

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

**Efeitos da matriz no mecanismo de fluorescência em sílicas
contendo corantes orgânicos do tipo benzazolas**

**Sílvia Regina Grando
Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, setembro de 2009

Sílvia Regina Grando

**Efeitos da matriz no mecanismo de fluorescência em sílicas
contendo corantes orgânicos do tipo benzazolas**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti

Co-Orientador: Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Porto Alegre, setembro de 2009

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

O presente trabalho foi desenvolvido entre agosto de 2008 e setembro de 2009 no Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Professor Dr. Edilson Valmir Benvenutti e co-orientação do Professor Dr. Fabiano Severo Rodembusch. O mesmo foi realizado inteiramente pela autora.

Comissão Examinadora:

Edilson Valmir Benvenutti

Orientador

Fabiano Severo Rodembusch

Co-orientador

Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química – Unicamp

Ione Maluf Baibich

Instituto de Química – UFRGS

João Henrique Zimnoch dos Santos

Instituto de Química – UFRGS

Aos meus pais Armando e Irmgard.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio e presença constante em todos os momentos da minha vida.

Ao meu irmão Luciano e a minha cunhada Graciele, pelo acolhimento nos momentos mais difíceis, pelo carinho e pelo incentivo. À minha irmã Simone pelo apoio.

Um agradecimento especial ao professor Edilson, que em nenhum momento me deixou desistir, sempre me apoiou, incentivou e orientou incondicionalmente. Nos momentos em que estava mais desanimada e nervosa, estava sempre pronto a me ajudar. Um amigo para todas as horas. Muito obrigada.

Ao professor Fabiano, pela disponibilidade e atenção sempre que precisei, pela presença constante no desenvolvimento do meu trabalho.

À professora Tânia, pelas discussões sempre muito proveitosas, pelo carinho, pelos conselhos e pela disponibilidade em ajudar.

Aos colegas de laboratório, em especial à Carolina Pessoa, que sempre se mostrou disponível e muito contribuiu para o desenvolvimento do trabalho.

Às colegas professoras, Adriana, Cristiane, Daniela, Jaqueline, Lúcia, Roberta, Suzana e Vera, pelas longas conversas, pelo incentivo, amizade e parceria.

Aos professores José Gregório e Suzana Amaral, pelo apoio e disponibilidade.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Grando, S.R.; Pessoa, C.M.; Gallas, M.R.; Costa, T.M.H.; Rodembusch, F.S.; Benvenuti, E.V. "Modulation of the ESIPT emission of benzothiazole type dye incorporated in silica based hybrid materials". **Langmuir**, 2009, no prelo.

Grando, S.R.; Pessoa, C.M.; Gallas, M.R.; Costa, T.M.H.; Rodembusch, F.S.; Benvenuti, E.V. "Influence of the organic content on the hidrophobicity of sílica based photoactive hybrid xerogels". **XV Internacional Sol-Gel Conference** (2009), Livro de Resumos, PSG108, Porto de Galinhas-PE, Brasil.

Grando, S.R.; Gallas, M.R.; Stefani, V.; Costa, T.M.H.; Rodembusch, F.S.; Benvenuti, E.V. "Benzothiazole type dye incorporated in silica hybrid xerogels: The influence of the matrix organic content in the ESIPT fluorescence". **Hybrid Materials** (2009), Livro de Resumos, B1.1.17, Paris-França.

Grando, S.R.; Moro, C.M., Pessoa, C.M.; Gallas, M.R.; Stefani, V.; Costa, T.M.H.; Rodembusch, F.S.; Benvenuti, E.V. "Xerogéis de sílica dopados com corantes fluorescentes do tipo bezotiazolas. Influência da matriz no processo TPIEE". **XVI Encontro de Química da Região Sul** (2008), Livro de Resumos, QI-041, Blumenau-SC, Brasil.

Grando, S.R.; Hoffmann, H.S.; Gallas, M.R.; Stefani, V.; Costa, T.M.H.; Rodembusch, F.S.; Benvenuti, E.V. "Material de sílica fluorescente que contiene colorantes del tipo benzazole. La influencia de la matriz en el proceso ESIPT". **Congreso Iberoamericano de Química** (2008), Livro de Resumos, NCM-058, Cusco-Peru.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	01
2.	OBJETIVOS.....	02
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
	3.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....	03
	3.2 O MÉTODO SOL-GEL.....	03
	3.3 TIPOS DE HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....	05
	3.4 FLUORESCÊNCIA.....	07
	3.5 HETEROCICLOS BENZAZÓLICOS FLUORESCENTES.....	09
	3.6 MECANISMO ESIPT.....	10
	3.7 EFEITO DO SOLVENTE NO MECANISMO ESIPT.....	12
	3.8 BENZAZOLAS EM MATRIZES SÓLIDAS.....	14
4.	EXPERIMENTAL.....	16
	4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	16
	4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	17
	4.2.1 Análise elementar.....	17
	4.2.2 Isotermas de adsorção de N ₂	17
	4.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	18
	4.2.4 Análise da hidrofobicidade.....	18
	4.3 ESTUDO FOTOFÍSICO.....	18
	4.3.1 Estudo fotofísico do corante em solução.....	18
	4.3.2 Espectroscopia de absorção no UV-Vis com refletância difusa.....	19
	4.3.3 Espectroscopia de fluorescência.....	19
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
6.	CONCLUSÕES.....	37
7.	REFERÊNCIAS.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da transição sol-gel.....	04
Figura 2: Representação das classes de híbridos.....	06
Figura 3: Diagrama de Jablonski simplificado.....	08
Figura 4: Representação do 2-(2'-hidroxifenil)benzazol.....	10
Figura 5: Deslocamento de Stokes.....	11
Figura 6: Representação do mecanismo ESIPT de benzazolas (X = O, S ou NH).....	12
Figura 7: Geometrias dos confôrmeros dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.....	13
Figura 8: Representação genérica de dupla emissão de fluorescência.....	14
Figura 9: Estrutura do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol.....	17
Figura 10: Representação das estruturas dos precursores moleculares TEOS e DDMS.....	20
Figura 11: Fotografias das amostras na forma de monólitos, sob luz natural.....	22
Figura 12: Isotermas de adsorção de N ₂	23
Figura 13: Distribuição de tamanho de poros da amostra S0.....	24
Figura 14: Espectros de absorção no infravermelho. O valor da barra é 0,1 e 0,4 para <i>a</i> e <i>b</i> , respectivamente.....	26
Figura 15: Fórmula estrutural do pireno.....	27
Figura 16: Espectros de emissão de fluorescência do pireno impregnado nas amostras.....	28
Figura 17: Espectros de absorção no UV-Vis com refletância difusa.....	29
Figura 18: Espectros normalizados de absorção no UV-Vis em solução.....	30
Figura 19: Espectros de emissão de fluorescência das amostras.....	31
Figura 20: Imagem das amostras S0 e S05 obtida sob radiação UV.....	31
Figura 21: Espectros de excitação da amostra S0.....	32
Figura 22: Espectros de excitação da amostra S01.....	33
Figura 23: Espectros de excitação da amostra S03.....	33
Figura 24: Espectros de excitação da amostra S05.....	34
Figura 25: Espectros normalizados de emissão de fluorescência do corante em solução.....	35
Figura 26: Representação do equilíbrio conformacional no estado fundamental para o corante 4-AHBT disperso nas amostras S0 e S05.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Parâmetros de síntese.....	16
Tabela II: Análise elementar de carbono.....	21
Tabela III: Propriedades texturais.....	23
Tabela IV: Razão I_3 / I_1 obtida do espectro de emissão de fluorescência das amostras com pireno.....	28

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

4-AHBT	2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol
BET	Método de Brunaer, Emmet e Teller
BJH	Método de Barret, Joyner e Halenda
C _I	Ceto
C _I [*]	Ceto excitado
DDMS	Dimetildimetoxissilano
E _I	Enol- <i>cis</i>
E _I [*]	Enol- <i>cis</i> excitado
E _{II}	Enol- <i>cis</i> aberto
E _{III}	Enol- <i>trans</i>
E _{IV}	Enol- <i>trans</i> aberto
ESIPT	Transferência protônica intramolecular no estado excitado
ORMOSILS	Silicatos organicamente modificados
TEOS	Ortossilicato de tetraetila
TICT	Transferência de carga por rotação de ligação
TMOS	Ortossilicato de tetrametila
λ_{normal}	Emissão em menor comprimento de onda – emissão normal
λ_{ESIPT}	Emissão em maior comprimento de onda – emissão ESIPT

RESUMO

Nesse trabalho foi obtida uma série de amostras de um híbrido à base de sílica, variando-se as frações molares dos precursores moleculares orgânico, dimetildimetoxissilano (DDMS), e inorgânico, ortossilicato de tetraetila (TEOS), utilizados na síntese pelo método sol-gel. O aumento da fração molar do precursor orgânico resultou em amostras com maior conteúdo orgânico. Essas amostras foram utilizadas como matrizes para dispersar o corante 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (4-AHBT), um fluoróforo que apresenta emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes, causado pelo mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). As amostras foram caracterizadas usando-se análise elementar, isotermas de adsorção de nitrogênio e espectroscopia na região do infravermelho. O corante fluorescente pireno foi usado como sonda molecular para verificar a hidrofobicidade das matrizes, que se mostrou dependente do conteúdo orgânico nas amostras. O comportamento fotofísico das matrizes dopadas com o corante 4-AHBT foi estudado usando-se espectroscopia de absorção no UV-Vis e espectroscopia de fluorescência. Foi observada uma dupla emissão de fluorescência que indica a existência de um equilíbrio entre os confômeros do corante no estado fundamental, que é afetado por mudanças da hidrofobicidade da matriz, permitindo obter emissão de fluorescência modulada.

ABSTRACT

In this work it was obtained a set of silica based hybrid material samples with different molar fraction of the organic and inorganic molecular precursors, dimethyldimethoxysilane (DDMS) and tetraethylorthosilicate (TEOS), respectively, using the sol-gel method. The increasing in the molar fraction of the organic precursor produced samples with high organic content. These samples were used as matrices to disperse the 2-(4'-amino-2'-hydroxyphenyl)benzothiazole dye, a fluorophore with large Stokes shift in fluorescence emission, caused by an excited state intramolecular proton transfer phenomena (ESIPT). The set of samples was characterized by elemental analysis, nitrogen adsorption isotherms and infrared spectroscopy. The fluorescent pyrene dye was used as probe for local hydrophobicity of the matrices, which was related to the organic content of the samples. The photophysical behavior of the matrices doped with the 4-AHBT dye was studied using UV-Vis absorption spectroscopy and steady-state fluorescence spectroscopy. It was observed a double fluorescence emission that indicates the existence of the equilibrium between the conformers of the dye in the ground state, which is affected by changes of the matrix hydrophobicity, allowing to obtain modulate fluorescence emission.

1. INTRODUÇÃO

Na década de oitenta, foram reportados pela primeira vez estudos de sistemas envolvendo espécies orgânicas fotoativas em matrizes inorgânicas, onde rodamina 6G foi dispersa em uma matriz de sílica, mantendo suas propriedades fluorescentes.¹⁻² Pesquisas nesta área têm aumentado, incluindo o uso de matrizes híbridas orgânicas-inorgânicas à base de sílica com aplicações na área de sensores fluorescentes e na preparação de materiais com novas propriedades ópticas.³⁻⁸

Entre as espécies orgânicas que apresentam propriedades fluorescentes, os corantes benzazólicos têm despertado grande interesse. Esses compostos apresentam elevada fotoestabilidade⁹⁻¹¹ e emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes, devido ao mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (*Excited State Intramolecular Proton Transfer* – ESIPT).¹²⁻¹⁵

O estudo das propriedades fotofísicas desses corantes dispersos em matrizes sólidas está emergindo e alguns aspectos importantes têm sido relatados. Benzazolas dispersas em matrizes poliméricas orgânicas têm sido usadas no desenvolvimento de sensores ópticos e emissão de luz laser,^{9,16} plásticos cintilantes¹⁷ e dispositivos eletroluminescentes.¹⁸ Além disso, benzazolas ligadas covalentemente em matrizes de sílica também foram usadas na preparação de aerogéis fluorescentes.¹⁴

Estudos sobre a influência da matriz de sílica na fluorescência dos corantes e o comportamento fotofísico das benzazolas dispersas ou ligadas covalentemente na superfície de sílicas já foram descritos.¹⁵ O caráter ácido dos grupos silanóis na superfície da sílica parece inibir o mecanismo ESIPT dos corantes.¹⁹ Outros trabalhos confirmam a influência da matriz de sílica no mecanismo de transferência protônica intramolecular, mas em algumas situações, o uso de alta pressão nesses sistemas pode restaurar o ESIPT.^{20,21}

A influência dos solventes no mecanismo ESIPT desses corantes também tem sido investigada.^{22,23} Os corantes benzazólicos se mostraram extremamente sensíveis à polaridade do meio e foram propostas várias estruturas para explicar o comportamento fotofísico desses corantes em solução.^{22,24-28} Apesar da fotofísica dos benzazóis em solução ser bastante conhecida, os sistemas líquidos apresentam em alguns casos aplicações limitadas pela dificuldade de manipulação, toxicidade e inflamabilidade dos solventes.²⁹

Nesse contexto, sílica e híbridos à base de sílica, obtidos pelo método sol-gel de síntese, são muito interessantes como matrizes sólidas e podem ser usados como suportes de substâncias fotoativas, pois apresentam propriedades como resistência mecânica e transparência na região do visível. Adicionalmente, possibilitam obter as espécies altamente dispersas no meio.^{8,30-32} O controle de variáveis como temperatura, adição de catalisadores e o uso de diferentes precursores orgânicos e inorgânicos durante a síntese, permite obter matrizes com diferentes propriedades texturais e com variações na hidrofobicidade.^{8,33-38}

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar a influência da hidrofobicidade da matriz no mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) do corante 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (4-AHBT), usando-se híbridos à base de sílica como matrizes.

Para alcançar o objetivo proposto têm-se as seguintes etapas:

- Desenvolver matrizes a base de sílica com diferentes hidrofobicidades, usando o método sol-gel de síntese.
- Estudar o comportamento fotofísico do corante 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (4-AHBT) disperso nas matrizes.
- Contribuir para a elucidação da influência da matriz sílica na transferência protônica intramolecular no estado excitado do corante 4-AHBT, disperso no nível molecular.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares. Essas propriedades são obtidas da combinação do componente orgânico, como por exemplo, alta flexibilidade e fácil processamento, com o inorgânico, como alta resistência mecânica e estabilidade térmica.⁴¹⁻⁴² As características desejadas nem sempre são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais com propriedades diferenciadas daqueles que lhe deram origem.³⁹⁻⁴² Essas características justificam o fato dos híbridos constituírem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, biomateriais, catalisadores, revestimentos, dispositivos ópticos e materiais adsorventes.^{39,43} Adicionalmente, a diversidade dos componentes orgânicos e inorgânicos possibilita a obtenção de um grande número de materiais com características finais previamente planejadas.^{44,45}

3.2. O MÉTODO SOL-GEL

Para a síntese de híbridos orgânico-inorgânicos o método sol-gel é amplamente empregado^{39,40} e se mostra adequado na preparação desses materiais devido às vantagens operacionais do processo. Baixas temperaturas de reação permitem incorporar substâncias orgânicas em matrizes inorgânicas sem que ocorra decomposição. Outra vantagem do método sol-gel é a obtenção de materiais homogêneos em que os componentes encontram-se dispersos no nível molecular ou nanométrico.⁴⁵

Além disso, a escolha dos parâmetros de síntese como temperatura de gelificação, natureza do catalisador, concentração e tipo de precursores, quantidade de água, tipo de solvente e pH da solução, possibilita o controle das características finais dos materiais como porosidade, grau de reticulação e hidrofobicidade.^{29,30,39,41,43}

O método sol-gel de síntese envolve reações de hidrólise e condensação de reagentes precursores, geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio e zircônio, em um solvente apropriado, com ou sem a adição de um catalisador.^{41,45} Durante a hidrólise de uma solução de um alcóxido de silício em um solvente orgânico, como etanol, ocorre a produção de grupos silanóis, com a formação de um sol (dispersão de partículas coloidais em um líquido) com polimerização via condensação. A continuação do processo leva à formação de um gel, definido como um sistema formado por uma rede tridimensional interconectada, contendo solvente retido nos poros.^{45,46} Essa transformação é designada de transição sol-gel e está representada na Figura 1. A rede inorgânica inicialmente formada com ligações Si-O-Si permite posterior condensação que provoca a contração do sólido com expulsão do líquido dos poros. A secagem do gel pela evaporação do solvente produz um xerogel, que pode ser obtido na forma de monolitos, filmes, fibras ou pós.^{45,47}

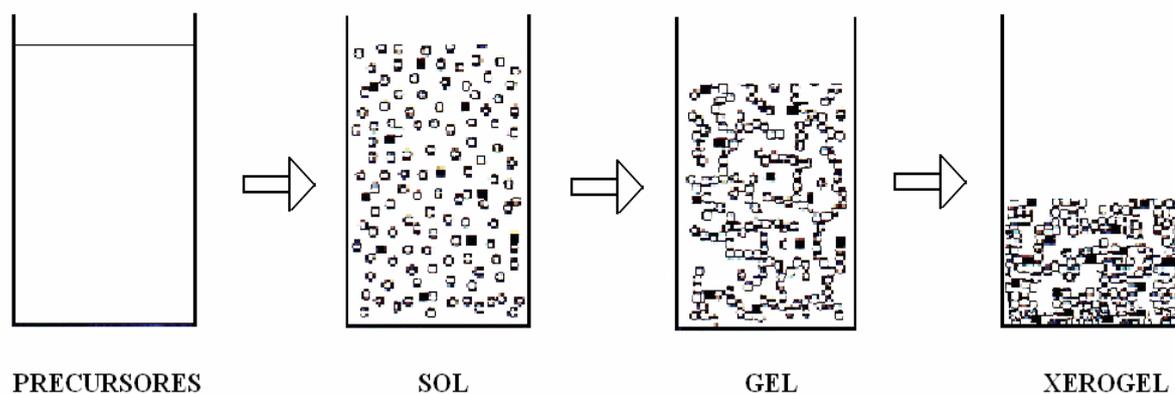


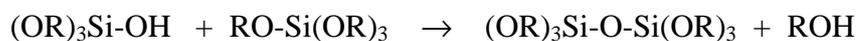
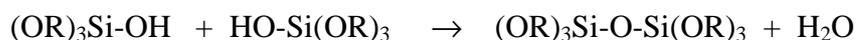
Figura 1: Representação das etapas envolvendo o método sol-gel.

As reações de hidrólise e condensação envolvendo precursores do tipo ortossilicato de tetraalquila, como ortossilicato de tetraetila (TEOS) ou ortossilicato de tetrametila (TMOS), permitem a formação de matrizes de sílica e estão representadas abaixo.^{45,47}

(1) hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol.



(2) condensação dos grupos silanóis formando as ligações Si-O-Si.



Os precursores do tipo alcóxidos de silício apresentam cinética lenta nas reações de gelificação e por esse motivo, as reações podem ser realizadas na presença de catalisadores. A natureza do catalisador, ácido ou básico, influencia fortemente a cinética da reação, assim como a estrutura final do gel.³⁹ Na gelificação em meio ácido os materiais formados apresentam-se mais compactos, com baixo volume de poros, denominados de materiais microporosos.^{45,48-50} Entretanto, o uso de catalisadores básicos resulta normalmente em uma matriz com maior porosidade, predominando poros entre 2 e 50 nm, chamados mesoporosos.^{45,48-51}

Outro catalisador bastante utilizado é o ânion fluoreto (F⁻), que pode ser empregado tanto em meio ácido como em meio básico e tem se mostrado eficiente nas reações de gelificação de híbridos à base de sílica. Apesar do mecanismo de sua ação como catalisador não ser totalmente compreendido, considera-se que o fluoreto, por ser um ânion muito pequeno e difundir facilmente no sistema, inicia o processo através de um ataque nucleofílico ao silício, formando um composto pentacoordenado e promovendo as reações de gelificação.⁴⁵ São raros os estudos sistemáticos sobre a influência do ânion fluoreto nas características finais dos materiais híbridos, mas observa-se que as reações são mais rápidas e resultam na formação de géis mais transparentes.^{45,52}

3.3. TIPOS DE HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Na preparação de materiais híbridos à base de sílica pelo método sol-gel, torna-se necessária a adição de componentes orgânicos durante as reações de gelificação.²⁹ Dependendo da natureza da interface entre os componentes orgânico e inorgânico, os híbridos apresentam diferentes classificações.⁵³

Quando a substância orgânica encontra-se dispersa na solução inicial e não apresenta grupos polimerizáveis, o componente orgânico estará adsorvido na matriz inorgânica somente por forças intermoleculares do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio e os materiais serão classificados como híbridos de classe I (Figura 2). Nesse caso, tem-se a possibilidade de se obter um material com o componente orgânico imobilizado numa rede inorgânica, homogeneamente distribuído na matriz e permanecendo na rede após a evaporação do solvente.⁵⁴ Diz-se então que o componente orgânico encontra-se dopado na rede inorgânica.

Entretanto, se o componente orgânico for um precursor molecular do tipo organossilano, de fórmula geral $R_{4-x}Si(OR)_x$, onde $x=1, 2$ ou 3 , durante a transição sol-gel serão formadas ligações covalentes entre os precursores orgânico e inorgânico, resultando em uma rede rígida onde o componente orgânico encontra-se ligado quimicamente na estrutura inorgânica. Esses híbridos são classificados como híbridos de classe II (Figura 2) e também podem ser chamados de ORMOSILS (Silicatos Organicamente Modificados)^{33,45,46,55} Nesses híbridos, o grupo funcional R encontra-se ligado ao átomo de silício por uma ligação covalente Si-C, que não sofre hidrólise. Portanto, os híbridos de classe II mostram maior estabilidade térmica do componente orgânico quando comparados aos híbridos de classe I.

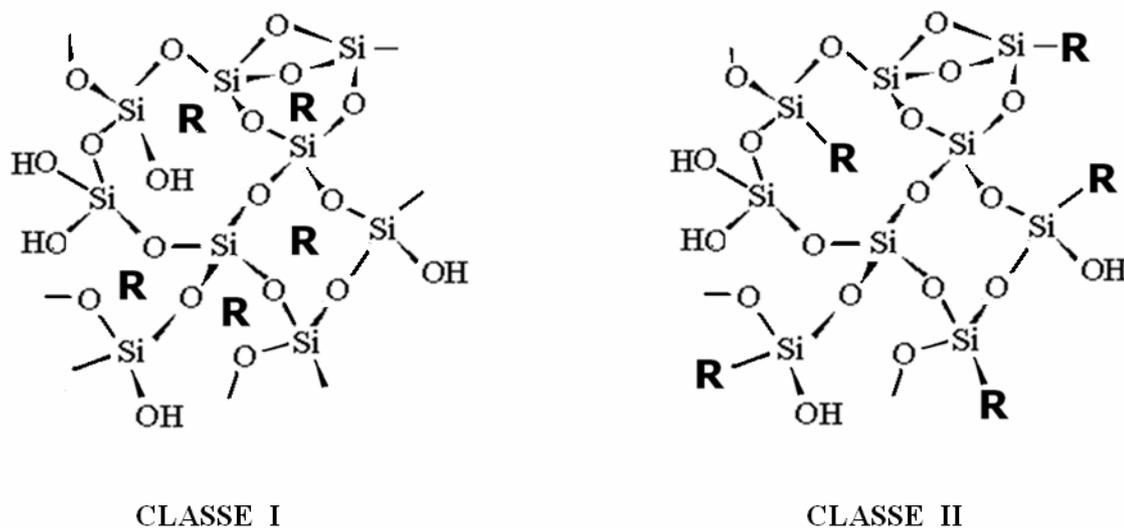


Figura 2: Representação das classes de híbridos.

A diversidade de organossilanos proporciona a possibilidade de modificar as propriedades químicas, mecânicas, texturais, ópticas e outras, dos materiais híbridos de classe II. Adicionalmente, para modificar algumas das propriedades específicas desses híbridos, como hidrofobicidade, reatividade e flexibilidade,^{30,39,46} durante as reações de gelificação, podem ser usados somente organossilanos como precursores moleculares. Por outro lado, a combinação de organossilanos com ortossilicatos de tetralquila leva a formação de materiais mais reticulados e com maior estabilidade mecânica, evitando a formação de oligômeros.⁴⁶

Também é possível a preparação de híbridos compostos pelas classes I e II, com um precursor molecular orgânico ligado covalentemente na rede inorgânica e uma substância orgânica dopada na matriz, aumentando a complexidade do sistema e as possibilidades de aplicações.³³

Além do método sol-gel, outros procedimentos podem ser usados para sintetizar materiais híbridos. Uma alternativa para se obter híbridos de classe I é a impregnação de compostos orgânicos nos poros de uma matriz inorgânica.^{39,46,55} No caso dos híbridos de classe II, o método de enxerto também é usado e consiste na modificação da superfície de uma matriz inorgânica, como a sílica, com um organossilano contendo grupos funcionais específicos.¹⁵ No entanto, deve-se salientar que os híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel apresentam o componente orgânico disperso homogeneamente na superfície e em toda a extensão do sólido (*bulk*), aumentando as possibilidades de aplicações em relação aos híbridos produzidos pelo método de enxerto.⁸

3.4. FLUORESCÊNCIA

A absorção de luz pelas moléculas promove elétrons do estado eletrônico fundamental a níveis eletrônicos excitados. Normalmente as transições eletrônicas ocorrem de um estado fundamental singlete (S_0) para um estado excitado de mesma multiplicidade (S_n), embora também possam ocorrer transições para estados tripletes (T_n).^{56,57} Uma vez promovida ao estado eletrônico excitado, a dissipação de energia em uma molécula pode ocorrer através de diversos mecanismos de desativação, incluindo processos radiativos e não radiativos, representados de forma resumida pelo Diagrama de Jablonski (Figura 3).

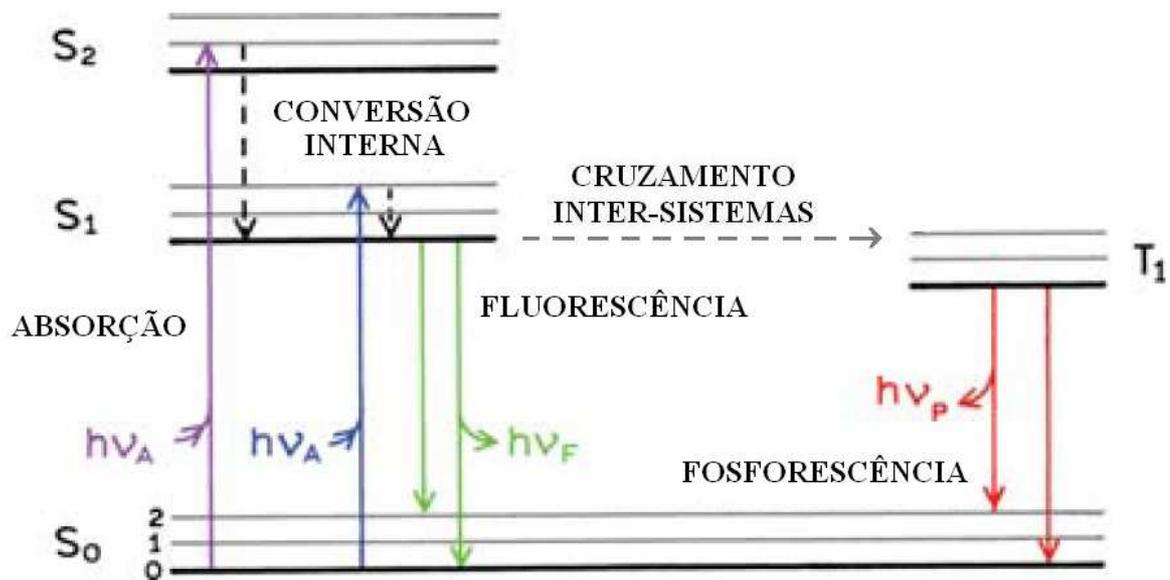


Figura 3: Diagrama de Jablonski simplificado.⁵⁷

Os processos radiativos são os responsáveis pela emissão de luz e compreendem os fenômenos de fluorescência e fosforescência. Quando a energia é reemitida a partir do primeiro estado singlete excitado (S₁), o fenômeno corresponde à fluorescência.⁵⁶ As transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência ocorrem entre estados de mesma multiplicidade e não envolvem mudança de spin eletrônico, sendo um processo fotofísico muito rápido ($<10^{-6}$ s).⁵⁸

Uma característica importante da fluorescência é a sua alta sensibilidade, o que permite a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas com limites de detecção muito baixos. Entretanto, muitas moléculas absorvem radiação ultravioleta ou visível, mas poucas apresentam fluorescência. Uma condição fundamental para que ocorra fluorescência é a presença de uma estrutura suficientemente rígida, que diminui as perdas não radiativas da energia absorvida, aumentando a probabilidade de transições radiativas. O processo ocorre normalmente em moléculas pequenas (diatômicas) e moléculas rígidas (aromáticas). A existência de ligação de hidrogênio intramolecular, observada nos compostos do tipo benzazóis, também contribui para a emissão de fluorescência, pois proporciona a esses compostos uma considerável rigidez estrutural.⁵⁹

Além da rigidez estrutural, outros fatores contribuem para a emissão de fluorescência, como a planaridade da molécula, a possibilidade de conjugação de elétrons pi e a presença de grupos substituintes adequados.⁵⁶⁻⁵⁸

Outros fatores podem influenciar os mecanismos de desativação de uma molécula excitada até o estado fundamental, como a temperatura, os efeitos dos substituintes, pH, concentração e a natureza do solvente.⁵⁸ Alterações estruturais no estado excitado, como a formação de excímeros, a transferência de carga por rotação de ligação (TICT) e a transferência protônica intramolecular, que será detalhada nesse trabalho, também podem afetar a emissão de fluorescência.⁵⁷

A formação de excímeros é observada somente no estado eletrônico excitado e ocorre de forma intramolecular, quando envolve somente uma molécula, ou de forma intermolecular. A formação de excímeros intermoleculares necessita da presença de mais de uma molécula e, por isso, é dependente da concentração das espécies. A formação de excímeros afeta a fluorescência pois a emissão do excímero é sempre diferente da emissão das moléculas originais.^{56,57}

A transferência de carga por rotação de ligação (TICT) ocorre na presença de uma molécula de estrutura planar com um sistema pi conjugado, contendo um grupo doador e um grupo aceptor de elétrons. A absorção de radiação pela molécula causa uma rotação em torno da ligação do grupo doador, provocando uma mudança no plano de conjugação dos elétrons pi e alterando a emissão de fluorescência.^{56,57}

3.5. HETEROCICLOS BENZAZÓLICOS FLUORESCENTES

Muitas substâncias orgânicas com propriedades fluorescentes têm sido incorporadas à sílica pelo método sol-gel, entre elas destacam-se as rodaminas e as cumarinas.^{1,2} Outros fluoróforos que apresentam propriedades ópticas atrativas quando incorporados em matrizes sólidas são os heterociclos benzazólicos. Esses compostos apresentam propriedades fotofísicas interessantes, como intensa emissão de fluorescência e elevada fotoestabilidade.⁵⁹

Os heterociclos benzazólicos possuem em sua estrutura um anel azólico condensado a um anel benzênico. O anel azólico caracteriza-se por apresentar dois heteroátomos nas posições 1 e 3 de um anel de cinco membros, sendo que um deles é sempre o nitrogênio. A introdução de um grupamento fenila na posição 2 com uma hidroxila na posição *orto* em

relação a esta ligação, proporciona a formação dos heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos⁵⁹ (Figura 4). A variação do heteroátomo na posição 1, produz diferentes derivados, os benzoxazóis (X=O), benzimidazóis (X=NH) e benzotiazóis (X=S).

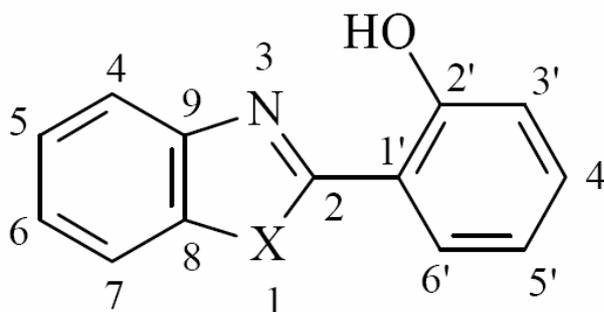


Figura 4: Representação do 2-(2'-hidroxifenil)benzazol.

3.6. MECANISMO ESIPT

O mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) tem sido intensivamente investigado nas últimas décadas.^{12-15,20-23} Moléculas orgânicas que apresentam o mecanismo ESIPT são capazes de absorver luz na região do ultravioleta e emitir na região do visível, devido a grande distância entre as bandas de absorção e de emissão. Essa diferença entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção e de emissão das moléculas é definida como deslocamento de Stokes (Figura 5). O deslocamento de Stokes para as espécies que sofrem ESIPT, usualmente na faixa de 100 a 250 nm, é sempre maior do que aquele observado para as demais espécies fluorescentes.⁶⁰

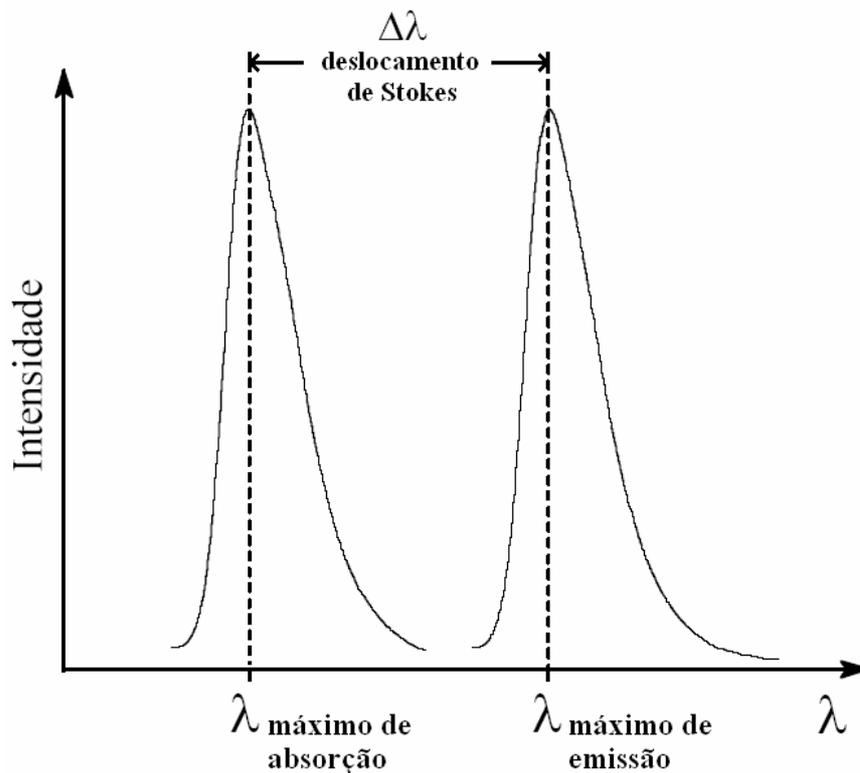


Figura 5: Deslocamento de Stokes.

Nos compostos heterociclos benzazólicos a emissão de fluorescência ocorre com um grande deslocamento de Stokes, originada a partir do mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). O mecanismo ESIPT nos compostos benzazólicos ocorre quando o hidrogênio fenólico faz uma ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio do mesmo grupo cromóforo,⁶⁰ resultando na transferência protônica que está representada na Figura 6.

É bastante conhecido que em solução esses compostos podem apresentar vários confôrmers. Em um ambiente apolar e aprótico, o confômero enol-*cis* (E_I) é a forma mais estável no estado fundamental. Nos compostos benzazólicos os termos *cis* e *trans* referem-se apenas às posições relativas entre os átomos de nitrogênio e oxigênio do fenol. Este confômero, no estado excitado (E_I^*), apresenta o mecanismo ESIPT formando o tautômero ceto (C_I^*), responsável pela emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes, devido à transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio.

O tautômero ceto excitado retorna então ao seu estado fundamental (C_I) e a partir deste, regenera a forma enol-*cis* (E_I), sem mudança fotoquímica.^{10,22,60} O mecanismo ESIPT envolve portanto, a transferência no estado excitado de um próton ácido (grupo doador) para um grupo mais básico (receptor), sendo um processo muito rápido, na ordem de femtosegundos.⁶⁰ A elevada fotoestabilidade e a emissão com grande deslocamento de Stokes apresentada pelos compostos benzazólicos fazem com que apresentem inúmeras aplicações,¹⁴⁻¹⁸ como corantes para laser, dispositivos orgânicos emissores de luz, na marcação de proteínas e em matrizes poliméricas fluorescentes.

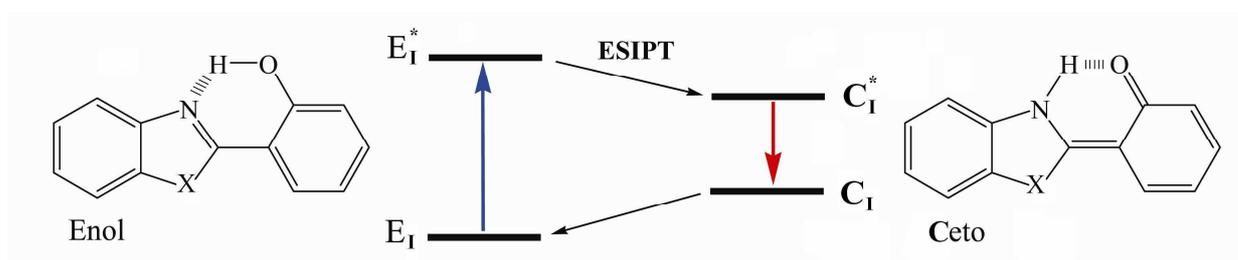


Figura 6: Representação do mecanismo ESIPT de benzazóis ($X = O, S$ ou NH).

3.7. EFEITO DO SOLVENTE NO MECANISMO ESIPT

A influência dos solventes no mecanismo ESIPT tem sido investigada e várias estruturas são propostas para explicar o comportamento fotofísico dos corantes em solução.^{22,24-28} A Figura 7 mostra as diferentes geometrias para os confôrmeros dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

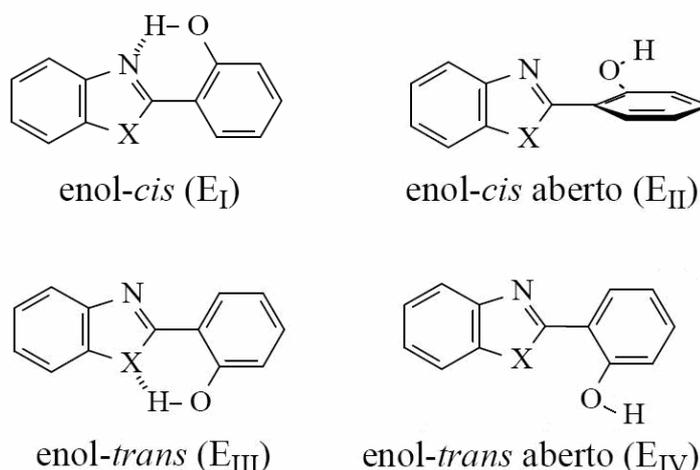


Figura 7: Geometrias dos confôrmeros dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

Em solventes polares e próticos o confôrmero enol-*cis* aberto (E_{II}) pode ser estabilizado pela formação de ligação de hidrogênio intermolecular com o solvente, enfraquecendo a ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o átomo de nitrogênio. Em consequência dessa interação, ocorre diminuição das espécies emissoras por ESIPT, resultando em emissão de fluorescência com menor deslocamento de Stokes.^{60,61}

Em solventes apolares e/ou apróticos a forma mais estável no estado fundamental é o enol-*cis* (E_I), que é a espécie no estado fundamental responsável pela emissão ESIPT. Estudos adicionais confirmam a existência de outros confôrmeros que também podem ser estabilizados nesses solventes e são responsáveis pela emissão normal, como o enol-*trans* (E_{III}) e o enol-*trans* aberto (E_{IV}).^{14,15,22, 61}

Assim, todos os confôrmeros que apresentam emissão normal (E_{II-IV}) competem com a forma enol-*cis* (E_I) no estado fundamental, diminuindo ou até inibindo a emissão por ESIPT. Portanto, a possibilidade de existência de várias espécies em equilíbrio no estado fundamental é dependente do ambiente químico em que se encontram as moléculas do corante.^{14,15,22} A observação de duas bandas de emissão de fluorescência confirma a existência de um equilíbrio conformacional das espécies em solução no estado fundamental.²¹ A banda de emissão em maior comprimento de onda é atribuída ao mecanismo ESIPT e a banda mais deslocada para o azul, atribuída à emissão normal (Figura 8).

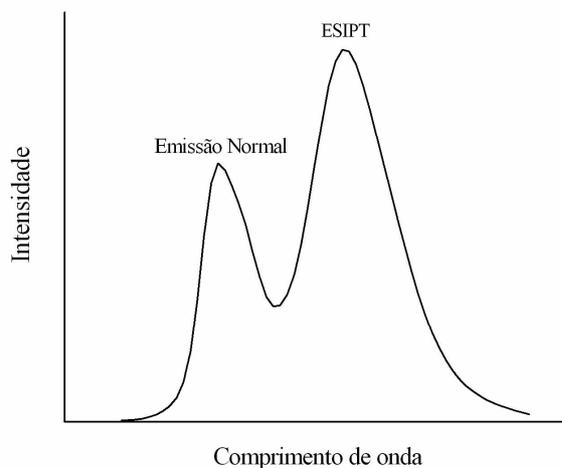


Figura 8: Representação genérica de dupla emissão de fluorescência.

Quando a intensidade relativa da banda ESIPT é maior que a banda de emissão normal, a forma *enol-cis* é predominante no equilíbrio no estado fundamental. De forma inversa, quando banda de emissão normal é mais intensa em relação à banda ESIPT, os outros conformeros que não apresentam ESIPT são estabilizados e predominam no equilíbrio.^{14,15,22, 62,63}

3.8. BENZAZOLAS EM MATRIZES SÓLIDAS

Além do comportamento fotofísico dos corantes em solução, alguns trabalhos relatam a fotofísica das benzazolas incorporadas em matrizes sólidas. O conhecimento do comportamento das benzazolas em sólidos é importante, pois aumenta as possibilidades de aplicações desses materiais. Entre as matrizes sólidas, as sílicas têm sido muito estudadas devido as suas propriedades como transparência no visível, resistência química e mecânica.^{20,21}

Novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos já foram preparados pela adição de benzazolas sililadas e não-sililadas em sílicas.¹⁵ A emissão de fluorescência dos corantes ligados covalentemente na estrutura inorgânica se mostrou dependente do heteroátomo, como já observado nos mesmos compostos em solução.²²

Além disso, as benzazolas impregnadas nas matrizes apresentaram emissão de fluorescência semelhante ao comportamento fotofísico observado em metanol, sugerindo que as moléculas do corante encontram-se cercadas pelos grupos silanóis (SiOH) da matriz inorgânica.¹⁵

Outros trabalhos estudaram a influência da matriz de sílica em benzazolas ligadas covalentemente e observou-se que os espectros de emissão de fluorescência dos corantes nas matrizes são diferentes daqueles observados em solução e para o corante no estado sólido.²⁰ A banda atribuída à emissão por ESIPT desaparece em alguns casos e observa-se o surgimento de uma nova banda de emissão, em menores comprimentos de onda, atribuída a existência de diferentes confôrmeros na matriz sólida que apresentam relaxação normal. Adicionalmente, a rigidez estrutural da sílica parece ter um importante papel no comportamento fotofísico observado.

Benzazolas ligadas covalentemente em aerogéis de sílica apresentaram um espectro de emissão de fluorescência com deslocamento das duas bandas de emissão (emissão normal e ESIPT) em relação aos corantes puros.¹⁴ Esses resultados comprovam a influência da matriz de sílica no comportamento fotofísico dos corantes.

4. EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Matrizes à base de sílica, dopadas com o corante orgânico fluorescente 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (4-AHBT), foram obtidas pelo método sol-gel. Na síntese foram usados ortossilicato de tetraetila (TEOS) (Fluka 99%) e dimetildimetoxisilano (DDMS) (Aldrich 95%) como precursores inorgânico e orgânico, respectivamente. Para todas as amostras, a quantidade de silício usada foi de aproximadamente $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol, variando a fração molar do precursor orgânico DDMS. As amostras foram preparadas pela adição dos precursores a 5,0 mL de solução etanólica contendo o corante na concentração de $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Sob agitação e à temperatura ambiente, adicionou-se água e 0,1 mL de catalisador (HF) (Synth 40%). A quantidade de água adicionada nas sínteses foi estequiométrica com o número de grupos polimerizáveis de cada precursor. As soluções foram distribuídas em recipientes plásticos cobertos para gelificação das amostras e evaporação do solvente, por um período de aproximadamente 30 dias. As quantidades usadas na síntese estão sumarizadas na Tabela I.

Tabela I: Parâmetros de síntese.

Amostra	TEOS / mL	DDMS / mL	DDMS / fração molar	Água / mL
S0	5,0	0	0	1,6
S01	4,5	0,3	0,1	1,5
S03	3,5	1,0	0,3	1,3
S05	2,5	1,6	0,5	1,2

Também foram preparadas amostras de referência (brancos), sem o corante 4-AHBT, com as mesmas quantidades de reagentes e mantendo as frações molares dos precursores.

O corante 4-AHBT foi previamente sintetizado, purificado e caracterizado no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (IQ-UFRGS) e sua estrutura está representada na Figura 9.

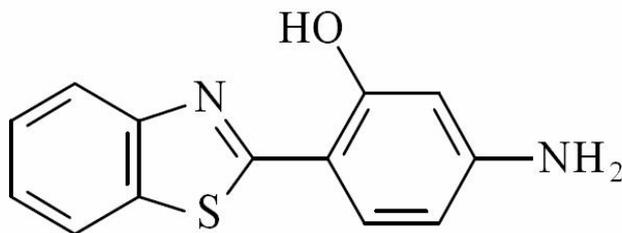


Figura 9: Estrutura do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (4-AHBT).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Análise elementar

A análise elementar de carbono das amostras dopadas com o corante foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, modelo 2400. As análises foram realizadas em duplicata, após tratamento das amostras a 200°C por 1 h.

4.2.2 Isotermas de adsorção de N₂

Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras em pó dopadas com o corante, previamente degasadas a 150°C por 2 h, foram obtidas na temperatura de ebulição do N₂ em um aparato volumétrico constituído de uma linha de vácuo que emprega uma bomba turbo molecular Edwards. As medidas de pressão foram feitas com um barômetro capilar de mercúrio. A área específica foi determinada pelo método de multipontos BET⁶⁴ e a distribuição de tamanho de poros pelo método de BJH.⁶⁵

4.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho

As amostras em pó, suportadas em KBr, foram analisadas utilizando espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras e o KBr foram previamente aquecidos a 120°C. Os espectros foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo Prestige 21, com resolução de 4 cm⁻¹ e 40 varreduras.

4.2.4. Análise da hidrofobicidade

No estudo da variação da hidrofobicidade das matrizes utilizou-se pireno como sonda molecular. Para a análise, foram adicionados 2,5 mL de solução etanólica contendo pireno na concentração de 10⁻⁶ mol.L⁻¹ a 0,4 g de cada amostra de referência. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos usando o comprimento de onda de excitação de 337 nm,⁶⁶ em um espectrofluorímetro Hitachi modelo F-4500 (fonte: uma lâmpada de 150W de Xenônio).

4.3 ESTUDO FOTOFÍSICO

4.3.1 Estudo fotofísico do corante em solução

Para o estudo fotofísico do corante 4-AHBT em solução foram feitas medidas de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência, usando-se etanol e diclorometano como solventes. Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 50 e as medidas de fluorescência em um espectrofluorímetro Hitachi modelo F-4500 (fonte: uma lâmpada de 150W de Xenônio). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, na concentração 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

4.3.2 Espectroscopia de absorção no UV-Vis com refletância difusa

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras em pó, dopadas com o corante, foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrofotômetro Varian Carry 100. As amostras foram previamente aquecidas à temperatura de 80 °C por 1 h.

4.3.4 Espectroscopia de fluorescência

As medidas de emissão de fluorescência das amostras dopadas com o corante 4-AHBT foram obtidas usando-se o máximo de absorção do corante em etanol (353 nm). Os espectros de excitação foram obtidos usando-se o comprimento de onda correspondente aos máximos de emissão de cada amostra. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, após aquecimento das amostras a 70 °C por 1 h, em um espectrofluorímetro Hitachi modelo F-4500 (fonte: uma lâmpada de 150W de Xenônio).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ortossilicato de tetraetila (TEOS) é um reagente precursor muito usado para obter matrizes de sílica e por não apresentar ligações Si-C, quando completamente hidrolisado resulta em uma matriz inorgânica de sílica.^{47,67} Para preparar materiais híbridos à base de sílica contendo um componente orgânico ligado covalentemente, torna-se necessário, durante a síntese, a adição de um precursor organossilano que apresenta grupos orgânicos não hidrolisáveis com ligações Si-C.^{7,8,45} O uso do DDMS como precursor orgânico permite obter materiais híbridos contendo grupos metila ligados aos átomos de silício e, provavelmente, com características mais hidrofóbicas. Os precursores ortossilicato de tetraetila (TEOS) e dimetildimetoxisilano (DDMS), usados neste trabalho, estão representados na Figura 10.

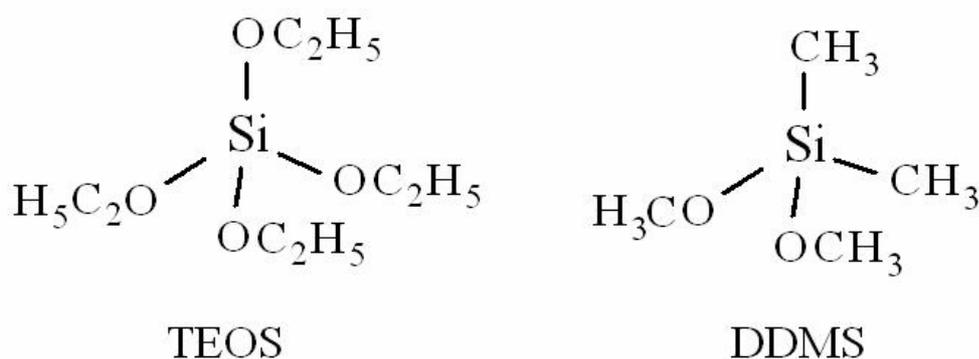


Figura 10: Representação das estruturas dos precursores moleculares TEOS e DDMS.

As fórmulas estruturais (Figura 10) evidenciam a existência de grupos polimerizáveis nos dois precursores moleculares. Dessa forma, considera-se que o precursor inorgânico (TEOS) e o precursor orgânico (DDMS), encontram-se ligados covalentemente nas matrizes formando híbridos de classe II, nas amostras S01, S03 e S05. Entretanto, o corante 4-AHBT (Figura 9), encontra-se adsorvido nas matrizes somente por forças intermoleculares.

O conteúdo orgânico nas amostras foi determinado usando análise elementar de carbono e os resultados são mostrados na Tabela II. Os resultados indicam um aumento do teor orgânico nas amostras com a adição de maior quantidade de DDMS nas sínteses.

Observa-se uma pequena porcentagem de carbono presente na amostra S0 preparada somente com o precursor inorgânico (TEOS). Essa quantidade de carbono pode ser atribuída a uma fração de grupos alcóxidos que não hidrolisaram completamente durante a síntese e também a existência de solvente adsorvido ou retido nos poros. De S01 para S05 há um aumento significativo da porcentagem de carbono, devido à presença de grupos orgânicos (metilas) não hidrolisáveis provenientes do precursor orgânico (DDMS) adicionado na síntese. Pode-se estimar a fração orgânica procedente do DDMS, subtraindo da quantidade total a fração residual observada na amostra S0 (Tabela II).

Tabela II: Análise elementar de carbono.

Amostra	Análise elementar ^a	Quantidade de metilas ^b
	/ C w/w %	/ mmol g ⁻¹
S0	0,68	-
S01	2,36	1,4
S03	7,40	5,6
S05	11,52	9,0

^a = desvio \pm 0,05;

^b = procedente do precursor DDMS.

Durante as sínteses, as amostras contendo maior fração orgânica apresentaram um maior tempo de gelificação e se mostraram mais opacas e quebradiças. Esse comportamento já foi observado na formação de híbridos e é dependente da quantidade e do tipo de precursor organossilano utilizado.^{8,45} Outros trabalhos confirmam que o aumento da razão organossilano/TEOS na síntese sol-gel, pode provocar uma redução na dureza e transparência das matrizes.³⁷ Na Figura 11 estão mostradas as fotografias das amostras na forma de monolitos, sob luz natural. Observa-se que, com exceção do monolito da amostra S05, todos os demais se apresentam homogêneos e translúcidos.

É importante salientar que matrizes híbridas sintetizadas pelo método sol-gel apresentam características diferentes daquelas observadas em sílicas organofuncionalizadas obtidas por reações de enxerto, onde os grupos orgânicos são ancorados na superfície. Nas matrizes híbridas obtidas pelo método sol-gel os grupos orgânicos estão dispersos em toda extensão do sólido, na superfície e no sólido estendido (*bulk*).⁴⁵ Mesmo assim, pode-se inferir que um aumento na fração orgânica produz um incremento de grupos orgânicos na superfície dos híbridos.

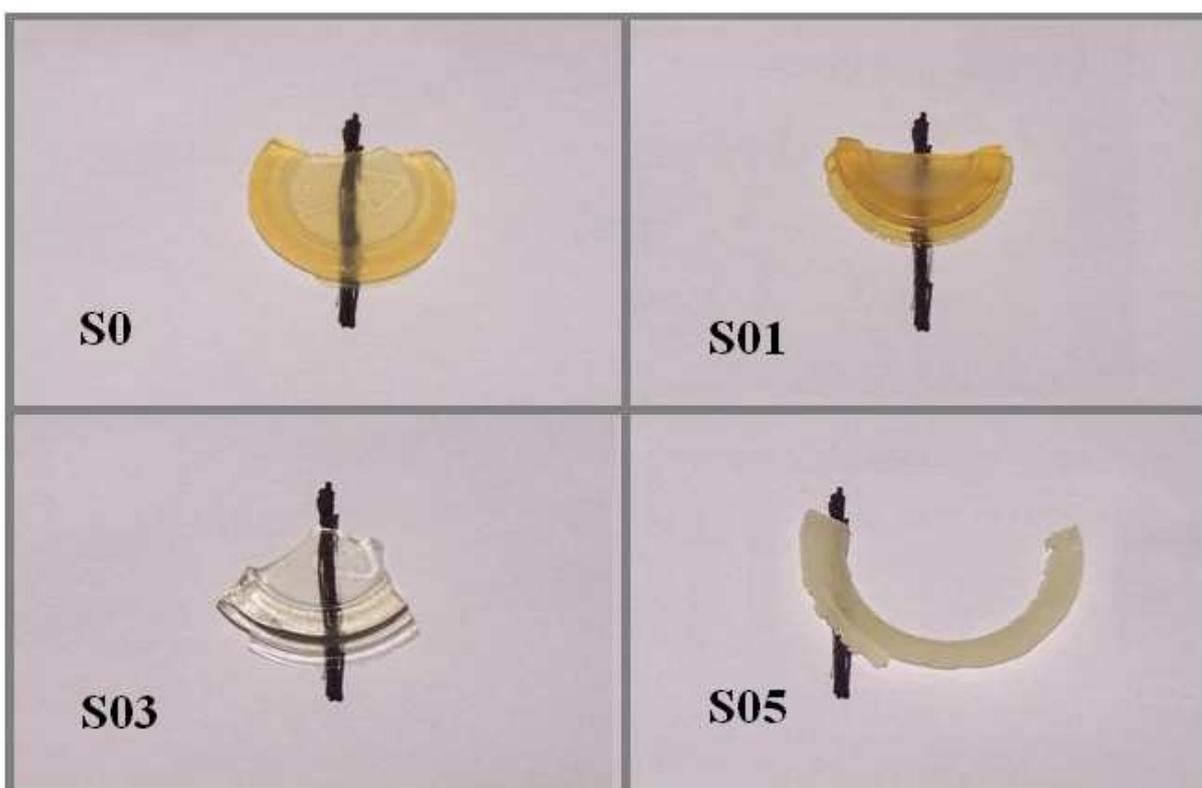


Figura 11: Fotografias das amostras na forma de monolitos, sob luz natural.

Os resultados de área específica e de volume de poros, mostrados na Tabela III, indicam que a presença de grupos metila ligados ao silício modificou as propriedades texturais das matrizes.

Tabela III: Propriedades texturais.

Amostra	Área específica / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volume de poros / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
S0	230 ± 25	0,43
S01	390 ± 30	0,23
S03	100 ± 15	0,03
S05	65 ± 10	0,02

Observa-se um aumento da área específica da amostra S01 em relação à amostra S0, acompanhado por um decréscimo no volume de poros. Este comportamento pode ser interpretado considerando que a amostra S0 tem características de um material mesoporoso, que apresenta maior volume de poros e menor área específica, e a amostra S01 têm características de um material microporoso, de menor volume de poros e maior área específica. Nas isotermas de adsorção de N_2 , mostradas na Figura 12, a amostra S0 apresenta uma curva que caracteriza uma isoterma do tipo IV, típica de um material mesoporoso, enquanto que para a amostra S01 observa-se uma curva do tipo I, típica de um material microporoso.^{40,42}

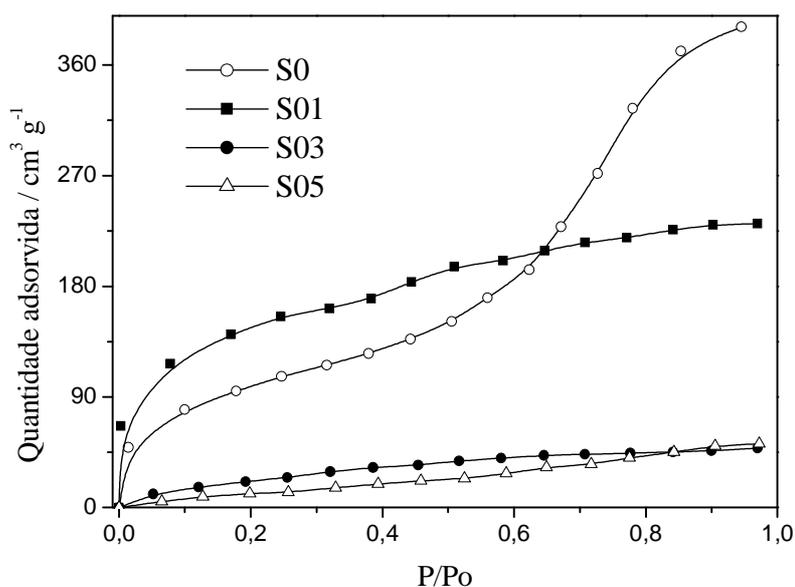


Figura 12: Isotermas de adsorção de N_2 .

A distribuição do tamanho de poros da amostra S0 é mostrada na Figura 13. Pode-se observar que a amostra apresenta uma distribuição unimodal de mesoporos, com um valor próximo a 6 nm de diâmetro.

Nota-se também que para as amostras S01, S03 e S05, o aumento da fração orgânica produz um decréscimo dos valores de área específica e volume de poros e que as isotermas de N₂ para as amostras S03 e S05 são características de materiais menos porosos. A redução da porosidade observada com a elevação da fração orgânica já foi relatada para híbridos obtidos mesmo método de síntese, e pode ser interpretado considerando a maior cobertura orgânica na superfície dessas amostras.⁶⁷⁻⁷⁰

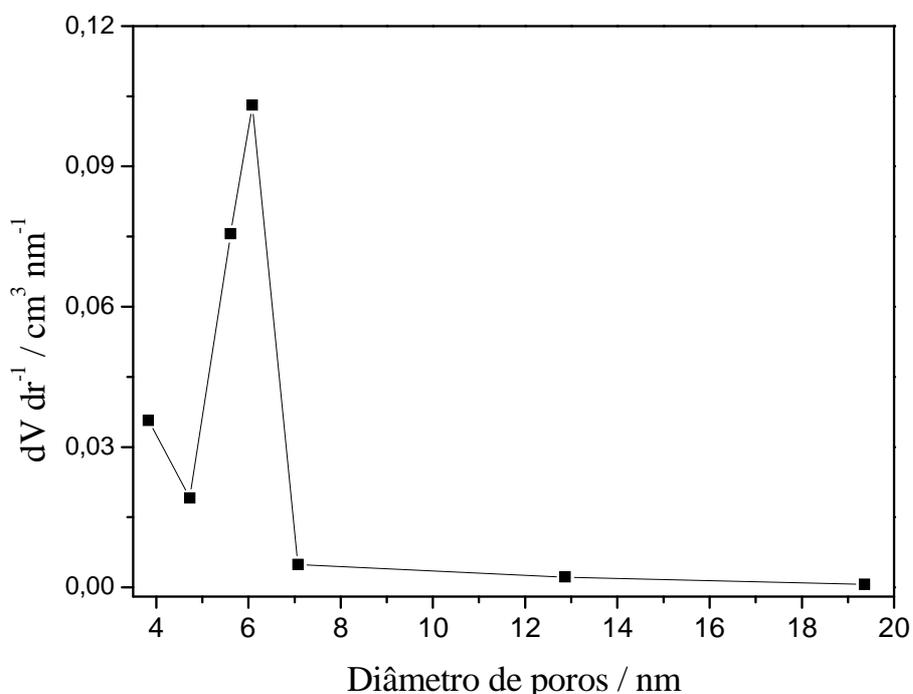


Figura 13: Distribuição de tamanho de poros da amostra S0.

Para a caracterização estrutural das matrizes foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho (Figura 14). Os espectros mostram uma banda alargada, com máximo próximo a 1090 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação Si-O, e uma banda em 805 cm⁻¹ atribuída as deformações das ligações Si-O-Si, típicas da matriz sílica.⁷¹⁻⁷³ Nas amostras

S01, S03 e S05, o espectro evidencia outras bandas, descritas a seguir, características na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Observa-se uma banda de estiramento dos grupos metila, em torno de 2970 cm^{-1} ,⁷⁴ que aumenta de intensidade com o aumento da fração orgânica, de S01 para S05. É importante salientar também que a banda em 1267 cm^{-1} , observada nas amostras em que se adicionou DDMS, indica a presença da ligação Si-CH₃. Trabalhos encontrados na literatura afirmam que esta banda aparece somente na presença de grupos metilas ligados ao silício, e é atribuída às deformações das metilas.⁷⁴⁻⁷⁶ Adicionalmente, observam-se bandas em 855 e 803 cm^{-1} , atribuídas às deformações (*rocking*) dos grupos metilas em Si(CH₃)₂ e estiramentos da ligação Si-C.⁷⁴⁻⁷⁶ A presença dessas duas bandas, em 855 e 803 cm^{-1} , é uma evidência da presença de dois grupos metila ligados ao mesmo átomo de silício, provenientes do precursor DDMS adicionado na síntese. A intensidade das bandas atribuídas aos grupos metila ligados ao silício aumenta nas amostras de S01 para S05, em concordância com o aumento da quantidade do precursor orgânico adicionado nas sínteses.

Outro aspecto observado no espectro e que merece ser mencionado é o ombro próximo a 950 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação Si-O dos grupos silanóis, que decresce de intensidade com o aumento da fração orgânica nas amostras. A presença de grupos silanóis também é observada através das bandas de estiramento O-H, com máximo em torno de 3450 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas não apenas aos grupos silanóis, mas também à água adsorvida. Todos os resultados observados no infravermelho indicam que um aumento na fração molar de DDMS produz híbridos com maior cobertura de metilas e menor quantidade de grupos silanóis na superfície, o que deve modificar a hidrofobicidade das matrizes.

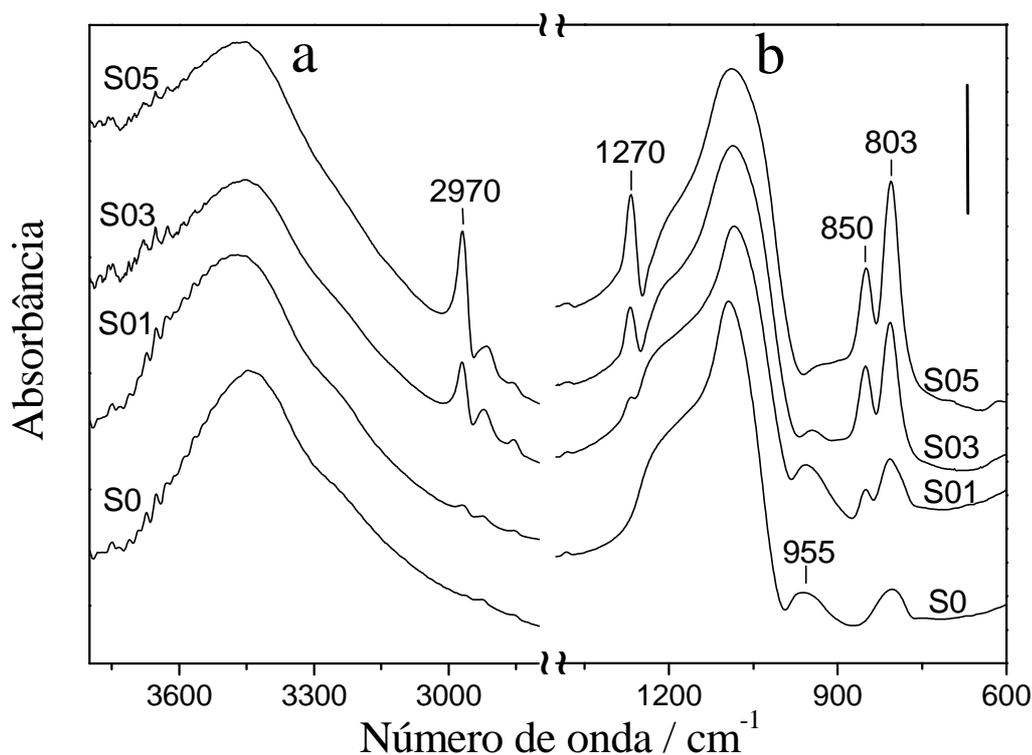


Figura 14: Espectros de absorção no infravermelho.
O valor da barra é 0,1 e 0,4 para a e b, respectivamente.

É importante salientar que a espectroscopia na região do infravermelho não possibilitou atribuir qualquer banda à estrutura do corante 4-AHBT, pois sua concentração é muito baixa (*ca.* $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Para investigar a relação do efeito do aumento dos grupos metila na superfície com a polaridade da matriz, as amostras de referência foram impregnadas com pireno. A molécula do pireno é constituída de anéis aromáticos conjugados (Figura 15), o que proporciona rigidez estrutural, um dos fatores para ocorrer emissão de fluorescência. Mudanças na intensidade de emissão fornecem uma indicação do microambiente ao redor da sonda molecular. Assim, o pireno se apresenta como uma sonda muito sensível à polaridade local, justificando seu uso na determinação da hidrofobicidade de diferentes matrizes.^{33,34,66}

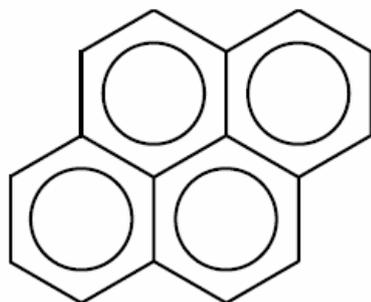


Figura 15: Fórmula estrutural do pireno.

Os espectros de emissão de fluorescência das amostras com pireno resultam em bandas vibrônicas, sendo que as bandas 1 e 3 apresentam comprimentos de onda de aproximadamente 372 nm e 382 nm, respectivamente (Figura 16). O pico 1 mostra um aumento significativo de intensidade com o aumento da polaridade da matriz quando comparado com o pico 3. A influência do ambiente na emissão de fluorescência pode ser explicada considerando que no estado eletrônico excitado, as interações do pireno com uma matriz mais polar provocam uma redução na simetria local, proporcionando um aumento de intensidade das transições vibrônicas proibidas por simetria.^{33,34,66,77} Assim, um aumento na razão I_3/I_1 (Tabela IV) indica um aumento na hidrofobicidade. Portanto, a partir da análise destes dados, apresentados na Tabela IV, pode-se inferir que o aumento na fração de grupos metila na superfície dos híbridos produz uma matriz mais hidrofóbica.

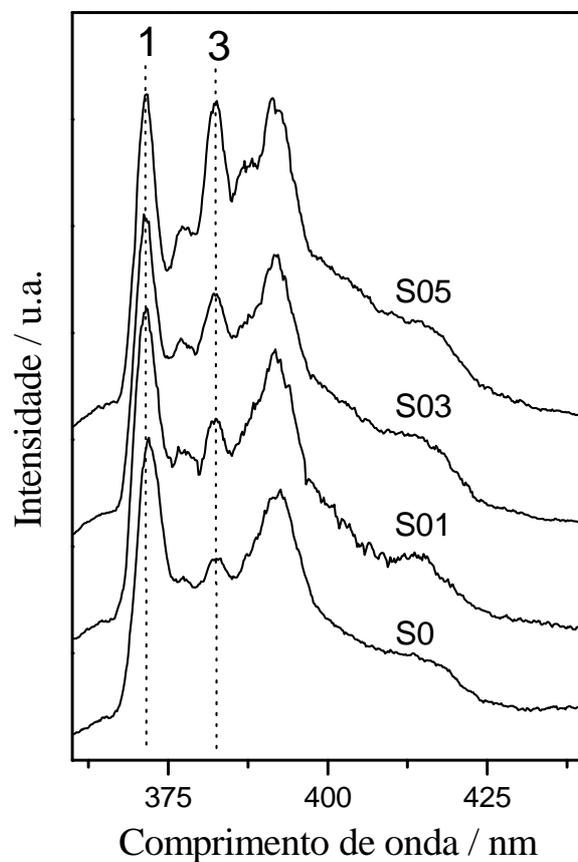


Figura 16: Espectros de emissão de fluorescência do pireno impregnado nas amostras.

Tabela IV: Razão I_3 / I_1 obtida do espectro de emissão de fluorescência das amostras com pireno.

Amostra	Razão I_3 / I_1
S0	0,63
S01	0,68
S03	0,77
S05	0,98

Os espectros de UV-Vis de refletância difusa são mostrados na Figura 17. Para todas as amostras observa-se uma banda com absorção máxima ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) em torno de 355 nm, atribuída às transições π - π^* do corante 4-AHBT,^{14,27} não sendo observadas diferenças significativas nos máximos de absorção, com a mudança de polaridade das matrizes.

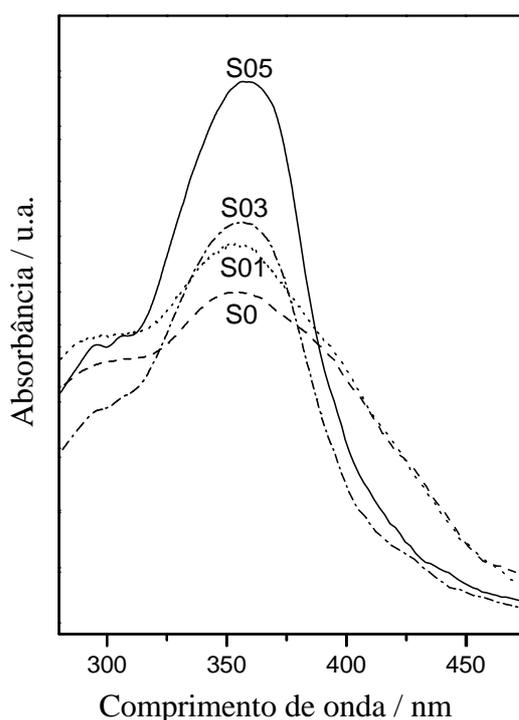


Figura 17: Espectros de absorção no UV-Vis com refletância difusa.

A Figura 18 mostra os espectros normalizados de absorção no UV-Vis do corante 4-AHBT em etanol e em diclorometano. Os espectros de absorção do corante em solução são semelhantes aos observados nas matrizes sólidas, com uma banda de absorção máxima em torno de 353 nm para os dois solventes. Mesmo com a mudança de polaridade dos solventes, não foi observado nenhum efeito solvatocrômico significativo.

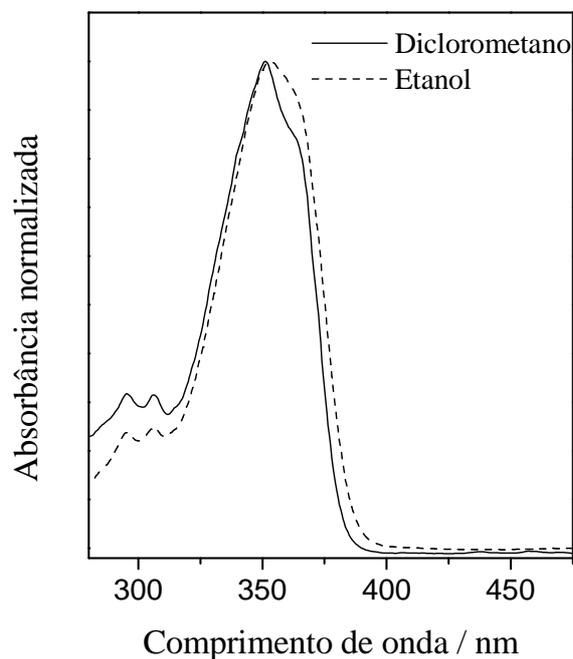


Figura 18: Espectros normalizados de absorção no UV-Vis em solução.

Os espectros de emissão de fluorescência do corante 4-AHBT nas matrizes sólidas são apresentados na Figura 19. A amostra S0 apresenta uma banda principal com máximo localizado em torno de 430 nm, com deslocamento de Stokes de 75 nm, e uma banda de menor intensidade em maior comprimento de onda. Em contraste, a amostra S05 apresenta uma banda principal com um máximo em torno de 490 nm, apresentando deslocamento de Stokes de 130 nm, e uma banda de menor intensidade em menor comprimento de onda. Esses resultados indicam que a mudança na hidrofobicidade da matriz influenciou de forma significativa à emissão de fluorescência do corante.

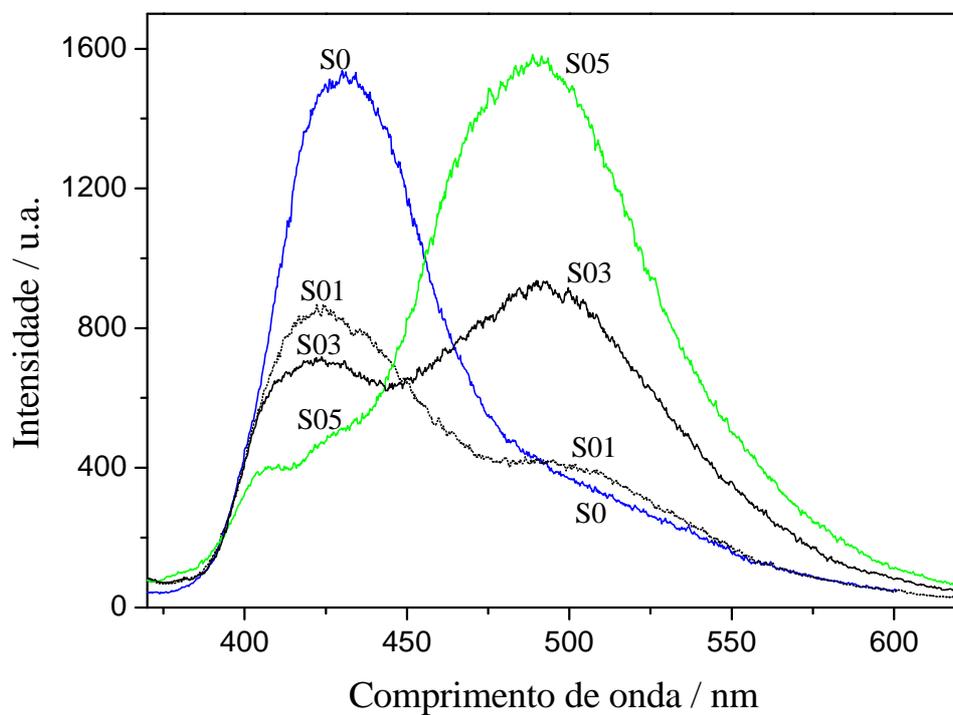


Figura 19: Espectros de emissão de fluorescência das amostras.

A Figura 20 mostra, sob radiação UV, as emissões nas regiões do azul e verde para as amostras S0 e S05, respectivamente.

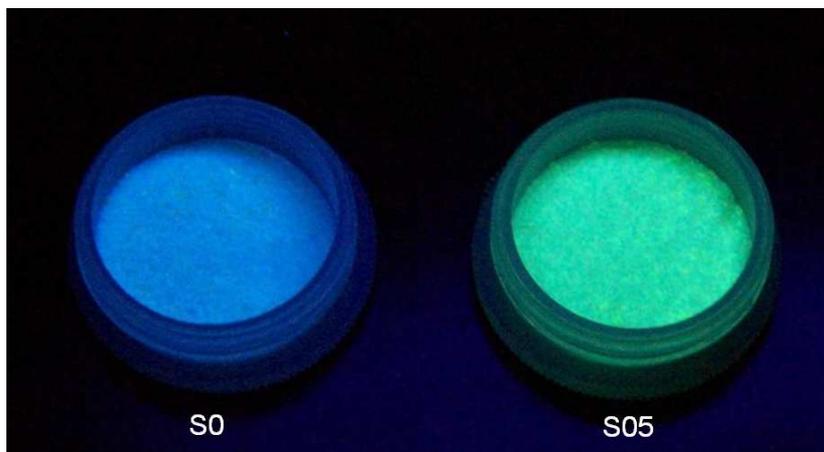


Figura 20: Imagem das amostras S0 e S05 obtida sob radiação UV.

As amostras S01 e S03 também apresentam duas bandas de emissão, mas com intensidades relativamente próximas. A análise dos espectros de emissão mostra que a banda com maior deslocamento de Stokes aumenta de intensidade com o aumento da fração orgânica (grupos metila) das amostras.

O comportamento fotofísico observado sugere a existência de um equilíbrio conformacional no estado fundamental para o corante 4-AHBT na matriz.²¹ Para confirmar a possibilidade da existência de diferentes espécies no estado fundamental, foram obtidos os espectros de excitação de fluorescência para todas as amostras (Figuras 21-24) a partir da excitação nos dois máximos de emissão (λ_{normal} e λ_{ESIPT}). Observa-se que, alterando o comprimento de onda de excitação, obtêm-se espectros diferentes para cada amostra. Essas diferenças indicam que a emissão em menor comprimento de onda e a emissão ESIPT se originam de duas espécies diferentes, presentes no estado fundamental.^{78,79} Uma espécie é responsável pela emissão ESIPT (E_I) e a outra pela emissão das formas enol, que apresentam relaxação normal. A emissão das formas enol pode estar ocorrendo a partir do confômero enol-*cis* aberto (E_{II}), mas também pode ter origem em outros confômeros (E_{III} e E_{IV}).^{21,22,24,78,79} Para a definição do(s) confômero(s) responsável(s) pela emissão normal seriam necessários dados adicionais, como por exemplo, medidas de fluorescência envolvendo resolução temporal.⁸⁰⁻⁸²

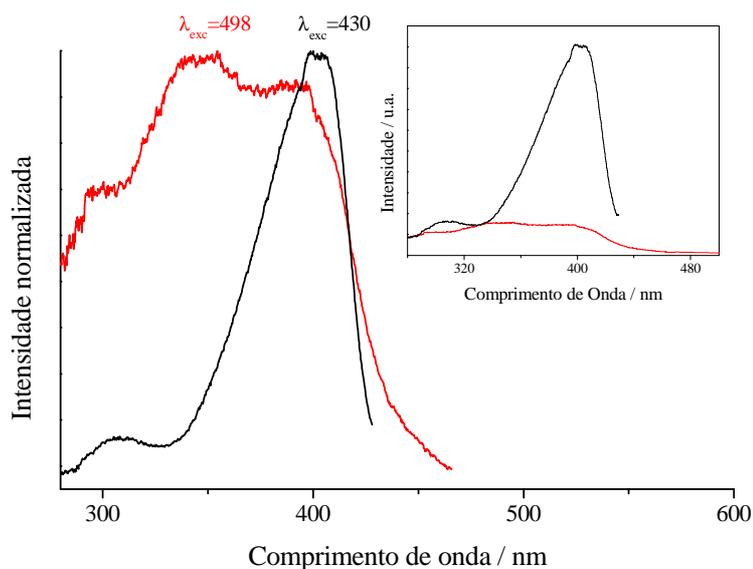


Figura 21: Espectros de excitação da amostra S0.

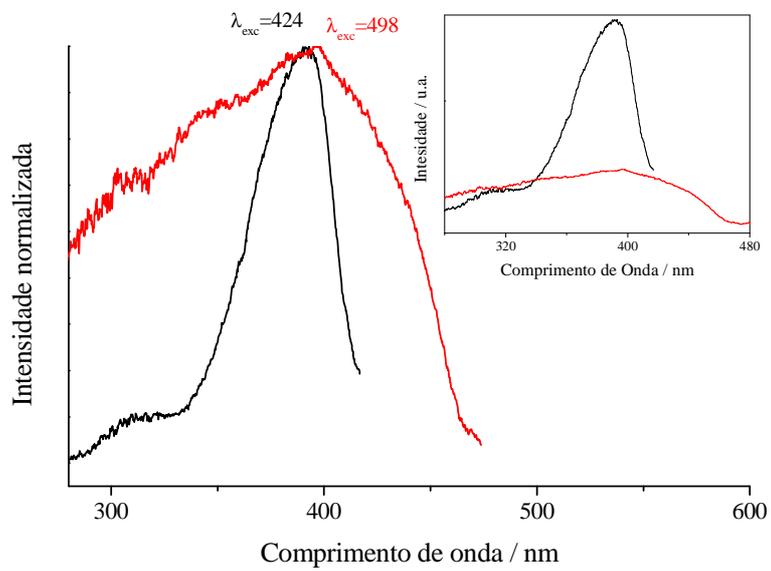


Figura 22: Espectros de excitação da amostra S01.

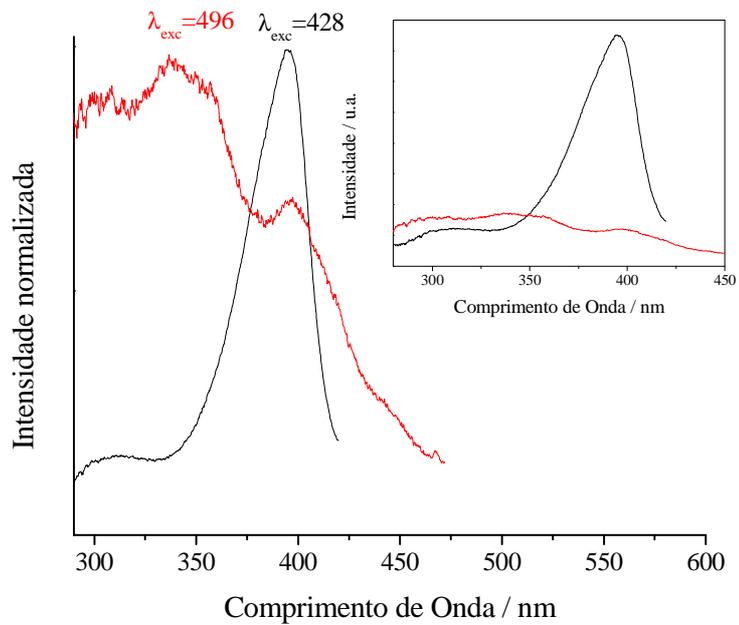


Figura 23: Espectros de excitação da amostra S03.

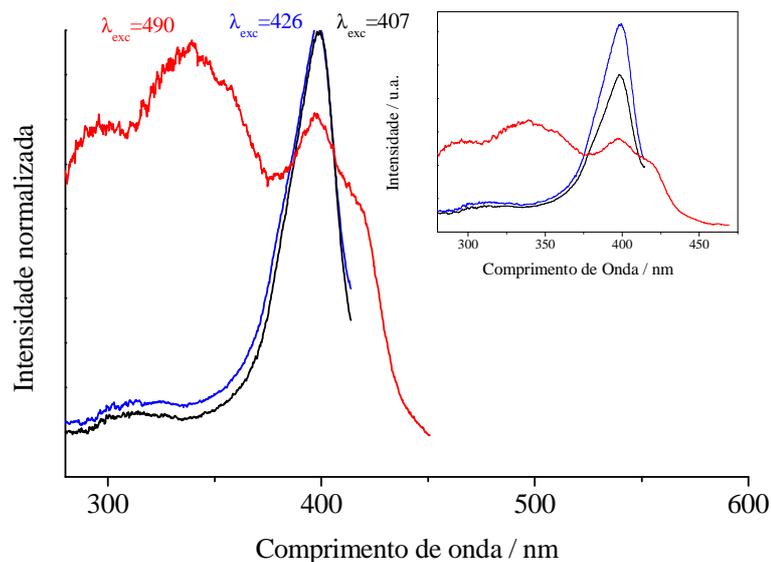


Figura 24: Espectros de excitação da amostra S05.

Para melhor entendimento da influência da matriz no comportamento do corante 4-AHBT, foram obtidos os espectros de emissão do corante em solução. Os espectros normalizados de emissão de fluorescência do corante em etanol e diclorometano estão apresentados na Figura 25. Observa-se uma dupla emissão de fluorescência, similar ao apresentado nas amostras sólidas, indicando a existência do equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental. Em um solvente polar e prótico como etanol, a banda de emissão normal é predominante em relação à banda ESIPT, semelhante ao espectro de emissão da amostra S0. Em solventes apróticos e pouco polares, como diclorometano, a banda com maior deslocamento de Stokes tem maior intensidade do que a banda de emissão normal, semelhante ao espectro de emissão da amostra S05. Percebe-se que a mudança de polaridade dos solventes provoca efeito semelhante ao observado pela mudança de hidrofobicidade nas matrizes sólidas. A maior polaridade do meio e a possibilidade de fazer ligações intermoleculares com o solvente na amostra S0 e em etanol, proporcionam uma redução na intensidade da banda ESIPT. No entanto, apesar da dupla emissão ser observada nas soluções e nas matrizes sólidas, a banda atribuída à emissão normal na amostra S0 apresenta um deslocamento batocrômico em relação à banda de emissão do corante em etanol.

Essa diferença já foi observada para outros compostos benzazólicos imobilizados em sílica e pode ser atribuída a maior rigidez estrutural da matriz sólida ou ainda pela presença de outros confôrmeros em equilíbrio no estado fundamental.²⁰

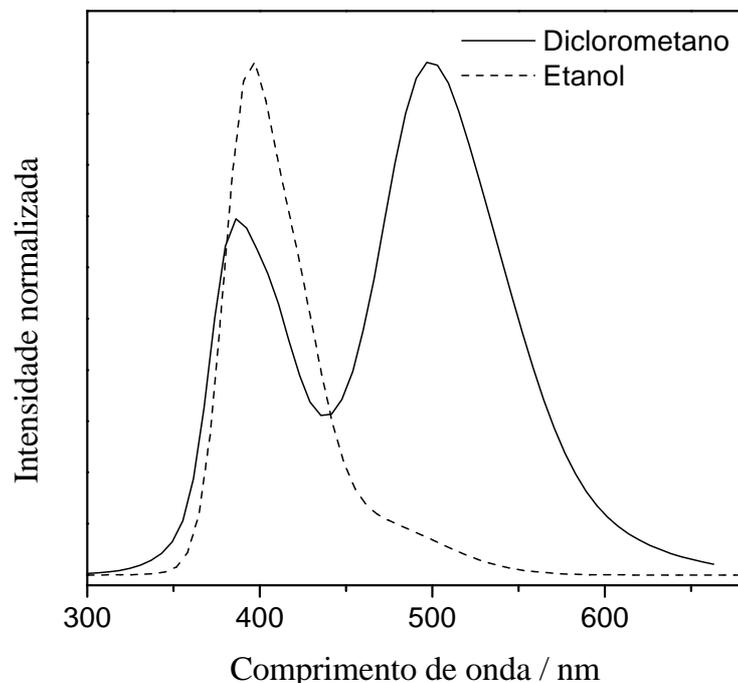


Figura 25: Espectros normalizados de emissão de fluorescência do corante em solução.

A partir do estudo do comportamento fotofísico do corante em solução e nas matrizes sólidas, pode-se propor um mecanismo para explicar a dupla emissão de fluorescência, principalmente para as amostras S0 e S05, que apresentaram maior diferença de hidrofobicidade.

Para a amostra S0 os grupos silanóis da matriz estabilizam a espécie enol-*cis* aberto (E_{II}) com ligação de hidrogênio intermolecular com o corante (Figura 26), resultando em uma emissão de fluorescência via relaxação normal, com menor deslocamento de Stokes.^{10,22,60} Por outro lado, a matriz da amostra S05 apresenta uma superfície recoberta por grupos metila que impede ou diminui a possibilidade de ocorrer ligação de hidrogênio intermolecular com o corante 4-AHBT (Figura 26).

Assim, o conformêro enol-*cis* (E_I) é mais estabilizado e no estado excitado apresenta ESIPT para formar o tautômero Ceto (C_I), que emite com grande deslocamento de Stokes.^{22,60} Entretanto, os conformêros enol-*trans* e enol-*trans* aberto também podem estar em equilíbrio com o conformêro enol-*cis* aberto no estado fundamental.^{22,24-28}

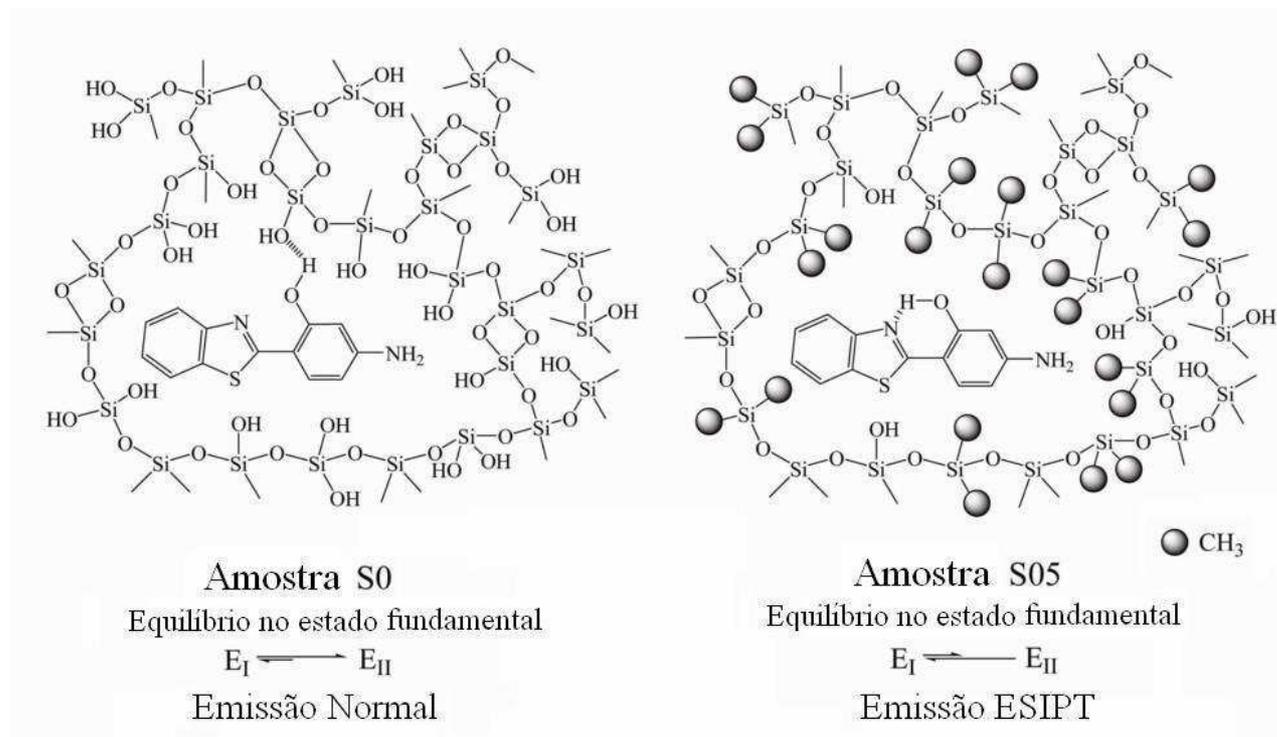


Figura 26: Representação do equilíbrio conformacional no estado fundamental para o corante 4-AHBT disperso nas amostras S0 e S05.

6. CONCLUSÕES

Foi possível obter uma emissão de fluorescência modulada nas regiões do azul ou verde do espectro visível para o corante 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (4-AHBT), disperso em matrizes à base de sílica obtidas pelo método sol-gel de síntese. Esse foi o primeiro relato de modulação de fluorescência para benzotiazóis dispersos em híbridos à base de sílica, abrindo a perspectiva de sua utilização como sonda fluorescente de hidrofobicidade.

A modulação da emissão de fluorescência foi alcançada usando-se matrizes com diferentes hidrofobicidades, que foram obtidas variando-se a cobertura orgânica com grupos metila. O aumento da cobertura orgânica com grupos metila resultou na diminuição de grupos silanóis na superfície das matrizes, diminuindo sua capacidade de efetuar ligações de hidrogênio com o corante 4-AHBT, favorecendo a emissão por ESIPT.

7. REFERÊNCIAS

1. Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5956-5959.
2. Avnir, D.; Kaufman, V. R.; Reisfeld, R. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *74*, 395-406.
3. Levy, D. ; Einhorn, S. ; Avnir, D. *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *113*, 137-145.
4. Avnir, D. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 328-334.
5. Laranjo, M. T.; Stefani, V.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Ramminger, G. O.; Gallas, M. R. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 24-30.
6. Wang, H. M.; Bardo, A. M.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7231-7237.
7. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J. P. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1969-1994.
8. Collinson, M. M. *Mikrochim. Acta* **1998**, *129*, 149-165.
9. Täuber, U.; Carvalho, C. E. M.; dos Santos, R. F.; Carvalhaes, C. G.; Fellows, C. E. *Appl. Phys. B* **2007**, *87*, 475-481.
10. Jäger, A.; Stefani, V.; Guterres, S. S.; Pohlmann, A. R. *Int. J. Pharm.* **2007**, *338*, 297-305.
11. Mintova, S.; de Waele, V.; Schmidhammer, U.; Riedle, E.; Bein, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1611-1614.
12. Mordzinski, A.; Kuhnle W. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1455-1458.
13. Grabowska, A.; Mordzinski, A.; Tamai, N.; Yoshihara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 389-392.
14. Rodembusch, F. S.; Campo, L. F.; Stefani, V.; Rigacci, A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1537-1541.
15. Campo, L. F.; Sánchez, F.; Stefani, V. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *178*, 26-32.
16. Costela, A.; García-Moreno, I.; Mallavia, R.; Amat-Guerri, F.; Barroso, J.; Sastre, R. *Optics Commun.* **1998**, *152*, 89-95.
17. Pla-Dalmau, A. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5468-5473.
18. Chang, S. M.; Tzeng, Y. J.; Wu, S. Y.; Li, K. Y.; Hsueh, K. L. *Thin Solid Films* **2005**, *477*, 38-41.
19. Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; Balzaretto, N. M.; da Jornada, J. A. H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3377-3381.
20. Kober, U. A.; Campo, L. F.; Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Ramminger, G. O.; Gallas, M. R.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *186*, 24-28.

21. Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; Balzaretti, N. M.; da Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *333*, 221-225.
22. Rodembusch, F. S.; Campo, L. F.; Leusin, F. P.; Stefani, V. *J. Lumin.* **2007**, *126*, 728-734.
23. Balamurali, M. M.; Dogra, S. K. *Chem. Phys.* **2004**, *305*, 95-103
24. Santra, S.; Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 55-61.
25. Klymchenko, A. S.; Pivovarenko, V. G.; Demchenko, A. P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4211-4216.
26. Das, K.; Sarkar, N.; Gosh, A. K.; Majumdar, D.; Nath, D. N.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9126-9132.
27. Dogra, S. K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *172*, 185-195.
28. Chang, S. M.; Hsueh, K. L.; Huang, B. K.; Wu, J. H.; Liao, C. C.; Lin, K. C. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 3278-3282.
29. Harreld, J. H.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1511-1517.
30. Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010-2027.
31. Lin, J.; Brown, C. W. *Trends Anal. Chem.* **1997**, *16*, 200-211.
32. Costa, T. M. H.; Hoffmann, H. S.; Benvenutti, E. V.; Stefani, V.; Gallas, M. R. *Optical Mater.* **2005**, *27*, 1819-1824.
33. Keeling-Tucker, T.; Brennan, J. D. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3331-3350.
34. Baker, G. A.; Pandey, S.; Maziarz, E. P.; Bright, F.V. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, *15*, 37-48.
35. Rottman, C.; Grader, G. S.; de Hazan, Y.; Avnir, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 5505-5508.
36. Lobnik, A.; Wolfbeis, O. S. *Analyst* **1998**, *123*, 2247-2250.
37. Brennan, J. D.; Hartman, J. S.; Ilnicki, E. I.; Rakic, M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1853-1864.
38. Dunn, B.; Zink, J. I. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 747-755.
39. José, N. M.; Prado, L. A. S. A. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 281-288.
40. da Fonseca, M. G.; Silva, C. R.; Airoidi, C. *Langmuir* **1999**, *15*, 5048-5055.
41. Mackenzie, J. D.; Bescher, E. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *27*, 7-14.
42. Charpentier, P. A.; Li, X.; Sui, R. *Langmuir* **2009**, *25*, 3748-3754.
43. Qiao, X.; Yan, B. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3232-3241.
44. Harreld, J. H.; Dunn, B.; Nazar, L. F. *Intern. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 135-146.
45. Benvenutti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. *Quim. Nova*, **2009**, no prelo.
46. Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 835-841.

47. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press: San Diego, 1990.
48. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl.Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
49. Sing, K. S. W. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76&77*, 3-11.
50. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *In Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic, London, **1982**, C. 3 and 4.
51. Ariga, K.; Vinu, A.; Hill, J. P.; Mori, T. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2562-2591.
52. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J. Porous Mater.* **2002**, *9*, 307-311.
53. Boury, B.; Corriu, R. J. P. *Chem. Commun.* **2002**, 795-802.
54. Striova, J.; Higgins, D. A.; Collinson, M. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 6137-6141.
55. Mackenzie, J. D.; Bescher, E. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 371-377.
56. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
57. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3a. edition, Springer, Baltimore, **2006**.
58. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª. Edição, Bookman, Porto Alegre, **2002**.
59. Rodembusch, F. S. *Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais*. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, **2005**.
60. Wang, R.; Liu, D.; Xu, K.; Li, J. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *205*, 61-69
61. Mordzinski, A.; Grabowska, A.; Kühnle, W.; Krówczyński, A. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 291-296.
62. Mordzinski, A. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 254-258.
63. Chang, S. M.; Hsueh, K. L.; Huang, B. K.; Wu, J. H.; Liao, C. C.; Lin, K. C. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 3278-3282.
64. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
65. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.
66. Matsui, K.; Tominaga, M.; Arai, Y.; Satoh, H.; Kyoto, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *169*, 295-300.
67. Aguiar, H.; Serra, J.; González, P.; León, B.; *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 475-480.

68. da Trindade, C. M.; Stoll, G. C.; Pereira, A. S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 737-743.
69. Pavan, F. A.; Franken, L.; Moreira, C. A.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *241*, 413-416.
70. Azolin, D. R.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *337*, 201-206.
71. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, *220*, 195-201.
72. Almeida, R. M.; Pântano, C. G.; *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 4225-4232.
73. Wood, D. L.; Rabinovich, E. M. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 263-267.
74. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, 2nd Edition, Academic Press. New York, 1975, pg 220-234.
75. Wright, N.; Hunter, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 803-809.
76. Bellamy, L. J. *The infrared spectra of complex molecules*, 2nd Edition, Chapman and Hall, New York, 1975, pg. 374-384.
77. Christoff, M.; Silveira, N. P.; Samios, D. *Langmuir* **2001**, *17*, 2885-2888.
78. Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *J. Lumin.* **2001**, *92*, 91-102.
79. Nayak, M.K.; Dogra, S.K. *J. Photochem. Photobiol. A*: **2005**, *169*, 79-88.
80. Mintova, S.; de Waele, V.; Hölzl, M.; Schmidhammer, U.; Mihailova, B.; Riedle, E.; Bein, T. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 10640-10648.
81. Campo, L. F. *Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, **2003**.
82. Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *228*, 335-343.