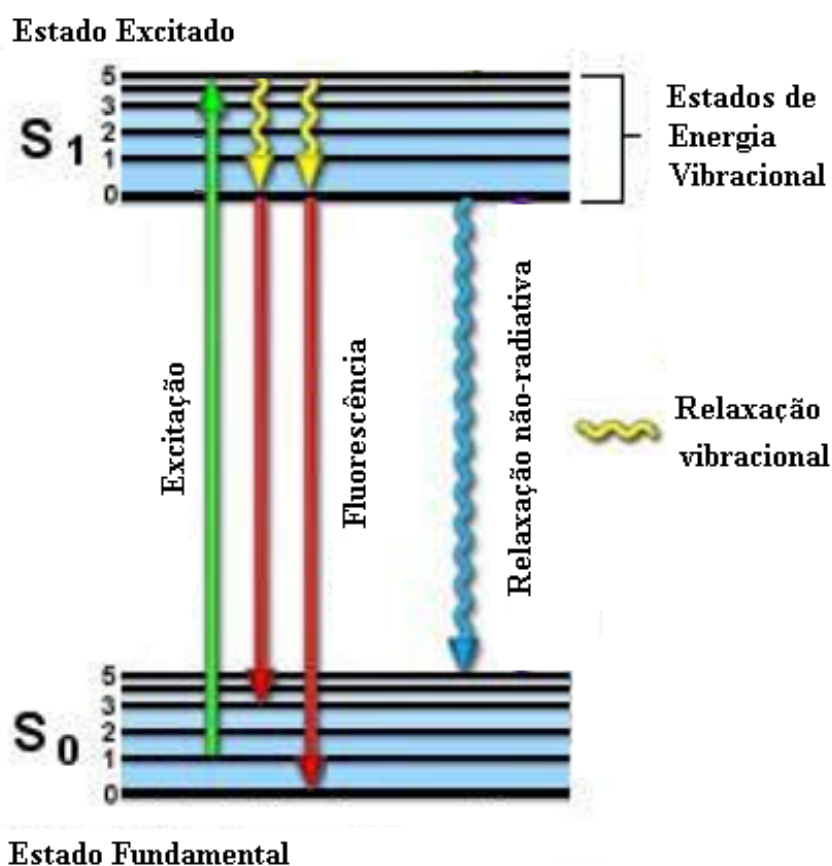


Figura 6. Diagrama de Jablonski simplificado.



### 2.4.1. Mecanismo de ESIPT

No mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (*Excited State Intramolecular Proton Transfer* - ESIPT), a absorção de energia por um conformero enol ( $E_1$ ) (Figura 7) produz um enol excitado que é convertido rapidamente a um tautômero ceto excitado por uma transferência de próton intramolecular. O tautômero ceto excitado decai ao tautômero ceto no estado fundamental emitindo fluorescência. Considerando que o conformero enol é mais estável que o tautômero ceto no estado fundamental, a forma de enol inicial é regenerada sem qualquer mudança fotoquímica.<sup>47</sup>

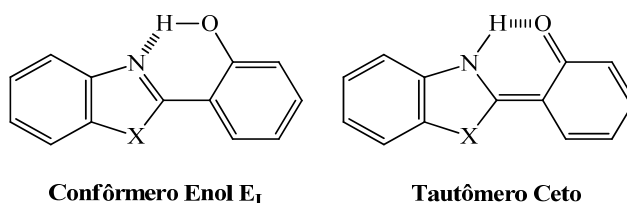


Figura 7. Conformero Enol  $E_1$  e tautômero ceto, em que X = S, O ou NH.

### 2.4.2. Estado TICT-ICT

Por outro lado, compostos que possuem grupos doador e acceptor em sua estrutura<sup>54-56</sup> podem apresentar um estado de transferência intramolecular de carga (*Internal Charge Transfer* - ICT)<sup>57-60</sup> no estado excitado. A primeira observação de um sistema envolvendo transferência de carga intramolecular foi reportada em 1955 no composto 4-(dimetilamino)benzonitrila (DMABN), onde este processo ocorre do grupo amino  $-N(CH_3)_2$  (doador) para o grupo ciano  $-CN$  (retirador), conforme Figura 8.<sup>59</sup>

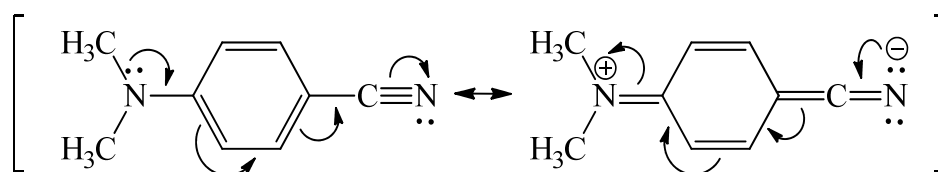


Figura 8. Representação da formas mesoméricas do DMABN.

O estado ICT pode ser evidenciado a partir de um estudo fotofísico em solução, onde se observa uma dependência dos máximos de absorção de UV-Vis (ou de emissão de fluorescência) em relação a variação da polaridade do meio, obtido através de uma mistura de solventes. Para tanto, determinam-se a constante dielétrica ( $\epsilon_{mix}$ ) e o índice de refração ( $n_{mix}$ ) da mistura de solventes conforme as equações (1) e (2):<sup>61,62</sup>

$$\varepsilon_{mix} = f_A \varepsilon_A + f_B \varepsilon_B \quad (1)$$

$$n_{mix}^2 = f_A n_A^2 + f_B n_B^2 \quad (2)$$

Nestas equações,  $f_A$  e  $f_B$  são as frações volumétricas dos dois solventes. Supondo que um ponto de dipolo está situado no centro da cavidade esférica e negligenciando a média de polarizabilidade do soluto ( $\alpha$ ) nos estados envolvidos nas transições ( $\alpha = \alpha_e = \alpha_g = 0$ , onde “e” e “g” são os estados excitado e fundamental, respectivamente), obtêm-se:<sup>61,63</sup>

$$hc \nu_{max} = hc \nu_{max}(0) - [2\mu_e(\mu_e - \mu_g)/a^3] \Delta f \quad (3)$$

$$\Delta f = f(\varepsilon) - (1/2)f(n) \quad (4)$$

$$f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1); f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (5)$$

Nestas equações,  $\mu_g$  é o momento de dipolo do soluto no estado fundamental,  $\nu_{max}$  é o máximo de fluorescência na mistura de solventes e  $\nu_{max}(0)$  é o valor do máximo de fluorescência extrapolado à fase gasosa e  $a$  é o raio da cavidade na qual o corante se encontra. É interessante ressaltar que normalmente são excluídos alcoóis destas correlações para evitar interações específicas soluto-solvente. Já que o estado de transferência intramolecular de carga pode ser estabilizado aumentando a polaridade do solvente, uma relação linear dos máximos de fluorescência ( $\nu_{max}$ ) versus função de polaridade solvente ( $\Delta f$ )<sup>43</sup> indica a ocorrência do estado de transferência intramolecular de carga, que pode ser acompanhado por um movimento intramolecular específico (*Twisted Internal Charge Transfer* - TICT).

Na Figura 9 é apresentado o efeito do solvente na posição do comprimento máximo de absorção e nas bandas de emissão de fluorescência LE e ICT do DMABN, através da função de polaridade solvente Lippert-Mataga.<sup>59</sup> Observa-se que as bandas de absorção ( $A_{bs}$ ) e emissão de fluorescência LE ( $F_B$ ) sofrem menos influência do solvente que a banda ICT ( $F_A$ ), pois o aumento da polaridade do solvente estabiliza o estado excitado ICT, deslocando essa banda para o vermelho.

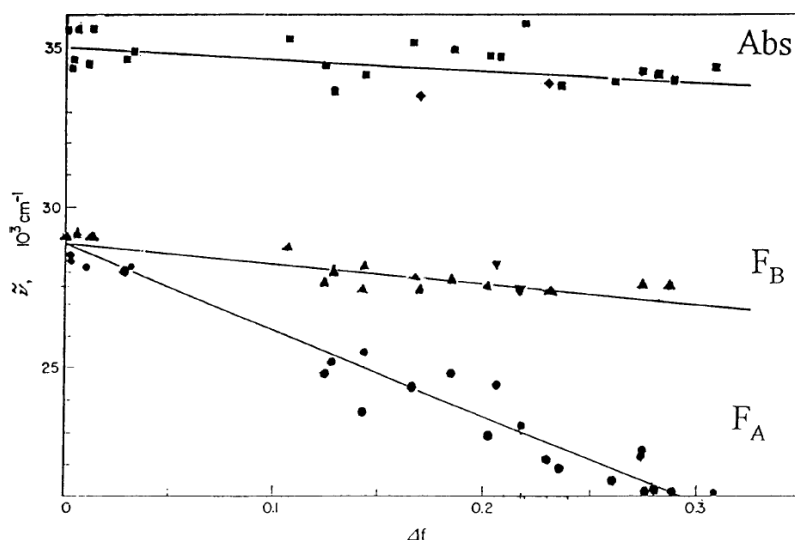


Figura 9. Solvatocromismo: efeito do solvente na posição do comprimento máximo de absorção, Abs, e de duas bandas de fluorescência, LE ( $F_B$ ) e ICT ( $F_A$ ) do DMABN. A função de polaridade solvente Lippert-Mataga é mostrada na Equação (3).

## 2.5. MATERIAIS HÍBRIDOS

Mudanças no comportamento fotofísico de corantes fluorescentes foram observadas quando eles estão dispersos em matrizes sólidas com diferentes composições.<sup>14,64-72</sup> Dentre essas matrizes, destacam-se os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, os quais têm recebido uma crescente atenção na área de materiais na última década.<sup>73-75</sup> Como o processo de obtenção de materiais híbridos pode ser feito à temperatura ambiente, espécies orgânicas podem ser facilmente inseridas ao sistema em qualquer etapa do processo.

Esses materiais híbridos apresentam propriedades decorrentes do componente inorgânico, como rigidez estrutural e resistência mecânica, mas também apresentam características do componente orgânico, as quais podem ser obtidas a partir da escolha dos precursores moleculares contendo variados grupos funcionais.<sup>14,73,75</sup> Um exemplo marcante é a mudança na hidrofobicidade da superfície das matrizes que pode ser controlada a partir da proporção entre precursores orgânico e inorgânico utilizados na síntese,<sup>14</sup> que pode alterar sensivelmente as propriedades fotofísicas de corantes orgânicos fluorescentes. Na Figura 10 observam-se claramente as emissões na região do azul e do verde do corante 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol, sob radiação UV, disperso em duas matrizes híbridas obtidas com diferentes proporções dos precursores inorgânico e orgânico, ortosilicato de tetraetila (TEOS) e dimetildimetoxisilano (DDMS).<sup>14</sup>

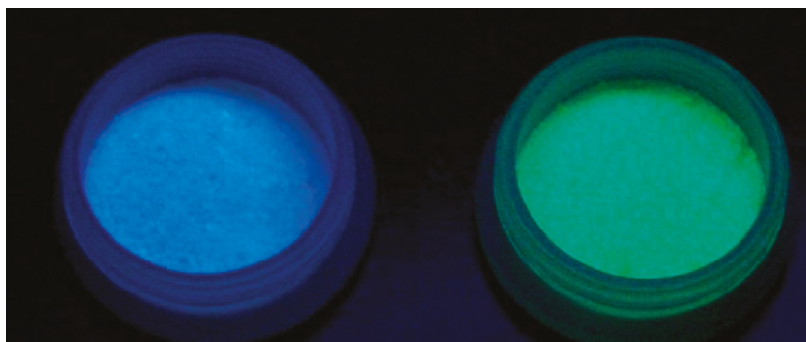


Figura 10. Emissão de fluorescência do corante 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol disperso em diferentes matrizes.

### 2.5.1. Método sol-gel

O processo sol-gel envolve a transição de um líquido a um sólido a partir de reações de hidrólise e policondensação, à temperatura ambiente. Nessa transição, também chamada de gelificação, a dispersão molecular característica de soluções líquidas é mantida no produto sólido. Portanto, é possível obter um sólido com vários componentes dispersos no nível molecular (Figura 11). A utilização do método sol-gel de síntese permite a obtenção de matrizes com diferentes morfologias, composições e hidrofobicidades, cuja espécie orgânica dopante pode ser inserida em qualquer etapa do processo.<sup>73</sup>

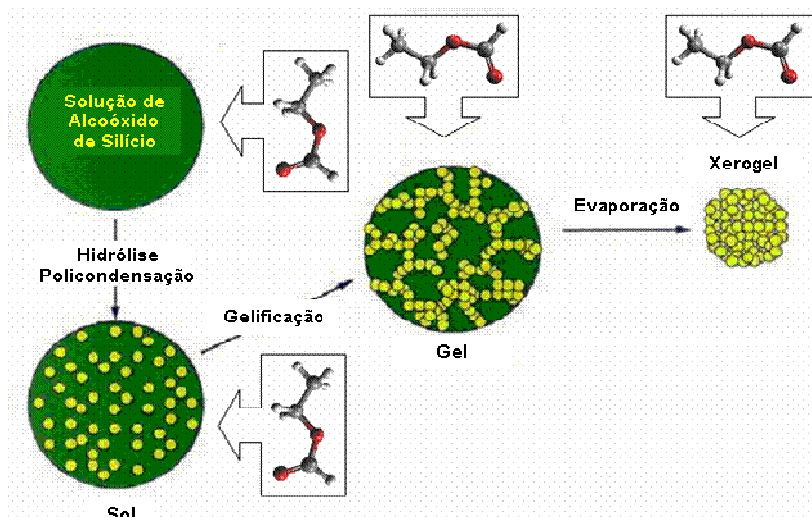
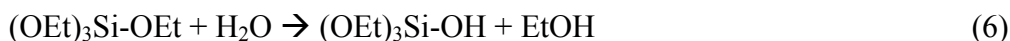


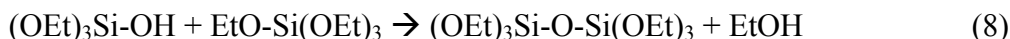
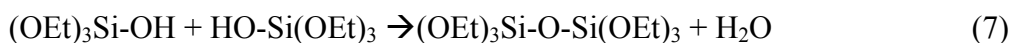
Figura 11. Etapas do processo sol-gel.

As reações principais de hidrólise, condensação e gelificação, considerando-se apenas o precursor molecular TEOS, estão representadas no Esquema 4. Com a gelificação simultânea de precursores moleculares orgânicos, contendo ligação Si-C não hidrolisável, são obtidas matrizes híbridas contendo o componente orgânico homogeneamente distribuído e covalentemente ligado a esta matriz.<sup>14</sup>

### Hidrólise



### Condensação



Esquema 4. Reações de hidrólise e condensação do precursor molecular TEOS.

Os materiais híbridos, de um modo geral, dividem-se em duas classes. Os híbridos de classe I são obtidos pela adição de precursores moleculares orgânicos não polimerizáveis solúveis ao meio do qual se obtém sílica pura, mas que não participam diretamente das reações de gelificação.<sup>76</sup> O híbrido resultante apresenta o componente orgânico adsorvido à rede inorgânica por forças intermoleculares do tipo van der Waals ou ligação hidrogênio. Na representação da Figura 12, o componente orgânico disperso está representado pelos círculos escuros. Uma contribuição adicional para a adesão do componente orgânico pode ainda ser alcançada com sua oclusão em poros fechados da rede da sílica, conforme também representado na Figura 12.

Nos materiais híbridos de classe II, no processo de obtenção, são utilizados como precursores do componente orgânico, organossilanos polimerizáveis que apresentam grupo orgânico ligado diretamente ao átomo de silício, com ligação Si-C não hidrolisável como, por exemplo,  $(\text{RO})_3 - \text{Si} - \text{R}'$ ,  $(\text{RO})_2 - \text{Si} - \text{R}'_2$ ,  $\text{RO} - \text{Si} - \text{R}'_3$ , em que R é geralmente etil ou metil, e R' é um grupo orgânico alifático ou aromático<sup>19</sup> que pode conter diferentes grupos funcionais de interesse para serem incorporados por meio de ligação química à estrutura do híbrido (Figura 12). Os híbridos de classe II mostram maior estabilidade térmica do componente orgânico quando comparados aos híbridos de classe I.<sup>77,78,79</sup>

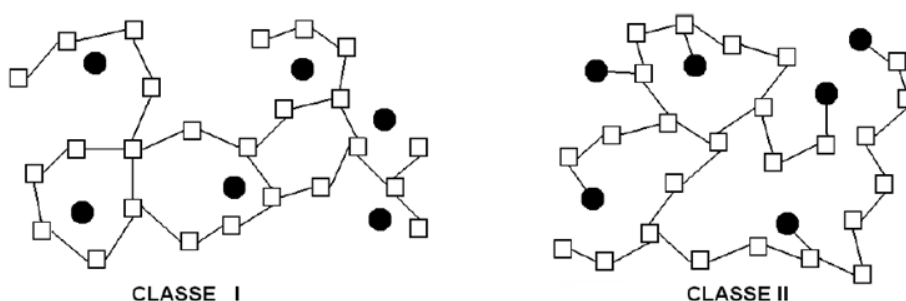


Figura 12. Representação de duas classes de materiais híbridos.

Pode-se ainda subdividir os híbridos de classe II em dois tipos:<sup>73</sup>

i) híbridos formados a partir de precursores do componente orgânico que apresentem apenas um ponto de polimerização, resultando em um híbrido com o componente orgânico ligado covalentemente à matriz inorgânica na forma pendente (Figura 13) em que R representa o grupo orgânico;

ii) híbridos formados a partir de precursores do componente orgânico que contenham dois ou mais pontos de polimerização. Nesse caso, o híbrido resultante apresenta o componente orgânico ligado covalentemente à rede inorgânica formando pontes (Figura 13).

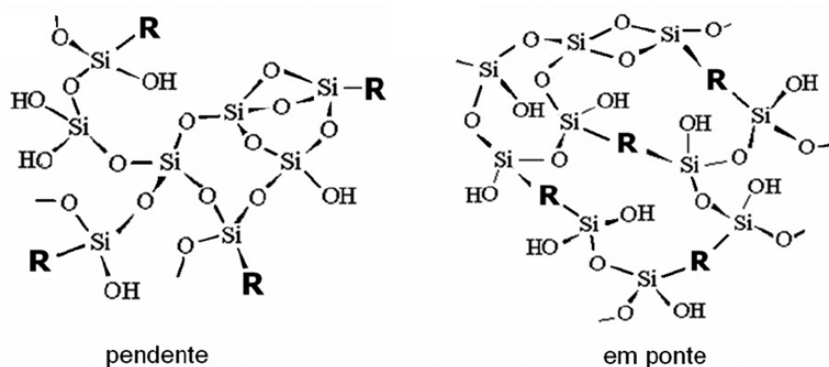


Figura 13. Representação de tipos de materiais híbridos de classe II.

Portanto, dos diferentes dispositivos de conversão de energia solar em eletricidade escolheu-se estudar a célula de Grätzel, especificamente a síntese, caracterização e o estudo fotofísico de um tipo de corante (doador de elétron no estado excitado) que pode ser utilizado como sensibilizador do processo fotovoltaico, partindo do aumento da conjugação eletrônica de moléculas conhecidas através da formação de novas bases de Schiff e de um novo azocomposto. Com o objetivo de ampliar a caracterização do corante se escolheu não somente realizar seu estudo em solução, mas também se obter diferentes materiais híbridos à base de sílica dopados com estes corantes.

### 3. EXPERIMENTAL

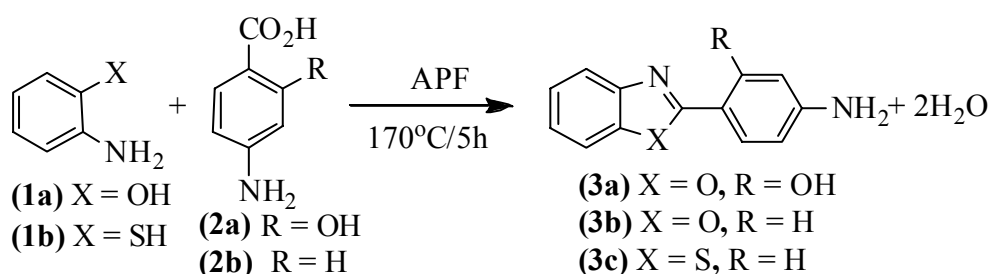
#### 3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes com pureza adequada: ácido polifosfórico P.A. (Vetec), 1,4-dioxano P.A. (Vetec), etanol absoluto P.A. (Merck), etanol 95% (Synth), diclorometano P.A. (Synth), acetonitrila P.A. (Synth), tetraetoxisilano P.A. (Merck), ácido fluorídrico 40% (Vetec), *orto*-aminofenol P.A. (Aldrich), ácido 4-aminobenzóico P.A. (Aldrich), ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico P.A. (Aldrich), acetona 99,5% (Vetec), 2-propanol (Vetec), ácido acético glacial P.A. (Vetec), 4-(dietilamino)benzaldeído 99% P.A. (Aldrich), nitrito de sódio (Nuclear), *N,N*-dimetilanimilina (Fluka), *orto*-aminotiofenol (Vetec), Argila Montmorilonita KSF (Acros Organics).

A análise elementar foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, modelo 2400. As medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento Shimadzu Prestige 21, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 40 varreduras no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) ou em pastilha de KBr. As medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis foram obtidas à temperatura ambiente usando um espectrofotômetro Shimadzu UV 2450. Para a técnica de Reflectância Difusa, foi acoplada a esfera de integração ISR-2200. As medidas de Espectroscopia de Emissão de Fluorescência em solução e no estado sólido foram realizadas em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. Para realização do estudo fotofísico, utilizou-se os seguintes solventes: 1,4-dioxano, diclorometano, etanol absoluto e acetonitrila. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando os máximos de absorção como comprimento de onda de excitação, sendo eles denominados de  $\lambda_1$ . As medidas de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram realizadas em aparelhos Varian Inova e Varian VNMRs. Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 300 MHz, e os de carbono a 75,4 MHz em tubos de 5 mm de diâmetro. As medidas de espectrometria de massas foram realizadas em um Espectrômetro GCMS-QP2010S. Injetor automático: AOC-20i Autoinjector. Fluxo de gás Hélio de 0,92 mL/min, pressão de 58,2 kPa. Modo Split: 1/50. Temperatura do injetor 250 °C. Temperatura da Fonte de Íons: 220 °C. Temperatura de Interface: 250 °C. Seringa de 10µl com injeção de 1µl. Fragmentação dos compostos utilizando 70 eV no espectrômetro de massas por impacto eletrônico (EI). Analisador Quadrupolo. Modo Scan com faixa de varredura de 50 - 700 (m/z). Os pontos de fusão das moléculas foram obtidos com auxílio de um microscópio ótico Olympus BX41 acoplado a um forno Mettler Toledo FP-90 F 982 T com temperatura controlada.

### 3.2. SÍNTESE DOS PRECURSORES BENZAZÓLICOS (3A-C)

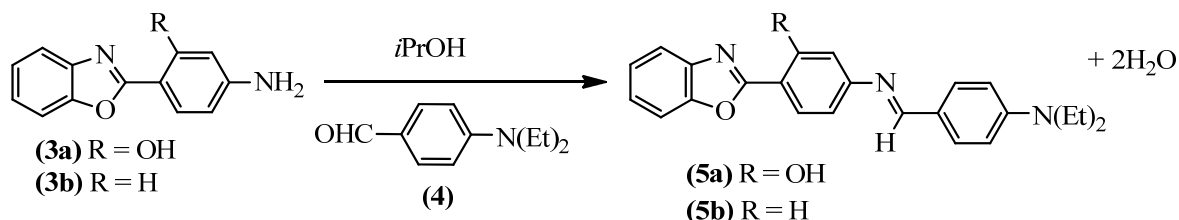
Para obtenção das novas bases de Schiff e dos azocompostos, foram sintetizados primeiramente os precursores benzazólicos (**3a-c**) pela reação de condensação de um ácido aminobenzóico **2** com um *orto*-aminofenol **1**, em ácido polifosfórico (APF). Utilizando 10 ml de APF sob agitação com 0,01 mol dos reagentes à 60 °C até homogeneizar a solução, 2h à 120 °C e 2h à 170 °C. Após resfriar, a mistura reacional foi vertida em gelo, o precipitado obtido foi filtrado e neutralizado com bicarbonato de sódio, lavado com água e seco à temperatura ambiente.<sup>80</sup> As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, a pré-purificação foi realizada por extração Soxhlet utilizando-se acetona como solvente e a purificação em cromatografia em coluna utilizou-se diclorometano como eluente (Esquema 5).<sup>80</sup>



Esquema 5. Obtenção dos precursores benzazólicos **3a-c**.

### 3.3. SÍNTESE DAS BASES DE SCHIFF (5A-B)

As bases de Schiff (**5a-b**) foram obtidas através de reação dos precursores (**3a-b**) com 4-dietilaminobenzaldeído (**4**) sob agitação em refluxo de 2-propanol por 4h. Utilizou-se uma quantidade equimolar dos reagentes e solvente suficiente para homogeneizar a solução. Transcorrido o tempo de 4h, levou-se o sistema à secura por evaporação do solvente, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo, sendo esse lavado com 2-propanol gelado, seco à temperatura ambiente e purificado por lavagem com 2-propanol gelado (Esquema 6).<sup>51</sup>

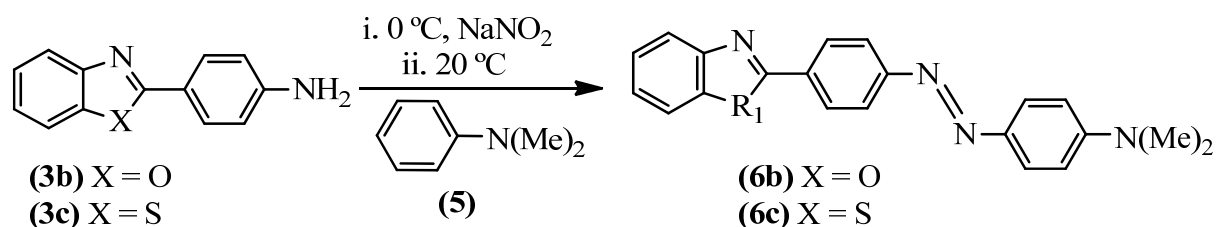


Esquema 6. Obtenção das bases de Schiff.



### 3.4. SÍNTESE DOS AZOCOMPOSTOS (6B-C)

Para se obter os azocompostos (**6b-c**) primeiramente sintetizou-se os sais de diazônio dos precursores **3b-c** (0,3 mmol) através de reação com nitrito de sódio (0,6 mmol), a 0°C em 2 ml de água utilizando-se 120 mg de argila montmorilonita KSF como catalisador. Após 30 minutos, adicionou-se a *N,N*-dimetilanimilina (0,5 mmol). Durante a adição observou-se a formação de um sólido vermelho. Esta mistura foi aquecida até a temperatura ambiente por uma hora,<sup>81</sup> filtrou-se, sendo o sólido obtido purificado por cromatografia em coluna utilizando-se clorofórmio como eluente (Esquema 7). Escolheu-se esse método, porque a reação dos precursores **3b-c** com nitrito de sódio utilizando solução de concentração 2 mol·L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (catalisador) em temperatura próxima a 0°C durante 15 minutos com posterior adição de *N,N*-dimetilanimilina, acetato de sódio e etanol em temperatura ambiente resultou em rendimentos inferiores, na ordem de 40% bruto.



Esquema 7. Obtenção dos azocompostos.

### 3.5. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA

As matrizes foram sintetizadas pelo método sol-gel,<sup>23</sup> partindo-se dos precursores ortosilicato de tetraetila (TEOS) e dimetildimetoxisilano (DDMS) em solução de água e etanol usando ácido fluorídrico como catalisador. Optou-se por esse método, porque a obtenção de matriz de sílica (100% TEOS) utilizando solventes não próticos (diclorometano, hexano e acetona) e catálise básica (pH 7-8) com solução de hidróxido de amônio precipitaram na gelificação. A obtenção de matriz de sílica (100% TEOS) utilizando tetrahidrofurano como solvente não prótico com catálise básica (pH 7-8) utilizando solução de hidróxido de amônio, catálise nucleofílica utilizando solução de ácido fluorídrico (pH 4-5) e catálise nucleofílica (pH 7) utilizando solução de fluoreto de amônio precipitaram na gelificação.

### 3.5.1. Material dopado com bases de Schiff (5a-b) pelo método sol-gel

Os materiais híbridos à base de sílica contendo as bases de Schiff foram obtidos adicionando 5 mL da solução de etanol de concentração  $5,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  da respectiva base de Schiff nas respectivas soluções dos precursores moleculares do processo sol-gel, utilizando-se solução de HF 40% como catalisador.

Na Tabela 1, estão indicadas as quantidades usadas nas sínteses dos três materiais híbridos obtidos contendo as respectivas bases de Schiff **5a-b**. Para cada matriz híbrida, obteve-se uma matriz de referência.

Tabela 1. Componentes de síntese dos materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel.

Matriz	TEOS (mol%)	DDMS (mol%)	Corante 5a (mol x10 <sup>-6</sup> )	Corante 5b (mol x10 <sup>-6</sup> )	H <sub>2</sub> O (mL)	Cat. (mL)	Massa Obtida (g)
RH100	100	0	-	-	1,6	0,03	1,3
5AH100			2,8	-			
5BH100			-	2,8			
RH75	75	25	-	-	1,6	0,03	1,2
5AH75			2,8	-			
5BH75			-	2,8			
RH50	50	50	-	-	1,6	0,03	1,4
5AH50			2,8	-			
5BH50			-	2,8			

\* H: Híbrido; 100, 75 e 50% TEOS; R: Matriz de referência; 5A-B: Corantes **5a-b**.

### 3.5.2. Material dopado com a base de Schiff **5a** pelo método da impregnação

Primeiramente se obteve a matriz híbrida adicionando 5 mL de etanol nas respectivas soluções dos precursores moleculares do processo sol-gel, utilizando-se solução de HF 40% como catalisador. Após impregnou-se o xerogel com uma solução em diclorometano (DCM) do corante **5a** com concentração de  $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Na Tabela 2 estão indicadas as quantidades usadas nas sínteses das cinco matrizes híbridas impregnadas com o corante **5a** e o correspondente volume de solução adicionado.

Tabela 2. Componentes de síntese dos materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método de impregnação.

<b>Matriz</b>	<b>TEOS</b> (mol%)	<b>DDMS</b> (mol%)	<b>V<sub>DCM</sub></b> ( $\mu\text{L}$ )	<b>H<sub>2</sub>O</b> (mL)	<b>Cat.</b> (mL)	<b>Massa Obtida</b> (g)
<b>H100</b>	100	0	150	1,6	0,03	1,5
<b>H80</b>	80	20	100			
<b>H70</b>	70	30	80			
<b>H60</b>	60	40	90			
<b>H50</b>	50	50	90			

\* H: Híbrido; 100, 80, 70, 60 e 50% TEOS.

### 3.5.3. Material dopado com azocompostos (**6b-c**) pelo método sol-gel

Os materiais híbridos a base de sílica contendo os azocompostos foram obtidos adicionando 5 mL da solução de etanol de concentração  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  do respectivo azocomposto nos precursores moleculares do processo sol-gel, utilizando-se solução de HF 40% como catalisador. Escolheu-se esse método, pois utilizando solução de etanol de concentração  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  do respectivo azocomposto ocorre a precipitação deste durante o processo de gelificação. Na Tabela 3 estão indicadas as quantidades usadas nas sínteses dos três materiais híbridos obtidos, sendo 6B, 6C e R, respectivamente os corantes **6b-c** e a matriz de referência.

Tabela 3. Componentes de síntese dos materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel.

<b>Matriz</b>	<b>Corante 6b</b> (mol x 10 <sup>-7</sup> )	<b>Corante 6c</b> (mol x 10 <sup>-7</sup> )	<b>TEOS</b> (mol%)	<b>DDMS</b> (mol%)	<b>H<sub>2</sub>O</b> (mL)	<b>Cat.</b> (mL)	<b>Massa Obtida</b> (g)
<b>RH100</b>	-	-	100	0	1,6	0,03	1,4
<b>6BH100</b>	1,25	-					
<b>6CH100</b>	-	1,25					
<b>RH75</b>	-	-	75	25	1,6	0,03	1,3
<b>6BH75</b>	1,25	-					
<b>6CH75</b>	-	1,25					
<b>RH50</b>	-	-	50	50	1,6	0,03	1,2
<b>6BH50</b>	1,25	-					
<b>6CH50</b>	-	1,25					

\* H: Híbrido; 100, 75 e 50% TEOS; R: Matriz de referência; 6B-C: Corantes **6b-c**.

Os materiais híbridos à base de sílica dopados com as bases de Schiff obtidos pelo método sol-gel hidrolisaram os corantes utilizados. Por conseguinte, optou-se por realizar a impregnação de matrizes híbridas com o corante **5a**, mas o resultado também indicou hidrólise do corante. Os materiais híbridos à base de sílica dopados com os azocompostos **6b-c** foram obtidos pelo mesmo método sol-gel das bases de Schiff, porém em solução 10 vezes mais diluída que as bases de Schiff, pois em maiores concentrações os azocompostos precipitavam durante o processo de gelificação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

#### 4.1.1. Precursores benzazólicos (3a-c)

Os precursores benzazólicos (**3a-c**) foram obtidos com pureza satisfatória pra realizar a etapa de obtenção das bases de Schiff e azocompostos. Para a análise espectroscópica de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  dos compostos **3a-c**, foram feitas as atribuições a partir de nomenclatura apresentada na Figura 14.<sup>80</sup>

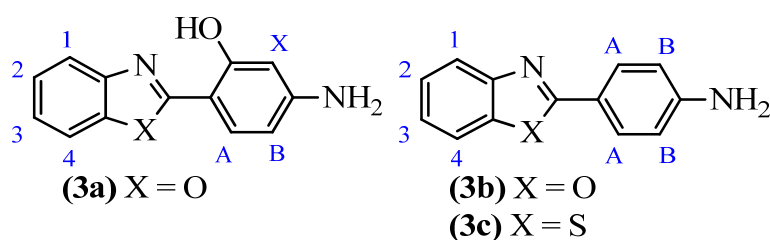


Figura 14. Nomenclatura para a atribuição de sinais para  $^1\text{H}$ -RMN dos compostos **3a-c**.

#### 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (3a)

Rendimento: 70%. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3488 ( $\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$ ), 3382 ( $\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$ ), 3049 ( $\nu_{\text{arom}} \text{CH}$ ), 1578 e 1556 ( $\nu_{\text{arom}} \text{CC}$ ), 1620 (modos de deformação do anel aromático).  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 11,1 (s, 1H, OH), 7,70 (d,  $J_o = 8,6$  Hz, 1H,  $\text{H}_A$ ), 7,60 (m, 2H,  $\text{H}_1$  e  $\text{H}_4$ ), 7,30 (m, 2H,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_3$ ), 6,25 (dd,  $J_o = 8,6$  Hz,  $J_m = 1,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_B$ ), 6,00 (d,  $J_m = 1,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_X$ ), 6,10 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) (Anexo Figuras A1-2).

#### 2-(4'-amino)benzoxazol (3b)

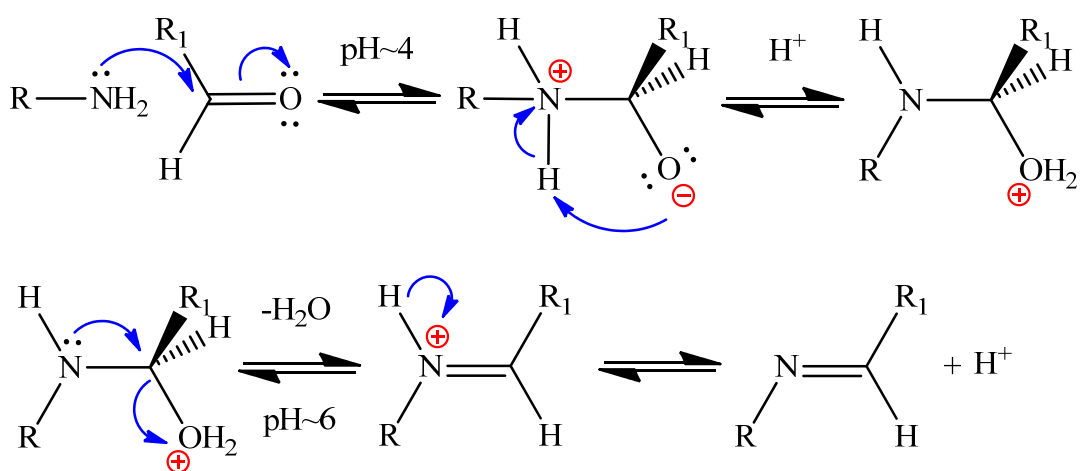
Rendimento: 72%. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3470 ( $\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$ ), 3294 ( $\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$ ), 3188 (banda de Fermi), 3058 ( $\nu_{\text{arom}} \text{CH}$ ), 1577 e 1558 ( $\nu_{\text{arom}} \text{CC}$ ), 1602 (modos de deformação do anel aromático).  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,90 (d,  $J_o = 8,6$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ), 7,63-7,68 (m, 2H,  $\text{H}_1$  e  $\text{H}_4$ ), 7,26-7,34 (m, 2H,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_3$ ), 6,74 (d,  $J_o = 8,6$  Hz, 2H,  $\text{H}_B$ ), 6,02 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) (Anexo Figuras A3-4).

#### 2-(4'-amino)benzotiazol (3c)

Rendimento: 74%. IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3454 ( $\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$ ), 3300 ( $\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$ ), 3191 (banda de Fermi), 3058 ( $\nu_{\text{arom}} \text{CH}$ ), 1569 e 1549 ( $\nu_{\text{arom}} \text{CC}$ ), 1600 (modos de deformação do anel aromático).  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,01 (dd,  $J_o = 7,9$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 7,90 (dd,  $J_o = 8,0$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7,70 (d,  $J_o = 8,5$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ), 7,45 (t, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7,35 (t, 1H,  $\text{H}_3$ ), 6,65 (d,  $J_o = 8,5$  Hz, 2H,  $\text{H}_B$ ), 5,90 (largo, s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) (Anexo Figuras A5-6).

#### 4.1.2. Bases de Schiff (5a-b)

O mecanismo de formação de base de Schiff é o mesmo para a formação de iminas (Esquema 8), sendo utilizada a catálise ácida,<sup>82</sup> que é necessária na etapa de eliminação de água. Sem um catalisador ácido a reação é lenta, pois será dependente apenas da saída do hidrogênio ácido da amina. Reação com aminas são rápidas em pH 4-6, abaixo de 4 a amina é protonada e a primeira etapa da reação é lenta e em pH acima de 6 a concentração de próton é baixa para permitir a formação de água (melhor grupo de saída) a partir do grupo hidroxila.<sup>83,84</sup>



Esquema 8. Proposta de mecanismo para formação de uma base de Schiff.

As bases de Schiff foram obtidas com pureza satisfatória para os processos de caracterização e estudo fotofísico. O resultado da análise elementar indica que os corantes **5a-b** estão impuros, fato que se deve à sua instabilidade, por hidrolisar em presença de umidade. Tais impurezas não foram detectadas na caracterização e no estudo fotofísico, indicando provavelmente que os valores experimentais para a análise elementar estão sendo afetados pelos produtos de hidrólise das bases de Schiff durante a medida. O resultado da espectrometria de massas está de acordo com a estrutura esperada para os corantes. Para análise espectroscópica de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H dos compostos **5a-b** foram feitas as atribuições a partir de nomenclatura apresentada na Figura 15.

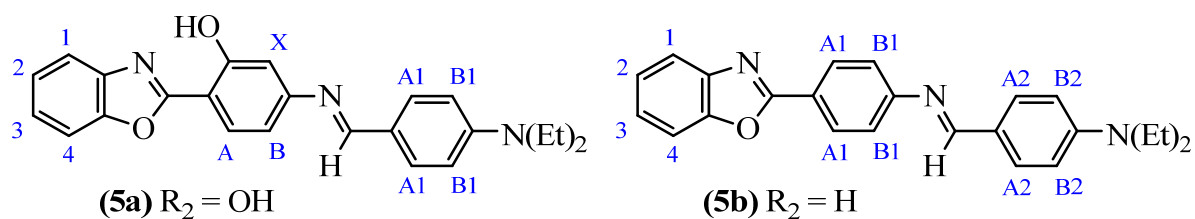


Figura 15. Nomenclatura para a atribuição de sinais para <sup>1</sup>H-RMN dos compostos 5a-b.

*(E)-N,N-dietil-4-[4'-(benzoxazolil)-3'-hidroxifenil]benzilidenoimina (5a)*

Rendimento: 87%. Análise elementar calculada para  $C_{24}H_{23}N_3O_2$  ( $385,46 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 74,78; H: 6,01; N: 10,90. Encontrada: C: 72,97; H: 5,89; N: 10,37. Espectrometria de massas (m/z): Íon molecular: 385,2. Pico base: 370,15. Ponto de fusão: maior que 200 °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3081 e 3055 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromático), 2970, 2925 e 2866 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifático), 1585 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromático), 1585 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  imino), 1487 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromático). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 11,53 (largo, s, 1H, OH), 8,31 (s, 1H, CH imino), 7,98 (d,  $J_o = 8,3 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_A$ ), 7,75 (d,  $J_o = 8,6 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{A1}$ ), 7,67-7,70 (m, 1H,  $H_7$ ), 7,56-7,58 (m, 1H,  $H_1$ ), 7,33-7,36 (m, 2H,  $H_2$  e  $H_3$ ), 6,84 (dd,  $J_o = 8,3 \text{ Hz}$ ,  $J_m = 1,76 \text{ Hz}$ , 1H,  $H_B$ ), 6,69 (d,  $J_o = 8,6 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{B1}$ ), 6,68 (s, 1H,  $H_X$ ), 3,42 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,20 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 163,1; 160,9; 159,6; 158,1; 150,4; 148,9; 140,1; 131,1; 127,7; 124,9; 124,7; 123,0; 118,8; 113,8; 110,9; 110,4; 108,6; 107,1; 44,5; 12,5 (Anexo Figuras A7-10).

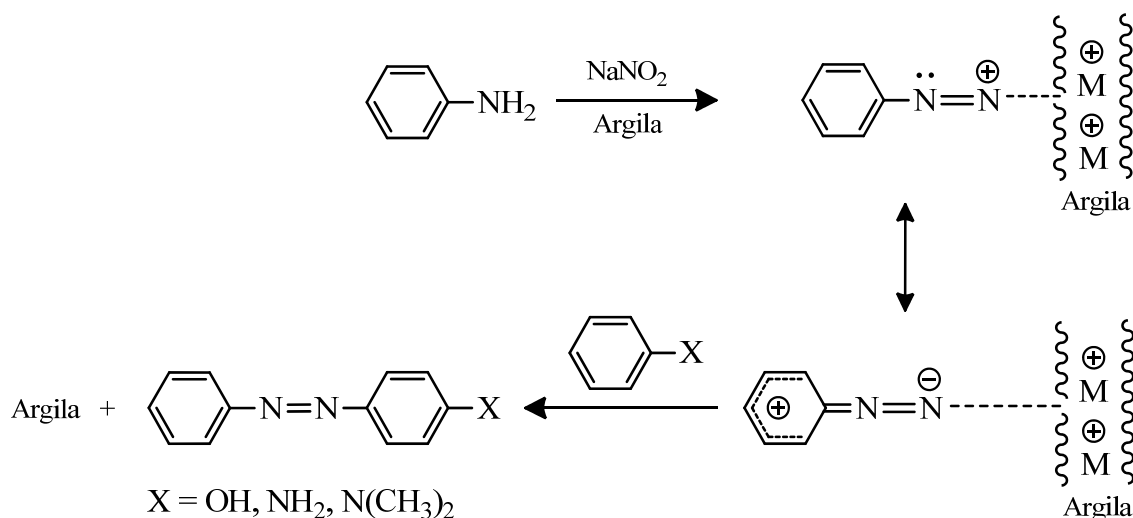
*(E)-N,N-dietil-4-[4'-(benzoxazolil)]benzilidenoimina (5b)*

Rendimento: 88%. Análise elementar calculada para  $C_{24}H_{23}N_3O_2$  ( $369,46 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 78,02; H: 6,27; N: 11,37. Encontrada: C: 76,71; H: 6,49; N: 10,78. Espectrometria de massas (m/z): Íon molecular: 369,1. Pico base: 354,1. Ponto de fusão: maior que 200 °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075 e 3020 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromático), 2967, 2931 e 2888 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifático), 1621 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromático), 1602 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  imino), 1486 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromático). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,34 (s, 1H, CH imino), 8,25 (d,  $J_o = 8,6 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{B2}$ ), 7,77 (d,  $J_o = 8,9 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{A1}$ ), 7,74-7,76 (m, 1H,  $H_4$ ), 7,58-7,55 (m, 1H,  $H_1$ ), 7,35-7,32 (m, 4H,  $H_2$ ,  $H_3$  e  $H_{A2}$ ), 6,69 (d,  $J_o = 8,9 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_{B1}$ ), 3,43 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,21 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 163,2; 160,8; 155,9; 150; 142,2; 131; 128,6; 124,7; 124,4; 123; 121,5; 119,6; 114,5; 110,9; 110,4; 44,5; 12,5 (Anexo Figuras A11-14).

Com relação à estereoquímica das bases de Schiff, acredita-se que as mesmas sejam obtidas apenas na configuração *E*, tendo em vista que os substituintes da ligação  $-\text{C}=\text{N}-$  são muito volumosos, fato que não favorece termodinamicamente o estereoisômero *Z*. Estudos adicionais serão realizados para a elucidação estereoquímica desses compostos. A mesma discussão será estendida aos azocompostos.

### 4.1.3. Azocompostos (6b-c)

O mecanismo de obtenção dos azocompostos utilizando argila montmorilonita KSF (catiônica) como catalisador segue as seguintes etapas: resfriamento da mistura de amina e argila a 0 °C, para diazotação com solução aquosa de nitrito de sódio, formando um complexo argila-diazônio com subsequente acoplamento de uma amina ou fenol (Esquema 9).<sup>81</sup>



Esquema 9. Proposta de mecanismo de formação de um azocomposto.

Os azocompostos foram obtidos com pureza satisfatória para os processos de caracterização e estudo fotofísico. Para análise espectroscópica de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H dos compostos **6b-c** foram feitas as atribuições a partir de nomenclatura apresentada na Figura 16.

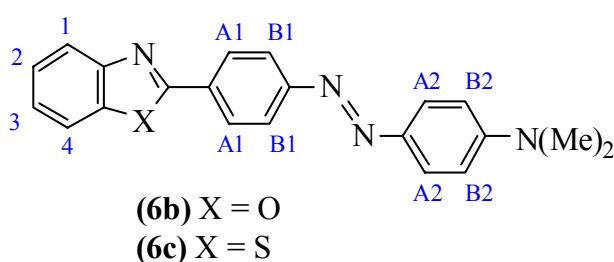


Figura 16. Nomenclatura para a atribuição de sinais para RMN <sup>1</sup>H dos compostos **6b-c**.

*(E)*-4-((4'-(benzoxazolil)fenil)diazonil)-*N,N*-dimetilaniлина (6b)

Rendimento: 80%. Análise elementar (%) calculada para fórmula C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (344,41 g·mol<sup>-1</sup>): C: 73,23; H: 5,85; N: 16,27. Encontrada: C: 73,96; H: 5,99; N: 15,69. Ponto de fusão: maior que 250°C. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3058 (ν<sub>CH</sub> aromático), 2898 (ν<sub>CH</sub> alifático), 1602 (ν<sub>C=C</sub> aromático), 1243 (ν<sub>Ar-O</sub>), 1138 (ν<sub>C-N</sub>), 1052 (ν<sub>C-O</sub>), 1422 (ν<sub>N=N</sub>). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz,



CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8,36 (d,  $J_o = 8,6$  Hz, 2H, H<sub>A1</sub>), 7,97 (d,  $J_o = 8,6$  Hz, 2H, H<sub>B1</sub>), 7,91 (d,  $J_o = 9,1$  Hz, 2H, H<sub>A2</sub>), 7,78-7,82 (m, 1H, H<sub>1</sub>), 7,57-7,62 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7,27-7,40 (m, 2H, H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>), 6,76 (d,  $J_o = 9,1$  Hz, 2H, H<sub>B2</sub>), 3,10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm) = 154,9; 152,8; 150,84; 143,7; 142,2; 128,4; 127,3; 125,4; 125,2; 126,6; 122,6; 120,0; 111,5; 110,6; 40,3 (Anexo Figuras A15-17).

#### *(E)-4-((4'-(benzotiazolil)fenil)diazonil)-N,N-dimetilanilina (6c)*

Rendimento: 72%. Ponto de fusão: maior que 250°C (conforme literatura)<sup>85</sup> Análise elementar (%) calculada para fórmula C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S (360,48 g mol<sup>-1</sup>): C: 69,97; H: 5,59; N: 15,54. Encontrada: C: 69,20; H: 5,42; N: 14,00. IV (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3050, 3024 e 3018 ( $\nu_{CH}$  aromático), 2882, 2920 e 2901 ( $\nu_{CH}$  alifático), 1602 ( $\nu_{C=C}$  aromático), 1135 ( $\nu_{C-N}$ ), 1415 ( $\nu_{N=N}$ ). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8,24 (d,  $J_o = 8,3$  Hz, 2H, H<sub>A1</sub>), 8,12 (d,  $J_o = 8,5$  Hz, 1H, H<sub>1</sub> ou H<sub>4</sub>), 7,94-8,00 (m, 5H, H<sub>A2</sub>, H<sub>1</sub> ou H<sub>4</sub>, H<sub>B1</sub>), 7,54 (t,  $J_o = 8,2$  Hz,  $J_m = 1,0$  Hz, 1H, H<sub>2</sub> ou H<sub>3</sub>), 7,42 (t,  $J_o = 8,1$  Hz,  $J_m = 1,0$  Hz, 1H, H<sub>2</sub> ou H<sub>3</sub>), 6,80 (d,  $J_o = 8,9$  Hz, 2H, H<sub>B2</sub>), 1,62 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-RMN (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm) = 154,7; 152,7; 144,8; 135,0; 133,9; 128,3; 126,4; 125,4; 125,3; 123,3; 122,8; 121,61; 111,5; 40,3 (Anexo Figuras A18-20).

#### **4.1.4. Materiais híbridos a base de sílica**

Nas matrizes híbridas, os grupos orgânicos estão distribuídos por toda a extensão do sólido. Então, um incremento no conteúdo orgânico dos precursores produz um aumento na cobertura orgânica da superfície do material obtido. Utilizou-se dimetildimetoxisilano (DDMS) como responsável pelo conteúdo orgânico da matriz, pois possui ligação Si-C não hidrolisável e banda característica e bem definida na região do infravermelho.

##### **4.1.4.1. Material dopado com bases de Schiff (5a-b) pelo método sol-gel**

A caracterização do material híbrido obtido no processo sol-gel pela análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (por ATR) pode-se observar, pela semelhança das matrizes de referência com as matrizes que contém os corantes **5a-b**, que esse tipo de análise não detecta a presença do corante na matriz híbrida na quantidade utilizada (Anexo Figura A21).

Um espectro de sílica típico é observado para a matriz de 100% TEOS, mostrando uma banda com máximo em 1051 cm<sup>-1</sup> que é atribuído ao estiramento da ligação Si-O e a banda com máximo em 800 cm<sup>-1</sup> devido à deformação angular das ligações Si-O-Si.<sup>86-88</sup> Para os

materiais que contém DDMS, outras bandas surgem, caracterizando a formação de material híbrido, além das características da sílica. A banda de estiramento C-H dos grupos metila aparece com máximo em  $2964\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>89</sup> a qual aumenta sua intensidade com o aumento do conteúdo orgânico na matriz. Nas mesmas amostras a banda em  $\sim 1263\text{ cm}^{-1}$  é um critério muito importante para caracterizar o grupo Si-CH<sub>3</sub>. É confirmado na literatura que esta banda aparece somente na presença do grupo metila ligado ao silício sendo designado como deformação metila.<sup>89-91</sup> Além disso, há bandas em  $846$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  atribuídas para bandas de combinação do grupo metila do Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e estiramento Si-C, respectivamente.<sup>89-91</sup> A presença destas duas bandas no mesmo espectro é prova da existência de dois grupos metila ligados ao mesmo átomo de silício, proveniente do precursor de DDMS adicionado na síntese. A intensidade de todas as bandas relacionadas aos grupos metila ligados ao silício aumenta com o incremento na quantidade de DDMS na matriz. Outro aspecto dos espectros que podem ser mencionados é a banda em  $941\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento Si-O dos grupos silanol. Sua intensidade diminui com o aumento do conteúdo orgânico (Anexo Figura A21).

#### 4.1.4.2. Material dopado com azocompostos (6b-c) pelo método sol-gel

A caracterização do material híbrido obtido no processo sol-gel, através da análise de espectroscopia de absorção na região de infravermelho (em KBr), pode-se observar para as matrizes de referência dos materiais híbridos dopados com os corantes **6b-c** as seguintes bandas:  $1080\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação Si-O),  $806\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular das ligações Si-O-Si e estiramento Si-C). Intensidades incrementadas com o aumento do conteúdo orgânico:  $2968\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H dos grupos metila),  $1267\text{ cm}^{-1}$  (deformação metila do grupo Si-CH<sub>3</sub>),  $850\text{ cm}^{-1}$  (bandas combinadas do grupo metila do Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Intensidades reduzidas com o aumento do conteúdo orgânico:  $945\text{ cm}^{-1}$  (estiramento Si-O dos grupos silanol) (Anexo Figura A22). Esses resultados de aumento do teor de grupo orgânico estão de acordo com a análise elementar experimental para as matrizes: 100% TEOS: C: 0,42; H: 1,36; N: 0,05; 75% TEOS: C: 10,25; H: 3,51; N: 0,00; 50% TEOS: C: 12,09; H: 4,10; N: 0,03.

## 4.2. ESTUDO FOTOFÍSICO EM SOLUÇÃO

### 4.2.1. Bases de Schiff

#### 4.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A Figura 17 e a Figura 18 mostram os espectros de absorção no UV-Vis das bases de Schiff **5a-b** nos solventes indicados. Os dados relevantes desses espectros estão presentes na Tabela 4.

Na Figura 17 são apresentadas as curvas da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis do corante **5a**, cujo comprimento de onda máximo de absorção ( $\lambda_{\max}^{abs}$ )<sub>1</sub> está localizado em torno de 389 nm com coeficiente de absorção molar ( $\epsilon_{\max}$ )<sub>1</sub> característico de transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$ . A banda mais intensa deslocada para o azul ( $\lambda_{\max}^{abs}$ )<sub>2</sub> pode ser observada localizada em 343 nm, referente às transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$ . Um efeito solvatocrômico ocorre com esse corante (5-10 nm) nas bandas de absorção. A banda deslocada para o azul poderia ser designada para o precursor **3a**, mas os dados espectroscópicos da literatura indicam que seu máximo de absorção está localizado em torno de 334 nm.<sup>92</sup>

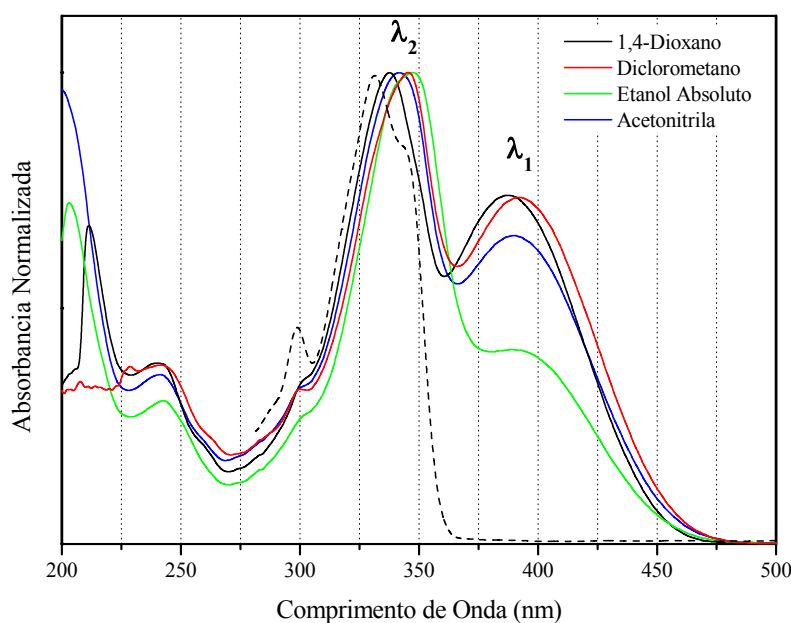


Figura 17. Espectro normalizado de absorção da base de Schiff **5a**. A linha pontilhada é referente ao precursor **3a** em diclorometano.

Na Figura 18 estão apresentadas as curvas da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis do corante **5b**, cujo comprimento de onda máximo de absorção ( $\lambda_{\max}^{abs}$ )<sub>1</sub> está localizado em torno de 387 nm com coeficiente de absorção molar ( $\epsilon_{\max}$ )<sub>1</sub> característico de transições

eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$ . A banda mais intensa deslocada para o azul ( $\lambda_{\max}^{abs}$ )<sub>2</sub> pode ser observada localizada em 346 nm, referente às transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$ . Um efeito solvatocrômico mais intenso do que no caso do corante **5a** pode ser observado para esse corante (10-12 nm) nas bandas de absorção. Assim como discutido para o corante **5a**, a banda deslocada para o azul poderia ser designada para o precursor **3b**, mas os dados espectroscópicos da literatura indicam que seu máximo de absorção está localizado em torno de 320 nm.<sup>92</sup>

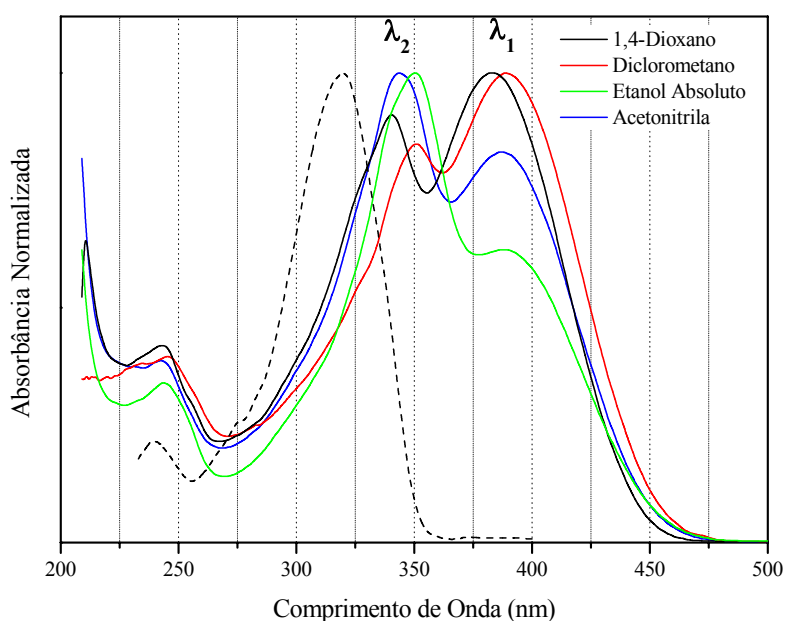


Figura 18. Espectro de absorção normalizado da base de Schiff **5b**. A linha tracejada é referente ao precursor **3b** em diclorometano.

Tabela 4. Dados relevantes UV-Vis das bases de Schiff em diferentes solventes.

Corante	Solvente	$(\lambda_{\max}^{abs})_1$ (nm/eV)	$(\epsilon_{\max})_1$	$(\lambda_{\max}^{abs})_2$ (nm/eV)	$(\epsilon_{\max})_2$
<b>5a</b>	1,4-Dioxano	387/3,20	5,6	338/3,67	7,2
	Diclorometano	392/3,16	3,0	345/3,59	3,7
	Etanol absoluto	389/3,19	1,9	348/3,56	3,2
	Acetonitrila	390/3,18	3,0	342/3,63	5,6
<b>5b</b>	1,4-Dioxano	383/3,24	5,0	340/3,65	3,2
	Diclorometano	388/3,20	5,0	351/3,53	4,5
	Etanol absoluto	389/3,19	2,8	351/3,53	3,9
	Acetonitrila	387/3,20	2,4	344/3,60	3,0

\*  $\epsilon$  em  $10^4 \times \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

A diferença das intensidades nas bandas de absorção pode estar associada à diferença de planaridade dos diferentes cromóforos ( $C_{a-c}$ ) presentes nos corantes **5a-b** (Figura 19).<sup>92,93</sup> Nestes compostos pode-se observar duas conformações em solução no estado fundamental, uma mais planar ( $C_c$ ) e outra torcida ( $C_b$ ), referentes a duas conjugações distintas. A estrutura mais planarizada permite uma deslocalização eletrônica mais efetiva, o que corresponde a uma absorção em maiores comprimentos de onda. A diferença observada entre a planaridade molecular está de acordo com o valor do coeficiente de absorção molar, além disso, como já se observou para compostos com ESIPT,<sup>94,95</sup> a porção benzoxazolil ( $C_a$ ) pode também apresentar um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental, confirmado pelo efeito solvatocrômico nos espectros de UV-Vis.

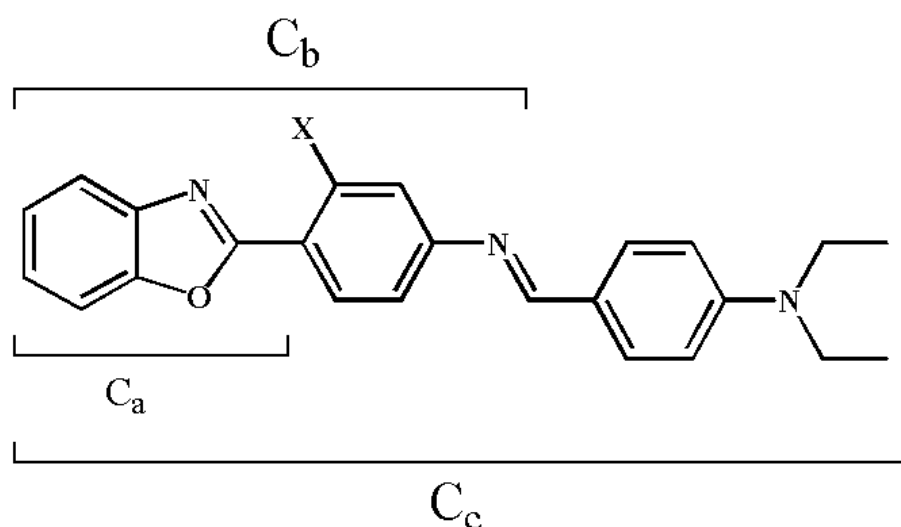


Figura 19. Diferentes grupos cromóforos presentes na estrutura das bases de Schiff, onde  $X = OH$  ou  $H$ .

#### 4.2.1.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência

Para a caracterização fotofísica das bases de Schiff utilizou-se os seguintes solventes com ampla faixa de constante dielétrica: 1,4-dioxano, diclorometano, etanol absoluto e acetonitrila. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando o máximo de absorção  $\lambda_1$ , e ainda o máximo da banda deslocada para o azul  $\lambda_2$ . As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de emissão da base de Schiff **5a** nos solventes indicados. Os dados relevantes desses espectros estão presentes na Tabela 5.

Na Figura 20 é observada uma banda de emissão localizada em torno de 500 nm, a partir de uma excitação em  $\lambda_1$ , com um efeito solvatocrômico relevante ( $\sim 31$  nm), indicando que o momento de dipolo dos corantes é maior no estado excitado que no estado fundamental. Uma

excitação em  $\lambda_1$  significa que toda a estrutura molecular planarizada está sendo excitada e que esta é a responsável pela emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes. A estrutura molecular do corante, assim como o grande deslocamento de Stokes ( $\sim 100$  nm) indicam que um fototautomerismo (ESIPT) ocorre no estado excitado.

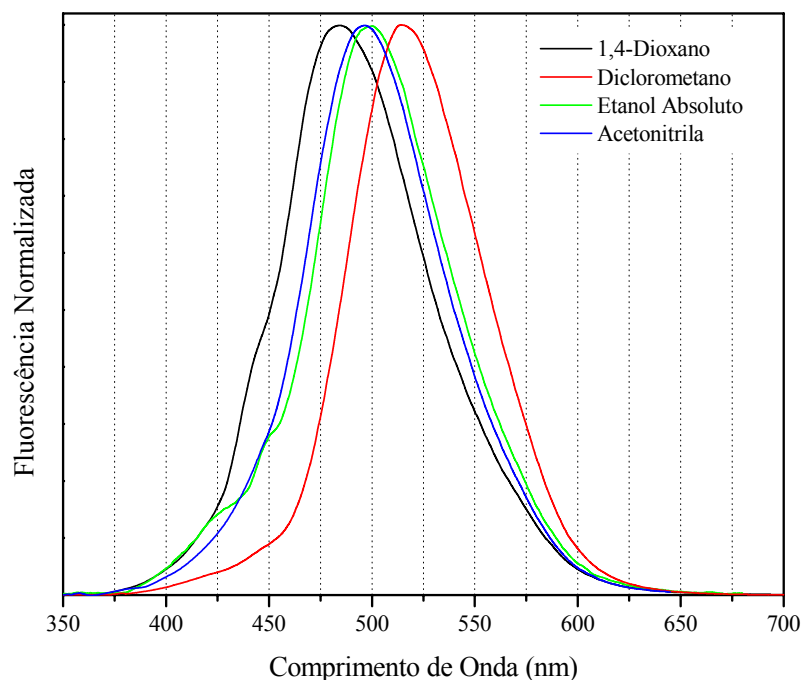


Figura 20. Emissão de fluorescência normalizada do composto **5a** utilizando como comprimento de onda de excitação  $\lambda_1$  (387-392 nm).

As curvas de emissão do corante **5a** usando  $\lambda_2$  (338-348 nm) como comprimento de onda de excitação (Figura 21) apresentam uma banda de emissão de fluorescência principal observada em diclorometano, o qual leva à estabilização da estrutura totalmente planar (conjugação mais estendida) no estado excitado. É recorrente na literatura<sup>47</sup> que o precursor **3a** apresenta emissão de fluorescência com mecanismo de ESIPT localizada em menores comprimentos de onda que a base de Schiff **5a**. Desse modo, as emissões de fluorescência observadas nos solventes estudados resultam provavelmente da estrutura planar do corante.

Por outro lado, há um comportamento fotofísico específico, caracterizado por uma dupla emissão de fluorescência em 1,4-dioxano, etanol absoluto e acetonitrila. Nesses solventes, uma banda deslocada para o vermelho está presente (470-512 nm), designada como banda ESIPT, e uma banda deslocada para o azul (373-381 nm) é relacionada à emissão normal.<sup>47</sup> Esta emissão está presente quando existe uma rotação entre os grupos benzaxolil e hidroxifenil no cromóforo  $C_b$  presentes na base de Schiff.

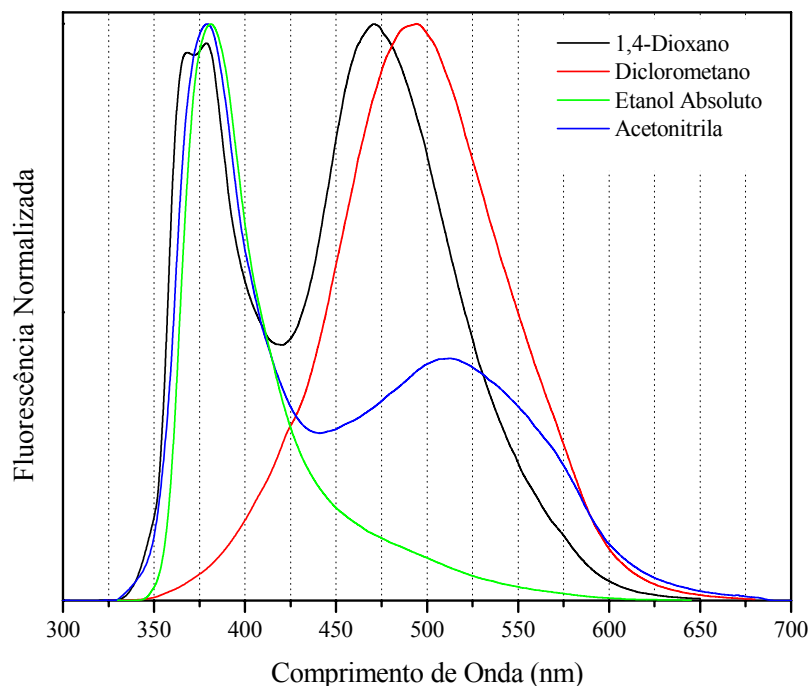


Figura 21. Emissão de fluorescência normalizada do corante **5a** usando  $\lambda_2$  (338-348 nm) como comprimentos de onda de excitação.

Tabela 5. Dados relevantes das curvas de emissão de fluorescência do corante **5a**.

Solvente	$(\lambda_{\max})_1$ (nm/eV)	$(\lambda_{\text{em}}^{\text{enol}})$ (nm/eV)	$(\lambda_{\text{em}}^{\text{ceto}})$ (nm/eV)	$(\Delta\lambda_{\text{ST}})_{\text{enol}}$ (nm/eV)	$(\Delta\lambda_{\text{ST}})_{\text{ceto}}$ (nm/eV)
1,4-Dioxano	387/3,20	-	484/2,56	-	97/0,64
Diclorometano	392/3,16	-	500/2,48	-	108/0,68
Etanol Absoluto	389/3,19	-	497/2,08	-	108/1,11
Acetonitrila	390/3,18	-	515/2,41	-	125/0,77
1,4-Dioxano	338/3,67	373/3,32	470/2,64	35/0,35	132/1,03
Diclorometano	345/3,59	-	492/2,52	-	147/1,07
Etanol Absoluto	348/3,56	381/3,25	480/2,58	33/0,31	132/0,98
Acetonitrila	342/3,63	378/3,21	512/2,42	36/0,42	170/1,21

\* A primeira e segunda parte dos dados foram obtidas utilizando como comprimentos de onda de excitação  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  das curvas de UV-Vis, respectivamente.

Conforme a Figura 43, um tautômero ceto excitado ( $C^*$ ) originado de um confôrmero enol totalmente planar ( $E$ ) no estado excitado é o responsável pela emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes. Normalmente a dupla emissão de fluorescência apresenta

uma banda em comprimentos de onda mais altos atribuídos ao tautômero ceto excitado (C\*) e uma banda deslocada para o azul devido às formas conformacionais que são estabilizadas em solução e que apresentam relaxamento normal  $E^* \rightarrow E$ . Embora seja conhecido que menores comprimentos de onda sejam conformêros enóis normais,<sup>47</sup> as bandas deslocadas para o azul são relatadas às bases de Schiff torcidas, desde que os valores de emissão sejam mais altos que os de absorção (Lei de Stokes).<sup>96</sup>

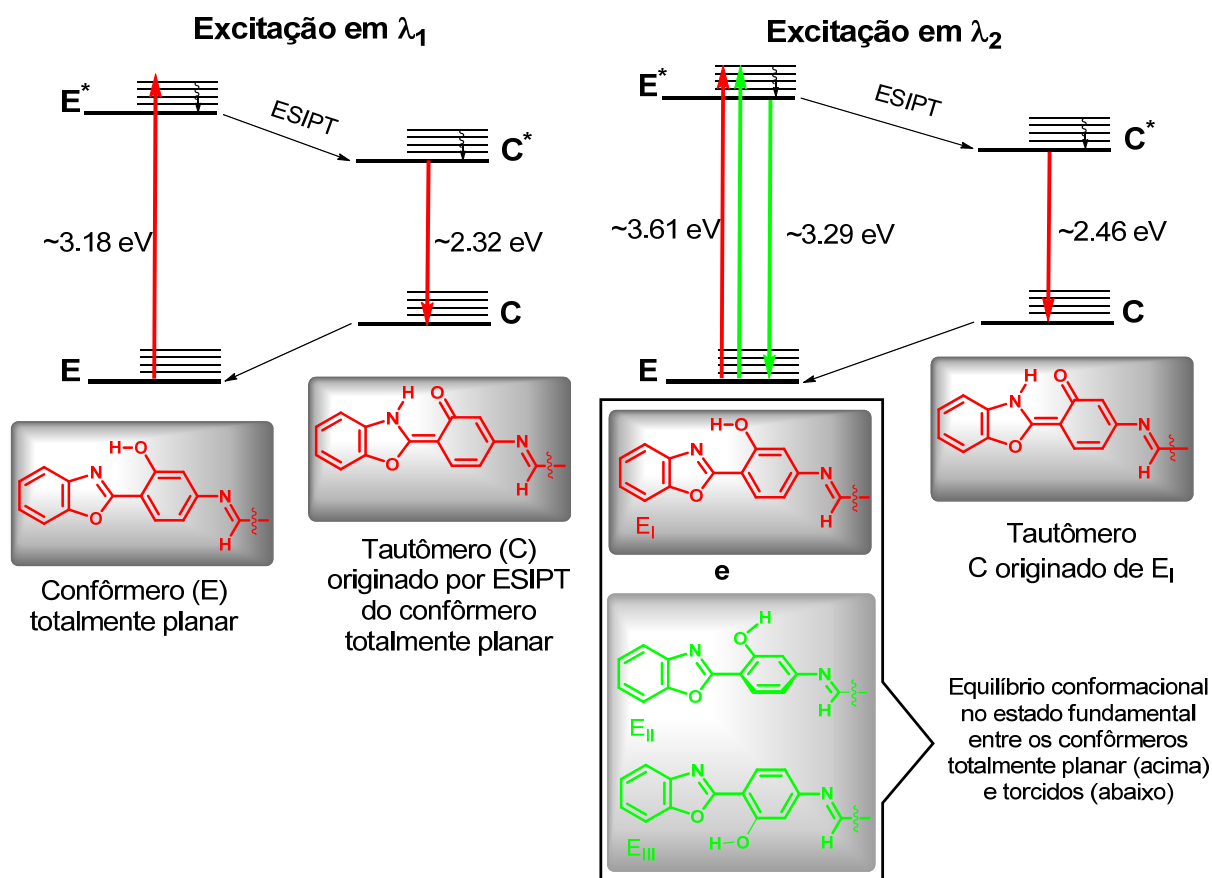


Figura 22. Esquema geral do mecanismo ESIPIT do corante **5a**. Os valores de absorção e emissão estão nos dados fotofísicos das Tabelas 5 e 6.

Para confirmar a presença de conformêros em solução no estado fundamental, foram realizados os espectros de excitação de fluorescência do corante enol e/ou ceto em seus comprimentos de emissão de fluorescência. Percebeu-se que, para o corante **5a** em 1,4-dioxano, etanol absoluto e acetonitrila que a excitação na banda enol e na banda ESIPIT origina dois espectros distintos. Ou seja, as duas bandas de fluorescência são originadas de pelo menos dois diferentes conformêros no estado fundamental; os espectros de absorção deste corante são uma mistura dos conformêros no estado fundamental. Em diclorometano,



observa-se só uma banda, provavelmente devido ao conformero E, que corrobora com a banda de emissão principal nos espectros de emissão de fluorescência.

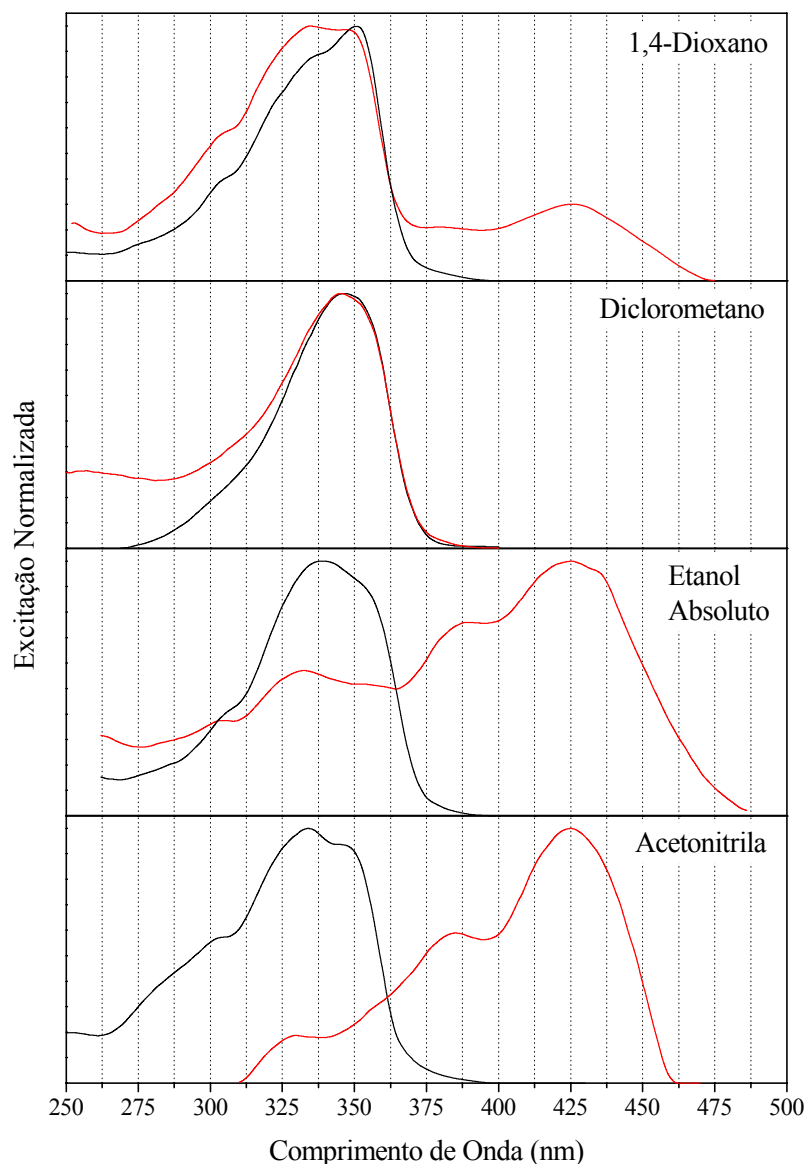


Figura 23. Espectro de excitação do corante **5a** usando  $\lambda_{em}^{enol}$  (preto) e  $\lambda_{em}^{ceto}$  (vermelho) como comprimentos de onda de observação.

O mesmo estudo fotofísico foi realizado para o composto **5b** (as Figuras 24 e 25 mostram seus espectros de emissão nos solventes indicados). Os dados relevantes desses espectros estão apresentados na Tabela 6.

Na Figura 24, uma banda de emissão de fluorescência é observada a partir de uma excitação em  $\lambda_1$ , excitando dessa forma a estrutura totalmente planar (mais conjugada) do corante. Aumentando a polaridade do solvente, o máximo de fluorescência desloca de 462 para 507 nm com um relevante efeito solvatocrômico ( $\sim 45$  nm). Semelhante deslocamento do

máximo de emissão de fluorescência é normalmente associado com uma drástica mudança da distribuição de carga no estado excitado em relação ao estado fundamental o que indica um caráter ICT ou TICT.<sup>61</sup>

Nos solventes mais polares, as espécies com maior separação de carga (estado ICT) são melhor estabilizadas. Em um solvente apolar as espécies sem separação de carga (estado localmente excitado - LE) pode ter menor energia. Deste modo, a polaridade do solvente não só estabiliza o estado excitado devido a efeitos de solvente gerais, mas também rege qual estado tem menor energia.<sup>96</sup> A curva de emissão de fluorescência em 1,4-dioxano, solvente menos polar, é mais larga em relação às outras curvas, provavelmente indicando que o estado LE (~420 nm) e o estado ICT (484 nm) estão presentes.<sup>59</sup>

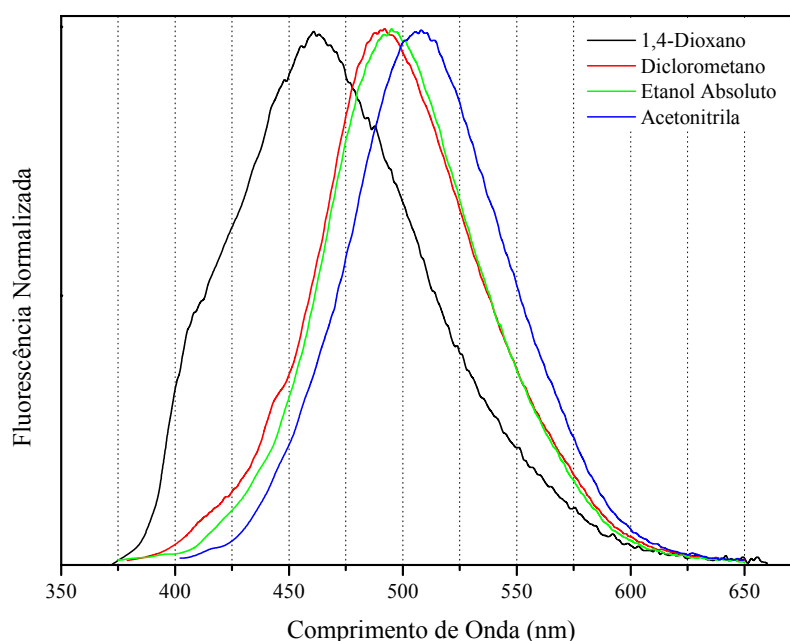


Figura 24. Emissão de fluorescência normalizada do corante **5b** usando  $\lambda_1$  (383-389 nm) como comprimento de onda de excitação.

A Figura 25 apresenta as curvas de emissão obtidas para o mesmo corante, usando como comprimento de onda de excitação  $\lambda_2$  (340-351 nm), excitando desta forma somente a estrutura torcida. Somente em diclorometano uma clara dupla emissão de fluorescência é observada com uma banda principal localizada em 494 nm relativa ao estado ICT e para a banda deslocada para o azul relativa ao estado LE (374 nm). Para os solventes 1,4-dioxano, etanol absoluto e acetonitrila observam-se somente a banda localizada em menores comprimentos de onda originada do estado localmente excitado (LE). Esses resultados

indicam que provavelmente a estrutura torcida não apresenta ICT devido à geometria inadequada do grupo doador de elétrons dietilamino na conjugação deste confôrmero.

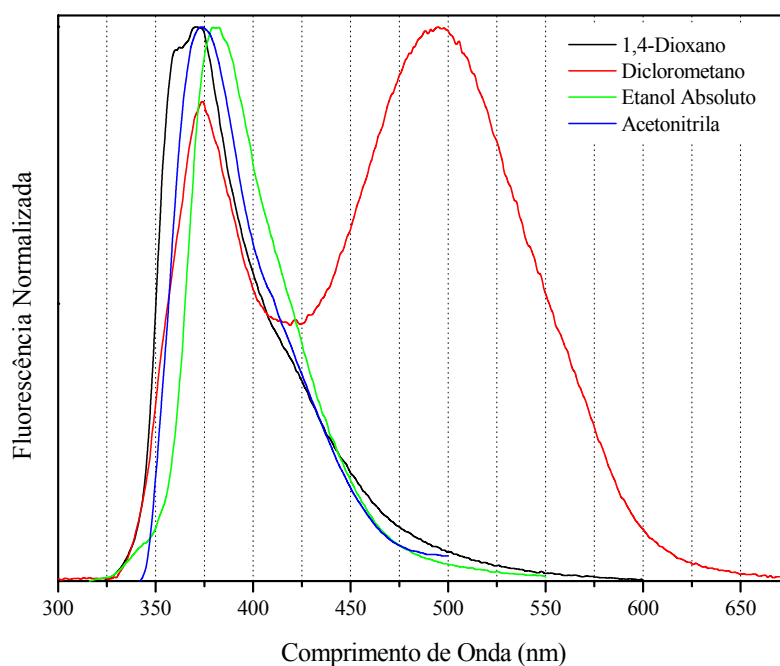


Figura 25. Emissão de fluorescência normalizada do corante **5b** usando  $\lambda_2$  (340-351 nm) como comprimento de onda de excitação.

Tabela 6. Dados relevantes das curvas de emissão de fluorescência do corante **5b**.

Solvente	( $\lambda_{\text{abs}}$ ) (nm/eV)	( $\lambda_{\text{em}}^{\text{LE}}$ ) (nm/eV)	( $\lambda_{\text{em}}^{\text{ICT}}$ ) (nm/eV)	( $\Delta\lambda_{\text{ST}}^{\text{LE}}$ ) (nm/eV)	( $\Delta\lambda_{\text{ST}}^{\text{ICT}}$ ) (nm/eV)
1,4-Dioxano	383/3,24	-	462/2,68	-	78/0,58
Diclorometano	388/3,20	-	491/2,53	-	103/0,67
Etanol Absoluto	389/3,19	-	495/2,50	-	106/0,69
Acetonitrila	387/3,20	-	507/2,45	-	120/0,75
1,4-Dioxano	340/3,65	368/3,37	-	28/0,28	-
Diclorometano	351/3,53	374/3,32	494/2,51	23/0,21	143/1,02
Etanol Absoluto	351/3,53	381/3,25	-	30/0,28	-
Acetonitrila	344/3,60	375/3,31	-	31/0,29	-

\* A primeira e segunda parte dos dados foram obtidas utilizando como comprimentos de onda de excitação  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  das curvas de UV-Vis, respectivamente.

Para confirmar a presença de confôrmeros em solução no estado fundamental, foram registrados os espectros de excitação de fluorescência do corante em seus comprimentos de emissão de fluorescência (Figura 26). Pode ser observado para o corante **5b** em 1,4-dioxano, diclorometano, que a excitação na banda LE e na banda ICT originam dois espectros semelhantes. Em etanol absoluto e acetonitrila que a excitação na banda LE e na banda ICT originam dois espectros distintos. Isto indica que as duas bandas de fluorescência são originadas de pelo menos dois diferentes confôrmeros no estado fundamental e os espectros de absorção deste corante é uma mistura destes confôrmeros no estado fundamental.

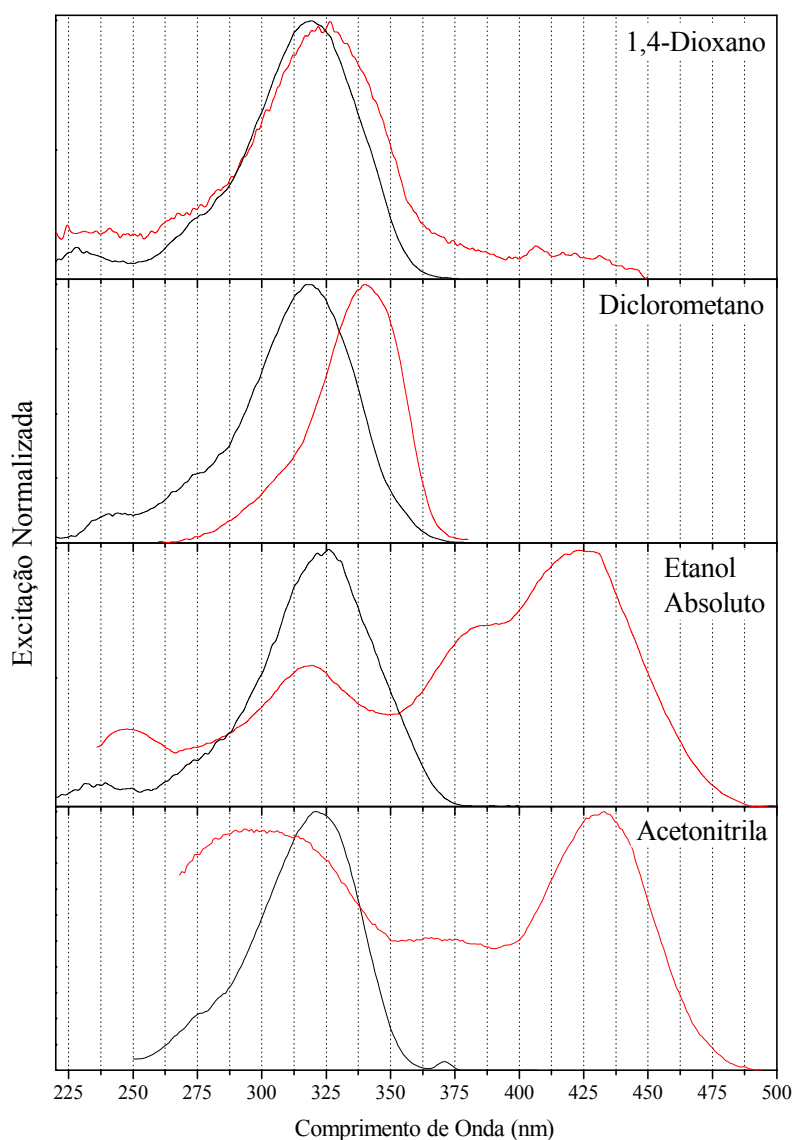


Figura 26. Espectro de excitação do corante **5b** usando  $\lambda_{em}^{LE}$  (preto) e  $\lambda_{em}^{ICT}$  (vermelho) como comprimentos de onda de observação.

O corante **5b**, que não possui mecanismo ESIPT, demonstra apresentar estado de transferência intramolecular de carga (TICT ou ICT) no estado excitado, como já discutido.

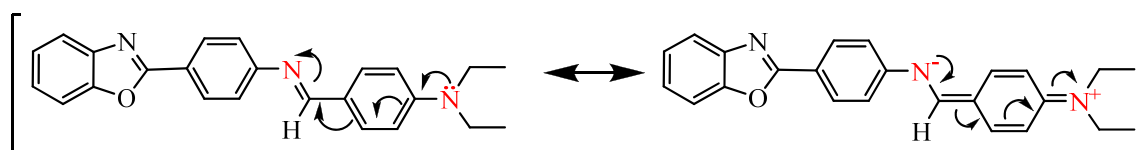


Figura 27. Proposta de estrutura de ressonância de ICT na base de Schiff **5b**.

Aplicou-se a equação de Lippert-Mataga nas formas planar e torcida das bases de Schiff em diferentes misturas de acetonitrila/dioxano, sendo a fração volumétrica da acetonitrila: 1,00; 0,67; 0,50; 0,40; 0,33 e 0,29. O declive obtido da curva de aproximação linear (Figura 28-31) indica que somente o conformero estendido do corante **5b** apresenta o estado de transferência intramolecular de carga no estado excitado, como esperado. Estes dados são coerentes com a eficiência de separação de carga que segue de um movimento específico, que provavelmente é relacionado à torção (TICT) do grupo dietilamino devido à mudança de geometria local do nitrogênio de trigonal piramidal, onde o nitrogênio faz três ligações sigma, para trigonal planar, onde passa a fazer também uma ligação  $\pi$ .

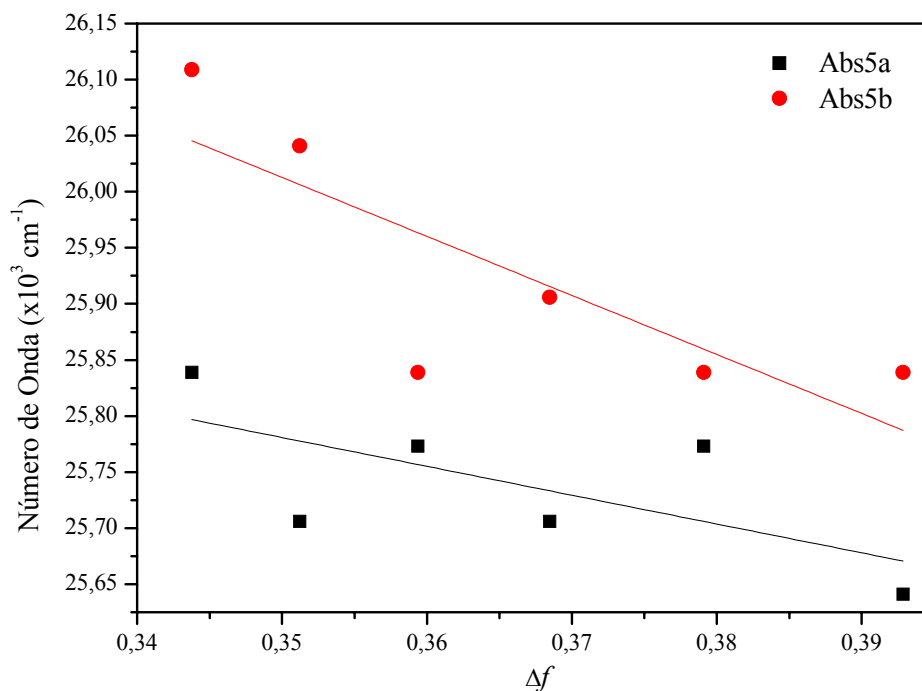


Figura 28. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximos das bandas de absorção (Abs) dos corantes **5a-b** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **5a** = 0,31, **5b** = 0,57).

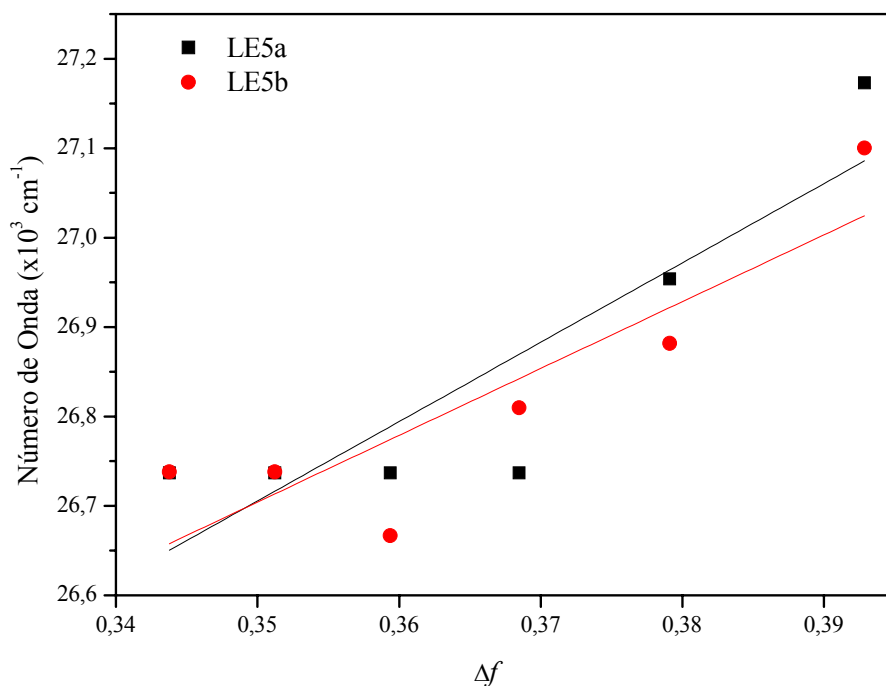


Figura 29. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas LE dos corantes **5a-b** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **5a** = 0,73, **5b** = 0,71).

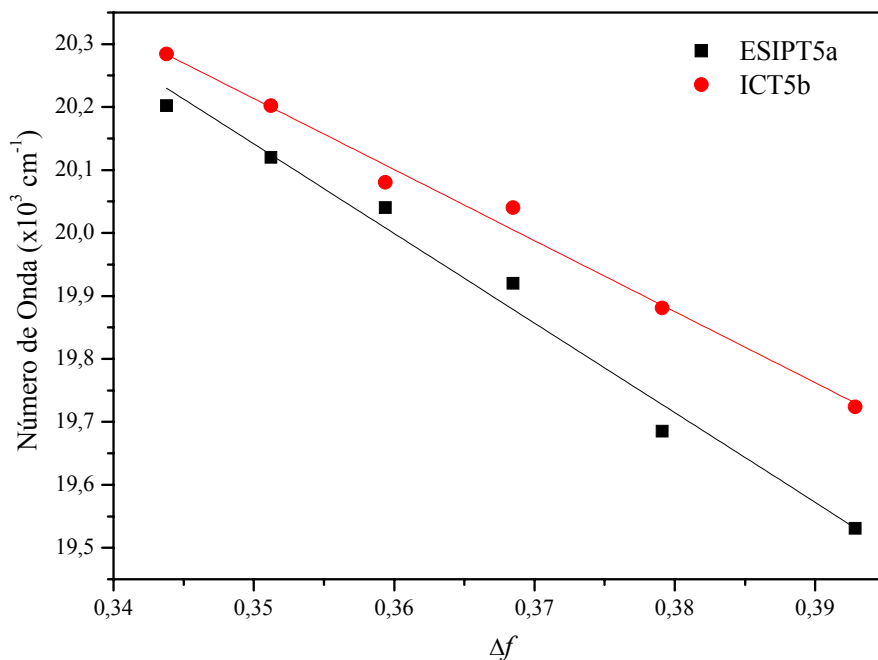


Figura 30. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas ICT e ES IPT dos corantes **5a-b** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **5a** = 0,98, **5b** = 0,99).

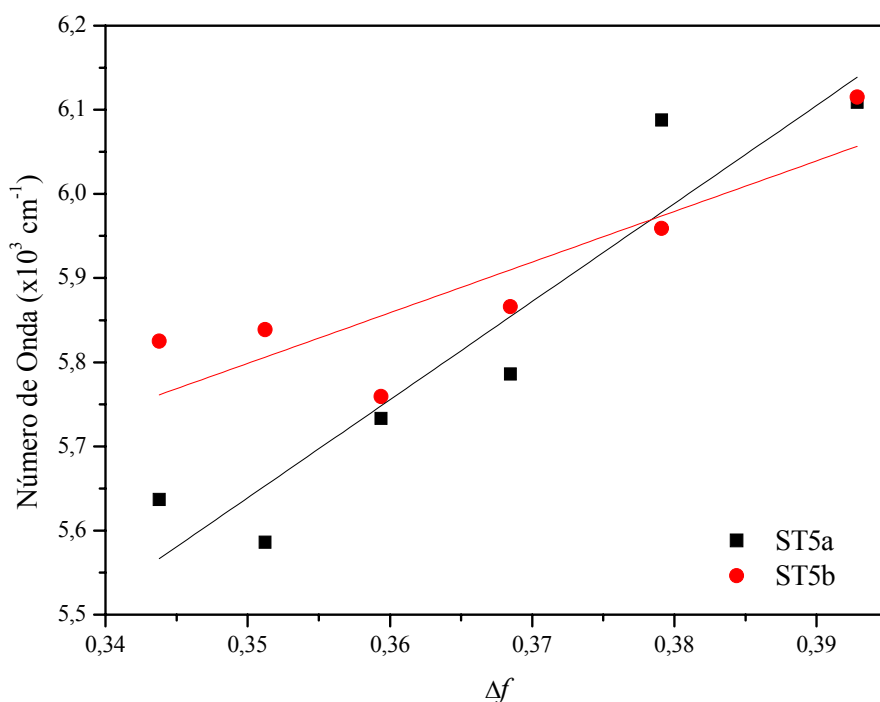
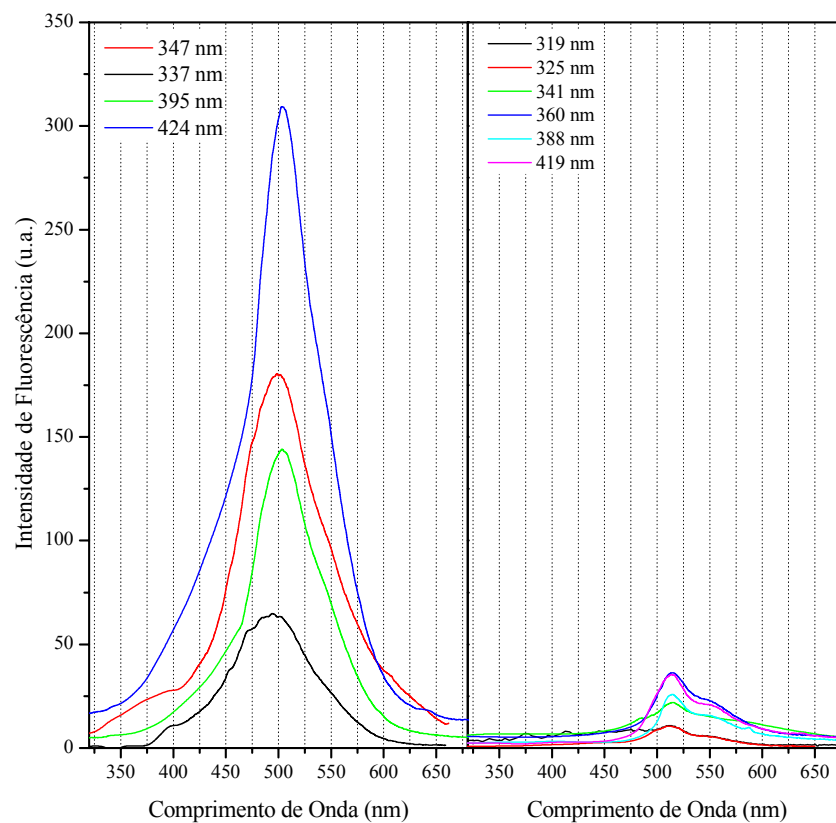


Figura 31. Equação de Lippert-Mataga aplicada no deslocamento de Stokes (ICT e ESIPT) dos corantes **5a-b** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **5a** = 0,86, **5b** = 0,69).

Embora pareça ser não ter relação a necessidade da torção para alcançar alguns estados de transferência intramolecular de carga, uma experiência simples pode nos fazer observar este estado nestes compostos. É bem conhecido que a viscosidade pode ter um efeito significativo na intensidade de emissão de fluorescência do corante. Um exemplo pode ser observado no *trans*-estilbeno ( $\text{PhHC}=\text{CHPh}$ ) onde a redução da intensidade de emissão de fluorescência pode ser interpretada como sendo devida à rotação sobre a dupla ligação no etileno central no estado excitado que se acredita afetar a emissão de muitos outros corantes.<sup>97-100</sup> Aumentar a viscosidade local contribui para aumentar as intensidades exibidas por muitos corantes quando ligados a biomoléculas.

Porém, quando uma torção é necessária para alcançar um estado de transferência intramolecular de carga, o aumento da viscosidade conduz a uma redução da intensidade de emissão de fluorescência, desde que a transferência intramolecular torcida de carga (TICT) produza um rendimento de quântico de fluorescência dependente do ambiente circunvizinho.<sup>59</sup> Deste modo, foram executados espectros de emissão de fluorescência adicionais para duas soluções dos corantes **5a-b**, na mesma concentração, em óleo mineral (Nujol<sup>®</sup>) com viscosidade de 211 cP (Figura 32).<sup>101,102</sup> Pode ser observado que só a

intensidade de fluorescência do corante **5b** é afetada pelo aumento da viscosidade, como esperado para um estado TICT no estado excitado. Esta evidência nos leva a concluir que o estado TICT é formado no estado localmente excitado do corante **5b**.





## 4.2.2. Azocompostos

### 4.2.2.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Na Figura 33 estão representados os espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos **6b-c** nos solventes indicados. Os compostos apresentam um máximo de absorção ( $\lambda_1$ ) na região do violeta-azul ( $\sim 450$  nm) e segunda banda de absorção ( $\lambda_2$ ) localizada na região do UV ( $\sim 320$  nm).

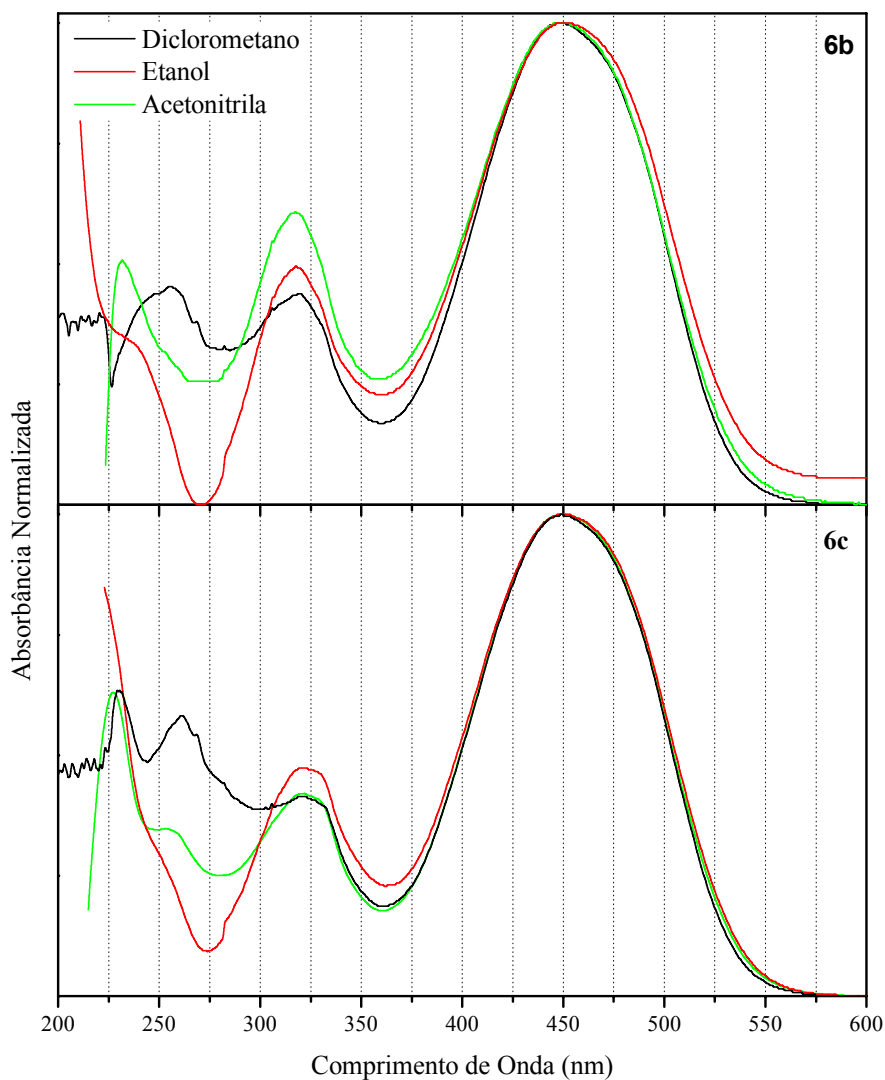


Figura 33. Espectros de Absorção na região do UV-Vis dos compostos **6b-c**.

Na Tabela 7 estão alguns dados relevantes desse estudo. A concentração do corante está na ordem de  $10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> com solvatochromismo não significativo no estado fundamental  $\sim 2$  nm na localização das bandas  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . O coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) das bandas  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  é característico de transições eletrônicas do tipo transferência de carga e/ou  $\pi \rightarrow \pi^*$  pois são da

ordem de  $10^4 \text{ x L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Não são observadas as transições eletrônicas do tipo  $n\rightarrow\pi^*$  nos compostos.

Tabela 7. Dados relevantes de UV-Vis dos compostos **6b-c**.

Corante	Solvente	Conc. ( $10^{-6} \text{ x mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\lambda_1$ (nm)	$\epsilon_1^*$	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2^*$
6b	Diclorometano	9,74	449	2,7	320	1,3
	Etanol 95%	9,74	451	2,3	318	1,0
	Acetonitrila	52,6	449	0,3	318	0,2
6c	Diclorometano	8,37	450	3,2	324	1,3
	Etanol 95%	9,29	451	2,8	321	1,3
	Acetonitrila	50,2	450	1,6	322	0,7

\*  $\epsilon$  em  $10^4 \text{ x L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência

Embora os azocompostos tenham uma absorção intensa ( $\epsilon \sim 30000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) na região do visível ( $\sim 450 \text{ nm}$ ), eles não emitem fluorescência quando excitados utilizando-se os respectivos comprimentos de onda de absorção. Por outro lado, ao realizar uma varredura de comprimentos de onda de excitação, os compostos emitiam fluorescência em solução quando excitados abaixo do máximo de absorção. Para determinar o espectro de excitação utilizou-se os máximos de emissão de fluorescência como comprimento de onda de observação ( $\lambda_{\text{obs}}$ ). Desta forma, relacionou-se a emissão de fluorescência com a excitação somente da porção benzazólica, tanto pela proximidade do comprimento de onda de excitação dessa porção ( $\sim 355 \text{ nm}$ ), como pelo deslocamento de Stokes obtido (Figura 34). Assim, estes compostos apresentam dupla emissão de fluorescência, conforme esperado,<sup>47</sup> com um estado de transferência intramolecular de carga (ICT) referente à banda deslocada para o vermelho e à banda deslocada para o azul, originada do relaxamento normal (LE), com deslocamento de Stokes na ordem de 140 nm e 40 nm, respectivamente.

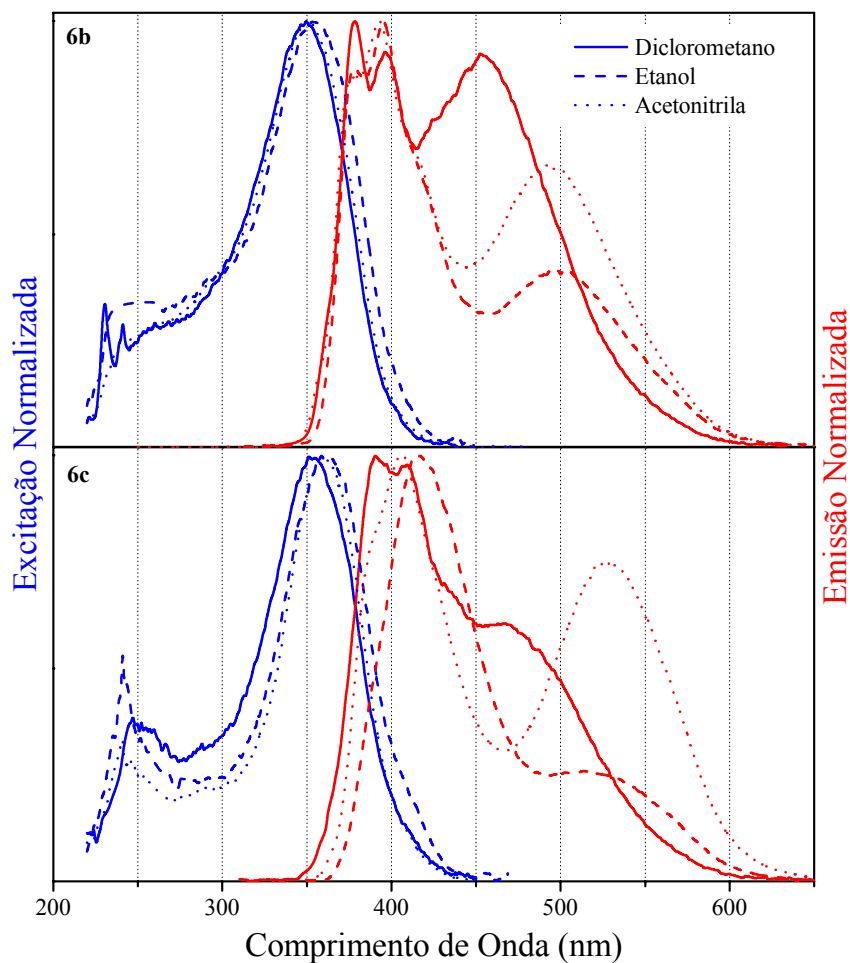


Figura 34. Espectro de Excitação (azul) e de Emissão de Fluorescência (vermelho) nos respectivos solventes dos corantes **6b-c**.

Na Tabela 8, há alguns dados relevantes do estudo de emissão de fluorescência. Para a banda LE, o solvatocromismo no estado excitado é 3 nm (**6b**) e 17 nm (**6c**), sendo maior que o solvatocromismo do estado fundamental. O solvatocromismo junto com o deslocamento de Stokes corrobora para a emissão de fluorescência do estado localmente excitado. Para a banda ICT, o solvatocromismo no estado excitado é 48 nm (**6b**) e 56 nm (**6c**), sendo maior que o solvatocromismo do estado fundamental. O solvatocromismo e o deslocamento de Stokes corroboram para a formação do estado de transferência intramolecular de carga no estado excitado.

Tabela 8. Dados relevantes de emissão de fluorescência dos compostos **6b-c**.

Corante	Solvente	$\lambda_{ex}$ (nm)	$\lambda_{LE}$ (nm)	$\lambda_{ICT}$ (nm)	$\lambda_{obs}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST}^{LE}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST}^{ICT}$ (nm)
<b>6b</b>	Diclorometano	350	378/397	454	454	37	104
	Etanol 95%	354	378/396	502	495	33	148
	Acetonitrila	351	378/393	495	495	34	144
<b>6c</b>	Diclorometano	353	391/408	472	472	46	119
	Etanol 95%	359	416	517	517	57	158
	Acetonitrila	360	406	528	528	46	168

Aplicou-se a equação de Lippert-Mataga nos resultados fotofísicos dos corantes **6b-c** em diferentes misturas de acetonitrila/dioxano, sendo a fração volumétrica da acetonitrila 1,00; 0,67; 0,50; 0,40; 0,33 e 0,29. O declive obtido da curva de aproximação linear (Figuras 54-57) indica que somente a banda de emissão deslocada para o vermelho apresenta o estado de transferência intramolecular de carga no estado excitado, de acordo com o esperado (Figura 39). Esses dados são coerentes com a eficiência de separação de carga que segue de um movimento específico, provavelmente relacionado à torção (TICT) do grupo dietilamino devido à mudança de geometria tetraédrica para trigonal do nitrogênio.

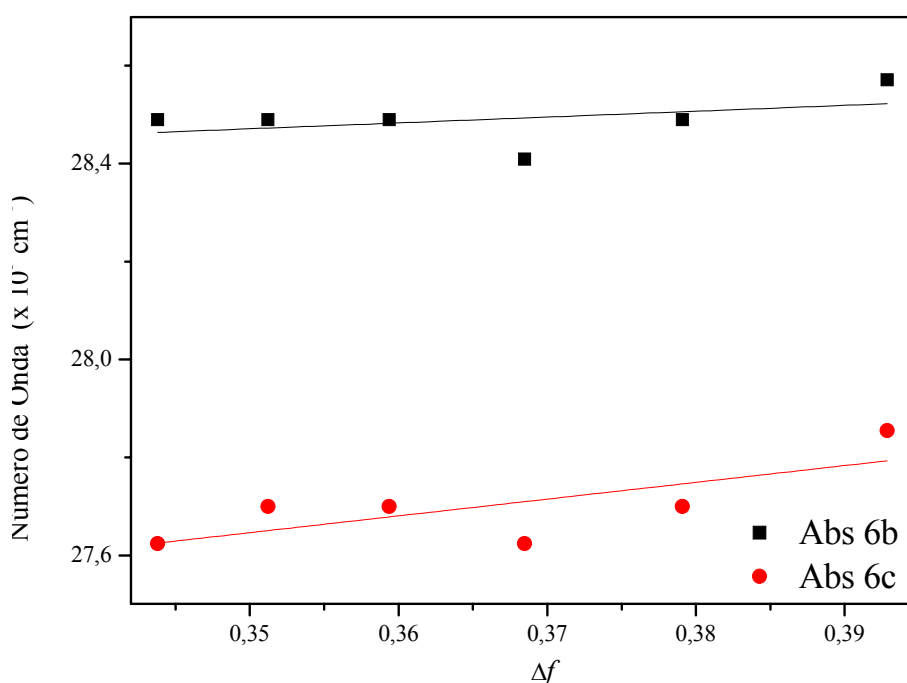


Figura 35. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximos das bandas de absorção dos corantes **6b-c** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **6b** = 0,44, **6c** = 0,43).

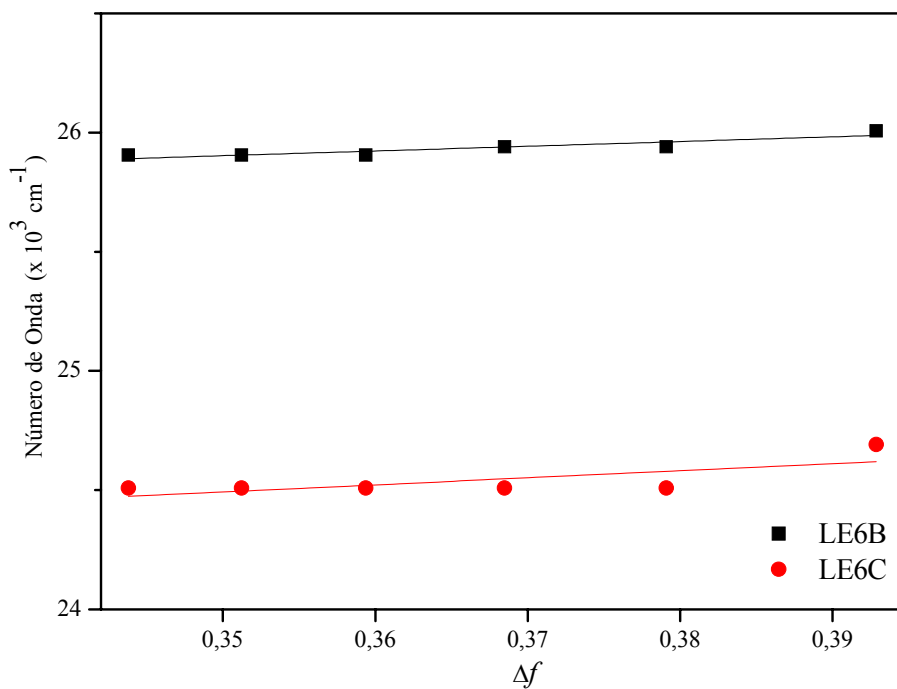


Figura 36. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas LE dos corantes **6b-c** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Em vermelho apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **6b** = 0,79, **6c** = 0,41).

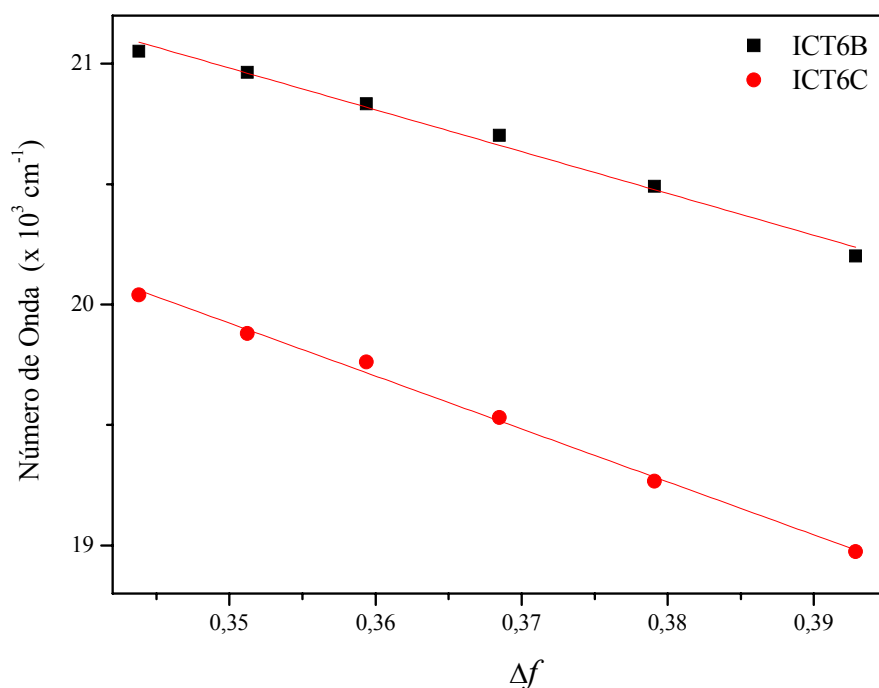


Figura 37. Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximo das bandas ICT dos corantes **6b-c** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Em vermelho apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **6b** = 0,99, **6c** = 0,99).

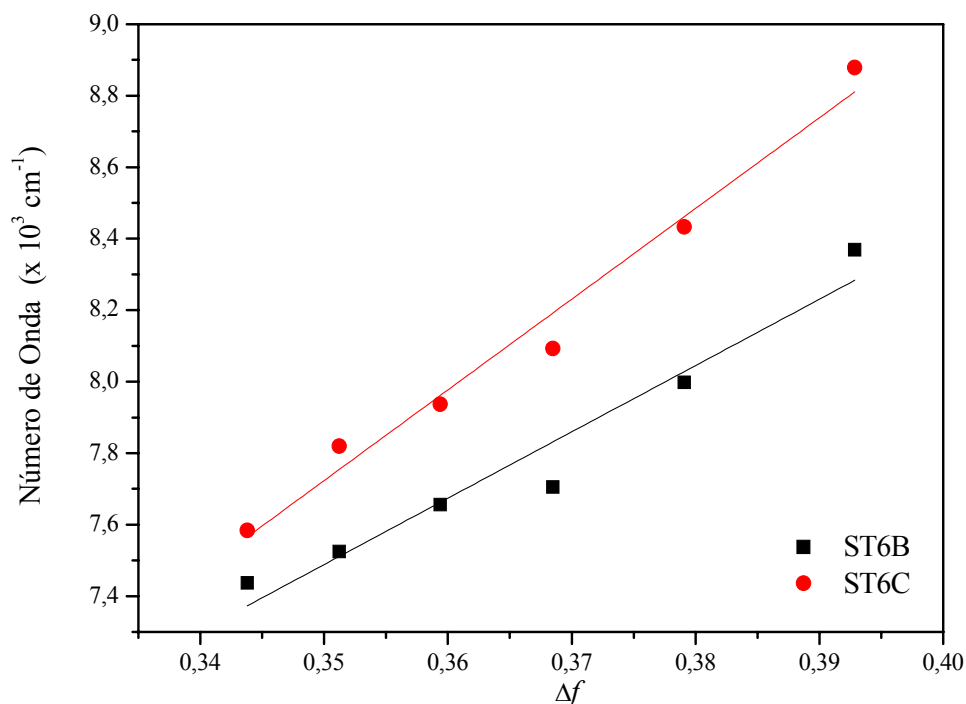


Figura 38. Equação de Lippert-Mataga aplicada no deslocamento de Stokes (ICT) dos corantes **6b-c** ( $\nu_{max}$ ) em diferentes misturas de solventes. Apresenta-se a linha de tendência linear ( $R^2$ : **6b** = 0,94, **6c** = 0,97).

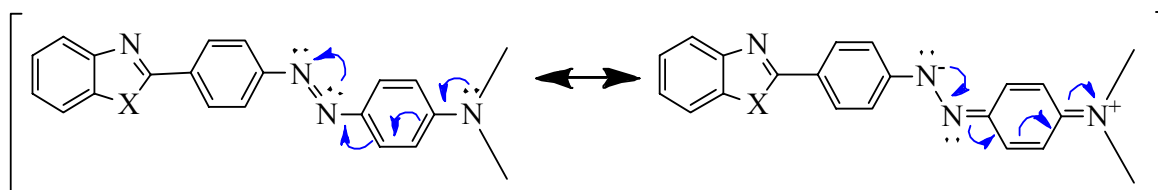


Figura 39. Proposta de estrutura de ressonância de ICT.

A partir das bandas estruturadas de emissão de fluorescência do tipo LE dos corantes é possível ainda verificar um tipo de perda de energia não radiativa no estado excitado. Para as bandas estruturadas do corante **6b** em 378-397 nm, 378-396 nm e 378-393 nm, determinou-se por suas diferenças em número de onda, que essas perdas de energia não radiativa estão associadas às bandas de relaxamento vibracional na região do infravermelho do tipo estiramento, respectivamente Ar-O e C-N (1266 e 1203) e C-O (1010) presentes na estrutura do corante **6b**. Esses valores são próximos aos encontrados no espectro de absorção na região do infravermelho do composto **6b**.

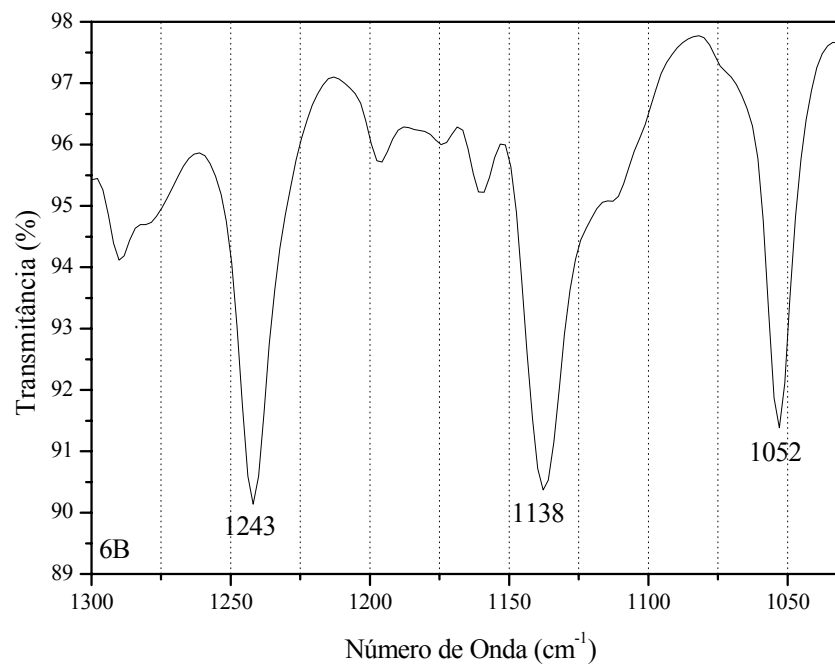


Figura 40. Ampliação do espectro de absorção na região do infravermelho do composto **6b**.

### 4.3. ESTUDO FOTOFÍSICO EM MATRIZES HÍBRIDAS

#### 4.3.1. Material dopado com bases de Schiff (5a-b) pelo método sol-gel

A matriz híbrida obtida pelo método sol-gel dopada com os corantes **5a** e **5b** foram caracterizadas por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (Figura 41). O resultado da análise indicou a hidrólise das bases de Schiff, pois apresenta o comprimento de onda máximo de absorção característico do respectivo precursor benzazólico **3a-b** (~350 nm). As matrizes de referência não apresentam bandas de absorção na região do UV-Vis.

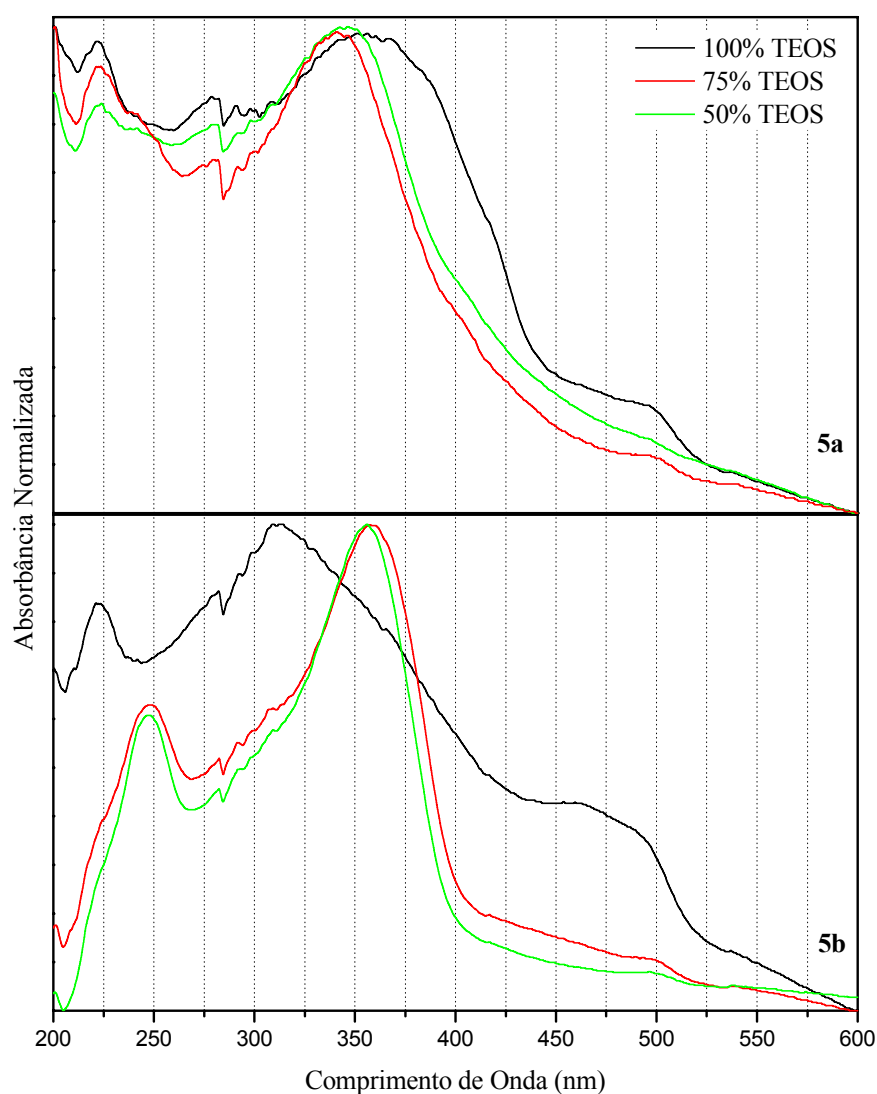


Figura 41: Espectro de absorção na região do UV-Vis das matrizes híbridas dopadas com os corantes **5a-b** obtidas pelo método sol-gel.



#### 4.3.2. Material dopado com base de Schiff **5a** pelo método da impregnação

O material impregnado com o corante **5a**, assim como o material híbrido obtido pelo método sol-gel, também hidrolisou. A análise do espectro de absorção na região do UV-Vis (Figura 42) apresenta um comprimento de onda máximo de absorção em torno de 350 nm, característico do precursor benzazólico (**3a**).

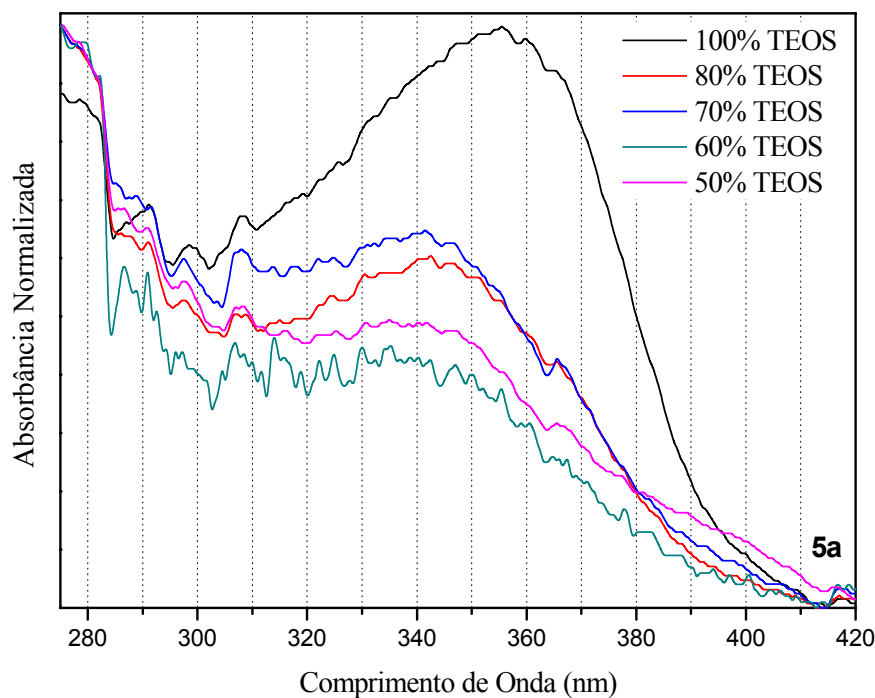


Figura 42: Espectro de absorção na região do UV-Vis da matriz híbrida impregnada com o corante **5a**.

Tanto no material híbrido obtido pelo método sol-gel quanto no material obtido por impregnação as bases de Schiff hidrolisaram, fato comprovado pelo espectro de absorção na região do UV-Vis característico dos precursores **3a-b**. No processo sol-gel, quando o corante se encontra em ambiente com presença de solvente polar prótico, alcoóxido de silício e água, por mais estáveis que as bases de Schiff sejam em relação às iminas alifáticas, o ambiente favorece a hidrólise. Já pelo método da impregnação, o corante **5a** impregnado na matriz de silício pela solução de solvente não prótico, o ambiente com o grupo silanol favorece sua hidrólise, mesmo em matriz com ~15% de carbono (50% TEOS), a qual praticamente não adsorve água em seus poros.

### 4.3.3. Cinética de hidrólise das bases de Schiff

Tendo em vista a observação da hidrólise dos compostos **5a-b** nas matrizes de sílica, resolveu-se estudar a dinâmica da hidrólise catalisada por ácido acético em etanol absoluto (Figura 43). Para tanto, a reação foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, utilizando 2,5 mL de solução (concentração do corante **5a**  $2,66 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e do corante **5b**  $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) da respectiva base de Schiff em etanol absoluto, 50  $\mu\text{L}$  de AcOH de concentração  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Na sobreposição de espectros obtidos automaticamente a cada 2 minutos (Figura 43), houve a redução da banda correspondente ao comprimento de onda máximo de absorção ( $\sim 400 \text{ nm}$ ) da base de Schiff e o incremento e o deslocamento para o azul da banda em torno de  $350 \text{ nm}$ .

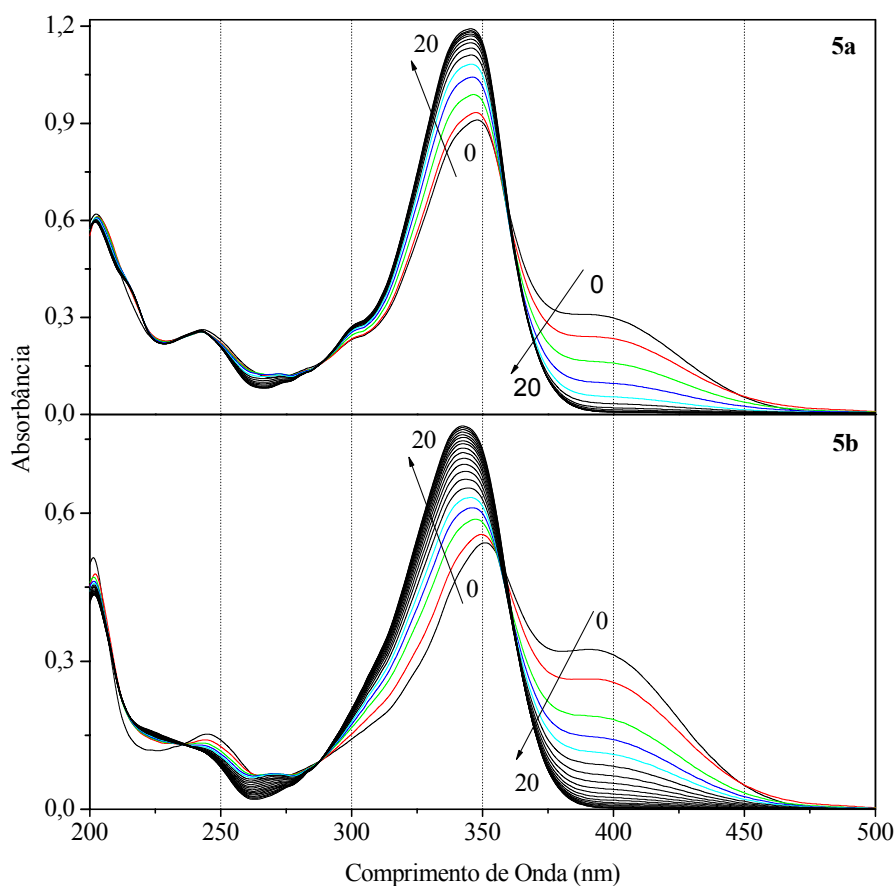


Figura 43. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos corantes **5a-b** para acompanhamento de sua hidrólise catalisada por AcOH. As setas indicam a variação das bandas no decorrer do tempo de zero a 20 minutos.

O acompanhamento cinético da reação foi realizado medindo-se a absorbância no comprimento de onda máximo de absorção (com absorbância menor que 1) da respectiva base

de Schiff a cada 15 segundos durante 20 minutos, e a partir desses valores determinaram-se as respectivas concentrações.

Testando a variação da concentração no tempo em diversas cinéticas de hidrólise (ordem zero, primeira e segunda ordem), observou-se que a relação linear ( $\ln$  [corante]) indica que a reação é de primeira ordem em relação à base de Schiff (Figura 44). Para as condições de reação estabelecidas, os dados cinéticos obtidos foram:  $t_{1/2}$  de 215 s e constante cinética de hidrólise de  $0,0032 \text{ s}^{-1}$  para **5a** e  $t_{1/2}$  de 335 s e constante cinética de hidrólise de  $0,0021 \text{ s}^{-1}$  para **5b**. A velocidade de hidrólise do corante **5a** é maior que do corante **5b**. Esse fato ocorre devido à presença do grupo hidroxila em **5a** que aumenta o momento de dipolo da ligação C=N na imina, tornando-a mais reativa.

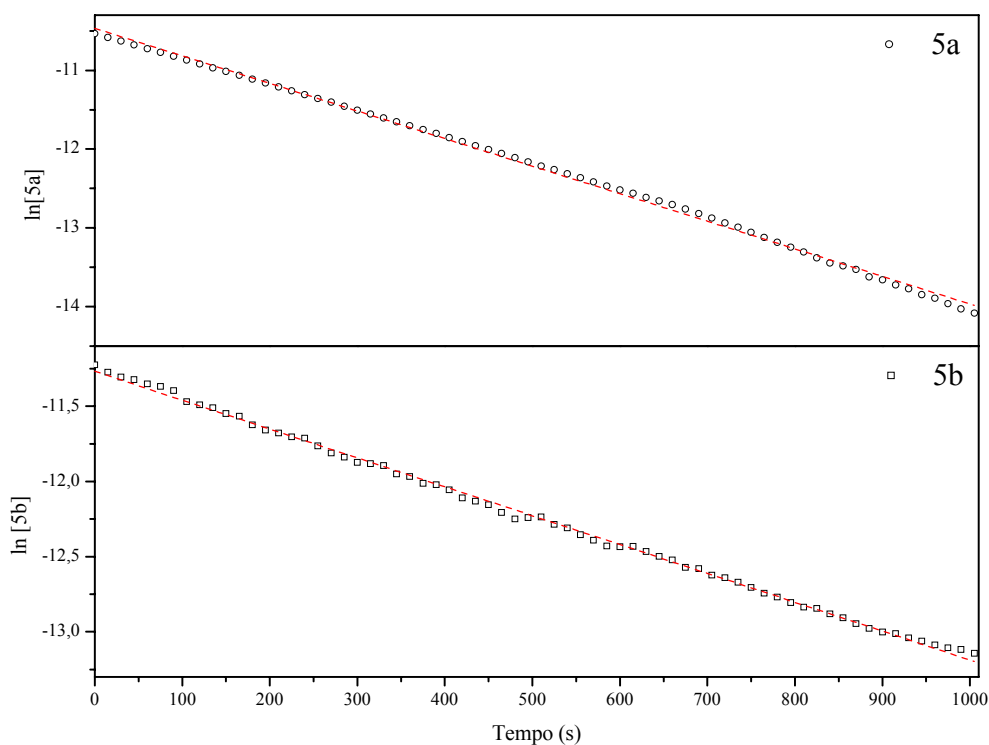


Figura 44. Logaritmo natural da concentração do corante **5a-b** em relação ao tempo no estudo de hidrólise catalisada com ácido acético. Linha pontilhada refere-se a aproximação linear ( $R^2 = 0,998$ ).

#### 4.3.4. Material dopado com azocompostos (6b-c) pelo método sol-gel

As matrizes híbridas obtidas pelo método sol-gel dopadas com os corantes **6b-c** foram caracterizadas por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (Figura 45). A matriz de referência não apresenta bandas de absorção na região do UV-Vis e nem emissão de fluorescência. Nos respectivos materiais dopados, o máximo de absorção localiza-se em torno de 500 nm, sendo este máximo deslocado ~50 nm para o vermelho em relação ao corante em solução. Entretanto a matriz dopada não apresenta emissão de fluorescência, provavelmente devido à pequena quantidade de corante na matriz não ser suficiente para ser detectada no aparelho de análise, tendo em vista que utilizou-se  $10^{-7}$  mol de corante na obtenção do material híbrido. Pelo método utilizado não foi possível dopar com mais corante a matriz de sílica, pois concentrações maiores que  $10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup> formavam precipitados durante o processo sol-gel.

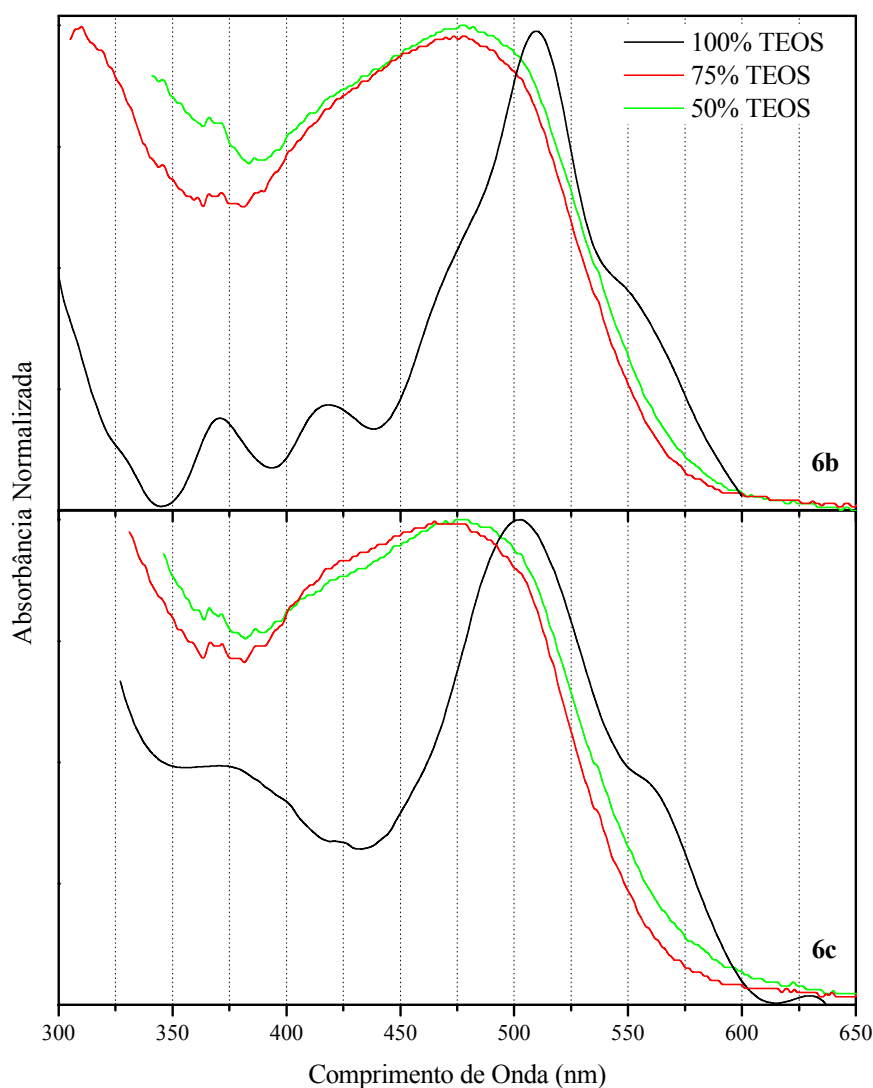


Figura 45. Espectro de absorção na região do UV-Vis das matrizes híbridas dopadas com os corantes **6b-c** obtidas pelo método sol-gel.

## 5. CONCLUSÕES

Os precursores benzazólicos (**3a-c**) e os corantes **5a-b** e **6b-c** foram sintetizados, purificados e caracterizados com sucesso.

Com o método de obtenção dos azocompostos (**6b-c**) utilizando-se argila catiônica como catalisador foram alcançados melhores rendimentos em relação ao método clássico de diazotação que utiliza, por exemplo, ácido clorídrico como catalisador.

As matrizes híbridas com diferentes hidrofobicidades foram obtidas com sucesso utilizando como precursores moleculares TEOS e DDMS em diferentes proporções, etanol como solvente e ácido fluorídrico como catalisador.

Os estudos de absorção na região do UV-Vis e a emissão de fluorescência em solução permitem concluir que os corantes **5a-b** apresentam absorção na região do UV (~388 nm) com emissão de fluorescência na região azul-verde, com grande deslocamento de Stokes. O equilíbrio entre os confôrmeros em solução no estado fundamental, confirmado pelo moderado efeito solvatocrômico devido a dois diferentes comprimentos de conjugação, reflete a dupla emissão de fluorescência presente nesses corantes. A emissão de fluorescência das duas bases de Schiff surge de diferentes caminhos de decaimento. Para o corante **5a** existe um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) cuja emissão em comprimento de onda longo refere-se ao mecanismo de ESIPT e cuja banda deslocada para o azul é originada das formas conformacionais com relaxamento normal. Por outro lado, o estado de transferência intramolecular de carga é observado no corante **5b**.

Os estudos de absorção na região do UV-Vis e a emissão de fluorescência em solução permitem concluir que os corantes **6b-c** apresentam absorção na região do visível (~450 nm) com emissão de fluorescência na região azul-verde, com grande deslocamento de Stokes, originada de excitação em região diferente da banda máxima de absorção. A emissão de fluorescência dos dois corantes surge do mesmo caminho de decaimento, o estado de transferência intramolecular de carga é observado, e a banda deslocada para o azul é originada das formas do relaxamento normal. O efeito indutivo do heteroátomo é observado no deslocamento de 6 nm do comprimento de onda de excitação, 22 nm da banda de emissão ICT, 21 nm da banda de emissão LE e 8 nm no solvatocromismo de estado excitado.

Tanto no material híbrido obtido pelo método sol-gel quanto o material obtido por impregnação as bases de Schiff **5a-b** hidrolisaram. Quando o corante se encontra em ambiente com presença de solvente polar prótico, alcoóxido de silício e água, por mais estáveis que as bases de Schiff sejam em relação às iminas alifáticas, o ambiente é favorável à hidrólise.

Quando o corante **5a-b** é impregnado na matriz de silício pela solução com solvente não prótico, o ambiente com o grupo silanol favorece sua hidrólise, mesmo em matriz com ~15% de carbono (50% TEOS), a qual praticamente não adsorve água em seus poros.

A matriz híbrida mostrou influenciar significativamente o comportamento fotofísico dos azocompostos **6b-c** deslocando 50 nm o máximo de absorção e suprimindo sua emissão de fluorescência em relação às medidas em solução. Isso corrobora para um mecanismo do tipo transferência intramolecular de carga torcido (TICT) no estado excitado, pois o aumento da viscosidade do meio reduz a emissão de fluorescência.

Comparando as bases de Schiff **5a-b** com os azocompostos **6b-c** em solução eles possuem máximos de absorção deslocados 60 nm para vermelho em relação às bases de Schiff. No estado excitado, os azocompostos apresentam bandas de emissão do tipo LE e TICT, e as bases de Schiff, bandas do tipo LE, ESIPT (**5a**) e TICT (**5b**). O solvatocromismo no estado fundamental e excitado é semelhante nos corantes.

As condições definidas para obtenção das matrizes híbridas dopadas resultou que as bases de Schiff **5a-b** hidrolisaram na matriz de sílica e os azocompostos **6b-c**, embora estáveis na matriz de sílica, tiveram supressão de fluorescência, mas em outras condições de obtenção desse material híbrido pode-se chegar à outros resultados mais satisfatórios.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 52.
- [2] P. Friedlingstein, *Nature* **2008**, 451, 297.
- [3] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- [4] [Http://www.worldenergy.org/publications/3040.asp](http://www.worldenergy.org/publications/3040.asp), access in 4th October, 2010. World Energy Council In.: *2010 Survey of Energy Resources*.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [6] H. Tributsch, L. Pohlmann, *Science* **1998**, 279, 1891.
- [7] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 1677.
- [8] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- [9] F. S. Rodembusch, T. Buckup, M. Segala, L. Tavares, R. R. B. Correia, V. Stefani, *Chem. Phys.* **2004**, 305, 115.
- [10] S. Hillebrand, M. Segala, T. Buckup, R. R. B. Correia, F. Horowitz, V. Stefani, *Chem. Phys.* **2001**, 273, 1.47
- [11] L. F. Campo, F. S. Rodembusch, V. Stefani, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99, 2109.
- [12] V. Stefani, A. A. Souto, *Dyes Pigments* **1992**, 20, 97.
- [13] A. S. Klymchenko, A. P. Demchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12372.
- [14] S. R. Grando, C. M. Pessoa, M. R. Gallas, T. M. H. Costa, F. S. Rodembusch, E. V. Benvenuti, *Langmuir* **2009**, 25, 13219.
- [15] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
- [16] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 511.
- [17] K. Foger, *Cat. Sci.Tec.* **1984**, 6, 227.
- [18] R. S. Hiratsuka, C. V. Santili, S. H. Pulinelli, *Quim. Nova*, **1995**, 18, 171.
- [19] C. Airoidi, R. F. de Farias, *Quím. Nova* **2004**, 27, 184.
- [20] F. Bem, B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3249.
- [21] M. L. Sarwar, Z. Ahmad, *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 89.
- [22] A. S. Alfaya, T. L. Kubota, *Quim. Nova.* 2002, 25, 835.
- [23] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [24] M. J. Steven, *J Non-Cryst. Solids.* **2001**, 291, 206.
- [25] C. W. M. Prieb, *Desenvolvimento de um sistema de ensaio de módulos fotovoltaicos*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, **2002**.
- [26] G. Pianezzola, *Mapas de complementaridade dos potenciais solar e eólico no Estado do Rio Grande do Sul*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, **2006**.

- 
- [27] B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
- [28] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [29] A. Kay, M. Grätzel, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **1996**, 44, 99.
- [30] P. Bonhôte, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder, M. Grätzel, *Displays* **1999**, 20, 137.
- [31] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 20056.
- [32] D. Kim, K. Song, M. -S. Kang, J. -W. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, 201, 102.
- [33] C. Baik, D. Kim, M. -S. Kang, S. O. Kang, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, 201, 168.
- [34] D. M. Alloway, N. R. Armstrong, *Appl. Phys. A Mater.* **2009**, 95, 209.
- [35] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [36] Y. Ohmori, E. Itoh, K. Miyairi, *Thin Solid Films* **2006**, 499, 369.
- [37] Y. A. M. Ismail, T. Soga, T. Jimbo, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **2010**, 94, 1406.
- [38] Y. A. M. Ismial, T. Soga, T. Jimbo, *Jap. J. Appl. Phys.* **2010**, 49, 052301.
- [39] B. M. Wong, J. G. Cordaro, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 214703.
- [40] A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 141.
- [41] H. Buerckstummer, N. M. Kronenberg, K. Meerholz, F. Wuerthner, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3666.
- [42] H. Buerckstuemmer, N. M. Kronenberg, M. Gsaenger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Wuerthner, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 240.
- [43] N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Wuerthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.* **2008**, 48, 6489.
- [44] N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Buerckstuemmer, J. Hwang, D. Hertel, F. Wuerthner, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4193.
- [45] J. Seo, S. Kim, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11154.
- [46] S. Santra, S. K. Dogra, *Chem. Phys.* **1998**, 226, 285.
- [47] F. S. Rodembusch, L. F. Campo, F. P. Leusin, V. Stefani, *J. Lumin.* **2007**, 126, 728.
- [48] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, "The Chemistry of Heterocycles – Structure, Reactions, Syntheses and Applications", 2<sup>nd</sup> ed, Wiley-VHC GmbH, 2003.



- 
- [49] R. V. S. D. Vaidya, B. V. S. Kumar, U. N. Bhise, S. B. Bhirud, U. C. Mashelkar, *Arkivoc* **2008**, 14, 37.
- [50] Y.-H. So, J. P. Heeschen, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3552.
- [51] K. Bhat, K. J. Chang, M. D. Aggarwal, W. S. Wng, B. G. Penn, D. O. Frazier, *Mater. Chem. Phys.* **1996**, 44, 261.
- [52] A. Castaldo, R. Centore, A. Peluso, A. Sirigu, A. Tuzi, *Struc. Chem.* **2002**, 1, 27.
- [53] J. R. Lakowicz (Author). In: Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer; 3<sup>rd</sup> edition September 15, 2006, p. 207.
- [54] S. E. -D. H. Etaiw, T. A. Fayed, N. Z. Saleh, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, 177, 238.
- [55] T. A. Fayed, S. H. Etaiw, H. Khatab, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, 170, 97.
- [56] T. A. Fayed, S. S. Ali, *Spect. Lett.* **2003**, 36, 375.
- [57] W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engel.* **1996**, 25, 971.
- [58] T. Yoshihara, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8535.
- [59] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899.
- [60] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 695.
- [61] J. Yang, Q. He, H. Lin, F. Bai, *Anal. Sci.* **2001**, 17, 203.
- [62] M. K. Singh, H. Pal, A. Bhasikuttan, A. V. Sapre, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 32.
- [63] A. C. Bhasikuttan, D. K. Palit, A. V. Sapre, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 67.
- [64] T. Keeling-Tucker, J. D. Brennan, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3331.
- [65] G. A. Baker, S. Pandey, E. P. Maziarz, F. V. Bright, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, 15, 37.
- [66] C. Rottman, G. S. Grader, Y. de Hazan, D. Avnir, *Langmuir* **1996**, 12, 5505.
- [67] D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 328.
- [68] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J. P Boilot, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1969.
- [69] M. M. Collinson, *Mikrochim. Acta* **1998**, 129, 149.
- [70] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
- [71] M. T. Laranjo, V. Stefani, E. V. Benvenutti, T. M. H. Costa, G. O. Ramminger, M. R. Gallas, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 24, 353.
- [72] T. M. H. Costa, H. S. Hoffmann, E. V. Benvenutti, V. Stefani, M. R. Gallas, *Opt. Mater.* **2005**, 27, 1819.
- [73] E. V. Benvenutti, C. Moro, T. M. H. Costa, M. R. Gallas, *Quim. Nova* **2009**, 32, 1926.

- 
- [74] K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, T. Mori, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2562.
- [75] A. R. Pohlmann, C. O. Petter, N. M. Balzaretti, S. G. Guterres, *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2008, 203.
- [76] N. M. José, L. A. S. A. Prado, *Quim. Nova* **2005**, 28, 281.
- [77] F. A. Pavan, S. A. Gobbi, T. M. H. Costa, E. V. Benvenutti, *J. Thermal. Anal. Calorim.* **2002**, 68, 199.
- [78] E. J. Nassar, L. R. Ávila, P. F. S. Pereira, E. C. O. Nassor, A. Cestari, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, *Quim. Nova* **2007**, 30, 1567.
- [79] L. Franken, L. S. Santos, E. B. Caramão, T. M. H. Costa, E. V. Benvenutti, *Quim. Nova* **2002**, 25, 563.
- [80] E. Barni, P. Savarino, M. Marzona, M. Piva, *J. Heterocyclic Chem.* **1983**, 20, 1517
- [81] D. Bahulayan, L. John, M. Lalithambika, *Synthetic Comm.* **2003**, 33, 863.
- [82] F. A. Carey, "Organic Chemistry", 5<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, 2004.
- [83] J. March, M. B. Smith, "March's Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structures", 6<sup>th</sup> ed., 2007.
- [84] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, "Organic Chemistry", Oxford University Press, 2001.
- [85] Rendimento de 50% e ponto de fusão de 250°C estão relatados em: V. F. Bystrov, Zh. N. Belaya, B. E. Gruz, G. P. Syrova, A. I. Tolmachev, L. M. Shulezhko, L. M. Yagupol'skii, *Zhurnal Obshchei Kimii* **1968**, 38, 1001.
- [86] T. M. H. Costa, M. R. Gallas, E. V. Benvenutti, J. A. H. da Jornada, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 220, 195.
- [87] R. M. Almeida, C. G. J. Pantano, *Appl. Phys.* **1990**, 68, 4225.
- [88] D. L. Wood, E. M. Rabinovich, *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 263.
- [89] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1975; p. 220.
- [90] N. Wright, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 803.
- [91] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2<sup>nd</sup> ed.; Chapman and Hall: New York, 1975; p. 374-384.
- [92] F. S. Rodembusch, F. P. Leusin, L. B. Bordignon, M. R. Gallas, V. Stefani, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, 173, 81.
- [93] A. Douhal, F. Amat-Guerri, M. P. Lillo, A. U. Acuña, *J. Photochem. Photobiol. A Chem* **1994**, 78, 127.

- 
- [94] S. -I. Nagaoka, J. Kusunoki, T. Fujibuchi, S. Hatakenaka, K. Mukai, U. Nagashima, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1999**, 122, 151.
- [95] V. Guallar, M. Moreno, J. M. Lluch, F. Amat-Guerri, A. Douhal, *J. Phys. Chem.* **1996**, 110, 19789.
- [96] J. R. Lakowicz (Author). In: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer; 3rd edition September 15, 2006, p 207.
- [97] M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihara, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 51, 183.
- [98] W. Rettig, R. Lapouyade, **1994**. Fluorescence probes based on twisted intramolecular charge transfer (TICT) states and other adiabatic photoreactions. In *Topics in fluorescence spectroscopy*, Vol. 4: *Probe design and chemical sensing*, pp. 109-149. Ed JR Lakowicz. Plenum Press, New York.
- [99] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1851.
- [100] D. C. Todd, J. M. Jean, S. J. Rosenthal, A. J. Ruggiero, D. Yang, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93 8658.
- [101] F. Bureš, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* n/a. doi: 10.1002/poc.1744.
- [102] J. Sutharsan, D. Lichlyter, N. E. Wright, M. Dakanali, M. A. Haidekker, E. A. Theodorakis, *Tetrahedron* **2010**, 66, 2582.

## **7. ANEXO**

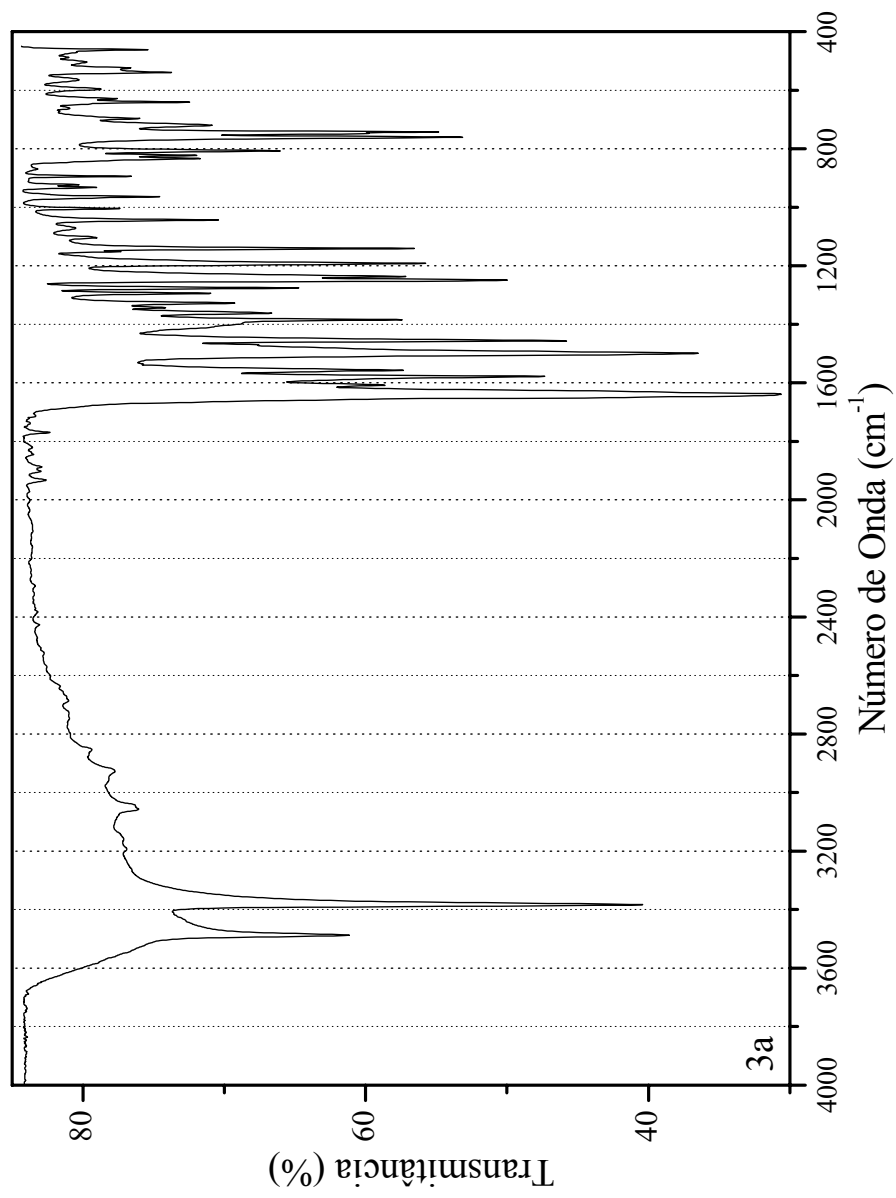


Figura A1. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **3a**.

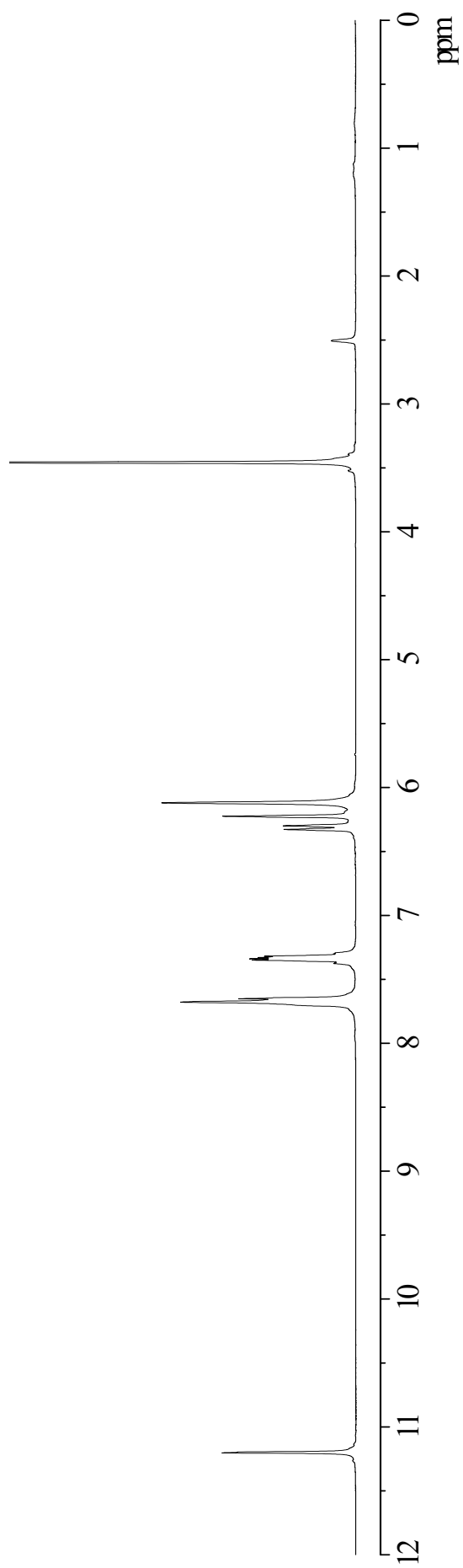


Figura A2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) do composto **3a** em  $\text{DMSO-}d_6$ .

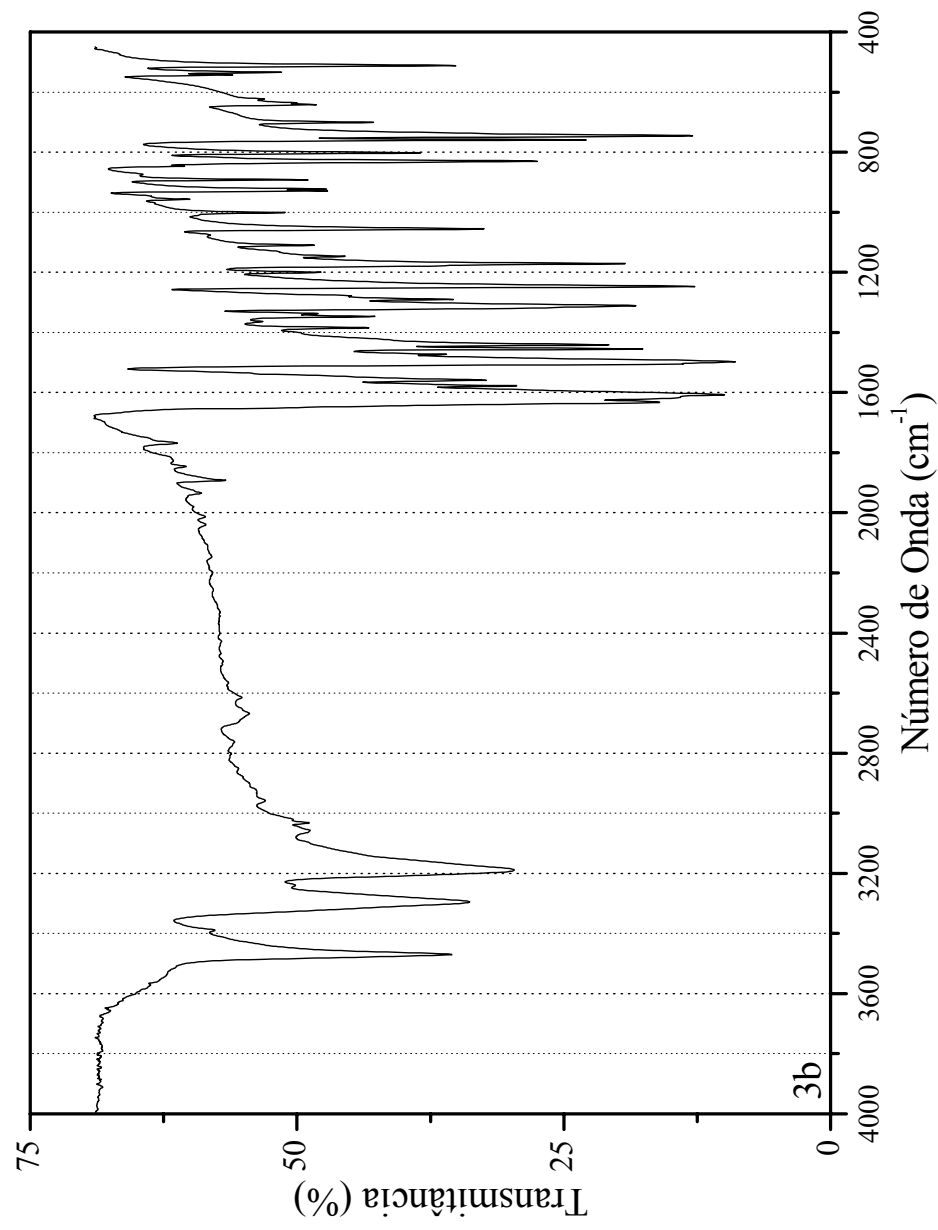


Figura A3. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **3b**.

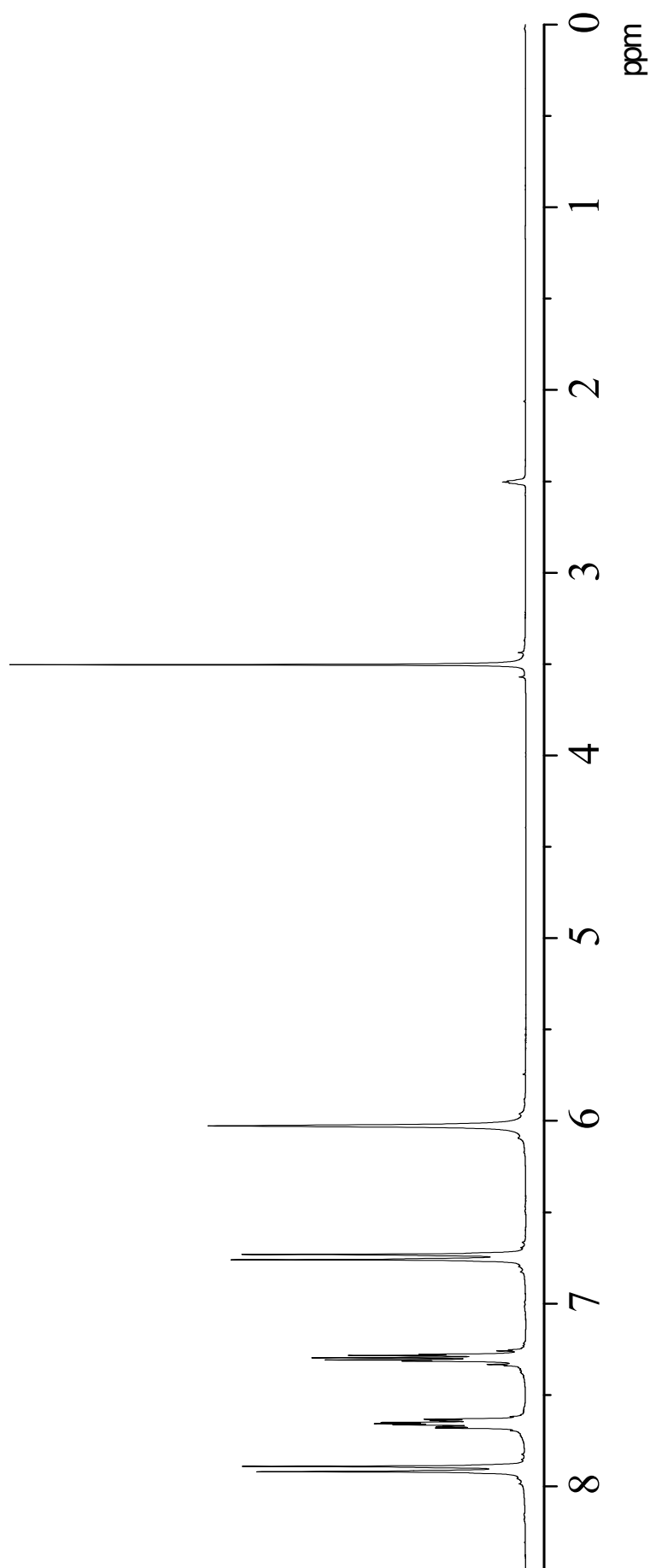


Figura A4. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) do composto **3b** em  $\text{DMSO-}d_6$ .



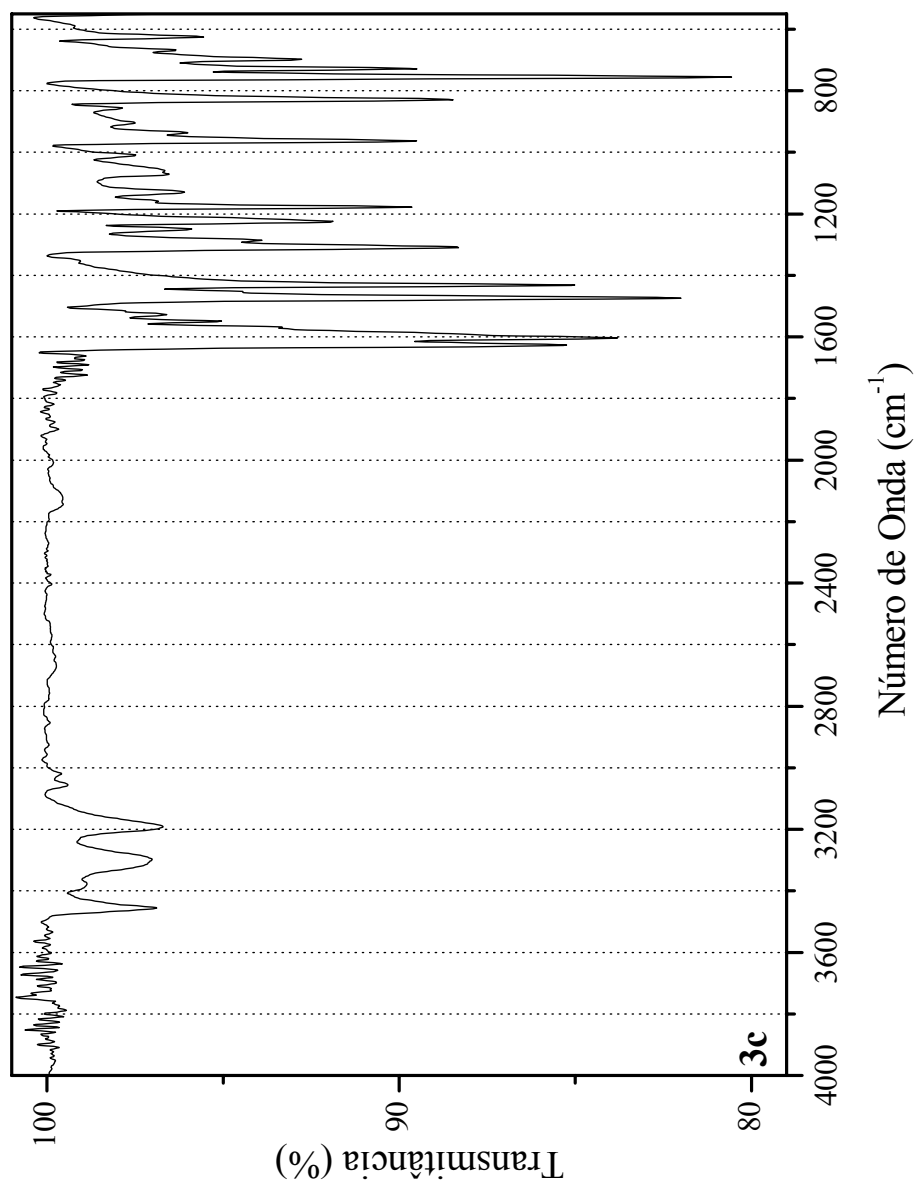


Figura A5. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **3c**.

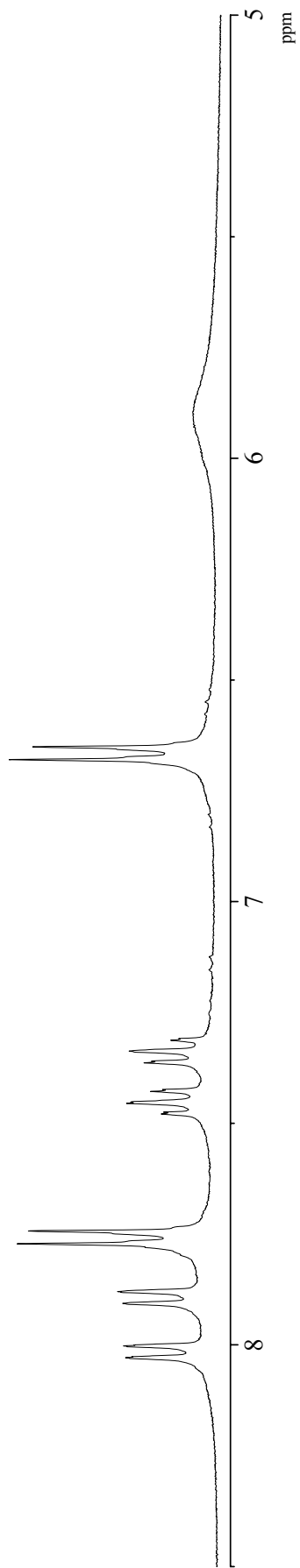


Figura A6. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) do composto **3c** em  $\text{DMSO-}d_6$ .

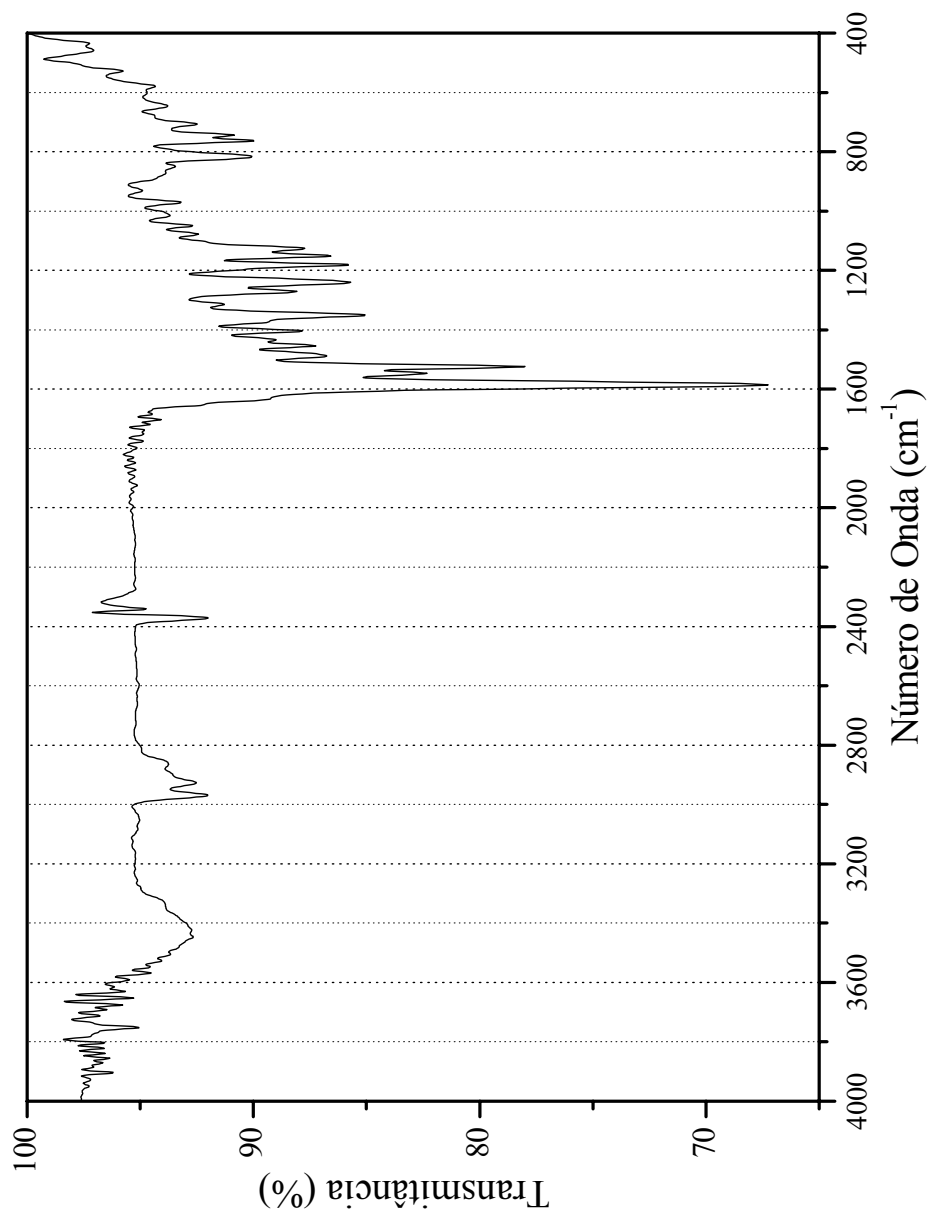


Figura A7. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do corante **5a**.

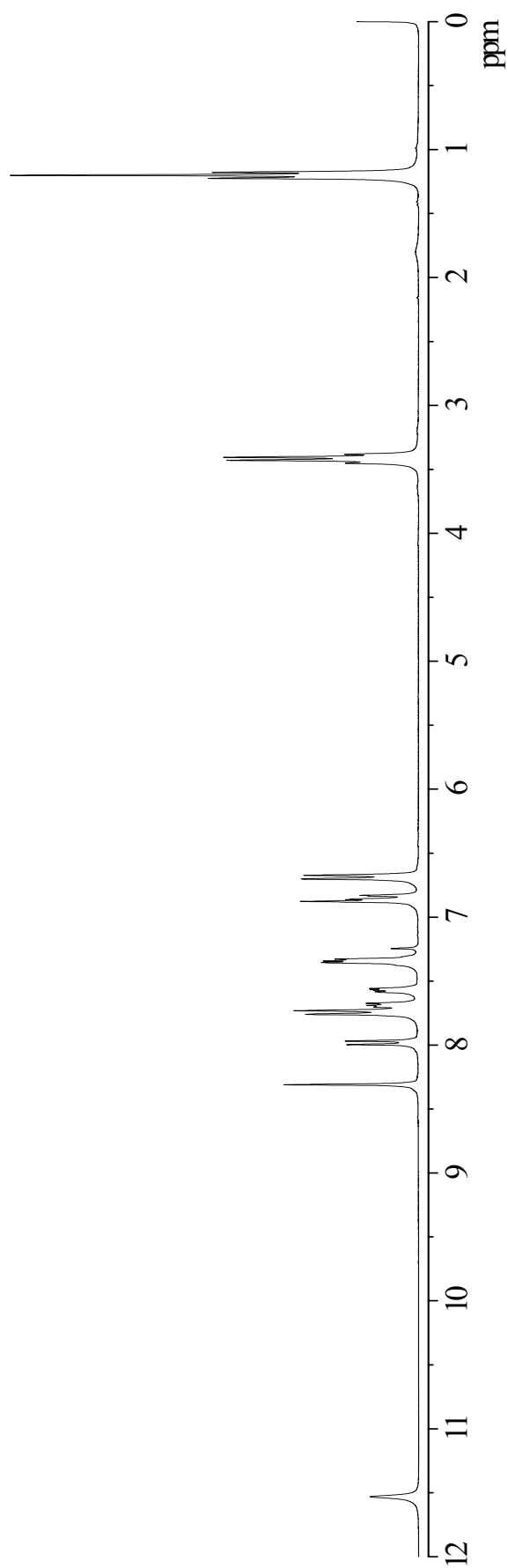


Figura A8. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) do corante **5a** em  $\text{CDCl}_3$ .

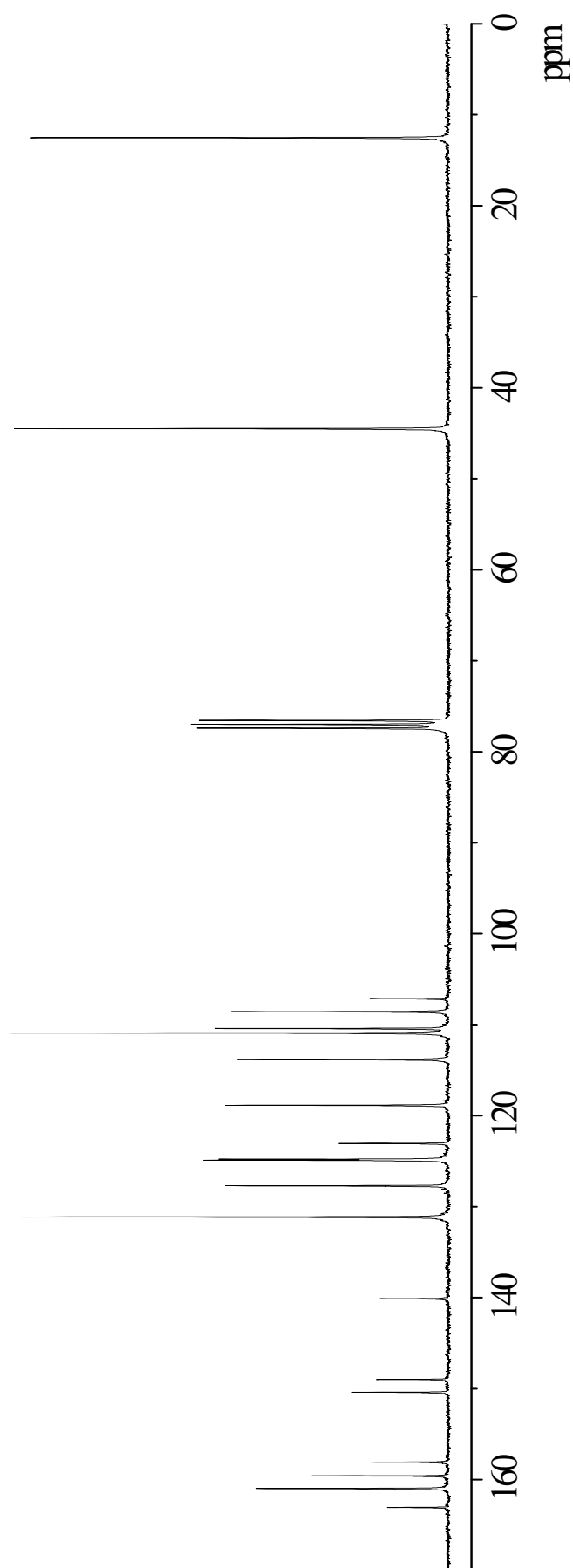


Figura A9. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz) do corante **5a** em  $\text{CDCl}_3$ .

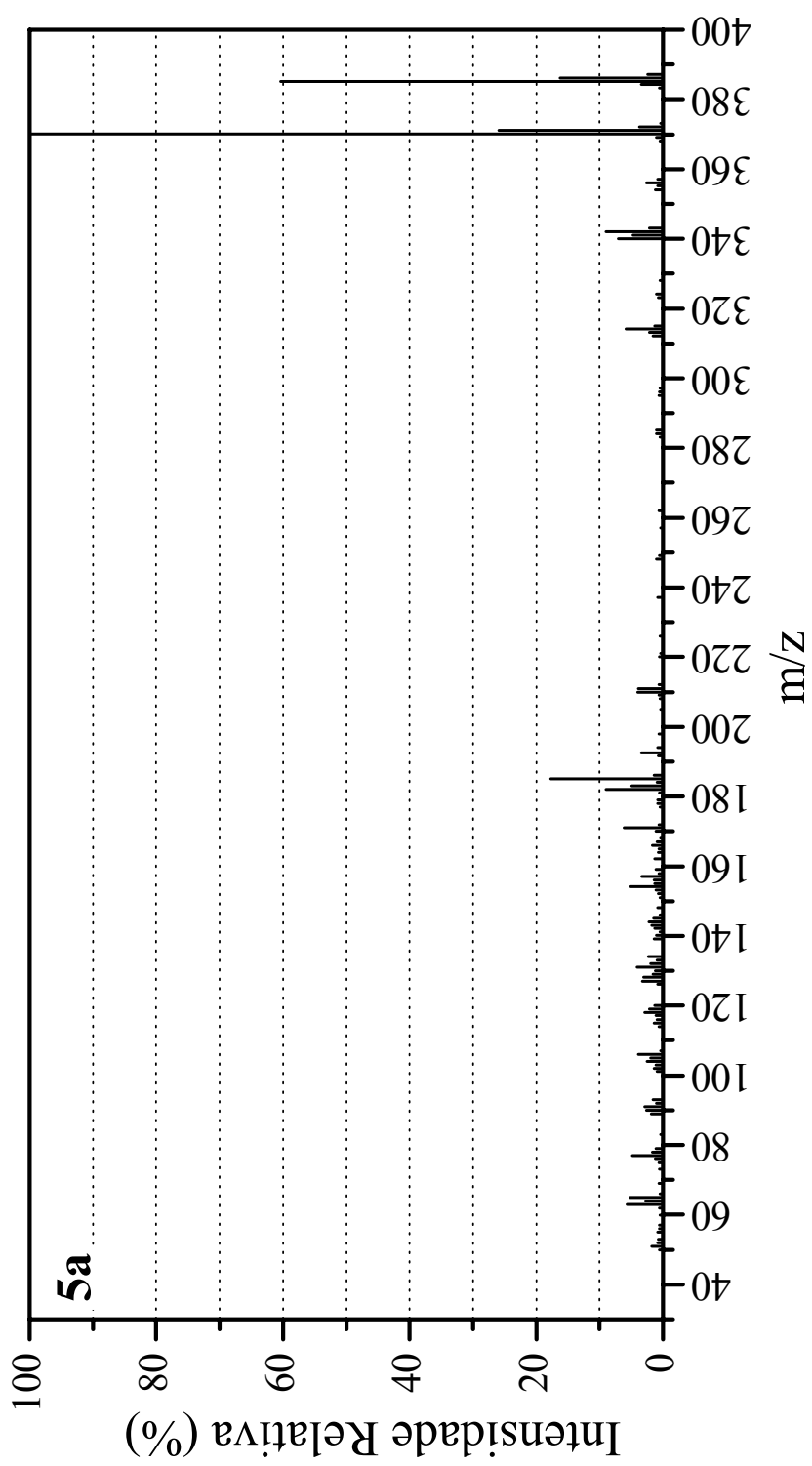


Figura A10. Espectro de massas do corante 5a.

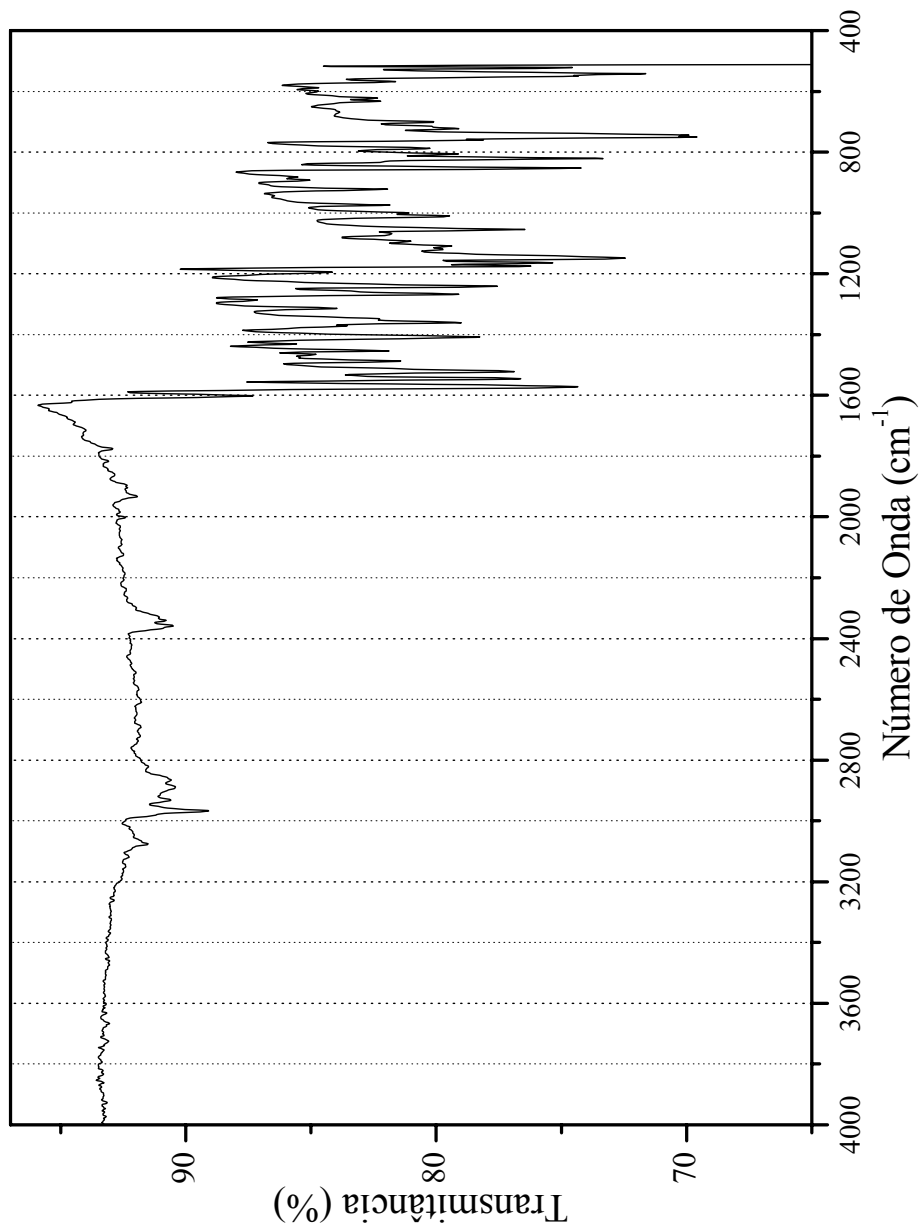


Figura A11. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do corante **5b**.

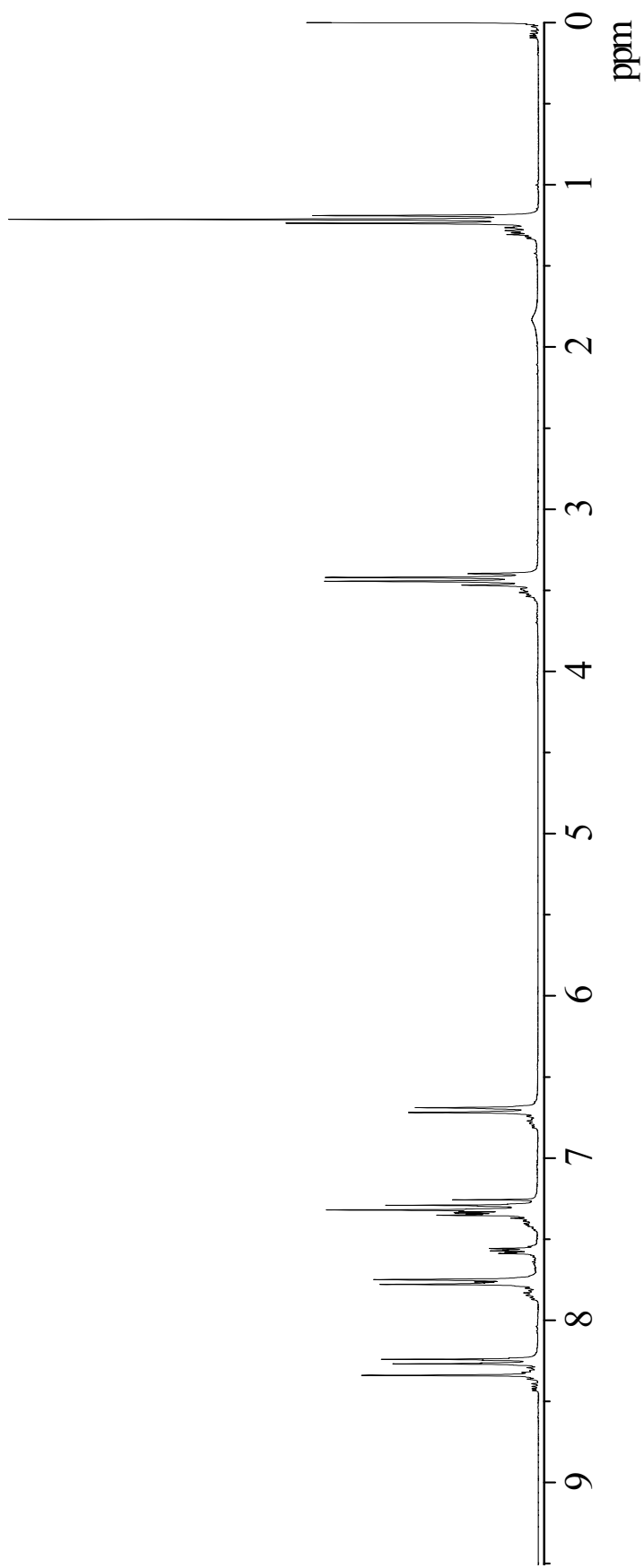


Figura A12. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) do corante **5b** em  $\text{CDCl}_3$ .



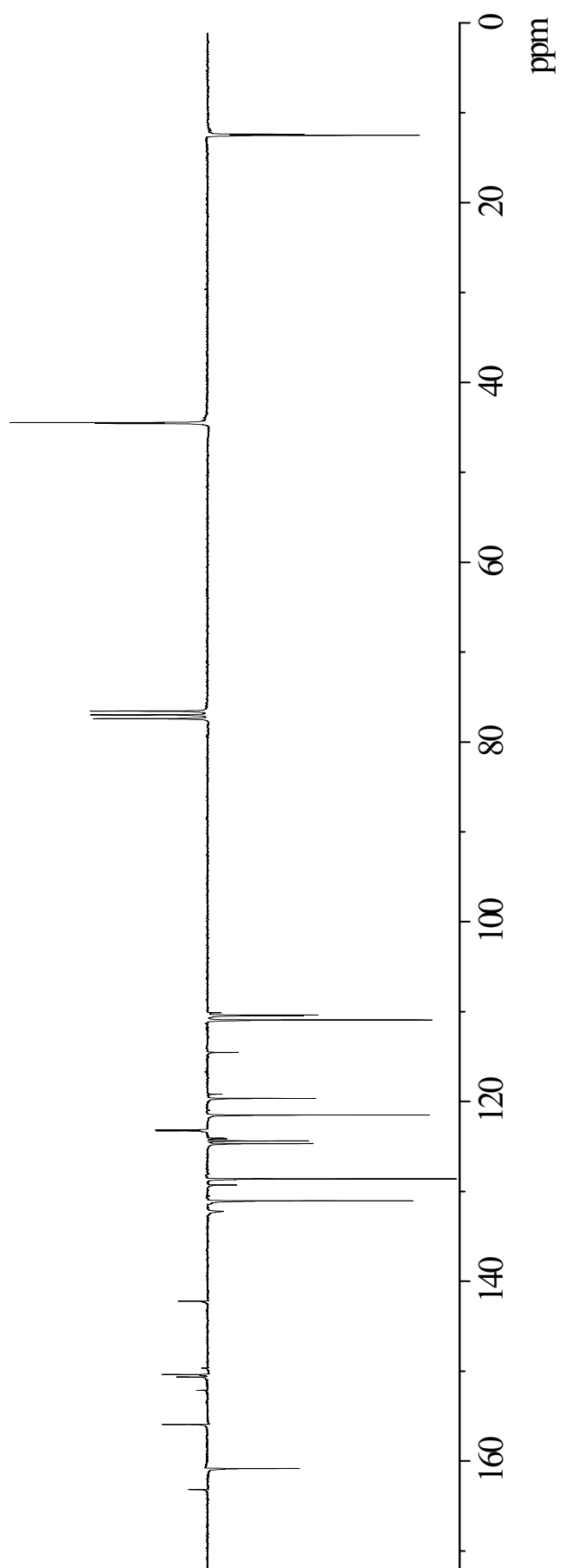


Figura A13. Espectro de APT (75,4 MHz) do corante **5b** em CDCl<sub>3</sub>.

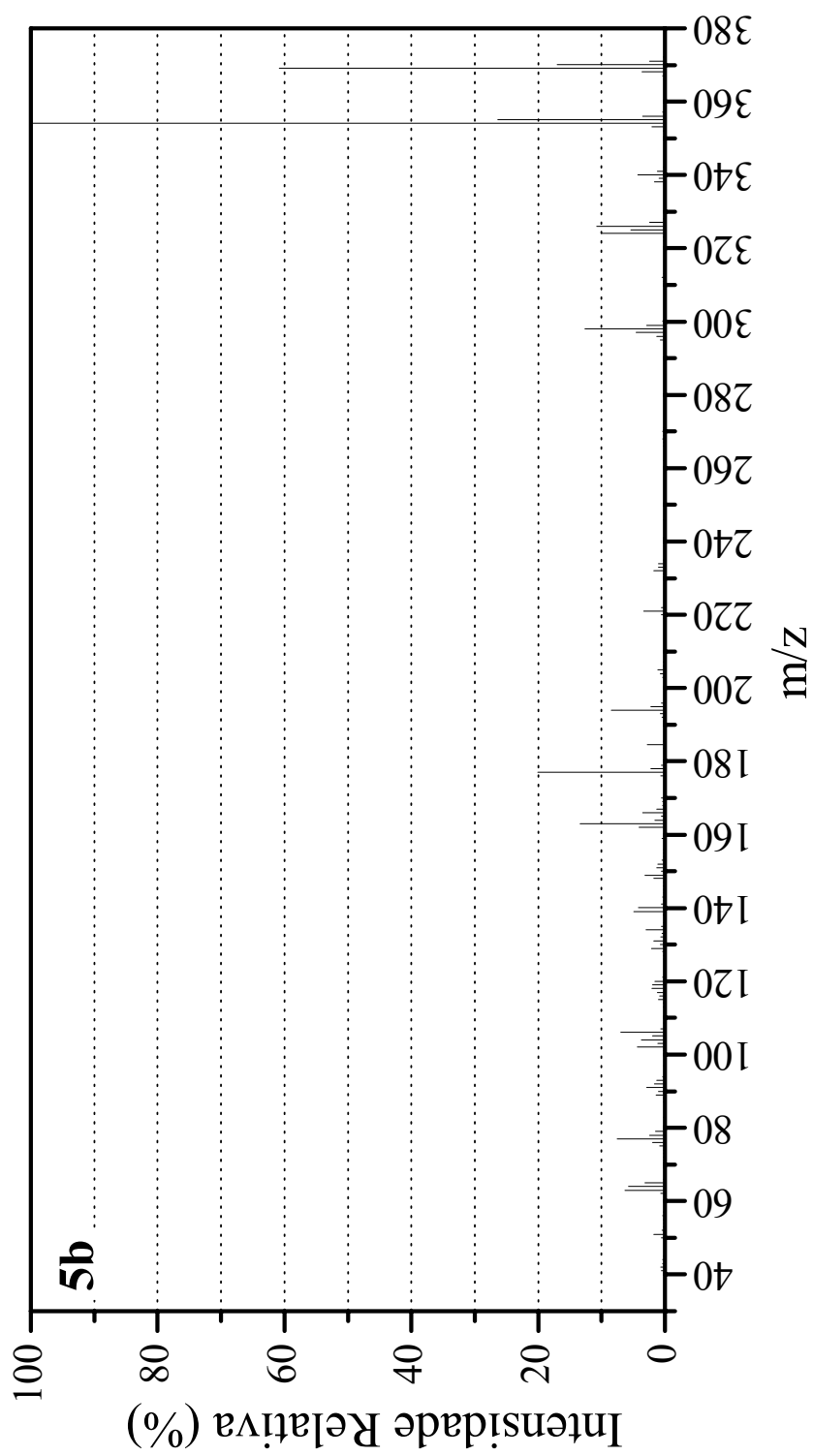


Figura A14. Espectro de massas do corante **5b**.

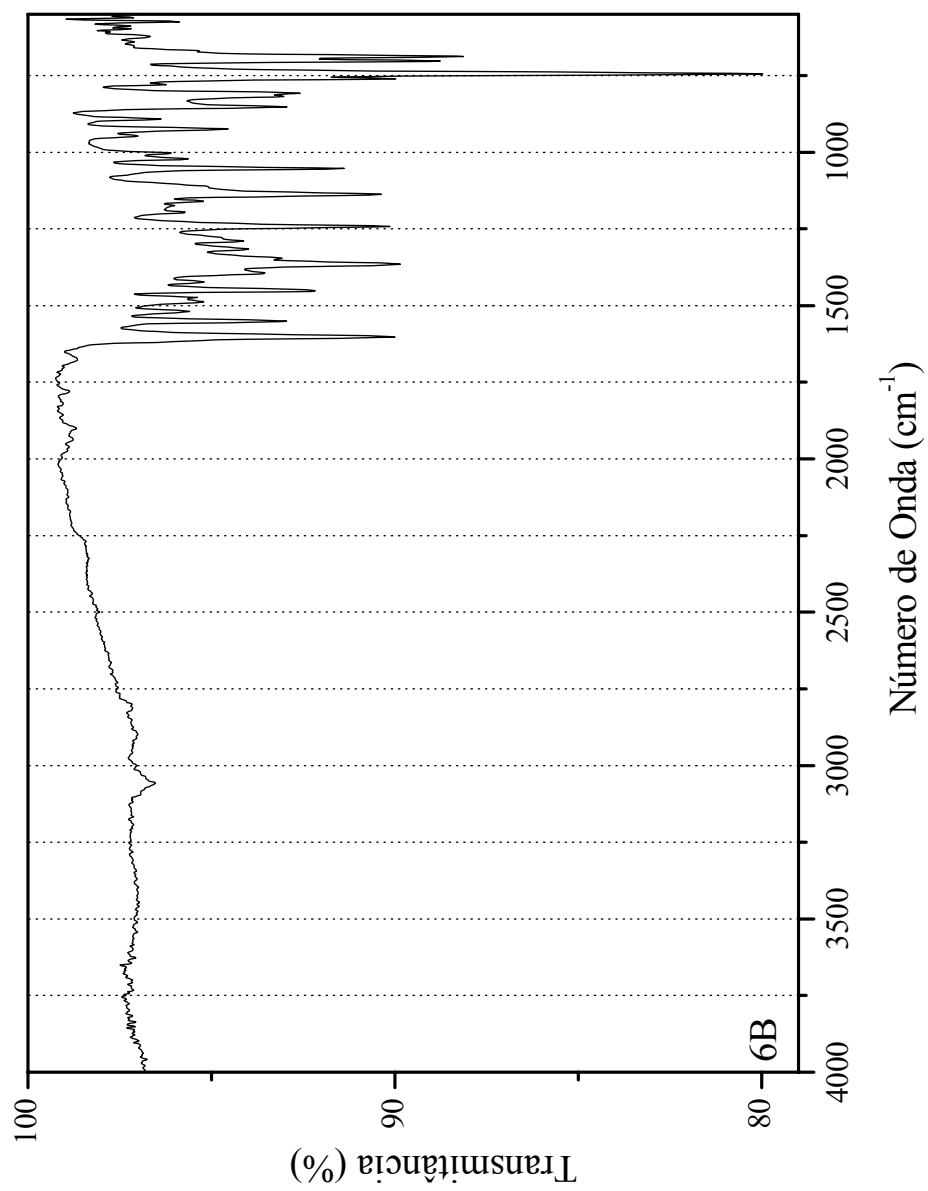


Figura A15. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do corante **6b**.

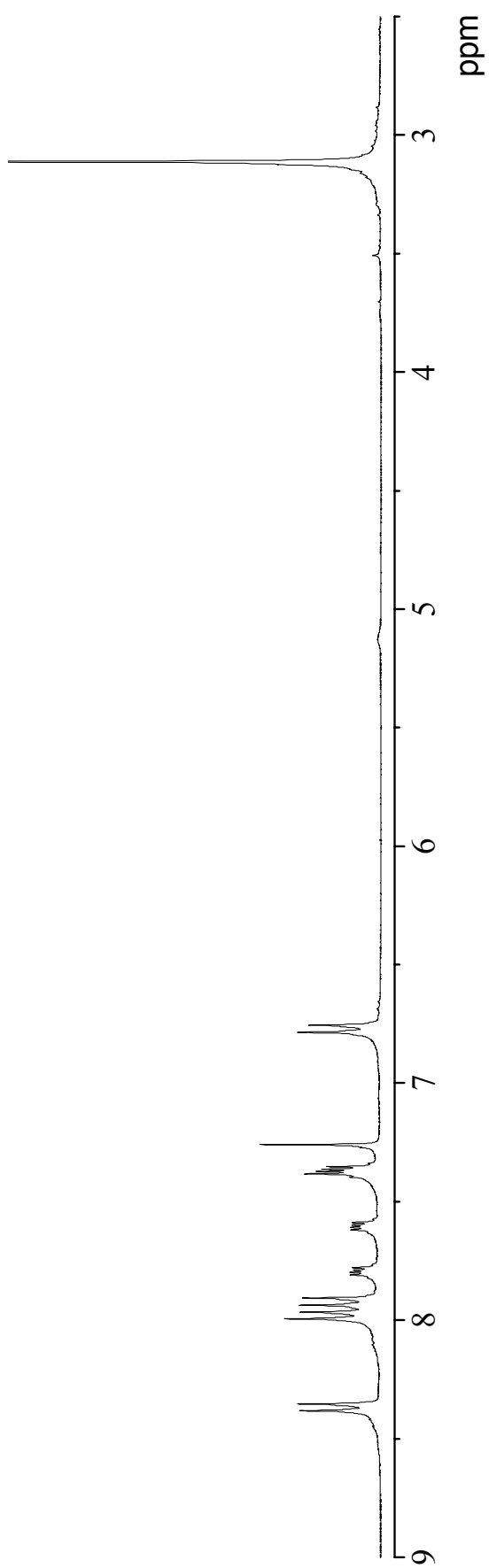


Figura A16. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) do corante **6b** em  $\text{CDCl}_3$ .

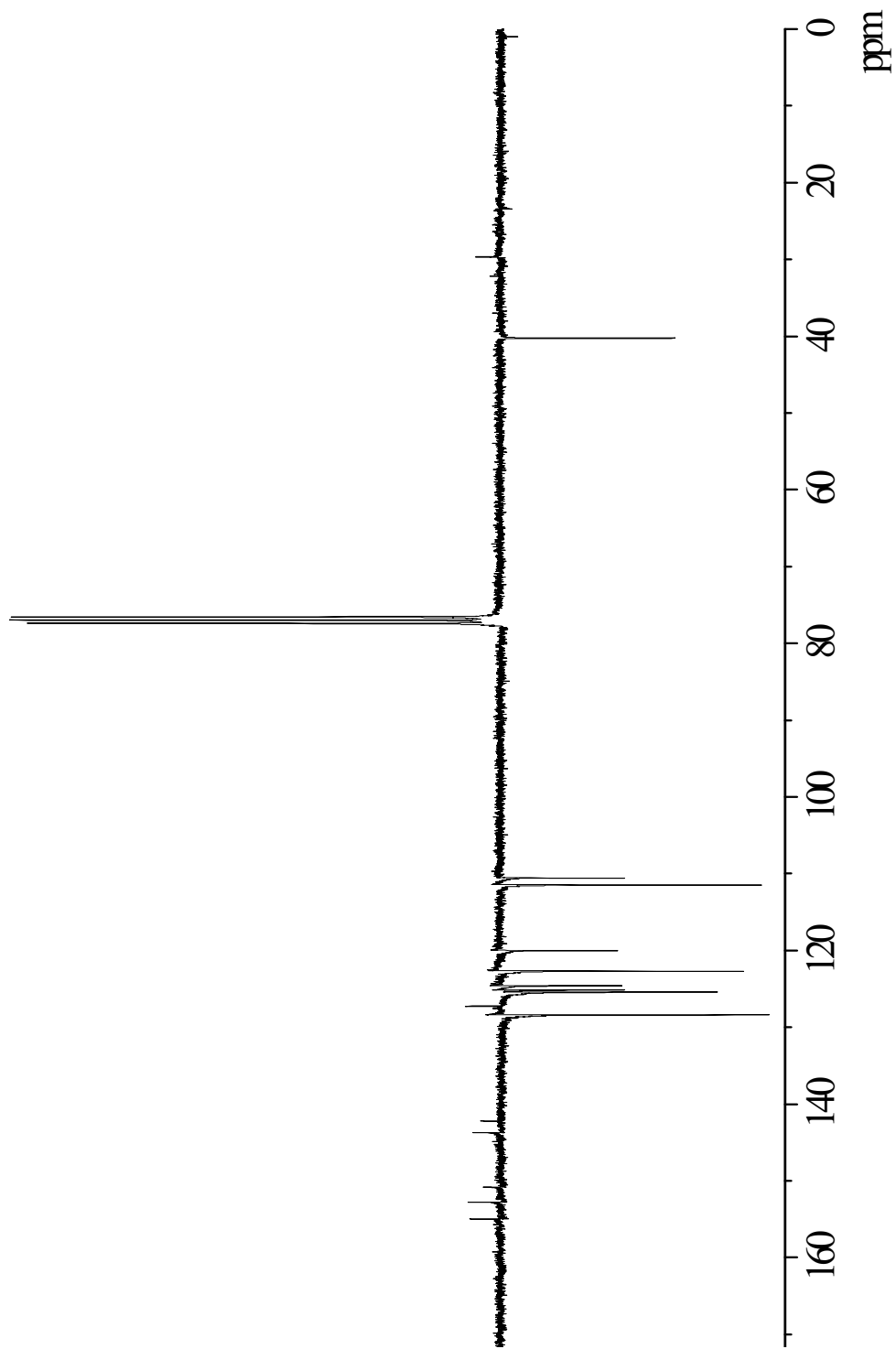


Figura A17. Espectro ATP (75,4 MHz) do corante **6b** em CDCl<sub>3</sub>.

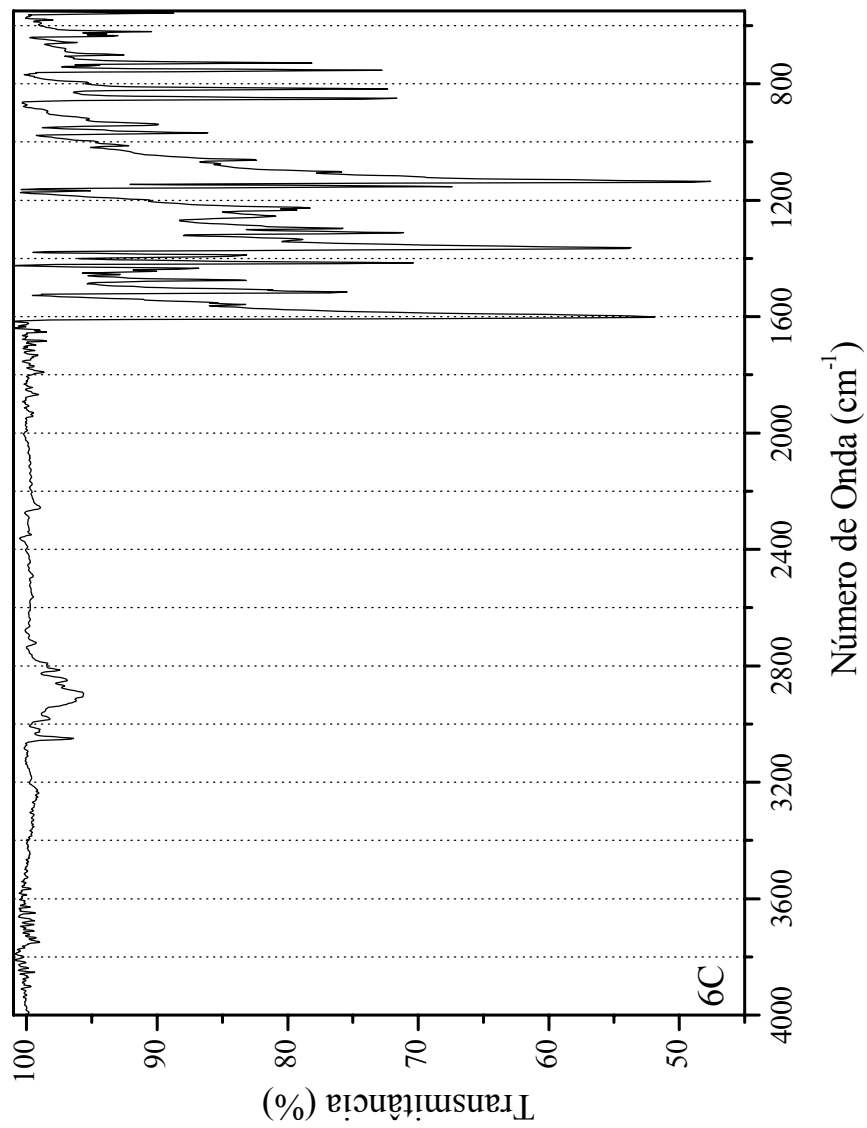


Figura A18. Espectro de absorção na região do infravermelho (em KBr) do corante **6c**.

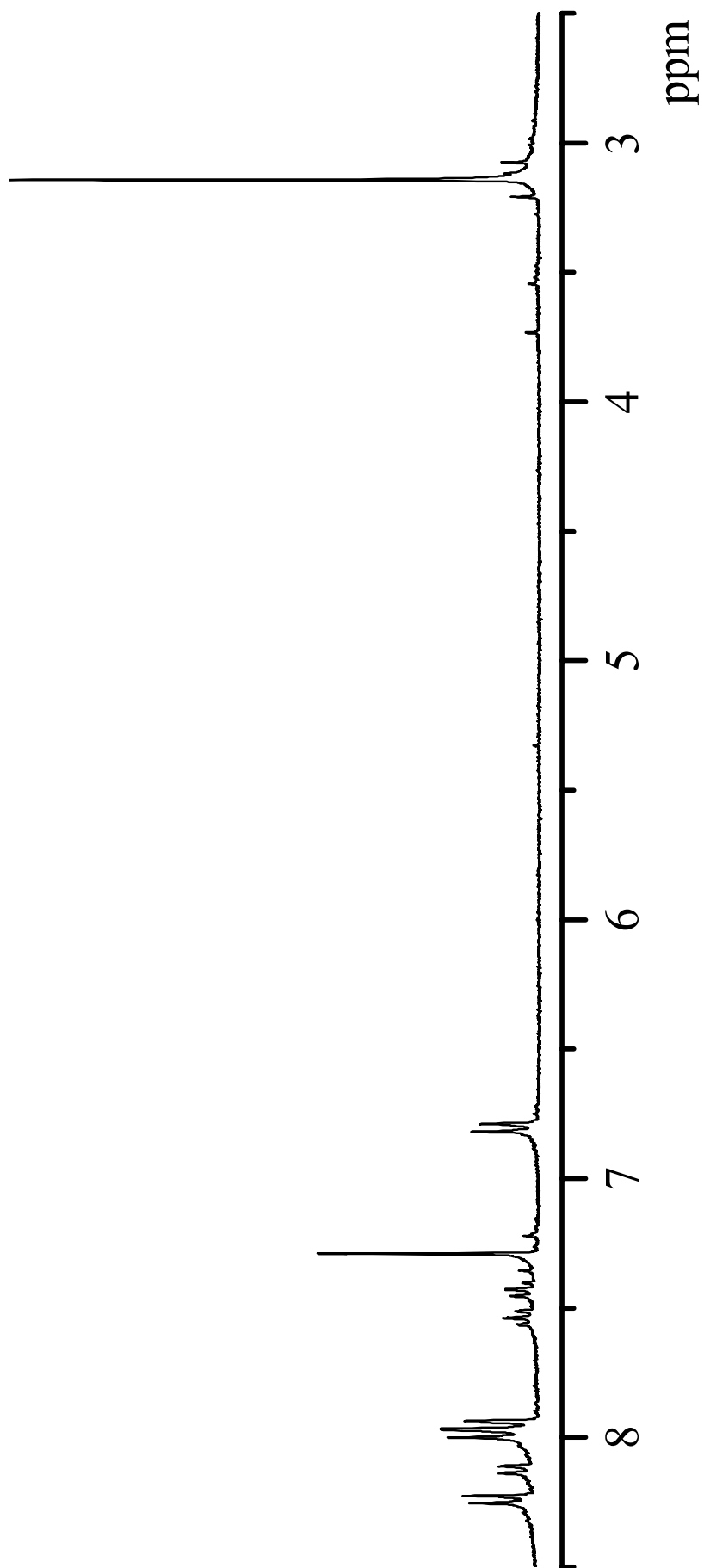


Figura A19. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) do corante **6c** em  $\text{CDCl}_3$ .

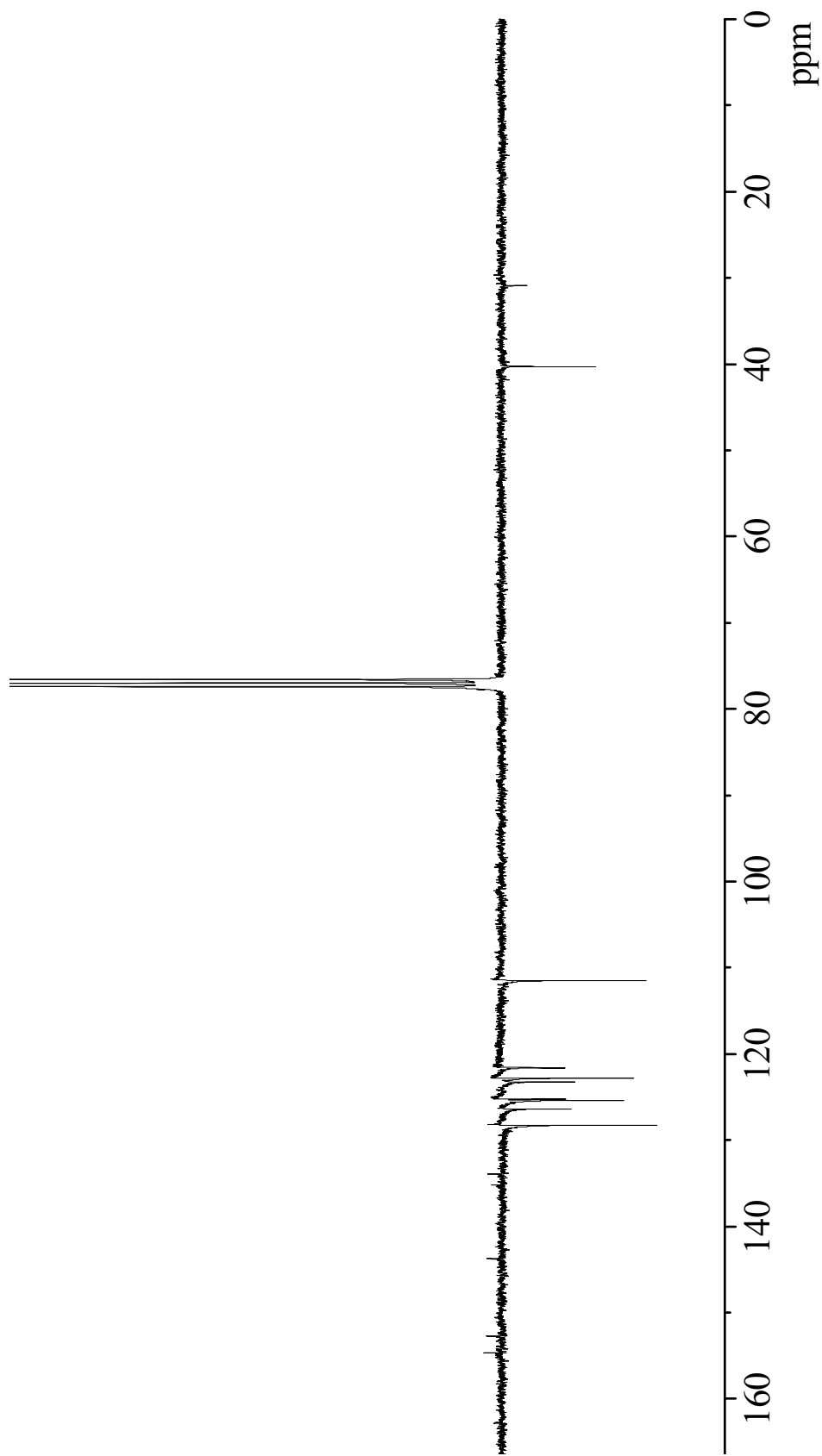


Figura A20. Espectro de ATP (75,4 MHz) do corante **6c** em CDCl<sub>3</sub>.



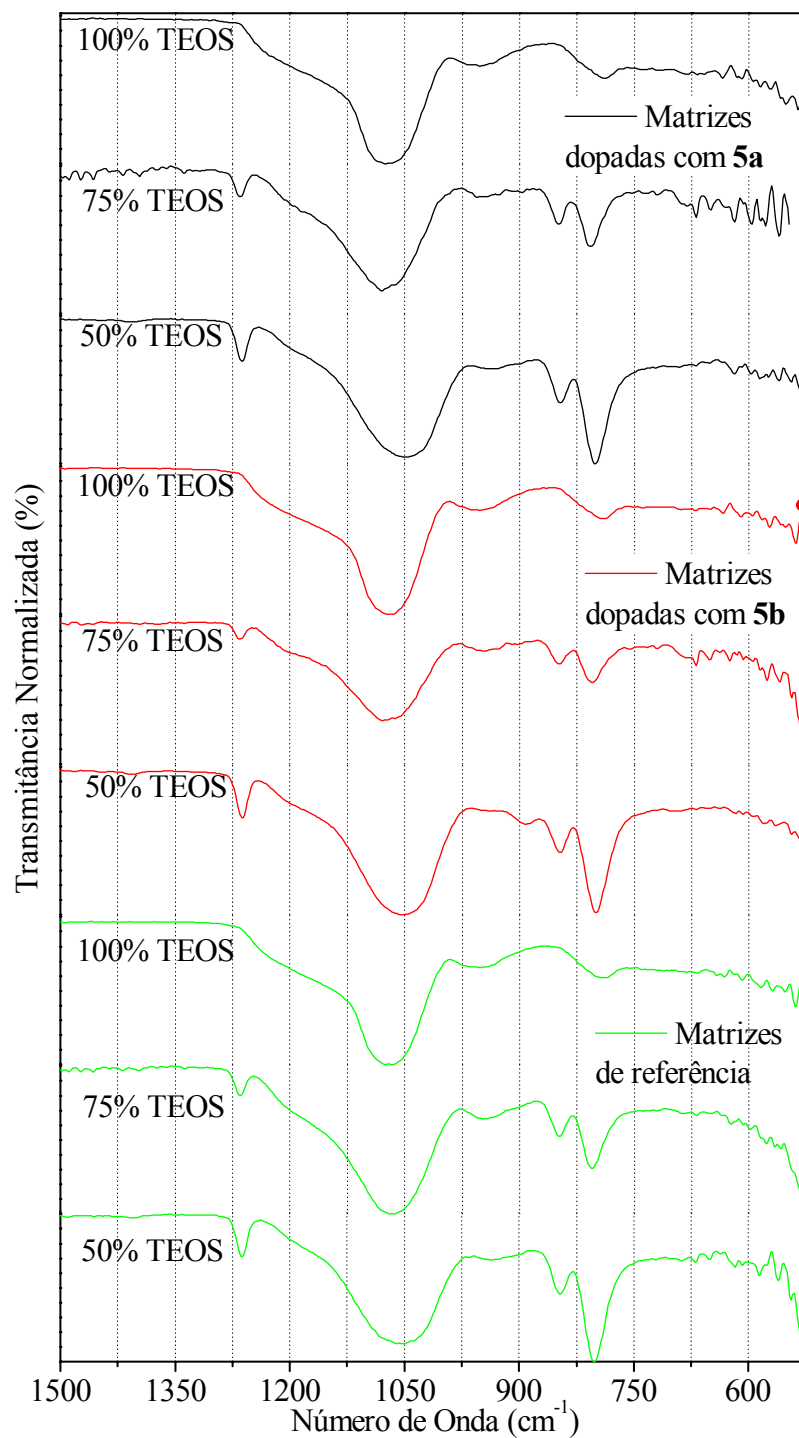


Figura A21. Espectro de absorção normalizado na região do infravermelho (ATR) das matrizes híbridas de referência e dopadas com os corantes **5a-b** pelo método sol-gel.

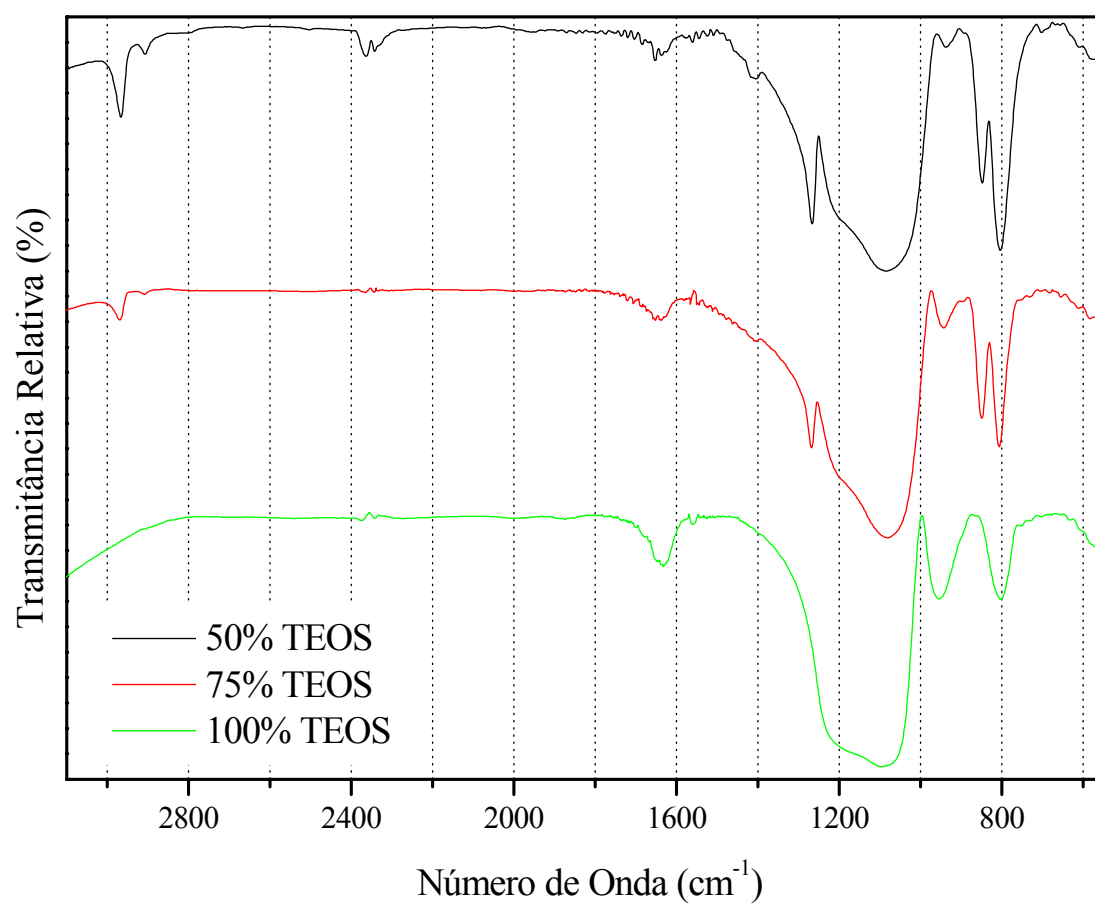


Figura A22. Espectro de absorção normalizado na região do infravermelho (ATR) das matrizes híbridas de referência dos azocompostos obtidas pelo método sol-gel.