CRISTINA ALEXANDRA CUARTAS DOMÍNGUEZ

**Estudo das Propriedades Foto-Switch de Tríades
Formadas por Complexos de Si(IV)-Ftalocianinas e
Azobenzenos Substituídos**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências Químicas.*

Orientador: Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini

São Paulo
2013

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Estudo das propriedades foto-switch de tríades formadas por complexos de Si(IV)-ftalocianinas e azobenzenos substituídos”

CRISTINA ALEXANDRA CUARTAS DOMINGUEZ

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências – Programa:
Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini
Orientador e Presidente

Prof. Dr. Koiti Araki
IQ - USP

Prof. Dr. Erick Leite Bastos
IQ - USP

Prof. Dr. Roberto Santana da Silva
FCFRP – USP

Profa. Dra. Rose Maria Carlos
UFSCar

SÃO PAULO
11 de outubro de 2013

A Mi Padre.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Gian, por ter-me aceitado como a sua aluna e ter sido uma guia neste caminho chamado pós-graduação. Além disso, pela paciência infinita que teve comigo nestes anos, pela sua constante e inumerável ajuda, e sobre tudo pela sua amizade e colaboração valiosa na elaboração desta tese, obrigado Profe.

Ao Professor Alberto Bolaños, por encorajar-me e direcionar-me nesta aventura no mundo do conhecimento.

Ao Professor Fernando Fernández Lázaro pela síntese dos compostos que foram objeto de estudo na minha tese.

A minha família: ao meu pai Alfonso, por dar-me força e dar-me sempre o exemplo de que se tem que lutar pelo que a gente gosta. A minha mãe, Amparo, quem tem estado iluminando meu caminho em cada momento da minha vida. As minhas irmãs Marcela e Lina, pelo constante ânimo e por entender as minhas convicções; aos meus irmãos Santiago e Felipe, por suportar a saudade nestes anos; a Gloria pela sua fortaleza e dedicação; e ao Richard pelo apoio incondicional e pela sua paciência.

Aos Amigos Manuel, Ausberta, sobre tudo ao Marcelo, por ter-me prestado a sua ajuda e ter estado ao meu lado quando foi preciso, muitíssimo obrigado. Não teria sido o mesmo sem vocês.

A Ligia Cal, pelos ensinamentos e o grande esforço em entender esta menina que não falava nadinha de português.

Aos meus colegas de laboratório, as crianças, Ana, Murilo, Artur, Bruno, Mariana e Adrian pela companhia, os sorrisos e por ensinar-me a ter paciência. Adrian, obrigado por estar pronto para ajudar.

A Cida pelo apoio na manutenção do laboratório e o trato gentil.

Ao senhor Paulo, pelo constante sorriso e as palavras de apoio que deu para mim todos os dias.

Aos Professores Walter Colli e Fernando Rei Ornellas, pelo esforço na resolução dos assuntos burocráticos referentes à minha condição de estudante estrangeira.

Ao Professor Josef Wilhelm Baader, e a Cibeles Carlos, pelo interesse e a ajuda prestada.

Ao Milton e aos meninos da SPG.

Ao Doutor Paulo Firmino Moreira pela boa vontade em ensinar-me e ser prestativo.

Ao Professor Gesse Eduardo Calvo Nogueira pelo auxílio e a tentativa de concertar o equipamento, e pelo tempo que empregou nesta atividade.

Ao Professor Hermi e a seus alunos, Kai, Heliomar e Lucas, por serem amigáveis e confiarem em mim para usar o equipamento.

Ao Carlinhos por ser muito prestativo e atencioso.

Aos funcionários do instituto de química, Carlinhos, Jailton, Toninho, Sandro e Cristina, pela pronta ajuda e a gentileza que os caracteriza.

A Ambart pela companhia nesta reta final.

Para aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram tanto na minha formação e desenvolvimento pessoal na minha estadia no Brasil, muito obrigado a todos.

E muito obrigado a CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Cuartas Domínguez, C. A. **Estudo das Propriedades Foto-switch de Tríades Formadas por Complexos de Si(IV)-Ftalocianinas e Azobenzenos Substituídos**. 2013. 212p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta tese foram investigadas as propriedades foto-switch de novas tríades constituídas por uma unidade central de Si(IV)-Ftalocianina e dois ligantes axiais azobenzênicos. A posição 4' dos ligantes azobenzênicos apresenta substituintes (X) com diferentes propriedades eletrônicas e estéricas, a saber: -H; -CH₃; -C(CH₃)₃; -OCH₃; e -I. A tríade com substituinte -NO₂ foi novamente investigada e incluída como tríade de maior caráter push-pull da série. Para efeito de comparação, também foram investigados hidróxi-azobenzenos (HO-Azo-X) com os mesmos substituintes (X) na posição 4' que os presentes nas tríades.

Os HO-Azo-X apresentam propriedades espectroscópicas, fotoquímicas (fotoisomerização E→Z e Z→E) como também retorno térmico Z→E com características intermediárias entre a classe dos azobenzenos e dos amino-azobenzenos. Estas propriedades podem ser atribuídas à presença comum do substituinte hidróxi que apresenta um caráter doador, porém menos acentuado que a do grupo amino.

Os espectros de absorção eletrônica das tríades apresentam uma banda B no UV e um conjunto de bandas Q na região visível do espectro eletromagnético. Observou-se a existência de um processo de agregação dos complexos dependente do substituinte 4'.

As tríades apresentam emissão de fluorescência quando excitadas tanto na banda B como na banda Q, com pequenos deslocamentos Stokes. Os rendimentos quânticos de fluorescência obedecem à regra de Kasha. Isto foi confirmado para os rendimentos quânticos corrigidos da banda B, os quais excluem a fração de luz absorvida pelos ligantes axiais nesta região de excitação.

A excitação das tríades em THF resulta em photobleaching, que ocorre tanto na presença como na ausência de oxigênio, sendo mais efetivo neste último caso; temos que: a) na ausência de oxigênio provavelmente existe a formação de radicais acíclicos de THF

que destroem a ftalocianina; b) na presença de oxigênio peróxidos estão envolvidos na degradação, tendo sido detectados e quantificados nas soluções das tríades após irradiação. Nos dois casos o estado excitado tripleto é responsável pelo início do processo.

Em benzeno puderam ser investigados a fotoisomerização $E \rightarrow Z$, a isomerização fotossensibilizada $Z \rightarrow E$, assim como a isomerização térmica (retorno térmico) $Z \rightarrow E$. Os resultados mostram que a coordenação não altera as propriedades do estado excitado dos ligantes azobenzênicos evidenciado pela similaridade dos rendimentos quânticos e constantes de velocidade $E \rightarrow Z$ comparativamente aos HO-Azo-X. Entretanto, o retorno térmico $Z \rightarrow E$, é muito mais lento comparativamente aos HO-Azo-X. A ligação Si-O nos complexos comparativamente a H-O nos HO-Azo-X e os momento de dipolo resultante devem ser os responsáveis por esse fenômeno. As isomerizações fotossensibilizadas $Z \rightarrow E$ são muito mais rápidas que as respectivas térmicas existindo diferenças de até 30 vezes nos valores das respectivas constantes.

Todas as tríades apresentam o comportamento foto-switch de emissão que é controlado pelo estado E ou Z do ligante axial. Ao longo da série as variações de intensidade de emissão se situam entre 19 – 27% da intensidade inicial.

O fato do processo $Z \rightarrow E$ nas tríades ocorrer através do processo térmico ou fotossensibilizado que é consideravelmente mais rápido faz destas tríades sistemas switches quase-biestáveis. Este controle cinético também potencializa a utilização destas tríades em sistemas de informação molecular binário.

Palavras-Chave: Azobenzenos, Ftalocianinas, Fotoquímica, Sistemas Foto-Switch, Luminescência.

ABSTRACT

Cuartas Domínguez, C. A. **Study of the Photoswitch Properties of Triads Constituted by Complexes of Si(IV)-Phthalocyanines and Substituted Azobenzenes.** 2013. 212p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work have been studied the photoswitch properties of new triads with one central Si(IV)-phthalocyanine and two axially coordinated azobenzenes. The 4' position of the azobenzene ligands has substituents (X) presenting different electronic/steric contributions: -H; -CH₃; -C(CH₃)₃; -OCH₃; and -I. The triad with -NO₂ substituent was reinvestigated and included as the triad with the major push-pull effect in the series. For comparative purposes have been investigated hydroxyazobenzenes (HO-Azo-X) with the same substituents (X) at the 4' position of the triads.

The HO-Azo-X compounds show spectroscopic, photochemical (photoisomerization E→Z and Z→E) and thermal Z→E reaction with intermediate properties that which shown by the class of azobenzene and aminoazobenzene compounds. These characteristics can be attributed to the hydroxyl-substituent present in all compounds, which has donor character, but less pronounced than the amino group.

The electronic absorption spectra of the triads show a B band in the UV and a set of Q bands in the visible region of the electromagnetic spectrum. Could be noticed an aggregation behavior for these triads dependent on the 4' substituent.

The triads show fluorescence emission when excited at B or Q bands, presenting small Stokes shift. Fluorescence quantum yields are in accordance with Kasha's rule.

Photobleaching is observed when THF solutions of the triads are irradiated. This photobleaching occurs in presence or absence of oxygen, been most effective in this last case. Concerning the photobleaching process and presence/absence of oxygen: a) in absence of oxygen probably are formed THF acyclic radicals which lead to the destruction of the phthalocyanine; b) in the presence of oxygen, peroxides are involved in the degradation and peroxides were detected and quantified in THF solutions of the triads after irradiation. In

both cases the excited triplet state is responsible for starting the steps that result in the observed bleaching.

In benzene solutions could be investigated the E→Z photoisomerization, the Z→E photosensitized isomerization and Z→E thermal isomerization. The results show that coordination does not alter the excited state properties of the azobenzene ligands. This conclusion can be made by the similarity between the quantum yields and the E→Z rate constants values for the triads and HO-Azo-X compounds. Otherwise, the Z→E thermal isomerization is much slower for the triads comparatively to the HO-Azo-X compounds. The Si-O bond in the complexes compared to the H-O bond in the HO-Azo-X and the resulting dipole moments must be responsible for this phenomenon. The Z→E photosensitized isomerization reactions are much faster than the corresponding thermal ones existing up to 30 times differences on the respective constants.

The investigated triads show photoswitch behavior concerning fluorescence emission which is controlled by the axial ligand E or Z state. The emission intensity variations along the series are found to be between 19 – 27% of the initial intensity.

These triads can be classified as “quasi” bistable switches considering the Z→E process can be carried out by means a slow thermal or a fast photosensitized process. This kinetic control enable too the utilization of these triads in molecular binary information systems.

Key words: Azobenzenes, Phthalocyanines, Photochemistry, Photoswitch Systems, Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 Classes de interruptores.	28
Figura 1. 2 Mudança estrutural na molécula de fenolftaleína ao ser acionada pela presença de íons H^+ e OH^-	29
Figura 1. 3 Switch químico acionado pela concentração de íons K^+	30
Figura 1. 4 Switch eletroquímico acionado pela oxido redução da porfirina de magnésio.....	32
Figura 1. 5 Estrutura do cis-ditiocianatobis(1,10-fenantrolina)ferro(II).	34
Figura 1. 6 Mudança estrutural na molécula de retinal. O retorno térmico (Δ) é controlado cineticamente por um sistema enzimático.	35
Figura 1. 7 Estrutura e foto-transformação de diariletenos e fulgidas.....	36
Figura 1. 8 Condutividade eletrônica modulada pela foto-transformação de um diarileteno.....	37
Figura 1. 9 Transferência intramolecular de energia de excitação direcionada pela fotoisomerização de uma fulgida [Effenberger, F et al. 1993].	38
Figura 1. 10 Estrutura e foto-transformação de espirocompostos.	39
Figura 1. 11 Seletividade coordenativa modulada pela fotoisomerização de esperopiranos.	40
Figura 1. 12 Estrutura e foto-transformação de azobenzenos.....	41
Figura 1. 13 Controle foto-switch da transferência intramolecular fotoinduzida de elétrons entre unidades doadora – receptora em azobenzeno substituído [Tsuchiya, S. 1999].	42
Figura 1. 14 Controle foto-switch da viscosidade em sistemas poliméricos. a) Estrutura de polímeros de poli(ácido acrílico) modificados com α -CD, p3 α -CD e p6 α -CD, e azobenzeno; b) e c) representações das associações supramoleculares foto-direcionadas nas misturas p3 α -CD/pC12Azo e p6 α -CD/pC12Azo, respectivamente [Kitamura, A. e Yagai, S. 2008].	44
Figura 1. 15 Controle foto-switch das propriedades de encapsulamento em dendrímero funcionalizado com azobenzenos [Azzellini, G. C. et al. 1998].	46
Figura 1. 16 Controle foto-switch da esfera de coordenação em complexos de Cu^I	47
Figura 1. 17 Estrutura da tríade formada por uma ftalocianina de silício (IV) e grupos azobenzênicos.	49

Figura 2. 1 Isômeros geométricos do Azobenzeno.....	57
Figura 2. 2 Espectro de absorção de E e Z azobenzeno em solução de etanol	58
Figura 2. 3 Exemplos das três classes espectroscópicas dos azobenzenos:	60
Figura 2. 4 Espectro de absorção das moléculas de (—) (E)-azobenzeno, (—) (E)-4-amino-azobenzeno e (—) (E)-4-amino-4'-nitro-azobenzeno (tipo pseudo-estilbeno) em etanol.....	60
Figura 2. 5 Estrutura do azobenzeno, numeração das posições.	61
Figura 2. 6 Influência da polaridade do solvente no máximo de absorção em (E)-4-amino-4'-nitroazobenzeno. Espectros em: (1) n-heptano, (2) clorofórmio, (3) acetona, (4) acetonitrila, (5) THF e (6) DMSO [Matczyszyn, K., et al. 2001].	63
Figura 2. 7 Isomerização do Azobenzeno mostrando a interconversão das formas E e Z.	64
Figura 2. 8 Possível mecanismo para a reação de isomerização do isômero Z para o isômero E. O mecanismo pode ser tanto rotacional, rota superior, quanto por inversão, rota inferior.	69
Figura 2. 9 Isomerização de 4-(dimetilamino)-4'-nitroazobenzeno.....	70
Figura 2. 10 Rota de Isomerização sincronizada.....	71
Figura 2. 11 Curvas de energia para os estados S_0 , S_1 e T_1 obtidas em função do processo de isomerização Z-E.....	72
Figura 2. 12 Espectro de transmitância do filtro.....	77
Figura 2. 13 Espectro de absorção de — HO-Azo-I, $4,00 \times 10^{-5}$ M em THF.....	82
Figura 2. 14 Espectros de absorção de — HO-Azo-C(CH ₃) ₃ , $3,82 \times 10^{-5}$ M em benzeno..	82
Figura 2. 15 Espectros de absorção de — H-Azo-H, $4,80 \times 10^{-5}$ M, e — HO-Azo-H, $4,28 \times 10^{-5}$ M em benzeno.....	83
Figura 2. 16 Espectros de absorção normalizados de — H-Azo-H, — HO-Azo-H, — HO-Azo-C(CH ₃) ₃ , — HO-Azo-CH ₃ , — HO-Azo-OCH ₃ , — HO-Azo-I e — HO-Azo-NO ₂ em benzeno.	84
Figura 2. 17 Espectros de absorção normalizados de — H-Azo-H, — HO-Azo-H, — HO-Azo-C(CH ₃) ₃ , — HO-Azo-CH ₃ , — HO-Azo-OCH ₃ , — HO-Azo-I e — HO-Azo-NO ₂ em benzeno. Região da banda $\pi-\pi^*$	84
Figura 2. 18 Espectros de absorção normalizados de — H-Azo-H, — HO-Azo-H, — HO-Azo-C(CH ₃) ₃ , — HO-Azo-CH ₃ , — HO-Azo-OCH ₃ , — HO-Azo-I e — HO-Azo-NO ₂ em benzeno. Região da banda $n-\pi^*$	85
Figura 2. 19 Espectros de absorção de HO-Azo-NO ₂ em — benzeno $3,54 \times 10^{-5}$ M e — THF $3,98 \times 10^{-5}$ M.....	88

Figura 2. 20 Espectros de absorção do H-Azo-H em benzeno registrados em diferentes concentrações.	89
Figura 2. 21 Curva para obtenção da absorvidade molar do H-Azo-H em benzeno....	89
Figura 2. 22 Espectros de absorção do composto H-Azo-H em benzeno. (—) Perfil espectral do estado fotoestacionário (PS), (—) perfil do isômero E.	91
Figura 2. 23 Espectros de absorção do composto HO-Azo-NO ₂ em benzeno. (—) Perfil espectral do estado fotoestacionário (PS), (—) perfil do isômero E.....	92
Figura 2. 24 Fotoisomerização E→Z do composto H-Azo-H em benzeno, irradiado em 320nm.	94
Figura 2. 25 Fotoisomerização E→Z do composto HO-Azo-I em benzeno, irradiada em 360nm.	95
Figura 2. 26 Obtenção da constante de velocidade de isomerização E→Z do composto HO-Azo-NO ₂ em benzeno, irradiado em 360nm.	95
Figura 2. 27 Obtenção da constante de velocidade de isomerização Z→E do composto HO-Azo-OCH ₃ em benzeno, irradiado em 440nm.....	96
Figura 2. 28 Obtenção da constante de velocidade de isomerização Z→E térmica do composto HO-Azo-I em benzeno, pré-irradiada com luz de 360nm.	96
Figura 2. 29 Fotoisomerização E→Z do composto HO-Azo-CH ₃ em n-hexano 4,14x10 ⁻⁵ M, irradiado com luz 360 nm.	99
Figura 2. 30 Fotoisomerização E→Z do composto HO-Azo-H 4,28x10 ⁻⁵ M em benzeno, irradiada com luz 360 nm. — Espectro inicial, — espectro após 5s de irradiação.....	102
Figura 2. 31 Fotoisomerização Z→E do composto HO-Azo-H em benzeno 4,28x10 ⁻⁵ M, irradiada com luz 435 nm. — PS, — espectro após 5s de irradiação, — espectro forma E.	103
Figura 2. 32 Isomerização térmica Z→E para o Z-HO-Azo-X através da formação do tautômero assistido pelo THF.....	106

Figura 3. 1 Estrutura da molécula de ftalocianina base livre (H ₂ Pc) e numeração do anel segundo a IUPAC [Moss, G. P. 1987].....	118
Figura 3. 2 Principais formas de coordenação do átomo central na ftalocianina. a) No plano molecular, e, b) e c) fora do plano do macrociclo; b) um átomo coordenado e c) dois átomos coordenados em lados opostos do plano da molécula.....	118
Figura 3. 3 Estruturas básicas dos arranjos dos átomos de hidrogênio na ftalocianina não metalada; a)localizados em dois nitrogênios, b) deslocalizados nos 4 nitrogênios isoindólicos, e c) formando uma ponte de hidrogênio intramolecular, os pontos representam os hidrogênios [Engel, K. M. 2003].....	119

Figura 3. 4 Ftalocianinas monoméricas com estruturas planares. Formação do complexo por	120
Figura 3. 5 Estruturas de tetra-pirrois análogos. a) Porfirina, b) tertraazaporfirina, c) ftalocianina,.....	122
Figura 3. 6 Modelos iniciais de MO da porfirina propostos por a) Simpson e b) Platt e colaboradores. [Simpson, W. T. 1949; Platt, J. R. et al. 1950].....	123
Figura 3. 7 Gráfico de força do oscilador vs. energia da banda Q (0,0) em metalotetrafenilporfirinas. A linha é teórica. [Gouterman, M. 1961].....	124
Figura 3. 8 Quatro MOs de fronteira da ZnTAP calculados dentro da estrutura pelo método ZINDO [Fukuda, T. e Kobayashi, N. 2010].....	125
Figura 3. 9 Esquema de níveis de energia para MgTAP, ZnTAP a NiTAP. A ocupação dupla é só indicada para o HOMO. As linhas pontilhadas, por exemplo os orbitais $4a_{2u}$, $1a_{2u}$, e $5e_g$, indicam que estes são os quatro orbitais de Gouterman. Os orbitais 3d do metal e os orbitais dos pares não compartilhados N_b são indicados com linhas cheias e linhas tracejadas, respectivamente [Baerends, E. J. et al. 2002].	126
Figura 3. 10 Espectro de absorção de (—) NiTAP e (---) MgTAP octaetil-substituídas em hexano a T_{amb} [Baerends, E. J. et al. 2001].....	127
Figura 3. 11 Espectro de absorção na região espectral da banda Q de H_2Pc . a). H_2Pc em triclorometilbenzeno, b e c). depois da adição de uma solução de NaOH em etanol	128
Figura 3. 12 Espectro de absorção de a). tetra-tert-butil- H_2TAP , b). tetra-tert-butil- H_2Pc , c). tetra-tert-butil- H_2Nc , e d). tetra-tert-butil- H_2Ac em piridina.....	129
Figura 3. 13 Mudanças espectrais na foto-tautomerização de um derivado H_2Pc (estrutura inserida na figura) [adaptado de Drobizhev, M. et al. 2008].	130
Figura 3. 14 Espectro de absorção de SiPc: (---) monômero, e (···) dímero e (—) trímero μ -oxo. Os ligantes axiais são $OSi(CH_3)(OSi(CH_3)_3)_2$. [Kane, A. R. et al. 1970].....	131
Figura 3. 15 Espectro de absorção de — SiPc-(O-Azo-I) $_2$, $4,56 \times 10^{-6}$ M em THF.....	148
Figura 3. 16 Espectro de absorção de — SiPc-(O-Azo-NO $_2$) $_2$, $4,22 \times 10^{-6}$ M em THF.	148
Figura 3. 17 Espectro de absorção de — SiPc-(OH) $_2$, $4,23 \times 10^{-6}$ M e — SiPc-(O-Azo-H) $_2$, $4,61 \times 10^{-6}$ M em THF.....	149
Figura 3. 18 Espectro de absorção de — SiPc-(OH) $_2$, $4,23 \times 10^{-6}$ M e — SiPc-(O-Azo-H) $_2$, $4,61 \times 10^{-6}$ M em THF.....	150
Figura 3. 19 Variação espectral da SiPc-(O-Azo-C(CH $_3$) $_3$) $_2$ com o aumento da concentração, em benzeno.	153
Figura 3. 20 Coeficiente de correlação na determinação da absorvidade molar para SiPc-(O-Azo-C(CH $_3$) $_3$) $_2$, em THF.	154

Figura 3. 21 Variação espectral da SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂ com o aumento da concentração, em THF.....	157
Figura 3. 22 Efeito do aumento da concentração de SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂ em THF. Variação da absorção em função da concentração: a. dos máximos das bandas (••) B e (••)Q; b. mudança da relação entre as absorções das bandas Q e B.....	157
Figura 3. 23 Desvio da linearidade para os compostos: a. SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂ e, ..	158
Figura 3. 24 Variação da relação Q/B para as tríades em — benzeno e — THF. Relação calculada a partir das absorvidades molares do máximo de cada uma das bandas.	159
Figura 3. 25 Espectro eletrônico do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂ a partir de uma solução em THF.....	160
Figura 3. 26 Espectro eletrônico do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂ a partir de uma solução em THF.....	1611
Figura 3. 27 Espectro de emissão normalizado do composto —SiPc-(OH) ₂ em THF. 2,37x10 ⁻⁶ M, λ _{exc} 356nm.....	162
Figura 3. 28 Espectros eletrônicos normalizados do composto SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ 1,62x10 ⁻⁶ M em THF a T _{amb} . (—) Espectro de absorção e (—) espectro de emissão, λ _{exc} 609nm.	163
Figura 3. 29 Espectros de emissão normalizados do composto SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂ em THF, 1,15x10 ⁻⁶ M e λ _{exc} 610nm. (—) Espectro a temperatura ambiente, (—) espectro a 77 K.....	165
Figura 3. 30 Espectros de emissão normalizados do composto SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂ em clorofórmio, 1,10x10 ⁻⁶ M e λ _{exc} 610nm. (—) Espectro a temperatura ambiente, (—) espectro a 77 K.	166
Figura 3. 31 Rendimentos quânticos Φ _F ^Q das tríades em — benzeno e em — THF....	171
Figura 3. 32 Relação entre os rendimentos quânticos das tríades em a) benzeno e b) THF. Os rendimentos são apresentados em cada solvente pela normalização com o Φ _F ^Q da tríade	171
Figura 3. 33 Espectro eletrônico do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ a partir de uma solução em benzeno.	172
Figura 3. 34 Espectro de emissão do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ ; λ _{exc} = 360nm.	173
Figura 3. 35 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em THF 8,59x10 ⁻⁶ M, irradiada com luz de	175
Figura 3. 36 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em THF 8,59x10 ⁻⁶ M, irradiada com luz de	176

Figura 3. 37 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em THF 8,59x10 ⁻⁶ M, irradiada com luz de $\lambda = 325$ nm. Ampliação bandas Q dos espectros mostrados na figura 3.35.	176
Figura 3. 38 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em THF 8,59x10 ⁻⁶ M, irradiada com luz de	177
Figura 3. 39 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em THF 8,59x10 ⁻⁶ M, irradiada com luz de	178
Figura 3. 40 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ em THF, concentração inicial 2,00x10 ⁻⁶ M, solução em equilíbrio com oxigênio.....	179
Figura 3. 41 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ em THF, concentração inicial 1,94x10 ⁻⁶ M, solução borbulhada com argônio.	180
Figura 3. 42 Foto-branqueamento de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em THF, concentração inicial 4,71x10 ⁻⁶ M, solução em equilíbrio com oxigênio.....	181
Figura 3. 43 Espectro de absorção eletrônica do THF.	184
Figura 3. 44 Formação do complexo [Fe(NCS)(H ₂ O) ₅] ²⁺ na solução de SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ em THF. Soluções: (—) não irradiada, (—) irradiada 360 nm por 20min, e (—) irradiada 610 nm por 20min.	185
Figura 3. 45 Fotoisomerização E→Z de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em benzeno, solução irradiada com luz de 360 nm, concentração inicial 7,52x10 ⁻⁶ M.....	187
Figura 3. 46 Isomerização fotossensibilizada Z→E de SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂ em benzeno, solução irradiada com luz de 620 nm, concentração inicial 7,52x10 ⁻⁶ M.....	188
Figura 3. 47 Obtenção da constante de velocidade de fotoisomerização E→Z do composto	188
Figura 3. 48 Obtenção da constante de velocidade Z→E fotossensibilizado do composto	189
Figura 3. 49 Obtenção da constante de velocidade Z→E térmica do composto.....	190
Figura 3. 50 Representação da contribuição doadora ou momento de dipolo resultante do resíduo hidróxi nos HO-Azo-X e do ligante óxi (fenóxi) nas SiPc-(O-Azo-X) ₂ como consequência da ligação H-O e Si-O.....	192
Figura 3. 51 Momentos de dipolo da forma Z dos ligantes axiais em função do substituinte.	192
Figura 3. 52 Comportamento cinético Z→E para os processos fotossensibilizado e térmico do composto SiPc-(O-Azo-H) ₂ em benzeno.....	193
Figura 3. 53 Gráfico de barras para a relação entre a cinética do processo fotossensibilizado e o processo térmico de retorno nas tríades.	194
Figura 3. 54 Fotoisomerização E→Z de SiPc-(O-Azo-H) ₂ em benzeno, solução irradiada com luz de 360nm.	197

Figura 3. 55 Fotoisomerização E→Z de SiPc-(O-Azo-I) ₂ em benzeno, solução irradiada e excitada com luz de 360nm.....	198
Figura 3. 56 Isomerização fotossensibilizada Z→E de SiPc-(O-Azo-I) ₂ em benzeno, solução irradiada e excitada com luz de 610nm.....	198
Figura 3. 57 Ligante axial na forma E; pouca interação estérica com o anel da ftalocianina (A); Ligante axial na forma Z; interação estérica com o anel da ftalocianina resultando em distorção (B).....	202
Figura 3. 58 Foto-switch do filme de SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ sobre vidro; irradiado e excitada com	203

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Máximos de absorção dos azocompostos em benzeno e THF.	85
Tabela 2. 2 - Deslocamento do máximo da banda π - π dos azobenzenos comparado aos compostos H-Azo-H e HO-Azo-H.	86
Tabela 2. 3 - Absortividades Molares dos azobenzenos substituídos em benzeno e THF	90
Tabela 2. 4 - Composição do estado fotoestacionário dos azocompostos em benzeno.	93
Tabela 2. 5 - Constantes de velocidade de isomerização dos azocompostos em benzeno a 23 °C.	97
Tabela 2. 6 - Constantes de velocidade de isomerização Z→E	100
Tabela 2. 7 - Rendimentos quânticos de fotoisomerização	103
Tabela 3. 1 - Máximos de absorção e largura de meia banda das tríades em benzeno e THF.	151
Tabela 3. 2 - Deslocamento do máximo da banda Q das tríades comparado ao composto SiPc-(OH) ₂	151
Tabela 3. 3 - Absortividades molares das tríades em benzeno e THF.	155
Tabela 3. 4 - Variação da relação entre os máximos das bandas Q e B em função da concentração para o composto SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ em benzeno e THF.	159
Tabela 3. 5 - Dados espectrais UV-Vis em solução e do filme sobre vidro.....	160
Tabela 3. 6 - Máximo de absorção da banda Q e de emissão das tríades em benzeno e THF.	164
Tabela 3. 7 - Máximo de absorção da banda Q e emissão da tríade SiPc-(O-Azo-H) ₂ em vários solventes.....	164
Tabela 3. 8 - Máximos de emissão das tríades a temperatura ambiente e 77 K em THF.	167
Tabela 3. 9 - Rendimentos quânticos de fluorescência das ftalocianinas em benzeno, excitação bandas B e Q.....	168
Tabela 3. 10 - Rendimentos quânticos de fluorescência das ftalocianinas em THF, excitação bandas B e Q.....	169
Tabela 3. 11 - Formação de peróxidos de THF utilizando SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂ como fotossensibilizador.	186

Tabela 3. 12 - Constantes de velocidade de isomerização das tríades em benzeno a 20 °C.....	190
Tabela 3. 13 - Rendimentos quânticos de isomerização fotoquímica E→Z e fotossensibilizada Z→E das tríades em benzeno a 20 °C.	195
Tabela 3. 14 - Modulação da Intensidade de Emissão das tríades em benzeno. Estado PS obtido por irradiação em 410 nm	200

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCl ₄ :	Tetracloreto de carbono
CHCl ₃ :	Clorofórmio
CT:	Transferência de carga
DMF:	Dimetilformamida
DMSO:	Dimetilsulfóxido
ϵ :	Absortividade molar
ϵ :	Constante dielétrica
FF:	Geometria Front Face
$\Phi_{E \rightarrow Z}$:	Rendimento quântico de fotoisomerização, do isômero E para o isômero Z, E $\rightarrow$ Z
$\Phi_{Z \rightarrow E}$:	Rendimento quântico de fotoisomerização, do isômero Z para o isômero E, Z $\rightarrow$ E
$\Phi_{\pi \rightarrow \pi^*}$:	Rendimento quântico de fotoisomerização, obtido excitando o azocomposto na banda π - π^*
$\Phi_{n \rightarrow \pi^*}$:	Rendimento quântico de fotoisomerização, obtido excitando o azocomposto na banda n- π^*
Φ_F :	Rendimento quântico de emissão de fluorescência
Φ_F^B :	Rendimento quântico de emissão de fluorescência obtido excitando na banda B
Φ_F^Q :	Rendimento quântico de emissão de fluorescência obtido excitando na banda Q
H-Azo-H:	Azobenzeno
HO-Azo-H:	4-hidróxi-azobenzeno
HO-Azo-I:	4-hidróxi-4'-iodo-azobenzeno
HO-Azo-NO ₂ :	4-hidróxi-4'-nitro-azobenzeno
HO-Azo-CH ₃ :	4-hidróxi-4'-metil-azobenzeno
HO-Azo-OCH ₃ :	4-hidróxi-4'-metóxi-azobenzeno
HO-Azo-C(CH ₃) ₃ :	4-hidróxi-4'- <i>tert</i> -butil-azobenzeno
HOMO:	Orbital molecular ocupado de maior energia

ITC:	Transferência de carga interna
$k_{E \rightarrow Z}$:	Constante de velocidade de fotoisomerização, para a conversão do isômero E no isômero Z, $E \rightarrow Z$
$k_{Z \rightarrow E}$:	Constante de velocidade de fotoisomerização, para a conversão do isômero Z no isômero E, $Z \rightarrow E$
k_T :	Constante de velocidade de isomerização térmica, para a conversão do isômero Z no isômero E, $Z \rightarrow E$
$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$:	Tris(oxalato)ferrato(III) de potássio trihidrato
$K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$:	Diaminotetrakis(isotiocianato)cromato(III) de potássio Monohidrato
$\lambda_{m\acute{a}x}$:	Comprimento de onda de máxima absorção
LUMO:	Orbital molecular desocupado de menor energia
MeCN:	Acetonitrila
MPc:	Metaloftalocianina
$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$:	Diaminotetrakis(isotiocianato)cromato(III) de amônio monohidrato
S_0 :	Estado fundamental singlete
Pc:	Ftalocianina
$SiPc-(O-Azo-H)_2$:	Bis(4-fenóxi-4'-azobenzeno)silício(IV) ftalocianina
$SiPc-(O-Azo-I)_2$:	Bis(4-fenóxi-4'-iodoazobenzeno)silício(IV) ftalocianina
$SiPc-(O-Azo-NO_2)_2$:	Bis(4-fenóxi-4'-nitroazobenzeno)silício(IV) ftalocianina
$SiPc-(O-Azo-CH_3)_2$:	Bis(4-fenóxi-4'-metilazobenzeno)silício(IV) ftalocianina
$SiPc-(O-Azo-OCH_3)_2$:	Bis(4-fenóxi-4'-metoxiazobenzeno)silício(IV) ftalocianina
$SiPc-(O-Azo-C(CH_3)_3)_2$:	Bis(4-fenóxi-4'- <i>tert</i> -butilazobenzeno)silício(IV) ftalocianina
$SiPc-(OH)_2$:	Bis(hidróxi)silício(IV) ftalocianina
SiPc:	Silício(IV)-Ftalocianina
S_n :	Estado excitado singlete
PS:	Estado fotoestacionário (Photostationary State)
THF:	Tetrahidrofurano
UV:	Ultravioleta
Vis:	Visível
ZnPc:	Zinco Ftalocianina

ESTRUTURAS

Azobenzenos:

HO-Azo-H

H-Azo-H

HO-Azo-CH₃

HO-Azo-C(CH₃)₃

HO-Azo-OCH₃

HO-Azo-I

HO-Azo-NO₂

Ftalocianinas:

ZnPc

SiPc-(OH)₂

Triades:

X =	- H	SiPc-(O-Azo-H) ₂
	-CH ₃	SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂
	- C(CH ₃) ₃	SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂
	- OCH ₃	SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂
	- I	SiPc-(O-Azo-I) ₂
	- NO ₂	SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	26
1 INTRODUÇÃO.....	27
1.1 Interruptores Moleculares.....	27
1.1.1 Switches Ativados Quimicamente.....	29
1.1.2 Switches Ativados Eletroquimicamente.....	31
1.1.3 Switches Ativados Por Estímulos Magnéticos.....	33
1.1.4 Switches Ativados Por Estímulos Luminosos – Foto-switches.....	34
1.2 Objetivos.....	49
Referências.....	51
Capítulo 2 – Azobenzenos.....	55
2 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE ABSORÇÃO E FOTOISOMERIZAÇÃO DOS AZOBENZENOS.....	56
2.1 Introdução.....	56
2.1.1 Espectro Eletrônico de Absorção UV-Vis de Azobenzenos.....	56
2.1.2 Isomerização de Azobenzenos.....	64
2.2 Parte Experimental.....	73
2.2.1 Equipamentos.....	73
2.2.2 Materiais e Métodos.....	73
2.2.2.1 Reagentes.....	73
2.2.2.2 Purificações.....	74
2.2.2.3 Azocompostos.....	74
2.2.2.4 Síntese do Actinômetro Ferrioxalato de Potássio.....	74
2.2.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV-Vis: Determinação da Absortividade Molar.....	75
2.2.2.6 Isomerização Térmica e Fotoinduzida dos Azobenzenos.....	76
2.2.2.7 Energia de Ativação dos Azobenzenos.....	76
2.2.2.8 Cinética de Isomerização.....	77
2.2.2.9 Actinometria.....	78
2.2.2.10 Obtenção do Rendimento Quântico de Fotoisomerização.....	79
2.3 Resultados e Discussão.....	81
2.3.1 Espectro eletrônico de Absorção UV-Vis dos Azobenzenos.....	81
2.3.2 Fotoisomerização.....	91
2.4 Conclusões.....	108
Referências.....	111

Capítulo 3 – Ftalocianinas.....	116
3 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS TRÍADES.....	117
3.1 Introdução.....	117
3.1.1 Estrutura das Ftalocianinas.....	117
3.1.2 Propriedades de Absorção UV-Vis das Ftalocianinas.....	121
3.2 Parte Experimental.....	133
3.2.1 Equipamentos.....	133
3.2.2 Materiais e Métodos.....	133
3.2.2.1 Reagentes.....	133
3.2.2.2 Purificações	134
3.2.2.3 Ftalocianinas.....	134
3.2.2.4 Síntese do Padrão de Fluorescência Zn-Ftalocianina.....	134
3.2.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV-Vis: Determinação da Absortividade Molar.....	135
3.2.2.6 Espectroscopia Eletrônica de Emissão: Obtenção dos Espectros de Emissão das Ftalocianinas.....	135
3.2.2.7 Espectroscopia Eletrônica de Emissão: Rendimentos Quânticos de Fluorescência Φ_F	136
3.2.2.8 Estudos de Irradiação das Ftalocianinas.....	139
3.2.2.9 Actinometria.....	140
3.2.2.10 Estudo da Cinética da Isomerização.....	143
3.2.2.11 Estudos Foto-switch da Emissão de Fluorescência das Tríades.....	144
3.2.2.12 Obtenção e Estudo de Filmes das Ftalocianinas.....	145
3.2.2.13 Formação de Peróxidos.....	143
3.3 Resultados e Discussão.....	147
3.3.1 Espectro Eletrônico de Absorção UV-Vis das Ftalocianinas.....	147
3.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Emissão de Fluorescência.....	162
3.3.3 Fotoisomerização.....	174
3.3.4 Foto-switch.....	196
3.4. Conclusões.....	204
Referências.....	208
Anexo.....	214
Súmula Curricular.....	216

“Tudo depende de como olhamos para as coisas, e não de como elas são em si mesmas.”

Carl Gustav Jung

Capítulo 1 - Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Interruptores Moleculares

Em sistemas macroscópicos, um interruptor é a peça que controla um **estímulo** que será **transmitido** para algum componente do sistema, sendo que esse estímulo gerará algum tipo de **resposta**; portanto, um interruptor serve para controlar alguma classe de função num sistema macroscópico. O exemplo macroscópico mais simples é quando se acende ou desliga uma lâmpada. Neste caso, ao acionar o interruptor este permite ou impede a passagem de corrente elétrica (**estímulo**) através de um circuito elétrico, para desta forma ligar ou desligar uma lâmpada em função do estímulo elétrico, ou seja, permitindo a observação da luz ou seu desaparecimento (**sinal-resposta**). Este conceito pode se estender ao nível molecular, e analogamente ao interruptor de parede, um **interruptor** ou **switch** molecular, modula a passagem de um estímulo através de uma estrutura molecular, sendo que esta por sua vez reage ao estímulo dando um sinal de resposta. Como consequência, *é possível obter mudanças nas características de um sistema molecular ao acionar o componente switch integrado na sua estrutura molecular.*

Faz-se necessário então que a unidade de controle, o switch, tenha no mínimo dois estados, um que indique quando o sistema está ligado, sistema em ON, e outro que indique o contrário, ou seja o desligamento do sistema, sistema em OFF.

Contando com esta necessidade, espera-se que *qualquer sistema químico que possa existir em pelo menos dois estados quase estáveis, de diferentes propriedades físicas ou químicas, possa ser considerado como um switch molecular, sempre que os estados sejam inter-convertíveis entre si.* [Szaciłowski, K. 2008].

Dependendo da forma na qual os dois estados do switch sejam inter-convertíveis, os sistemas poderão basicamente ser classificados em dois grupos, e esta classificação é associada à estabilidade térmica do switch. (Figura 1.1)

Interruptor molecular

Figura 1. 1 Classes de interruptores.

Como pode-se observar na figura 1.1, os sistemas switch podem dividir-se em monoestáveis e biestáveis.

Em um sistema monoestável o **estado 1** é convertido no **estado 2** pela aplicação de um estímulo, sendo que quando cessa o estímulo, o **estado 2** retorna espontaneamente ao **estado 1**, através de um processo de relaxação térmica. No caso do sistema biestável, se faz necessária a aplicação de um segundo estímulo para que o **estado 2** consiga retornar ao estado inicial.

Em linhas gerais, um switch molecular pode ser ativado pela aplicação de estímulos tanto físicos (ópticos, magnéticos, térmicos ou elétricos) como químicos (ânions, cátions ou moléculas neutras), dependendo da natureza do switch. Estes, por sua vez, conseguem modular propriedades do sistema tais como a estrutura molecular e/ou supramolecular [Balzani, V. 2003; Kitamura, A. e Yagai, S. 2008] ou a conformação desta [Canary, J. W. e Zahn, S. 2002], o potencial redox [Otsuki, J. 2009], o estado de spin [Bousseksou, A. et al. 2004], a absorção óptica [Sonmez, G. 2005] ou a luminescência do sistema [De Silva, A. P. et al. 1997], entre outros.

1.1.1 Switches Ativados Quimicamente

Pode-se pensar que um switch molecular é um sistema muito complexo, mas os exemplos mais simples deste tipo de sistemas estão muito bem representados através dos conhecidos e utilizados indicadores de pH; tais compostos são switches acionados quimicamente, nos quais as moléculas de indicador reagem à presença tanto de íons H^+ como de íons OH^- , estes íons além de serem os estímulos que geram a resposta do sistema são também os encarregados da inter-conversão entre os estados 1 e 2 do switch. Na figura 1.2 é apresentado a estrutura da fenolftaleína.

Figura 1. 2 Mudança estrutural na molécula de fenolftaleína ao ser acionada pela presença de íons H^+ e OH^- .

Como é observado na figura 1.2, a estrutura molecular da fenolftaleína muda bruscamente na presença de íons OH^- , sendo que neste caso, acontece um rearranjo eletrônico promovido pela desprotonação dos fenóis e a abertura do anel da isobenzofuranona, levando a uma estrutura π altamente conjugada. Como consequência deste fato, a absorção do cromóforo é deslocada apreciavelmente para a região visível do espectro eletromagnético, fazendo possível a observação da cor rosa nas soluções que contem este switch.

Assim como no caso da fenolftaleína, muitos switches ativados quimicamente se baseiam em estruturas moleculares utilizadas como sensores químicos [De Silva, A. P. et al. 1997, 2005], mas neste caso, a atenção é dirigida ao controle e geração do sinal que indica o reconhecimento do analito, o qual age como estímulo [Fabbrizzi, L. e Poggi, A. 1995]. Estas moléculas ou sistemas moleculares mudam suas propriedades ópticas ou elétricas quando interagem com pequenos ânions, cátions, ou moléculas neutras.

Estes sistemas switch usualmente são constituídos por três componentes principais: uma unidade receptora, a qual é projetada para ligar partículas com características específicas; uma unidade de sinalização, que apresenta mudanças nas suas propriedades fotofísicas, eletroquímicas, magnéticas ou químicas que são facilmente reconhecíveis; e um espaçador ou ponte, o qual provê a comunicação eletrônica entre o receptor e o sinalizador.

Os sistemas moleculares que funcionam como switches químicos mais comuns, são aqueles nos quais as interações entre o estímulo e o receptor resultam em mudanças das propriedades fotofísicas: mudanças nas características de absorção e/ou emissão da unidade de sinalização.

Os switches químicos com sistema de sinalização óptico são usualmente baseados nos seguintes fenômenos fotofísicos: transferência de elétrons fotoinduzida (TEF), transferência de carga fotoinduzida (TCF), transferência de energia eletrônica (TEE), formação de excímeros, e reorganização da estrutura eletrônica de cromóforos/fluoróforos baseados em metais de transição.

Além do exemplo da fenolftaleína (figura 1.2), na figura 1.3 é apresentado mais um exemplo de switch acionado quimicamente. Este sistema switch consiste de uma unidade macrocíclica derivada do éter coroa 18-coroa-6, na qual um dos seus átomos de oxigênio tem sido substituído por um átomo de nitrogênio, esta unidade atua como receptora e encontra-se ligada, através de uma ponte de metileno, a um antraceno, que por sua vez atua como unidade de sinalização. O switch é baseado no controle da luminescência do antraceno através da ativação ou desativação de um mecanismo de transferência de elétrons fotoinduzida. Sendo que, a mudança é provocada pela quantidade de íons K^+ presentes no meio.

Figura 1. 3 Switch químico acionado pela concentração de íons K^+ .

No exemplo da figura 1.3, antes da incorporação do íon K^+ o sistema supramolecular não é fluorescente. Devido a que a fluorescência do antraceno é suprimida, por meio de um processo de transferência de elétrons, da amina terciária presente no macrociclo para o antraceno excitado. Após a coordenação do íon metálico no sistema macrociclo, o potencial redox da amina diminui consideravelmente, já que o par de elétrons livre do nitrogênio encontra-se envolvido na coordenação do potássio, e portanto, o processo de transferência de elétrons é impedido. Como consequência, é observada a emissão de fluorescência do antraceno [De Silva, A. P. e De Silva, S. A. 1986; Fabbrizzi, L. e Poggi, A. 1995].

1.1.2 Switches Ativados Eletroquimicamente

São muitos os sistemas químicos cujas propriedades ópticas de absorção e/ou fluorescência ou sua geometria/conformação molecular, que podem ser controladas por meio de reações redox. Há três classes principais de sistemas moleculares que podem ser modulados eletroquimicamente: conjuntos supramoleculares nos quais a movimentação de fragmentos moleculares é induzida por processos eletroquímicos [Huskens, J. et al. 2007]; sistemas nos quais é possível exercer um controle sobre processos de transferência de energia ou elétrons fotoinduzida [Otsuki, J. 2009], e aqueles nos quais são controlados as características do espectro de absorção eletrônica e portanto a cor do sistema, ou seja switches eletrocromáticos [Bonhôte, P. et al. 1999; Sonmez, G. 2005].

Os compostos ativos eletroquimicamente que podem mostrar mudanças geométricas/topológicas sob oxidação/redução, dividem-se principalmente em dois tipos. O primeiro tipo inclui vários complexos de metais de transição contendo duas diferentes espécies atômicas doadoras no sistema supramolecular. Com a mudança no estado de oxidação do íon metálico central, a geometria da supermolécula é rearranjada para conseguir o meio de coordenação mais favorável em torno do íon metálico [Chambron, J. C. et al. 1998; Albrecht-Gary, A. M. et al. 2002; Dietrich-Buchecker, C. et al. 2003; Canary, J. W. 2009]. A segunda classe é baseada em *ensembles* supramoleculares que contém unidades doadoras e receptoras incorporadas em pseudo-rotaxanos, rotaxanos ou catenanos [Collin, J. P. et al. 2001; Huskens, J. et al. 2007]. A oxidação do doador ou a redução do receptor resulta em um enfraquecimento das interações e subsequente dissociação ou rearranjo da supermolécula [Szaciłowski, K. 2008].

Para exemplificar este tipo de switch molecular, na figura 1.4 se mostra uma estrutura supramolecular formada por três unidades de porfirina, zinco porfirina ZnP, magnésio porfirina MgP e porfirina base livre H₂P, e uma unidade de difluoroboro-dipirrol, ligados por intermédio de pontes de difeniletino. O switch consiste na modulação da transferência de energia de excitação entre as unidades, sendo que a mudança na componente switch é sinalizada pela emissão de fluorescência na porfirina base livre.

Figura 1. 4 Switch eletroquímico acionado pela oxido redução da porfirina de magnésio [Ambroise, A. et al. 2001].

No exemplo da figura 1.4, a energia de excitação fornecida para a unidade de difluoroboro-dipirrol é transferida para a porfirina base livre através da ZnP, sendo que esta última funciona como unidade de transmissão do sinal. O sinal é modulado através da oxirredução da magnésio porfirina. Inicialmente, quando a MgP encontra-se neutra, a transferência de energia de excitação têm como ponto final a porfirina base livre, a qual volta para o estado fundamental liberando a energia de excitação em forma de luz. Enquanto que, quando a MgP é oxidada, o ponto final da energia de excitação é agora a MgP, a qual retorna ao estado fundamental através de um processo de relaxação térmica. De forma que a fluorescência da porfirina base livre é suprimida. Por conseguinte, os estados do switch podem ser variados eletroquimicamente entre um estado altamente emissivo e outro no qual a luminescência é praticamente imperceptível.

1.1.3 Switches Ativados Por Estímulos Magnéticos

A propriedade principalmente utilizada para a elaboração de switches acionados magneticamente é a mistura de spin (SCO do inglês spin crossover). Esta propriedade é principalmente observada em complexos metálicos octaédricos de configuração eletrônica d^4-d^7 , cujos átomos metálicos pertencem à primeira fileira de metais de transição. Sendo que os íons e/ou complexos podem apresentar configurações de spin alto e baixo, dependendo da relação entre a força do campo ligante e a energia de emparelhamento do elétron. Nestes compostos, o estado de spin além de mudar com a aplicação de um campo magnético, também pode mudar com a aplicação de estímulos externos tais como a variação da temperatura, a pressão ou a irradiação com luz. A conversão entre estados de spin é acompanhada por profundas mudanças em todas as propriedades que dependem do arranjo eletrônico, tais como as propriedades espectrais, as magnéticas e as estruturais [Goodwin, H. A. e Gütllich, P. 2003].

A figura 1.5 mostra a estrutura do complexo *cis*-ditiocianatobis(1,10-fenantrolina)ferro(II), $[\text{Fe}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2]$, este complexo exhibe spin crossover (SCO) reversível [Seki, S e Sorai, M 1974; Gütllich, P et al. 1982]. Bousseksou e colaboradores observaram que a aplicação de um forte campo magnético pulsado (32 Teslas) neste complexo no estado sólido, causa uma mudança no seu estado de spin. O qual muda de um estado inicial de spin baixo, para um estado final com o 15 % de spin alto. A mudança no estado de spin tem como consequência um aumento na refletividade óptica do sólido, que pode ser controlado através da aplicação do campo magnético. Além do estado da magnetização do sistema, suas propriedades ópticas também podem modular-se, como consequência da

diferente configuração eletrônica do complexo em cada um dos estados [Bousseksou, A. et al. 2000, 2004]. O sistema retorna no seu estado inicial com a aplicação de um estímulo térmico.

Figura 1. 5 Estrutura do cis-ditiocianatobis(1,10-fenantrolina)ferro(II).

1.1.4 Switches Ativados Por Estímulos Luminosos – Foto-switches

Dos vários estímulos utilizados para acionar switches moleculares, o mais interessante é o estímulo luminoso. Dentro das vantagens de usar a luz para controlar os switches [Otsuki, J. 2009], se encontram:

- O processo é rápido, já que a excitação de uma molécula tem lugar na escala de tempo dos fs.
- Existem diversos instrumentos ópticos disponíveis para fornecer o estímulo, desde lâmpadas convencionais até sofisticados lasers.
- Não é envolvido transporte de material, portanto, não existem problemas de difusão nem contaminação do meio.

Mas associadas às vantagens supra mencionadas, existem algumas desvantagens, que são:

- Impossibilidade de focalizar só uma molécula.
- Há uma dependência da absortividade molar da molécula. Assim, moléculas com absortividade molar (ϵ) baixa têm menor probabilidade de serem excitadas.

A utilização da luz como estímulo para modular sistemas moleculares, não só é importante no campo sintético, já que a luz ativa processos bioquímicos de grande relevância para a vida tais como a fotomorfogênese, que é o processo que controla o crescimento e desenvolvimento das plantas, a fotossíntese e o sentido da visão, entre

outros [Braslavsky, S. E. 1990]. Sendo este último o principal sistema sensorial pelo qual obtemos informação do nosso entorno.

No processo da visão, as células fotorreceptoras que se encontram na retina, os cones e os bastonetes, têm na sua membrana uma proteína fotossensível a Rodopsina, sendo constituída por uma apoproteína e um cofator, conhecidos como 'Opsina' e 'Retinal ou 11-*cis*-retinal' respectivamente. O Retinal é um cromóforo que não só tem como tarefa a captação da luz, mas também através da sua isomerização fotoinduzida, da forma *cis* para a forma *trans* ou $Z \rightarrow E$, o Retinal produz uma mudança na conformação de Opsina que dá início ao complexo processo que gera o impulso nervoso que o cérebro traduz na sensação da visão [Ablonczy, Z. et. al. 2004]. A fotoisomerização $Z \rightarrow E$ do Retinal ativa a proteína, sendo que a desativação segue várias etapas bioquímicas que envolvem o retorno térmico da forma *trans* para a forma *cis*, $E \rightarrow Z$, do retinal além do retorno à conformação inicial da Opsina, deixando a proteína pronta para um novo ciclo. A figura 1.6 apresenta a mudança estrutural do 11-*cis*-retinal.

Figura 1. 6 Mudança estrutural na molécula de retinal. O retorno térmico (Δ) é controlado cineticamente por um sistema enzimático.

Na construção de sistemas moleculares ativados pela luz, foto-switches, é utilizada uma classe de cromóforos, melhor conhecida como compostos fotocromicos. Estes compostos apresentam mudanças de cor reversíveis com a exposição à luz, o que se traduz em mudanças nos seus espectros de absorção.

As transformações nos compostos fotocromicos são geralmente fundamentadas em reações unimoleculares e bimoleculares, sendo as primeiras as mais adequadas em switches moleculares. Os sistemas bimoleculares seguem reações induzidas pela luz tais

como a fotocicloadição [Bouas-Laurent, H. e Dürr, H. 2001]. Os sistemas unimoleculares mais utilizados como switches apresentam uma das seguintes transformações fotoinduzidas, abertura/fechamento ou fechamento/abertura de anéis e isomerização de duplas ligações, onde cada uma destas transformações constitui um processo de fotoisomerização. Além disso, as moléculas fotocromicas podem ser monoestáveis ou biestáveis.

Das várias famílias fotocromicas existentes, as mais notáveis são as dos diariletenos e fulgidas, espiropiranos e espirooxozinas, e a dos azobenzenos.

Diariletenos e Fulgidas:

Na figura 1.7 ilustra-se a foto-transformação dos diariletenos e das fulgidas. Estas duas famílias de compostos fotocromicos são exemplos de compostos biestáveis, onde a inter-conversão entre seus dois estados é exclusivamente fotoquímica [Yokoyama, Y. 2001; Irie, M., 2001].

Figura 1. 7 Estrutura e foto-transformação de diariletenos e fulgidas.

Como pode ser observado na figura 1.7, as fulgidas e os diariletenos apresentam pequenas mudanças na geometria, mas grandes alterações eletrônicas quando submetidas a fotoisomerização da forma aberta na forma fechada e vice-versa, esta característica potencializa a sua utilização em switches eletrônicos a nível molecular [Aramendía, P. F. e Bossi, M. L., 2011].

Exemplificando o anterior, na figura 1.8 é apresentada a estrutura de um sistema molecular constituído por uma unidade de diarileteno substituído com grupos doador e receptor de carga, um grupo tiofeno e o grupo nitro respectivamente, reportado por Kim et al. As características das unidades constituintes deste sistema fazem que a estrutura π -eletrônica seja altamente estendida. A irradiação do sistema com luz UV conduz a fotoisomerização do diarileteno, da forma aberta para a forma fechada, estado 1 $\rightarrow$ 2 na figura 1.8, levando a um incremento da condutividade do sistema, em decorrência do aumento na conjugação eletrônica [Kim, E. et al. 2006]. O estado inicial é recuperado após da irradiação do sistema com luz do visível, estado 2 $\rightarrow$ 1.

Figura 1. 8 Condutividade eletrônica modulada pela foto-transformação de um diarileteno [Kim, E. et al. 2006].

Kim e colaboradores utilizaram o sistema da figura 1.8 para fabricar um dispositivo switch foto-eletrônico, cuja estrutura geral é parecida à de um foto-diodo molecular, no qual o doador e o receptor encontram-se separados por um espaçador aromático [Szaciłowski, K. 2008]. Só que, neste caso, o espaçador pode modular as propriedades eletrônicas do sistema.

O controle da conjugação eletrônica em diariletenos e fulgidas, têm potencialidade na elaboração de sistemas switches nos quais seja de interesse o direcionamento da transferência intramolecular de energia e/ou elétrons. Baseando-se nesse quesito, na figura 1.9 é apresentado um exemplo de um sistema molecular constituído por uma unidade de

antraceno, uma unidade de cumarina e uma unidade de fulgida como switch. Neste sistema, a unidade switch modula um processo de transferência de energia intramolecular, entre a unidade doadora, o antraceno, e a unidade receptora, a cumarina. Sendo que esta última comunica o êxito da transferência de energia por meio de emissão de luz. Este sistema pode ser utilizado tanto em solução líquida, como em matrizes poliméricas [Effenberger, F. et al. 1993; Port, H. et al. 1996].

Figura 1. 9 Transferência intramolecular de energia de excitação direcionada pela fotoisomerização de uma fulgida [Effenberger, F et al. 1993].

No sistema molecular da figura 1.9, no estado 1, a excitação com luz de 258 nm ou 400 nm leva a unidade de antraceno ao estado excitado através das transições próprias desta unidade $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_1$ respectivamente, sendo que esta unidade transfere a sua energia de excitação para a componente receptora, observando-se a emissão da cumarina na região espectral compreendida entre 450 e 550 nm com um rendimento quântico de 0,90 [Effenberger, F. et al. 1993].

Ao irradiar o sistema com luz 320 nm, consegue-se acionar o switch, sendo que ocorre a foto-ciclicização da fulgida, obtendo-se assim o sistema no estado 2. Neste estado a excitação do antraceno não conduz a uma emissão significativa da cumarina, uma vez que, a transferência da energia de excitação ocorre principalmente para a unidade de fulgida, ao invés do fluoróforo de cumarina. A irradiação do sistema molecular com luz de 520 nm aciona novamente o switch, onde a fulgida volta à sua forma aberta e o sistema como um todo retorna ao estado inicial.

A emissão da cumarina nos estados 1 e 2 é regulada controlando a quantidade de energia de excitação que é transferida desde a unidade doadora para o fluoróforo receptor.

Espiropiranos e Espirooxazinas:

Os espiropiranos e as espirooxazinas são também exemplos de compostos em que a inter-conversão entre seus isômeros se dá através da abertura e fechamento de anéis, mas neste caso a forma aberta é metaestável, pois termicamente reverte ao estado inicial, o estado termodinamicamente estável. A figura 1.10 ilustra a estrutura dos espirocompostos.

Figura 1. 10 Estrutura e foto-transformação de espirocompostos.

Como se observa na figura 1.10, para ambas as classes de compostos na forma fechada os dois heterocícl os se encontram posicionados ortogonalmente, dessa forma não há comunicação eletrônica entre estes. A quebra fotoinduzida da ligação C-O acarreta grandes mudanças tanto geométricas quanto eletrônicas, levando a estruturas estendidas

altamente conjugadas, que apresentam um momento dipolar maior [Chu, N. Y .C. 1990; Guglielmetti, R. 1990], observando-se grandes alterações espectroscópicas.

A utilização de espiro compostos, de forma similar aos sistemas diariltenos e fulgidas, podem empregar-se como unidade switch em diversos sistemas moleculares onde sua aplicação dependa das propriedades eletrônicas destes. Mas, também é possível construir sistemas moleculares nos quais as características estruturais do switch sejam utilizadas de outra forma. Tal é o caso do composto constituído de uma unidade de di-aza éter coroa, 18-coroa-6, substituído por duas unidades de espiropirano, apresentado na figura 1.11. Neste exemplo, o acionamento do switch determina a capacidade coordenativa do sistema. Sendo que, no estado 1, sistema na forma espiro, a unidade central preferencialmente liga o pequeno íon monovalente K^+ . A aplicação de um estímulo térmico induz a quebra da ligação C-O, conduzindo o espiro-composto para a sua forma aberta, estado 2. E neste ponto, o sistema molecular muda o metal coordenado, ligando seletivamente o íon trivalente de La^{3+} [Arakawa, R. et al. 2000]. Onde o estado inicial é recuperado fotoquimicamente submetendo o sistema a irradiação com luz do visível.

Figura 1. 11 Seletividade coordenativa modulada pela fotoisomerização de espiropiranos.

Azobenzenos:

O fotocromismo na família dos azobenzenos se baseia na ocorrência de isomerização geométrica da dupla ligação do grupo azo $-N=N-$, o que leva a grandes mudanças na geometria como também no momento de dipolo da estrutura molecular, sendo que estas mudanças não só repercutem na estrutura individual da molécula do azocomposto, mas também em arquiteturas moleculares nas quais este tipo de sistema esteja inserido. Conseqüentemente, a mudança na geometria dos azobenzenos é a responsável principal pela modulação fotoinduzida das propriedades dos sistemas que utilizam este tipo de compostos switch.

A foto-transformação nos azobenzenos é ilustrada na figura 1.12.

Figura 1. 12 Estrutura e foto-transformação de azobenzenos.

A inter-conversão entre os isômeros $E \leftrightarrow Z$ em azobenzenos, como observado na figura 1.12, acontece através da irradiação com luz de energias diferentes, de forma similar aos espirocompostos, um dos isômeros é metaestável, o isômero Z, pois retorna a forma E termicamente. Tal fato faz dos azocompostos switches monoestáveis com os quais é possível ter um controle temporal das propriedades dos sistemas que estejam sendo moduladas.

A inter-conversão entre os dois estados dos switches, construídos utilizando como parte ativa o azobenzeno, como também estilbeno, envolve grandes mudanças geométricas a nível molecular. A isomerização $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ diminui e aumenta o tamanho molecular respectivamente. Tais modificações podem ser utilizadas para alterar reversivelmente a distância entre os substituintes nas posições *para* dos benzenos em estes tipos de sistemas moleculares. Conseqüentemente, podem ser controladas diversas propriedades do sistema as quais dependam da separação entre as unidades moleculares, como é o caso da

transferência de elétrons intramolecular entre unidades doadoras e receptoras ligadas as posições *para* da unidade switch. Exemplificando este fenômeno, na figura 1.13 mostra-se a estrutura de uma tríade formada por duas unidades de tetrafenilporfirina base livre (TPP) separadas através de uma ponte de azobenzeno. Sendo uma das unidades de TPP substituída nos pirróis com átomos de flúor, o que confere um caráter eletro receptor de carga a esta unidade [Tsuchiya, S. 1999].

O estado 1 consiste do sistema com sua unidade azo na conformação *trans*. Sendo que a irradiação do sistema com luz de comprimento de onda menor de 440 nm, induz o processo de isomerização da forma *E* para a forma *Z*, produzindo o estado 2. Este último, pela sua vez, retorna ao estado inicial por meio de um processo de relaxação térmica.

Figura 1. 13 Controle foto-switch da transferência intramolecular fotoinduzida de elétrons entre unidades doadora – receptora em azobenzeno substituído [Tsuchiya, S. 1999].

A inter-conversão entre os dois estados do switch, modula a transferência de elétrons fotoinduzida entre as porfirinas. Onde no estado 1, a transferência de elétrons entre as unidades é menor que no estado 2. Este fato é evidenciado pelos rendimentos quânticos de fluorescência em cada um dos estados do switch quando o sistema é submetido a excitação com luz de 430 nm. No estado 1 o rendimento quântico de fluorescência é 0,0237, mas quando o doador e o receptor de carga encontram-se mais próximos, no estado 2, a emissão é aproximadamente a metade, 0,0109 [Tsuchiya, S. 1999].

O movimento fotoinduzido em estruturas moleculares gerado pela isomerização de unidades azobenzênicas, não só repercute nas propriedades intramoleculares do sistema que contém o azocomposto, mas também estes podem ser utilizados para controlar propriedades de estruturas supramoleculares, como é o caso mostrado na figura 1.14.

Figura 1. 14 Controle foto-switch da viscosidade em sistemas poliméricos. a) Estrutura de polímeros de poli(ácido acrílico) modificados com α -CD, p3 α -CD e p6 α -CD, e azobenzeno; b) e c) representações das associações supramoleculares foto-direcionadas nas misturas p3 α -CD/pC12Azo e p6 α -CD/pC12Azo, respectivamente [Kitamura, A. e Yagai, S. 2008].

Na figura 1.14 apresenta-se um exemplo no qual os azobenzenos foram utilizados para controlar a associação entre unidades poliméricas, e conseqüentemente, as propriedades físicas dos polímeros, neste caso a viscosidade [Harada, H. et al. 2006]. Harada e seu grupo, sintetizaram unidades poliméricas de poli(ácido acrílico) substituídos com azobenzeno (pC₁₂Azo) e com α -ciclodextrina, α -CD, ligada através das posições 3 (p3 α -CD) ou 6 (p6 α -CD) do anel da glicose à cadeia polimérica principal. A associação

entre as cadeias poliméricas é conseguida fazendo uso do reconhecimento molecular entre as unidades de α -CD e o azobenzeno.

A mistura de cada um dos polímeros substituídos com α -CD e o $pC_{12}Azo$, $p3\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$ e $p6\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$, em solução aquosa semi-diluída, resulta em soluções de viscosidade diferente. Onde a viscosidade da mistura $p6\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$ é duas ordens de magnitude maior que para a mistura $p3\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$, isto ocorre pois em cada uma das misturas a complexação do tipo Hóspede-Hospedeiro, ou Host-Guest, entre as ramificações de cada polímero, ocorrem preferencialmente com diferentes partes da estrutura molecular. No caso da mistura $p3\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$, a interação acontece entre a α -CD e o azobenzeno, enquanto em $p6\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$, a unidade de α -CD interage com a cadeia carbônica de C_{12} .

A diferença entre os modos de interação local se traduz em mudanças contrastadas da viscosidade para as duas misturas sob irradiação com luz UV e Vis. A fotoisomerização $E \rightarrow Z$, causada pela irradiação com luz UV, na mistura $p3\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$ produz um decréscimo na viscosidade (Fig. 1.14 b), enquanto que para a mistura $p6\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$ ocorre um aumento na viscosidade (Fig. 1.14 c). O processo inverso é observado quando as misturas são irradiadas com luz do visível, ou seja, aumento e diminuição da viscosidade para $p3\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$ e $p6\alpha$ -CD/ $pC_{12}Azo$, respectivamente, com o processo de isomerização fotoinduzida $Z \rightarrow E$.

O direcionamento de alterações estruturais em estruturas supramoleculares produzidas pela fotoisomerização de azobenzenos foi explorada por Azzellini, G. C. et al. 1998, na elaboração de um dendrímero funcionalizado com azobenzenos, o qual através de estímulos luminosos pode abrir ou fechar sua superfície. Na figura 1.15 é mostrada a estrutura deste dendrímero, constituído por um poli(propilenoimina) de quarta geração (G4) substituído periféricamente com 32 grupos azobenzenos, sendo que estes possuem uma fotoisomerização reversível $E \leftrightarrow Z$ [Azzellini, G. C. et al. 1998].

Este dendrímero foi utilizado como hospedeiro de eosina Y (2',4',5',7'-tetrabromofluoresceína dianiônica). Azzellini e colaboradores observaram que ambas as formas do dendrímero, E e Z, podem interagir com a eosina, suprimindo a emissão de fluorescência desta molécula, provavelmente através de um mecanismo que envolve a reação da transferência de elétrons entre o estado singlete excitado da eosina e as amins terciárias localizadas nas ramificações do dendrímero. Onde a supressão pela forma Z do dendrímero é mais eficiente que se comparada com a forma E. Com este fenômeno se torna possível reconhecer a interação entre as unidades host e guest deste sistema.

Sendo que no estado 1, estando o dendrímero com seus substituintes na forma E, a molécula de eosina pode entrar e sair das cavidades do dendrímero; enquanto ao submeter

o sistema a irradiação com luz UV, a fotoisomerização $E \rightarrow Z$ causa um fechamento da superfície do dendrímero, o que impede a saída das moléculas da eosina, encapsulando estas, estado 2. A consequente supressão da fluorescência serve para informar a efetivação do encapsulamento molecular. Este exemplo mostra as potencialidades que tem este tipo de switch na elaboração de sistemas que sirvam para o transporte e liberação foto-controlada de drogas.

Figura 1. 15 Controle foto-switch das propriedades de encapsulamento em dendrímero funcionalizado com azobenzenos [Azzellini, G. C. et al. 1998].

Azobenzenos podem ser utilizados para direcionar propriedades de complexos metálicos, tais como sua esfera de coordenação e o seu potencial eletroquímico. Na figura 1.16 é mostrada a estrutura de uma bipyridina substituída com grupos azobenzênicos, a qual foi sintetizada por Kume e colaboradores em 2005 [Kume, S. et al. 2005].

Figura 1. 16 Controle foto-switch da esfera de coordenação em complexos de Cu^I [Kume, S. e Nishihara, H.2007].

Kume et al. reportaram a síntese de um ligante 2,2'-bipyridina substituído com unidades de azobenzenos, 6,6'-bis(4''-tolilazo)-4,4'-bis(4-terc-butilfenil)-2,2'-bipyridina (Azo-1), e a sua utilização na formação do complexo de Cu^I, [Cu(Azo-1)₂]BF₄. Sendo que neste complexo é aproveitada a tendência do Cu^I para a troca de ligantes. O complexo de Cu^I formado com o ligante Azo-1 na sua forma *E*, é estabilizado pela formação de interações π-π entre as sub-unidades de azobenzeno de cada uma das bipyridinas. A fotoisomerização dos

ligantes, pela irradiação do sistema com luz UV, gera a forma Z. O processo inverso $Z \rightarrow E$ ocorre pela irradiação com luz azul.

O complexo com os ligantes na conformação Z perde estabilidade, em decorrência da impossibilidade de formar interações π - π intra-ligante, portanto fica susceptível à troca. Fazendo uso dessa característica do sistema, observaram que na presença de bipyridina não substituída no meio, a fotoisomerização $E \rightarrow Z$ dos ligantes azo, é seguida pela troca da esfera de coordenação do Cu^I . Onde os ligantes em Z são substituídos pelas bipyridinas. Sendo este processo totalmente reversível. A reconversão dos ligantes a forma E, induz novamente à troca dos ligantes, mas neste caso os ligantes Azo-1 substituem as bipyridinas, como indicado no ciclo da figura 1.16.

Esta mudança na esfera de coordenação do complexo é acompanhada por uma alteração no potencial redox do Cu^I , portanto, a ativação das unidades switches não só levam a mudanças químicas no complexo, mas também nas propriedades redox do Cu^I .

A variedade de exemplos apresentados é só uma ilustração na ampla diversidade tanto de compostos quanto das propriedades moleculares destes que podem ser controladas através da utilização de um componente switch.

É destacável que devido à natureza dos sistemas switches, ou seja, à possibilidade destes existir em dois estado quase estáveis, faz deles sistemas que podem ser caracterizados pelas regras da lógica Booleana. Sendo esta uma característica básica que deve ser apresentada por sistemas aplicáveis à eletrônica digital. Onde tais sistemas são utilizados para a transmissão, processamento e armazenamento de informação [Szacilowski, K. 2008].

Em sistemas digitais convencionais, construídos utilizando estruturas semicondutoras de silício, a informação pode ser processada e armazenada, por exemplo, em computadores, se tal informação é convertida no código binário digital, ou seja, uma série de zeros e uns (0,1 ou bit de informação). Tipicamente, zeros são representados pelo estado OFF do transistor, enquanto os uns são representados pelo estado ON. No caso de switches moleculares, zero (0) e um (1) são representados pelos dois estados das moléculas switches. Portanto, os sistemas switches são os principais candidatos a serem utilizados em sistemas de informação em nível molecular, sendo os “computadores moleculares” e sistemas de transmissão de dados avançados baseados neste princípio [Szacilowski, K. 2008].

1.2 Objetivos

A proposição desta tese é fundamentada no sistema foto-switch, investigado pelo nosso grupo de pesquisa, o qual é uma tríade formada pela coordenação axial de azobenzenos substituídos com um grupo nitro em 4', a uma ftalocianina de silício [Azzellini, G. C. et al. 2006], conforme a estrutura mostrada na fig. 1.17.

Figura 1. 17 Estrutura da tríade formada por uma ftalocianina de silício (IV) e grupos azobenzênicos.

Um sumário das principais propriedades deste sistema é apresentado abaixo [Azzellini, G. C. et al. 2006].

- É observada a isomerização E-Z dos grupos azobenzênicos coordenados pela irradiação tanto na região da absorção das bandas $\pi-\pi^*$ como das bandas $n-\pi^*$ do grupo azobenzênico. A reação térmica de retorno Z-E é observada, porém não foi obtida a correspondente reação fotoquímica. Os processos fotoquímicos E-Z e Z-E seguem uma cinética de primeira ordem, sendo a reação térmica Z-E cerca de dez vezes mais lenta que o processo fotoquímico E-Z.
- Neste sistema pudemos observar o processo de sensibilização Z-E, pela irradiação na região das bandas Q da ftalocianina. Este processo de sensibilização deve corresponder a uma transferência de energia não-vertical uma vez que o estado

excitado triplete do azobenzeno apresenta maior energia do que o estado triplete da ftalocianina.

- A intensidade de fluorescência é função do estado de isomerização dos grupos coordenados axialmente. A intensidade de fluorescência é maior para a forma E do que a forma Z, sendo então possível modular a intensidade de fluorescência em função do estado de isomerização dos grupos axiais.
- O conjunto de características descritas acima faz deste sistema um importante modelo de dispositivo molecular, onde existe uma interdependência da função desejada, no caso a intensidade de fluorescência, e uma característica estrutural que é o estado de isomerização, em função de um estímulo externo, que é realizado pela luz de excitação. Outro aspecto importante é que a velocidade do processo Z-E pode ser controlada. A reação térmica é lenta e a reação sensibilizada é rápida. As características apresentadas por esta molécula é única, constituindo-se em um dispositivo molecular do tipo ON-OFF.

Nesta tese foram investigados uma série de novas tríades formadas por ftalocianinas de Si(IV) e azobenzenos substituídos na posição 4', ligados axialmente à ftalocianina.

Estas novas tríades apresentam características estruturais relevantes que podem apresentar diferentes propriedades foto-switch, uma vez que existem diferentes contribuições eletrônicas e estéricas no substituinte 4' dos ligantes axiais. Portanto, pretende-se averiguar a influência estrutural nas propriedades cinéticas e de supressão de fluorescência nos processos foto-switch.

Referências

ABLONCZY, Z.; KNAPP, D. AND CROUCH, R. K. Studies of phosphorylation of visual pigmentes. In HORSPOOL, W. M. and LENCI, F. Handbook of organic photochemistry and photobiology. 2^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2004, 127, p. 127-1 - 127-9.

ALBRECHT-GARY, A.-M.; ELHABIRI, M.; KALNY, D.; MOAV, T.; RUBINSTEIN, I.; SHANZER, A. and VASKEVICH, A. A new molecular switch: redox-driven translocation mechanism of the copper cation. *Chem. Commun.*, 2002, Iss. 13, p. 1426-1427.

AZZELLINI, G.C.; ARCHUT, A.; BALZANI, V.; De COLA, L. and VÖGTLE, F. Toward photoswitchable dendritic hosts. Interaction between azobenzene-functionalized dendrimers and eosin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, Vol. 120, Iss. 47, p. 12187-12191.

AZZELLINI, G. C.; ECHEGOYEN, L.; ELLIOT, B.; FERNANDEZ-LÁZARO, F.; RODRÍGUEZ-REDONDO, J. L.; SASTRE-SANTOS, A. and SOARES, D. Phthalocyanine-modulated isomerization behavior of an azo-based photoswitch. *Chem. Commun.*, 2006, Iss. 12, p.1265-1267.

AMBROISE, A.; BOCIAN, D. F.; DIERS, J. R.; HOLTEN, D.; LAMMI, R. K.; LINDSEY, J. S. and WAGNER, R. W. Mechanisms of excited-state energy-transfer gating in linear versus branched multiporphyrin arrays. *J. Phys. Chem. B*, 2001, Vol. 105, p. 5341-5352.

ARAMENDÍA, P. F. AND BOSSI, M. L. Photomodulation of macroscopic properties. *J. Photochem. Photobiol. C.*, 2011, 12, p.154-166.

ARAKAWA, R.; KADO, S.; KIMURA, K.; SAKAMOTO, H. and YOKOYAMA, M. Studies on metal-ion complex formation of crown ether derivatives incorporating a photoionizable spirobenzopy moiety by electrospray ionization mass spectrometry. *Analyst*, 2000, Vol. 125, Iss. 6, p. 1091-1095.

BALZANI, V. Photochemical molecular devises. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, 2, p. 459-476.

BONHÔTE, P.; CAMPUS, F.; GRÂTZEL, M.; GOGNIAT, E. and WALDER, L. Nanocrystalline electrochromic displays. *Displays*, 1999, Vol. 20, Iss. 3, p. 137-144.

BOUAS-LAURENT, H. AND DÜRR, H. Organic Photochromism. *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 4, p. 639-665.

BOUSSEKSOU, A.; BOILLOT, M.-L.; BOUKHEDDADEN, K.; GOIRAN, M.; NEGRE, N.; SALMON, L.; TUCHAGUES, J.-P. and VARRET, F. Dynamic triggering of a spin-transition by a pulsed magnetic field. *Eur. Phys. J. B.*, 2000, Vol. 13, Iss. 3, p. 451-456.

BOUSSEKSOU, A.; MOLNÁR, G. and MATOUZENKO, G. Switching of molecular spin states in inorganic complexes by temperature, pressure, magnetic field and light: Towards molecular devices. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, p. 4353-4369.

BRASLAVSKY, S. E. Phytochrome. In BOUAS-LAURENT, H. AND DÜRR, H. Photochromism: Molecules and systems. Amsterdam: Elsevier, 1990. Chapter 19, p.738-755.

CANARY, J. W. and ZAHN, S. Cu (I/II) redox control of molecular conformation and shape in chiral tripodal ligands: Binary exciton-coupled circular dichroic states. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 31, p. 9204-9211.

CANARY, J. W. Redox-triggered chiroptical molecular switches. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, Vol. 38, Iss. 3, p. 747-756.

CHAMBRON, J.-C.; COLLIN, J.-P.; DALBAVIE, J.-O.; DIEDERICH-BUCHECKER, C. O.; HEITZ, V.; ODOBEL, F.; SAUVAGE, J.-P. and SOLLADIE', N. Rotaxanes and other transition metal-assembled porphyrin arrays for long-range photoinduced charge separation. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, Vols. 178-180, Part 2, p. 1299-1312.

CHU, N. Y. C. $4n+2$ Systems: Spirooxazines. In BOUAS-LAURENT, H. AND DÜRR, H. Photochromism: Molecules and systems. Amsterdam: Elsevier, 1990. Chapter 10, p.493-509.

COLLIN, J-P; KERN, J-M; RAEHM, L. and SAUVAGE, J-P. Metallo-rotaxanes and catenanes as redox switches: Towards molecular machines and motors. In: FERINGA, B. L. Molecular switches. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. Chapter 8, p. 249-280.

De SILVA, A. P. and De SILVA, S. A. Fluorescent signalling Crow ethers; "switching on" of fluorescence by alkali metal ion recognition and binding in situ. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, Iss. 23, p. 1709-1710.

De SILVA, A. P.; GUNARATNE, H. Q. N.; GUNNLAUGSSON, T.; HUXLEY, A. J. M.; MCCOY, C. P.; RADEMACHER, J. T. and RICE, T. E. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chem. Rev.*, 1997, 97, p. 1515-1566.

De SILVA, A. P.; CALLAN, J. F. and MAGRI, D. V. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. *Tetrahedron*, 2005, 61, p. 8551-8588.

DIETRICH-BUCHECKER, C.; JIMENEZ-MOLERO, M. C. and SAUVAGE, J.-P. Towards artificial muscles at the nanometric level. *Chem. Commun.*, 2003, Iss. 14, p. 1613-1616.

EFFENBERGER, F.; PORT, H.; ULRICH, K.; WALZ, J.; WOLF, H. C. and WONNER, J. Fulgides as switches for intramolecular energy transfer. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, Vol. 213, Iss. 3-4, p. 321-324.

FABBRIZZI, L. and POGGI, A. Sensors and Switches from supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 1995, p. 197-202.

GOODWIN, H. A. and GÜTLICH, P. Electronic spin crossover. In: McCLEVERTY, J. A., MEYER, T. J., LEVER, A. B. P., Eds.; Comprehensive Coordination Chemistry II. Elsevier : Amsterdam, 2003. Vol. II., Sec. I, 2.32, p. 421-425.

GUGLIELMETTI, R. 4n+2 Systems: Spiropyrans. In BOUAS-LAURENT, H. AND DÜRR, H. Photochromism: Molecules and systems. Amsterdam: Elsevier, 1990. Chapter 8, p.314-466.

GÜTLICH, P.; MULLER, E. W. and SPIERING, H. spin transition in $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ hysteresis and effect of crystal quality. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, Vol. 93, Iss. 6, p. 567-571.

HARADA, H.; HASHIDZUME, A. and TOMATSU, I. Contrast viscosity changes upon photoirradiation for mixtures of poly(acrylic acid)-based α -cyclodextrin and azobenzenes polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, Vol. 128, Iss. 7, p. 2226-2227.

HUSKENS, J.; NIJHUIS, C. A.; RAVOO, B. J. and REINHOUDT, D. N. Electrochemically controlled supramolecular systems. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, Vol. 251, Iss. 13-14, p. 1761-1780.

IRIE, M. Photoswitchable molecular systems based on diarylethenes. In FERINGA, B. L. Molecular Switches. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. Chapter 2, p.37-62.

KIM, E.; KIM, M. and KIM, K. Diarylethenes with intramolecular donor-acceptor structures for photo-induced electrochemical change. *Tetrahedron*, 2006, Vol. 62, Iss. 29, p. 6814-6821.

KITAMURA, A. and YAGAI, S. Recent advances in photoresponsive supramolecular self-assemblies. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, p. 1520-1529.

KUME, S.; NISHIHARA, H.; MURATA, M. and OZEKI, T. Reversible photoelectronic signal conversion based on photoisomerization-controlled coordination change of azobenzene-bipyridine ligands to copper. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, Vol. 127, Iss. 2, p. 490-491.

KUME, S. and NISHIHARA, H. Metal-based photoswitches derived from photoisomerization. *Struct. Bond.*, 2007, Vol. 123, p. 79-112.

OTSUKI, J. Redox and light responsive molecular switches for energy and electron transfer processes. In ARIGA, K. and NALWA, H. S. Bottom-Up nanofabrication: Supramolecules-II. Stevenson Ranch: American Scientific Publications, 2009. Chapter 3, Vol. 2, p. 93-123.

PORT, H.; SEIBOLD, M. and WOLF, H. C. Fulgides as light switches for intra-supramolecular energy transfer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, Vol. 283, Iss. 1, p. 75-80.

RAYMO, F. M. and TOMASULO, M. Electron and energy transfer modulation with photochromic switches. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, Vol. 34, Iss. 4, p.327-336.

SEKI, S. and SORAI, M. Phonon coupled cooperative low-spin $^1\text{A}_1 \leftrightarrow$ high-spin $^5\text{T}_2$ transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ crystals. *J. Chem. Phys. Solids.*, 1974, Vol. 35, Iss. 4, p. 555-570.

SONMEZ, G. Polymeric electrochromics. *Chem. Commun.*, 2005, p. 5251-5259.

SZACIŁOWSKI, K. Digital information processing in molecular systems. *Chem. Rev.*, 2008, 108, p. 3481-3548.

TSUCHIYA, S. Intramolecular electron transfer of diporphyrins comprised of electron-deficient porphyrin and electron-rich porphyrin with photocontrolled isomerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, Vol. 121, Iss. 1, p. 48-53.

YOKOYAMA, Y. Molecular switches with photochromic fulgides. In FERINGA, B. L. Molecular switches. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. Chapter 4, p.107-121.

Capítulo 2 - Azobenzenos

2 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE ABSORÇÃO E FOTOISOMERIZAÇÃO DOS AZOBENZENOS

2.1 Introdução

Nesta parte do capítulo será apresentada uma breve introdução às propriedades tanto espectroscópicas de absorção na região do UV-Vis quanto fotoquímicas (fotoisomerização) dos azobenzenos. Observa-se que existe uma classificação dos azobenzenos segundo as características espectroscópicas em função dos substituintes nos anéis benzênicos, onde estes mesmo substituintes desempenham um papel crucial na cinética do processo de isomerização.

O objetivo desta seção é familiarizar o leitor com a terminologia utilizada e as atribuições usuais dos espectros eletrônicos de azobenzenos.

2.1.1 Espectro Eletrônico de Absorção UV-Vis de Azobenzenos

Os azobenzenos são uma família de compostos constituídos por dois anéis aromáticos ligados através do grupo azo, $-N=N-$, cujo representante mais simples é conhecido com o nome de azobenzeno ou difenildiazeno, sendo este último o nome recomendado pela IUPAC.

Esta família de compostos apresenta uma forte absorção eletrônica que faz destes compostos altamente coloridos. Dependendo dos substituintes, os máximos de absorção podem ser deslocados desde a região espectral do UV até o vermelho, conseguindo assim ampliar a gama de cores exibida pelos ditos compostos. Estas características fazem dos azobenzenos uma das famílias mais importantes utilizadas na indústria dos corantes, sendo que corantes azóicos representam 60% da produção industrial [Zollinger, H. 2003].

O grupo azo é planar, semelhante às duplas ligações $C=C$, apresenta dois isômeros geométricos, E (do alemão, *entgegen*, opostos) e Z (do alemão, *zusammen*, juntos), ao redor da ligação $N=N$. Na família dos azobenzenos, a conversão entre os isômeros muda bruscamente, não só a conformação, mas também o tamanho da molécula, sendo que a distância entre as posições 4 e 4' dos anéis benzênicos, diminui com a formação do isômero Z.

No isômero E do azobenzeno, as posições mais afastadas nos anéis aromáticos encontram-se distanciadas por 9,0 Å, enquanto que no isômero Z esta distância é de 5,5 Å [Kumar, G. S. e Neckers, D. C. 1989]. Associado a esta mudança, ocorre um aumento apreciável no momento de dipolo da molécula; o isômero E é praticamente plano com um momento dipolar (μ) de aproximadamente 0 D (Debye), entretanto o isômero Z apresenta uma geometria angular, na qual os anéis giram para evitar repulsões estéricas, ficando uma das nuvens π de um dos anéis na frente do plano do outro anel aromático, resultando em um $\mu \sim 3$ D [Kumar, G. S. e Neckers, D. C. 1989], como representado na Figura 2.1.

Figura 2. 1 Isômeros geométricos do Azobenzeno.

A estrutura eletrônica do grupo azo é caracterizada por um sistema π eletrônico similar ao do eteno, o qual apresenta funções de onda antissimétricas relativas ao plano molecular e pelo seu peculiar sistema de elétrons n.

Os orbitais n situados nos dois átomos de nitrogênio adjacentes são simétricos em relação ao plano da molécula. Estes, originalmente degenerados, interagem fortemente dividindo-se nos orbitais n_a e n_s com uma alta separação energética ($\Delta n \approx 25.000 \text{ cm}^{-1}$ no azometano) [Houk, K. N. et al. 1975]. Onde o orbital de maior energia é a combinação antissimétrica denotada como n_a , e o orbital de menor energia é a combinação simétrica, n_s . Por razões de simetria os sistemas eletrônicos n e π são ortogonais.

A natureza eletrônica do grupo azo determina suas propriedades espectroscópicas e fotoquímicas, portanto seu espectro eletrônico revela bandas correspondentes a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

A ligação de grupos aromáticos a cada um dos átomos de nitrogênio do grupo azo leva a uma distribuição eletrônica estendida. Com o aumento da conjugação, os

azocompostos aumentam sua foto-estabilidade e diminuem a energia das suas transições eletrônicas, em relação aos compostos com substituintes alifáticos (transições na região espectral do UV). Ademais, a diferença energética entre as bandas $n\text{-}\pi^*$ e $\pi\text{-}\pi^*$ se reduz.

Os isômeros E e Z do azobenzeno exibem três regiões de absorção no seu espectro eletrônico, posicionadas nas regiões do UV próximo e visível (Figura 2.2). Onde a banda de menor energia tem caráter $n\text{-}\pi^*$ e as outras duas, caráter $\pi\text{-}\pi^*$. Jaffé et al. basearam-se na teoria de orbital molecular para fazer a atribuição destas bandas [Jaffé, H. H. et al.1958].

Tanto o orbital molecular (*Molecular Orbital* - MO) π ocupado de maior energia (HOMO) $\pi\text{-MO}$ (π_1) quanto o orbital molecular π vazio de menor energia (LUMO) $\pi^*\text{-MO}$ (π_1^*) encontram-se deslocalizados através do corpo da molécula; os outros orbitais moleculares $\pi\text{-MOs}$ π_i ($\pi_2\text{-}\pi_7$) e $\pi^*\text{-MOs}$ π_i^* ($\pi_2^*\text{-}\pi_7^*$) estão localizados nos anéis benzênicos [Mustroph, H. 1991]. Como já mencionado para o grupo azo, os orbitais não ligantes localizam-se nos nitrogênios e estes se dividem nos orbitais n_a e n_s .

Figura 2. 2 Espectro de absorção de E e Z azobenzeno em solução de etanol [Rau, H. 2002].

Como se observa na figura 2.2, para ambos E e Z azobenzeno, as bandas na região do ultravioleta pertencem a transições permitidas do tipo $\pi\rightarrow\pi^*$. As bandas situadas a maior energia, entre aproximadamente 210 - 270 nm ($\epsilon_Z\sim 11.000$, $\epsilon_E\sim 13.000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), são devidas à excitação localizada nos anéis benzênicos, transições $\pi_i\rightarrow\pi_i^*$, enquanto que, aquelas com máximo em 280 nm ($\epsilon_Z\sim 6.000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 320 nm ($\epsilon_E\sim 21.000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), para Z e E azobenzeno respectivamente, são devidas à transição $\pi_1\rightarrow\pi_1^*$. Estas bandas sofrem deslocamento batocrômico em solventes polares, e são particularmente sensíveis ao efeito

do substituinte [Griffiths, J. 1972]. A significativa diferença em energia e intensidade da banda $\pi_1\text{-}\pi_1^*$, entre os dois isômeros, deve-se à configuração não planar do isômero Z. Neste último, as mudanças na transição $\pi_1\rightarrow\pi_1^*$ são resultado do decréscimo de energia de ressonância na molécula não planar [Hampson, G. C. e Robertson, J. M. 1941].

Como indicado pela sua baixa intensidade, além de apresentar deslocamento hipsocrômico em solventes polares [Robin, M. B. e Simpson, W. T. 1962], a banda fraca posicionada na região do visível em ambos os isômeros, deve-se ao processo $n_s\rightarrow\pi_1^*$. A absortividade molar da banda $n_s\text{-}\pi_1^*$, nos isômeros E e Z é de aproximadamente $500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\lambda\sim 440\text{ nm}$) e $1300\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\lambda\sim 430\text{ nm}$), respectivamente. A diferença na intensidade é causada pela simetria da molécula em cada uma das suas formas. Enquanto esta transição é permitida para o isômero Z de geometria C_{2v} , a mesma é proibida para a molécula de simetria C_{2h} no E azobenzeno. Embora a transição $n_s\rightarrow\pi_1^*$ para o isômero E seja proibida por simetria, sua intensidade é relativamente alta. Este fato têm sido atribuído a interações vibracionais que facilitam o acoplamento entre os estados $^1(\pi,\pi^*)$ e $^1(n,\pi^*)$, resultando em um *empréstimo* de intensidade da transição $\pi_1\rightarrow\pi_1^*$ para a transição $n_s\rightarrow\pi_1^*$. Essa interação é realizada provavelmente por vibrações fora do plano e desta forma pode limitar-se pela introdução em um meio rígido [Rau, H. 1973]. A hipótese anterior é suportada pelo fato de que a diminuição da temperatura de 293 para 103 K, resulta na queda da intensidade da banda $n_s\text{-}\pi_1^*$ [Luňák, S. et al. 1994].

No azobenzeno as transições $n_s\rightarrow\pi_1^*$ e $\pi_1\rightarrow\pi_1^*$ levam aos estados excitados $S_1(n,\pi^*)$ e $S_2(\pi,\pi^*)$, respectivamente [Hamm, P. et al. 1997; Lednev, J. K. et.al. 1998]. Tanto a separação energética entre as transições $n_s\rightarrow\pi_1^*$ e $\pi_1\rightarrow\pi_1^*$ quanto a sua posição relativa são muito sensíveis à substituição nos anéis benzênicos, o que influencia as características espectroscópicas e fotoquímicas de diferentes compostos azo-aromáticos. Assim, os compostos azobenzênicos são divididos em três classes, de acordo com a separação energética e a ordem entre seus dois estados singletes de menor energia $^1(n,\pi^*)$ e $^1(\pi,\pi^*)$ [Rau, H. 1990a]:

A) Tipo *azobenzeno*, o qual apresenta um estado de menor energia $^1(n,\pi^*)$ e uma separação considerável entre este estado e o próximo estado $^1(\pi,\pi^*)$.

B) Tipo *amino-azobenzeno*, onde os estados $^1(n,\pi^*)$ e $^1(\pi,\pi^*)$ têm energias comparáveis.

C) Tipo *pseudo-estilbeno*, neste, o estado de menor energia é o estado $^1(\pi,\pi^*)$. Nas figuras 2.3 e 2.4 exemplificam-se respectivamente as estruturas e os espectros eletrônicos de cada classe de azobenzenos.

Figura 2. 3 Exemplos das três classes espectroscópicas dos azobenzenos: A) azobenzenos; B) amino-azobenzenos e C) pseudo-estilbenos.

Figura 2. 4 Espectro de absorção das moléculas de (—) (E)-azobenzene, (—) (E)-4-amino-azobenzene e (—) (E)-4-amino-4'-nitro-azobenzene (tipo pseudo-estilbene) em etanol. [Rau, H. 2002]

A partir deste ponto, se fará referência às bandas, $n_s-\pi_1^*$ e $\pi_1-\pi_1^*$, como $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, e às transições, $n_s \rightarrow \pi_1^*$ e $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$, como $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Na figura 2.5 é apresentada a estrutura química do azobenzene e a numeração das suas respectivas posições.

Figura 2. 5 Estrutura do azobenzeno, numeração das posições.

A. Tipo azobenzeno:

Em linhas gerais, as características espectrais apresentadas pelo azobenzeno, descritas anteriormente, são comuns para este tipo de azocompostos. Neles, os substituintes nas posições *orto*, *meta* e *para* (*o*-, *m*- e *p*-) nos anéis benzênicos, causam pouca perturbação no sistema π eletrônico da estrutura azobenzênica, fato que permite que a separação energética entre os estados $^1(\pi, \pi^*)$ e $^1(n, \pi^*)$ continue sendo considerável; além disso, a posição das bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ permanecem nas regiões espectrais do UV próximo e o visível, respectivamente.

A classe de compostos tipo azobenzeno inclui derivados com substituintes alquil, aril, halogenetos, carbonila, amida, nitro, nitrila, 3-amino, 3-metóxi, 3-hidroxila, éster e ácido carboxílico [Dhammika Bandara, H. M. e Burdette, S. C. 2012].

Comparativamente ao azobenzeno, a introdução de substituintes em um ou nos dois anéis benzênicos, causa geralmente deslocamento batocrômico do máximo da banda $n-\pi^*$, enquanto o deslocamento do máximo da banda $\pi-\pi^*$ varia dependendo das características dos substituintes, podendo mostrar deslocamentos tanto hipsocrômico quanto batocrômico; a posição das transições $\pi_i \rightarrow \pi_j^*$ permanece inalterada. Em *n*-hexano o (*E*)-azobenzeno apresenta os máximos das bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ em 318 e 432 nm, enquanto para o derivado (*E*)-2,2',4,4',6,6'-hexametilazobenzeno os correspondente máximos aparecem em 328 e 455 nm no mesmo solvente [Rau, H. 1988].

Para os compostos classificados do tipo azobenzeno, a influência do solvente no espectro de absorção é pouco acentuada. Os comprimentos de onda dos máximos de absorção nas bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ mudam de 5 a 10 nm em solventes de diferentes polaridades. Por exemplo, para o composto (*E*)-4-nitrozobenzeno, em 1-propanol, os máximos de absorção se encontram em 330 e 430 nm, estes mesmos mudam para 328 e 440 nm quando o solvente utilizado é metilciclohexano [Gabor, G. e Fischer, E. 1971].

B. Tipo amino-azobenzeno:

Os amino-azobenzenos são substituídos nas posições *orto* ou *para* com grupos elétron doadores (tipicamente um grupo amino). Neste tipo de azocompostos, a influência do substituinte faz com que o estado $^1(\pi, \pi^*)$ tenha sua energia diminuída, enquanto o estado $^1(n, \pi^*)$ permanece quase inalterado. Conseqüentemente, no espectro eletrônico de amino-azobenzenos, se observa uma maior proximidade entre as bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, que dependendo da influência do meio, podem apresentar-se sobrepostas ou até trocar de posição. Dessa forma podem exibir um espectro característico de azobenzenos, em solventes apolares, ou revelar um espectro típico dos compostos tipo pseudo-estilbeno, quando dissolvido em solução ácida ou em solventes polares próticos [Rau, H. 1990a].

A mudança batocrômica da banda $\pi-\pi^*$ é o resultado da transferência de carga interna ICT (do inglês “Internal Charge Transfer”) entre o substituinte fortemente elétron doador e o grupo Azo, o qual atua como receptor de elétrons [Luňák, S. et al. 1994]; esta característica é acentuada com a introdução de um grupo fortemente elétron receptor como o nitro ou o ciano em pseudo-estilbenos.

O efeito do deslocamento batocrômico da banda $\pi-\pi^*$, permite que os amino-azobenzenos exibam forte absorção na região azul do visível.

C. Tipo pseudo-estilbeno:

Os pseudo-estilbenos são caracterizados por uma distribuição de elétrons altamente assimétrica do sistema π conjugado, a qual é resultante da substituição na posição *para*, 4, com grupos fortemente doadores tais como os grupos amino, metóxi e hidróxi, e na posição *para'*, 4', com grupos fortemente receptores de elétrons, como nitro, ciano e carbonila, respectivamente. Este tipo de substituição também é chamado de padrão de substituição push-pull (empurrar-puxar).

O espectro de absorção dos pseudo-estilbenos destaca-se por apresentar uma banda larga e intensa na região espectral do visível (ver figura 2.4). O tipo de substituição nestes compostos causa uma diminuição da energia do estado $^1(\pi, \pi^*)$. Esta diminuição é tal que, em relação ao azobenzeno, ocorre uma inversão da posição dos estados $^1(\pi, \pi^*)$ e $^1(n, \pi^*)$. Portanto, o primeiro estado singlete excitado dos pseudo-estilbenos têm caráter $^1(\pi, \pi^*)$.

Como mencionado anteriormente, a substituição nos pseudo-estilbenos leva a uma forte transferência de carga interna ICT, do doador ao receptor de elétrons posicionados nos extremos da molécula, o que faz que a banda $\pi\text{-}\pi^*$ se movimente para o vermelho. Esta banda se apresenta larga e com pouca estrutura vibracional. A fraca transição $n\rightarrow\pi^*$, insensível à substituição, não é explicitamente identificada no espectro, já que esta permanece oculta sob a forte transição $\pi\rightarrow\pi^*$ [De Boni, L. et al. 2008].

Pseudo-estilbenos são fortemente influenciados pelo solvente. A sensibilidade da posição do comprimento de onda máximo da banda de absorção com a polaridade do solvente, se espera que seja devida à natureza altamente polar do estado excitado. Como pode se observar na figura 2.6, os máximos de absorção exibem um notável solvatocromismo positivo da transição $\pi\rightarrow\pi^*$.

Figura 2. 6 Influência da polaridade do solvente no máximo de absorção em (E)-4-amino-4'-nitroazobenzeno. Espectros em: (1) n-heptano, (2) clorofórmio, (3) acetona, (4) acetonitrila, (5) THF e (6) DMSO [Matczyszyn, K., et al. 2001].

Como resultado da distribuição eletrônica assimétrica os pseudo-estilbenos, apresentam propriedades ópticas não-lineares e freqüentemente têm as melhores respostas em sistemas nos quais as propriedades foto-switch são necessárias. Como por exemplo, temos o fato de que os pseudo-estilbenos podem ser orientados em campos elétricos, e os momentos eletrônicos de maior ordem da distribuição eletrônica resultam em uma

significante resposta não-linear [Delaire, J. A. e Nakatani, K., 2000; Brzozowski, L. e Sargemt, E. H., 2001].

2.1.2 Isomerização de Azobenzenos

Certamente, a principal característica dos azobenzenos é a sua propriedade de fotoisomerização, rápida, eficiente e completamente reversível (Figura 2.7).

Figura 2. 7 Isomerização do Azobenzeno mostrando a interconversão das formas E e Z.

Como pode observar-se na figura 2.7, a absorção de um fóton resulta na movimentação dos anéis fenílicos sobre a ligação azo, convertendo o isômero E no isômero Z, E→Z. O isômero E é quase sempre o isômero termodinamicamente mais favorável, sendo mais estável em relação ao isômero Z entre aproximadamente 50-100 kJ/mol [Mita, I.

et al. 1989]. A barreira de energia do estado foto-excitado é da ordem de 200 kJ/mol [Monti, S. et al. 1982]. Como resultado tem-se que na ausência de luz, os azobenzenos são encontrados predominantemente na forma E. A absorção de um fóton pela espécie E, promovida pela excitação tanto em $S_0 \rightarrow S_1$ quanto $S_0 \rightarrow S_2$, causa a isomerização para o estado Z com alto rendimento quântico. O processo reverso é obtido quando a espécie Z absorve um fóton, através do S_1 ou S_2 , resultando na fotoisomerização para a forma E, $Z \rightarrow E$. [Kobayashi, T. et al. 1979; Lednev, I. K. et al. 1996]. Entretanto, a conversão da espécie Z na respectiva forma E, ocorre também na ausência de luz, em uma escala de tempo que depende do tipo de substituinte presente na molécula. Os tempos de vida são tipicamente da ordem de horas, minutos e segundos, respectivamente para azobenzenos, amino-azobenzenos e pseudo-estilbenos. A barreira para a isomerização térmica é ~95 kJ/mol [Brown, E. V. e Granneman, G. R. 1975; Haberfield, P. et al. 1975].

A fotoisomerização de azocompostos é uma reação muito rápida. Após a irradiação com luz, as moléculas no estado excitado isomerizam ou retornam ao estado fundamental com uma alta eficiência. Dessa forma a isomerização é o processo fotoinduzido predominante, pelo que azobenzenos são fotoquimicamente estáveis. Desta forma os azocompostos têm a capacidade de resistir a muitos ciclos de isomerização. Sua resistência à fadiga confere aos azocompostos em principal candidato na elaboração de dispositivos fotônicos, onde a estabilidade é necessária [Rau, H. 2002; Hagen, R. e Bieringer, T. 2001; Ichimura, K. 2000; Pieroni, O. 2001].

Fotoisomerização:

A eficiência dos fotoprocessos $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$, são afetados por vários fatores, entre os quais: o comprimento de onda de excitação, a polaridade do solvente, a temperatura e o processo térmico de retorno.

- A fotoisomerização de azobenzeno, tanto $E \rightarrow Z$ quanto $Z \rightarrow E$, apresentam uma maior eficiência quando se realiza a excitação ao S_1 ao invés do S_2 , o qual é uma violação da regra de Kasha [Bortolus, P. e Monti, S. 1979].

Os rendimentos quânticos de fotoisomerização, $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$, para o azobenzeno são menores quando a excitação é realizada na banda $\pi \rightarrow \pi^*$ comparados aos correspondentes valores obtidos quando a excitação é feita na banda $n \rightarrow \pi^*$. Em *n*-hexano os rendimentos do processo $E \rightarrow Z$ são 0,27 e 0,11, para excitações realizadas nas bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ respectivamente, sendo que para o processo $Z \rightarrow E$ nas mesmas bandas são 0,75 e 0,42 [Rau, H. 1990a]. Acredita-se que a diferença entre os valores do rendimento

quântico, reside no mecanismo pelo qual ocorre a isomerização após a excitação nas diferentes bandas de absorção.

- Os rendimentos quânticos para a isomerização $E \rightarrow Z$ ($\Phi_{E \rightarrow Z}$) obtidos pela excitação nas bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ aumentam com o incremento da polaridade do solvente; enquanto para o processo contrário $Z \rightarrow E$ ($\Phi_{Z \rightarrow E}$), o mesmo parâmetro causa diminuição dos rendimentos quânticos de fotoisomerização obtidos excitando nestas mesmas bandas [Bortolus, P. e Monti, S. 1979]. Uma observação interessante feita por estes autores é que a polaridade do solvente tem uma pequena influência na relação $\Phi_{\pi-\pi^*}/\Phi_{n-\pi^*}$ para os dois processos $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$. A correlação entre os rendimentos nas diferentes bandas sugere que, a dependência do Φ com o comprimento de onda de excitação, não é resultado do processo ocorrendo em diferentes estados excitados com distintas reatividades, mas em seu lugar, só um estado excitado, o $^1(n,\pi^*)$ ou um estado mais facilmente populado através deste, que desde o $^1(\pi,\pi^*)$, seria o responsável pela fotoisomerização [Bortolus, P. e Monti, S. 1979].

- A variação da temperatura influi ligeiramente nas eficiências das isomerizações fotoinduzidas. Malkin e Fischer observaram que a diminuição no rendimento quântico de fotoisomerização é mais acentuada para o processo $E \rightarrow Z$ que para o processo $Z \rightarrow E$, quando a temperatura é variada em um intervalo de 298 a 93 K. Adicionalmente, destacam que o rendimento $\Phi_{Z \rightarrow E}$ muda muito pouco quando se passa de um ambiente fluido ($\Phi_{Z \rightarrow E}$ obtido a temperatura ambiente) a uma matriz rígida ($\Phi_{Z \rightarrow E}$ obtido a 95 K). A influência da temperatura repercute na composição no equilíbrio da reação. A temperatura ambiente, o equilíbrio atingido sob o processo $E \rightarrow Z$ para azobenzeno, tem 18 % da espécie E, enquanto que a 98 K esta percentagem passa a ser 95 %, quando a excitação é realizada na banda $\pi \rightarrow \pi^*$ [Malkin, S. e Fischer, E. 1962].

- A isomerização térmica de retorno afeta só o processo fotoquímico $Z \rightarrow E$, já que ao ser um processo competitivo, na medida em que a velocidade de retorno térmica seja elevada, o rendimento quântico $\Phi_{Z \rightarrow E}$ fica cada vez mais difícil de obter. Nos compostos do tipo azobenzeno, o processo térmico é muito pouco significativo, podendo ser desconsiderado. Já em amino-azobenzenos, a isomerização térmica leva a problemas na determinação do rendimento quântico dependendo do meio de reação, ou seja, quanto o solvente possa afetar a isomerização térmica. Em pseudo-estilbenos este problema é muito mais marcante, e em geral à temperatura ambiente a detecção do processo fotoquímico não é possível por técnicas convencionais, sendo necessária a utilização de técnicas resolvidas no tempo para conseguir acompanhar estes processos.

Isomerização térmica:

Independentemente das características mesoméricas ou estéricas do substituinte, em compostos do tipo azobenzeno, a velocidade de retorno térmica é maior nestes compostos do que para o composto não substituído. O efeito total do substituinte na reação térmica não é muito grande, compostos substituídos na posição *para* isomerizam mais rápido que aqueles substituídos em *meta*. O aumento da polaridade do solvente não interfere neste processo. [Talaty, E. R. e Fargo, J. C. 1967]. Por exemplo, a 35 °C a velocidade de retorno térmica para azobenzeno em benzeno é de $3,58 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$, enquanto que para os derivados *p*-metóxi-azobenzeno e *p*-nitro-azobenzeno, no mesmo solvente, as velocidades são $10,3$ e $93,3 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

O processo de isomerização térmica Z→E para amino-azobenzenos é geralmente mais rápida que para compostos do tipo azobenzeno; embora as energias de ativação de compostos tipo amino-azobenzenos (E_a entre 75 e 88 kJ/mol) não sejam muito diferentes que as apresentadas pelo tipo azobenzeno [Rau, H. 2002]. Substituintes elétron doadores causam uma modesta redução na barreira de isomerização térmica pelo incremento na densidade eletrônica no orbital π^* , assim 4-amino e 4-metóxi-azobenzeno têm velocidades de isomerização térmica maiores que o azobenzeno [Wildes, P. D. et al. 1971]. A escala de tempo na qual o processo de isomerização ocorre para estes compostos, faz necessária a utilização de técnicas de Flash para o seu estudo.

Os pseudo-estilbenos apresentam velocidades de retorno térmica extremamente rápidas, da ordem de milissegundos. Azocompostos tipo pseudo-estilbenos respondem ao aumento da polaridade do solvente incrementando suas velocidades de retorno térmicas. Wildes e colaboradores estimaram as energias de ativação para o composto 4-(dimetilamino)-4'-nitroazobenzeno em vários solventes. Eles observaram uma variação considerável quando se passa de um solvente apolar como o benzeno a um altamente polar como o N,N-dimetilformamida. Nestes solventes a energia de ativação foi de 58,6 e 37,7 kJ/mol respectivamente. [Wildes, P. D. et al. 1971]. Para pseudo-estilbenos foi observado que quanto maior o momento dipolar do azocomposto e mais polar o solvente, maior será a velocidade de isomerização e menor a energia de ativação E_a do processo térmico de retorno Z→E. Como consequência, para azocompostos tipo pseudo-estilbeno quanto maior o seu momento de dipolo maior influência será notada na sua velocidade térmica de isomerização com o incremento ou a diminuição da polaridade do solvente [Nishimura, N. et al. 1976].

O estado fotoestacionário:

A reação de isomerização fotoinduzida dos azobenzenos atinge um estado de equilíbrio, o estado fotoestacionário ou PS (do inglês “photostationary state”), o qual tem uma composição de equilíbrio E/Z dependente da contribuição de cada um dos processos que simultaneamente acontecem, isto é, a foto-conversão no isômero Z, a relaxação térmica de retorno ao estado E, e a reconversão ao E-azobenzeno pela absorção de luz pelo seu isômero. Portanto, a composição do PS é única para cada composto e vai depender dos rendimentos quânticos para cada um dos processos ($\Phi_{E \rightarrow Z}$ e $\Phi_{Z \rightarrow E}$) e da constante de velocidade de retorno térmico. Conseqüentemente o PS é afetado pela intensidade e o comprimento de onda da luz incidente, pela temperatura e pelo ambiente em torno do composto [Barrett, C. J. et. al. 2012]. A composição do PS, sob irradiação moderada, é predominantemente Z em compostos tipo azobenzeno, uma mistura de E e Z para amino-azobenzenos, e predominantemente E para pseudo-estilbenos.

Mecanismo de isomerização de Azocompostos:

A grande similaridade estrutural entre o azobenzeno e o estilbeno sugere que a isomerização pode acontecer através do mesmo mecanismo. Nos estilbenos a isomerização acontece por rotação em torno da dupla ligação C=C, espera-se que este mesmo mecanismo ocorra para o azobenzeno. Em 1966 um segundo mecanismo de isomerização foi proposto [Curtin, D. Y. et al. 1966]. Os dois diferentes mecanismos para a isomerização Z-E de azocompostos são apresentados na figura 2.7 [Bunce, N. J. et al. 1987].

Figura 2. 8 Possível mecanismo para a reação de isomerização do isômero Z para o isômero E. O mecanismo pode ser tanto rotacional, rota superior, quanto por inversão, rota inferior.

Na parte superior da figura 2.8 pode-se observar a via rotacional. Esta rota envolve uma estrutura de transição, na qual a ligação π da dupla $N=N$ se cliva para permitir a livre rotação ao redor da ligação $N-N$. A rotação muda o ângulo diedro $C-N-N-C$ enquanto o ângulo $N-N-C$ permanece fixo a $\sim 120^\circ$ [Magee, J. L. et al. 1941]. O mecanismo de inversão, mostrado na parte inferior da figura 2.8, envolve um estado de transição semi-linear com mudança na hibridização de um dos átomos de nitrogênio, de sp^2 para sp , mantendo-se assim a dupla ligação intacta. Um dos ângulos entre os átomos de $N=N-C$ é incrementado de $\sim 120^\circ$ até $\sim 180^\circ$ [Curtin, D. Y. et al. 1966].

Isomerização térmica:

Pelo fato do azobenzeno apresentar uma energia de ativação para o processo de retorno térmico inferior à do estilbeno (96 vs. 180 kJ/mol), foi aceito que este composto segue a rota de inversão para o referido processo [Rau, H. 2002].

Dependendo das características do substituinte como também do solvente, a isomerização térmica pode tomar qualquer uma das rotas. Por exemplo, após estudos de isomerização em função do solvente, o mecanismo de rotação foi proposto para ocorrer em solvente polar para o 4-(dimetilamino)-4'-nitrozobenzeno. Este composto apresenta um estado de transição dipolar, figura 2.9, no qual a estrutura de cargas separadas se estabiliza no ambiente polar proporcionado pelo solvente, portanto, a estrutura da espécie no estado de transição pode rotar livremente ao redor da ligação N-N.

Figura 2. 9 Isomerização de 4-(dimetilamino)-4'-nitrozobenzeno.

Não obstante, para este mesmo composto, o mecanismo de inversão encontra-se favorecido quando o solvente utilizado é apolar, tal como o *n*-hexano. A velocidade de isomerização térmica para 4-(dimetilamino)-4'-nitrozobenzeno é ao redor de 10⁵ vezes maior em N-metilformamida que em *n*-hexano [Nishimura, N. et al. 1976]

Fotoisomerização:

A diferença encontrada entre os valores dos rendimentos quânticos nas fotoconversões E→Z e Z→E do azobenzeno, ao se realizar a excitação em S₁ e S₂ como dito anteriormente, acredita-se que esteja relacionada ao mecanismo no qual ocorre a isomerização após a excitação nas diferentes bandas de absorção. A excitação ao estado

S_1 leva à conversão através de um mecanismo de inversão, enquanto a excitação ao S_2 pode romper a ligação π da dupla $N=N$ permitindo a isomerização por rotação [Rau, H. 1984].

A isomerização por inversão é a rota dominante em azocompostos que carecem de substituintes doadores de elétrons na posição 4'. Uma prova direta do mecanismo de inversão foi apresentada por Rau e Lüddecke [Rau, H. e Lüddecke, E. 1982] e por Tamaoki [Tamioki, N. et al. 1990] os quais observaram que benzenofanos, que não podem rotar, ainda isomerizam.

O mecanismo de isomerização ainda é objeto de controvérsia. Embora se tenham levado a cabo vários estudos mecanísticos sobre a isomerização E/Z dos azobenzenos [Dhammika Bandara, H. M. e Burdette, S. C. 2012] e se tenham estudado os efeitos dos substituintes sobre os anéis fenílicos, assim como a influência de vários parâmetros, o mecanismo ainda não é completamente esclarecido. Porém é comumente aceito que a conversão pela excitação ao S_2 para os dois fotoprocessos $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ ocorre por rotação, enquanto sob excitação ao S_1 acontece a inversão. Ainda se encontra sob discussão qual dos estados excitados participa diretamente no processo de fotoisomerização. Recentemente uma nova rota de isomerização foi proposta por Diau a rota de “isomerização sincronizada” na qual ambos os ângulos de ligação $C-N=N$ se curvam simultaneamente (Fig. 2.10) [Diau, W-G. E. 2004].

Figura 2. 10 Rota de Isomerização sincronizada.

Em outro estudo recente Orlandi [Orlandi, G. et al. 2004] propõe o mecanismo de isomerização Z-E para o azobenzeno baseado nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 . Utilizando métodos computacionais químico-quânticos foram analisados os estados de transição (TS, *transition state*) na superfície de energia potencial do estado S_1 e para as intersecções cônicas (CIs, *conical intersections*) S_0/S_1 que são mais próximas ao mínimo de energia de S_1 . Através destes cálculos, foi encontrado somente um TS, no qual existe uma torção de 60° das ligações CNNC do isômero E, que requer a menor energia de ativação de apenas 2 kcal.mol^{-1} . A menor energia das CIs, se situa também 2 kcal.mol^{-1} acima do mínimo de S_1 , e foi encontrada para um processo de torção CNNC com ângulos na faixa de $90\text{-}95^\circ$. A menor energia CI considerando um processo de inversão é de aproximadamente 25 kcal.mol^{-1} maior que o mínimo S_1 e foi caracterizada por uma estrutura molecular altamente assimétrica em que o ângulo NNC é de 174° . Estes resultados indicam que o decaimento de S_1 envolve principalmente a via de torsão, e que o mecanismo de inversão pode ter uma contribuição somente se a molécula é excitada com um excesso de energia de pelo menos 25 kcal.mol^{-1} acima do mínimo de energia de S_1 do isômero E.

Neste estudo também foram obtidos os acoplamentos spin-órbita entre S_0 e T_1 considerando várias geometrias ao longo das coordenads de torsão CNNC. Os acoplamentos spin-órbita foram de $20 - 30 \text{ cm}^{-1}$ para todas as geometrias consideradas. Uma vez que as curvas de energia potencial de S_0 e T_1 se cruzam na região dos ângulos de torsão CNNC, estes acoplamentos são grandes o suficiente para assegurar que o tempo de vida T_1 seja muito curto ($\approx 10 \text{ ps}$) e que a isomerização térmica possa ocorrer via o processo de torção não adiabático envolvendo cruzamento $S_0 - T_1 - S_0$ com fator pré-exponencial e energia de ativação de acordo com os valores obtidos dos estudos cinéticos experimentais.

Figura 2. 11 Curvas de energia para os estados S_0 , S_1 e T_1 obtidas em função do processo de isomerização Z – E (para detalhes vide Orlandi, G. et al. 2004.)

2.2 Parte Experimental

2.2.1 Equipamentos

Os espectros eletrônicos de absorção foram registrados no espectrofotômetro *HP8453*, utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico 10 mm e capacidade de 3 mL.

Na irradiação dos compostos, utilizou-se um sistema constituído por: um Lamping House da Spectral Energy com uma lâmpada de 200 W de Hg(Xe) (USHIO) operada com uma fonte Eurosep 300. Os comprimentos de onda de irradiação das amostras foram selecionados utilizando um monocromador GM100 da Spectral Energy.

Na termostatização das amostras foram utilizados os banhos: 1) *Heto Lab. Equipment* modelo CB 8-30, com capacidade aproximada de 6 litros e uma precisão de $\pm 0,1$ °C; e 2) o banho *Julabo* modelo EC-Basis Si-Ki / safety class: 1, com capacidade de ~ 12 litros e $\pm 0,1$ °C de precisão. Sendo que o banho 1) foi acoplado ao espectrofotômetro, e o 2) à linha de fotoquímica.

Para fazer a pesagem foram utilizadas as balanças digitais analíticas Ohaus Adventurer, com sensibilidade de $\pm 0,1$ mg, e a balança Shimadzu modelo AUW-D, com sensibilidade $\pm 0,01$ mg. Na dissolução dos compostos foi utilizado um sonificador Branson 2510.

2.2.2 Materiais e Métodos

2.2.2.1 Reagentes

Ácido sulfúrico (Merck), bicarbonato de sódio (Synth), cloreto de cálcio (Cinética Química), cloreto de ferro(III) (Vetec), hidróxido de sódio (Synth), metanol (Synth), oxalato de potássio mono-hidrato(Synth), pentóxido de fósforo (Aldrich), sulfato de ferro(II) heptahidrato (Synth), 1,10-fenantrolina (Aldrich), foram utilizados sem tratamento prévio.

2.2.2.2 Purificações

O tratamento dos solventes foi realizado usando os processos descritos a seguir [Armarego, W. L. F. e Perrin, D. D. 1997]:

Benzeno (Aldrich/Merck) foi tratado com ácido sulfúrico concentrado, depois lavado com água milli-Q e em seguida com solução de NaOH diluída, sendo posteriormente, lavado novamente com água milli-Q. O benzeno tratado foi então deixado em CaCl_2 por 24 h, e destilado em presença de P_2O_5 .

Tetrahidrofurano (THF) (Synth) foi purificado em duas etapas: inicialmente foi deixado na presença de sulfato de ferro(II) e hidróxido de sódio por 24 h, sendo então realizada a sua destilação; o THF destilado foi armazenado na presença de sódio metálico, e mantido na geladeira.

n-Hexano (Synth) foi mantido em agitação durante 72 h com H_2SO_4 , e no transcurso deste tempo o ácido foi trocado três vezes. Lavou-se com água milli-Q, com solução 10 % de Na_2CO_3 e novamente com água milli-Q. Guardou-se por 24 h na presença de CaCl_2 e finalmente foi destilado utilizando P_2O_5 como agente ultra-secante.

2.2.2.3 Azocompostos

Os azocompostos (hidróxi-azobenzenos) foram sintetizados pelo grupo do professor *Fernando Fernández-Lázaro* da Universidade Miguel Hernández de Elche, Espanha. Estes compostos foram utilizados da forma como foram recebidos. Os hidróxi-azobenzenos foram sintetizados pelo grupo do professor *Fernández-Lázaro* de acordo com o procedimento descrito por Haghbeem (Hagbeem, K. et al.1998).

2.2.2.4 Síntese do Actinômetro Ferrioxalato de Potássio

O ferrioxalato de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (tris(oxalato)ferrato(III) de potássio tri-hidrato) foi sintetizado seguindo o procedimento descrito por Johnson e com a modificação de Olmsted [Johnson, R. C. 1970; Olmsted III, J. 1984], no qual 6 g de oxalato de potássio

mono-hidrato, dissolvidos em 10 mL de água a 60 °C, foram misturados com 4 mL de uma solução de cloreto de ferro(III) 0,4 g/mL à mesma temperatura. Quando a mistura de reação atingiu a temperatura ambiente, esta foi mergulhada em um banho de água-gelo até cristalização total do sal de interesse. A purificação do ferrioxalato de potássio foi realizada através de três recristalizações sucessivas, utilizando-se no máximo 10 mL de água; ao final, os cristais verdes obtidos foram lavados com pequenas quantidades de água gelada e finalmente com metanol gelado. A síntese foi feita ao abrigo da luz. O rendimento da reação foi de aproximadamente 65 %.

2.2.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV-Vis: Determinação da Absortividade Molar

As absortividades molares foram determinadas através dos gráficos de absorção versus concentração, onde o valor do coeficiente angular corresponde à absortividade molar (ϵ). A variação da absorbância com a concentração dos azocompostos para a determinação de ϵ , foi efetuada através de adições sucessivas de pequenas alíquotas da solução estoque, no solvente de interesse, para obter concentrações no intervalo de 6×10^{-6} a 1×10^{-4} M, aproximadamente.

Foram preparadas soluções estoques dos azocompostos na faixa de concentração de 3×10^{-3} a 6×10^{-3} M em benzeno e THF.

O procedimento para preparação das soluções foi realizado sempre na ausência de luz. Depois da pesagem dos sólidos, foram realizadas sucessivas adições de solvente com sonicação até atingir $\frac{3}{4}$ partes do volume total do balão. Neste ponto a solução foi submetida a aquecimento em banho Maria, mantendo a temperatura 10°C abaixo do ponto de ebulição do solvente. O aquecimento foi efetuado por um período de 30 minutos, e por um período igual, deixou-se que a solução atingisse a temperatura ambiente. Só depois deste processo o volume do balão foi completado, obtendo a solução de trabalho. Realizou-se esta seqüência com o objetivo de manter os compostos na forma *trans*.

2.2.2.6 Isomerização Térmica e Fotoinduzida dos Azobenzenos

Para realizar os experimentos de irradiação, foram preparadas soluções dos azobenzenos de concentrações na faixa de 4×10^{-5} – 5×10^{-5} M, que correspondem aproximadamente a 1,0 de absorbância no comprimento de onda do máximo de absorção. No processo de preparação das soluções permaneceram os mesmos cuidados detalhados na seção anterior.

A foto-conversão entre os isômeros realizou-se da seguinte maneira:

A conversão E→Z foi realizada irradiando as soluções dos azocompostos, na forma E, na região espectral da banda $\pi\text{-}\pi^*$ e também, em experimentos independentes, na banda $n\text{-}\pi^*$, nos dois casos até a obtenção do estado fotoestacionário, PS.

A reação de retorno Z→E foi realizada fotoquimicamente pela irradiação na região da banda $n\text{-}\pi^*$ do sistema que se encontrava no estado PS. A reação Z→E térmica também foi estudada, mas neste caso, depois de atingir o estado PS, realizou-se o acompanhamento da isomerização mantendo as soluções na ausência de luz.

2.2.2.7 Energia de Ativação dos Azobenzenos

Nos experimentos realizados para a obtenção da energia de ativação, empregou-se um filtro de corte Corning CS 7-37 acoplado ao espectrofotômetro, para atenuar a radiação que atinge a amostra no momento de registrar os espectros, permitindo só a passagem de luz na região espectral da banda $\pi\text{-}\pi^*$, e assim minimizar os efeitos do retorno fotoquímico Z→E induzido pela lâmpada do espectrofotômetro. Na figura 2.12 se apresenta o espectro de transmitância do filtro utilizado.

Figura 2. 12 Espectro de transmitância do filtro.

O filtro, como observado na figura 2.12, transmite luz na região entre aproximadamente 320 nm e 380 nm, além disso, só 40% da luz procedente da lâmpada do espectrofotômetro atinge a amostra.

Foram cuidadosamente ajustadas as condições de agitação e termostatização das amostras; as soluções após preparadas foram mantidas no banho termostatizado durante 20 min antes de iniciar os experimentos. A termostatização foi mantida tanto na irradiação das amostras para a obtenção do PS como no acompanhamento espectrofotométrico de retorno $Z \rightarrow E$.

2.2.2.8 Cinética de Isomerização

O processo de isomerização dos azocompostos segue uma cinética de primeira ordem, cujas constantes de velocidade foram obtidas utilizando-se a expressão:

$$\ln \left[\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right] = kt \quad \text{eq. 2.1}$$

Em que t é o tempo, k a constante de velocidade de isomerização e A_0 , A_t e A_∞ são as absorvâncias no comprimento de onda λ nos tempos 0, t e infinito, respectivamente.

2.2.2.9 Actinometria

O ferrioxalato de potássio $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, conhecido como actinômetro de Parker, foi utilizado para medir a intensidade I_0 da lâmpada nos comprimentos de onda 320, 360, 430, 435, 440 e 480 nm; para tal fim, foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução 0,1% de 1,10-fenantrolina tamponada (pH 4,6): para 50 mL de solução, utilizou-se 50 mg de 1,10-fenantrolina, 11,25 g de $Na(CH_3COO) \cdot 3H_2O$ e solução de H_2SO_4 0,5 M.
- Solução de ferrioxalato de potássio: foram preparadas soluções com duas concentrações diferentes, 0,012 M a qual foi utilizada para medir a intensidade nos comprimentos de onda 320 nm a 435 nm, e 0,15 M para a medição em 440 nm e 480 nm, ambas em 0,05 M de H_2SO_4 . A diferença na concentração das soluções é devida ao complexo de ferro(III) apresentar absorção menor a partir de 440 nm, fazendo portanto indispensável a presença de um número maior de moléculas para aumentar a probabilidade de que a fotoreação aconteça e que esta seja mensurável.

O procedimento adotado foi o recomendado por Fisher [Montalti, M. et al. 2006; Fisher, E. 1984]. Uma alíquota de 2 mL de solução do actinômetro 0,012 M foi colocada em uma cubeta, com caminho óptico de 1 cm, e irradiada por 1 min (solução A) mantendo sempre uma agitação eficiente, enquanto uma alíquota idêntica (solução B) foi mantida no escuro. Ao final do tempo de irradiação, 335 μ L de solução 0,1 % de 1,10-fenantrolina foram adicionados em cada uma das cubetas, mantendo estas protegidas da luz durante 20 min. Após este tempo, foram registrados os espectros de absorção de cada uma das soluções, e então utilizadas as absorbâncias obtidas em 510 nm, para fazer os cálculos da intensidade de luz emitida pela lâmpada no comprimento de onda testado. Isto é possível, pois quando o ferrioxalato de potássio é irradiado acontece a seguinte fotoreação:

O Fe(II) produzido durante o período de exposição à luz é monitorado pela formação do complexo de Fe(II) com a 1,10-fenantrolina (Phen), o qual é altamente colorido, e apresenta uma absorvidade molar em 510 nm, ϵ_{510} , igual a $1,11 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

O cálculo da intensidade da luz incidente (I_0) foi então realizado utilizando a seguinte expressão:

$$I_0 = \left[\frac{\Delta A \ V_1 \ V_3}{\Phi_\lambda \ \varepsilon_{510nm} \ V_2 \ t \ l} \right] N_A \quad \text{eq.2.2}$$

Em que:

- I_0 = intensidade da luz incidente, em fóton*s⁻¹.
- ΔA = diferença de absorbância entre as alíquotas fotolisadas e não-fotolisadas.
- Φ_λ = rendimento quântico do actinômetro irradiado no λ de interesse.
- l = caminho óptico percorrido, em cm.
- t = tempo de irradiação, em s.
- V_1 = volume da solução de actinômetro irradiado em L.
- V_2 = volume da alíquota tomada para análise em mL, sendo que em nosso caso $V_1 = V_2$.
- V_3 = volume final, V_2 mais volume de 1,10-fenantrolina em mL.
- N_A = constante de Avogadro.
- ε_{510nm} = absortividade molar do complexo $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ em 510 nm.

A intensidade da luz, irradiada pela lâmpada, para cada um dos comprimentos de onda utilizados nos experimentos de irradiação, encontram-se resumidas na **tabela A1 nos anexos**.

2.2.2.10 Obtenção do Rendimento Quântico de Fotoisomerização

Os rendimentos quânticos para os processos de fotoisomerização $E \rightarrow Z$, $\Phi_{E \rightarrow Z}$, e $Z \rightarrow E$, $\Phi_{Z \rightarrow E}$, dos azobenzenos foram calculados utilizando a expressão:

$$\Phi_{Iso} = \frac{n \ N_A}{I_0 \ t} \quad \text{eq.2.3}$$

Sendo que Φ_{iso} representa o rendimento quântico do fotoprocesso de interesse, n é o número de mols de azocomposto fotoisomerizado, N_A é a constante de Avogadro, I_0 a intensidade no comprimento de onda de trabalho e t é o tempo utilizado na irradiação da amostra em s.

Na obtenção dos dados experimentais, empregaram-se soluções em benzeno cujas concentrações estavam entre $3,64 \times 10^{-5}$ e $4,16 \times 10^{-5}$ M, as quais se encontravam em equilíbrio com oxigênio. Medidas actinométricas foram feitas antes e depois de testar os azocompostos.

Utilizaram-se tempos de irradiação com os quais a percentagem de conversão foi no máximo de 10 %. Estes tempos foram estimados através da lei de velocidade para cada um dos azocompostos. Além disso, foi assumido que o isômero Z tem absorbância zero em determinado comprimento de onda, a saber: 358, 390 e 410 nm para, respectivamente H-Azo-H, HO-Azo-I e HO-Azo-NO₂, e 380 nm para os compostos HO-Azo-X com substituintes -H, -CH₃ e -OCH₃. Estas informações tem o intuito de ajudar a calcular a concentração das espécies E e Z. Os comprimentos de onda para os HO-Azo-X foram escolhidos baseando-se no espectro do (Z)-4-cloro-4'-hidróxi-azobenzeno em benzeno, o qual foi calculado por Brode e colaboradores [Brode W. R. et al. 1952. No caso do azobenzeno, o referido comprimento de onda é o utilizado quando este composto é empregado como actinômetro Braslavsky, S. E. et al. 2004].

Observação:

Nos métodos descritos acima de irradiação para efetuar os processos $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ deve ser mencionado que a irradiação foi feita no sistema constituído pela lâmpada Hg/Xe 200W e monocromador e as medidas no espectrofotômetro diode-array. Portanto, existe um tempo de operação no transporte da cubeta do sistema de irradiação para o sistema de detecção (espectrofotômetro). Pela proximidade dos dois equipamentos e treinamento do operador este processo foi otimizado, e contribui favoravelmente o fato de que a aquisição dos espectros no sistema diode-array se dá em ≈ 5 s, porém existe um erro intrínseco na medida devido ao retorno térmico $Z \rightarrow E$.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Espectro eletrônico de Absorção UV-Vis dos Azobenzenos

Nesta seção serão apresentados e discutidos os espectros de absorção eletrônica e as absorvidades molares dos máximos de absorção, $\lambda_{\text{máx}}$, dos 4-hidróxi-azobenzenos substituídos na posição 4', HO-Azo-X, os quais são utilizados como compostos modelo no presente trabalho.

As propriedades de absorção eletrônica dos azocompostos foram investigadas em benzeno, uma vez que estes compostos apresentam uma boa solubilidade neste solvente, e pelo fato que observamos anteriormente, para o composto HO-Azo-NO₂, que o processo de isomerização térmica é mais lento neste solvente apolar do que em solventes de maior polaridade como a acetonitrila (MeCN), o que permite o acompanhamento do processo de isomerização utilizando técnicas convencionais [Azzellini, G. C. et al. 2006]. A dependência da cinética de isomerização com a polaridade do solvente é uma característica dos amino-azobenzenos e pseudo-estilbenos [Kobayashi, S. et al. 1987; Wildes, P. D. et al. 1971], o que é aplicável ao tipo de substituição presente na estrutura azobenzênica do composto HO-Azo-NO₂, embora tenhamos observado um comportamento espectral UV-Vis mais condizente com a classe dos azobenzenos [Azzellini, G. C. et al. 2006].

Devido ao fato do THF ter-se mostrado um meio conveniente no estudo espectroscópico das tríades, a caracterização espectral dos azocompostos foi também realizada neste solvente.

Os espectros eletrônicos dos azocompostos fornecem informação muito valiosa sobre o efeito do substituinte na estrutura π eletrônica do azobenzeno; dependendo das características espectrais é possível classificar os azocompostos segundo a energia relativa das suas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ [Rau, H, 1990b]. Ademais, o conhecimento das propriedades espectrais dos azocompostos é importante, já que o estudo fotoquímico destes compostos é realizado utilizando a espectroscopia de absorção eletrônica na região espectral do UV-Vis.

Os azocompostos substituídos nas posições 4-hidróxi e 4'-X, HO-Azo-X, apresentam um perfil espectral próprio da classe dos azobenzenos, com uma banda intensa na região do ultra-violeta, entre 300 e 400 nm, atribuída a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, e uma banda pouco intensa na região do visível, correspondente a uma transição $n \rightarrow \pi^*$, a qual aparece

entre 400 e 500 nm. As figuras 2.13 e 2.14 mostram como exemplo os espectros de absorção dos hidróxi-azocompostos com substituintes iodo, HO-Azo-I, e *tert*-butil, HO-Azo-C(CH₃)₃.

Figura 2. 13 Espectro de absorção de (—) HO-Azo-I, $4,00 \times 10^{-5}$ M em THF.

Figura 2. 14 Espectros de absorção de (—) HO-Azo-C(CH₃)₃, $3,82 \times 10^{-5}$ M em benzeno.

Em princípio, esta série de azobenzenos substituídos poderia ser incluída na classe dos amino-azobenzenos, uma vez que apresenta um substituinte elétron doador na posição *para*, o que resultaria em uma banda intensa na região azul do espectro. Esta característica espectral não é observada, entretanto, como já mencionado no início deste tópico, o composto HO-Azo-NO₂ apresenta comportamento de isomerização dependente da polaridade do solvente, indicando a influência eletrônica do substituinte hidróxi.

Considerando o azobenzeno, H-Azo-H, a substituição de um dos seus hidrogênios da posição 4, pelo grupo hidróxi, -OH, dá como resultado o 4-hidróxi-azobenzeno, HO-Azo-H, o qual é o azocomposto menos substituído na série estudada. Esta substituição repercute na energia das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, causando um considerável deslocamento batocrômico da banda $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto a banda $n \rightarrow \pi^*$ se desloca para o azul, porém este deslocamento é menos destacado. Estas características podem ser observadas na figura 2.15.

Figura 2. 15 Espectros de absorção de (—) H-Azo-H, $4,80 \times 10^{-5}$ M, e (—) HO-Azo-H, $4,28 \times 10^{-5}$ M em benzeno.

O efeito da introdução de um segundo substituinte na posição 4' na energia das transições é menor. A banda $n \rightarrow \pi^*$ é praticamente inalterada, ao se comparar com o composto mono-substituído; enquanto a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ tem uma movimentação para o vermelho, embora mais discreta. O deslocamento batocrômico causado pelo segundo substituinte é só considerável para o composto HO-Azo-NO₂, o qual também apresenta sua banda $n \rightarrow \pi^*$ um pouco deslocada para o vermelho, em comparação à banda $n \rightarrow \pi^*$ dos outros

azocompostos. Nas figuras 2.16 a 2.18 se apresentam os espectros de absorção eletrônica para os azocompostos de interesse, destacando suas transições características.

Figura 2. 16 Espectros de absorção normalizados de (—) *H-Azo-H*, (—) *HO-Azo-H*, (—) *HO-Azo-C(CH₃)₃*, (—) *HO-Azo-CH₃*, (—) *HO-Azo-OCH₃*, (—) *HO-Azo-I* e (—) *HO-Azo-NO₂* em benzeno.

Figura 2. 17 Espectros de absorção normalizados de (—) *H-Azo-H*, (—) *HO-Azo-H*, (—) *HO-Azo-C(CH₃)₃*, (—) *HO-Azo-CH₃*, (—) *HO-Azo-OCH₃*, (—) *HO-Azo-I* e (—) *HO-Azo-NO₂* em benzeno. Região da banda $\pi-\pi^*$.

Figura 2. 18 Espectros de absorção normalizados de (—) H-Azo-H, (—) HO-Azo-H, (—) HO-Azo-C(CH₃)₃, (—) HO-Azo-CH₃, (—) HO-Azo-OCH₃, (—) HO-Azo-I e (—) HO-Azo-NO₂ em benzeno. Região da banda $n-\pi^*$.

Na tabela 2.1 são apresentados os máximos dos espectros eletrônicos, correspondentes ao comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) da banda $\pi-\pi^*$, dos azocompostos em solução de benzeno e THF. A tabela 2.2 mostra os deslocamentos dos máximos de absorção dos 4-hidróxi-azobenzenos frente ao azobenzeno e ao composto mono-substituído.

Tabela 2. 1 - Máximos de absorção dos azocompostos em benzeno e THF.

Composto	Soluções em Benzeno		Soluções em THF	
	Banda $\pi-\pi^*$ $\lambda_{\text{máx}}$		Banda $\pi-\pi^*$ $\lambda_{\text{máx}}$	
	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹
H-Azo-H	321	31.152,6	319	31.348,0
HO-Azo-H	345	28.985,5	350	28.571,4
HO-Azo-CH ₃	348	28.735,6	352	28.409,1
HO-Azo-C(CH ₃) ₃	348	28.735,6	352	28.409,1
HO-Azo-OCH ₃	356	28.089,9	358	27.933,0
HO-Azo-I	356	28.089,9	361	27.700,8
HO-Azo-NO ₂	370	27.027,0	382	26.178,0

A posição dos máximos de absorção da banda $n \rightarrow \pi^*$ de todos os HO-Azo-X investigados, é aproximadamente 431 nm (23.201,9 cm⁻¹), com exceção do HO-Azo-NO₂ para o qual é ~450nm (22.222,2 cm⁻¹) enquanto que para o azobenzeno é 445nm (22.471,9 cm⁻¹).

Tabela 2. 2 - Deslocamento do máximo da banda π - π dos azobenzenos comparado aos compostos H-Azo-H e HO-Azo-H.

Composto	Deslocamento de $\lambda_{\text{máx}}$, $\Delta\lambda_{\text{máx}}$ nm (cm^{-1})			
	Soluções em Benzeno		Soluções em THF	
	Composto de referência		Composto de referência	
	H-Azo-H	HO-Azo-H	H-Azo-H	HO-Azo-H
H-Azo-H	-	-	-	-
HO-Azo-H	24 (2.167,1)	-	31 (2.776,6)	-
HO-Azo-CH ₃	27 (2.417,0)	3 (249,9)	33 (2.938,9)	2 (162,3)
HO-Azo-C(CH ₃) ₃	27 (2.417,0)	3 (249,9)	33 (2.938,9)	2 (162,3)
HO-Azo-OCH ₃	35 (3.062,7)	8 (895,6)	39 (3.415,0)	8 (638,4)
HO-Azo-I	35 (3.062,7)	8 (895,6)	42 (3.647,2)	11 (870,6)
HO-Azo-NO ₂	49 (4.125,6)	25 (1.958,5)	63 (5.170,0)	32 (2.392,6)

Como observado nas tabelas 2.1 e 2.2, para os azocompostos dissolvidos em benzeno, a substituição do hidrogênio da posição 4 do azobenzeno pelo grupo hidróxi em HO-Azo-H origina um deslocamento batocrômico notável da banda $\pi \rightarrow \pi^*$, de 24 nm (2.167 cm^{-1}). O efeito causado pela entrada de um substituinte adicional, no outro extremo da molécula, ou seja, na posição 4', pode ser agrupado em três casos diferentes, assim:

1) A substituição com grupos alquílicos metil, HO-Azo-CH₃, e *tert*-butil, HO-Azo-C(CH₃)₃, resulta em um deslocamento batocrômico adicional, porém pouco significativo de 3 nm (249,9 cm^{-1}), como esperado para substituintes com pequena contribuição eletrônica, dando um deslocamento total de 27 nm (2.417 cm^{-1}), frente ao azobenzeno.

2) A introdução dos grupos metóxi, HO-Azo-OCH₃, e iodo, HO-Azo-I, se reflete em um deslocamento do máximo de absorção um pouco mais significativa, com um deslocamento batocrômico de 8 nm (895,6 cm^{-1}), em relação ao HO-Azo-H e de 35 nm (~3.063 cm^{-1}) referente a H-Azo-H.

3) O máximo deslocamento é observado para o azocomposto substituído com o grupo nitro, HO-Azo-NO₂, para este o máximo da banda π - π^* se encontra deslocado 25 nm (1.958,5 cm^{-1}) ao comparar-se com o máximo do composto mono-substituído, portanto a substituição dos dois hidrogênios em *para* do azobenzeno, pelos grupos elétron-receptor

-NO₂ e elétron-doador -OH têm como consequência um máximo de absorção deslocado 50 nm ($\sim 4.126 \text{ cm}^{-1}$) para a região de menor energia.

Os fatos descritos anteriormente são devidos ao efeito mesomérico exercido por estes grupos substituintes, onde a natureza de cada um destes se reflete em quanto a banda modifica a sua posição. Os grupos metil e *tert*-butil que tem efeito mesomérico inoperante, praticamente deixam o máximo da banda inalterada. Agora no caso dos substituintes metóxi e iodo, pode observar-se um deslocamento discreto, que para o nitro-composto fica consideravelmente visível, já que seu caráter elétron receptor intensifica o efeito mesomérico na estrutura eletrônica do azocomposto, resultando no deslocamento observado.

As tendências dos deslocamentos da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ em função dos substituintes estão de acordo com o reportado para uma série de azobenzenos substituídos, [Gore, P. H. e Wheeler, O. H., 1961] embora não exista uma correlação propriamente quantitativa, uma vez que no referido estudo as substituições ou são mono-funcionalizações no azobenzeno ou bis-funcionalizações com o mesmo substituinte nas posições 4 e 4' do azobenzeno, não ocorrendo substituição com grupos diferentes em 4 e 4' como em nosso caso.

Realizamos algumas tentativas para correlacionar as posições dos máximos de absorção com os parâmetros de Hammett, [Lide, D. R. 2004] porém não obtivemos resultados satisfatórios.

Em relação aos máximos de absorção da banda $n \rightarrow \pi^*$ dos hidróxi-azobenzenos, não foi observada uma diferença significativa na posição destes, sendo o máximo de absorção localizado em aproximadamente 431 nm. Contrariamente ao observado para a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ cujos máximos são deslocados batocromicamente; a banda $n \rightarrow \pi^*$ da série HO-Azo-X apresenta um deslocamento hipsocromico em relação ao H-Azo-H, o qual tem o máximo de absorção da banda $n \rightarrow \pi^*$ em 445 nm. Este comportamento é provavelmente devido à presença do grupo hidróxi presente em todos os derivados e que confere um caráter parcial das propriedades da classe amino-azobenzeno em que a separação entre as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ diminui consideravelmente. [Rau, H. 1990b]

Nas tabelas 2.1 e 2.2 se verifica, que o aumento na polaridade do solvente não altera a posição do máximo da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ do azobenzeno, enquanto que ocorre um incremento no deslocamento batocromico dos máximos dos hidróxi-azobenzenos. Este fato é devido ao aumento na polaridade das estruturas moleculares dos HO-Azo-X. E como é sabido, com o aumento da polaridade da estrutura molecular no estado fundamental, se tem um acréscimo

da polaridade desta mesma no estado excitado, onde uma maior polaridade do meio se traduz em uma melhor estabilização da espécie excitada e, portanto, é observada a diminuição na energia da transição.

Em relação ao perfil espectral em THF, os azocompostos apresentam, em linhas gerais, as mesmas características descritas para estes em benzeno, com algumas pequenas diferenças, onde o efeito mais distinguível da polaridade do solvente se dá para o composto HO-Azo-NO₂. Para este composto, o deslocamento batocrômico é muito maior que o observado em benzeno, sendo que neste solvente apresenta um deslocamento de 49 nm frente ao composto H-Azo-H, enquanto que em THF a diferença nos máximos é de 63 nm, o que é esperado devido ao maior caráter de transferência de carga que apresenta a banda $\pi-\pi^*$ do HO-Azo-NO₂, graças às características eletrônicas conferidas pelos substituintes -OH e -NO₂. Outra consequência particular da polaridade do solvente neste composto é a maior proximidade entre os seus estados S₁ e S₂, pois o HO-Azo-NO₂ tem uma sobreposição maior entre as bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ em THF, o que demonstra ainda mais o seu caráter de amino-azobenzeno. Tais observações são ilustradas na figura 2.19.

Figura 2. 19 Espectros de absorção de HO-Azo-NO₂ em (—) benzeno $3,54 \times 10^{-5} M$ e (—) THF $3,98 \times 10^{-5} M$.

Determinação da Absortividade Molar

Os valores das absortividades molares (ϵ) dos azocompostos foram determinados em benzeno e em THF. Para verificar as condições gerais e ilustrar o procedimento adotado, foi determinada a absortividade molar do azobenzeno. Os espectros sucessivos obtidos na titulação espectrofotométrica são apresentados na figura 2.20.

Figura 2. 20 Espectros de absorção do H-Azo-H em benzeno registrados em diferentes concentrações.

A curva da absorbância versus a concentração, para a determinação da absorptividade molar no comprimento de onda máximo da banda π - π^* é representada na figura 2.21.

Figura 2. 21 Curva para obtenção da absorptividade molar do H-Azo-H em benzeno.

As absorções medidas nos solventes seguem a lei de Beer-Lambert, o que sugere a existência de apenas uma espécie na faixa de concentrações estudada, intervalo de 6×10^{-6} a 1×10^{-4} M aproximadamente.

Na tabela 2.3 encontram-se os valores das absorptividades molares dos azobenzenos substituídos.

Tabela 2. 3 - Absortividades Molares dos azobenzenos substituídos em benzeno e THF.

Composto	Soluções em Benzeno			Soluções em THF		
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Largura de meia banda (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Largura de meia banda (nm)
H-Azo-H	321	$2,15 \times 10^4$	55	319	$2,36 \times 10^4$	59
HO-Azo-H	345	$2,43 \times 10^4$	57	350	$2,70 \times 10^4$	56
HO-Azo-CH ₃	348	$2,40 \times 10^4$	57	352	$2,86 \times 10^4$	56
HO-Azo-C(CH ₃) ₃	348	$2,65 \times 10^4$	57	352	$2,96 \times 10^4$	57
HO-Azo-OCH ₃	356	$2,62 \times 10^4$	56	358	$3,29 \times 10^4$	56
HO-Azo-I	356	$2,75 \times 10^4$	58	361	$3,35 \times 10^4$	59
HO-Azo-NO ₂	370	$2,61 \times 10^4$	67	382	$2,94 \times 10^4$	69

Pode-se observar na tabela 2.3 que as absorptividades molares dos HO-Azo-X são ligeiramente superiores em relação ao azobenzeno. Além disso, não são observadas diferenças significativas nas larguras de meia banda na série investigada, indicando que a substituição não provoca alterações na estrutura vibrônica desta série de compostos.

As absorptividades molares das bandas $n-\pi^*$ são consideravelmente menores que as das bandas $\pi-\pi^*$ sendo obtidos valores de $1.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para os HO-Azo-X, excetuando-se os compostos HO-Azo-OCH₃ e HO-Azo-NO₂ que apresentaram absorptividades molares 30 e 50% maiores que os demais membros da série respectivamente. A absorptividade molar do azobenzeno nesta banda é de aproximadamente $520 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Observa-se que a introdução de substituintes no azobenzeno causa um efeito hipercrômico na intensidade das bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, sendo intensificado quando a polaridade do solvente aumenta.

2.3.2 Fotoisomerização

Nesta seção será abordado o estudo realizado do processo fotoquímico de isomerização $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ dos hidróxi-azobenzenos, como também o estudo do seu processo de retorno térmico $Z \rightarrow E$. Como parâmetro de referência foi incluído o composto azobenzeno, H-Azo-H.

A reação de fotoisomerização $E \rightarrow Z$ do composto H-Azo-H, atinge um estado de equilíbrio, o estado fotoestacionário, o qual é rico no isômero Z, como pode se observar na figura 2.22. O estado fotoestacionário apresenta uma composição estimada dos isômeros E e Z de 25,3 e 74,7%, respectivamente.

Figura 2. 112 Espectros de absorção do composto H-Azo-H em benzeno. (—) Perfil espectral do estado fotoestacionário (PS), (—) perfil do isômero E.

A composição do estado fotoestacionário varia entre os compostos estudados. O estado fotoestacionário mais rico no isômero Z é exibido pelo composto H-Azo-H, enquanto o referido estado com maior percentagem de isômero E é apresentado pelo composto HO-Azo-NO₂. (figura 2.23).

Figura 2. 23 Espectros de absorção do composto HO-Azo-NO₂ em benzeno. (—) Perfil espectral do estado fotoestacionário (PS), (—) perfil do isômero E.

O perfil espectral de cada composto reflete a sua composição no estado fotoestacionário, e desta maneira, por exemplo, para os dois compostos citados anteriormente é possível observar grandes mudanças. No caso do H-Azo-H, onde o perfil espectral do isômero E praticamente desaparece, dando lugar a um espectro com maior caráter Z, no qual a intensidade da banda $n-\pi^*$ aumenta, o máximo na banda $\pi-\pi^*$ é deslocado para a esquerda e a sua intensidade diminui consideravelmente; ou mudanças sutis, como no caso do HO-Azo-NO₂, para o qual o perfil espectral é só levemente alterado, observando-se uma diferença dos máximos de absorção de 2 nm, e um aumento da absorção ao redor de 300 nm e na região da banda $n-\pi^*$ (aprox. 470 nm), fatos que são consequência da absorção do isômero Z.

A composição percentual do estado fotoestacionário para cada composto encontra-se na tabela 2.4.

Tabela 2. 4 - Composição do estado fotoestacionário dos azocompostos em benzeno.

Composto	Composição percentual do estado fotoestacionário	
	E	Z
H-Azo-H	25,3	74,7
HO-Azo-H	65,9	34,1
HO-Azo-CH ₃	47,1	52,9
HO-Azo-C(CH ₃) ₃	-	-
HO-Azo-OCH ₃	46,3	53,7
HO-Azo-I	44,7	55,3
HO-Azo-NO ₂	70,3	29,7

A composição do estado fotoestacionário para os compostos HO-Azo-X resumidos na tabela 2.4, são coerentes com os resultados reportados na literatura para compostos derivados di-substituídos HO-Azo-(X,X') em benzeno [Brode, W. R. et al. 1952], para os quais a percentagem de isômero Z no estado fotoestacionário é menor que 60 %.

A fotoisomerização E→Z, para cada composto, foi realizada irradiando-se na banda $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto a fotoisomerização reversa foi realizada com irradiação na banda $n \rightarrow \pi^*$.

Também foram feitos testes de fotoisomerização E→Z irradiando-se diretamente na banda $n \rightarrow \pi^*$, entretanto foi observado que o processo ocorre, mas não é eficiente.

Na figura 2.24 se apresenta a variação no perfil espectral do composto H-Azo-H em benzeno irradiado com luz de 320 nm.

Figura 2. 24 Fotoisomerização E→Z do composto H-Azo-H em benzeno, irradiado em 320 nm.

Experimentalmente observou-se que conforme a reação fotoquímica de isomerização transcorre, se faz necessário um aumento nos tempos de irradiação para obter uma variação apreciável na absorvância. Esta circunstância é condizente com o fato de que a diminuição na concentração do reagente repercute em uma queda da velocidade de reação, de forma a conseguir visualizar uma mudança espectral, portanto, é indispensável aumentar o tempo de irradiação.

No caso do composto H-Azo-H, figura 2.24, inicialmente o monitoramento da reação se realiza a cada 30 segundos, até chegar em 120 segundos. Depois deste tempo, o intervalo entre os espectros sucessivos aumenta, pois caso se continuasse o registro destes a cada 30 segundos, a variação entre um e outro espectro seria mínima. Um comportamento similar é observado nos outros compostos, mas a transformação entre os isômeros (reação de retorno) é muito mais rápida, sendo necessário registrar os espectros em intervalos de tempo menores. Como exemplo se apresenta na figura 2.25 a variação da absorvância para o composto HO-Azo-I. Cabe mencionar que os compostos substituídos chegam ao estado fotoestacionário mais rapidamente que o composto H-Azo-H; enquanto este último demora 2.160 segundos para chegar ao estado fotoestacionário, o HO-Azo-I atinge o PS em 1.280 segundos. Este fato está relacionado à diferença na intensidade da luz emitida pela lâmpada no comprimento de onda de irradiação utilizado em cada caso. Enquanto a intensidade da luz de 320 nm que atinge a solução foi de aproximadamente 6×10^{14} (fóton/s), com luz de 360 nm chegam à solução $\sim 1,6 \times 10^{15}$ (fóton/s).

Figura 2. 25 Fotoisomerização E→Z do composto HO-Azo-I em benzeno, irradiada em 360 nm.

Nas figuras 2.26, 2.27 e 2.28 apresentam-se os gráficos construídos para a obtenção da constante de velocidade de isomerização dos compostos HO-Azo-NO₂, HO-Azo-OCH₃ e HO-Azo-I respectivamente, cada um destes exemplifica um dos processos de isomerização.

Figura 2. 26 Obtenção da constante de velocidade de isomerização E→Z do composto HO-Azo-NO₂ em benzeno, irradiado em 360 nm.

Figura 2. 27 Obtenção da constante de velocidade de isomerização $Z \rightarrow E$ do composto $HO\text{-}Azo\text{-}OCH_3$ em benzeno, irradiado em 440 nm.

Figura 2. 28 Obtenção da constante de velocidade de isomerização $Z \rightarrow E$ térmica do composto $HO\text{-}Azo\text{-}I$ em benzeno, pré-irradiada com luz de 360 nm.

Os valores das constantes de velocidade de isomerização dos compostos estudados encontram-se na tabela 2.5.

Tabela 2. 5 - Constantes de velocidade de isomerização dos azocompostos em benzeno a 23 °C.

Composto	Isomerização E→Z		Isomerização Z→E		Isomerização Térmica Z→E
	$\lambda_{\text{irra.}}$ (nm)	$k_{\text{E} \rightarrow \text{Z}}$ (s ⁻¹)	$\lambda_{\text{irra.}}$ (nm)	$k_{\text{Z} \rightarrow \text{E}}$ (s ⁻¹)	k_{T} (s ⁻¹)
H-Azo-H	320	$1,8 \times 10^{-3}$	435	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-6}$
HO-Azo-H	360	$8,6 \times 10^{-3}$	430	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$
HO-Azo-CH ₃	360	$9,5 \times 10^{-3}$	440	$2,9 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
HO-Azo-C(CH ₃) ₃	-	-	-	-	-
HO-Azo-OCH ₃	360	$1,2 \times 10^{-2}$	440	$4,1 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
HO-Azo-I	360	$1,1 \times 10^{-2}$	440	$4,9 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-3}$
HO-Azo-NO ₂	360	$1,3 \times 10^{-2}$	480	$2,3 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-3}$

Como pode ser observado na tabela 2.5, ao comparar os valores das constantes de velocidade do processo térmico Z→E dos compostos H-Azo-H e HO-Azo-H, a introdução do substituinte elétron-doador hidróxi na estrutura do azobenzeno causa uma diminuição na barreira de energia que separa as duas formas isoméricas, permitindo dessa forma que as velocidades sejam maiores. A presença do grupo -OH na estrutura do composto mono-substituído faz com que a constante de velocidade do processo térmico seja aproximadamente 10.000 vezes maior, comparada à correspondente constante do composto H-Azo-H.

Dentro da série de azocompostos HO-Azo-X, observa-se um comportamento cinético que é dependente do substituinte 4'. O composto que tem o grupo nitro, HO-Azo-NO₂, é o que apresenta uma maior constante a qual é 1,5 vezes maior que a correspondente constante para o composto HO-Azo-H. No processo inverso, Z→E fotoquímico, observa-se o comportamento contrário, isto é, que o composto HO-Azo-NO₂ apresenta a menor constante entre os HO-Azo-X. Além disso, as constantes de velocidade para o processo Z→E são maiores que as do processo E→Z para cada composto.

Observando os valores das constantes de velocidade das reações fotoinduzidas, é possível inferir que no composto HO-Azo-NO₂, o grupo nitro em conjunto com o substituinte hidróxi resulta em um efeito global do tipo push-pull [Ando, R. A. et al. 2007] que facilita a isomerização E→Z e por sua vez o processo contrário Z→E é dificultado.

As constantes de isomerização do composto HO-Azo-C(CH₃)₃ não foram determinadas, pois não foi possível monitorar a reação de isomerização, já que o processo de retorno térmico à conformação E é muito rápido, e portanto, requer utilização de técnicas mais rápidas que a espectrofotometria convencional para conseguir registrar este evento. A rápida conversão se deve aos efeitos estéricos provenientes do grupo volumoso *tert*-butil.

Tentou-se realizar o estudo da isomerização dos azocompostos também em THF, mas devido à natureza polar do solvente, observamos que o processo de isomerização de retorno térmico é muito rápido, fato que impediu a realização dos experimentos fotoquímicos de isomerização E→Z e Z→E. Como anteriormente mencionado, o composto HO-Azo-NO₂ já tinha sido investigado em acetonitrila [Azzellini, G. C. et al. 2006] onde também foi observada uma cinética de isomerização muito rápida; esperava-se que em THF esta cinética fosse mais lenta pelo fato do THF apresentar uma menor constante dielétrica ($\epsilon_{\text{acetonitrila}} = 36,64$; $\epsilon_{\text{THF}} = 7,52$) [Lide, D. R. 2004]. Entretanto apesar da constante dielétrica do THF ser aproximadamente cinco vezes menor, a cinética de isomerização ainda foi muito rápida para ser acompanhada por técnicas convencionais.

Como anteriormente observado, fica claro que não só o composto HO-Azo-NO₂ tem uma cinética de isomerização dependente da polaridade do solvente, da mesma forma esta dependência é também apresentada pelos outros hidróxi-azobenzenos. Estas observações retificam a natureza dos azocompostos que estão sendo estudados, pois a dependência da cinética de isomerização com a polaridade do solvente é uma característica dos amino-azobenzenos e pseudo-estilbenos [Kobayashi, S. et al. 1987; Wildes, P. D. et al. 1971], o que é aplicável ao tipo de substituição presente na estrutura azobenzênica da série HO-Azo-X, que apresenta um comportamento espectral UV-Vis intermediário entre a classe dos azobenzenos e amino-azobenzenos.

Realizaram-se estudos de isomerização em n-hexano, solvente com polaridade baixa ($\epsilon_{\text{n-Hexano}} = 1,88$) [Lide, D. R. 2004], na tentativa de ter uma melhor compreensão de como o processo de isomerização é afetado pela polaridade do meio.

Nos testes em n-hexano se escolheu o azocomposto HO-Azo-CH₃ para ser utilizado como modelo, já que este apresenta melhor solubilidade que os outros compostos da série no referido solvente. Na figura 2.29 são mostradas as mudanças espectrais apresentadas pelo HO-Azo-CH₃ ao ser irradiado com luz de 360 nm.

Figura 2. 29 Fotoisomerização $E \rightarrow Z$ do composto $HO-Azo-CH_3$ em n -hexano $4,14 \times 10^{-5} M$, irradiado com luz 360 nm.

Como observado na figura 2.29, as variações da banda $\pi-\pi^*$ são mínimas, mesmo após 1.800 s de irradiação, o que significa que o estado fotoestacionário é rico na forma E . Como mostrado na tabela 2.4, em benzeno a composição do estado PS apresenta 47 e 53 % dos isômeros E e Z respectivamente, enquanto que em n -hexano a percentagem do isômero Z é de apenas 8 %.

Após atingir o estado PS, tentou-se realizar o processo térmico de retorno $Z \rightarrow E$, mas observou-se que este é muito rápido, o que impossibilita o monitoramento do processo por técnicas convencionais.

O fato de se obter um estado PS tão pobre na forma Z , é um indicativo de que o estado de transição destas moléculas é fortemente polar, o que dificulta a estabilização pelas moléculas de n -hexano apolares, resultando na baixa produção de isômero Z .

Isomerização Térmica dos Azocompostos - Determinação da Energia de Ativação:

Uma caracterização importante do processo de isomerização térmica é a determinação da correspondente energia de ativação do processo [Wildes, P. D. et al. 1971; Nishimura, N. et al. 1976; Brown, E. V. e Granneman, G. R. 1975]. Novamente utilizou-se o azobenzeno $HO-Azo-CH_3$ como composto modelo.

A tabela 2.6 mostra as constantes de isomerização térmica do composto HO-Azo-CH₃ em quatro temperaturas diferentes.

Tabela 2. 6 - Constantes de velocidade de isomerização Z→E térmica para o composto HO-Azo-CH₃ em benzeno.

Composto	T (°C)	$k_T (s^{-1})$
HO-Azo-CH₃	7	$6,3 \times 10^{-3}$
	15	$6,6 \times 10^{-3}$
	23	$1,0 \times 10^{-2}$
	30	$7,4 \times 10^{-3}$

Como é observado na tabela 2.6, as constantes de velocidade de isomerização a menor temperatura (7 °C) e a maior temperatura (30 °C) são praticamente iguais, apesar de uma diferença de 23 °C entre elas. Além disso, pode observar-se que para uma temperatura de 23 °C, a constante de velocidade do processo de isomerização é maior, obtendo-se um incremento da velocidade ao se aumentar a temperatura de 15 °C para 23 °C, como é esperado para a isomerização de azobenzenos [Nishimura, N. et al. 1976]; porém é observado um decréscimo na velocidade ao se elevar a temperatura para 30 °C.

Portanto, não existe uma correlação direta entre o aumento da temperatura e a constante de velocidade, ou seja, a maiores temperaturas necessariamente não apresentam maiores constantes de velocidade térmica como esperado [Atkins, P.; De Paula, J. 2006].

O fato que o processo de isomerização térmica para o composto estudado mostre um comportamento anormal, pode ser explicado tendo-se em conta que, os azocompostos com um grupo hidroxila na posição 4, tais como os nossos compostos, podem apresentar interações entre as próprias moléculas de HO-Azo-X, em virtude da formação intermolecular de pontes de hidrogênio, que envolvem o hidrogênio do grupo hidróxi e o nitrogênio do grupo azo, além disto, há a possibilidade da formação do tautômero de fenil-hidrazona [Gabor, G. et al. 1968], e da mistura dos dois processos, como se apresenta a seguir:

Formação de pontes de hidrogênio

Formação de tautômero

Combinação dos dois processos

Como essas interações intra e intermoleculares também dependem da temperatura de uma forma complexa, este é o motivo pelo qual não existe uma correlação entre a temperatura e as constantes de isomerização térmicas obtidas.

Rendimento Quântico de Fotoisomerização:

Na obtenção do rendimento quântico de fotoisomerização $E \rightarrow Z$, $\Phi_{E \rightarrow Z}$, irradiaram-se soluções dos compostos na região espectral da banda $\pi-\pi^*$, utilizando luz de 360 nm para os compostos HO-Azo-X. Na figura 2.30 se apresenta como exemplo a mudança espectral observada na irradiação do composto HO-Azo-H para obter o seu $\Phi_{E \rightarrow Z}$.

Figura 2. 30 Fotoisomerização $E \rightarrow Z$ do composto HO-Azo-H $4,28 \times 10^{-5}$ M em benzeno, irradiada com luz 360 nm. (—) Espectro inicial, (—) espectro após 5 s de irradiação.

Como se observa na figura 2.30, a diferença entre os espectros registrados antes e após irradiação é pequena, de forma que ocorra uma pequena taxa de conversão $E \rightarrow Z$, não alterando assim de forma significativa as características espectrais do isômero E pelo surgimento da espécie Z.

O rendimento quântico do fotoprocesso $Z \rightarrow E$, $\Phi_{Z \rightarrow E}$, foi obtido utilizando soluções pré-irradiadas com luz de 360 nm, as quais depois de atingir o estado PS, foram irradiadas na região espectral da banda $n-\pi^*$ com luz de 440 nm, para os compostos di-substituídos; excepcionalmente no caso dos compostos HO-Azo-NO₂ e HO-Azo-H utilizou-se luz de 480 e 435 nm respectivamente. Para ilustrar este procedimento, apresentam-se na figura 2.30 as mudanças espectrais observadas para o composto HO-Azo-H.

Figura 2. 31 Fotoisomerização Z→E do composto HO-Azo-H em benzeno $4,28 \times 10^{-5}$ M, irradiada com luz de 435 nm. (—) PS, (—) espectro após 5 s de irradiação, (—) espectro forma E.

Como no caso do processo E→Z (fig. 2.30), na figura 2.31 se observa à partir do estado PS o retorno da forma E pelo aumento da absorção. Nestes experimentos, um controle temporal da taxa de conversão Z-E é mais difícil, em função da maior velocidade do processo e ao método experimental utilizado para este acompanhamento.

Na tabela 2.7 encontram-se os rendimentos quânticos de fotoisomerização para os processos E→Z e Z→E dos hidróxi-azobenzenos.

Tabela 2. 7 - Rendimentos quânticos de fotoisomerização dos azobenzenos em benzeno a 23 °C.

Composto	$\Phi_{E \rightarrow Z}$	$\Phi_{Z \rightarrow E}$
H-Azo-H	0,13	0,35
HO-Azo-H	0,18	0,70
HO-Azo-CH ₃	0,28	0,97
HO-Azo-C(CH ₃) ₃	-	-
HO-Azo-OCH ₃	0,28	1,4
HO-Azo-I	0,26	1,6
HO-Azo-NO ₂	0,35	1,6

Ao comparar os valores dos rendimentos quânticos da isomerização fotoinduzida $E \rightarrow Z$, resumidos na tabela 2.7, pode-se observar que a introdução do grupo hidróxi causa um aumento discreto na eficiência da reação, sendo que o rendimento quântico, $\Phi_{E \rightarrow Z}$, para o composto HO-Azo-H ($\Phi_{E \rightarrow Z}=0,18$) é 1,38 vezes maior que o correspondente rendimento para o azobenzeno ($\Phi_{E \rightarrow Z}=0,13$). A inserção de um segundo substituinte na posição 4' eleva ainda mais o rendimento do fotoprocesso, observando-se para os compostos di-substituídos com os grupos metil, metóxi e iodo, um rendimento quântico maior em $\sim 2,16$ vezes que o correspondente rendimento para o composto não substituído.

Com exceção do composto com substituinte $-\text{NO}_2$, o qual apresenta o maior rendimento de fotoisomerização $E \rightarrow Z$ ($\Phi_{E \rightarrow Z}= 0,35$), o aumento na eficiência da reação para os azobenzenos di-substituídos, se apresenta independente da natureza eletrônica do substituinte.

Os maiores rendimentos apresentados pelos compostos substituídos HO-Azo-X frente ao azobenzeno, indicam que os substituintes têm um efeito positivo para a produção do isômero Z. A simples introdução do grupo $-\text{OH}$ aumenta a probabilidade de ter um processo fotoquímico e com este, diminuir outros processos de desativação do estado excitado. A introdução de um segundo substituinte na posição 4', tem um efeito aditivo, ou seja, se favorece ainda mais a desativação através de um processo químico.

Os valores obtidos dos rendimentos quânticos de isomerização $E \rightarrow Z$ dos HO-Azo-X estão em concordância com os resultados reportados por Albini e colaboradores para os compostos tipo amino-azobenzeno, 4-dietilamino-azobenzeno, $\Phi_{E \rightarrow Z} = 0,29$, e 4-dietilamino-4'-metóxi-azobenzeno, $\Phi_{E \rightarrow Z} = 0,28$, em ciclohexano [Albini, A. et al. 1983]. O que deixa claro que a introdução de substituintes nas posições 4- e 4' favorecem a desativação do estado excitado através de um processo fotoquímico, isto é, a isomerização induzida pela luz.

Referente às eficiências experimentalmente obtidas para as isomerizações fotoquímicas $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ do composto modelo H-Azo-H, podemos verificar que o valor do rendimento quântico $\Phi_{E \rightarrow Z}$ obtido concorda com o reportado na literatura o qual é 0,12 em n-hexano [Rau, H. e Yu-Quan, S. 1988], o mesmo ocorrendo para a eficiência quântica $Z \rightarrow E$ dentro dos erros experimentais (reportado 0,40 em n-hexano) [Rau, H. e Yu-Quan, S. 1988].

Ao observar a tabela 2.7 chama a atenção o fato dos compostos HO-Azo-X apresentarem rendimentos quânticos da fotoisomerização $Z \rightarrow E$ tão diferentes aos do processo inverso, os quais, além de serem numericamente maiores que os obtidos para a isomerização $E \rightarrow Z$, são também maiores que à unidade. Sabe-se que o rendimento da

reação de isomerização fotoquímica, como mencionado na seção 2.1, da espécie Z para a espécie E em azobenzenos, é maior que a reação fotoquímica $E \rightarrow Z$; por isto se espera rendimentos quânticos maiores para esta reação. Porém, o que realmente se destaca, é o fato da eficiência da reação ser maior que a unidade, o que claramente manifesta a existência de mais de um processo ocorrendo simultaneamente. Estes valores podem ser justificados levando em consideração **o processo térmico de retorno**, o qual impede nas condições experimentais utilizadas neste trabalho a determinação da eficiência quântica real da reação fotoinduzida.

Também não existem outros processos que poderiam conduzir a um artefato levando à obtenção destes rendimentos maiores que a unidade, pois em repetidos ciclos de isomerização, térmica e/ou fotoquímica, para os processos $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$, é observado o mesmo perfil espectral com dois pontos isobésticos bem definidos, localizados em ambos os lados da banda $\pi-\pi^*$ do isômero E, os quais são indicativos da existência de apenas duas espécies envolvidas; além disso, sempre se consegue a recuperação do espectro inicial da forma E. Portanto, estes rendimentos quânticos superiores à unidade são decorrentes da contribuição do processo térmico e esperado para este tipo de substituição na unidade do azobenzeno.

Mesmo que no presente trabalho não tenham sido realizados experimentos que permitam a elucidação do mecanismo, por meio do qual a isomerização térmica e fotoquímica ocorrem nos hidróxi-azobenzenos estudados, em função dos experimentos realizados pode-se inferir o seguinte:

Retorno térmico

Observou-se que a cinética do processo de retorno térmico $Z \rightarrow E$ é governada pelo efeito causado pelo grupo hidróxi, já que não é percebida uma contribuição efetiva do grupo substituinte da posição 4'. A diferença máxima encontrada entre as constantes de velocidade dos hidróxi-azobenzenos é apresentada entre os compostos com substituintes em 4', -H e -I, sendo que a constante de velocidade para o primeiro é duas vezes a do segundo composto (ver tabela 2.5). As constantes de velocidade, destes mesmos compostos, são maiores entre 3 e 4 ordens de magnitude comparando-se ao composto H-Azo-H.

A formação de dímeros e tautômeros, os quais dificultaram a obtenção da energia de ativação, também tem um papel muito importante nos processos de isomerização destes

compostos em outros solventes. Como mencionado, foi observada uma cinética de retorno térmica $Z \rightarrow E$ muito rápida em THF e acetonitrila, MeCN, como também em n-hexano.

Em THF e MeCN deve produzir-se uma tautomerização assistida pelo solvente. Neste caso, o oxigênio do THF e o nitrogênio da MeCN, atuando como uma base, formam uma ligação de hidrogênio com o próton do grupo -OH do azocomposto. Essa ligação favorece uma distribuição eletrônica de fenil-hidrazona, com uma ligação simples entre os nitrogênios, o que facilita a rotação através desta, como proposto por Kojima e colaboradores para a interação de 4-hidróxi-azobenzeno em MeCN [Kojima, M. et al. 2005 a]. Exemplificando este processo se apresenta na figura 2.32 o esquema para a interação com THF.

Figura 2. 32 Isomerização térmica $Z \rightarrow E$ para o $Z\text{-HO-Azo-X}$ através da formação do tautômero assistido pelo THF.

No caso do n-hexano, devido à baixa polaridade deste solvente, são favorecidas as interações intermoleculares entre moléculas do soluto. Fato que facilita a formação de dímeros através de pontes de hidrogênio, entre o próton do grupo -OH de uma molécula de azocomposto, com o par de elétrons desemparelhados de um dos nitrogênios do grupo azo de outra molécula de soluto. Desta forma, novamente se aumenta a possibilidade da formação da espécie tautomérica de fenil-hidrazona, obtendo-se de novo uma espécie canônica com ligação simples entre os nitrogênios a qual, pela sua vez, facilita a isomerização por rotação.

O comportamento diferenciado em benzeno deve-se à aromaticidade deste solvente. As moléculas de benzeno podem estar causando uma estabilização das moléculas na sua forma Z, pois neste solvente é possível acompanhar o processo de retorno térmico por espectroscopia convencional. Kojima e seus colegas [Kojima, M. et al. 2005 a], estudaram o

composto HO-Azo-H em benzeno a uma concentração de $\sim 4 \times 10^{-4}$ M, nesta condição obtiveram um tempo de vida média, $\tau_{1/2}$, da espécie Z de 125 min. Observaram que a velocidade varia em uma mistura ciclohexano : benzeno, onde a variação depende da relação entre os dois solventes. Em ciclohexano o $\tau_{1/2}$ foi ~ 6 min, nas mesmas condições experimentais. Segundo eles, estes fatos respaldam a hipótese do que o benzeno atua como um estabilizante do azocomposto na forma Z, através de interações do tipo π - π entre as moléculas de benzeno e as moléculas da espécie Z. Permitindo desta maneira a estabilização do isômero Z e, portanto, aumentando o seu tempo de vida média, ao comparar-se com o que acontece em outros solventes.

Tanto no referido trabalho, como em uma outra publicação, estes mesmos autores calcularam as energias de ligação de vários possíveis dímeros [Kojima, M. et al. 2005 b]. Com este estudo concluíram que os compostos podem dimerizar tanto na sua forma azo quanto na sua forma tautomérica. Sendo que em faixas de concentração maiores que as usadas em nossos experimentos, o benzeno pode além de estabilizar os dímeros na forma Z, também pode estabilizar a formação de um dímero do tautômero. A dimerização dos tautômeros diminui a facilidade com a qual as espécies monoméricas de fenil-hidrazona podem girar em torno da sua ligação simples N-N. Devido à formação de um dímero do tautômero por meio de pontes de hidrogênio, a estrutura assume certa rigidez, diminuindo a possibilidade da rotação. Esta pode ser a razão pela qual, com o aumento da concentração, a cinética deste composto é mais lenta.

Conforme Garcia-Amorós e colaboradores existe uma grande diferença na cinética de retorno térmica entre alcoxi- e hidróxi-azobenzenos em diferentes solventes; esta diferença reflete a existência de diversos mecanismos de isomerização. Os alcóxiazobenzenos apresentam isomerização Z $\rightarrow$ E lenta em tolueno e etanol, por exemplo para o composto 4-hexiloxiazobenzeno a isomerização térmica em tolueno e etanol ocorre com um $\tau_{1/2}$ de 56 e 70 h respectivamente. Enquanto os hidróxi derivados, além de isomerizar muito mais rapidamente nestes mesmos solventes, suas velocidades são marcadamente afetadas pela natureza do solvente. O composto 4-hidróxi-azobenzeno apresenta $\tau_{1/2}$ de 31 min e 205 μ s em tolueno e etanol respectivamente [Garcia-Amorós, J. et al. 2010].

A falta de dependência da isomerização dos alcóxiazobenzenos com o solvente sugere que o estado de transição tem um caráter não-polar, apontando para um mecanismo de inversão [Garcia-Amorós, J. e Velasco, D. 2012], enquanto o processo térmico muito mais rápido dos hidróxi-azobenzenos, indica que o seu retorno Z $\rightarrow$ E é realizado por uma via rotacional, através de um estado de transição polar, que apresenta um rompimento parcial da dupla ligação N=N, como tem sido proposto para azobenzenos tipo push-pull, como é o

caso do 4-dimetilamino-4'-nitroazobenzeno, o qual apresenta um tempo de relaxação de ~4 ms em DMSO [Asano, T. et al. 1982; Nishimura, N. et al. 1984].

O errático comportamento térmico de retorno observado para HO-Azo-CH₃, acompanhado da pequena variação das constantes de velocidade k_T na série estudada, e o comportamento mostrado nos diferentes solventes testados, sustentam a possibilidade dos hidróxi-azobenzenos estarem isomerizando através de um mecanismo rotacional, que envolve um estado de transição que apresenta uma ligação simples N-N.

Fotoisomerização

Em relação ao processo fotoquímico, foi observado que os substituintes possuem um papel muito importante, incrementando os rendimentos da reação fotoquímica. Os maiores rendimentos quânticos $\Phi_{E \rightarrow Z}$ dos hidróxi-azobenzenos comparados com o azobenzeno, indicam que os substituintes favorecem a população do estado excitado no qual se origina a isomerização.

A respeito das interações com o solvente foi observado que um aumento da polaridade do meio favorece uma diminuição da energia da transição $\pi-\pi^*$, pois o aumento da polaridade do solvente ajuda na estabilização do estado excitado. Indicando que o estado excitado dos hidróxi derivados é polar, conforme esperado. Pelo fato de que no n-hexano não se consiga observar um estado PS rico no isômero Z, indica claramente que o estado de transição através do qual ocorre a isomerização E-Z é bastante polar sendo desestabilizado pelas moléculas não-polares de n-hexano, levando a um baixo rendimento da forma Z.

2.4 Conclusões

- Foram determinadas as propriedades de absorção eletrônica UV-Vis dos azocompostos HO-Azo-X. Os azo-derivados estudados apresentam propriedades espectroscópicas características da classe dos azobenzenos, com uma banda intensa na região do UV e uma banda menos intensa na região azul do espectro eletrônico apesar do tipo de substituição ser essencialmente da classe dos amino-azobenzenos devido à presença em todos os derivados de um substituinte elétron-doador, o grupo

hidróxi. Uma possível explicação para a manutenção do caráter espectral de azobenzeno é o menor caráter elétron-doador do grupo hidróxi em relação ao grupo amino e a uma participação pouco efetiva dos elétrons deste substituinte nas estruturas de ressonância da molécula. Embora o perfil espectral essencialmente seja de azobenzeno observa-se uma menor separação entre as bandas na região do UV ($\pi-\pi^*$) e do visível ($n-\pi^*$) comparando-se, por exemplo, com o azobenzeno ocorrendo um deslocamento batocrômico da banda ($\pi-\pi^*$) e um deslocamento hipsocrômico da banda $n-\pi^*$, refletindo o caráter doador do grupo hidróxi.

- Os substituintes (X) da série HO-Azo-X influem na posição dos máximos das bandas $\pi-\pi^*$, sendo obtidos deslocamentos batocrômicos mais pronunciados em função do caráter eletrônico e mesomérico, embora não tenhamos obtido uma correlação direta dos máximos de absorção e os parâmetros de Hammet.
- Os azocompostos apresentaram processos de isomerização induzida pela luz $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$, como também $Z \rightarrow E$ térmico. A velocidade de isomerização destes compostos foi extremamente dependente da polaridade do solvente, conseguindo-se fazer o acompanhamento das reações apenas em benzeno, pois em THF a reação térmica acontece com uma velocidade maior, impedindo o monitoramento destas por espectroscopia convencional. Como esperado para o tipo de substituição presente nesta série de azobenzenos, pode-se inferir que o solvente THF está estabilizando o estado de transição entre as formas isoméricas, levando a uma diminuição da energia de ativação e, portanto a um aumento na velocidade do processo de isomerização. Foram observadas diferenças nas constantes de velocidade de isomerização entre os compostos hidróxi-substituídos (HO-Azo-X) e o azobenzeno modelo (H-Azo-H) principalmente no que se refere aos retornos térmicos $Z \rightarrow E$, sendo as constantes de velocidade dos compostos HO-Azo-X 5.000 a 10.000 vezes maiores que o composto modelo. O comportamento de fotoisomerização $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ na série de compostos HO-Azo-X também é diferenciada, sendo que o composto HO-Azo-NO₂ apresenta a maior constante $E \rightarrow Z$ e a menor constante $Z \rightarrow E$ da série. As diferenças nas propriedades de fotoisomerização observadas nos HO-Azo-X em função do substituinte, reforçam o caráter intermediário entre as propriedades dos azobenzenos e dos amino-azobenzenos.

- Os experimentos de isomerização $Z \rightarrow E$ de HO-Azo-CH₃ em função da temperatura revelaram que a possível formação de tautômeros e interações intermoleculares podem interferir no processo de retorno térmico.

Referências

- ALBINI, A.; FASANI, E. and PIETRA, S. The photochemistry of azo dyes. Photoisomerisation *versus* photoreduction from 4-Diethylaminoazobenzene and 4-Diethylamino-4'-methoxyazobenzene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. 1983, Iss. 7, p. 1021-1024.
- ANDO, R. A.; AZZELLINI, G. C.; BORIN, A. C.; FERNANDEZ-LAZARO, F.; RODRIGUEZ-REDONDO, J. L.; SANTOS, P. S. and SASTRE-SANTOS, A. Resonance Raman spectroscopy and quantum-chemical calculations of push-pull molecules: 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene and its anion. *J. Phys. Chem. A.*, 2007, Vol. 111, N^o. 51, p. 13452-13456.
- ARMAREGO, W. L. F. and PERRIN, D. D. Purification of Laboratory Chemicals. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- ASANO, T.; YANO, T. and OKADA, T. Mechanistic study of thermal Z-E isomerization of azobenzenes by high-pressure kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, Vol. 104, Iss. 18, p. 4900-4904.
- ATKINS, P. and De PAULA, J. Physical Chemistry, 8 Ed. Oxford University Press, 2006. Chapter 22, p.807.
- AZZELLINI, G. C.; ECHEGOYEN, L.; ELLIOT, B.; FERNANDEZ-LÁZARO, F.; RODRÍGUEZ-REDONDO, J. L.; SASTRE-SANTOS, A. and SOARES, D. Phthalocyanine-modulated isomerization behavior of an azo-based photoswitch. *Chem. Commun.*, 2006, Iss. 12, p.1265-1267.
- BARRETT, C. J.; MAHIMWALLA, Z.; MAMIYA, J-I.; PRIIMAGI, A.; SHISHIDO, A. and YAGER, K. G. Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications. *Polym. Bull.*, 2012, Vol. 69, Iss. 8, p. 967-1006.
- BORTOLUS, P. and MONTI, S. Cis-trans photoisomerization of azobenzene. Solvent and triplet donor effects. *J. Phys. Chem.*, 1979, Vol. 83, N^o. 6, p. 648-652.
- BRASLAVSKY, S. E.; KUHN, H. J. and SCHMIDT, R. Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 2004, Vol. 76, N^o. 12, p. 2105-2146.
- BRODE, W. R.; GOULD, J. H. and WYMAN, G. M. The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes .25. phototropism and cis-trans isomerism in aromatic azo compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, Vol. 74, Iss. 18, p. 4641-4646.
- BROWN, E. V. and GRANNEMAN, G. R. Cis-trans isomerism in the pyridyl analogs of azobenzene. A kinetic and molecular orbital analysis. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, Vol. 97, Iss. 3, p. 621-627.
- BRZOZOWSKI, L. and SARGENT, E.H. Azobenzenes for photonic network applications: third-order nonlinear optical properties. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2001, Vol. 12, N^o. 9, p. 483-489.

BUNCE, N. J.; FERGUSON, G.; FORBER, C. L. and STACHNYK, G. J. Sterically hindered azobenzenes: Isolation of cis isomers and kinetics of thermal cis-trans isomerization. *J. Org. Chem.*, 1987, Vol. 52, N^o. 3, p. 394-398.

CURTIN, D. Y.; GRUBBS, E. J. and McCARTY, C. G. Uncatalyzed syn-anti isomerization in imines, oximes ethers, and haloimines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, Vol. 88, Iss. 12, p. 2775-2786.

DE BONI, L.; HERNÁNDEZ, F. E.; MASUNOV, A. E.; THIBERT, A. and TORO, C. Fluorescence emission of disperse red 1 in solution at room temperature. *J. Phys. Chem. B*, 2008, Vol. 112, N^o. 3, p. 929-937.

DELAIRE, J. A. and NAKATANI, K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chem. Rev.*, 2000, Vol. 100, Iss. 5, p. 1817-1845.

DHAMMIKA BANDARA, H. M. and BURDETTE, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, Vol. 41, Iss. 5, p. 1809-1825.

DIAU, W-G. E. A new trans-to-cis photoisomerization mechanism of azobenzene on the $S_1(n,\pi^*)$ surface. *J. Phys. Chem. A.*, 2004, Vol. 108, N^o. 6, p. 950-956.

FISHER, E. Ferri-oxalate actinometry. *EPA Newsletters*, 1984, N^o. 21, p. 33-34.

GABOR, G.; FREI, Y. F. and FISCHER, E. Tautomerism and geometric isomerism in arylazophenols and naphthols. IV. Spectr and reversible photoreactions of *m*- and *p*-hidroxiazobenzene. *J. Phys. Chem.* 1968, Vol. 72, N^o. 9, p.3266-3272.

GABOR, G. and FISCHER, E. Spectra and cis-trans isomerism in highly bipolar derivatives of azobenzene. *J. Phys. Chem.*, 1971, Vol. 75, N^o. 4, p. 581-583.

GARCIA;AMORÓS, J.; SÁNCHEZ-FERRER, A.; MASSAD, W. A.; NONELL, S. and VELASCO, D. Kinetic study of the fast thermal cis-to-trans isomerization of para-, ortho- and polyhydroxyazobenzenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, Vol. 12, Iss. 40, p. 13238-13242.

GARCIA-AMORÓS, J. and VELASCO, D. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real time information-transmitting materials. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, Vol. 8, p. 1003-1017.

GORE, P.H. and WHEELER, O.H. Absorption spectra of aromatic azo and related compounds: III. Substituted azobenzenes. *J. Org. Chem.*, 1961, Vol. 26, p. 3295-3298.

HABERFIELD, P.; BLOCK, P. M. and LUX, M.S. Enthalpies of solvent transfer of the transition states in the cis-trans isomerization of the azo compounds. The rotation vs. the nitrogen inversion mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, Vol. 97, Iss. 20, p. 5804-5806.

HAGEN, R. and BIERINGER, T. Photoaddressable polymers for optical data storage. *Adv. Mater*, 2001, Vol. 13, N^o. 23, p. 1805-1810.

HAGHBEEN, K.; and TAN, W. E., Facile synthesis of catechol azo dyes. *J. Org. Synthesis*, 1998, Vol 63, N°. 13, p. 4503-4505.

HAMM, P.; OHLINE, S. M. and ZINTH, W. Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 1997, Vol. 106, N°. 2, p. 519-529.

HAMPSON, G. C. and ROBERTSON, J. M. Bond lengths and resonance in the cis-azobenzene molecule. *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 409-413.

HOUK, K. N.; CHANG, Y-M and ENGEL, P. S. Photoelectron spectroscopy of azo compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, Vol. 97, Iss. 7, p. 1824-1837.

ICHIMURA, K. Photalignment of liquid-crystal systems. *Chem. Rev.*, 2000, Vol. 100, Iss. 5, p. 1847-1873.

JAFFÉ, H. H.; YEH, S-J. and GARDNER, R.W. The electronic spectra of azobenzene derivatives and their conjugate acids. *J. Mol. Spectrosc.*, 1958, Vol. 2, Iss. 1-6, p. 120-136.

JOHNSON, R. C. A convenient procedure for the preparation of potassium trioxalatoferrate(III). *J. Chem. Educ.*, 1970, Vol. 47, Iss. 10, p.702.

KOBAYASHI, S.; YOKOYAMA, H. and KAMEI, H. Substituent and solvent effects on electronic absorption spectra and thermal isomerization of push-pull-substituted cis-azobenzenes. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, Vol. 138, N°. 4, p. 333-338.

KOBAYASHI, T.; DEGENKOLB, E. O. and RENTZEPIS, P. M. Picosecond spectroscopy of 1-phenylazo-2-hydroxynaphthalene. *J. Phys. Chem.*, 1979, Vol. 83, N°. 19, p. 2431-2434.

KOJIMA, M.; KURITA, N.; NEBASHI, S. and OGAWA, K. Effect of solvent on cis-to-trans isomerization of 4-hydroxyazobenzene aggregated through intermolecular hydrogen bonds. *J. Phys. Org. Chem.* 2005a, Vol. 18, Iss. 10, p. 994-1000.

KOJIMA, M.; KURITA, N. and NEBASHI, S. Density functional molecular orbital calculations on the stability of hydrogen-bonded 4-hydroxyazobenzene dimers. *Chem. Phys. Lett.* 2005b, Vol. 408, Iss. 4-6, p. 197-204.

KUMAR, G. S. and NECKERS, D.C. Photochemistry of azobenzene-containing polymers. *Chem.Rev.*, 1989, vol. 89, Iss. 8, p. 1915-1925.

LEDNEV, I. K.; YE, T-Q.; HESTER, R. E. and MOORE, J. N. Femtosecond time-resolved UV-Visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene in solution. *J. Phys. Chem.*, 1996, Vol. 100, N°. 32, p. 13338-13341.

LEDNEV, I.K.; YE, T.Q.; MATOUSEK, P.; TOWRIE, M.; FOGGI, P.; NEUWAHL, F.V.R.; UMAPATHY, S.; HESTER, R.E. and MOORE, J.N. Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy

of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength. *Chem. Phys. Lett.*, 1998. Vol. 290, Iss. 1-3, p. 68-74.

LIDE, D. R. Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physical, 84th Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2004.

LUŇÁK, S. Jr.; NEPRAŠ, M.; HRDINA, R. and MUSTROPH, H. Excited stated of azo compounds. II. Vibrational structure of the electronic absorption spectra of 4,4'-di-substituted azobenzene derivatives. *Chem. Phys.*, 1994, Vol. 184, Iss. 1-3, p.255-260.

MAGEE J. L.; SHAND Jr., W. and EYRING, H. Non-adiabatic reactions. Rotation about the double bond. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, Vol. 63, Iss. 3, p. 677-688.

MALKIN, S. and FISCHER, E. Temperature dependence of photoisomerization. Part II. Quantum yields of cis $\leftrightarrow$ trans isomerizations in azo-compounds. *J. Phys. Chem.*, 1962, Vol. 66, p. 2482-2486.

MATCZYSZYN, K.; BARTKOWIAK, W. and LESZCZYNSKI, J. Influence of the environment on kinetics and electronic structure of asymmetric azobenzene derivatives – experiment and quantum – chemical calculations. *J. Mol. Struct.*, 2001, Vols. 565-566, p. 53-57.

MITA, I.; HORIE, K. and HIRAO, K. Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate films. *Macromolecules*, 1989, Vol. 22, N^o. 2, p. 558-563.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L. and GANDOLFI, M. T. Chemical actinometry. In: *Handbook of photochemistry*; 3th ed. Boca Raton: CRC-Taylor and Francis, 2006. Chapter 12, p. 601-616.

MONTI, S.; ORLANDI, G. and PALMIERI, P. Features of the photochemically actives state surfaces of azobenzene. *Chem. Phys.*, 1982, Vol. 71, Iss. 1, p. 87-99.

MUSTROPH, H. Studies on the UV-Vis absorption spectra of azo dyes: Part 25. Analysis of the fine structure of the $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ band of 4'-donor-substituted 4-N,N'-diethylaminoazobenzenes. *Dyes Pygments*, 1991, Vol. 15, Iss. 2, p. 129-137.

NISHIMURA, N.; SUEYOSHI, T.; YAMANAKA, H.; IMAI, E.; YAMAMOTO, S. and HASEGAWA, S. Thermal cis-to-trans isomerization of substituted azobenzenes II. Substituent and solvent effects. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, Vol. 49, N^o. 5, p. 1381-1387.

NISHIMURA, N.; KOSAKO, S. and SUEISHI, Y. The thermal isomerization of azobenzenes III. Substituent, solvent, and pressure effects on the thermal isomerization of push-pull azobenzenes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, Vol. 57, N^o. 6, p. 1617-1625.

OLMSTED III, J. Preparation and analysis of potassium tris(oxalato)ferrate(III)trihydrate. *J. Chem. Educ.*, 1984, Vol. 61, N^o. 12, p. 1098-1099.

ORLANDI, G.; CEMBRAN, A.; BERNARDI, F.; GARAVELLI, M.; GAGLIARDI, L. On the mechanism of the cis-trans isomerization in the lowest electronic states of azobenzene: S₀, S₁ and T₁. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, Vol. 126, N^o. 10, p. 3234-3243.

PIERONI, O.; FISSI, A.; ANGELINI, N. and LENCI, F. Photoresponsive polypeptides. *Acc.Chem.Res.*, 2001, Vol. 34, N^o. 1, p. 9-17.

TAMAOKI, N.; KOSEKI, K. and YAMAOKA, T. The photo- and thermal cis—trans isomerization of [2₃] (4,4') azobenzenophano. *Tetrahedron Lett.*, 1990, Vol. 31, N^o. 23, p. 3309-3312.

RAU, H. Spectroscopic properties of organic azo compounds. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1973, Vol. 12, Iss. 3, p. 224-235.

RAU, H. and LÜDDECKE, E. On the rotation-inversion controversy on photoisomerization of azobenzenes. Experimental proof of inversion. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, Vol. 104, Iss. 6, p. 1616-1620.

RAU, H. Further evidence for rotation in the π,π^* and inversion in the n,π^* photoisomerization of azobenzenes. *J. Photochem.*, 1984, Vol. 26, p. 221-225.

RAU, H. Photoisomerization of sterically hindered azobenzenes. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 1988, Vol. 42, p. 321-327.

RAU, H. and YU-QUAN, S. Photoisomerization of Sterically Hindered Azobezenes. *J. Photochem. Photobiol. A.* 1988, Vol. 42, Iss. 2-3, p. 321-327.

RAU, H. Azo compounds. In BOUAS-LAURENT, H. AND DÜRR, H. Photochromism: Molecules and systems. Amsterdam: Elsevier, 1990a. Chapter 4, p. 165-192.

Rau, H. Photoisomerization of azobenzenes In Rebek, J. Photochemistry and Photophysics. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990b, Vol. 2. p.119-141.

RAU, H. Photoisomerization of azobenzenes. In KNOLL, W. and SEKKAT, Z. Photoreactive Organic Thin Films. San Diego: Academic Press, 2002. Section 1, Chapter 1, p. 3-47.

TALATY, E. R. and FARGO, J. C. Thermal cis-trans-isomerization of substituted azobenzenes: a correction of the literature. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1967, Iss. 2, p. 65-66.

WILDES, P.D.; PACIFICI, J. G.; IRICK Jr., G. and WHITTEN, D. G.; Solvent and substituent effects on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. A flash spectroscopic study. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, Vol. 93, Iss. 8, p. 2004-2008.

ZOLLINGER, H. Color chemistry: Syntheses, properties an applications of organic dyes and pigments, 3th Ed. Zürich: Wiley-VCH Verlag, 2003. p. 647.

Capítulo 3 - Ftalocianinas

3 PROPRIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS TRÍADES

3.1 Introdução

3.1.1 Estrutura das Ftalocianinas

As ftalocianinas (Pcs do inglês phthalocyanines) foram descobertas em 1928 [Gregory, P. 1999], e desde então, estes análogos sintéticos das porfirinas naturais foram extensivamente estudados em diversos campos de pesquisa. Considerado um importante produto industrial, são utilizadas principalmente na área dos corantes para aplicações têxteis e como tinta, como consequência da sua coloração azul-verde escura. Além disso, elas podem ser utilizadas como moldes moleculares de montagem adequados para a preparação de uma grande variedade de materiais com propriedades diversificadas que vão de aplicações em ótica não-linear, fotocondutores e agentes terapêuticos [Leznoff, C. C. e Lever, A. B. P. 1989, 1993, 1996; Agulló-López, F. et al. 2004]

Devido a suas propriedades eletrônicas, as ftalocianinas são compostos que possuem grande estabilidade térmica, química e fotoquímica. Outra característica destacada é a sua versatilidade; podendo formar complexos com mais de 70 metais, além de possibilitar a incorporação de uma grande variedade de grupos substituintes, tanto na periferia do macrociclo como nas posições axiais, permitindo modular suas propriedades físicas e químicas.

Na sua forma mais simples, uma molécula de ftalocianina (tetraazatetrabenzoporfirina) é constituída por 4 unidades de isoindol, ligadas através de átomos de nitrogênio em posição aza, formando um macrociclo de 16 átomos dos quais, 8 são átomos de carbono e os outros 8 são átomos de nitrogênio, posicionados de forma alternada (figura 3.1).

Figura 3. 1 Estrutura da molécula de ftalocianina base livre (H₂Pc) e numeração do anel segundo a IUPAC [Moss, G. P. 1987].

Estas moléculas se assemelham às porfirinas, onde a principal característica estrutural comum aos dois tipos de compostos é a cavidade central do anel. As duas classes de macrociclos atuam comumente como ligantes tetradentados dianiônicos, os quais podem coordenar um íon metálico formando complexos de geometria aproximadamente quadrada planar. Em vários complexos é possível adicionar dois ligantes monodentados, em cada lado do plano equatorial constituído do íon metálico e o ligante macrocíclico [Laitinen, R. S. 2001]. Além disso, é possível que na cavidade central seja alojado, no lugar de um átomo central, dois átomos centrais.

O átomo metálico pode coordenar-se ao ligante ftalocianina de duas formas: a) no plano molecular, centrado no macrociclo, ou b) fora do plano, a uma determinada distância do plano da molécula, ver figura 3.2.

Figura 3. 2 Principais formas de coordenação do átomo central na ftalocianina. a) No plano molecular, e, b) e c) fora do plano do macrociclo; b) um átomo coordenado e c) dois átomos coordenados em lados opostos do plano da molécula.

A exceção da molécula de ftalocianina não metalada, H₂Pc, só um átomo pode ser coordenado na cavidade central do anel. No caso da H₂Pc, o pequeno tamanho dos átomos

de hidrogênio viabiliza que sejam ligados e mantidos na cavidade da molécula (figura 3.3). As possíveis estruturas do centro do macrociclo, N_4H_2 , incluem a ligação dos átomos de hidrogênio da seguinte maneira:

- Os hidrogênios podem estar situados em um conjunto de átomos, que é formado pelos nitrogênios opostos dos anéis pirrólicos que se encontram em linha, um na frente do outro, os quais estão ligados covalentemente (átomos de hidrogênio localizados).
- Em ambos os conjuntos, ou seja, há uma deslocalização dos átomos de hidrogênio, o qual significa que todos os átomos de nitrogênio isoindólico encontram-se ligados a 50 % de um dos átomos de hidrogênio internos (átomos de hidrogênio deslocalizados). Na literatura há uma grande discussão para determinar se esta desordem é dinâmica, por exemplo, se isto é uma propriedade molecular onde os átomos de hidrogênio estão regularmente mudando de posição, ou se a desordem é estática, ou seja, onde as moléculas com átomos de hidrogênio localizados são desordenados e a difração de raios X só mostra uma desordem estatística.
- Estrutura de ponte de hidrogênio. Cada átomo de H forma uma ligação covalente com um átomo de N isoindólico, e com um outro átomo de N vizinho, uma forte ligação de hidrogênio, figura 3.3 [Engel, K. M. 2003; Khelevina, O. G. e Stuzhin, P. A. 1996].

Figura 3. 3 Estruturas básicas dos arranjos dos átomos de hidrogênio na ftalocianina não metalada; a) localizados em dois nitrogênios, b) deslocalizados nos 4 nitrogênios isoindólicos, e c) formando uma ponte de hidrogênio intramolecular, os pontos representam os hidrogênios [Engel, K. M. 2003].

A coordenação na cavidade interna da ftalocianina vai depender do tamanho do íon. Íons pequenos, cujo tamanho se ajusta bem a cavidade central, formam complexos planares, como no caso do íon de cobalto (II). Este é localizado exatamente no centro da molécula de ftalocianina, e é coordenado aos quatro átomos de nitrogênio isoindólicos. A formação de complexos planares com o anel da ftalocianina pode-se dar tanto por tetracoordenação como por hexacoordenação; nesta última, dois ligantes monodentados

são coordenados ao átomo central nas posições axiais do plano equatorial, formado pela metalo-ftalocianina, figura 3.4.

Figura 3. 4 Ftalocianinas monoméricas com estruturas planares. Formação do complexo por a) tetracoordenação e b) hexacoordenação.

Entre os diversos metais que podem formar complexos hexacoordenados com a ftalocianina, é de grande interesse o átomo de silício, já que além de possibilitar a formação de ligações axiais, as quais impedem a agregação em solução, viabilizam a elaboração de sistemas em que funções complementares e/ou cooperativas podem ser formadas entre os ligantes axiais e a ftalocianina. Neste sentido, ligações axiais com estruturas dendríticas, ferroceno, tetra-tiofulvaleno e carotenóides, entre outros, tem sido axialmente coordenados a ftalocianinas de silício [Frampton, C. S. et al. 1998; McKeown, N. B. 1999; Beeby, A. et al. 2002].

Quando o tamanho do íon a ser inserido excede o tamanho do espaço dentro da cavidade interna do macrociclo, a um ponto em que os nitrogênios das unidades do isoindol não podem movimentar-se para minimizar o estresse produzido na estrutura molecular, a coordenação ocorre fora do anel (coordenação fora do plano). Neste caso, a ftalocianina se distorce. Um exemplo especial deste tipo de coordenação se dá em complexos nos quais a ftalocianina coordena dois átomos metálicos fora do plano, cada um localizado em lados opostos do macrociclo (figura 3.2 c). Este tipo de geometria ocorre, por exemplo, na molécula formada pelo ligante de ftalocianina e por dois átomos de tálio (Tl_2Pc) [Engel, K. M. 2003].

Com relação à estrutura eletrônica π da ftalocianina, esta é constituída por 40 elétrons. Onde internamente o macrociclo possui 16 dos 40 elétrons π , e os 24 elétrons restantes, pertencem aos anéis de benzeno. Ademais, há dois elétrons deslocalizados, provenientes da ionização interna dos dois átomos de hidrogênio imínicos da H_2Pc .

Portanto, a ftalocianina *base livre* é de natureza iônica o que faz delas insolúveis na maioria de solventes orgânicos.

Como resultado da ionização interna dos dois átomos de hidrogênio, a parte central da ftalocianina é intrinsecamente aromática, com 18 elétrons. Sendo que estes 18 elétrons ocupam nove orbitais moleculares ligantes do macrociclo. Cálculos teóricos sugerem que existe só uma interação π eletrônica fraca entre os sistemas eletrônicos, interno e externo, da ftalocianina. Fato que faz que o macrociclo e os anéis de benzeno sejam essencialmente sistemas aromáticos independentes. Logo, foi concluído que as propriedades cromofóricas das ftalocianinas são devidas exclusivamente ao macrociclo [DHAMI, S. et al. 2003].

3.1.2 Propriedades de Absorção UV-Vis das Ftalocianinas

Descrição Teórica Básica

Para falar das propriedades de absorção das ftalocianinas é necessário falar das propriedades da porfirina, com também de outros tipos de compostos análogos. Na figura 3.5 são apresentadas as estruturas básicas da porfirina e seus tetra-aza-análogos.

Figura 3. 5 Estruturas de tetra-pirróis análogos. a) Porfirina, b) tetraazaporfirina, c) ftalocianina, d) naftalocianina, e e) antracenocianina.

Tipicamente as metalo-ftalocianinas, MPcs, com simetria D_{4h} têm uma banda de menor energia (banda Q) na região do visível (aproximadamente entre 650-700 nm) e uma banda B menos intensa na região de 300-500 nm (região Soret). Embora transições de transferência de carga (CT) sejam também relevantes para metalo-ftalocianinas que têm no centro do anel íons de metais de transição de camada semi-preenchida, a maioria das bandas de absorção observadas na região do UV-Vis podem ser atribuídas a transições do tipo π - π^* .

Historicamente, os estudos teóricos sob a estrutura e as transições eletrônicas deste tipo de macrociclos foi liderado pelo estudo das porfirinas. Simpson, utilizando o modelo “da partícula em uma caixa”, assumiu um polieno cíclico de 18 membros tendo 18 elétrons π , o qual significa que a simetria da função de onda do HOMO e do LUMO são $e^{\pm i4\theta}$ e $e^{\pm i5\theta}$, respectivamente [Simpson, W. T. 1949]. Assumindo este modelo, as transições de um elétron do HOMO ao LUMO geram quatro estados com simetria de $e^{\pm i\theta}$ e $e^{\pm i9\theta}$. Os primeiros

dois estados são permitidos, e correspondem à banda Soret das porfirinas; enquanto as últimas são proibidas, sendo consistente com as bandas Q fracas nas porfirinas. Este modelo, entretanto, é incapaz de explicar suficientemente a diferença de energia entre as bandas Soret e Q (figura 3.6a). Enquanto isso, Platt e colaboradores obtiveram orbitais moleculares π das porfirinas, π -MOs, utilizando a técnica de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) [Platt, J. R. et al. 1950]. Baseando-se neste modelo, a degenerescência do HOMO obtido pelo modelo de Simpson é aumentada devido à diminuição da simetria quando se passa do polieno cíclico ao esqueleto D_{4h} da porfirina, para dar dois orbitais moleculares ocupados com simetrias a_{1u} e a_{2u} . Os LUMO permanecem degenerados e têm simetria e_{gx} e e_{gy} . Apesar do modelo de Platt ser superior em termos de diferença de energia entre as bandas Soret e Q, este não explica a diferença de intensidade observada (figura 3.6b).

Figura 3. 6 Modelos iniciais de MO da porfirina propostos por a) Simpson e b) Platt e colaboradores.
[Simpson, W. T. 1949; Platt, J. R. et al. 1950].

Logo, foi necessário combinar os dois modelos a fim de entender o espectro de absorção das porfirinas. Em 1959, Gouterman demonstrou como o modelo de Simpson está relacionado com o modelo de MOs de Platt. Este modelo é referido hoje como o “modelo de quatro orbitais de Gouterman” [Gouterman, M. 1959]. No modelo dos quatro orbitais de Gouterman os dois estados singlete excitado de menor energia, S_1 e S_2 , das porfirinas D_{4h} consistem principalmente de uma combinação linear das configurações $^1(a_{2u}e_g)$ e $^1(a_{1u}e_g)$, onde a_{2u} , a_{1u} e e_g correspondem a os HOMO, HOMO-1 e LUMO da porfirina, respectivamente. Em outras palavras, estados eletrônicos excitados tendo a mesma simetria

possivelmente interatuam um com o outro. O grau deste tipo de interação configuracional depende da diferença relativa de energia dos dois estado excitados relacionados, por exemplo, dois estados excitados degenerados com a mesma simetria podem interagir mais significativamente. Gouterman, através da formulação de estados polarizados no eixo y , mostrou que são esperados momentos de transição para a banda Q menores que para a banda B nas porfirinas, o qual é consistente com os resultados experimentais. Ele corroborou a validade destas fórmulas pela representação gráfica da força do oscilador vs. a energia da banda Q para várias metalo-tetrafenilporfirinas, MTPPs.

A figura 3.7 mostra a concordância entre os dados experimentais com os teóricos, suportando a validade do modelo dos quatro orbitais de Gouterman [Gouterman, M. 1961]. Quando a degenerescência dos orbitais a_{1u} e a_{2u} é elevada, principalmente pela mudança da estrutura molecular, neste caso, as transições Q ganham intensidade, e a energia de separação entre Q-B é incrementada.

Figura 3. 7 Gráfico de força do oscilador vs. energia da banda Q (0,0) em metalotetrafenilporfirinas. A linha é teórica. [Gouterman, M. 1961]

A figura 3.8 mostra os quatro orbitais de fronteira e as energias para tetraazaporfirina, TAP, calculados pelo método ZINDO.

Figura 3. 8 Quatro MOs de fronteira da ZnTAP calculados dentro da estrutura pelo método ZINDO [Fukuda, T. e Kobayashi, N. 2010].

Ao contrário da porfirina, para TAP o orbital a_{2u} (HOMO-1) é principalmente estabilizado, e a degenerescência entre os orbitais a_{1u} e a_{2u} é perdida. O orbital a_{1u} tem antinodos em direção aos átomos *meso* diagonais. A grande amplitude do MO (densidade eletrônica) em direção dos átomos eletronegativos conduz a estabilização dos correspondentes orbitais moleculares MOs. Portanto, a substituição dos quatro carbonos *meso* com átomos de nitrogênio, para dar o esqueleto da tetraazaporfirina TAP, resulta na estabilização do orbital a_{2u} (HOMO-1) relativo ao orbital a_{1u} (HOMO). Como consequência, as interações entre as configurações calculadas de $^1(a_{1u}e_g)$ e $^1(a_{2u}e_g)$ para TAPs não são tão significativas como para as porfirinas. No caso da transição Q para TAPs calculadas pelo método de Pariser-Parr-Pople (PPP)-SCF-MO, a configuração $^1(a_{1u}e_g)$ contribui aproximadamente 72%, enquanto a contribuição da transição HOMO-LUMO é só 57% da transição da banda Q para a porfirina [Kobayashi, N. e Konami, H. 2001]. A banda Q torna-se também mais pura, quanto maior for a molécula, de modo que as contribuições à transição pela configuração $^1(a_{1u}e_g)$ é maior em ~72, 87, 91 e 92% para TAP, Pc, Nc, e Ac, respectivamente [Kobayashi, N. e Konami, H. 2001]. Estes resultados justificam o modelo de quatro orbitais de Gouterman para as bandas Q. Cálculos mais complexos são úteis para estimar o efeito dos elétrons diferentes aos elétrons π , tais como os elétrons d e os pares de elétrons n dos nitrogênios, os quais são ignorados pelo modelo de Gouterman. A figura 3.9 mostra o esquema de níveis de energia para MgTAP, ZnTAP, e NiTAP obtido utilizando cálculos de DFT [Baerends, E. J. et al. 2002].

Figura 3. 9 Esquema de níveis de energia para MgTAP, ZnTAP e NiTAP. A ocupação dupla é só indicada para o HOMO. As linhas pontilhadas, por exemplo os orbitais $4a_{2u}$, $1a_{1u}$, e $5e_g$, indicam que estes são os quatro orbitais de Gouterman. Os orbitais 3d do metal e os orbitais dos pares não compartilhados N_b são indicados com linhas cheias e linhas tracejadas, respectivamente [Baerends, E. J. et al. 2002].

Dos resultados calculados baseando-se no método de TDDFT, a transição Q (estado $1E_u$) da NiTAP consiste de 84% da configuração $1a_{1u} \rightarrow 5e_g$ e 14% da configuração $4a_{2u} \rightarrow 5e_g$, suportando as interpretações de Gouterman [Baerends, E. J. et al. 2002]. Apesar da segunda menor transição de Gouterman corresponder à transição dominada pela configuração $4a_{2u} \rightarrow 5e_g$, duas transições adicionais (2^1E_u e 3^1E_u) são previstas entre as assim chamadas transições B e Q, as quais consistem de configurações quase puras $2b_{2u} \rightarrow 5e_g$ e $3a_{2u} \rightarrow 5e_g$, respectivamente. Como a transição para o estado 3^1E_u é prevista para ser muito fraca em intensidade, o ombro é denotado como sh_1 na figura 3.10 forma-se principalmente da transição para a 2^1E_u . Contrariamente ao modelo de Gouterman, o seguinte estado mais baixo (4^1E_u), assinado como a transição B, contém só 38% da configuração $4a_{2u} \rightarrow 5e_g$, e em lugar disso as configurações $4e_g(d\pi) \rightarrow 2b_{1u}(\pi^*)$ e $12e_u(N_b(1 \text{ par isolado}) \rightarrow 7_{1g}(d\sigma^*))$ contribuem em 44 e 14%, respectivamente, mostrando que a presença de transições MLCT e LMCT não podem ser ignoradas para a interpretação das bandas na região espectral do UV próximo para NiTAPs. Outras combinações destas configurações geram adicionalmente dois estados excitados, 5^1E_u e 6^1E_u , dos quais a última é chamada de transição N. No caso de MgTAP e ZnTAP, os orbitais centrados no metal contribuem significativamente menos para o espectro de absorção [Baerends, E. J. et al. 2002]. Como

resultado, menos estruturas são observadas no espectro de absorção na região do UV próximo para MgTAP octaetil-substituída (figura 3.10). Por outra parte, a configuração $3a_{2u} \rightarrow 5e_g$ é responsável pelas transições B e N além das configurações de Gouterman ($4a_{2u} \rightarrow 5e_g$ e $1a_{1u} \rightarrow 5e_g$), desde que as deformações no anel causados nos complexos de magnésio e zinco aumentam a energia do orbital $4a_{2u}$.

O mesmo tipo de cálculos foi feito para NiPc pelo mesmo grupo, o qual esclareceu que a banda B da NiPc já não pode ser descrita em termos do modelo de quatro orbitais [Baerends, E. J. et al. 2001]. Na região da banda B, sete estados excitados são preditos, dos quais os estados 4^1E_u , 7^1E_u , e 8^1E_u tem grandes forças do oscilador [Baerends, E. J. et al. 2001]. Estes são de origem $\pi-\pi^*$, e os estados 4^1E_u , 7^1E_u e 8^1E_u são assinados como bandas B_1 e B_2 , respectivamente. Transições MLCT e LMCT estão envolvidas nos estados excitados superiores.

Figura 3. 10 Espectro de absorção de (—) NiTAP e (---) MgTAP octaetil-substituídas em hexano a T_{amb} [Baerends, E. J. et al. 2001].

Espectro de Absorção de Pcs - Ftalocianina Base Livre H_2Pc

A ftalocianina não substituída H_2Pc é pouco solúvel na maioria dos solventes orgânicos, mas a solubilidade é incrementada para H_2Pcs substituídas tais como tetra-*tert*-butil H_2Pc . A H_2Pc mostra uma banda Q dividida com máximos em aproximadamente 656 e 693 nm em solventes tais como $CHCl_3$, CCl_4 , e DMF [Agarwal, S. et al. 2007; Ivanona, Y. B. e Sheinin, V. B. 2007; Freyer, W. et al. 2008]. Esta divisão foi interpretada como devido à

redução da simetria molecular causada pela presença de dois prótons, posicionados diagonalmente, nos nitrogênios isoindólicos do centro do macrociclo, onde a simetria muda de D_{4h} para D_{2h} , elevando a degenerescência do LUMO. A visível divisão da banda não é observada na região da Soret a temperatura ambiente. A posição da banda Q é pouco afetada pelo solvente, mas a adição de bases fortes a soluções de H_2Pc causa desprotonação, e com isto, o aparecimento de uma única banda Q. Na figura 3.11 se apresenta as mudanças espectrais sofridas pela desprotonação de H_2Pc em triclorometilbenzeno [Ledson, D. L. e Twigg, M. V. 1975].

Figura 3. 11 Espectro de absorção na região espectral da banda Q de H_2Pc . a). H_2Pc em triclorometilbenzeno, b e c). depois da adição de uma solução de NaOH em etanol [adaptado de Ledson, D. L. e Twigg, M. V. 1975].

Tanto a energia da banda Q quanto sua divisão estão relacionadas ao tamanho do esqueleto aromático, com o aumento deste é observado um decrescimento na divisão, como também diminuição da energia desta banda. Na figura 3.12 se apresentam os espectros de absorção das bases livres tetra-substituídas com o grupo *tert*-butil dos compostos TAP, Pc, Nc e Ac [Fukuda, T. et al. 2004].

Figura 3. 12 Espectro de absorção de a). tetra-*tert*-butil- H_2TAP , b). tetra-*tert*-butil- H_2Pc , c). tetra-*tert*-butil- H_2Nc , e d). tetra-*tert*-butil- H_2Ac em piridina [adaptado de Fukuda, T. et al. 2004].

O número de bandas Q é também sensível ao solvente. No caso de tetra-*tert*-butil- H_2Nc [Arabei, S. M. et al. 2005] em *n*-octano são observadas duas bandas com máximos em 760 e 778 nm, enquanto em CHCl_3 é observada uma única banda com máximo 784 nm. Em concordância com a teoria de grupos, os estados excitados da molécula com simetria D_{2h} não são degenerados. Portanto, é concebível a observação de uma só banda resultante de duas bandas energeticamente próximas que se juntam. Este comportamento é também observado em Pc com diversos substituintes [Kobayashi, N. et al. 2003].

A ftalocianina H_2Pc tem a possibilidade da formação de dois tautômeros, os quais dependem da posição dos hidrogênios centrais. A tautomerização leva a mudanças na posição das bandas Q, pelo que a energia destas transições é afetada. Na figura 3.13 é

mostrada a variação do perfil espectral das bandas Q para um derivado assimétrico de H_2Pc [Drobizhev, M. et al. 2008].

Figura 3. 13 Mudanças espectrais na foto-tautomerização de um derivado H_2Pc (estrutura inserida na figura) [adaptado de Drobizhev, M. et al. 2008].

Devido ao grande número de elementos que podem ser complexados pelo anel da ftalocianina, e principalmente pelas características eletrônicas de cada um destes, é comum que as propriedades das metalo-ftalocianinas sejam apresentadas segundo a classificação periódica, pelo que, a exceção dos complexos formados com elementos de transição interna (lantanoides e actinoides), as metalo-ftalocianina se classificam segundo o grupo periódico. Assim, devido a que é do nosso interesse as ftalocianinas de silício, na sequência são citadas, brevemente, algumas das características espectrais deste tipo de complexo.

Grupo 14 – Ftalocianinas de Silício SiPcs

Como mencionado anteriormente, as ftalocianinas de silício possuem dois ligantes axiais, posicionados acima e abaixo do plano do macrociclo. Estes ligantes não causam grandes alterações no perfil espectral, mantendo as características gerais das MPcs, com a banda Q intensa no visível e a banda B menos intensa no ultravioleta próximo. Mas, a

posição da banda Q é sensível ao substituinte axial, onde a posição da banda Q pode ser ajustada pela escolha do ligante axial. Em piridina, a $\text{SiPc}(\text{Cl})_2$ apresenta o máximo da banda Q em 699 nm, este máximo muda para 671 nm quando os átomos de cloro são substituídos por grupos hidroxila na $\text{SiPc}(\text{OH})_2$.

A SiPc tem a capacidade de formar dímeros, trímeros e oligômeros através de pontes μ -oxo. A figura 3.14 mostra os espectros de espécies mono-, dí- e trimérica de SiPc. Como pode ser observado, o espectro é sensível ao número de anéis de ftalocianina existentes na molécula. Com o aumento do número de macrociclos ocorre um deslocamento hipsocrômico das bandas B e Q, o que é principalmente atribuído a interações excitônicas entre os anéis de ftalocianina [Fukuda, T. e Kobayashi, N. 2010].

Figura 3. 14 Espectro de absorção de SiPc: (---) monômero, (···) dímero e (—) trímero μ -oxo. Os ligantes axiais são $\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_2$. [Kane, A. R. et al. 1970].

Além do átomo de silício, o grupo 14 inclui também as ftalocianinas de germânio, estanho e chumbo. Nos complexos análogos destes metais, é observado um deslocamento batocrômico da banda Q, quando se desce no grupo periódico, o qual é atribuído à diminuição da eletronegatividade do átomo central na cavidade da ftalocianina. A menor eletronegatividade do átomo central causa mudanças na carga deste na cavidade do macrociclo; consequentemente, a energia do orbital $a_{2u}(\pi)$ é incrementada, pelo que a

energia requerida para que a transição HOMO-LUMO diminui [Fukuda, T. e Kobayashi, N. 2010].

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Equipamentos

Além dos equipamentos descritos no capítulo 2, empregou-se no registro dos espectros eletrônicos de emissão o espectrofluorímetro *SPEX Fluorolog 1681*. Nos testes realizados utilizaram-se cubetas de quartzo de caminho ótico de 10 mm com capacidade de 3 mL e, eventualmente, cubetas de quartzo adaptadas com um septo de silicone para injeção de gás inerte e cubetas cilíndricas de 50 mm de caminho, capilares de vidro com capacidade de 2 mL e lamínulas de vidro de 25 x 12 x 1 mm.

Na síntese de Zn-Ftalocianina utilizou-se o reator microondas Discover da CEM.

Na termostatização das amostras foram utilizados os banhos: 1) *Heto Lab. Equipment* modelo CB 8-30, com capacidade aproximada de 6 litros e uma precisão de $\pm 0,1$ °C; e 2) o banho *Julabo* modelo EC-Basis Si-Ki / safety class: 1, com capacidade de ~ 12 litros e $\pm 0,1$ °C de precisão. Sendo que o banho 1) foi acoplado ao espectrofotômetro, e o 2) à linha de fotoquímica.

3.2.2 Materiais e Métodos

3.2.2.1 Reagentes

Ácido sulfúrico (Merck), acetato de zinco (Vetec), bicarbonato de sódio (Synth), biftalato de potássio (Synth), cloreto de cálcio (Cinética Química), diaminotetrakis(isotiocianato)cromato(III) de amônio mono-hidratado (Merck), dimetilformamida (DMF) (Aldrich), dimetilsulfóxido (DMSO) (Merck), heptamolibdato de amônio (Synth), hidróxido de sódio (Synth), iodeto de potássio (Synth), pentóxido de fósforo (Aldrich), peróxido de hidrogênio (Synth), sulfato de ferro(II) heptahidrato (Synth), sulfato de amônio e ferro(II) hexahidrato (Synth), tiocianato de potássio (Reagem - Quimibras), ftalonitrila (Aldrich), 1,10-fenantrolina (Aldrich), tris(2,2'-bipiridil)diclrorutenio(II) hexahidrato (Aldrich), foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2.2.2 Purificações

Utilizaram-se os solventes benzeno e THF, cujas purificações foram expostas no capítulo 2. Também foi empregado clorofórmio, cujo tratamento foi realizado usando o processo descrito a seguir:

Clorofórmio (Synth) foi tratado com ácido sulfúrico concentrado, depois lavado com água destilada e em seguida com solução de NaOH diluída, e posteriormente, lavado novamente com água destilada. O clorofórmio tratado foi então deixado em CaCl_2 por 24 h, e destilado na presença deste mesmo agente dessecante [Armarego, W. L. F. e Perrin, D. D. 1997]:

3.2.2.3 Ftalocianinas

As tríades de ftalocianina-azobenzenos foram sintetizadas pelo grupo do professor *Fernando Fernández-Lázaro* da Universidade Miguel Hernández de Elche, Espanha. A síntese das novas tríades seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente para a síntese da tríade $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ [Azzellini, G. C., et. al. 2006].

Antes da sua utilização, estes compostos foram secos em sistema Abderhalden, durante 3 h, a 1-2 mmHg e 60 °C.

3.2.2.4 Síntese do Padrão de Fluorescência Zn-Ftalocianina

A síntese da Zn-Ftalocianina (ZnPc) foi realizada adaptando os métodos descritos por Villemin et. al. [Villemin, D. et al. 2001] e Gorun et. al. [Gorun, S. M. et al. 2009].

Em um tubo de vidro para microondas foram misturadas 747 mg de ftalonitrila, 342 mg de acetato de zinco dihidratado e 24 gotas de DMF. A mistura foi mantida no reator microondas por 12 min, a uma temperatura de 200 °C e com forte agitação. Obteve-se uma mistura de aparência pastosa e de coloração marrom escura, a qual foi filtrada à pressão reduzida e então lavada no próprio funil de Büchner, inicialmente com 140 mL de água milli-Q a 60 °C, na seqüência com 60 mL de acetona, e finalmente com 60 mL de

diclorometano. O sólido foi seco ao ar sendo então transferido a um equipamento Soxhlet para uma última lavagem, usando 130 mL de acetonitrila a qual permaneceu em refluxo por 28 h; após este tempo, o sólido foi deixado na estufa por 18 h à 90 °C. O rendimento da reação foi de 40 %.

3.2.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV-Vis: Determinação da Absortividade Molar

O procedimento adotado, tanto na determinação das absortividades molares das tríades, quanto na preparação das soluções estoques, foi igual ao realizado com os azocompostos. A preparação das soluções foi sempre ao abrigo da luz, o solvente foi adicionado pouco a pouco, e antes de completar o volume, a solução foi mantida no banho Maria por 30 min a uma temperatura 10 °C abaixo do ponto de ebulição do solvente. Para mais detalhes ver cap.2, seção 2.2.2.5.

No que se refere à concentração das soluções estoques, estas foram preparadas na faixa de concentração 5×10^{-5} a 1×10^{-4} M em benzeno ou THF. Sendo que na construção da curva de absorbância vs. concentração, as concentrações foram mantidas no intervalo de 6×10^{-7} a 1×10^{-6} M aproximadamente.

3.2.2.6 Espectroscopia Eletrônica de Emissão: Obtenção dos Espectros de Emissão das Ftalocianinas

Registraram-se os espectros de emissão utilizando-se a geometria FF (front face), e definiram-se os seguintes parâmetros na aquisição dos dados: tempo de integração de 0,5 s, incremento de 1 nm, modo de aquisição **s** (SAMPLE). Os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta da fotomultiplicadora, em função do comprimento de onda, com software MCorrect do próprio equipamento. Para a obtenção do rendimento quântico de fluorescência, os espectros de emissão foram obtidos com soluções nas quais as absorbâncias nos comprimentos de onda de excitação não foram superiores a um valor de 0,05 de absorbância. As medidas à temperatura ambiente foram realizadas utilizando cubetas de fluorescência, e utilizaram-se capilares de vidro para a obtenção dos espectros a 77 K.

As medidas de emissão de fluorescência das tríades, à temperatura ambiente, foram realizadas utilizando soluções em benzeno e THF, as quais encontravam-se em equilíbrio com oxigênio. Na tentativa de obter os espectros de emissão das tríades à baixa temperatura, foram utilizados THF e clorofórmio como solventes, já que os nossos compostos são insolúveis nos solventes vítreos comumente utilizados para esta classe de medidas, tais como metilciclohexano, 1-propanol, n-pentano ou glicerol entre outros [Montalti, M. et al. 2006a].

A concentração das soluções situa-se entre 5×10^{-7} e $1,2 \times 10^{-6}$ M. Em THF e clorofórmio as soluções foram preparadas a temperatura ambiente, enquanto que em benzeno, devido à cinética de solubilização das tríades neste solvente ser lenta, as soluções foram preparadas aquecendo-as a 50 °C por um período de 30 min. As soluções a serem levadas a 77 K, encontravam-se em equilíbrio com oxigênio.

3.2.2.7 Espectroscopia Eletrônica de Emissão: Rendimentos Quânticos de Fluorescência Φ_F

As soluções tanto das tríades como do padrão utilizadas na obtenção dos rendimentos quânticos de fluorescência tinham absorbâncias no máximo da banda Q menores que 0,2.

No cálculo dos Φ_F utilizou-se a seguinte expressão:

$$\Phi = \Phi_R \left[\frac{I \times A_R \times n^2}{I_R \times A \times n_R^2} \right] \quad \text{eq. 3.1}$$

Onde Φ representa o rendimento quântico de fluorescência, I a área total do espectro de emissão, A é a absorbância no comprimento de onda de excitação, n o índice de refração do solvente. O subscrito **R** (*Reference*), refere-se aos dados do padrão de fluorescência [Montalti, M. et al. 2006b].

As medidas para calcular o rendimento quântico foram realizadas excitando os compostos na região espectral das bandas Q, como também na região da banda B. O rendimento quântico obtido excitando na banda B é um rendimento aparente, já que na tríade, nessa região espectral, não só absorve luz o fluoróforo, é dizer a unidade de silício-ftalocianina, mas também os azobenzenos axiais. Então para obter o rendimento quântico

das tríades, excitando nesta banda, foi necessário estimar qual é a absorbância devida ao fluoróforo no comprimento de onda de excitação.

Levando em consideração esta característica na região das bandas B das tríades, foram feitas as seguintes aproximações para o cálculo dos rendimentos quânticos de emissão:

Conforme a lei de Beer, a absorbância de uma espécie é diretamente proporcional à i) sua concentração, **C**, ii) ao caminho óptico, **b**, do meio absorvente e iii) da constante de proporcionalidade relativa a cada espécie e determinado comprimento de onda que é a absortividade molar, **ϵ** .

$$A = \epsilon C b \quad \text{Lei de Beer} \quad \text{eq. 3.2}$$

Além disso, na presença de várias espécies absorvedoras, a absorbância medida é a soma das absorbâncias de cada uma das espécies, sempre que estas não interagem entre si [Skoog, D. A. et al. 2005].

Supondo que a alteração nas absortividades molares dos cromóforos azobenzênicos seja mínima ao se ligarem à sílcio-ftalocianina, isto é, que a absortividade do azobenzeno livre ou com o ligante na tríade seja aproximadamente igual, então a absorbância apresentada pela tríade pode considerar-se como a soma das absorbâncias da unidade de ftalocianina e dos azobenzenos.

$$A_T = A_{Azo} + A_{Pc} \quad \text{eq. 3.3}$$

Onde os subscritos *T*, *Azo* e *Pc* referem-se à tríade, ao ligante azobenzeno e à unidade de ftalocianina, respectivamente.

Portanto, a partir dessas duas equações é possível chegar a uma expressão com a qual pode ser calculada a absorbância da unidade de ftalocianina. A obtenção dessa expressão é mostrada a seguir:

Das equações 3.2 e 3.3 se tem que,

$$\epsilon_T b C_T = \epsilon_{Azo} b C_{Azo} + \epsilon_{Pc} b C_{Pc} \quad \text{eq. 3.4}$$

como a tríade se constitui de duas unidades de azobenzeno e uma unidade central de sílcio-ftalocianina, então a concentração da tríade C_T será igual à concentração da sílcio-ftalocianina, que por sua vez equivale à metade da concentração dos azobenzenos, é dizer

$$C_T = C_{Pc} = \frac{C_{Azo}}{2} \therefore C_{Azo} = 2 C_T = 2 C_{Pc}$$

Reorganizando a equação 3.4, e deixando-a em função da C_T , se obtém

$$\varepsilon_T b C_T = 2 \varepsilon_{Azo} b C_T + \varepsilon_{Pc} b C_T \quad \text{eq. 3.5}$$

O que leva a

$$\varepsilon_T = 2 \varepsilon_{Azo} + \varepsilon_{Pc} \quad \text{eq. 3.6}$$

$$\varepsilon_{Pc} = \varepsilon_T - 2 \varepsilon_{Azo} \quad \text{eq. 3.7}$$

Usando a lei de Beer aplicada à unidade de sílcio ftalocianina da tríade, se tem,

$$A_{Pc} = \varepsilon_{Pc} b C_{Pc} \quad \text{eq. 3.8}$$

e voltando ao fato de que $C_T = C_{Pc}$, então,

$$A_{Pc} = \varepsilon_{Pc} b C_T \quad \text{eq. 3.9}$$

Logo,

$$C_T = \frac{A_{Pc}}{\varepsilon_{Pc} b} \quad \text{eq. 3.10}$$

Substituindo a equação 3.7 na 3.10,

$$C_T = \frac{A_{Pc}}{(\varepsilon_T - 2 \varepsilon_{Azo}) b} \quad \text{eq. 3.11}$$

Expressando a lei de Beer para a tríade e utilizando a equação 3.11, se chega à equação de interesse,

$$A_T = \varepsilon_T b C_T \quad \text{eq. 3.12}$$

$$A_T = \frac{\varepsilon_T A_{Pc}}{(\varepsilon_T - 2 \varepsilon_{Azo})} \quad \text{eq. 3.13}$$

Reorganizando,

$$A_{Pc} = \frac{A_T (\epsilon_T - 2 \epsilon_{Azo})}{\epsilon_T} \quad \text{eq. 3.14}$$

A equação 3.14 permite estimar a magnitude da absorbância devida a sílcio-ftalocianina na tríade na região espectral da banda B, relacionando os parâmetros conhecidos ϵ_T , ϵ_{Azo} e a absorbância medida no espectro da solução da tríade a ser utilizada nos experimentos para a determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência.

Experimentalmente foi utilizada luz de 318 nm, para excitar as tríades na região da banda B, portanto, foram obtidas as absortividades molares das tríades e dos azobenzenos livre neste comprimento de onda, nos solventes de trabalho, com a finalidade de obter a absorbância apenas da unidade de Pc em 318 nm.

A excitação na região espectral das bandas Q foi realizada com luz de 610 nm. Na obtenção dos rendimentos quânticos utilizou-se como padrão de fluorescência a ZnPc em solução de THF.

3.2.2.8 Estudos de Irradiação das Ftalocianinas

A foto-conversão E→Z dos ligantes axiais azobenzênicos das tríades foi realizada por irradiação na banda B. Para o processo de isomerização fotossensibilizado Z→E, a irradiação foi feita na região espectral das bandas Q. Antes de realizar a isomerização Z→E, tanto térmica como fotossensibilizada, as tríades foram irradiadas entre 25 min e 1 h, dependendo da ftalocianina, até obter o estado PS.

Nos experimentos para a avaliação da cinética de isomerização, utilizaram-se soluções das tríades em benzeno, sendo inicialmente realizado um estudo da solubilidade e estabilidade destes compostos, uma vez que em benzeno a solubilidade das tríades é menor que em THF. Na preparação das soluções foi adotado o seguinte procedimento:

- Os compostos, parcialmente dissolvidos em benzeno, foram aquecidos à 60 °C durante 1h; esperou-se que as soluções atingissem a temperatura ambiente, e só após permanecerem num banho termicamente estabilizado a 20°C durante 20 min, deu-se início ao experimento.

- As concentrações foram ajustadas de forma a se obter uma absorção de aproximadamente 1 na banda B, o que corresponde a concentrações entre 4×10^{-6} e 6×10^{-6} M, mas dada a baixa solubilidade apresentada pelo composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-OCH}_3)_2$ em benzeno, foi necessário trabalhar em uma condição diferente das outras tríades, utilizando soluções com aproximadamente 0,5 de absorbância, o que equivale a uma concentração de aproximadamente 2×10^{-6} M.

O aquecimento das soluções garante a solubilização total das tríades, obtendo-se assim soluções que são estáveis por alguns dias. Cada processo de isomerização foi realizado no mínimo em triplicata.

Nos experimentos de irradiação teve-se a precaução de utilizar um filtro de corte (Corning CS 7-37) acoplado ao espectrofotômetro. Este procedimento foi realizado com o intuito de evitar que um excesso de radiação, procedente da lâmpada do espectrofotômetro, atingira as soluções e provocasse os processos de retorno fotossensibilizado e/ou fotoquímico $Z \rightarrow E$. O filtro permite a passagem da luz na região espectral entre aproximadamente 320 e 380 nm, sendo que a luz transmitida por este é só 40% da luz procedente da lâmpada do espectrofotômetro (Ver figura 2.11 na sessão 2.2.2.7).

3.2.2.9 Actinometria

A quantificação da intensidade da lâmpada na região espectral da banda B foi realizada utilizando ferrioxalato de potássio, como indicado no capítulo 2 (seção 2.2.2.9). Na região das bandas Q a intensidade I_0 de luz da lâmpada, nos comprimentos de onda de 620 e 670 nm, foi quantificada utilizando o complexo diaminotetrakis(isotiocianato)cromato(III) de potássio $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, conhecido como actinômetro de Reinecke [Adamson, A. W. 1966; Rabek, J. F. 1982; Montalti, M. et al. 2006c]. As medidas actinométricas foram realizadas no início e no fim de cada experimento. O composto $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi obtido à partir do sal de Reinecke na forma de sal de amônio, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, conforme descrito a seguir [Rabek, J. F. 1982]:

O sal de amônio é dissolvido em água a uma temperatura próxima a 40°C , sendo seguidamente filtrado a quente. Ao filtrado é adicionado nitrato de potássio; após da adição a solução se deixa atingir a temperatura ambiente e então é colocada em banho de gelo. O precipitado resultante é filtrado sob pressão reduzida e então lavado com água a temperatura próxima de 4°C , e posteriormente seco em dessecador.

A reação fotoinduzida principal que ocorre quando o actinômetro de Reinecke é irradiado na faixa de 316 a 750 nm é mostrada a seguir:

A determinação da estenção da reação de fotoaquação do sal de Reinecke foi efetuada através da análise do tiocianato liberado, pela reação de complexação na presença de excesso de ferro(III). A concentração do complexo formado $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ é determinada espectrofotometricamente a 450 nm, onde a absorvidade molar desta espécie é determinada por meio de uma curva de calibração para o íon SCN^- [Isuyama, R. 1985], partindo-se de soluções estoque de cloreto de ferro (III) e tiocianato de sódio. O valor obtido da absorvidade molar foi de $4,20 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, concordante com os dados da literatura [Rabek, J. F. 1982; Isuyama, R. 1985; Azzellini, G. C. 1992].

O procedimento seguido na actinometria do sistema da irradiação foi o seguinte:

Preparou-se uma solução $5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ do sal de Reinecke, sendo irradiados 13,00 mL desta solução por um período de dez minutos. Foram transferidos 3,00 mL da solução irradiada para um balão volumétrico de 25 mL contendo 8,0 mL de cloreto de ferro(III) 0,2 M e 2,5 mL de ácido nítrico 1,0 M. O balão foi completado com água milli-Q registrando-se a seguir o espectro eletrônico da solução resultante. O espectro do branco obteve-se submetendo 3,00 mL da solução não fotolisada ao mesmo procedimento analítico da solução fotolisada.

A intensidade luminosa do sistema de irradiação foi obtida através da expressão (eq.3.15):

$$I_0 = \left[\frac{n_a}{[\Phi_a \times t (1 - 10^{-\epsilon_0 [A] l})]} \right] \quad \text{eq. 3.15}$$

Onde:

- I_0 = intensidade da luz incidente.
- n_a = número do íons formados no processo de irradiação no tempo t.
- Φ_a = rendimento quântico do actinômetro a irradiado.
- l = caminho óptico percorrido pela luz de irradiação.
- t = tempo de irradiação.

- ϵ_0 = absortividade molar do actinômetro no comprimento de onda de irradiação.
- $[A]$ = concentração da amostra.
- $(1-10^{-\epsilon_0[A]l})$ = fração de luz incidente absorvida pela amostra.

A intensidade da luz, irradiada pela lâmpada, para cada um dos comprimentos de onda utilizados nos experimentos de irradiação, encontram-se resumidas na **tabela A1 nos anexos**.

O número de íons SCN^- (n_{SCN^-}) formado durante a fotólise pode ser calculado através da expressão (eq.3.16):

$$n_{\text{SCN}^-} = \left[\frac{6,02 \times 10^{20} \times V_1 \times V_2 \times \Delta A_{450 \text{ nm}}}{V_2 \times l \times \epsilon_{450 \text{ nm}}} \right] \quad \text{eq. 3.16}$$

Onde:

- l = caminho óptico da cela.
- V_1 = volume da solução de actinômetro irradiado.
- V_2 = volume da alíquota tomada para análise.
- V_3 = volume final, em que a alíquota V_2 é diluída.
- $\epsilon_{450 \text{ nm}}$ = absortividade molar do complexo $[\text{FeSCN}]^{2+}$, $\epsilon_{450 \text{ nm}} = 4200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- $\Delta A_{450 \text{ nm}}$ = diferença de absorbância entre as alíquotas fotolisado e não-fotolisado em 450 nm.

A determinação do número de espécies geradas fotoquimicamente foi realizada acompanhando-se as variações espectrofotométricas das amostras irradiadas em função do tempo. Sabendo-se o número de moléculas (n_x) da espécie que sofreu a reação fotoquímica, pode-se determinar o rendimento quântico do produto (Φ_x) através da expressão (eq. 3.17):

$$\Phi_x = \left[\frac{n_x \times t_a \times \Phi_a}{n_a \times t_x} \right] \quad \text{eq. 3.17}$$

Onde:

- Φ_x = rendimento quântico do produto.
- Φ_a = rendimento quântico do actinômetro.
- t_x = tempo de irradiação da amostra.
- t_a = tempo de irradiação do actinômetro.

3.2.2.10 Estudo da Cinética de Isomerização

O processo de isomerização de nossos compostos segue uma cinética de primeira ordem. Para os azobenzenos as constantes de velocidade foram obtidas utilizando-se a expressão 2.1 (Cap. 2, seção 2.2.2.8); enquanto para as tríades, devido à menor mudança espectral observada pelo processo de isomerização dos ligantes axiais, foi utilizada a seguinte expressão:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty)e^{-kt} \quad \text{eq.3.18}$$

Onde t é o tempo, k a constante de velocidade de isomerização e A_0 , A_t e A_∞ são as absorvâncias no comprimento de onda λ nos tempos 0, t e infinito, respectivamente. Em razão da reduzida mudança espectral observada para as tríades, propicia a uma propagação maior de erros na avaliação da constante cinética usando a equação 2.1, se comparada a eq. 3.18.

Como experimentalmente é observada uma diminuição da absorvância em função do tempo devido a isomerização do ligante axial nas tríades, no processo $E \rightarrow Z$, então para obter a constante de velocidade foi utilizada a equação $Y = Y_0 + Ae^{R_0 X}$ que responde ao nome *Exponential* no programa Origin, na qual Y , Y_0 , A , R_0 e X , correspondem aos parâmetros da equação 3.18, A_t , A_∞ , $(A_0 - A_\infty)$, $-k$ e t , respectivamente. No processo $Z \rightarrow E$, se observa um aumento da absorvância em função do tempo e para calcular as constantes, utilizou-se a equação $Y = A_1 - A_2 e^{-kx}$ chamada *MnMolecular1* neste mesmo programa, sendo que neste caso Y , A_1 , A_2 , k e X , correspondem por sua vez aos parâmetros da equação 3.18, A_t , A_∞ , $(A_0 - A_\infty)$, k e t , respectivamente.

3.2.2.11 Estudos Foto-switch da Emissão de Fluorescência das Tríades

O estudo foto-switch de emissão das tríades foi realizado utilizando benzeno como solvente. Foram utilizadas concentrações aproximadas de 6×10^{-7} e 5×10^{-6} M. Para garantir a solubilização das tríades, as soluções foram preparadas aquecendo uma mistura de benzeno – tríade parcialmente dissolvida a 60 °C durante 1 h.

Neste estudo a irradiação foi realizada utilizando a própria lâmpada do espectrofluorímetro. A foto-conversão E→Z dos ligantes axiais foi obtida irradiando as tríades na banda B. Para o processo Z→E fotossensibilizado, as tríades previamente levadas ao estado fotoestacionário, PS, foram irradiadas na região espectral das bandas Q.

As soluções foram preparadas pouco antes da sua utilização. Empregaram-se cubetas de fluorescência de 10 mm de caminho óptico contendo 2,5 mL de solução, exceto em testes nos quais se borbulharam as soluções com argônio. Isto foi realizado utilizando uma cubeta de flash fotólisis; o argônio foi borbulhado nas soluções durante 15 min.

3.2.2.12 Obtenção e Estudo de Filmes das Ftalocianinas

Os filmes foram preparados utilizando vidro como substrato. Antes da sua utilização, as lamínulas de vidro foram submetidas a um processo de limpeza no qual, inicialmente estas foram submersas em solução piranha (mistura 7 : 3 de ácido sulfúrico : peróxido de hidrogênio concentrados), em seguida, lavadas com água milli-Q em abundância, e por último, secas sob atmosfera de argônio [Van Patten, G. P. et al. 2000]. Este processo garante que as lamínulas estejam livres de contaminantes e evita a formação de manchas na superfície do vidro, as quais resultariam em opacidade ao substrato.

Na preparação dos filmes empregaram-se soluções das tríades em benzeno, cuja concentração aproximada foi de 3×10^{-6} M.

A deposição das tríades sobre a superfície das lamínulas foi realizada usando o seguinte procedimento:

- Inicialmente um volume de 8 µL de solução das tríades foi gotejado sobre a superfície de uma lamínula, e com ajuda de outra lamínula, a solução foi dispersa para garantir a homogeneidade do filme.

- Após a evaporação do solvente e do registro do espectro eletrônico do filme formado, o processo anterior foi repetido sucessivamente até a obtenção de uma absorbância razoável, que permitira notar alguma mudança espectral. Neste ponto se considerou que o filme estava pronto para ser estudado.

3.2.2.13 Formação de Peróxidos

Para o teste qualitativo da formação de peróxidos, foi utilizada uma solução indicadora a qual contém: 1 % de sulfato de amônio e ferro(II), 0,1 M de H_2SO_4 e 0,01 M de tiocianato de potássio. A solução indicadora é misturada com a solução a testar em relação de 1:2 (v / v). Ou aumento da intensidade da cor inicial da solução indicadora (vermelha) é indicativo de presença de peróxidos [Armarego, W. L. F. e Perrin, D. D. 1997].

Quantitativamente, o método utilizado para a determinação de hidro-peróxidos orgânicos envolve a oxidação do íon iodeto (I^-) a iodo (I_2), na presença de um catalisador de molibdato de amônio. Sendo que a quantificação se torna possível, pela formação do íon triiodeto (I_3^-), o qual é detectado espectrofotometricamente. O máximo de absorção do íon I_3^- é 352 nm, e a absortividade molar neste comprimento de onda é $2,3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [Frew, J. E. et al. 1983].

Para tal fim são utilizadas duas soluções, cuja preparação se descreve a seguir:

- Solução A, para cada 25 mL de solução: esta solução contém 1,65 g de iodeto de potássio, 50 mg de hidróxido de sódio e 5 mg de heptamolibdato de amônio, dissolvidos em água.
- Solução B, para cada 25 mL de solução: é preparada uma solução aquosa contendo 500 mg de biftalato de potássio.

Procedimento para a quantificação, utilizando-se 2,5 mL de solução de THF irradiado: São misturados 1,2 mL de água, 400 μL de solução A, 400 μL de solução B, 80 μL da solução de THF irradiada. Esta mistura é mantida ao abrigo da luz durante 40 minutos, e então levada ao espectrofotômetro [Allen, A. O. et al. 1952].

Observação:

Nos métodos descritos acima de irradiação para efetuar os processos $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ deve ser mencionado que a irradiação foi feita no sistema constituído pela lâmpada Hg/Xe 200 W e monocromador e as medidas no espectrofotômetro diode-array. Portanto, existe um tempo de operação no transporte da cubeta do sistema de irradiação para o sistema de detecção (espectrofotômetro). Pela proximidade dos dois equipamentos e treinamento do operador este processo foi otimizado, e contribui favoravelmente o fato de que a aquisição dos espectros no sistema diode-array se dá em ≈ 5 s, porém existe um erro intrínseco na medida devido ao retorno térmico $Z \rightarrow E$. Como será discutido na tese, os retornos térmicos $Z \rightarrow E$ dos ligantes axiais azobenzênicos nas tríades é menos significativo, comparativamente a este mesmo processo nos hidróxi-azobenzenos discutidos no Capítulo 2. O mesmo vale para as medidas foto-switch, pois tanto a irradiação como a excitação para aquisição do espectro de emissão é feita usando a própria lâmpada do espectrofluorímetro, porém não necessariamente no mesmo comprimento de onda e a aquisição de dados já não é tão rápida como no caso das medidas de absorção. Levando em consideração o tempo de aquisição, esta foi realizada em um intervalo restrito de comprimentos de onda.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Espectro Eletrônico de Absorção UV-Vis das Ftalocianinas

Na presente seção serão apresentados e discutidos tanto os espectros de absorção eletrônica quanto as absorvidades molares dos máximos de absorção das tríades, as quais são constituídas por uma unidade central de silício(IV)-ftalocianina (SiPc) e duas unidades axiais de azobenzeno. Estes últimos são substituídos na posição 4' pelos grupos -H, -CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -I e -NO₂, e na posição 4 por um átomo de oxigênio, através do qual ocorre a ligação ao átomo de silício da unidade central de SiPc, mediante uma ligação simples Si-O.

As tríades serão representadas de forma simplificada como SiPc-(O-Azo-X)₂, onde o X corresponde ao grupo substituinte na posição 4' da unidade do azobenzeno.

Similarmente aos azocompostos, as propriedades de absorção das tríades foram investigadas em benzeno e THF.

Espectro Eletrônico

As tríades, SiPc-(O-Azo-X)₂, apresentam um perfil espectral próprio das ftalocianinas, com intensas bandas π - π^* situadas na região espectral do UV e do visível. A banda B localizada na região do UV próximo e o visível, entre 300 e 450 nm, e o conjunto de bandas Q's na região do visível, posicionadas entre 600 e 750 nm. As figuras 3.15 e 3.16 mostram como exemplo os espectros de absorção das tríades com substituintes -I e -NO₂ na posição 4' do ligante axial, SiPc-(O-Azo-I)₂ e SiPc-(O-Azo-NO₂)₂, respectivamente.

Figura 3. 15 Espectro de absorção de (—) SiPc-(O-Azo-I)₂, $4,56 \times 10^{-6}$ M em THF.

Figura 3. 16 Espectro de absorção de (—) SiPc-(O-Azo-NO₂)₂, $4,22 \times 10^{-6}$ M em THF.

Para mostrar o efeito que tem os ligantes azobenzênicos no espectro das tríades, são apresentados na figura 3.17 o espectro de absorção do composto SiPc-(OH)₂, o qual é uma ftalocianina de silício (IV) substituída axialmente com grupos hidróxi, e o espectro da tríade com substituinte -H.

Figura 3. 17 Espectro de absorção de (—) SiPc-(OH)₂, $4,23 \times 10^{-6}$ M e (—) SiPc-(O-Azo-H)₂, $4,61 \times 10^{-6}$ M em THF.

A substituição dos grupos hidróxi ligados axialmente ao centro da metalo-ftalocianina pelos volumosos grupos azobenzênicos, ricos em elétrons π , causa alguns efeitos na estrutura eletrônica do macrociclo. Estes efeitos se refletem na forma e a posição das bandas de absorção, como pode ser observado na figura 3.17. Na região espectral entre 300 e 400 nm, observa-se uma intensificação na banda B, a qual é devida à absorção competitiva entre as duas classes de cromóforos constituintes da tríade. Outra característica notória é que as bandas Q's mudam de posição. Como esperado já que esta banda em ftalocianinas é sensível ao substituinte axial. O conjunto de bandas Q é deslocado batocromicamente, fato que provavelmente está relacionado ao maior efeito mesomérico destes ligantes contrastando com os grupos hidróxi. Além disso, a banda Q de maior intensidade é um pouco mais larga, o que sugere uma modificação na estrutura vibracional que acompanha esta transição, ver figura 3.18. Com respeito à relação existente entre as bandas, é visível que a diferença entre as intensidades da banda Q frente à banda B muda. Sendo que a introdução dos ligando azo diminui essa diferença. As características espectrais descritas para a tríade SiPc-(O-Azo-H)₂ frente ao composto modelo, são iguais em toda a série de tríades.

Figura 3. 18 Espectro de absorção de — $\text{SiPc}-(\text{OH})_2$, $4,23 \times 10^{-6} \text{ M}$ e — $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-H})_2$, $4,61 \times 10^{-6} \text{ M}$ em THF. Ampliação das bandas Q dos espectros mostrados na figura 3.17.

Na tabela 3.1 se resume os dados obtidos dos espectros eletrônicos de absorção, em solução de benzeno e THF, dos máximos de absorção das bandas B e Q das tríades, junto com as larguras de meia banda. Além, na tabela 3.2 se apresentam os deslocamentos da banda Q das tríades em relação ao composto modelo.

Tabela 3. 1 - Máximos de absorção e largura de meia banda das tríades em benzeno e THF.

Composto	Banda B				Banda Q			
	Benzeno		THF		Benzeno		THF	
	$\lambda_{\text{máx}}$ nm (cm^{-1})	$\lambda_{1/2}$ nm	$\lambda_{\text{máx}}$ nm (cm^{-1})	$\lambda_{1/2}$ nm	$\lambda_{\text{máx}}$ nm (cm^{-1})	$\lambda_{1/2}$ nm	$\lambda_{\text{máx}}$ nm (cm^{-1})	$\lambda_{1/2}$ nm
SiPc-(OH) ₂	358 (27.933,0)	44	356 (28.089,9)	44	678 (14.749,3)	17	672 (14.881,0)	19
SiPc-(O-Azo-H) ₂	356 (28.089,9)	56	354 (28.248,6)	53	684 (14.619,9)	22	681 (14.684,3)	21
SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂	357 (28.011,2)	55	355 (28.169,0)	54	684 (14.619,9)	22	681 (14.684,3)	22
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂	357 (28.011,2)	55	355 (28.169,0)	52	684 (14.619,9)	22	681 (14.684,3)	21
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂	359 (27.855,2)	56	357 (28.011,2)	55	684 (14.619,9)	22	681 (14.684,3)	22
SiPc-(O-Azo-I) ₂	359 (27.855,2)	55	357 (28.011,2)	55	685 (14.598,5)	22	681 (14.684,3)	21
SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂	359 (27.855,2)	66	357 (28.011,2)	68	685 (14.598,5)	22	682 (14.662,8)	22

Tabela 3. 2 - Deslocamento do máximo da banda Q das tríades comparado ao composto SiPc-(OH)₂.

Composto	Deslocamento de $\lambda_{\text{máx}}$, $\Delta\lambda_{\text{máx}}$ nm (cm^{-1})	
	Banda Q	
	Solvente Benzeno	Solvente THF
SiPc-(O-Azo-H) ₂	6 (129,4)	9 (196,7)
SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂	6 (129,4)	9 (196,7)
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂	6 (129,4)	9 (196,7)
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂	6 (129,4)	9 (196,7)
SiPc-(O-Azo-I) ₂	7 (150,8)	9 (196,7)
SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂	7 (150,8)	10 (218,2)

Como observado na tabela 3.1, o deslocamento da banda B é mínimo para a série completa em relação ao composto SiPc-(OH)₂, nos dois solventes testados. Cabe destacar que é possível dividir as tríades em dois grupos, os quais apresentam um comportamento diferente ao se comparar com o composto modelo. Um destes grupos é formado pelos compostos com substituintes que não têm uma contribuição eletrônica efetiva, ou seja, -H, -CH₃ e -C(CH₃)₃. Para estes três compostos é observado um deslocamento hipsocrômico do máximo da banda, em relação ao composto modelo, apresentando-se o mesmo deslocamento para cada um dos compostos em ambos os solventes testados. Sendo que para o composto SiPc-(O-Azo-H)₂ o deslocamento é de 2 nm (~157 cm⁻¹), enquanto para os outros dois compostos este deslocamento é de só 1 nm (~78 cm⁻¹). O outro grupo é constituído pelos compostos com substituintes -OCH₃, -I e -NO₂. Para cada um destes é observado um deslocamento batocrômico de 1 nm (~78 cm⁻¹) em ambos os solventes.

Em relação às próprias tríades, é observado que a substituição do hidrogênio da posição 4' dos ligantes azobenzênicos, causa um deslocamento batocrômico da banda B em todos os casos. A movimentação do máximo de absorção para os compostos com substituintes metil e *tert*-butil é de 1 nm (~79 cm⁻¹). Enquanto para os compostos com os grupos substituintes metóxi, iodo e nitro, o deslocamento é de 3 nm (~236 cm⁻¹). Esses deslocamentos são iguais em ambos os solventes.

No que concerne à largura da banda, os ligantes azobenzênicos causam um alargamento da banda B de ± 11 nm, na maioria das tríades. Só no composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ o alargamento passa a ser de 22 nm em benzeno e 24 nm em THF. Como já mencionado, o aumento na largura de meia banda nas tríades se deve à presença dos ligando axiais, os quais apresentam sua forte transição $\pi \rightarrow \pi^*$ na mesma região espectral. No caso da tríade com substituinte -NO₂, a banda é mais larga em virtude do máximo de absorção das moléculas do ligante encontrar-se mais deslocadas para o vermelho, que as correspondentes bandas para os outros azocompostos (ver tabela 2.1 no capítulo 2).

Com relação às bandas Q, como é possível observar nas tabelas 3.1 e 3.2, ocorre um deslocamento batocrômico do conjunto de bandas em relação ao composto SiPc-(OH)₂. O máximo de absorção das bandas Q nas tríades se encontra no mesmo comprimento de onda. Em solução de benzeno, o deslocamento do máximo de absorção é de 6 nm (129,4 cm⁻¹) para todas as tríades a exceção dos compostos SiPc-(O-Azo-I)₂ e SiPc-(O-Azo-NO₂)₂, para os quais este deslocamento passa a ser de 7 nm (150,8 cm⁻¹). Em THF, a diferença entre os comprimentos de onda máximos é um pouco maior. Sendo para o composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ de 10 nm (218,2 cm⁻¹) e nos demais compostos da série de 9 nm (196,7 cm⁻¹).

No que se refere à largura de meia banda, semelhante da banda B, a banda Q mais intensa é também mais larga que a correspondente banda do composto modelo. O que indica que os ligantes azobenzênicos causam um efeito na estrutura vibracional desta transição. Tal alteração é independente do substituinte na posição 4' no ligante.

Uma característica nesta série é que os máximos de absorção das ftalocianinas testadas aparecem em menor energia quando os compostos se encontram dissolvidos em benzeno, solvente menos polar que o THF. Este comportamento é oposto ao que se observa nos azobenzenos modelo, nestes mesmos solventes, onde a banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ se desloca batocrômicamente ao aumentar a polaridade do meio, fato que é característico das transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, as quais acontecem em maior comprimento de onda em solventes polares [Wardle, B. 2009].

Determinação da Absortividade Molar

A determinação das absortividades molares foi realizada em benzeno e THF. Empregou-se o mesmo procedimento adotado com os azocompostos (Cap. 2). A obtenção dos dados para a construção do gráfico da absorbância vs. a concentração foram obtidos de titulações espectrofotométricas realizadas para cada composto. Nas figuras 3.19 e 3.20 é ilustrado esse processo.

Figura 3. 19 Variação espectral da SiPc-(O-Azo-C(CH₃)₃)₂ com o aumento da concentração, em benzeno.

Figura 3. 20 Coeficiente de correlação na determinação da absorvidade molar para $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$, em THF.

Na tabela 3.3 resumem-se as constantes de absorvidade molar das tríades obtidas experimentalmente.

Tabela 3. 3 - Absorvidades molares das tríades em benzeno e THF.

Solvente		Banda B		Bandas Q's	
SiPc-(OH) ₂					
Benzeno*	λ (nm)	358	610	648	678
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,06x10 ⁵	4,60x10 ⁴	4,30x10 ⁴	3,25x10 ⁵
THF	λ (nm)	356	605	642	672
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	8,50x10 ⁴	4,05x10 ⁴	3,52x10 ⁴	2,56x10 ⁵
SiPc-(O-Azo-H) ₂					
Benzeno	λ (nm)	356	613	655	684
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,30x10 ⁵	4,24x10 ⁴	3,40x10 ⁴	2,43x10 ⁵
THF	λ (nm)	354	611	651	681
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,61x10 ⁵	4,48x10 ⁴	3,94x10 ⁴	2,56x10 ⁵
SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂					
Benzeno	λ (nm)	357	613	655	684
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,06x10 ⁵	3,25x10 ⁴	2,68x10 ⁴	1,84x10 ⁵
THF	λ (nm)	355	611	651	681
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,39x10 ⁵	3,84x10 ⁴	3,14x10 ⁴	2,02x10 ⁵
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂					
Benzeno	λ (nm)	357	613	655	684
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,58x10 ⁵	4,78x10 ⁴	3,88x10 ⁴	2,75x10 ⁵
THF	λ (nm)	355	611	651	681
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,04x10 ⁵	2,88x10 ⁴	2,33x10 ⁴	1,66x10 ⁵
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂					
Benzeno	λ (nm)	359	613	655	684
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,26x10 ⁵	3,67x10 ⁴	3,02x10 ⁴	2,11x10 ⁵
THF	λ (nm)	357	611	650	681
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,40x10 ⁵	3,93x10 ⁴	3,20x10 ⁴	2,23x10 ⁵
SiPc-(O-Azo-I) ₂					
Benzeno	λ (nm)	359	613	654	685
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,47x10 ⁵	4,27x10 ⁴	3,46x10 ⁴	2,43x10 ⁵
THF	λ (nm)	357	611	651	681
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,43x10 ⁵	3,90x10 ⁴	3,20x10 ⁴	2,21x10 ⁵
SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂					
Benzeno	λ (nm)	359	614	655	685
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,43x10 ⁵	4,87x10 ⁴	3,99x10 ⁴	2,78x10 ⁵
THF	λ (nm)	357	612	652	682
	ε (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	1,20x10 ⁵	3,91x10 ⁴	3,21x10 ⁴	2,21x10 ⁵

* [Azzellini et al . 2006]

Os dados da tabela 3.3 mostram que as absorvidades molares para as tríades com substituintes -H, -CH₃ e -OCH₃, apresentam valores superiores em THF comparado a seus valores em benzeno; enquanto nos compostos com substituintes -C(CH₃)₃, -I e -NO₂, é observado o comportamento oposto.

Em relação à banda Q, nota-se que os diferentes substituintes nos grupos azobenzênicos coordenados axialmente, modulam ligeiramente a intensidade de absorção desta banda nas tríades. E, comparativamente ao composto SiPc-(OH)₂, é claramente percebido que a introdução dos ligantes azobenzênicos causam uma diminuição da intensidade da banda Q. Mas esta diminuição encontra-se em concordância com os resultados obtidos para ftalocianinas de silício cujos ligantes axiais são bem mais volumosos que o grupo hidroxila [Nyokong, T. et al. 2001]. Tal fato ocorre na série de octafenóxi-ftalocianinas de silício (IV) substituídos axialmente por grupos fenóxi, os quais são substituídos em posição *p* com os grupos amino, hidroxila, nitro, hidrogênio e aldeído [Nyokong, T. et al. 2001], entre outros.

No caso da banda B, é observado um comportamento contrário quando a intensidade desta banda nas tríades se compara à intensidade da respectiva banda no composto modelo. O qual é esperado, já que nas tríades ambas as espécies cromofóricas, ligantes axiais e a ftalocianina, absorvem nesta mesma região espectral, fato que no composto modelo não acontece. Além disso, como uma consequência de ter os diferentes azobenzenos ligados na ftalocianina, a intensidade da banda B nas tríades é também afetada pelo substituinte na posição 4' dos ligantes axiais.

Um aspecto que chamou a atenção, durante a realização das titulações para a determinação das absorvidades molares em THF, foi que a relação entre as intensidades das bandas Q e B não é constante, e que com o aumento da concentração ocorrem desvios da linearidade nos gráficos de absorbância versus concentração. Adicionalmente foi observado que o máximo da banda Q exibe ligeiros deslocamentos à medida que aumenta a concentração de ftalocianina no meio.

Para ilustrar o comportamento anteriormente descrito, são apresentados na figura 3.21 os espectros eletrônicos para a tríade SiPc-(O-Azo-C(CH₃)₃)₂ a diferentes concentrações obtidos através de adições sucessivas de uma solução estoque; e em seguida, na figura 3.22, apresentam-se gráficos que mostram como a absorção do máximo de cada uma das bandas muda com a concentração, além da mudança da relação entre as bandas Q/B, para o mesmo composto.

Figura 3. 21 Variação espectral da $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$ com o aumento da concentração, em THF.

Figura 3. 22 Efeito do aumento da concentração de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$ em THF. Variação da absorção em função da concentração: a) dos máximos das bandas (••) B e (••) Q; b) mudança da relação entre as absorções das bandas Q e B.

O comportamento descrito acima é característico de processos de agregação em solução. O processo de agregação é um fenômeno muito comum que ocorre com ftalocianinas e porfirinas, e que surge devido às interações eletrônicas entre os anéis de duas ou mais moléculas [Barger, W. R. et al. 1998; Domínguez, D. D. et al. 2001; Ahsen, V. et al. 2007]. Neste caso pode haver a existência de dois tipos de agregados: tipo J e tipo H. Onde o tipo J é identificado pela presença do deslocamento da banda para o vermelho

próximo de 750 nm, enquanto o agregado do tipo H é atribuído através da presença do deslocamento da banda para o azul ao redor de 630 nm. Os agregados do tipo H são predominantes no caso das ftalocianinas e somente em condições mais especiais são obtidos agregados do tipo J [Huang, X. et al. 2007]. As ftalocianinas investigadas apresentam ligantes axiais volumosos nos dois lados do macrociclo da ftalocianina, os quais em princípio, impedem a formação de agregados cofaciais do tipo H, portanto o fenômeno de agregação deve corresponder à formação de agregados do tipo J.

As características espectrais que são indicativas da formação de agregados são observadas para todos os $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-X})_2$ investigados e a estrutura do ligante axial influencia na formação da espécie agregada uma vez que as concentrações nas quais ocorrem os desvios de linearidade dos gráficos de *absorbância versus concentração* varia para cada uma das ftalocianinas. Exemplificando, $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-H})_2$ apresenta ponto de inflexão em $7,8 \times 10^{-6}$ M, enquanto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$ mostra inflexão na concentração $1,2 \times 10^{-5}$ M, ou seja a formação do agregado se dá apenas em maiores concentrações para a ftalocianina com os substituintes mais volumosos (figura 3.23).

Figura 3. 23 Desvio da linearidade para os compostos: a) $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$ e, b) $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-H})_2$ em THF.

Surpreendentemente o fenômeno observado em THF se apresenta também em benzeno, mas neste último, a mudança na razão das bandas acontece a maiores concentrações. Na tabela 3.4 se sumarizam os dados das relações entre as bandas Q e B para o composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ em solução de benzeno e THF em três faixas de concentração.

Tabela 3. 4 - Variação da relação entre os máximos das bandas Q e B em função da concentração para o composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ em benzeno e THF.

SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂			
Benzeno		THF	
Concentração	Q/B	Concentração	Q/B
5,41x10 ⁻⁷	1,87	4,98x10 ⁻⁷	1,90
5,52x10 ⁻⁶	1,86	5,03x10 ⁻⁶	1,85
7,69x10 ⁻⁶	1,76	7,03x10 ⁻⁶	1,79

O fenômeno da variação da razão entre as bandas Q e B é mais acentuado em THF. Tanto assim que mesmo a razão entre as absortividades molares dos máximos das bandas Q e B são menores em THF. Cabe destacar que as absortividades molares foram calculadas utilizando intervalos de concentração nos quais não foi observado desvio da linearidade dos gráficos de absorbância em função da concentração, ou seja, onde uma eventual agregação não ocorre e se segue a lei de Beer. Na figura 3.24 podem ser observadas as diferenças entre as razões das bandas Q e B em benzeno e THF apresentadas por cada uma das tríades.

Figura 3. 24 Variação da relação Q/B para as tríades em (—) benzeno e (—) THF. Relação calculada a partir das absortividades molares do máximo de cada uma das bandas.

Para tentar determinar qual seria o espectro predominante do agregado, provavelmente um dímero, obtivemos filmes de soluções concentradas das ftalocianinas sobre vidro. Como pode ser observado na figura 3.25 o espectro do filme apresenta uma inversão nas intensidades das bandas B e Q em relação ao observado em solução, sendo a banda B mais intensa no filme que a banda Q. Como já mencionado, em solução à medida que ocorre um aumento da concentração a razão das intensidades das bandas Q/B diminui logo a formação do filme mostra que esta é a característica espectral predominante no agregado com uma banda Q de menor intensidade.

Figura 3. 25 Espectro eletrônico do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂ a partir de uma solução em THF.

Outra característica observada nestes filmes é que a posição do máximo de absorção da banda B permanece inalterada e a banda Q apresenta-se significativamente deslocada para o vermelho em relação aos máximos obtidos em solução, como pode ser observado na tabela 3.5 abaixo para dois derivados de ftalocianina.

Tabela 3. 5 - Dados espectrais UV-Vis em solução e do filme sobre vidro.

	$\lambda_B(\text{nm})$ THF	$\lambda_B(\text{nm})$ Filme	$\lambda_Q(\text{nm})$ THF	$\lambda_Q(\text{nm})$ Filme
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂	357	358	681	697
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂	355	355	681	701

Em relação à estrutura da ftalocianina no filme também é interessante notar que para compostos com ligantes axiais mais volumosos como SiPc-(O-Azo-C(CH₃)₃)₂ as bandas Q e B apresentam praticamente a mesma intensidade, mostrando uma estrutura diferenciada no dímero formado no filme (figura 3.26), ou neste caso devido a uma maior concentração da tríade no filme. (0,04 Abs vs 0,014 Abs).

Figura 3. 26 - Espectro eletrônico do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-C(CH₃)₃)₂ a partir de uma solução em THF.

Além da diminuição na intensidade da banda Q, é também observado um alargamento das bandas e a ocorrência da sobreposição destas, portanto no filme as tríades absorvem luz em toda a região visível do espectro eletromagnético, fato que é típico em ftalocianinas no estado sólido [Dent, G. et al. 2001]. O alargamento apresentado pelas bandas Q indica a ocorrência de múltiplas interações entre as moléculas adjacentes na fase agregada [Dini, D. e Hanack, M. 2003].

O perfil do espectro de absorção das nossas tríades no filme é semelhante ao perfil apresentado por filmes de ftalocianinas tanto metaladas quanto base livre [Bera, R. N. et al. 2001], tais como cloro-alumínio (AlClPc), bromo-alumínio (AlBrPc), e magnésio ftalocianinas (MgPc) e H₂Pc; como também no estado de cristal líquido [Bilotti, I. et al. 2011] onde também se observa uma similaridade nas intensidades das bandas B e Q.

3.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Emissão de Fluorescência

Nesta seção serão apresentados e discutidos os espectros eletrônicos de emissão das tríades SiPc-(O-Azo-X)₂ junto com seus rendimentos quânticos de emissão de fluorescência. As propriedades de emissão foram investigadas principalmente utilizando benzeno e THF como solventes.

Espectro Eletrônico de Emissão

A fluorescência apresentada pelas tríades é essencialmente devido à desativação do estado excitado singlete de caráter (π - π^*). O perfil espectral de emissão das tríades apresenta a mesma forma característica do espectro de emissão do composto modelo SiPc-(OH)₂, figura 3.27, para o qual são observadas três bandas com máximos em 678, 707 e 745 nm.

Figura 3. 27 Espectro de emissão normalizado do composto SiPc-(OH)₂ em THF 2,37x10⁻⁶M, λ_{exc} 356 nm.

O espectro de emissão tanto deste composto como das tríades, é a imagem especular da banda Q do espectro de absorção, como esperado para este tipo de compostos [Antunes, E. e Nyokong, T. 2010]. A especularidade demonstrada pelas tríades

da banda de absorção-emissão é ilustrada na figura 3.28 para o composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ em THF, sendo os espectros de emissão e absorção normalizados para efeito de comparação.

Figura 3. 28 Espectros eletrônicos normalizados do composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ $1,62 \times 10^{-6} \text{ M}$ em THF a T_{amb} . (—) Espectro de absorção e (—) espectro de emissão, λ_{exc} 609 nm.

Na figura 3.28 pode-se notar que a banda mais intensa do espectro de emissão sobrepõe-se à banda Q mais intensa no espectro de absorção, este comportamento é observado para as outras tríades.

Na tabela 3.6 encontram-se resumidos os valores de λ máximos das bandas dos espectros de emissão e de absorção das tríades em benzeno e THF. E como é possível observar nesta tabela, não existe uma diferença no deslocamento Stokes entre o conjunto das tríades. A proximidade entre os máximos de absorção e emissão dos compostos deixa claro que a configuração nuclear dos estados fundamental e excitado são similares independentemente do grupo substituinte na posição 4' dos ligantes axiais. Em geral os deslocamentos Stokes em ftalocianinas cujo átomo central é de camada cheia, são pequenos, devido a um pequeno rearranjo das coordenadas atômicas das ftalocianinas sob fotoexcitação [Ishii, K. e Kobayashi, N. 2003].

Tabela 3. 6 - Máximo de absorção da banda Q e de emissão das tríades em benzeno e THF.

Composto	Soluções em Benzeno			Soluções em THF		
	Absorção $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ΔStokes (nm)	Absorção $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ΔStokes (nm)
SiPc-(O-Azo-H) ₂	684	693	9	681	689	8
SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂	684	693	9	681	688	7
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂	684	692	8	681	689	8
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂	684	693	9	681	689	8
SiPc-(O-Azo-I) ₂	685	693	8	681	689	8
SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂	685	693	8	682	689	7

É de ser notado que o deslocamento Stokes entre a transição S_0 ($v=0$) $\rightarrow$ S_1 ($v=0$) e S_1 ($v=0$) $\rightarrow$ S_0 ($v=0$) se conserva, sendo em média de 8 nm para o conjunto de tríades em ambos solventes. Isso demonstra que esses dois solventes conseguem estabilizar o momento de dipolo do estado excitado em igual proporção, apesar das suas diferentes polaridades.

A obtenção dos espectros de absorção e emissão de algumas das tríades, em outros solventes de polaridade diferente, permite observar o mesmo comportamento recém descrito. Na tabela 3.7, se apresentam como exemplo os máximos de emissão e absorção da banda Q da tríade SiPc-(O-Azo-H)₂.

Tabela 3. 7 - Máximo de absorção da banda Q e emissão da tríade SiPc-(O-Azo-H)₂ em vários solventes.

Solvente	Constante Dielétrica do Solvente ϵ^*	Absorção $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ΔStokes (nm)
Benzeno	2,28	684	693	9
Clorofórmio	4,81	684	692	8
THF	7,58	681	689	8
DMSO	46,45	686	696	10

* [Linde, D. R. 2007]

Os resultados resumidos na tabela 3.7 mostram que no caso da tríade com substituinte H, a polaridade do solvente não tem um papel crucial na estabilização das transições eletrônicas no composto. O deslocamento dos máximos de absorção e emissão deste composto nos solventes benzeno e DMSO, os quais têm uma polaridade extrema entre os solventes testados, é mínima. Também é possível observar que a interação entre o solvente THF e a tríade tem um comportamento diferenciado, na qual seus máximos se deslocam hipsocrômicamente, como já foi mencionado, mas em um solvente ainda mais polar, ou seja em DMSO, o deslocamento é batocrômico, referente a benzeno e clorofórmio.

Como foi constatado na figura 3.28, a temperatura ambiente, o perfil espectral do processo de emissão de fluorescência das tríades é a imagem especular do perfil da banda Q no espectro de absorção destas mesmas. Nos experimentos nos quais as soluções das tríades em THF e clorofórmio foram levadas a 77 K, o perfil espectral é mantido. Como exemplo anterior, nas figuras 3.29 e 3.30 se apresentam os espectros de emissão a temperatura ambiente e a 77 K para a tríade SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂.

Figura 3. 29 Espectros de emissão normalizados do composto SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂ em THF, $1,15 \times 10^{-6}$ M e λ_{exc} 610 nm. (—) Espectro a temperatura ambiente, (—) espectro a 77 K.

Figura 3. 30 Espectros de emissão normalizados do composto SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂ em clorofórmio, 1,10x10⁻⁶ M e λ_{exc} 610 nm. (—) Espectro a temperatura ambiente, (—) espectro a 77 K.

No perfil do espectro de emissão, registrado a temperatura ambiente, pode ser observada uma banda intensa na região espectral entre 660 e 710 nm aproximadamente, seguida de um ombro que aparece entre 710 e 730 nm, e uma banda fraca e larga entre 740 e 790 nm. A diminuição da temperatura, como esperado, resulta em uma maior definição das bandas de emissão. À 77 K a banda mais intensa apresenta uma diminuição da largura de meia banda e o máximo de emissão é ligeiramente deslocado em 2 nm. Por sua vez, o ombro e a banda larga dão lugar a duas bandas definidas de menor intensidade com máximos respectivamente em 725 e 771 nm. Estas características podem ser observadas nas figuras 3.29 e 3.30.

Apresentam-se na tabela 3.8 os valores dos máximos de emissão das tríades a temperatura ambiente e a 77 K, como também as suas larguras de meia banda.

Tabela 3. 8 - Máximos de emissão das tríades a temperatura ambiente e 77 K em THF.

Composto	Soluções a T _{amb.}		Soluções a T _{77 K}	
	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	$\Delta \lambda_{1/2}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	$^*\lambda_{1/2}$ (nm)
SiPc-(O-Azo-H) ₂	689	20	690	15
SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂	688	20	691	15
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂	689	20	688	13
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂	689	22	691	14
SiPc-(O-Azo-I) ₂	689	21	690	15
SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂	689	21	693	15

* $\lambda_{1/2}$: largura de media banda.

Dos dados apresentados na tabela 3.8, se observa que praticamente o substituinte na posição 4' do azobenzeno axial não influencia a separação dos níveis eletrônicos e vibracionais dos estados que estão diretamente envolvidos com o processo de fluorescência, ou seja os estados S₀ e S₁.

Rendimentos Quânticos de Emissão

As medidas dos rendimentos quânticos de fluorescência das tríades foram realizadas, usando soluções em benzeno e THF, em equilíbrio com oxigênio e a temperatura ambiente. A concentração das soluções situou-se entre 5x10⁻⁷ e 1,2x10⁻⁶ M. Sendo que as absorvâncias das tríades no intervalo de concentrações mencionado, não ultrapassam 0,2 de absorvância. No comprimento de onda de excitação, as absorvâncias foram menores a 0,05. Foi utilizado como padrão de fluorescência ZnPc em THF, cujo valor do rendimento quântico é de 0,23 [Ogunsipe, A. et al. 2003].

O rendimento quântico do composto das tríades foi determinado através da comparação das áreas dos espectros de fluorescência corrigidos do padrão, e do composto de interesse, conforme foi mostrado na equação 3.1 (ver seção 3.2.2.6 na parte experimental).

Como já mencionado, qualitativamente, os substituintes na posição 4' dos azobenzenos axiais não influenciam de forma significativa a separação dos níveis eletrônicos dos estados S₀ e S₁; mas como será mostrado, o substituinte na posição 4' do

ligante azobenzênico exerce um efeito modulador do rendimento quântico de fluorescência da unidade de ftalocianina.

Na tabela 3.9 se resume os resultados dos rendimentos quânticos obtidos excitando nas bandas B e Q das tríades em solução de benzeno.

Tabela 3. 9 - Rendimentos quânticos de fluorescência das ftalocianinas em benzeno, excitação bandas B e Q.

Composto	Φ_F^Q	$^*\Phi_F^B$
	$\lambda_{exc} = 610 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 318 \text{ nm}$
SiPc-(O-Azo-H)₂	0,10	0,092
SiPc-(O-Azo-CH₃)₂	0,055	0,055
SiPc-(O-Azo-C(CH₃)₃)₂	0,041	0,035
SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂	0,016	0,012
SiPc-(O-Azo-I)₂	0,12	0,088
SiPc-(O-Azo-NO₂)₂	0,39	0,19

* Rendimento Quântico Corrigido.

Uma análise dos dados apresentados na tabela 3.9 evidencia que não existe uma diferença apreciável entre os rendimentos quânticos de fluorescência, excetuando-se os dados para SiPc-(O-Azo-NO₂)₂, quando as tríades são excitadas na banda Q ou na banda B, o que está de acordo com a regra de Kasha [Lakowicz, J. R. 2006]. Considerando que os rendimentos quânticos Φ_F^B não são obtidos diretamente, mas sim corrigidos levando em consideração a fração de luz que é absorvida pelos ligantes azobenzênicos axiais e que nessa correção se assume que a absortividade molar (ϵ) dos ligantes axiais no comprimento de onda de excitação é a mesma dos hidróxi-azobenzenos (HO-Azo-X) em solução, podemos afirmar que Φ_F^B e Φ_F^Q são idênticos.

A existência de um processo de isomerização dos ligantes axiais que ocorra em uma extensão apreciável quando da excitação na banda B, que por sua vez poderia alterar o rendimento quântico por alguma questão estrutural, ou simplesmente por diminuir a absorção da forma E (uma vez que a forma E seria convertida em Z) pode ser desconsiderada, pois os tempos para a aquisição dos espectros de emissão (aproximadamente 40 s) são muito menores que os necessários para a obtenção do PS destes ligantes na tríade (30 min) como será apresentado ao longo do capítulo.

Como já mencionado, a única exceção é o composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂, onde a diferença Φ_F^B e Φ_F^Q é de cerca de 50%. Devemos lembrar que este ligante é o que apresenta a natureza push-pull da série e neste caso interações eletrônicas podem ocorrer de forma que neste caso o rendimento obtido pela excitação na B apresente um valor diferenciado.

Um fato marcante nesta série, é a magnitude dos rendimentos quânticos de emissão em função do substituinte 4', sendo tomados os valores Φ_F^Q que são isentos dos fatores de correção. Tomando como referência a tríade com substituinte H, SiPc-(O-Azo-H)₂, verificamos que as tríades com substituintes com as contribuições elétron-doadora (SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂) e elétron-receptora (SiPc-(O-Azo-NO₂)₂) correspondem aos compostos com o menor e maior rendimento quântico respectivamente na série. As tríades com substituintes alquílicos (metil e tert-butil) nos ligantes axiais apresentam rendimentos quânticos menores que SiPc-(O-Azo-H)₂, porém estes rendimentos quânticos ainda são consideravelmente maiores (3,4 e 2,5 vezes) que para a tríade que apresenta o menor rendimento quântico (SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂). Em relação às magnitudes dos rendimentos quânticos, vale ainda ressaltar que a razão entre os extremos na série (SiPc-(O-Azo-NO₂)₂/SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂) é de ≈ 24 vezes.

Além de ter determinado os rendimentos quânticos das tríades em benzeno, foram obtidos estes mesmos parâmetros usando soluções em THF, na tabela 3.10 são apresentados os resultados.

Tabela 3. 10 - Rendimentos quânticos de fluorescência das ftalocianinas em THF, excitação bandas B e Q.

Composto	Φ_F^Q	Φ_F^B
	$\lambda_{exc} = 610 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 318 \text{ nm}$
SiPc-(O-Azo-H) ₂	0,12	0,088
SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂	0,063	0,050
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂	0,050	0,050
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂	0,011	0,011
SiPc-(O-Azo-I) ₂	0,16	0,12
SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂	0,28	0,22

* Rendimento Quântico Corrigido.

Em linhas gerais as observações feitas para a comparação dos rendimentos quânticos Φ_F^B e Φ_F^Q em THF são as mesmas que as descritas acima quando o solvente é benzeno, ou seja, seguem a regra de Kasha e diferentemente do que ocorre em benzeno não existe uma discrepância acentuada no valor de Φ_F^B para o composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂, mas sim uma diferença um pouco mais significativa no valor de Φ_F^B para o composto SiPc-(O-Azo-CH₃)₂.

Analisando só os resultados obtidos excitando na banda Q das tríades, em THF comparado a Benzeno, se observam dois comportamentos:

1. O aumento da polaridade do solvente resulta em um aumento do rendimento quântico de fluorescência para as tríades que possuem os substituintes na posição 4' com caráter medianamente doador, -CH₃, -H, e -C(CH₃)₃, sendo observado um aumento pouco significativo de 13 e 18 %. Para a tríade com substituinte -I, o aumento é da ordem de 25 %.

2. Para as tríades com substituintes -NO₂ e -OCH₃, o aumento da polaridade do solvente tem um efeito contrário no Φ_F^Q , observando-se uma queda de aproximadamente 30 % no rendimento destas duas tríades.

Embora a polaridade do solvente não afete da mesma maneira o processo de desativação radiativa de todas as tríades, os compostos com maior e menor rendimento quântico continuam sendo as tríades SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ e SiPc-(O-Azo-OCH₂)₂, sendo interessante notar que apesar da diminuição dos rendimentos quânticos para as duas tríades a razão dos Φ_F^Q para SiPc-(O-Azo-NO₂)₂/SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂ é de 25 vezes, muito próximo (24 vezes) desta mesma razão em benzeno.

Para uma visualização das diferenças obtidas nos rendimentos quânticos em função do solvente e dos substituintes são apresentadas as figuras 3.31 e 3.32 respectivamente.

Figura 3. 31 Rendimentos quânticos Φ_F^Q das tríades em (—) benzeno e em (—) THF.

Figura 3. 32 Relação entre os rendimentos quânticos das tríades em a) benzeno e b) THF. Os rendimentos são apresentados em cada solvente pela normalização com o Φ_F^Q da tríade SiPc-(O-Azo-H)₂

Os rendimentos quânticos de fluorescência para as tríades estudadas apresentam valores próximos aos valores reportados por Nyokong e colaboradores, para uma série de octafenóxi-ftalocianinas de silício (IV) substituídas axialmente por grupos fenóxi [Nyokong, T. et al. 2001], os que estão no intervalo de 0,34 a 0,02. Estes valores também são similares aos dados reportados pelo grupo de Arai para SiPc substituídas com grupos dendrimericos poliéter [Arai, T. et al. 2011]. Contrastando estes resultados, complexos de SiPc cujas unidades axiais se encontram ligadas através de carboxilatos [Beeby, A. et al. 2006]

apresentam rendimentos quânticos de fluorescência muito maiores, no intervalo de aproximadamente 0,5 a 0,8. Isto mostra que a ligação através do grupo fenóxi leva a uma supressão da fluorescência em ftalocianinas de silício.

Espectro Eletrônico de Emissão - Filmes

As propriedades de emissão também foram investigadas em filmes sobre vidro do composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ como base para a exploração das possível propriedades emissivas deste composto no estado sólido.

Na figura 3.33 se apresenta um exemplo do espectro de absorção eletrônica para um dos filmes obtidos do composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂.

Figura 3. 33 Espectro eletrônico do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ a partir de uma solução em benzeno.

Filmes do composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ com perfis espectrais idênticos ao apresentado na figura 3.33, foram utilizados para testar a emissão da tríade no estado sólido. Estes filmes foram excitados em vários comprimentos de onda, na região espectral tanto da banda B como das bandas Q, esta excitação resultou na emissão de fluorescência do filme. Os espectros obtidos excitando nas duas bandas com vários comprimentos de

onda apresentam o mesmo perfil espectral. A figura 3.34 mostra o espectro de emissão obtido excitando o filme com luz de 360 nm.

Figura 3. 34 Espectro de emissão do filme sobre vidro de SiPc-(O-Azo-NO₂)₂; $\lambda_{exc} = 360$ nm.

Como observado na figura 3.34, o filme não só apresenta emissão de fluorescência, mas também o perfil do seu espectro de emissão é análogo ao perfil espectral do composto em solução, um pouco menos resolvido. A largura da banda aumenta em 10 nm, referente ao observado em solução ($\Delta\lambda_{1/2} = 21$ nm), este fato concorda com o alargamento da banda Q no espectro de absorção do filme. Adicionalmente há um deslocamento Stokes de 5 nm, e o máximo encontra-se na mesma posição do máximo de emissão deste composto registrado a 77 K.

A emissão de luminescência do filme da tríade SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ exibe características similares às apresentadas pelo filme da ftalocianina de magnésio MgPc reportado por Bera e colaboradores, o qual foi preparado, entretanto, por deposição à vácuo [Bera, R. N. et al. 2001]. A luminescência do filme de MgPc apresenta também pequenos deslocamentos Stokes, além de apresentar o típico perfil do espectro de emissão das ftalocianinas em solução, como em nosso caso.

Filmes de outras ftalocianinas tais como cloro-alumínio (AlClPc), bromo-alumínio (AlBrPc) e a ftalocianina base livre (H₂Pc), preparados por estes mesmos autores, mostram entretanto deslocamentos Stokes muito grandes. Exemplificando, para o composto AlBrPc, o máximo de absorção no filme é aproximadamente 650 nm, enquanto que o máximo de

emissão se apresenta em aproximadamente 1000 nm. Estas diferenças são atribuídas aos diferentes empacotamentos do sólido nos filmes.

3.3.3 Fotoisomerização

Na atual seção apresentam-se os resultados do estudo de isomerização fotoquímica das tríades, tanto do processo de fotoisomerização $E \rightarrow Z$ quanto da isomerização $Z \rightarrow E$ térmica e fotossensibilizada realizados por espectroscopia de absorção. O estudo de isomerização das tríades foi realizado em solução de benzeno e THF.

Estudo em THF:

O estudo de fotoisomerização dos ligantes axiais das tríades foi avaliado inicialmente em THF. Decidimos iniciar os estudos de fotoisomerização das tríades em THF uma vez que sua solubilização neste solvente é mais favorecida que em benzeno, embora tivéssemos o conhecimento de que o processo de isomerização térmica é muito rápido neste solvente, ao menos, para os azobenzenos modelo (HO-Azo-X).

No estudo anterior, que motivou a elaboração das novas tríades, foi mostrado que os ligantes axiais na tríade SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ apresentam fotoisomerização $E \rightarrow Z$ quando irradiados na banda B, e que a isomerização $Z \rightarrow E$ ocorre tanto por via térmica, quanto através de um processo fotossensibilizado, ao se submeter à irradiação na região espectral das bandas Q [Azzellini, G. C. et al. 2006]. Portanto, o estudo de isomerização induzido por luz foi realizado irradiando as tríades nas bandas B e Q de forma a averiguar as propriedades nesta série de compostos quanto às propriedades de isomerização dos ligantes axiais.

Foram utilizadas concentrações em que não ocorrem desvios da Lei de Beer como mostrado no início deste capítulo, garantindo desta forma a existência apenas dos monômeros em solução.

As soluções foram irradiadas inicialmente na banda B, durante 30 a 40 minutos, utilizando um comprimento de onda que:

- Apresente uma boa intensidade na região de emissão da lâmpada Hg/Xe utilizada nos experimentos.

- Recaia na banda de absorção dos ligantes azobenzênicos, mas que não coincida com uma região de máximo de absorção da unidade de ftalocianina de forma a diminuir a fração de luz absorvida pela ftalocianina.

Os tempos de irradiação (30-40 min) foram escolhidos em função do estudo anterior com a $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ de forma a garantir a obtenção do estado fotoestacionário. A reação fotoquímica foi acompanhada registrando os espectros em intervalos de 10 minutos; as figuras 3.35 a 3.37 apresentam este procedimento para o composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$.

Figura 3. 35 Variação espectral de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$ em THF $8,59 \times 10^{-6} \text{ M}$, irradiada com luz de $\lambda = 325 \text{ nm}$.

Figura 3. 36 Variação espectral de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$ em THF $8,59 \times 10^{-6} \text{ M}$, irradiada com luz de $\lambda = 325 \text{ nm}$. Ampliação banda B dos espectros mostrados na figura 3.35.

Figura 3. 37 Variação espectral de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$ em THF $8,59 \times 10^{-6} \text{ M}$, irradiada com luz de $\lambda = 325 \text{ nm}$. Ampliação bandas Q dos espectros mostrados na figura 3.35.

Nas figuras 3.35 a 3.37 se observa que o espectro inicial é só levemente alterado na região espectral da banda B, apresentando apenas uma pequena diminuição na intensidade da banda sem que a posição do máximo seja alterada. Na região espectral das bandas Q se observa uma mudança mais acentuada em que o máximo de absorção do espectro inicial,

681 nm, é deslocado para 676 nm depois de 40 minutos de irradiação com luz de 325 nm, e a intensidade diminui. Podem também ser notados pontos isobésticos em 607 e 630 nm. Estas variações no espectro do composto SiPc-(O-Azo-CH₃)₂ poderiam estar relacionadas a uma ligeira mudança na simetria da molécula ou a uma distorção do anel da ftalocianina. Outra possibilidade seria a de que a mudança no estado de isomerização de E para Z facilitaria a formação de agregados uma vez que diminui o impedimento estérico.

Entretanto, soluções previamente irradiadas que foram deixadas ao abrigo da luz durante períodos de aproximadamente 1 hora ou mesmo períodos maiores, *não recuperam o espectro original* existente antes da irradiação com luz de 325 nm, quando em princípio, devido ao retorno térmico o ligante já deveria ter restabelecido a forma E. Este comportamento sugere que outro processo deve estar ocorrendo em solução.

Após atingir a estabilização espectral irradiando-se na banda B (aproximadamente 40 minutos), foi realizado um teste para verificar a ocorrência da reação fotossensibilizada pela irradiação na banda Q como observado anteriormente em benzeno para a tríade SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ [Azzellini, G. C. et al. 2006]. Irradiou-se com luz de 670 nm que corresponde a região de maior absortividade molar desta banda. O comportamento espectral da tríade SiPc-(O-Azo-CH₃)₂ após esta irradiação se apresenta na figura 3.38.

Figura 3. 38 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-CH₃)₂ em THF $8,59 \times 10^{-6}$ M, irradiada com luz de $\lambda = 670$ nm.

Como é possível notar na figura 3.38, não é verificado o restabelecimento do espectro inicial ao se irradiar com luz de 670 nm durante 30 minutos, indicando que não

ocorre a reação de fotossensibilização Z-E e as características espectrais só se acentuam com um adicional deslocamento hipsocrômicamente em mais 2 nm e uma adicional diminuição da intensidade de absorção.

Também foram realizados experimentos em que após a irradiação em 325 nm procedeu-se à irradiação na banda Q, porém na região de menor absortividade (aprox. 610 nm).

Como no caso anterior, figura 3.38, ao se irradiar com luz de 610 nm, não ocorre a recuperação do espectro inicial do composto, mas pode se observar com clareza um deslocamento em função do tempo de irradiação tanto da banda Q como da banda B e uma diminuição mais acentuada na intensidade de todas as bandas. Na figura 3.39 é mostrado o espectro para o composto SiPc-(O-Azo-CH₃)₂, depois de irradiado por um período de 40 minutos com luz de 610 nm, sendo este espectro comparado com os outros espectros já mencionados.

Figura 3. 39 Variação espectral de SiPc-(O-Azo-CH₃)₂ em THF $8,59 \times 10^{-6}$ M, irradiada com luz de $\lambda = 610$ nm.

Após manter a solução no escuro por um período de 24 horas, constatou-se que o composto se encontrava com o mesmo perfil espectral apresentado após irradiação com luz de 610 nm.

O comportamento descrito acima, também acontece em soluções de concentrações no intervalo de $1,24 \times 10^{-6}$ a $4,71 \times 10^{-6}$ M quando submetidas à mesma sequência de

irradiações, o que descarta, a formação de agregados como a causa dos resultados observados.

As características descritas acima para o composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$ em THF, também são encontradas ao se irradiar as outras tríades neste mesmo solvente.

O comportamento apresentado por estas tríades, quando irradiadas tanto na banda B como nas bandas Q's, sugerem que em THF a reação de isomerização não é a reação principal uma vez que não existe uma regeneração térmica e/ou fotoquímica, mas sim que ocorre a formação de um produto diferente do esperado.

Uma possibilidade é que ocorra a produção de oxigênio singlete em quantidade apreciável, e que este, esteja atacando as moléculas das tríades.

A decomposição de ftalocianinas por oxigênio singlete foi relatada por Nyokong [Nyokong, T. et al. 2001] para uma série de $\text{SiPc}(\text{OX})_2$ onde X corresponde a diversos ligantes porém todos diferentes dos aqui investigados.

Para verificar de forma simples esta possibilidade, foram realizados experimentos nos quais as soluções foram previamente borbulhadas com argônio, diminuindo assim a disponibilidade de oxigênio molecular (triplete) que possa ser convertido em oxigênio singlete pelo estado excitado da tríade. As figuras 3.40 e 3.41 apresentam os espectros para soluções em equilíbrio com oxigênio e saturadas com argônio.

Figura 3. 40 Variação espectral de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ em THF, concentração inicial $2,00 \times 10^{-6} \text{ M}$, solução em equilíbrio com oxigênio.

Figura 3. 41 Variação espectral de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ em THF, concentração inicial $1,94 \times 10^{-6} \text{ M}$, solução borbulhada com argônio.

Nos testes de irradiação feitos com as soluções contendo oxigênio e saturadas com argônio, se observa que para a solução *saturada com argônio* as variações espectrais ocorrem em intervalos de tempos menores e são mais acentuadas.

Contrastando os dois experimentos vemos que para estas duas soluções pré-irradiadas na banda B com luz de 365 nm (10 min), para que seja obtida praticamente a mesma diminuição na absorvância são necessários apenas 5 minutos de irradiação na banda Q para a solução saturada com argônio, enquanto que para a solução equilibrada com oxigênio são necessários 50 minutos. Resultados similares são obtidos quando estas soluções são diretamente irradiadas em 610 nm sem irradiação prévia na banda B.

Tempos de irradiação mais longo levam a um photobleaching (foto-branqueamento) (Fig. 3.42) com destruição da tríade.

Figura 3. 42 Foto-branqueamento de SiPc-(O-Azo-CH₃)₂ em THF, concentração inicial 4,71x10⁻⁶ M, solução em equilíbrio com oxigênio.

Este photobleaching também ocorre nas solução borbulhadas com argônio só que em tempos menores que nas soluções equilibradas com oxigênio.

O resultado destes testes aparentemente exclui a possibilidade de que o estado excitado da tríade esteja gerando oxigênio singlete, que por sua vez reagiria com a tríade resultando nas alterações espectrais observadas.

Uma menor concentração de oxigênio resulta em uma menor desativação do estado excitado triplete tanto das porfirinas como das ftalocianinas [Chen, J-Y. et al. 2004; Antunes, E. e Nyokong, T. 2010].

Portanto, destes resultados podemos concluir não só que o oxigênio singlete tem pouca relevância na destruição da tríade neste caso, mas também que o estado excitado triplete é o estado reativo que leva à decomposição da ftalocianina.

A maior concentração de estados excitados tripletes nas soluções borbulhadas com argônio pode, entretanto, levar a um processo de aniquilação triplete-triplete [Rohatgi-Mukherjee, K. K. 1986].

Essencialmente quando a concentração de espécies tripletes excitadas (³P*) aumenta é possível a formação de um dímero excitado (excímero – (P₂*)) que por sua vez se dissocia em uma espécie no estado excitado (¹P*) e uma no estado fundamental (¹P), ambas de natureza singlete. A descrição acima é apresentada esquematicamente à seguir:

A espécie ${}^1P^*$ é a responsável pelo aparecimento da fluorescência tardia (delayed fluorescence) que ocorre na mesma região espectral da fluorescência convencional só que em tempos mais longos após a excitação do fluoróforo, uma vez que a espécie excitada singlete é formada somente após a desativação do excímero como mostrado acima.

O processo de aniquilação triplete-triplete é um fenômeno relativamente comum encontrado em porfirinas e ftalocianinas, sendo que Ferraudi observou este processo para a ftalocianina base livre (H_2Pc), cloro-alumínio (III) ftalocianina ($Al(Pc)Cl$) e inclusive para ftalocianinas de Si(IV), com ligantes etóxi ($Si(Pc)(OEt)_2$) [Ferraudi, G. J. et al. 1986].

No processo de aniquilação triplete-triplete também pode ser observada a formação de espécies redox (transferência de elétrons entre as espécies tripletes, porém através de um mecanismo de várias etapas que aqui não será apresentado), seja por uma reação com um oxidante/redutor. No caso do sistema investigado por Ferraudi mencionado acima, foram detectadas espécies redox na aniquilação triplete-triplete em função do solvente, sendo observadas as espécies redox em soluções de solventes próticos. Esquematicamente a formação destas espécies redox, sem as etapas intermediárias, é mostrada abaixo:

O THF não é um solvente prótico, porém é um solvente com uma alta constante dielétrica adequado para a estabilização de espécies iônicas orgânicas, que em princípio, pode estabilizar os íons radicais formados na aniquilação triplete-triplete da ftalocianina $P^{\cdot+}$ e $P^{\cdot-}$. Íons radicais de ftalocianinas e porfirinas são muito reativos e provavelmente o ânion radical formado nas $SiPc-(O-Azo-X)_2$, a espécie $P^{\cdot-}$, poderia abstrair o hidrogênio α do THF, em um processo similar ao realizado por peróxidos, formando o radical de THF, que é instável, resultando na abertura do anel e gerando um radical acíclico [Gritter, R. J. e Wallace, T. J. 1961]:

Estes radicais carbonílicos reagem prontamente com ligações duplas formando cetonas, e na sequência propagando novos radicais alquílicos, abaixo é exemplificado o ataque ao 1-octeno:

Portanto, a formação de um radical carbonílico na presença das tríades pode gerar um ataque ao sistema insaturado da ftalocianina, levando a novos produtos e à ruptura do macrociclo.

O processo descrito acima é plausível para as soluções borbulhadas com argônio, o processo que leva ao photobleaching das tríades em soluções equilibradas com oxigênio pode essencialmente ser devido, em princípio, à dois processos indicados à seguir.

a) Produção de oxigênio singlete a partir da transferência de energia do estado triplete da tríade ($^3\text{P}^*$) para oxigênio molecular:

Como já mencionado, a ação de oxigênio singlete no photobleaching de ftalocianinas é um fenômeno já bem conhecido e ocorre para inúmeros derivados de ftalocianina [Dyrda, G. e Słota, R. 2003; Bressan, M. et al. 2005; Kaliya, O. et al. 2010].

b) Um mecanismo oxidativo em que participam radicais de espécies reativas de oxigênio (Eros) geradas por transferência de elétrons entre o estado excitado triplete da ftalocianina e o oxigênio molecular:

Na sequência de reações mostrada acima o íon radical superóxido é gerado por transferência de elétrons (i), uma vez formado, por dismutação ocorre o acúmulo de

peróxido de hidrogênio (ii), que por sua vez, gera radicais hidroxila (ii) altamente reativos que então atacam a ftalocianina levando à produtos de decomposição.

A formação de íon superóxido descrita acima é menos recorrente em sistemas de ftalocianinas, entretanto, Ben-Hur reportou a formação deste íon para zinco ftalocianina (ZnPc) e cloro alumínio(III) ftalocianina (ClAlPc) em DMSO [Ben-Hur, E. et al. 1985].

A reação de dismutação do íon superóxido ocorre exclusivamente em solventes polares (como em nosso caso) gerando peróxidos que se acumulam para então formar os radicais hidroxila.

Para verificar se nas soluções das tríades equilibradas com oxigênio ocorre a formação de peróxidos realizamos, inicialmente, testes qualitativos clássicos [Armarego, W. L. F. e Perrin, D. D. 1997], utilizando uma solução indicadora, a qual possui íons de Fe^{2+} que ao se oxidarem formam um complexo vermelho com o tiocianato presente no meio, indicando assim a formação de peróxidos.

Inicialmente, testamos a irradiação apenas do solvente THF por 20 ou 40 minutos em 360 nm, 610 nm e 670 nm, mesmos comprimentos de onda usados para a irradiação das soluções das tríades nas bandas B e Q sendo que como esperado, a irradiação não resultou em formação detectável de peróxidos por este método. Este resultado é condizente com o espectro de absorção do THF que não absorve estes comprimentos de onda, ou do complexo molecular com oxigênio que leva à formação de peróxidos em éteres [Kulevsky, N. et al. 1969, 1970], ver figura 3.43.

Figura 3. 43 Espectro de absorção eletrônica do THF.

Para testar a formação de peróxidos nas soluções das tríades, foi preparada uma solução de $2,3 \times 10^{-6}$ M de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ em THF; esta solução irradiada por 20 minutos nos comprimentos de onda mencionados acima sendo usada uma nova solução para cada comprimento de onda usado nas irradiações.

Os testes na presença de Fe^{+2} e tiocianato mostraram que irradiação das tríades tanto na banda B como na banda Q resulta na formação de peróxidos, o que pode ser verificado pelo aumento da absorção do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (Figura 3.44).

Apesar destes testes terem sido efetuados com intuito qualitativo fica evidenciado que a irradiação na região do vermelho (610 nm e 670 nm), entretanto, origina uma quantidade significativamente maior de peróxidos do que quando a amostra é irradiada em 360 nm. Na figura 3.44 se apresentam os espectros registrados para as soluções de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ misturadas com o indicador (vide parte experimental), irradiadas com luz de 360 nm e 610 nm.

Figura 3. 44 Formação do complexo $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ na solução de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ em THF. Soluções: (—) não irradiada, (—) irradiada em 360 nm por 20 min, e (—) irradiada em 610 nm por 20 min.

Uma vez que os testes qualitativos indicam uma maior formação de peróxidos quando da irradiação na região do vermelho, realizamos alguns testes quantitativos da produção de peróxidos nas soluções irradiadas nas bandas B e Q. Para realizar essa

quantificação, foi utilizado o método de Allen da detecção dos peróxidos, o qual está baseado na oxidação do íon iodeto a iodo, e na visualização, por espectrofotometria UV-Vis, do íon tri-iodeto, com máximo de absorção em 352 nm [Allen, A. O. et al. 1952; Frew, J E. et al.1983]. A tabela 3.11 resume os resultados obtidos.

Tabela 3. 11 - Formação de peróxidos de THF utilizando SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ como fotossensibilizador.

Tempo de irradiação (min)	λ de irradiação (nm)	Concentração de Peróxidos formados (M)
62	360	2,94x10 ⁻⁶
63	610	2,17x10 ⁻⁵

Foram realizados experimentos comparativos empregando uma solução de ZnPc, para verificar se também ocorria a formação de peróxidos em THF. Nestes experimentos também foi constatada a formação de peróxidos, porém em tempos mais longos de irradiação. Observou-se que só a tríade sofre uma foto-transformação. Foi verificado que o máximo de absorção nas bandas Q da tríade se desloca hipsocrômicamente; enquanto que as bandas Q da ZnPc ficam inalteradas mesmo após de 90 min de irradiação. Este fenômeno pode ser indicativo de que nas tríades existe uma transformação do ligante axial, uma vez que a posição da banda Q é sensível ao substituinte axial, enquanto que a ZnPc não possui ligantes axiais e em ftalocianinas o zinco coordenado não apresenta propriedades apreciáveis de coordenação axial.

Estes resultados mostram que nas tríades, o photobleaching pode se iniciar em uma etapa que envolve uma transformação do ligante axial.

Estudo em Benzeno:

O comportamento das tríades sob irradiação, em benzeno, foi diferente do relatado em THF não sendo observada a decomposição das tríades.

A irradiação das tríades na região espectral da banda B promove a isomerização dos ligantes axiais para a sua conformação Z. Assim, a fotoisomerização E→Z dos ligantes axiais foi induzida através da irradiação com luz de 360 nm, na região espectral na qual absorvem tanto a unidade de ftalocianina como os azobenzenos. Observou-se que as mudanças espectrais no processo de isomerização dos ligantes axiais são muito sutis, e

essas mudanças afetam só a banda B. Para exemplificar, apresenta-se na figura 3.45 as variações espectrais observadas na realização do experimento de isomerização $E \rightarrow Z$ para o composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$.

Figura 3. 45 Fotoisomerização $E \rightarrow Z$ de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$ em benzeno, solução irradiada com luz de 360 nm, concentração inicial $7,52 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Conforme a solução é irradiada, ocorre uma diminuição da absorção da banda B, sendo essa mudança espectral condizente com o processo de isomerização fotoinduzido $E \rightarrow Z$, em que a absorção da banda $\pi-\pi$ do azobenzeno diminui à medida que ocorre diminuição da forma E como indicado no cap. 2 (seção 2.3.2).

Para realizar os experimentos de isomerização $Z \rightarrow E$, tanto fotossensibilizado como térmico, foi necessário levar os compostos ao estado PS, para o qual as soluções foram irradiadas com luz de 360 nm durante 30 a 60 min, dependendo da tríade. O processo fotossensibilizado $Z \rightarrow E$ foi realizado irradiando as tríades nas bandas Q, utilizando luz de 620 nm.

A reação $Z \rightarrow E$ do ligante axial foi investigada inicialmente através de um processo de fotossensibilização, sendo à seguir descritos os resultados destes estudos.

Na figura 3.46, é observado um aumento gradativo na absorbância da banda B em função do tempo de irradiação, fato que corresponde a um processo de isomerização fotossensibilizado $Z \rightarrow E$, no qual, os ligantes axiais voltam na sua conformação mais estável. Na série de tríades foi observado o mesmo comportamento, de modo que o processo de isomerização é reversível.

Figura 3. 46 Isomerização fotossensibilizada $Z \rightarrow E$ de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$ em benzeno, solução irradiada com luz de 620 nm, concentração inicial $7,52 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Nas figuras 3.47 e 3.48, são apresentados exemplos das curvas exponenciais utilizadas na obtenção das constantes dos processos $E \rightarrow Z$, para o composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$, e $Z \rightarrow E$ fotossensibilizado, para o composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$.

Figura 3. 47 Obtenção da constante de velocidade de fotoisomerização $E \rightarrow Z$ do composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$ em benzeno, irradiado em 360 nm.

Figura 3. 48 Obtenção da constante de velocidade $Z \rightarrow E$ fotossensibilizado do composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$ em benzeno, irradiado em 620 nm.

O processo de retorno térmico foi avaliado da mesma forma pelas variações espectrais na banda B após ser obtido o PS, entretanto, não apresentou um ajuste exponencial tão bom quanto aos encontrados para os processos fotoquímicos/fotossensibilizados $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$. Como será discutido na sequência deste capítulo, estes retornos térmicos de forma geral, são muito mais lentos que os fotossensibilizados e quando se registram os espectros para acompanhar a variação espectral ocorre absorção de luz na banda B que por sua vez aciona o processo reverso fotoquímico $E \rightarrow Z$. Como a intensidade da luz do sistema diode-array é intensa, ao se fazer o acompanhamento espectrofotométrico é gerado um erro intrínseco na medida. Vale salientar que usamos filtros para isolar o restante da região espectral, para evitar, por exemplo, que a luz absorvida pelas bandas Q's resultasse em uma contribuição do processo fotossensibilizado. Na Figura abaixo é ilustrada a curva exponencial obtida para o retorno térmico da tríade $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-I})_2$.

Figura 3. 49 Obtenção da constante de velocidade $Z \rightarrow E$ térmica do composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-I})_2$ em benzeno, pré-irradiado em 360 nm.

As constantes de velocidade obtidas experimentalmente se resumem na tabela 3.12.

Tabela 3. 12 - Constantes de velocidade de isomerização das tríades em benzeno a 20 °C.

Composto	$k_{E \rightarrow Z}$ (s^{-1})	$k_{Z \rightarrow E}$ (s^{-1})	k_T (s^{-1})	$k_{Z \rightarrow E}/k_T$
$\text{SiPc}-(\text{O-Azo-H})_2$	$6,5 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$	29,6
$\text{SiPc}-(\text{O-Azo-CH}_3)_2$	$5,1 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-4}$	27,9
$\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$	$7,1 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$	-	-
$\text{SiPc}-(\text{O-Azo-OCH}_3)_2$	$7,6 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	12
$\text{SiPc}-(\text{O-Azo-I})_2$	$8,6 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	1,9
$\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$	$23,8 \times 10^{-3}$	$14,2 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	1,8

Uma análise dos dados da tabela 3.12 evidencia que:

- i) As tríades, excetuando-se a $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$, apresentam constantes de velocidade $E \rightarrow Z$ da ordem de $5\text{--}9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A tríade $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$, por sua vez tem uma constante consideravelmente maior de $\approx 24 \times 10^{-3}$.

ii) As constantes de velocidade $E \rightarrow Z$ obtidas para as tríades (aproximadamente da ordem $5-9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) não diferem consideravelmente das constantes dos hidróxi-azobenzenos HO-Azo-X que têm constantes aproximadamente da ordem de $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. (vide tab. 2.5, cap.2). Como é usado o mesmo comprimento de onda para a isomerização nos dois casos (360 nm) podemos dizer que o processo fotoquímico é pouco influenciado pelo fato dos resíduos azobenzênicos estarem coordenados à tríade.

Isto indica que o estado excitado dos azobenzenos não é afetado de forma apreciável pela coordenação e que a energia e as coordenadas dos estados excitados se mantêm. Uma evidência desta afirmação reside no fato dos valores de rendimentos quânticos corrigidos serem tão próximos dos não corrigidos (vide seção 3.3.2). A correção é baseada na assunção de que tanto a posição como a intensidade da banda $\pi-\pi$ do ligante azobenzênico não se alteram, logo resultando em uma mesma fração de luz absorvida da espécie não coordenada, o que indica a manutenção das características dos orbitais excitados, que por sua vez também participam do processo de isomerização. Exceção ocorre para os compostos com substituinte $-\text{NO}_2$ em que a constante de velocidade é duas vezes maior para a tríade ($12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para HO-Azo- NO_2 versus $24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para SiPc-(O-Azo- NO_2)₂).

iii- Quanto ao processo fotossensibilizado $Z \rightarrow E$ as constantes de velocidade situam-se no intervalo $6 - 9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, sendo para a tríade com o substituinte $-\text{NO}_2$ maior ($14 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Aqui não ocorre a possibilidade de comparação com os HO-Azo-X, uma vez que estes compostos não foram estudados quanto à eventual fotossensibilização inter-molecular com um cromóforo adequado.

iv) Os resultados mais relevantes, talvez se refiram ao processo de retorno térmico $Z \rightarrow E$. Vemos que para as tríades com substituintes com pouca contribuição eletrônica ($-\text{H}$, $-\text{CH}_3$) temos constantes térmicas $2 - 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ enquanto para os demais que apresentam substituintes com um caráter elétron doador ou receptor mais significativo ($-\text{OCH}_3$, $-\text{I}$ e $-\text{NO}_2$) as velocidades são maiores.

Comparativamente aos HO-Azo-X (constantes $\approx 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ vide tabela 2.5 cap 2) a isomerização térmica nas tríades é mais lenta por um fator de 30-50 vezes, respectivamente para os substituintes $-\text{H}$ e $-\text{CH}_3$. Para as tríades com substituintes $-\text{OCH}_3$ e $-\text{I}$ as constantes são 2 vezes menores ($5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ versus $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) e para $-\text{NO}_2$ apenas 25% menores ($8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ versus $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

O fato da coordenação resultar em um processo de isomerização térmico mais lento deve estar relacionado ao fato de que nos hidróxi-azobenzenos temos o oxigênio ligado ao hidrogênio (**H-O-Azo-X**) pois é um álcool, enquanto que na tríade o oxigênio se encontra

ligado ao Si(IV) da unidade de ftalocianina (Pc-Si-O-Azo). Yang realizou um estudo teórico e comparativo com dados experimentais da ligação axial em ftalocianinas e naftalocianinas de Si e Ge levando em consideração a hexa-coordenação (4 ligações coordenadas aos nitrogênios do centro ftalocianina e dois ligantes axiais) destes metais na estrutura ftalocianínica [Yang, Y. 2010]. Embora tenha realizado os estudos para ligantes axiais de Cl existe forte evidência teórica e experimental de que para se estabelecer a hexa-coordenação os ligantes axiais perdem densidade eletrônica. Isso indica que o ligante axial apresentará um menor poder doador. Como consequência terá uma menor contribuição doadora e adicionalmente um menor momento de dipolo nesta ligação. Esquematicamente, comparado com a ligação H-O teríamos o esquema representado na figura 3.50

Figura 3. 50 Representação da contribuição doadora ou momento de dipolo resultante do resíduo hidróxi nos HO-Azo-X e do ligante éxi (fenóxi) nas SiPc-(O-Azo-X)₂ como consequência da ligação H-O e Si-O.

Como descrito na introdução do capítulo 2, azobenzenos com substituintes elétrondadores apresentam maiores constantes térmicas Z-E [Wildes, P. D. et al. 1971], logo à medida que diminui a capacidade doadora diminui também a velocidade.

Em um primeiro momento o fato de que nas tríades tanto com substituintes de maior caráter doador como caráter receptor na posição 4' apresentarem as maiores constantes térmicas pode parecer contraditório. Entretanto, pode ser observado que a velocidade de retorno térmica também se relaciona com o momento de dipolo da forma Z. Abaixo é ilustrado esquematicamente (sem preocupação do ângulo exato do momento de dipolo para três substituintes na tríade -NO₂ (fortemente elétron receptor), -OCH₃ (doador), -H (fracamente doador):

Figura 3. 51 Momentos de dipolo da forma Z dos ligantes axiais em função do substituinte.

Vemos na figura 3.51 que os substituintes com contribuições eletrônicas significativas resultam nos maiores momentos de dipolo (comparativamente aos substituintes com pequenas contribuições), porém com sentidos contrários em relação ao plano -N=N-. Portanto, tanto a ligação Si-O, como o substituinte 4' devem ser os responsáveis pelas variações de velocidade nesta série de tríades.

v) Podemos também comparar as tríades quanto aos retornos Z→E térmico e fotossensibilizado. Como já descrito acima, o retorno térmico nas tríades varia muito em função do substituinte ($\approx 3 - 80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) enquanto que a reação fotossensibilizada é menos afetada pelo substituinte principalmente se desconsiderarmos a tríade SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ ($6 - 9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Vemos então que a razão $k_{Z \rightarrow E} / k_T$ varia significativamente sendo de aproximadamente 30 vezes para os substituintes com pequenas contribuições eletrônicas e aproximadamente 2 vezes para os substituintes com contribuições mais significativas. Estas diferenças são ilustradas graficamente nas figuras 3.52 e 3.53.

Figura 3. 52 Comportamento cinético Z→E para os processos fotossensibilizado e térmico do composto SiPc-(O-Azo-H)₂ em benzeno.

Figura 3. 53 Gráfico de barras para a relação entre a cinética do processo fotossensibilizado e o processo térmico de retorno nas tríades.

Um aspecto importante destas tríades é o fato do processo switch Z-E dos ligantes axiais apresentar constantes Z-E térmica e fotossensibilizada bem diferenciadas o que permite um controle cinético desta propriedade, ou seja, se desejamos um restabelecimento lento da forma E utiliza-se o processo térmico; se rápido, utiliza-se o processo fotossensibilizado. Como os estados switch E e Z dos ligantes axiais determinam a intensidade de emissão das tríades, como será visto na continuidade deste capítulo, temos uma relação estrutura função switch que também pode ter um controle temporal.

O processo fotossensibilizado é endergônico considerando as energias do sistema azobenzeno e dos estados tripletes da ftalocianina, portanto em princípio não é espontâneo. Entretanto, reações de isomerização fotossensibilizadas foram observadas para uma série de metaloporfirinas contendo ligantes axiais aza-estilbeno, e um mecanismo fotocatalítico envolvendo uma transferência intramolecular da excitação global do triplete foi atribuída a este fenômeno, resultando em uma transferência de energia não-vertical. [Whitten, D. .G. et al. 1972]. Um processo similar deve ocorrer em nosso caso devido às similaridades entre nossas tríades e o sistema descrito por Whitten. Na continuação dos estudos destas tríades pretendemos investigar em maiores detalhes o processo fotossensibilizado quanto à existência da transferência de energia não-vertical.

Rendimento Quântico de Isomerização fotoinduzida e fotossensibilizada

O rendimento quântico de fotoisomerização $E \rightarrow Z$, $\Phi_{E \rightarrow Z}$, das tríades foi obtido irradiando-se as soluções dos compostos na região espectral da banda B, utilizando luz de 360 nm.

Para o processo $Z \rightarrow E$ fotossensibilizado, se obteve os rendimentos quânticos, $\Phi_{Z \rightarrow E}$, utilizando soluções pré-irradiadas com luz de 360 nm, as quais após atingir o estado PS, foram irradiadas na região espectral da banda Q com luz de 620 nm. Nos dois casos, os dados obtidos foram calculados utilizando foto-conversões inferiores a 10 %; para $\Phi_{E \rightarrow Z}$ foram feitas correções para eliminar a fração de luz absorvida pela *ftalocianina*, similarmente ao realizado para a determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência das tríades em que se fez a correção para eliminar a fração de luz absorvida pelos *ligantes azobenzênicos*. Na tabela 3.13 se apresentam os dados dos rendimentos quânticos do processo de isomerização fotoquímica e fotossensibilizada dos ligantes azobenzênicos das tríades.

Tabela 3. 13 - Rendimentos quânticos de isomerização fotoquímica $E \rightarrow Z$ e fotossensibilizada $Z \rightarrow E$ das tríades em benzeno a 20 °C.

Composto	$\Phi_{E \rightarrow Z}$	$\Phi_{Z \rightarrow E}$
SiPc-(O-Azo-H) ₂	0,22	0,69
SiPc-(O-Azo-CH ₃) ₂	0,25	0,98
SiPc-(O-Azo-C(CH ₃) ₃) ₂	0,24	0,43
SiPc-(O-Azo-OCH ₃) ₂	0,11	0,26
SiPc-(O-Azo-I) ₂	0,28	0,69
SiPc-(O-Azo-NO ₂) ₂	0,85	1,22

Podemos notar que em linhas gerais os rendimentos quânticos estão em concordância com os dados cinéticos de isomerização $E \rightarrow Z$ e que não existe uma diferença, considerando incertezas experimentais e correções, em relação aos rendimentos quânticos para este mesmo processo nos compostos HO-Azo-X. Estes dados mostram que em relação ao processo fotoquímico $E \rightarrow Z$ as unidades de azobenzeno ligadas à ftalocianina se comportam similarmente aos compostos modelo HO-Azo-X e que a coordenação influi pouco neste processo.

As exceções são:

- i) A tríade $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-OCH}_3)_2$ que tem um rendimento quântico consideravelmente menor que o correspondente HO-Azo-OCH_3 e não existe uma correlação com os dados cinéticos $\text{E} \rightarrow \text{Z}$.
- ii) A tríade $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ que apresenta um rendimento quântico consideravelmente maior que o correspondente HO-Azo-NO_2 , porém exibe uma concordância para os dados cinéticos $\text{E} \rightarrow \text{Z}$ tanto na série das tríades tanto comparada com os dados de HO-Azo-NO_2 , em que as velocidades de isomerização estão em concordância com os respectivos rendimentos quânticos ($\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ $k_{\text{E} \rightarrow \text{Z}} 24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $\Phi_{\text{E} \rightarrow \text{Z}} 0,85$ e para HO-Azo-NO_2 $k_{\text{E} \rightarrow \text{Z}} 12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $\Phi_{\text{E} \rightarrow \text{Z}} 0,35$).

Para os rendimentos quânticos fotossensibilizados já não existe uma correlação tão boa ao longo da série com os dados cinéticos para o processo $\text{Z} \rightarrow \text{E}$ e o fato de ser obtido um rendimento quântico maior que a unidade para $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ pode ser um indício da existência do processo de transferência de energia não-vertical, como observado por Whitten [Whitten, D. G. et al. 1972].

3.3.4 Foto-switch

Como mostrado na seção anterior, a única consequência que tem a isomerização dos ligantes azobenzênicos, no espectro de absorção eletrônica das tríades em benzeno, é uma leve mudança no perfil da banda B. Este acontecimento se deve aos próprios ligantes, que nas duas formas isoméricas, apresentam transições nesta mesma região espectral. Sendo que a posição e as intensidades das bandas ($\pi-\pi^*$) e ($n-\pi^*$) dos ligantes mudam consideravelmente de um isômero ao outro.

Como demonstração do fato citado anteriormente, a figura 3.54 mostra as mudanças observadas no espectro de absorção do composto $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-H})_2$ antes e após irradiação.

Figura 3. 54 Fotoisomerização E→Z de SiPc-(O-Azo-H)₂ em benzeno, solução irradiada com luz de 360 nm.

Como é observado na figura 3.54, a fotoisomerização do ligante axial não tem um efeito marcante no perfil do espectro de absorção da tríade. Mas, como foi reportado no estudo prévio realizado pelo nosso grupo de pesquisa, a isomerização do ligante azobenzênio repercute na emissão de fluorescência da unidade central de silício-ftalocianina, para o composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ [Azzellini, G. C. et al. 2006]. Neste caso, a emissão diminui à medida que a fotoisomerização E→Z do ligante acontece, e por sua vez, aumenta ao ocorrer o processo inverso, isto é, a isomerização Z→E térmica ou fotossensibilizada. Na série de tríades que têm sido o objeto de estudo desta tese, é observado o mesmo comportamento, e como exemplo se apresentam nas figuras 3.55 e 3.56, as mudanças no espectro de emissão de fluorescência observadas para o composto com substituinte -I, SiPc-(O-Azo-I)₂ submetido aos processos de fotoisomerização E→Z e isomerização fotossensibilizada Z→E respectivamente.

Figura 3. 55 Fotoisomerização $E \rightarrow Z$ de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-I})_2$ em benzeno, solução irradiada e excitada com luz de 360 nm.

Figura 3. 56 Isomerização fotossensibilizada $Z \rightarrow E$ de $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-I})_2$ em benzeno, solução irradiada e excitada com luz de 610 nm.

Como se observa nas figuras 3.55 e 3.56, a isomerização do azobenzeno *modula* a intensidade de emissão da unidade de ftalocianina. Quando a tríade se encontra com os

seus ligantes na forma E (figura 3.55 em $t = 0$ s), a intensidade de emissão é máxima. A irradiação da solução com luz de 360 nm promove a isomerização para a forma Z, sendo que a intensidade de emissão diminui até se alcançar o estado de equilíbrio, PS. Para conseguir que a intensidade de emissão inicial seja recuperada, basta suspender a irradiação e esperar que o processo de retorno térmico $Z \rightarrow E$ aconteça, o qual ocorre lentamente, ou utilizando luz vermelha para irradiar a solução restabelecendo de forma mais rápida a intensidade original em decorrência do processo fotossensibilizado $Z \rightarrow E$, figura 3.56.

Nos experimentos realizados para avaliar quantitativamente a variação da intensidade da fluorescência da unidade central de ftalocianina em função da isomerização dos ligantes axiais, foram feitas as seguintes observações:

- A concentração da solução é um fator determinante da diminuição da intensidade da fluorescência no processo foto-switch induzido pelo estado Z dos ligantes axiais. Em soluções mais *concentradas*, próximas de 5×10^{-6} M, a diminuição da intensidade de fluorescência é apenas ≈ 25 % da obtida com soluções de menor concentração, a saber, no intervalo entre 7×10^{-8} a 6×10^{-7} M. Esta menor variação de intensidade para a solução “concentrada” se deve a um efeito de reabsorção da luz emitida, uma vez que as tríades, como já apresentado, exibem pequenos deslocamentos Stokes. A reabsorção de luz na região da banda Q tem como consequência a promoção do processo de retorno fotossensibilizado $Z \rightarrow E$, que como já discutido é consideravelmente rápido, logo dentro dos intervalos de aquisição experimental existe um aumento da forma E do ligante resultando em maior intensidade de emissão. Podemos notar que este processo de reabsorção que leva ao processo $Z \rightarrow E$ fotossensibilizado é muito eficiente, pois a reabsorção dos fótons emitidos deveria levar, na verdade, a uma maior diminuição da intensidade de emissão e não o contrário; um atenuante nesta observação é a utilização em nosso caso da geometria front-face que minimiza este efeito.
- A utilização de luz de excitação, com comprimentos de onda na região espectral das bandas Q, para fazer o seguimento do experimento, se mostrou inadequada. Uma vez que esta mascara a queda da intensidade de emissão, o qual é devido ao processo de retorno $Z \rightarrow E$ fotossensibilizado, como comentado acima para a reabsorção da luz emitida.
- A diminuição da intensidade foi também dependente do comprimento de onda utilizado para a obtenção da fotoisomerização $E \rightarrow Z$. A utilização de luz de 410 nm resultou em maiores variações de intensidade de emissão que os comprimentos de onda 360 e 380 nm. A excitação em 410 nm foi utilizada com a tríade SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ [Azzellini, G. C. et al.

2006] para a obtenção do estado PS, pois nesta região ainda existe uma razoável absorção da banda π - π do ligante axial e uma menor absorção competitiva da ftalocianina. Entretanto, para as demais tríades com menor caráter push-pull a separação das bandas π - π e n - π é maior (como apresentado no capítulo 2), logo ao se irradiar em 410 nm já estamos irradiando na banda n - π destes ligantes. Apesar de não termos observado fotoisomerização nos HO-Azo-X por irradiação na banda n - π , este resultado sugere que ao se irradiar na banda n - π dos ligantes na tríade é obtido um estado PS mais rico na forma Z, pois de forma geral os rendimentos quânticos por irradiação na banda n - π são consideravelmente maiores que na banda π - π [Rau, H. 1990]. Este resultado não se deve à diferença de intensidade da lâmpada nos comprimentos de onda 360 nm e 380 nm (utilizados normalmente para a irradiação na banda π - π) com o comprimento de onda 410 nm. Como podemos ver pelos dados actinométricos apresentados abaixo, não existe diferença considerável de intensidade entre estes comprimentos de onda em nosso sistema de irradiação:

i) 360 nm ($1,55 \times 10^{15}$ fóton. s^{-1}); ii) 380 nm ($1,37 \times 10^{15}$ fóton. s^{-1}) e iii) 410 nm ($1,39 \times 10^{15}$ fóton. s^{-1}).

- Avaliou-se a presença de oxigênio. Pelos resultados obtidos, pode-se dizer que a presença deste no meio não tem uma consequência na modulação da fluorescência, sendo os resultados praticamente iguais na presença ou na ausência de oxigênio.

Os resultados obtidos, das percentagens de diminuição da fluorescência das tríades em solução de benzeno, são apresentados na tabela 3.14.

Tabela 3. 14 - Modulação da Intensidade de Emissão das tríades em benzeno. Estado PS obtido por irradiação em 410 nm

Composto	% de Diminuição da Fluorescência
SiPc-(O-Azo-H)₂	24
SiPc-(O-Azo-CH₃)₂	20
SiPc-(O-Azo-C(CH₃)₃)₂	19
SiPc-(O-Azo-OCH₃)₂	18
SiPc-(O-Azo-I)₂	24
SiPc-(O-Azo-NO₂)₂	27

Como se observa na tabela 3.14, o decaimento na intensidade de emissão das tríade, está situado entre 20 – 27%.

Em princípio, a supressão (*quenching*) da intensidade de fluorescência pode ser atribuída a três processos principais: transferência de elétrons, transferência de energia e aumento de decaimentos não-radiativos.

Supressão por transferência de energia deve ser pouco provável pois a energia singlete dos azobenzenos axiais (aproximadamente 3,3 eV) é maior que a energia do estado singlete da ftalocianina (aproximadamente 1,78 eV). Entretanto, como constatamos a existência de um possível mecanismo de transferência de energia não-vertical pode ser que exista a possibilidade deste processo, apesar de ser creditado aos estados triplete, diminuir o rendimento do estado singlete da ftalocianina (cruzamento inter-sistemas), levando à supressão de fluorescência.

A variação de energia livre calculada para os processos redutivo (0,21 V) e oxidativo (0,36 V) são positivos e portanto não espontâneos. A variação de energia livre (ΔG) foi calculada utilizando a expressão:

$$\Delta G = \Delta CT - E^{00}$$

Onde:

$$\Delta CT = E_{ox} - E_{red}$$

sendo E_{ox} e E_{red} os potenciais de oxidação e redução do estado fundamental e E^{00} a energia do estado excitado singlete.

Aqui também vale a observação que E_{ox} e E_{red} utilizados para o ligante azobenzeno em princípio se referem à forma E, pois desconhecemos experimentos ou dados tabelados em que se faça uma distinção de potenciais para a forma Z [Azzellini, G. C. et al. 2006].

Uma possibilidade plausível seria uma distorção do anel da ftalocianina induzida pela isomerização Z, como representado na figura 3.57:

Figura 3. 57 Ligante axial na forma E; pouca interação estérica com o anel da ftalocianina (A); Ligante axial na forma Z; interação estérica com o anel da ftalocianina resultando em distorção (B).

É conhecido que distorções do anel levam à menores rendimentos quânticos de fluorescência, por exemplo em porfirinas não-planares [DiMugno, S. G. et al. 2001].

Pensando na distorção do macrociclo de ftalocianina pela forma Z do ligante axial é que foi sintetizada a tríade $\text{SiPc}-(\text{O-Azo-C}(\text{CH}_3)_3)_2$ que apresenta os substituintes tert-butil volumosos, porém vemos que a variação de intensidade de emissão se encontra no limiar inferior da série ($\approx 20\%$). O que deve ocorrer é que quando se dá a isomerização do ligante axial não necessariamente existe a inclinação na direção do macrociclo, mas também pode ocorrer no sentido oposto não resultando em uma interação estérica com o anel da ftalocianina.

Nos espectros de emissão das tríades com os ligantes na forma Z (Fig. 3.55 e 3.56) se observa que não existe deslocamento do máximo de emissão e também não existem pontos isosbéticos. Este resultado indica que não existe necessariamente a formação de uma outra espécie mas que ocorre apenas uma mudança de propriedade óptica em função do estado de isomerização do ligante axial. Ftalocianinas podem apresentar propriedades de óptica não-linear [Díaz-García, M. A. 2009]. Provavelmente é o que ocorre em nosso caso, embora não tenhamos investigado estas propriedades.

Propriedades Foto-switch do filme $\text{SiPc}(\text{O-Azo-NO}_2)_2$

Em virtude da fluorescência apresentada pelo composto $\text{SiPc}(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ no filme sobre vidro, optou-se por testar se a isomerização dos ligantes axiais acontecia nesta condição, e se a este processo teria algum efeito na emissão. Ou seja, se no filme a isomerização dos ligantes axiais modulam a emissão de fluorescência da silício-ftalocianina, assim como o fazem em solução. Com esse objetivo irradiou-se o filme, com luz de 360 nm, e o resultado obtido pode ser observado na figura 3.58.

Figura 3. 58 Foto-switch do filme de SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ sobre vidro; irradiado e excitada com $\lambda = 360$ nm. (—) Espectro inicial, (—) após 40min de irradiação. Diminuição de 20 %.

A fotoisomerização $E \rightarrow Z$ dos azobenzenos axiais conduz a diminuição da intensidade de emissão de fluorescência do filme, semelhante ao que ocorre quando o composto está em solução. O processo de fotoisomerização da tríade no filme, foi realizada com diversas amostras, em todos os casos se observou que a diminuição na intensidade da fluorescência se encontra entre 20 e 25 %. A isomerização térmica $Z \rightarrow E$ acontece, mas o processo fotossensibilizado, não foi observado.

3.4. Conclusões

Absorção

- Os espectros de absorção de todos os compostos investigados apresenta uma banda B na região do ultra-violeta e um conjunto de bandas Q na região visível do espectro eletromagnético. A banda B não é significativamente deslocada comparando-se com a ftalocianina modelo SiPc-(OH)₂ enquanto que a banda Q apresenta um deslocamento batocrômico de 6 a 9 nm em benzeno e THF, respectivamente. A influência principal dos azobenzenos coordenados, entretanto, se reflete nas intensidades de absorção, principalmente da banda Q.
- Observou-se a existência de um processo de agregação dos complexos, em faixas de concentração relativamente baixas. A agregação fica evidenciada por: a) desvios da linearidade nos gráficos de absorbância versus concentração em absorbâncias em que a lei de Beer ainda deveria ser obedecida; b) a razão entre as intensidades das bandas Q e B não é constante com a variação da concentração.
- Os agregados formados provavelmente são do tipo J, o que é pouco comum nos agregados originados pelas ftalocianinas. A provável existência de agregados do tipo J pode ser justificada pela presença de ligantes axiais volumosos dos dois lados do plano do ligante da ftalocianina que impedem a formação de agregados face-a-face do tipo H.
- As características espectrais do agregado foram confirmadas pela obtenção de filmes que demonstraram que a intensidade da banda Q é sensivelmente diminuída, o que em solução origina as diferentes razões das intensidades das bandas Q e B à medida que o agregado se forma, e revelam um significativo deslocamento batocrômico da banda Q.

Emissão

- O estudo da emissão de fluorescência mostrou que existe uma diferença nos rendimentos quânticos obtidos ao excitar as tríades nas regiões espectrais das bandas B e Q, esta diferença se deve principalmente a absorção competitiva entre o cromóforo da ftalocianina e dos ligantes axiais azobenzênicos na banda B. Levando este fator em

consideração foram calculados os rendimentos quânticos corrigidos para a fração de luz absorvida pelos ligantes axiais.

- As tríades obedecem à regra de Kasha uma vez que os rendimentos quânticos quânticos Φ_F^B corrigidos para a absorção competitiva dos ligantes azobenzênicos e Φ_F^Q são idênticos dentro dos erros experimentais. Indiretamente, este resultado também é um indicativo de que a coordenação à ftalocianina, não altera as propriedades eletrônicas de estado excitado, pois os fatores de correção supõem que tanto a posição do máximo como da absorvidade molar do ligante são as mesmas que a do correspondente HO-Azo-X.
- Nos espectros à baixa temperatura das tríades observa-se uma maior resolução das bandas Q. A excitação dos compostos com vários comprimentos de onda dão como resultado um espectro definido com o mesmo perfil, o que evidencia que só o processo de emissão está acontecendo.

Isomerização

- A isomerização dos ligantes axiais das tríades foi investigada em THF e benzeno. Em THF a irradiação para isomerizar os ligantes leva a um photobleaching. Este processo de photobleaching é mais significativo em função do comprimento de onda de irradiação e da presença ou não de oxigênio. A irradiação na banda Q é mais efetiva na fototransformação. Na ausência de oxigênio deve ocorrer aniquilação triplete-triplete que por sua vez gera produtos redox (cátio/ânion radicais da ftalocianina). Estes produtos redox da ftalocianina, por sua vez podem abstrair o hidrogênio alfa do THF formando um radical acíclico deste solvente que então reage com o sistema aromático da ftalocianina. Na presença de oxigênio, existe a evidência de que são formados peróxidos provavelmente provenientes da geração do íon superóxido em um processo de transferência de elétrons. Tanto na presença como na ausência de oxigênio o estado excitado envolvido nas fototransformações é o estado triplete.
- Em benzeno não ocorre photobleaching das tríades e puderam ser investigados a fotoisomerização E→Z, a isomerização fotossensibilizada Z→E, assim como a isomerização térmica (retorno térmico) Z→E.

- As constantes de velocidade $k_{E \rightarrow Z}$ não diferem ao longo da série de tríades ($5\text{--}9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), exceto para a tríade $\text{SiPc}(\text{O-Azo-NO}_2)_2$ que apresenta uma constante de velocidade consideravelmente maior ($24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Estas constantes de velocidade não são significativamente maiores que as observadas para os HO-Azo-X. Estes dados corroboram a assunção de que a coordenação não modifica os estados excitados que conduzem à isomerização do ligante axial.
- As constantes de retorno térmico $Z \rightarrow E$ são consideravelmente menores nas tríades que nos HO-Azo-X. Também foi observado que a magnitude das constantes de retorno térmico são muito dependentes da natureza do substituinte 4' do ligante axial. Este fenômeno provavelmente está relacionado com a ligação Si-O-Azo-X que se estabelece no complexo e na magnitude dos dipolos resultantes na forma Z que são função do ligante 4'. Quanto maior o momento de dipolo mais rápido é o processo de isomerização $Z \rightarrow E$.
- As isomerizações fotossensibilizadas são muito mais rápidas que as respectivas térmicas, existindo diferenças de até 30 vezes nos valores das respectivas constantes.
- Os rendimentos quânticos dos processos $E \rightarrow Z$ e fotossensibilizado $Z \rightarrow E$ foram determinados em benzeno. Em linhas gerais, os rendimentos quânticos $E \rightarrow Z$ estão em concordância com os dados cinéticos de isomerização $E \rightarrow Z$ e não existe uma diferença, considerando incertezas experimentais e correções, comparativamente aos rendimentos quânticos para este mesmo processo nos compostos HO-Azo-X. As exceções são as tríades $\text{SiPc}(\text{O-Azo-OCH}_3)_2$ e $\text{SiPc}(\text{O-Azo-NO}_2)_2$.

Foto-switch

- O comportamento foto-switch foi investigado. Observou-se que a isomerização dos ligantes axiais produz a modulação da fluorescência da unidade central de silício-ftalocianina, significando que as tríades apresentam comportamento foto-switch. A fotoisomerização $E \rightarrow Z$ conduz a diminuição da emissão de fluorescência, e por sua vez quando o processo $Z \rightarrow E$ acontece se recupera a intensidade inicial de fluorescência.
- Além disso existe uma dependência da diminuição da fluorescência com a concentração das tríades. Isto se deve a reabsorção da luz emitida pelas próprias tríades

quando a concentração é da ordem de 10^{-6} M, que contribuiria para o processo fotossensibilizado.

- Ao longo da série as variações de intensidade se situam entre 19 – 27% da intensidade original.
- O estudo dos filmes formados pelo composto SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ revelaram que este apresenta emissão de fluorescência no estado sólido. O espectro de fluorescência dos filmes é similar ao observado em solução, ou seja apresenta praticamente os mesmos máximos de emissão e a mesma relação de intensidade entre as bandas.
- A intensidade de fluorescência dos filmes da SiPc-(O-Azo-NO₂)₂ também é função do estado de isomerização dos ligantes axiais azobenzenos, indicando que o comportamento foto-switch se conserva no estado sólido. Estas características são muito favoráveis, já que potencializam a utilização deste composto na fabricação de dispositivos luminescentes foto-controlados.
- O fato do processo Z→E nas tríades ocorrer através do processo térmico ou fotossensibilizado que é consideravelmente mais rápido faz destas tríades sistemas switches quase-biestáveis. Isto significa, que o sistema se encontrando na forma Z (baixa intensidade de emissão) para atingir o outro estado (E de alta intensidade de emissão) não fica restrito à condição de retorno térmico que é lento e este estado E agora pode ser atingido de forma muito mais rápida pela reação fotossensibilizada.
- Este controle cinético também potencializa a utilização destas tríades em sistemas de informação molecular binário. A forma Z do switch com baixa intensidade de emissão corresponderia ao sinal binário zero (0) e a forma E do switch com alta intensidade de emissão corresponderia ao sinal binário um (1). O mais importante é que dependendo do substituinte e do processo E→Z/Z→E temos um range temporal em que o(s) sinal(is) podem ser obtidos. Pensando em um sistema mais complexo vemos que existem funções que são executadas em tempos diferentes. Portanto, de certa forma, esta série representa um conjunto de temporizadores moleculares.

Referências

ADAMSON, A. W. and WEGNER, E. E. Photochemistry of complexes ions. III. Absolute quantum yield for the photolysis of some aqueous chromium(III) complexes. Chemical actinometry in the long wavelength visible region. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, Vol. 88, Iss. 3, p. 394-404.

AGARWAL, S.. CHAUHAN, S. M. S. and KUMARI, P. Synthesis of metal-free phthalocyanines in functionalized ammonium ionic liquids. *Synthetic Commun.*, 2007, Vol. 37, Iss. 7, p. 2917-2925.

AGULLÓ-LÓPEZ, F.; de la TORRE, G.; TORRES, T. and VÁZQUES, P. Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chem. Rev.* 2004, Vol. 104, Iss. 9, p. 3723-3750.

AHSEN, V.; GÜROL, I.; DURMUS, M. and NYOKONG, T. Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines. *Dalton. Trans.*, 2007, Iss. 34, p. 3782-3791.

ALLEN, A. O.; DAVIS, T. W.; GHORMLEY, J. A. and HOCHANADEL, C. J. Decomposition of water and aqueous solution under mixed fast neutron and gamma radiation. *J. Phys. Chem.*, 1952, Vol. 56, p. 575-586.

ANTUNES, E. and NYOKONG, T. Photochemical and photophysical properties of metallophthalocyanines. In GUILARD, R; KADISH, K. M. and SMITH, K. V. Handbook of porphyrin science, with applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine. Singapore: World Scientific, 2010. Vol. 7, p. 249-257.

ARABEI, S. M.; DONYAGINA, V. F.; GALAUP, J. P. and SOLOVYOV, K. N. Fine-structure vibronic spectra and NH-phototautomerism in free-base unsubstituted 2,3-naphthalocyanine in naphthalene at 6 K. *Chem. Phys.*, Vol. 311, Iss. 3, p. 245-354.

ARAI, T.; HIRATSUKA, H.; HORIAKI, H.; NISHIDA, M.; NISHIMURA, Y. and MOMOTAKE, A. Singlet molecular oxygen generation by water-soluble phthalocyanine dendrimers with different aggregation behavior. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 2011, Vol. 15, Iss. 1, p. 47-53.

ARMAREGO, W. L. F. and PERRIN, D. D. Purification of Laboratory Chemicals. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

AZZELLINI, G. C.; ECHEGOYEN, L.; ELLIOT, B.; FERNANDEZ-LÁZARO, F.; RODRÍGUEZ-REDONDO, J. L.; SASTRE-SANTOS, A. and SOARES, D. Phthalocyanine-modulated isomerization behavior of an azo-based photoswitch. *Chem. Commun.*, 2006, Iss. 12, p. 1265-1267.

AZZELLINI, G. C. Síntese de porfirinas e metaloporfirinas n-alquilpiridil substituídas: estudo da influência dos substituintes alquílicos em processos de fotossensibilização. São Paulo: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1992, 271 p. Tese de Doutorado em Ciências – Química Inorgânica.

BAERENDS, E.J.; RICCARDI, G.; ROSA, A. and VAN GISBERGEN, S. J. A. The optical spectra of NiP, NiPz, NiTBP, and NiPc: electronic effects of meso-tetraaza substitution and tetrabenzo annulation. *J. Phys. Chem. A*, 2001, Vol. 105, Iss. 3, p. 3311-3327.

BAERENDS, E.J.; RICCARDI, G.; ROSA, A. and VAN GISBERGEN, S. J. A. A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2002, Vol. 230, Iss. 1-2, p. 5-27.

BARGER, W. R.; GEORGE, R. D.; SHIRK, J. S. and SNOW, A. W. The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 1998, Vol. 2, Iss. 1, p. 1-7.

BEEBY, A.; BRYCE, M. R.; CHRISTENSEN, C.A.; FARREN, C. and FITZGERALD, S. Synthesis of novel phthalocyanine-tetrathiafulvalene hybrids; intramolecular fluorescence quenching related to molecular geometry. *J. Org. Chem.*, 2002, Vol. 67, Iss. 26, p. 9130-9139.

BEEBY, A.; BRYCE, R. M.; BAKER, C. A.; BATSANOV, A. S.; BETTINGTON, S.; FINDLAY, K. S. and PEREPICHKA, I. F. Synthesis of new axially-disubstituted silicon-phthalocyanine derivatives: optical and structural characterization. *Tetrahedron*, 2006, Vol. 62, Iss. 40, p. 9433-9439.

BEN-HUR, E.; CARMICHAEL, A.; RIESZ, P. and ROSENTHAL, L. Photochemical generation of superoxide radical and the cytotoxicity of phthalocyanines., 1985, Vol. 48, Iss. 5, p. 837-846.

BERA, R. N.; ISHIDA, K.; MIZUTANI, T.; SAKAKIBARA, Y.; TANI, T. and TOKUMOTO, M. Photoluminescence properties of magnesium, chloroaluminum, bromoaluminum, and metal-free solid films. *J. Phys. Chem. B*, 2001, Vol.105, Iss. 8, p. 1547-1553.

BILOTTI, I.; BRILLANTE, A.; CALÒ, A.; CAVALLINI, M.; DELLA VALLE, R. G.; GEERTS, Y. H. and VENUTI, E. Absorption, photoluminescence, and polarized raman spectra of a fourfold alkoxy-substituted phthalocyanine liquid crystal. *J. Phys. Chem. C*, 2011, Vol. 115, Iss. 24, p. 12150-12157.

BRESSAN, M.; D'ALESSANDRO, N.; DI DEO, M.; DRAGANI, L. K.; MORVILLO, A. and TUNUCCI, L. Thermal stability and photostability of water solutions of sulfophthalocyanines of Ru(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) and Co(II). *J. Organometall. Chem.*, 2005, Vol. 690, Iss. 8, p. 2133-2141.

CHEN, J-Y.; NYOKONG, T. and OGUNSIPE, A. Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives-effects of substituents and solvents. *New.J. Chem.*, 2004, Vol. 28, p. 822-827.

DENT, G.; SMITH, W. E. and TACKLEY, R. D. Phthalocyanines: structure and vibrations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, Vol. 3, Iss. 8, p. 1419-1426.

DHAMI, S.; OSTLER, R. PETRASEK, Z. and PHILLIPS, D. *Prog. React. Kinet. Mec.*, 2003, Vol. 28, Iss. 4, p. 299-420.

DÍAZ-GARCÍA, M. A. Nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 2009, Vol. 13, No. 4-5, p. 652-667.

DiMAGNO, S. G.; SMIRNOV, V. V.; TATMAN, D. and WOLLER, E. K. Structure and photophysics of β -octafluoro-*meso*-tetraarylporphyrins. *Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 14, Iss. 11, p. 2614-2619.

DINI, D. and HANACK, M. Physical properties of phthalocyanine-based materials. In: GUILARD, R.; KADISH, K. M. and SMITH, K. M. Eds. The porphyrin handbook. Phthalocyanines: Properties and materials. San Diego: Elsevier science, 2003. Vol. 17, p. 1-36.

DOMÍNGUEZ, D. D.; PONG, R. G. S.; SHIRK, J. S. and SNOW, A. W. Polyethyleneoxide-capped phthalocyanines: limiting phthalocyanines aggregation to dimer formation. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 2001, Vol. 5, Iss. 7, p. 582-592.

DROBIZHEV, M.; MAKAROV, N. S.; REBANE, A.; SPAHNI, H. and WOLLEB, H. Very efficient two-photon induced photo-tautomerization in non-symmetrical phthalocyanines. *J. Lumin.*, 2008, Vol. 128, p.217-222.

DYRDA, G. and SŁOTA, R. UV photostability of metal phthalocyanines in organic solvents. *Inorg. Chem.*, 2003, Vol. 42, p. 5743-5750.

ENGEL, K. M. Single-crystal structures of phthalocyanine complexes and related macrocycles. In: GUILARD, R.; KADISH, K. M. and SMITH, K. M. Eds. The porphyrin handbook. Phthalocyanines: structural characterization. San Diego: Elsevier science, 2003. Vol. 20, p. 1-236.

FERRAUDI, G. J.; FRINK, M. E. and GEIGER, D. K. Excimer formation from triplet-triplet annihilation reactions of the lowest-lying triplet excited state in aluminum(III), silicon(IV), and metal-free phthalocyanines: Medium and magnetic field effects on the rate of reaction. *J. Phys. Chem.*, 1986, Vol. 90, Iss. 9, p. 1924-1927.

FRAMPTON, C.S., SILVER, J. and SOSA-SÁNCHEZ, J. L. Structure, electrochemistry, and properties of bis(ferrocenecarboxylato)(phthalocyaninato)silicon(IV) and its implications for (Si(Pc)O)_n polymer chemistry. *Inorg. Chem.* 1998, Vol. 37, Iss. 3, p. 411-417.

FREW, J. E.; JONES, P. and SCHOLLES, G. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta.*; 1983, Vol. 155, p. 139-150.

FREYER, W.; NEACSU, C. C. and RASCHKE, M. B. Absorption, luminescence, and raman spectroscopy properties of thin films of benzo-annelated metal-free porphyrazines. *J. Lumin.*, 2008, Vol. 128, Iss. 4, p. 559-696.

FUKUDA, T.; KOBAYASHI, N.; NAKAJIMA, S. and OGATA, H. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of tetra-*tert*-butylated tetraazaporphyrines, phthalocyanines, naphthalocyanines, and anthracocyanines, together with molecular orbital calculations. *Chem.Eur. J.*, 2004, Vol. 10, Iss. 24, p. 6294-6312.

FUKUDA, T. and KOBAYASHI, N. UV-Visible absorption spectroscopic properties of phthalocyanines and related macrocycles. In GUILARD, R; KADISH, K. M. and SMITH, K. V. Handbook of porphyrin science, with applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine. Singapore: World Scientific, 2010. Volume 9, p. 1-645.

GORUN, S. M.; (US). SCHNURPFEIL, G.; (DE). HILD, O.; (DE). WOEHRLE, D.; (DE). TSARYOVA, O.; (DE). GERDES, R.; (US). WIPO. Microwave-Assisted Synthesis of Perfluorophthalocyanine Molecules. N° PCT/US2009/039068; WO 2009/139973 A1. 2009 Nov.

GREGORY, P. Steamrollers, sports cars and security: Phthalocyanine progress through the ages. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 1999, Vol. 3, Iss. 6-7, p. 468-476.

GRITTER, R. J. and WALLACE, T. J. The free radical chemistry of cyclic ethers: A novel free radical rearrangement. *J. Org. Chem.*, 1961, Vol. 26, Iss. 12, p. 5256-5257.

GOUTERMAN, M. Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin. *J. Chem. Phys.*, 1959, Vol. 30, No. 5, p. 1139-1161.

GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, Vol. 6, p. 138-163.

HUANG, X.; LI, Z.; TANG, Y.; TUNG, C-H.; ZHANG, F. and ZHAO, F. Self-assembled nanowire networks of aryloxy zinc phthalocyanines based on Zn-O coordination. *Langmuir*, 2007, Vol. 23, Iss.9, p. 5167-5172.

ISHII, K. and KOBAYASHI, N. The photophysical properties of phthalocyanines and related compounds. In: GUILARD, R.; KADISH, K. M. and SMITH, K. M. Eds. The porphyrin handbook. Phthalocyanines: Spectroscopic and electrochemical characterization. San Diego: Elsevier science, 2003. Vol. 16, p. 1-42.

ISUYAMA, R. Coordenação, Grupo de educação e ensino de química (GEEQuim). Experiências sobre equilíbrio químico. Serviço de artes gráficas - USP (CODAC), 1985, Cap. V.

IVANONA, Y. B. and SHEININ, V. B. The acid properties of benzodiamyloxyl and thiadiazole porphyrine derivatives in the H₂L-(K[2.2.2]OH-DMSO) system. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2007, Vol. 81, No. 8, p. 1250-1255.

KALIYA, O. L.; KUZNETSOVA, N. A.; MAKAROV, D. A.; SOLOVIEVA, L. I. and YUZHAKOVA, O. A. Study on the photostability of water-soluble Zn(II) and Al(III) phthalocyanines in aqueous solution. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 2010, Vol. 14, No. 11, p. 968-974.

KANE, A.; KENNY, D. H.; KENNY, M. E. and SULLIVAN, J. F. The nuclear magnetic resonance spectra and the electronic spectra of some silicon and germanium phthalocyanines. *Inorg. Chem.*, 1970, Vol. 9, No. 6, p. 1445-1448.

KHELEVINA, O. G. and STUZHIN, P. A. Azaporphyrins: structure of the reaction center and reactions of complexes formation. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, Vol. 147, p. 41-86.

KOBAYASHI, N. and KONAMI, H. Molecular orbitals and electronic spectra of benzo-fused and related porphyrin analogues. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 2001, Vol. 5, Iss. 3, p. 233-255.

KOBAYASHI, N.; LUK'YANETS, E. A.; NONAKA, N. and OGATA, H. Effect of peripheral substitution on the electronic absorption and fluorescence spectra of metal-free and zinc phthalocyanines. *Chem. Eur. J.*, 2003, Vol. 9, Iss. 20, p. 5123-5134.

KOBAYASHI, N.; NAKAJIMA, S.-I.; OGATA, H. and FUKUDA, T. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of tetra-tert-butylated tetraazaporphyrins, phthalocyanines, naphthalocyanines, and anthracocyanines, together with molecular orbital calculations. *Chem. Eur. J.*, 2004, Vol. 10, p. 6294-6312.

KULEVSKI, N.; WANG, C. T. and STENBERG, V. I. Photochemical oxidations. II. Rate and product formation studies on the photochemical oxidation of ethers. *J. Org. Chem.*, 1969, Vol. 34, No.5, p. 1345-1348.

KULEVSKI, N.; WANG, C. T. and STENBERG, V. I. Photochemical oxidations. III. Photochemical and thermal behavior of α -hydroperoxytetrahydrofuran and its implications concerning the mechanism of photooxidation of ethers. *J. Org. Chem.*, 1970, Vol. 35, No.6, p. 1774-1777.

LAITINEN, R. S.; LOENING, K.L. and MERRITT, J.L. Metal complexes of tetrapyrroles. In: McCLEVERTY, J.A. and CONNELLY, N. G. Eds. Nomenclature of inorganic chemistry II. Recommendations 2. Cambridge: RSC Publishing, 2001. Chapter II-3, p. 36-53.

LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Ed. Singapore: Springer, 2006, p. 7.

LEDSON, D. L. and TWIGG, M. V. Acid-base behaviour of phthalocyanine. *Inorg. Chem. Acta.*, 1975, Vol.13, p.43-46.

LEZNOFF, C.C. and LEVER, A. B. P. Eds. Phthalocyanines: Properties and Applications, Weinheim: VCH, 1989, 1993, 1996, vols. 1-4.

LIDE, D. R. Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physical, 84th Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2004.

MCKEOWN, N. B. Phthalocyanine-containing dendrimers. *Adv. Mater.*, 1999, Vol. 11, Iss. 1, p. 67-69.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L. and GANDOLFI, M. T. Solvent Properties. In: *Handbook of photochemistry*; 3th ed. Boca Raton: CRC-Taylor and Francis, 2006a. Chapter 9, p 536-559.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L. and GANDOLFI, M. T. Luminescence Spectroscopy Measurements. In: *Handbook of photochemistry*; 3th ed. Boca Raton: CRC-Taylor and Francis, 2006b. Chapter 10, p 561-581.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L. and GANDOLFI, M. T. Chemical actinometry. In: *Handbook of photochemistry*; 3th ed. Boca Raton: CRC-Taylor and Francis, 2006c. Chapter 12, p. 601-616.

MOSS, G. P. Nomenclature of tetrapyrroles. *Pure Appl. Chem.*, 1987, Vol. 59, No. 6, p.779-832.

NYOKONG, T.; MAREE, M. D. and KUZNETSOVA, N. Silicon octaphenoxyphthalocyanines: photostability and singlet oxygen quantum yields. *J. Photoch. Photobiol. A*, 2001, Vol. 104, Iss. 2, p. 117-125.

OGUNSIPE, A.; MAREE, D. and NYOKONG, T. Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives. *J. Mol. Struct.*, 2003, Vol. 650, Iss. 1-3, p. 131-140.

PLATT, J. R.; LONGUET-HIGGINS, H. C. and RECTOR, C. W. Molecular orbital calculations on porphine and tetrahydroporphne. *J. Chem. Phys.*, 1950, Vol. 18, No. 9, p. 1174-1181.

RABEK, J. F. Experimental methods in photochemistry and photophysics. New York: John Wiley and Sons, 1982, Part 2, p. 949.

RAU, H. Azo compounds. In BOUAS-LAURENT, H. AND DÜRR, H. Photochromism: Molecules and systems. Amsterdam: Elsevier, 1990. Chapter 4, p. 165-192.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. Fundamentals of photochemistry, Revised Edition. Wiley Eastern Limited: India, 1986, Chapter 5, p. 159.

SIMPSON, W. T. On the theory of the π -electron system in porphines. *J. Chem. Phys.*, 1949, Vol. 17, No. 12, p. 1218-1221.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. J. and CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica; 8^a ed. México: Thomsom, 2005, Cap. 24, p 729.

VAN PATTEN, G. P., SHREVE, A. P. and DONOHOE, R. J. Structural and photophysical properties of a water-soluble porphyrin associated with polycations in solution and electrostatically-assembled ultrathin films. *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol.104, Iss. 25, p. 5986-5992.

VILLEMIN, D.; HAMMADI, M.; HACHEMI, M. AND BAR, N. Applications of Microwave in Organic Synthesis: An Improved One-Step Synthesis of Metallophthalocyanines and a New Modified Microwave Oven for Dry Reactions. *Molecules*, 2001, Vol. 6, Iss. 10, p. 831-844.

WARDLE, B. Principles and Applications of Photochemistry. Padstow, Cornwall: John Wiley and Sons, 2009, Chapter 2, p 29-46.

WHITTEN, D. G.; WILDES, P. D. and DeROSIER, C. A. Photochemistry of Metalloporphyrins Complexes. Ligand Photoisomerization *via* Intramolecular Energy Transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, Vol. 94, Iss. 22, p. 7811-7823.

WILDES, P.D.; PACIFICI, J. G.; IRICK Jr., G. and WHITTEN, D. G.; Solvent and substituent effects on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. A flash spectroscopic study. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, Vol. 93, Iss. 8, p. 2004-2008.

YANG, Y. Hexacoordinate bonding and aromaticity in silicon phthalocyanine. *J. Phys. Chem. A*, 2010, Vol. 114, Iss. 50, p. 13257-13267.

Anexo

INTENSIDADE DA LÂMPADA Hg/Xe 200W

Tabela A1 - Intensidades médias da luz emitida pela lâmpada de Hg(Xe) de 200 W.

λ (nm)	I_0 (fóton.s ⁻¹)
320	$6,36 \times 10^{14}$
360	$1,55 \times 10^{15}$
380	$1,37 \times 10^{15}$
410	$1,39 \times 10^{15}$
430	$1,06 \times 10^{15}$
435	$9,20 \times 10^{14}$
440	$1,10 \times 10^{15}$
480	$3,24 \times 10^{14}$
620	$2,02 \times 10^{14}$
670	$1,50 \times 10^{14}$

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Cristina Alexandra Cuartas Domínguez

Local e data de nascimento: Caicedonia – Valle Del Cauca, Colômbia – 11 de novembro de 1982

2. EDUCAÇÃO

Colégio, Normal Superior María Inmaculada, Caicedonia – Valle Del Cauca, 1999

Universidad Del Valle, Univalle, Santiago de Cali (V), 2007

Bacharel em Química

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CAPES, agosto 2007 – março 2012

Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo junto às Disciplinas:

QFL 2141 Fundamentos de Química – Estrutura: 1º semestre de 2008

QFL 0140 Química Inorgânica: 2º semestre de 2008

QFL 0605 Química Geral: 2º semestre de 2009

4.PUBLICAÇÕES

Trabalho de conclusão de curso:

Bolaños Rivera, A.; Cuartas Domínguez, C. A. Síntesis y estudio catalítico de complejos de Pd con ligandos n-heterocíclicos para la hidrogenación de 1-hexino en fase homogénea. Cali: Universidad del Valle, 2007, p. 55.

Participações em congressos:

Resumo:

- DOMÍNGUEZ, C. A. C.; RODONDO, J. L. R.; SANTOS, A. S.; AZZELLINI, G. C.; LÁZARO, F. F. Estudo da fotoisomerização de uma nova série de derivados de 4-hidróxi-4'-(R)azobenzeno. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia, 2010. p. FOT-004.
- CAL, L. R.; MORAIS, H.; DOMÍNGUEZ, C. A. C.; AZZELLINI, G. C. Formação de complexos sitting-atop entre ligantes porfirínicos e hidrocarbonetos halogenados. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia, SP, 2010. p. ION-041.
- DOMÍNGUEZ, C. A. C.; CAL, L. R.; AZZELLINI, G. C. Utilização de bisporfirinas ligadas a um espaçador bipyridina como sensores fluorescentes de íons metálicos. In: 5 Encontro Nacional de Química Ambiental (ENQAmb), 2010, São Pedro, SP, 2010. p. AMB143.
- CAL, L. R.; MORAIS, H.; DOMÍNGUEZ, C. A. C.; ANDO, R. A.; SANTOS, P. S.; AZZELLINI, G. C. Detecção e decomposição de compostos de interesse ambiental utilizando ligantes porfirínicos. In: 5 Encontro Nacional de Química Ambiental (ENQAmb), 2010, São Pedro, SP, 2010. p. AMB129.
- CUARTAS DOMÍNGUEZ, C. A.; AZZELLINI, G. C.; RODRÍGUEZ-REDONDO, J. L.; SASTRE-SANTOS, A.; FERNÁNDEZ-LÁZARO, F. Temporizadores Fotocontrolados: Estudo da Fotoisomerização de Azobenzenos em Complexos Azobenzeno – Si(IV)

Ftalocianina. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2011, Florianópolis, SC, 2011. p. FOT-035.

- *CUARTAS DOMÍNGUEZ, C. A.; CAL, L. R.; AZZELLINI, G. C. Bisporfirinas Ligadas a um Espaçador Bipiridina: Propriedades Fotofísicas e Utilização como Sensores Fluorescentes de Íons Metálicos. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2011, Florianópolis, SC, 2011. p. ION-151.*
- *KREUZ, A.; CUARTAS DOMÍNGUEZ, C. A.; MARCHI OGAWA, B. K.; AZZELLINI, G. C. Produção de Filmes Fotoativos de 4-hidróxi-4'-nitro-Azobenzeno Suportado em Amino-Dendrímero de Segunda Geração (NH₂-PPI-G2). In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2013, Águas de Lindóia, 2013. p. FOT-002.*

Apresentação oral na sessão coordenada de fotoquímica:

- *DOMÍNGUEZ, C. A. C.; RODONDO, J. L. R.; SANTOS, A. S.; AZZELLINI, G. C.; LÁZARO, F. F. Estudo da fotoisomerização de uma nova série de derivados de 4-hidroxi-4'-(R)azobenzeno. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2010, Águas de Lindóia, 30 de Maio de 2010.*