

SÍNTESE DE SILSESQUIOXANOS FOTOLUMINESCENTES PARA A PREPARAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL



Introdução

Silsesquioxanos do tipo ponte são alcóxidos de silício de fórmula geral $(RO)_3Si-R-Si(OR)_3$, sendo R um componente orgânico. Essas estruturas possuem a capacidade de fixarem-se em matrizes inorgânicas de sílica, formando redes tridimensionais com alto teor orgânico.

É possível a obtenção de silsesquioxanos fotoluminescentes a partir de diferentes grupos orgânicos fotoativos, como por exemplo, Benzoxazóis e Benzotiazóis, que são heterociclos aromáticos que apresentam intensa emissão de fluorescência. Organossilanos deste tipo são potenciais precursores para a obtenção de materiais híbridos fotoativos à base de sílica, agregando a estabilidade térmica e química da sílica com as propriedades fotofísicas dos heterociclos.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a síntese de novos silsesquioxanos fluorescentes contendo grupos Benzazólicos para a preparação de materiais híbridos à base de sílica pelo método sol-gel.

Resultados e Discussão

Os Benzazóis **3-4** foram obtidos através da reação de condensação entre o ácido 3,4-diaminobenzóico com as anilinas *ortho*-substituídas **1-2**, utilizando-se ácido polifosfórico (APF) como solvente durante cinco horas e temperatura de 170°C. Os Silsesquioxanos **6-7** foram obtidos a partir da reação do 3-trietoxissililpropilisocianato (**5**) com os Benzazóis **3-4** em refluxo com acetato de etila por vinte horas.

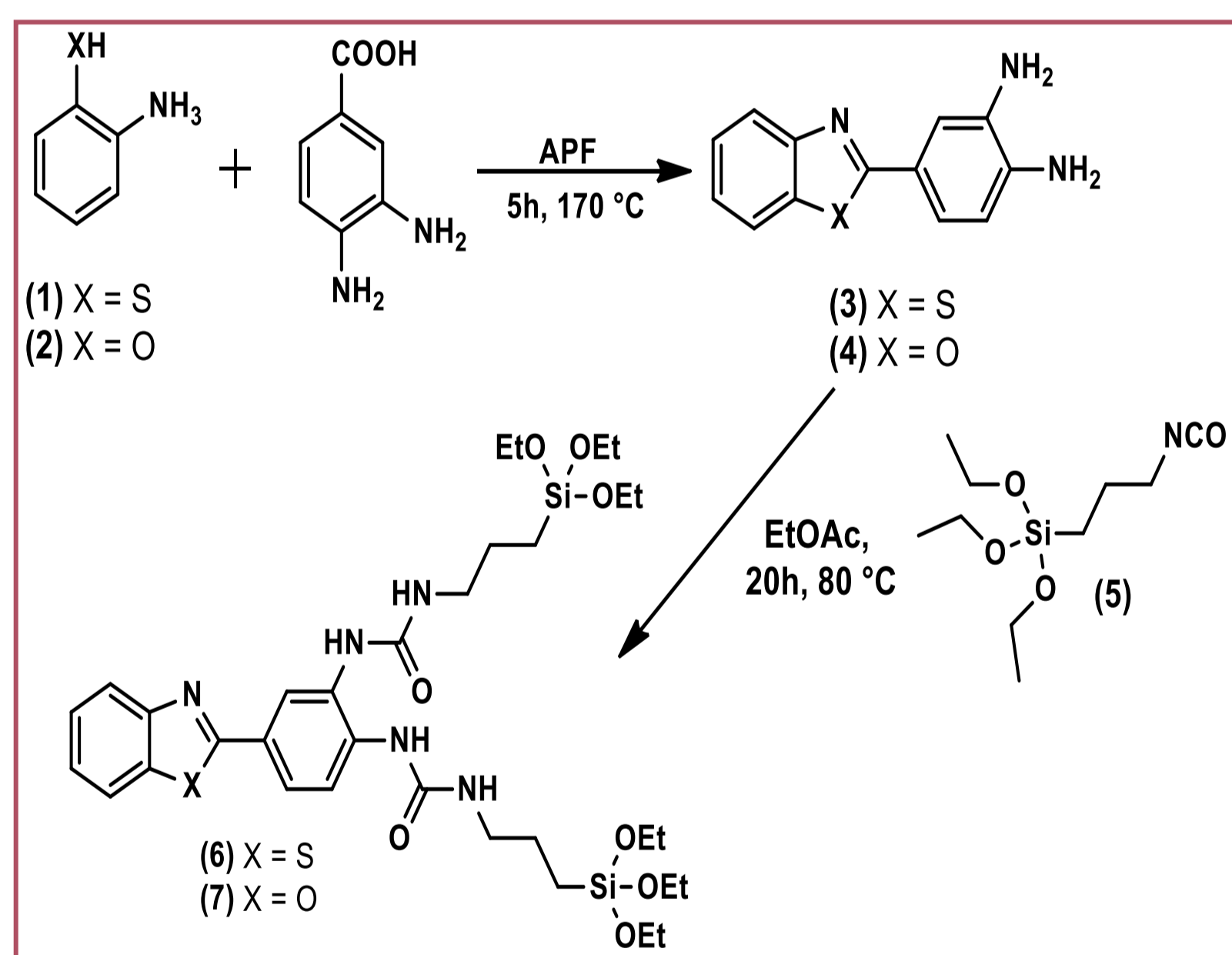


Figura 1. Obtenção dos Benzazóis **3-4** e dos Silsesquioxanos **6-7**.

As Figuras 2 e 3 mostram os espectros de 1H -RMN de **3** e do correspondente silsesquioxano **6**, sendo que seus análogos oxigenados **4** e **7** apresentaram espectros similares.

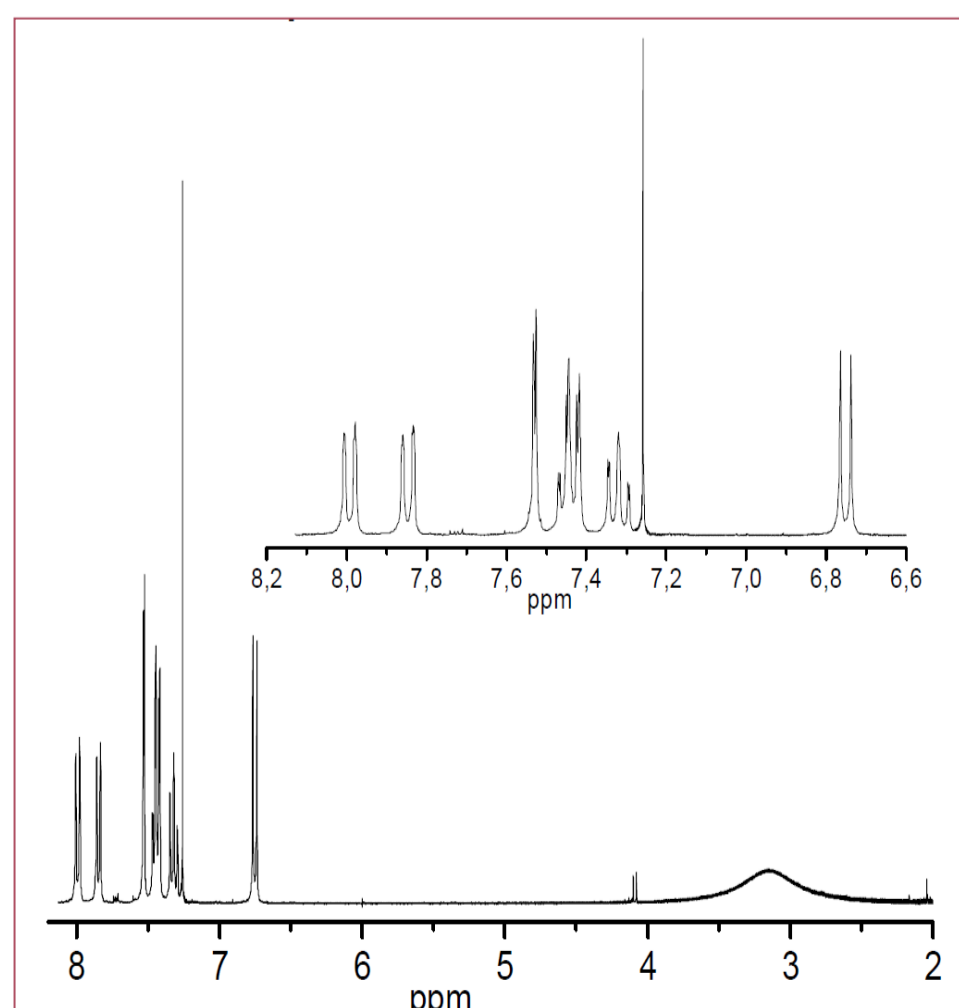


Figura 2. Espectro de 1H -RMN de **3** em $CDCl_3$.

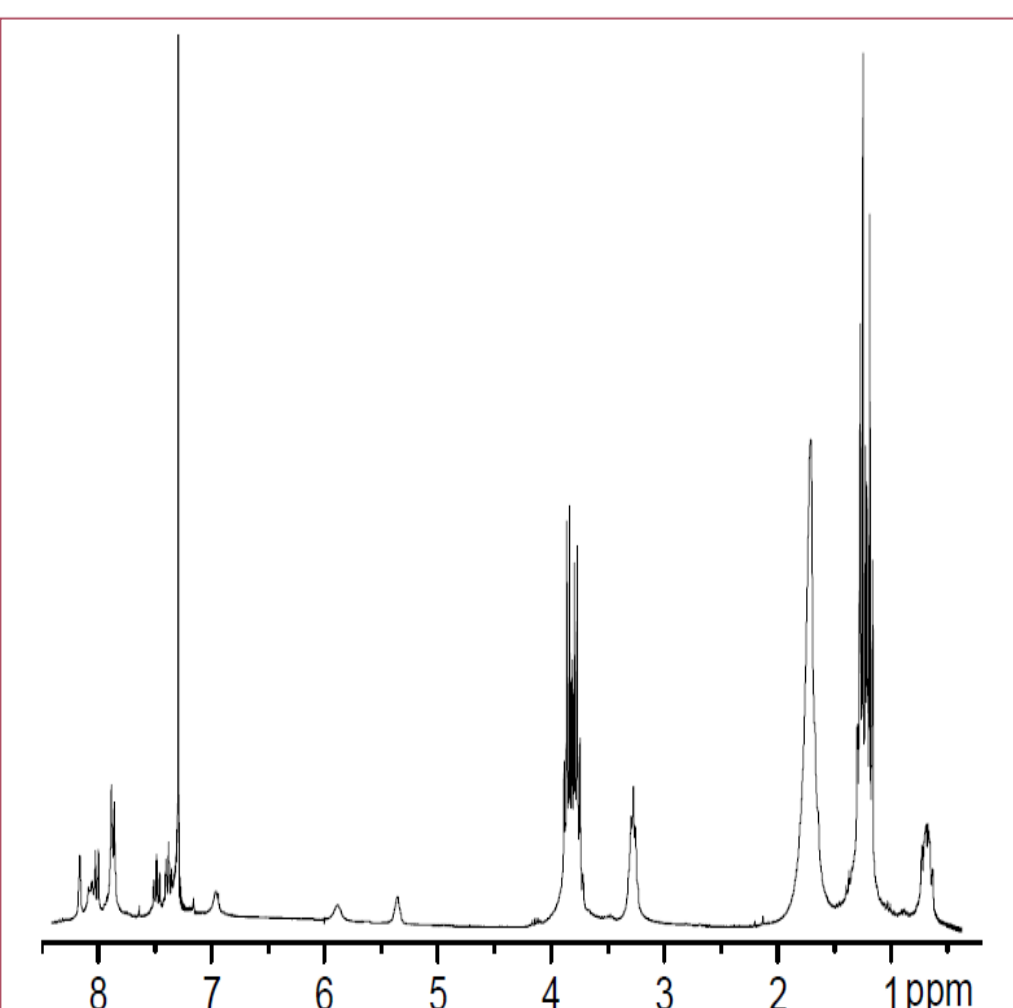


Figura 3. Espectro de 1H -RMN de **6** em $CDCl_3$.

As Figuras 4 e 5 mostram os espectros de absorção no ultravioleta-visível e de emissão de fluorescência dos precursores aminados **3** e **4** e dos correspondentes silsesquioxanos **6** e **7**. Os máximos de absorção dos heterociclos ficaram em torno de 350 nm e os máximos de emissão encontram-se na região do azul do espectro. Para os heterociclos oxigenados **4** e **7**, a substituição dos grupos aminos ($-NH_2$) pelos grupos alquil-ureídicos ($-NHCONH-$) não ocasionou alterações significativas na conjugação eletrônica do sistema aromático, o que pode ser observado pelos máximos de absorção e de emissão que tiveram suas posições inalteradas. Contrariamente, para os análogos com enxofre **3** e **6** esta substituição provocou um deslocamento hipsocrômico nos comprimentos de onda tanto de absorção quanto de emissão.

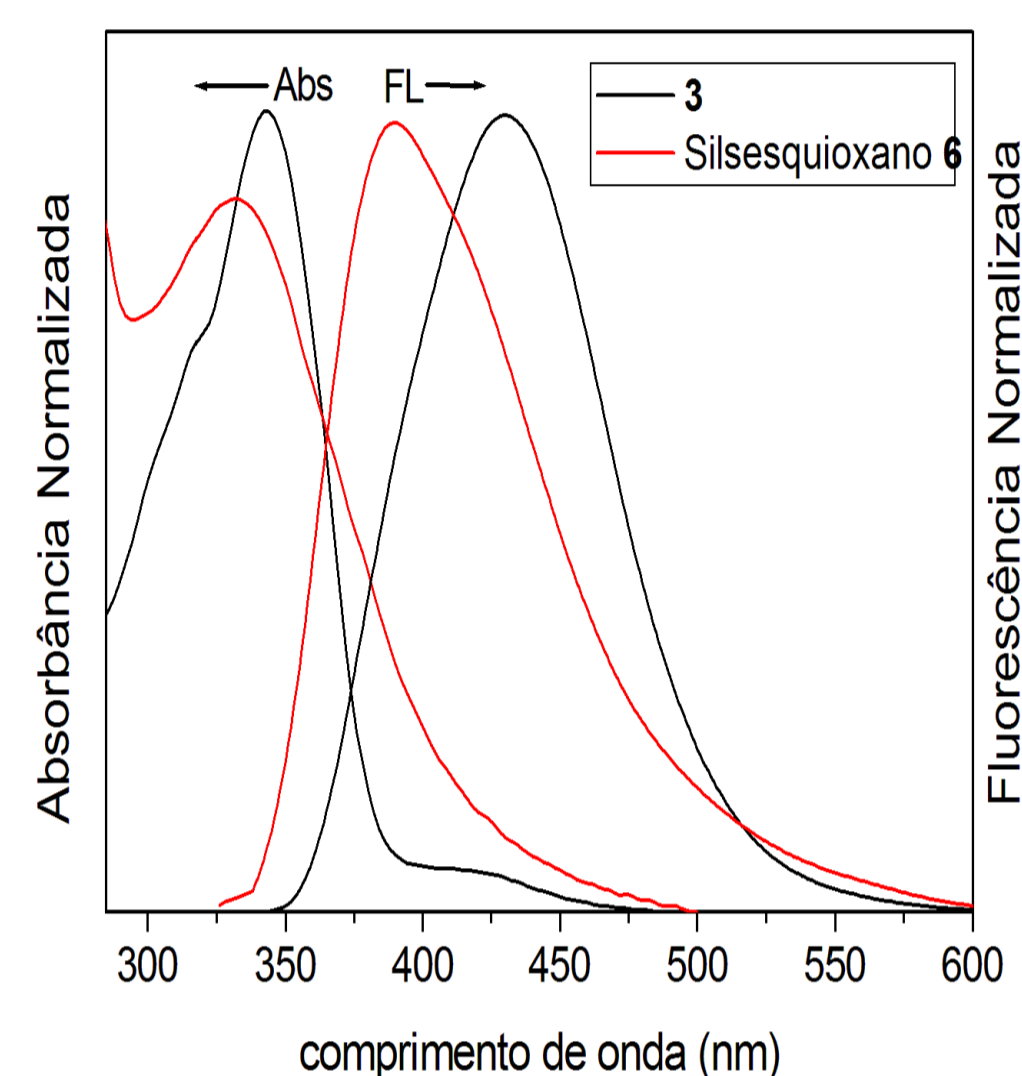


Figura 4: Espectros de absorção no Uv-Vis e de emissão de fluorescência de **3** (—) e do silsesquioxano **6** (—) em clorofórmio.

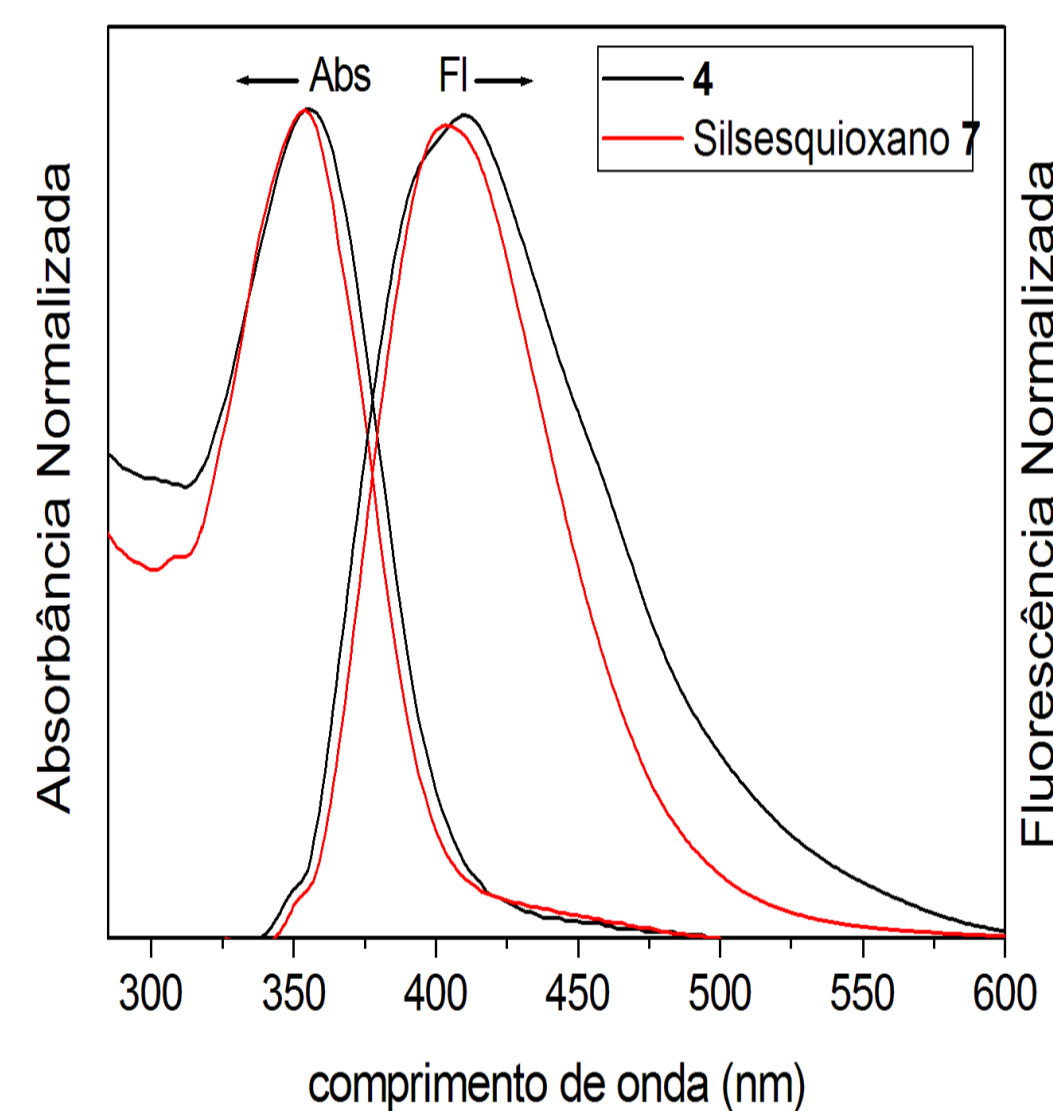


Figura 5: Espectros de absorção no Uv-Vis e de emissão de fluorescência de **4** (—) e do silsesquioxano **7** (—) em clorofórmio.

Conclusões

Dois novos Silsesquioxanos emissores no azul foram sintetizados e caracterizados através das espectroscopias de RMN, Uv-Vis e de Fluorescência. Os Silsesquioxanos **6** e **7** serão empregados na síntese sol-gel para a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânico fotoluminescentes.

Referências

1. Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. Quim. Nova, 2009, 32, 1926.
2. Nassar, E. J.; Avila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Nassor, E. C. O.; Cestare, A.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P.S. Quim. Nova 2007, 30, 1567.

Agradecimentos