UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ADRIAN KREUZ

**Síntese e caracterização de sistemas
foto-switch bis-azobenzênicos: influência
de um espaçador e de ligações de
hidrogênio intramoleculares**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890.

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
2018

Data do Depósito na SPG:
17/08/2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

K92s	<p>Kreuz, Adrian Síntese e caracterização de sistemas foto-switch bis-azobenzênicos: influência de um espaçador e de ligações de hidrogênio intramoleculares / Adrian Kreuz. - São Paulo, 2018. 316 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Azzellini, Gianluca</p> <p>1. Azobenzenos. 2. Fotoisomerização. 3. Lógica Molecular. 4. Sistemas Switch. 5. Ligação de Hidrogênio. I. T. II. Azzellini, Gianluca, orientador.</p>
------	--

ADRIAN KREUZ

**Síntese e caracterização de sistemas
foto-switch bis-azobenzênicos: influência
de um espaçador e de ligações de
hidrogênio intramoleculares**

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

Orientador: Prof. Dr. Gianluca C. Azzellini

São Paulo
2018

“Síntese e caracterização de sistemas foto-*switch* bis-azobenzênicos: influência de um espaçador e de ligações de hidrogênio intramoleculares”

ADRIAN KREUZ

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

Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Paulo Sergio Santos
IQ - USP

Prof. Dr. Erick Leite Bastos
IQ - USP

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro
IQSC - USP

Profa. Dra. Rose Maria Carlos
UFSCar

São Paulo
30 de novembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Pretendo prestar minha sincera gratidão a todos os que participaram deste estudo científico de maneira direta ou indireta.

Ao Prof^o Dr^o Gianluca, por ter aceitado me orientar; pela dedicação nesta tarefa; pela atenção à correção do manuscrito; pelas conversas (não apenas de caráter científico), pela seriedade e ética, ao abordar os aparentes (e numerosos) insucessos, transformando-os em oportunidades de criar algo novo; e principalmente, por ter proporcionado um ambiente favorável à investigação. Desafios complexos tornam-se mais fáceis de serem superados em condições descontraídas, e quando se faz o que gosta.

À toda a minha família, em especial aos meus pais e irmão, pelo empenho na minha educação desde cedo, o que me permitiu chegar até aqui; pelo carinho, pelo apoio neste curso, mesmo à distância, pela compreensão por eu ter me ausentado de casa, e pelo auxílio financeiro, ao final da bolsa de estudos;

Aos Professores Dr^o Omar El Seoud e Dr^o Erick L. Bastos, pelas valiosas sugestões no exame de qualificação, que acabaram por contribuir em muito no andamento da pesquisa. Ainda ao Professor Dr^o Omar, e ao técnico Dr^o Paulo, pela disponibilidade de uso do equipamento de determinação de ponto de fusão, e concessão de alguns reagentes empregados nas sínteses;

Aos membros da banca julgadora da defesa de tese, Prof^a Dr^a Carla Cristina Schmitt Cavalheiro; Prof^a Dr^a Rose Maria Carlos; Prof^o Dr^o Erick L. Bastos e Prof^o Dr^o Paulo Sérgio Santos, pelo empenho na leitura e correção do manuscrito, e pelas estimadas sugestões.

Aos colegas do laboratório, e que acabaram por se tornar amigos: Ana, Bruno, Cristina, Érico, Isabela, John, Murilo, Rafael, e também aos agregados: Artur, Julie, Tatiana. Pelas conversas dentro e fora do local de trabalho, pelas discussões científicas, momentos de lazer;

Ao Marco Aurélio, pela revisão do resumo em inglês;

Aos colegas de pós-graduação, com quem mantive amizade por longa data, e pela ajuda inestimável durante o curso: Adauto, Adriana, Edson, Hector, Laís e Ronaldo;

Ao Sr Paulo Ceschi, pelos momentos agradáveis de conversas, pelo auxílio na aquisição de livros técnicos;

Ao Profº Drº Alcindo, pela doação de diversos reagentes empregados nas sínteses;

Ao Profº Drº Paulo Moreno, e à Drª Fabiana, pela ajuda na técnica de cromatografia preparativa, inicialmente testada na purificação dos produtos de algumas reações;

Ao Profº Drº Josef W. Baader, pelo auxílio nas questões burocráticas;

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação: Cibele, Marcelo, Milton, Vanderlei;

Aos funcionários do Departamento de Química: Angélica, Laura, Silvia, Marlene, Paulo;

À Cida, pela dedicação em manter o laboratório arrumado;

Ao pessoal da marcenaria, Antônio, Francisco, Pedro, pelas adaptações feitas para o sistema de irradiação;

Ao Henrique, John e Julie, pelos auxílios com os experimentos e interpretação dos espectros de RMN;

Ao Profº Drº Hermi, pelo auxílio com o custeio de algumas análises de caracterização;

Aos funcionários da Sociedade Brasileira de Química, nossos vizinhos de porta, e aos assessores, pelos convites para participar das seções Coordenadas da área de Fotoquímica, e também pela cordialidade diária;

Aos funcionários do Setor de Tratamento de Solventes, e do Almoxarifado do Instituto de Química: Aline, Artur, David, Patrícia;

Aos funcionários da biblioteca do Conjunto das Químicas,

Aos técnicos Alceu e Marcelo, por gentilmente terem cedido diversos reagentes para algumas das sínteses mencionadas;

Ao CNPq, pela generosa bolsa de estudos concedida; e claro, ao contribuinte brasileiro, que ao pagar seus impostos, possibilita a existência da universidade pública de qualidade, e à pesquisa científica.

"O que era para ser simples, complicou-se.
Porém, antes de achar que isso seja algo negativo,
essa complicação traz em seu ventre oportunidades
que de outra maneira nem teriam sido percebidas.
É o jogo da vida."

Oscar Quiroga, Horóscopo para Gêmeos, 10/08/2018.

RESUMO

Kreuz, A. **Síntese e caracterização de sistemas foto-switch bis-azobenzênicos: influência de um espaçador e de ligações de hidrogênio intramoleculares**. 2018. 316 pg. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesse trabalho, foram obtidos bis-azofenóis ($\text{HO}-(\text{Azo-R})_2$) pela reação de sais de diazônio estáveis e fenol. As condições dessas reações foram analisadas, sendo que, pela primeira vez, a influência da temperatura foi investigada. Temperaturas mais altas aumentam o rendimento dos bis-azofenóis, o que reforça o modelo *Droplet*, e indicam um aumento na velocidade de reação da segunda reação de acoplamento.

As propriedades espectroscópicas e fotoquímicas de $\text{HO}-(\text{Azo-Me})_2$ são essencialmente governadas pelo estabelecimento de uma ligação de hidrogênio intramolecular assistida por ressonância. Os rendimentos quânticos de fotoisomerização *E-Z* são baixos em decorrência, provavelmente, da formação de tautômeros no estado excitado, que desativam a isomerização.

Foi obtida uma díade (Azo1-X-Azo2) contendo um azobenzeno da classe espectroscópica “azobenzeno” (Azo 1) e outro da classe “aminoazobenzeno” (Azo 2) conectados através de um espaçador (X).

Não existe interação apreciável entre Azo 1 e Azo 2, sendo a separação entre os máximos de absorção dessas subunidades de mais de 60 nm.

Observou-se que não foi possível fotoisomerizar (*E-Z*) seletivamente Azo 1, seja na região de seu isosbético, seja na região de seu máximo de absorção, sendo sempre observada a isomerização concomitante de Azo 2. O rendimento quântico de Azo 1 (0,22) é idêntico ao obtido para o modelo M-Azo 1, indicando que sua incorporação na díade não altera essa propriedade fotoquímica.

A unidade Azo 2 pode ser fotoisomerizada (*E-Z*) seletivamente na região de seu máximo de absorção, não sendo observada isomerização significativa de Azo 1. É obtido um rendimento quântico (0,34) também idêntico ao do modelo M-Azo 2. Entretanto, na díade existe uma dependência do rendimento quântico de Azo 2 em função da região de excitação, sendo observado um rendimento quântico (0,54) quando excitado na região de 370 nm, que difere consideravelmente do rendimento quântico de M-Azo 2, que é independente do comprimento de onda (0,33).

Um comportamento interessante foi observado ao se irradiar a díade na região de 370 nm, que corresponde ao ponto isosbético de Azo 2 e uma região de alta absorção da banda π - π^* de Azo 1. Apesar da menor fração de luz absorvida por Azo 2 (44%), não se observa isomerização de Azo 1 até ser obtido o estado fotoestacionário (PSS) de Azo 2, indicando que existe um *período de indução* para que seja obtida a isomerização de Azo 1. Esse comportamento corresponde a um sistema do tipo *neural*, em que existe um estímulo durante um período de indução até que seja atingido um limiar para que ocorra uma determinada função.

Considerando também os processos de isomerização *Z-E*, é possível realizar várias combinações a partir de estímulos luminosos diferentes e estados iniciais diferentes, que podem ser correlacionados com a lógica binária (byte [x,y]; x e y = 0 ou 1).

Devido à combinação conveniente de grupos azo, essa díade é a primeira em que é possível uma caracterização fotoquímica dos processos fotoquímicos *E-Z* e *Z-E* e que se obtém uma seletividade, ao menos parcial, no controle desses processos.

Palavras-chave: Azobenzenos, Fotoisomerização, Lógica Molecular, Sistemas *Switch* Independentes, Ligação de Hidrogênio.

ABSTRACT

Kreuz, A. **Synthesis and characterization of bis-azobenzene photo-switch systems: influence of a spacer and intramolecular hydrogen bonds.** 2018. 316 pg. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In the studies herein proposed, bis-azophenols ($\text{HO}-(\text{Azo-R})_2$) were synthesized by the coupling reaction of stable diazonium salts and phenol. The reaction conditions were assessed and, for the first time, the influence of temperature was investigated in this type of reaction. Higher temperatures lead to increased yields of bis-azophenol, reinforcing the *Droplet Model*, and indicate an increase in the reaction rate for the second coupling step.

Spectroscopic and photochemical properties of $\text{HO}-(\text{Azo-Me})_2$ are essentially directed by the establishment of a Resonance-Assisted Hydrogen Bond. The *E-Z* photoisomerization quantum yield is low, probably due to the formation of tautomers in the excited state that deactivate the isomerization process.

A dyad (Azo1-X-Azo2) containing an azobenzene of the “*azobenzene*” spectroscopic group (Azo 1) and another azobenzene of the “*aminoazobenzene*” spectroscopic group (Azo 2), connected through a spacer (X), has been obtained.

There is no appreciable interaction between Azo 1 and Azo 2 and the separation of the corresponding absorption maxima of these subunits is 60 nm.

It was observed that selectively photoisomerization (*E-Z*) of Azo 1, either in the region of its isosbestic or in the region of its absorption maximum, was not feasible, being always observed the concomitant isomerization of Azo 2. The quantum yield of Azo 1 (0.22) is identical to that obtained for M-Azo 2, indicating that its incorporation into the dyad does not modify this photochemical property.

The Azo 2 unit can be selectively photoisomerized (*E-Z*) in the region of its absorption maximum, without Azo 1 isomerization. A quantum yield of 0.34 was obtained, also the same to M-Azo 2 model. However, the dyad presents a dependence on the quantum yield of Azo 2 as a function of the excitation region, and a quantum yield of (0.54) was observed when excited in the region of 370 nm, which differs considerably from the quantum yield of M-Azo 2 since it is independent of the wavelength of excitation.

An interesting behavior was observed by irradiating the dyad in the region of 370 nm, which corresponds to the isosbestic point of Azo 2 and a region of high absorption of the π - π^* band of Azo 1. Despite the smaller fraction of light absorbed by Azo 2 (44%), isomerization of Azo 1 isn't observed until the photostationary state of Azo 2 is achieved, indicating that there is an induction period to obtain Azo 1 isomerization. This behavior corresponds to a neural type system, in which there is a stimulus during an induction period until a threshold is reached for a given function to occur.

Considering also the *Z-E* isomerization processes, it is possible to perform several combinations from different light stimuli and different initial states that can be correlated with binary logic (byte $[x, y]$ x and $y = 0$ or 1).

Due to the convenient combination of azo groups, this dyad is the first in which a photochemical characterization of the photochemical processes *E-Z* and *Z-E* is obtained, and a partial selectivity is achieved in the control of these processes.

Keywords: Azobenzene, Photoisomerization, Molecular Logic, Independent Switch Systems, Hydrogen Bonding.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

δ - deslocamento químico no espectro de RMN

$\Delta G^\ddagger$ - Energia Livre de Gibbs de Ativação

$\Delta H^\ddagger$ - Entalpia de Ativação

$\Delta S^\ddagger$ - Entropia de Ativação

ϵ - Constante Dielétrica

ϵ - Absortividade Molar

$\lambda_{1/2}$ - Largura de meia banda

λ_{fluor} - Comprimento de onda de máxima emissão de fluorescência

λ_{irr} - Comprimento de onda de irradiação

λ_{iso} - Comprimento de onda no ponto isosbético

λ_{max} - Comprimento de onda de máxima absorção

λ_{med} - Comprimento de onda de medida

Φ_{E-Z} - Rendimento quântico de fotoisomerização do isômero *E* ao isômero *Z*

Φ_{Z-E} - Rendimento quântico de fotoisomerização do isômero *Z* ao isômero *E*

Φ^{ap} - Rendimento quântico aparente

Φ^{est} - Rendimento quântico estimado

e.g. - do latim *exempli gratia*, “por exemplo”

ESIPT - do inglês *Excited State Intramolecular Proton Transfer*, transferência de próton de estado excitado

F - fator fotocinético, $[(1 - 10^{-\text{Abs}(\lambda_{\text{irr}})}) / \text{Abs}_{\lambda_{\text{irr}}}]$

^1H RMN - ressonância magnética nuclear de próton

HOMO - do inglês *highest occupied molecular orbital*, “orbital ocupado de maior energia”

i.e. - do latim *id est*, “isto é”

I_0 - Intensidade de luz incidente

k_T - Constante de velocidade de isomerização térmica

k_{Z-E} - Constante de velocidade de isomerização térmica do isômero *Z* ao isômero *E*

k_{E-Z} - Constante de velocidade de fotoisomerização do isômero *E* ao isômero *Z*

LED - diodo emissor de luz

lit - dado da literatura

LUMO - do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*, “orbital livre de menor energia”

M⁺ - pico do íon molecular no espectro de massas

M H⁺ - pico do íon molecular protonado no espectro de massas

ms - milissegundos (10^{-3} s)

nm - nanômetro (10^{-9} m)

pF - ponto de fusão

PSS - Estado fotoestacionário

S₀ - Estado fundamental singlete

S₁ - Primeiro estado excitado singlete

S₂ - Segundo estado excitado singlete

t_{1/2} - tempo de meia vida

TEA - trietilamina

TEF - transferência eletrônica fotoinduzida

TLC - do inglês *thin layer chromatography*; cromatografia em camada delgada

UV - Ultravioleta

UV/Vis - Ultravioleta Visível

LISTA DE ESTRUTURAS

A seguir são apresentados os nomes e as abreviaturas relativas às estruturas químicas das espécies estudadas, acompanhados do número CAS (*Chemical Abstracts Service*), quando disponível.

4-HO-Azo-Me

4-(4-toluidilazo)fenol

2497-33-8

2-HO-Azo-Me

4-metil-2-[(4-toluidil)azo]-fenol

17739-97-8

4-HO-Azo-NO₂

4-(4-nitrofenilazo)fenol

1435-60-5, 81944-71-0

2-HO-Azo-NEt₂

2-(4'-N,N-dietilamino-fenilazo)-fenol

-

HO-(Azo-Me)₂

2,4-bis-(4-toluidilazo)fenol

-

MeO-(Azo-Me)₂

2,4-bis-(4-toluidilazo)anisol

-

HO-(Azo-H)₂

2,4-bis-(fenilazo)fenol

6751-05-9

HO-(Azo-OMe)₂

2,4-bis-(4-metoxifenilazo)fenol

-

HO-(Azo-NO₂)₂

2,4-bis-(4-nitrofenilazo)fenol

93656-74-7

NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂

2-[4-(N,N-dietilamino)fenilazo],4-(4-nitrofenilazo)fenol

M-Azo 1

N-[4-(fenilazo)fenil]-acetamida

4128-71-6

M-Azo 2

2-[4-(N,N-dietilamino)azofenoxiacetato] de metila

M-Azo 2'

N,N-dietilaminoazobenzeno
2481-94-9, 87986-73-0, 90828-00-5

H-Azo-OAc-O-Azo-H

4-(fenilazo)fenoxiacetato de 4'-(fenilazo)fenol

E,E

E,Z

Z,E

Z,Z

H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂

4-(N,N-diethylamino)azofenoxiacetato de 4'-(fenilazo)fenil-amida

Organização da Tese

Esta Tese está estruturada em cinco Capítulos.

O Capítulo 1 corresponde à Introdução, em que são abordados os aspectos gerais dos *switch's* moleculares, propriedades de isomerização fotoquímica e térmica dos azobenzenos, propriedades espectroscópicas, tautomerização e também é apresentado um breve panorama dos sistemas multicromofóricos contendo azobenzenos no contexto dos sistemas *switch*.

O Capítulo 2 corresponde aos Objetivos.

O Capítulo 3 corresponde à Parte Experimental.

O Capítulo 4 apresenta os Resultados e Discussão das i) Sínteses; ii) Propriedades Espectroscópicas; iii) Propriedades de Fotoisomerização e iv) Isomerização Térmica. Neste capítulo, ao término de cada seção (i → iv) é colocado um Sumário e as Respectivas Conclusões parciais. Isto foi feito, numa tentativa de facilitar a compreensão, uma vez que existem muitos dados, e deixar as conclusões unicamente para o capítulo pertinente (5) poderia obrigar o leitor a retomar a parte de Resultados desnecessariamente.

No Capítulo 5 inserem-se as Conclusões mais Gerais e relevantes, assim como, quando é devido, uma abordagem da perspectiva da continuidade de alguns estudos. Também é apresentado de forma simplificada a inserção de nossos sistemas na área de lógica molecular.

A parte de Referências Bibliográficas não é apresentada ao fim de cada capítulo, mas sim é reunida após os capítulos.

Os Apêndices contêm o desenvolvimento das equações empregadas, e as caracterizações dos produtos sintetizados: os Espectros de Ressonância, Espectros de Massas, assim como os Espectros de Absorção das formas *Z* obtidas pelo método de Fischer.

Os bis-azobenzenos obtidos com o espaçador são mais corretamente denominados ao longo da tese como díades, embora por uma questão de simplificação, foram agrupados no Título sob a denominação geral de bis-azobenzenos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	71
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	73
3.1 Equipamentos.....	73
3.2 Materiais e Métodos	74
3.2.1 Purificação de reagentes e solventes.....	74
3.2.2 Sínteses	78
3.2.3 Determinação da Absortividade Molar.....	88
3.2.4 Determinação de pKa de azocorantes em meio água:etanol	89
3.2.5 Determinação da Intensidade da Fonte de Irradiação - Actinometria	90
3.2.6 Determinação do Rendimento Quântico de Isomerização	93
3.2.7 Determinação do Rendimento Quântico de Isomerização Sensibilizada ..	94
3.2.8 Determinação das Constantes Cinéticas de Isomerização térmica <i>Z-E</i> e de parâmetros termodinâmicos do processo de isomerização	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1 Síntese dos azocorantes	95
4.2 Comportamento Espectral dos Azocorantes	123
4.3 Determinação da Intensidade da Fonte de Irradiação - Actinometria.....	146
4.4 Determinação do espectro de absorção da forma <i>Z</i>	148
4.5 Estudo do Processo de Isomerização fotoinduzida.....	153
4.6 Estudo do Processo de Isomerização fotossensibilizada	188
4.7 Estudo do Processo de Isomerização térmica	199
5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	216
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	227
APÊNDICE.....	251
Caracterizações Espectroscópicas dos produtos.....	273
SÚMULA CURRICULAR	313

1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletrônica Molecular

Historicamente, analisando a evolução dos dispositivos eletrônicos com o passar dos anos (das válvulas à vácuo aos *microchips* com altíssima escala de integração, *Very large scale integration* - VLSI, passando pelos transistores e circuitos integrados), percebe-se uma diminuição exponencial de dimensões com o passar do tempo (Figura 1.1).

Figura 1.1 - Decréscimo no tamanho dos componentes eletrônicos com o tempo. Figura adaptada da referência ¹.

A tendência de miniaturização aproxima-se de um limite, definido pelas tecnologias atuais de fabricação, por prováveis instabilidades termodinâmicas, e pela perda de propriedades intrínsecas dos materiais atualmente empregados, se fossem aplicados em dimensões diminutas ². Mesmo assim, se o ritmo se confirmar, intuitivamente teríamos nos próximos anos o emprego de componentes de dimensões nanométricas (10^{-9} m); o que pressupõe que sua constituição utilize alguns poucos átomos, ou uma única molécula como unidade fundamental, ao invés de *microchips*. Tal realização inauguraria um novo estágio da eletrônica, a *eletrônica molecular*.

Argumentos em favor da miniaturização dos componentes eletrônicos incluem as vantagens do aumento da eficiência dos dispositivos, uma vez que as escalas de integração seriam muito maiores que as empregadas atualmente, bem como a redução do tempo de distribuição de um sinal elétrico, uma vez que as distâncias percorridas pelos sinais serão menores ¹.

Na eletrônica digital, o armazenamento de informação se baseia em conjuntos de 0 e 1, representados geralmente em estados de baixa e alta tensão elétrica, respectivamente. Os semicondutores em placas de silício, por exemplo, utilizados nos computadores atuais, se baseiam no uso da lógica binária (0,1) na forma de sinais elétricos para a transmissão, processamento e armazenamento de informação. Um componente que processa uma dada informação, convertendo um sinal de entrada (*input*) num sinal de saída (*output*) é denominado de porta lógica ^{2,3}. Sistemas deste tipo não se restringem aos dispositivos artificiais; vale lembrar que o sistema nervoso dos animais é um exemplo de sistema processador de informação. Ainda, todos os processos dos sistemas biológicos, desde os processos regulatórios das células, a sinalização e replicação celular, expressão de gene, se baseiam em processos de informação ao nível molecular ³.

A eletrônica molecular é uma área altamente interdisciplinar, que abrange a química, física e ciências de materiais, e, portanto, conta com o esforço conjunto de profissionais destas áreas ⁴.

Um sistema processador de informação deve conter uma interface para aplicação de *input*, uma unidade processadora de informação e uma unidade de memória para armazenamento da informação. Um dispositivo deste tipo pode utilizar combinações de *input* / *output* de diversas naturezas ³ (Figura 1.2).

Figura 1.2 - Dispositivo de Lógica Molecular. Figura adaptada da referência ³.

1.1.1 *Switch's* moleculares

Nas dimensões moleculares, pode-se imaginar a troca de informação na forma de alguma propriedade física ou química da matéria, sendo mediada por uma molécula capaz de existir ao menos em duas formas, com propriedades espectrais, eletroquímicas ou magnéticas distintas, sendo denominada um *switch* (interruptor) molecular. Além disto, estas formas devem ser relativamente estáveis, e a transição de uma forma para outra, preferencialmente não deve ocorrer espontaneamente, mas mediante aplicação de um determinado estímulo, que pode ser químico, óptico, elétrico ou magnético. A resposta ao estímulo pode se dar por meio de isomerização geométrica, transferência de próton, mudanças na distribuição eletrônica, mudança de estado de spin, formação ou clivagem de ligações; sendo os diferentes estados distinguíveis com base em alguma destas propriedades. A cada condição do *switch* é, então, atribuído, arbitrariamente um estado “ON” e “OFF”, ou 0 e 1, na linguagem matemática binária. A passagem do estado “OFF” ao estado “ON” ocorre mediante algum estímulo. Caso o retorno do estado “ON” para o estado “OFF” ocorra somente devido a outro estímulo, como mostrado na Figura 1.3, o sistema é denominado biestável. De outra forma, entretanto, se o estado inicial “OFF” for regenerado espontaneamente, tem-se um sistema monoestável. Para propósitos de informação molecular, o comportamento *switch* deve ser reversível, de modo que vários ciclos de operações sejam possíveis.

Figura 1.3 - Interconversão entre as formas “OFF” (0) e “ON” (1) de um sistema *switch* bi- e monoestável. Figura adaptada da Referência ³.

1.1.1.1 Sistemas *switch* acionados por estímulos químicos

Um sistema *switch* simples é a familiar classe dos indicadores ácido-base, como a fenoftaleína **1** ⁵. Em meio neutro, esta se apresenta na forma lactona, incolor, em decorrência da estrutura não-planar e da não existência de um sistema π altamente conjugado, uma vez que o carbono central, ligado aos três anéis fenílicos tem hibridização sp^3 . A adição de base, torna a solução intensamente colorida, graças à geração da forma quinóide, com geometria planar e conjugação eletrônica π estendida, sendo o carbono central sp^2 .

1

Neste exemplo, o estímulo (*input*) é a concentração de íons hidróxido, enquanto que o sinal de resposta (*output*) é a mudança espectral e a observação visual da cor gerada. Cada forma (ciclizada / aberta) é associada com uma operação (0 / 1, respectivamente).

A idéia de construir dispositivos em dimensões moleculares, foi inicialmente apresentada por Feynman⁶, e gerou grandes avanços na nanociência e nanotecnologia. Mais tarde, de Silva et al propuseram pioneiramente utilizar um sistema químico para reproduzir a linguagem matemática Booleana ⁷. O advento da química supramolecular, em especial, contribuiu em muito para o desenvolvimento desta área, por possibilitar a construção de dispositivos a partir da montagem do tipo “*bottom-up*” (de baixo para cima), átomo por átomo, até obter nanoestruturas, empregando estratégias puramente químicas ^{8,9}. Esta é uma abordagem inspirada na natureza, que se utiliza da associação de moléculas individuais, para arquitetar estruturas organizadas, com funções definidas ⁸. A tecnologia atual dos semicondutores, pelo contrário, procura reduzir continuamente o tamanho dos seus componentes, como ressaltado na Figura 1.1 (princípio “*top-down*”) ².

Um outro exemplo de *switch* ativado por estímulos químicos, um pouco mais complexo, é o apresentado por de Silva e colaboradores, **2**¹⁰ (Esquema 1.1). Este se baseia num fluoróforo (unidade sinalizadora) ligado a dois sítios íon-seletivos, o que permite a participação de dois *inputs* distintos.

Esquema 1.1 - Condições de funcionamento para a porta lógica relacionada ao *switch* 2.

No estado inicial, na ausência de qualquer estímulo, ocorre transferência eletrônica fotoinduzida (TEF) da unidade aminometil ao antraceno, e como consequência, não ocorre emissão significativa de fluorescência (Esquemas 1.1 e 1.2), caracterizando o estado *OFF*.

Esquema 1.2 - Funcionamento genérico de um sistema *switch* baseado em transferência eletrônica fotoinduzida (TEF). **F**: fluoróforo; **S**: espaçador; **R**: receptor; **A**: analito; **eT**: transferência eletrônica; **HOMO**: *highest occupied molecular orbital*, orbital ocupado de mais alta energia; **LUMO**: *lowest unoccupied molecular orbital*, orbital desocupado de mais baixa energia.

Em meio ácido e na ausência de íons Na^+ , ocorre protonação do grupo amino, e então a TEF se dá a partir do éter coroa. Somente na presença de ambos os estímulos químicos, H^+ e Na^+ , a TEF de ambas as unidades receptoras de íons é enfraquecida, permitindo a emissão de fluorescência da unidade sinalizadora de maneira intensa ($\Phi_{\text{flu}} = 0,24$), e acionando o estado *ON* do *switch*.

Este é, portanto, um exemplo engenhoso de uma porta lógica molecular do tipo AND ³, que necessita de dois estímulos (neste caso, químicos) para ser acionado. Como sinal de resposta, emite luminosidade, conforme resumido na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Condições de funcionamento para a porta lógica relacionada ao *switch* 2. In = *input*; Out = *output*; 0 = ausência; 1 = presença do estímulo/sinal de resposta.

In ₁ (H^+)	In ₂ (Na^+)	Out (fluor)	Estado
0	0	0	OFF
0	1	0	OFF
1	0	0	OFF
1	1	1	ON

No caso de o estímulo resultar em uma mudança estrutural, um trabalho mecânico, de maneira controlada, tem-se uma máquina molecular. Este é um tópico de grande interesse, e um grande desafio na área de nanotecnologia.

Um exemplo sofisticado de uma máquina molecular é a combinação apresentada no Esquema 1.3, e se baseia no movimento de um rotaxano, para a elaboração de um elevador nanométrico, de dois níveis. Neste caso, o sistema é constituído de uma unidade tripodal $[\text{3H}_3]^{9+}$ e de uma unidade constituída por três éteres coroa (**4**) ¹¹.

Um rotaxano é um conjunto de moléculas ligadas não covalentemente, mas de maneira mecânica, no qual uma unidade é um macrociclo inserido numa unidade linear, cujas extremidades contém grupos volumosos, impedindo a desmontagem do complexo. Neste sistema, ocorre um movimento de translação do macrociclo em torno da unidade linear ¹².

Esquema 1.3 - Estruturas (A) e Funcionamento (B) do elevador molecular, com a adição de estímulos químicos. Adaptado da Referência ¹¹.

Neste exemplo, em solução, as duas entidades se associam, por uma estratégia *host-guest* (hospedeiro-convidado), sendo $[3H_3]^{9+}$ o convidado e **4**, o hóspede; de maneira que cada “tentáculo” de $[3H_3]^{9+}$ seja inserido num éter-coroa. Realiza-se uma funcionalização adequada, como um grupo volumoso nas extremidades, de forma a evitar a desassociação das unidades, gerando um composto $[5H_3]^{9+}$. O elevador tem 3,5 nm de diâmetro e 2,5 nm de altura.

O éter-coroa liga-se preferencialmente ao grupo dialquilamônio ($H_2C-NH_2^+-CH_2$) (em preto), através de ligações de hidrogênio, sendo este considerado o primeiro nível. Adicionando-se uma base ao sistema, desprotona-se estes íons, fazendo com que as ligações de hidrogênio sejam rompidas, e consequentemente diminuindo a afinidade do éter-coroa por estes sítios de reconhecimento. Desta maneira, o éter coroa se desloca para o segundo nível (bipiridínio, em azul). Neste processo, ocorre um deslocamento de 0,7 nm, e o movimento pode ser repetido até 10 vezes, mediante adição consecutiva de ácido e base.

1.1.1.2 Sistemas *switch* acionados por estímulos eletroquímicos

Em outro exemplo engenhoso, Nguyen e colaboradores ¹³ exploraram uma estratégia semelhante, diferindo quanto ao tipo de estímulo empregado. No exemplo mencionado (Esquema 1.4), **6**, a parte móvel (em azul) é um ciclofano tetracatiônico, ciclobis(paraquat-*p*-fenileno), (CBPQF⁴⁺), que pode ser induzido a se mover entre dois sítios de reconhecimento do componente linear: uma unidade tetratiafulvaleno (TTF) (em verde), e uma unidade dioxinaftaleno (DN) (em vermelho), separados por um espaçador oligoetilenoglicol.

Esquema 1.4 - Mecanismo de funcionamento da máquina molecular acionada por estímulos eletroquímicos.

No estado inicial, a interação entre CBPQF⁴⁺ e TTF é maior que a interação CBPQF⁴⁺ e DN, portanto o macrociclo localiza-se na primeira unidade (TTF). Oxidando-se o TTF com Fe(ClO₄)₃ até o dicátion TTF²⁺, a interação com CBPQF⁴⁺ é desestabilizada, graças à repulsão coulombica, e o macrociclo se move à segunda unidade, DN, pela qual tem, então, maior afinidade. O estado inicial é regenerado ao se reduzir o TTF²⁺ até TTF, com ácido ascórbico.

Ligando-se este sistema a nanopartículas de sílica mesoporosa (em rosa), foi elaborado um sistema de liberação controlada de moléculas convidadas, semelhante a uma válvula. No estado inicial, a válvula é carregada com as moléculas, e então induz-se o macrociclo a mover-se até a unidade DN, fechando-se a válvula. Ao

reduzir-se eletroquimicamente o sistema ao estado inicial, o macrociclo se desloca novamente à unidade TTF, abrindo a válvula, e liberando as moléculas convidadas.

Os esforços dispendidos nesta área foram recentemente reconhecidos com um prêmio Nobel, concedido a Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart e Ben L. Feringa, em 2016, “*pela concepção e síntese de máquinas moleculares*” ¹⁴.

1.1.1.3 Sistemas *switch* acionados por estímulos luminosos - foto-*switch*'s

Uma classe de sistema *switch* que tem despertado bastante atenção é aquela na qual a modulação entre dois ou mais estados, mais ou menos estáveis, é controlada por estímulos luminosos. Estes sistemas são denominados também de foto-*switch*'s, e apresentam certas peculiaridades em decorrência dos fenômenos fotoinduzidos.

1.1.1.3.1 Princípios de Fotoquímica

Reações fotoquímicas diferem das reações de estado fundamental, uma vez que a interação do reagente com a radiação eletromagnética pode conduzir a uma alteração na sua energia e distribuição eletrônica, levando a intermediários de alta energia, geralmente inacessíveis termicamente. A barreira de energia transposta fotoquimicamente, leva a uma reatividade maior em comparação ao estado fundamental ¹⁵⁻¹⁷.

A energia de grande parte das ligações químicas se situa entre 150 (O-O; C-I) e 400 kJ mol⁻¹ (C-H; O-H), intervalo que corresponde à energia da radiação eletromagnética da faixa do UV-Vis (200 - 700 nm) ^{16,18}. Portanto, esta é a faixa de radiação tipicamente empregada em reações fotoquímicas.

Numa reação fotoquímica, o primeiro passo é a excitação, na qual o reagente é levado a um estado de maior energia (estado excitado). A 1ª lei da fotoquímica (Lei de Grothus-Draper), declara que apenas a luz absorvida é efetiva numa transformação fotoquímica. Segundo a 2ª lei da fotoquímica (Lei de Stark-Einstein), a absorção de luz é um fenômeno quântico, e, portanto, um fóton absorvido ativa não mais do que uma molécula (o que define o rendimento quântico, Φ) ¹⁹.

Os níveis energéticos e fenômenos fotofísicos envolvidos numa molécula são apresentados num diagrama de estados de energia, ou diagrama de Perrin-Jablonski^{18,19} (Figura 1.4). Este modelo simplificado assume que as geometrias nucleares do reagente são fixas.

Figura 1.4 - Diagrama de Estados de Energia, retratando estados moleculares e processos fotofísicos.

O estado fundamental em que a molécula se encontra, é representado por S₀, que remete a um estado singlete (*i.e.*, elétrons com spins opostos). Também pode assumir estados vibracionais distintos ($v = 0, 1, 2, 3$, etc).

Os seguintes processos (algarismos em vermelho na Figura 1.4) podem ocorrer¹⁹:

1 - A absorção de radiação eletromagnética pelo estado fundamental S₀ leva a um estado excitado de mesma multiplicidade, S₁ ou S₂ (escala de tempo: 10⁻¹⁵ s).

2 - Conversão interna entre estados de mesma multiplicidade (S₂ → S₁, S₁ → S₀, T₂ → T₁, etc), um processo não radiativo. (10⁻¹² – 10⁻⁶ s). (Nota: T_n é um estado tripleto *i.e.*, elétrons com spins paralelos).

3 e 4 - Cruzamento intersistemas, um processo não radiativo ocorrendo entre estados de multiplicidade distintos (Singlete e Tripleto, por exemplo), no qual ocorre uma inversão de estado de spin eletrônico. (10⁻¹² – 10⁻⁶ s para conversão S → T; 10⁻⁹ – 10¹ s para conversão T → S).

5 - Relaxação vibracional. O excesso de energia vibracional, adquirido durante transições eletrônicas é perdido na forma de calor. Assim, a molécula decai ao estado vibracional de menor energia ($v = 0$), de cada estado eletrônico. Este processo é extremamente rápido, de modo que os processos radiativos (6 e 7 a seguir) sempre decorrem do estado $v = 0$. (10⁻¹³ – 10⁻¹² s).

6 - Fluorescência. Emissão radiativa do estado excitado, geralmente a partir do primeiro estado excitado singlete, S_1 . Ocorre *retenção* da multiplicidade de spin. ($10^{-9} - 10^{-7}$ s).

7 - Fosforescência. Emissão radiativa do estado excitado, geralmente a partir do primeiro estado excitado triplete, T_1 . Ocorre *mudança* da multiplicidade de spin. ($10^{-6} - 10^{-3}$ s).

Características importantes nestas transições são a sua probabilidade de ocorrer. Transições que conservam multiplicidade de spin ($S_0 + h\nu \rightarrow S_1$; $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) são muito prováveis, e ditas *permitidas*. Já transições com mudança de spin ($S_0 + h\nu \rightarrow T_1$; $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) são menos prováveis, e ditas *proibidas*.

Para uma descrição mais completa de um processo fotoquímico, é útil o emprego de Superfícies de Energia Potencial ¹⁸, pois leva em consideração a mudança de geometria nuclear entre reagente e produto, que no diagrama de estados é assumida como sendo fixa.

A Superfície de Energia Potencial (Figura 1.5) dispõe a Energia Potencial de um sistema no eixo y e a geometria no eixo x; ela amplia o Diagrama de Estados de Energia para descrever como a Energia Potencial varia quando a geometria de R^* (o reagente no estado excitado) varia de uma geometria próxima a R, para uma geometria próxima a possíveis estruturas (I) envolvidas na geração de P (o produto).

Figura 1.5 - Superfícies de Energia Potencial do estado fundamental (R) e do estado excitado (*R). As setas na superfície indicam o movimento da geometria nuclear de uma molécula. Adaptado da Referência ¹⁸.

À esquerda no diagrama, é representada uma região de transformações puramente fotofísicas, do tipo $R + h\nu \rightarrow {}^*R$; ${}^*R \rightarrow R + h\nu$, sem alteração na distribuição eletrônica, após o ciclo de excitação/desativação. À direita localiza-se a região “fotoquímica”, com transformações do tipo $R + h\nu \rightarrow I \rightarrow P$; $R + h\nu \rightarrow {}^*I \rightarrow P$; $R + h\nu \rightarrow {}^*I \rightarrow {}^*P \rightarrow P$; gerando uma espécie (P) diferente do reagente (R). Destaca-se uma intersecção cônica, configuração molecular na qual os múltiplos estados eletrônicos são degenerados - responsáveis pela conversão interna ultrarrápida entre estados eletrônicos ¹⁸.

1.1.1.3.2 Características gerais dos foto-switch's

O uso da luz como *input* é interessante por uma série de razões ²⁰⁻²⁴:

- Rapidez, já que a excitação eletrônica ocorre na escala de tempo de femtossegundos (10^{-15} s), e a fonte de luz pode ser ligada e desligada facil- e rapidamente;
- Há alta resolução espaço-temporal, e pode-se inclusive realizar a aplicação do estímulo a maiores distâncias, não sendo necessário haver contato físico no sistema;
- Não há necessidade de adicionar continuamente reagentes químicos, e não ocorre transporte de matéria, o que elimina limitações como a difusão, e os riscos de contaminação;
- Não há geração de subprodutos (desde que o corante seja resistente à fadiga);
- É não invasivo (dentro de certos limites de comprimento de onda);
- Diversas fontes de radiação podem ser empregadas, desde lâmpadas convencionais, LEDs, *lasers*, e luz solar;
- Diversas operações lógicas podem ser realizadas ao utilizar mais de um comprimento de onda do espectro eletromagnético;
- Além do uso como estímulo (*input*), os fótons podem ser usados para monitorar o estado do sistema, por espectrofotometria;
- É possível adaptar a reação em sistema sólido, e inclusive construir sistemas tridimensionais.

E, se a luz também funcionar como *output*, (emissão de luminescência), este será um sistema *switch* completamente fotônico. Portanto, os processos *switch* se mostram mais elegantes que aqueles que empregam condições mais drásticas, como uso de oxidantes, íons ou alteração de pH. Contudo, para ser útil como foto-*switch*, é primordial que o cromóforo tenha alta absortividade molar, resistência à fadiga, alto rendimento quântico, e separação energética entre os dois estados (menor grau de sobreposição de espectros), para garantir excitação seletiva de um dado isômero, bem como para o monitoramento (*output*)^{2,23}.

Um exemplo interessante de como um estímulo luminoso pode ser explorado para elaborar um dispositivo de lógica molecular é apresentado por Furtado et al, 2006²⁵ (Esquema 1.5). Este baseia-se numa célula solar sensibilizada por corante, empregando TiO₂ como filme nanocristalino, e Ru₃O(Ac)₆(py)₂(pzCO₂H)]PF₆ (Ac = acetil, py = piridina, pz=pirazina) (**7**) como sensibilizador.

Ao irradiar-se o sistema com $\lambda_{exc} = 420$ nm, correspondendo à banda de transferência de carga do corante, ocorre uma injeção de elétrons do sensibilizador no seu estado excitado para a célula, o que leva à separação de cargas e produz corrente elétrica (Esquema 1.5A). Por outro lado, a irradiação da célula com $\lambda_{exc} = 350$ nm, leva à absorção direta de luz pelo TiO₂. Em razão do potencial redox do corante, este *recebe elétrons* do TiO₂, quando este se encontra no estado excitado; ao invés de atuar como doador; de maneira que **7**^{*} é reduzido pelo filme de TiO₂. Posteriormente, **7**⁻ reduz o eletrólito (I₂ → I⁻), levando à migração de elétrons para o eletrodo e fechando o circuito (Esquema 1.5B).

Esquema 1.5 - Mecanismo de geração de corrente elétrica a partir dos estímulos A : $\lambda_{exc} = 420$ nm e B : $\lambda_{exc} = 350$ nm. Adaptado da referência²⁰.

O comportamento deste dispositivo é sumarizado na Tabela 1.2. Na ausência de luz ($I_{n1} = I_{n2} = 0$), não há corrente elétrica gerada ($Output = 0$). Na presença do estímulo luminoso em $\lambda_{exc} = 420$ nm ou $\lambda_{exc} = 350$ nm, uma fotocorrente é gerada (Esquema 1.5) e ($Output = 1$). Já na presença de ambos os estímulos luminosos, não há geração de corrente, uma vez que estas se cancelam. Desta maneira, este se constitui como um sistema do tipo XOR ³.

Tabela 1.2 - Condições de funcionamento para o dispositivo fotoeletrônico 7.

<i>Input</i> (h ν)	I_{n1} - I_{n2}	Corrente	<i>Output</i>
Nenhum	0-0	Sem corrente	0
420 nm	0-1	Catódica	1
350 nm	1-0	Anódica	1
350 nm + 420 nm	1-1	Sem corrente	0

$I_{n1} = \lambda_{exc} = 350$ nm; $I_{n2} = \lambda_{exc} = 420$ nm.

Apesar das numerosas vantagens mencionadas dos foto-*switch*'s, alguns problemas inerentes destes sistemas, tais como a dissipação de energia em sistemas fluorescentes, com a consequente geração de calor; e a indesejada transferência de energia entre unidades fotocrômicas, o que suprime o comportamento *switch*, ainda devem ser solucionados a fim de facilitar o acesso a dispositivos moleculares baseados no emprego da luz ².

Para aplicações práticas de *switch*s moleculares, é interessante que haja homogeneidade de sinais de entrada e saída (*i.e.*, *input* e *output* sejam de mesma natureza), para que seja possível conectar várias portas lógicas em circuito, num sistema organizado; neste caso, o *output* da primeira porta corresponde ao *input* da porta subsequente. Desta forma, efetua-se a transmissão de um sinal através do sistema supramolecular. De outro modo, pode-se integrar mais de uma função numa mesma molécula, a fim de converter um tipo de sinal em outro, até obter as características desejadas ².

As classes de foto-*switch*'s mais importantes ³ se baseiam em três processos fotoquímicos: fotoisomerização de duplas ligações; reações de abertura e fechamento de anéis induzidas por luz; e transferência de elétrons fotoinduzida (TEF). O último fenômeno pode resultar em tautomerismo de valência, fundamento para diversos

dispositivos magnéticos; ou translocação de componentes em um arranjo supramolecular, devido a mudanças de afinidade, induzidas por TEF ²⁶.

Os dois primeiros processos mencionados estão em geral associados com o fenômeno de fotocromismo, definido como a transformação reversível de uma molécula entre duas formas, **A** e **B**, com características espectrais distintas, induzido em uma ou ambas as direções, por absorção de radiação eletromagnética ^{27,28}.

As duas formas são isômeros, pois a excitação eletrônica leva a um rearranjo na estrutura eletrônica e nuclear. Esta mudança espectral observada é, em geral, mas não necessariamente, acompanhada de outras mudanças de propriedades, como índice de refração, constante dielétrica, momento de dipolo, potencial de oxidação/redução, e geometria da molécula ⁹.

A forma termodinamicamente mais estável **A** é convertida por irradiação em **B**, forma de mais alta energia (Figura 1.6).

Figura 1.6 - Representação esquemática do diagrama de energia potencial de um foto-switch genérico (esquerda) e espectros de absorção dos isômeros correspondentes (direita). Figura adaptada da referência ²⁹.

A transformação inversa pode ser realizada por excitação com radiação de outro comprimento de onda, ou, em alguns casos, por via térmica, ao superar uma certa barreira energética. A velocidade de regeneração da forma inicial **A** é dependente desta Energia de Ativação. Em alguns casos o processo é revertido somente mediante aplicação de um segundo estímulo luminoso. De acordo com esta estabilidade térmica, *switch's* fotocrômicos são classificados em duas categorias ⁹:

- Tipo T - (termicamente reversível), quando o isômero gerado fotoquimicamente pode reverter ao estado inicial termicamente (sistema monoestável);
- Tipo P - (fotoquimicamente reversível), quando o estado inicial não é regenerado mesmo a temperaturas elevadas, apenas fotoquimicamente (sistema biestável).

Sistemas do tipo P são particularmente interessantes para propósitos de armazenamento de informação, o que garante que a “memória” do dispositivo seja mantida, e a informação seja apagada somente quando pretendido, ao se aplicar um estímulo adequado.

Apesar de o fotocromismo ser um processo não-destrutivo, algumas reações paralelas podem ocorrer, levando a substância à fadiga. Estas são, geralmente devidas à oxidação. Um parâmetro importante para avaliar a resistência do sistema fotocrômico é o número de ciclos que o mesmo pode desempenhar sem decomposição mensurável. Num ciclo, a substância é convertida fotoquimicamente do estado **A** ao estado **B**, e revertida ao estado **A**, termica- ou fotoquimicamente ³⁰.

O modelo fotocrômico mais importante é encontrado na natureza, e é fundamentado em processos de isomerização *cis-trans* de ligações duplas --C=C-- presentes em proteínas, como a Rodopsina, envolvida no processo da visão em mamíferos. Neste caso, a unidade 11-*cis*-retinal (**8**), presente na proteína Rodopsina via ligação de Schiff, é transformada à sua forma *trans*, mediante absorção de radiação eletromagnética ^{18,26} (Esquema 1.6).

Esquema 1.6 - Isomerização em torno da ligação C₁₁-C₁₂ da retinil imina.

Neste processo, ocorre uma mudança estrutural na proteína, o que rompe uma série de ligações de hidrogênio, desencadeando processos bioquímicos complexos. Como resultado, um fóton é convertido a um sinal que é interpretado pelo cérebro como uma imagem. A regeneração à forma *cis* ocorre mediante uma sequência de processos enzimáticos, fechando o ciclo, e possibilitando ao retinal absorver luz novamente ^{18,31-33}.

Este processo também é utilizado na transdução de energia pelas bactérias fotossintetizantes, como a *Halobacterium salinarum* ³⁴. Neste caso, a luz converte o cromóforo retinal, inserido na cavidade da proteína bacterio-rodopsina, no isômero 13-*cis*; desencadeando uma bomba de prótons através da membrana protéica, a qual serve como fonte energética ao organismo ¹⁸.

1.1.1.3.3 Classes de foto-switch's

1.1.1.3.3.1 Estilbenos

O sistema da rodopsina, descrito anteriormente, serve inclusive como inspiração para sistemas artificiais, fundamentados em processos de isomerização *cis/trans* de ligações duplas, como o dos estilbenos. Estes sistemas têm seu comportamento fotocromico baseado em isomerização *E-Z*, semelhantemente ao caso do retinal. A forma *E* (do alemão *entgegen*, contrário; lados opostos), *trans*, é convertida por absorção de luz ultravioleta na forma *Z* (do alemão *zusammen*, juntos;

do mesmo lado), *cis*, que gera interações estéricas entre os anéis fenílicos, e diminui a conjugação eletrônica entre eles ³⁵.

Uma desvantagem deste *switch* (representado pelo estilbeno não substituído, **9**) é a sua tendência de sofrer oxidação/ciclização irreversível, na presença de um oxidante, como o oxigênio (Esquema 1.7) ^{18,36,37}.

Esquema 1.7 - Fotoisomerização e ciclização do estilbeno na presença de um oxidante.

Dentre os foto-*switch*'s mais estudados e explorados, destacam-se ainda os diariletenos, fulgidas, spiropiranos, e os azobenzenos.

1.1.1.3.3.2 Diariletenos

Diariletenos são derivados dos estilbenos, mas com características bastante distintas, sendo altamente resistentes à fadiga, estáveis termicamente e termicamente irreversíveis (Tipo P). A reação fotocromica se deve à transformação reversível entre a forma “aberta”, **10a** com absorção somente na região do ultravioleta; e a forma ciclizada **10b**, colorida ³⁸.

Ademais, mudanças nas propriedades de luminescência também podem ser moduladas ao realizar essa fototransformação ^{39,40}.

1.1.1.3.3.3 Fulgidas

O fotocromismo das fulgidas se deve à conversão de uma forma aberta, **11a**, incolor; à forma ciclizada **11b**, colorida, mediante absorção de luz ultravioleta. A forma aberta pode ser regenerada mediante irradiação com radiação visível. O processo térmico geralmente é desprezível (Compostos fotocrômicos do Tipo P) ⁴¹.

1.1.1.3.3.4 Spiropiranos

A família dos spiropiranos se caracteriza por um processo de clivagem heterolítica da ligação C-O da forma spiro, ciclizada, originando uma forma aberta, zwitterionica, merocianina ⁴². A forma spiro (**12a**), ortogonal, não absorve na região do visível, e a sua conversão à forma merocianina (**12b**), planar e colorida, é realizada com excitação na região do ultravioleta. Neste processo de isomerização, há elevada mudança de polaridade (8-15D) ⁴³. A forma inicial é regenerada tanto por absorção de luz visível, quanto termicamente (O que faz deste um composto fotocrômico do Tipo T).

1.1.1.3.3.5 Azobenzenos

Os azobenzenos, também se apresentam em dois isômeros, *E* (*trans*) e *Z* (*cis*), considerando a semelhança estrutural com os estilbenos. O *E*-azobenzeno, ***E*-azo**, termodinamicamente mais estável em cerca de 50 kJ mol^{-1} ⁴⁴, é transformado no *Z*-azobenzeno ***Z*-azo** mediante irradiação com luz UV. A barreira energética do estado fotoexcitado é de cerca de 200 kJ mol^{-1} ⁴⁵. O processo inverso é efetuado por excitação com luz visível. Alternativamente, a forma inicial é regenerada termicamente, na ausência de luz ⁴⁶. A energia de ativação para a transformação *Z*-*E* em solução é de 96 kJ mol^{-1} ⁴⁷. Desta maneira, a forma *E* é predominante em condições sem luminosidade.

Esquema 1.8 - Processos de isomerização fotoquímica e térmica (acima) e diagrama simplificado de estados (abaixo) das formas isoméricas do azobenzeno. ϵ representa a absorção molar da espécie; Φ o rendimento quântico de isomerização a partir de cada forma, e k_T , a constante de velocidade do processo térmico *Z*-*E*. Adaptado da referência ⁴⁸.

O azobenzeno, assim como seus derivados, apresenta algumas propriedades muito interessantes. É quimicamente estável a temperaturas moderadas, e resistente à radiação UV/Vis; os isômeros apresentam comportamentos espectrais significativamente distintos ⁴⁷. Ainda, uma grande alteração estrutural ocorre com a isomerização *E*-*Z*, sendo a distância entre as posições 4 e 4' diminuída de $1,0 \text{ nm}$

(isômero *E*)⁴⁹ a 0,59 nm (isômero *Z*)⁵⁰, e seu momento de dipolo aumenta de 0 para cerca de 3 Debye⁵¹, como resultado da distribuição não uniforme da carga elétrica na molécula, na forma *Z*.

O azobenzeno não substituído foi relatado pela primeira vez em 1834, por Mitscherlich, que o obteve a partir de uma solução alcalina de nitrobenzeno em álcool⁵². Posteriormente, Alfred Noble o sintetizou mediante redução de nitrobenzeno em ácido acético contendo limalha de ferro⁵³. Sua notável propriedade de isomerização *E/Z*, entretanto, só foi percebida em 1937, quando Hartley⁵⁴ buscava determinar o seu coeficiente de Absorção Molar, e verificou que não havia reprodutibilidade dos valores de Absorbância, quando as soluções eram mantidas expostas à luz. Uma inspeção cuidadosa revelou que se tratava de uma forma diferente do azobenzeno ordinário.

As características peculiares dos azobenzenos possibilitaram diversas aplicações práticas. Por exemplo, utilizando os éteres-coroa funcionalizados com grupo azo **13**⁵⁵ e **14**⁵⁶, Shinkai e colaboradores elaboraram sistemas transportadores de cátions, sendo a seletividade de extração influenciada pela exposição à luz, graças à expansão/contração da cavidade, determinada pela forma isomérica do grupo azo. Estas são consideradas as primeiras máquinas molecular artificiais, concebidas cerca de 20 anos após a proposta de Feynman⁶.

Esquema 1.9 - Isomerização fotoinduzida e térmica de azobenzenos funcionalizados com éteres coroa.

Estratégias de inclusão do tipo *host-guest* também foram empregadas numa estrutura dendrimérica, com grupos azo na periferia, a qual encapsula moléculas convidadas e as libera de maneira fotocontrolada ⁵⁷.

Explorando o movimento conformacional do grupo azo, Peters, et al, 2008 ^{58a} e Viehmann, Hecht, 2012 ^{58b} construíram um *switch* de basicidade, **15**, derivado de uma piperidina N-alquilada. O par de elétrons isolados é blindado pelo anel aromático volumoso, quando o grupo azo se encontra na forma *E*. A fotoisomerização altera a estrutura conformacional da molécula, tornando o par de elétrons exposto, e possibilitando a catálise básica em uma reação de Henry, entre *p*-nitrobenzaldeído e nitroetano; que não é possível quando o *switch* se encontra na forma *E*.

Esquema 1.10 - Catálise básica de reação de Henry mediada pelo estado de isomerização do grupo azo.

Recentemente, um azobenzeno foi utilizado para controlar o transporte de íons em uma membrana celular, através da abertura e fechamento de poros. Na configuração inicial *E*, um azocorante com substituinte amônio quaternário bloqueia o canal de íons. Esta situação é modificada com a fotoisomerização para a forma *Z*, no qual o tamanho da cadeia do azobenzeno diminui, permitindo a passagem de íons ⁵⁹.

Em outro exemplo selecionado, um sistema composto por uma ftalocianina de silício com grupos azo axiais, **16**, apresenta uma série de características interessantes. A intensidade de emissão de fluorescência da unidade ftalocianina é função do estado de isomerização do ligante axial, sendo maior para a forma *E* do que para a forma *Z*. Portanto, é possível modular a fluorescência da unidade central ftalocianina. Após a geração da forma *Z*, a reação *Z-E* pode ser realizada tanto

termica- quanto fotoquimicamente, através da irradiação na banda de absorção do grupo azo, ou de maneira fotossensibilizada, por excitação na banda Q da ftalocianina. A velocidade de regeneração térmica é lenta; ao passo que a reação fotoquímica é rápida, o que possibilita ainda um controle da cinética de regeneração da forma E ^{60,61}.

Esquema 1.11 - Interconversão entre $E-16$ e $Z-16$.

Funcionalização de superfícies com azobenzenos fotocromicos possibilitam alterações mecânicas em polímeros⁶²; movimento de líquidos⁶³; estocagem de energia solar⁶⁴ e captura de gases em compósitos de MOF (*metal organic frameworks*)⁶⁵ e polímeros microporosos⁶⁶.

A isomerização do grupo azo pode ainda ser usada para alterar as características de estruturas supramoleculares. Sob irradiação podem ser obtidas alterações de fase⁶⁷, solubilidade⁶⁸, cristalização⁶⁹, separação de fases⁷⁰, ou alterar a concentração micelar crítica e a atividade superficial⁷¹.

Além das aplicações possibilitadas pelos processos de isomerização $E-Z$, azobenzenos são massivamente empregados como corantes em tecidos e alimentos, graças ao sistema π altamente conjugado, o que os torna intensamente coloridos⁷². Ainda são empregados na concepção de indicadores de pH⁷², sensores de íons⁷³ e sensores de agentes neurotóxicos⁷⁴, além de serem aplicados em óptica não-linear⁷⁵ e como cristais líquidos⁷⁶, em dispositivos de armazenamento de informação óptica⁷⁷ e como actinômetro⁷⁸.

A forma Z , é menos estável, por questões estéricas. Nos derivados, a forma E geralmente é regenerada rapidamente, com algumas exceções⁷⁹. Em alguns casos, o retorno térmico lento à forma E é ocasionado pela estrutura rígida da forma Z , em

alguns macrociclos ^{79f-k}. Em alguns exemplos notáveis, a forma *E* apresenta até mesmo uma menor estabilidade que a forma *Z* graças a um tensionamento no anel ⁸⁰. Curiosamente, a introdução de substituintes volumosos nas posições *meta*- ao grupo azo aumentam significativamente o tempo de vida da forma *Z*, o que é atribuído à participação de forças de dispersão de London no isômero *Z* ⁸¹.

Além dos azobenzenos e estilbenos, outras ligações duplas como C=N ⁸², P=P e P=C ⁸³ também apresentam fotoisomerização.

1.1.1.3.3.5.1 Características Espectroscópicas

Espectroscopicamente, o azobenzeno é considerado um sistema com um estado de baixa energia (*low-lying state*) correspondendo a uma transição $n \rightarrow \pi^*$, que aparece como uma banda de baixa intensidade na região do visível ⁸⁴. Além da banda n, π^* , ocorre ainda uma banda π, π^* de alta intensidade, previstas por aproximações de Orbital Molecular (Esquema 1.12) ^{45,85}.

Esquema 1.12 - Transições eletrônicas relevantes do cromóforo azo. Diagrama de Energia simplificado (a) e esquema demonstrando os orbitais envolvidos (b). Adaptado das Referências ^{15,86}.

(*E*)-azobenzeno apresenta uma absorção intensa em 320 nm ($\epsilon = 22\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), devida a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, e uma banda de baixa intensidade $n \rightarrow \pi^*$ em 450 nm ($\epsilon = 400\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), formalmente proibida por simetria ⁴⁶. Entretanto,

esta é relativamente intensa para uma transição proibida, o que é devido a uma distorção não planar e acoplamento vibrônico entre estados n, π^* e π, π^* ^{84,87}.

O isômero (*Z*)-azobenzeno, em contrapartida, tem absorção bem menos intensa na região da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ (270 nm, $\epsilon = 5\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), mas um incremento na intensidade da banda $n \rightarrow \pi^*$ (450 nm, $\epsilon = 1\,500\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), que é permitida por simetria ⁴⁶.

A banda em cerca de 320 nm (π, π^*) pode ser compreendida como sendo decorrente da conjugação entre o grupo azo e o sistema aromático. Diferentes estruturas canônicas de ressonância contribuem para a banda de absorção observada (Esquema 1.13).

Esquema 1.13 - Estruturas de ressonância para o azobenzeno.

Substituintes eletrodadores e/ou eletroaceptores nas posições 4 e 4' estabilizam a forma quinóide (C, no Esquema 1.13), e diminuem a energia envolvida na transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado ^{88,89} (Esquema 1.14).

Esquema 1.14 - Transições eletrônicas no azobenzeno e em derivados com grupo doador de elétrons.

Como resultado, azoderivados contendo substituintes eletrodadores, bem como azoderivados com padrão de substituição *push-pull* apresentam a banda $\pi\text{-}\pi^*$ deslocada para maiores comprimentos de onda ⁹⁰, como será discutido posteriormente.

Bandas numa região de mais alta energia (210-290 nm) são devidas a transições dos anéis aromáticos ^{85a}.

As diferenças espectrais entre os isômeros têm origem na diferente simetria molecular. Enquanto *E*-azobenzeno tem simetria C_{2h} , a simetria para *Z*-azobenzeno é C_2 ⁸⁴. *E*-azobenzeno tem uma estrutura quase planar no estado sólido ⁹¹, enquanto que na fase gasosa se observa uma estrutura não-planar, com os grupos fenila distorcidos em cerca de 30 ° em torno da ligação N-fenila ⁹². No *Z*-azobenzeno, os anéis aromáticos são distorcidos 56 ° fora do plano do grupo azo ⁹³. Um dos anéis aromáticos rotaciona, diminuindo a repulsão estérica entre as nuvens π dos anéis aromáticos, que ocorreria se os anéis estivessem face-a-face ^{94,95}.

Figura 1.7 - Estruturas tridimensionais do (*E*)-azobenzeno e (*Z*)-azobenzeno.

Nos azobenzenos, a posição da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ é bastante sensível à substituição nos anéis aromáticos, ao passo que a banda $n \rightarrow \pi^*$ é pouco afetada. Esta última pode, entretanto, ser deslocada com substituições com grupos fenila nas posições orto ⁹⁶, ou quando há um maior número de grupos azo, como em bis-azobenzenos, pois os orbitais n dos grupos azo podem interagir entre si ⁸⁴.

A sensibilidade da banda π, π^* à substituição se explica pela interação dos elétrons dos substituintes (auxócromos) com os elétrons π do sistema, estabilizando o orbital π^* ⁹⁷.

Rau classifica os azobenzenos em três classes, de acordo com seu padrão de substituição molecular, e a energia relativa dos estados $^1(n, \pi^*)$ e $^1(\pi, \pi^*)$ (*i.e.*, a posição das bandas referentes a cada transição no espectro eletromagnético) ⁹⁵ (Esquema 1.15):

Esquema 1.15 - Exemplos das classes dos derivados de azobenzenos. Adaptado da Referência ⁴⁶.

- Azobenzenos: $^1(n, \pi^*)$ tem menor energia; há uma grande diferença de energia entre este estado e o $^1(\pi, \pi^*)$, de maior energia. A natureza eletrônica é análoga à do azobenzeno não-substituído.
- Aminoazobenzenos: $^1(n, \pi^*)$ e $^1(\pi, \pi^*)$ têm energias similares, o que gera uma sobreposição das bandas no espectro eletromagnético. Pelo menos um dos anéis aromáticos é substituído com um grupo doador de elétrons, na posição *orto* ou *para*.
- Pseudoestilbenos: $^1(\pi, \pi^*)$ tem menor energia que o estado $^1(n, \pi^*)$, graças a um caráter de transferência de carga, que desloca esta banda em direção ao vermelho. Representantes desta família apresentam grupos substituintes doadores- e retiradores de elétrons em cada um dos anéis aromáticos (padrão de substituição *push-pull*). A posição desta banda é muito sensível à polaridade do solvente, o que torna os pseudoestilbenos aptos a serem empregados como sondas de polaridade ⁹⁸.

A protonação de azobenzenos ⁹⁹ ou complexação dos elétrons n ¹⁰⁰ aumenta a energia do estado n, π^* , de forma que o estado π, π^* se torna o de menor energia; o que caracteriza os compostos nesta condição como pseudoestilbenos.

A sensibilidade da banda π, π^* ao solvente se origina na estabilização relativa dos estados fundamental e excitado. Quando a interação do estado excitado com o solvente é maior em relação ao estado fundamental, a energia da transição diminui, o que se traduz num deslocamento batocrômico ^{15,86} (Figura 1.8B).

Os azobenzenos, aminoazobenzenos e pseudoestilbenos costumam ser, respectivamente, amarelos, alaranjados e vermelhos (Figura 1.8A).

Figura 1.8 - Espectro de absorção de exemplo das classes: azobenzeno, 4-aminoazobenzeno e 4-(N,N-diethylamino-4'-nitroazobenzeno) em tolueno (A); e espectros do 4-(N,N-diethylamino-4'-nitroazobenzeno) em diferentes polaridades (B). λ_{max} : 450nm (n-hexano); 510nm (DMSO).

Além do comportamento espectral, os representantes das classes espectroscópicas têm outras características em comum, como similaridades no comportamento fotoquímico e de isomerização térmica ^{46,95}.

Deslocamentos consideráveis no comprimento de onda de excitação de azocorantes podem ser realizados por alteração na diferença dos níveis HOMO e LUMO; além de processos indiretos, como a isomerização sensibilizada, por transferência de energia, ou elétrons ¹⁰¹.

A diminuição da diferença dos níveis HOMO e LUMO de um azoderivado pode ser realizada por meio de:

- aumento na polarização molecular, por meio da introdução de substituintes eletro-doadores e eletro-aceptores nos anéis conjugados à ligação azo (padrão de substituição *push-pull*; o que caracteriza um pseudoestilbeno), com destaque para composições com carga permanente (iônicas) ¹⁰²;
- expansão dos anéis aromáticos, de benzeno para naftaleno ¹⁰³, ou fluoreno ¹⁰⁴;
- aumento dos efeitos de ressonância π por meio do aumento do número de ligações N=N ^{90,105,106};
- complexação com íons metálicos ¹⁰⁷; ou com fluoreto de boro ¹⁰⁸, cuja banda π - π^* inclusive inverte a posição com a banda n- π^* , sem ocorrer sobreposição entre tais bandas;
- substituição dos anéis aromáticos por heterociclos ¹⁰⁹;

- substituições nas posições *orto*- em relação ao grupo azo com substituintes eletronegativos ¹¹⁰.

Uma observação importante a ser considerada ao planejar azoderivados com absorção no visível, é que frequentemente, a diminuição da energia de excitação, também é acompanhada de uma diminuição da estabilidade da forma *Z* (menor tempo de meia vida) ¹⁰¹.

O efeito da substituição das posições *orto*- ao grupo azo foi testado recentemente. Beharry, Sadovski, Woolley, 2011 ^{110a} verificaram uma separação energética considerável (36 nm) entre as bandas $n-\pi^*$ para os diferentes isômeros de um azobenzeno com substituintes *orto*-metoxi à ligação azo. Este efeito está relacionado à repulsão entre orbitais *n* do azobenzeno e pares de elétrons não-ligantes dos átomos de oxigênio, o que aumenta a energia de todos os orbitais. Devido ao impedimento estérico, os grupos metoxi causam uma distorção da planaridade do isômero *E*.

Em azoderivados com quatro substituintes flúor *orto*- à ligação azo, ocorre separação de até 50 nm entre as bandas $n-\pi^*$ dos isômeros *E* e *Z* ^{110b}. Neste caso, entretanto, a separação se fundamenta na redução da densidade eletrônica da ligação $N=N$, graças à presença dos átomos de flúor, diminuindo a energia do orbital *n*; assim, a energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ é aumentada, enquanto as bandas $\pi-\pi^*$ são deslocadas para o azul.

Por meio de estudos teóricos, creditou-se este deslocamento da energia de excitação à não-planaridade da forma *trans*, causada pelos substituintes volumosos ^{110g}.

Substituição das posições *orto* por grupos fenila desloca a banda $n-\pi^*$ até a região de 520 nm. Esta característica foi assumida como sendo devida mais ao caráter eletrônico do que ao impedimento estérico ⁹⁶.

Em um caso peculiar, uma estrutura cíclica, gera separação energética de quase 90 nm entre a banda $n-\pi^*$ dos isômeros ^{80b}, o que possibilita fotoisomerização *E-Z* quantitativa, e *Z-E* de 92 %, empregando somente radiação visível.

Em alguns casos, a interação dos elétrons não-ligantes do grupo azo com íons metálicos ¹¹¹ ou outros elementos, como boro ¹¹² também gera um deslocamento batocrômico intenso; entretanto comprometendo a isomerização *E-Z*, por se restringir

a movimentação da ligação N-C do grupo azo. Nestes casos, o corante pode inclusive tornar-se fluorescente.

Além dos casos supracitados, na qual a isomerização é realizada diretamente, algumas estratégias de isomerização do grupo azo incluem processos de isomerização sensibilizada ¹⁰¹.

A isomerização por transferência de energia pode ocorrer ao acoplar o azoderivado com algum cromóforo sensibilizador ^{113,60,61}, o qual absorve radiação de uma energia além do espectro de absorção do azoderivado, e posteriormente transfere essa energia ao grupo azo; ou combinando o azoderivado com algum cromóforo com comportamento de absorção multifotônica ¹¹⁴. Nesta estratégia, o cromóforo é excitado com fótons de baixa energia, e emite radiação de maior energia, a qual, se corresponder à banda de absorção do azobenzeno, pode induzir à isomerização.

Alternativamente, a isomerização *Z-E* pode ser induzida por corrente elétrica ¹¹⁵, o que é atribuído à redução do *Z*-azobenzeno ao ânion radical. Catálise por nanopartículas também é observada ¹¹⁶. A isomerização pode ser realizada somente numa direção, aquela produzindo o isômero termodinamicamente mais estável. Todavia, se a forma menos estável termodinamicamente (*Z*) for gerada fotoquimicamente, é possível realizar ciclos de conversão $E \rightarrow Z \rightarrow E$, aplicando continuamente estímulos luminosos e eletroquímicos ^{115e}.

1.1.1.3.3.5.2 Mecanismos propostos para a Isomerização Fotoinduzida

Após o trabalho pioneiro de Hartley, estudos sistemáticos foram conduzidos no sentido de elucidar as características fotoquímicas do azobenzeno, bem como dos seus derivados.

Verificou-se que o rendimento quântico de isomerização, Φ_{E-Z} , é dependente do comprimento de onda empregado no fotoprocesso, sendo de 0,27 para excitação na banda $n-\pi^*$ (S_1) e de 0,11 para a banda $\pi-\pi^*$ (S_2) ¹¹⁷, o que viola a Regra de Kasha ¹¹⁸. Esta observação foi atribuída à existência de duas coordenadas de reação ¹¹⁹⁻¹²¹.

O rendimento quântico $\Phi_{E \rightarrow Z}$ diminui com a diminuição da temperatura, tanto por excitação $\pi\text{-}\pi^*$ quanto $n\text{-}\pi^*$ ¹²². O $\Phi_{Z \rightarrow E}$, entretanto, é praticamente constante, e a baixas temperaturas, os valores referentes à excitação $\pi\text{-}\pi^*$ e $n\text{-}\pi^*$, são bem próximos ^{122b}. Também se encontra um aumento no $\Phi_{E \rightarrow Z}$ e uma diminuição no $\Phi_{Z \rightarrow E}$, em função do aumento na constante dielétrica do meio ¹²⁰.

A teoria de isomerização do azobenzeno foi muitas vezes apoiada no mecanismo experimentado pelo estilbeno (**9**), o qual é análogo iso- π -eletrônico do azobenzeno, e estruturalmente semelhante.

No estilbeno, é bem estabelecido que a isomerização ocorre exclusivamente por meio da excitação $\pi \rightarrow \pi^*$, que leva a um rompimento da ligação dupla dos carbonos centrais, possibilitando a livre rotação em torno da ligação -C-C- (mecanismo semelhante ao mostrado no Esquema 1.16). Este mecanismo é conhecido como mecanismo de rotação. Magee, Shand, Eyring, 1941 ¹²³, entretanto, sugeriram para o azobenzeno um segundo mecanismo possível para essa transformação, considerando a diferença entre as Energias de Ativação: 96 kJ mol^{-1} no caso do azobenzeno ^{47,124} e 150 kJ mol^{-1} no estilbeno ¹²³.

Esquema 1.16 - Representação dos mecanismos clássicos propostos para a isomerização do azobenzeno ¹²⁵.

O mecanismo de inversão, antigamente denominado de “deslocamento lateral” envolve a rehibridização $sp^2 \rightarrow sp$ dos elétrons n do grupo azo, no qual o par de elétrons isolado ocupa o orbital p. Desta maneira, é criado um estado de transição planar, permanecendo a ligação π intacta ¹²⁶. Este mecanismo também é responsável pela isomerização térmica de iminas ($-C=N-$) ¹²⁷.

Como nota, a via inversional é impedida nos estilbenos, graças ao efeito estérico dos hidrogênios vizinhos à ligação dupla ¹²⁸.

Argumentos em favor do mecanismo de inversão incluem o fato de a ligação azo isomerizar mesmo em condições estéricas. Alguns exemplos são o azoderivado funcionalizado com éter coroa **13** ¹²⁹, o azobenzofano **17** ¹³⁰; e azobenzenos contendo substituintes volumosos nas posições orto, como **18** e **19** ¹³¹.

13

17

18: R = CH₃19: R = C(CH₃)₃

Tabela 1.3 - Rendimentos Quânticos de isomerização do azobenzeno em comparação com derivados com restrição de rotação.

	$E \rightarrow Z$		$Z \rightarrow E$		Referência
	$\Phi_{n-\pi^*}$	$\Phi_{\pi-\pi^*}$	$\Phi_{n-\pi^*}$	$\Phi_{\pi-\pi^*}$	
Azobenzeno	0,28	0,10	0,55	0,42	119
	0,315	0,135	0,469	0,328	132
13	0,29	0,29	0,56	0,53	129
17	0,24	0,21	-	-	130
18	0,24	0,15	0,5	0,5	131
19	0,19	0,18	0,55	0,55	131

Nestes compostos, a rotação está impedida, ou dificultada; entretanto a via inversional é possível. O fato de os rendimentos quânticos serem muito próximos, tanto por irradiação na banda ($n-\pi^*$) quanto na banda ($\pi-\pi^*$), e quase idênticos ao Φ_{E-Z} ($n-\pi^*$) do azobenzeno (Tabela 1.3), foi interpretado como uma evidência da

inversão, no azobenzeno, a partir da excitação ao estado S_1 . Por excitação ao estado S_2 , deveria ocorrer a rotação, hipótese esta apoiada por cálculos de orbital molecular⁴⁵.

Ao se incluir *E*-azobenzeno numa ciclodextrina, o que restringe o movimento rotacional, também se observam rendimentos quânticos *E-Z* independentes do comprimento de onda de irradiação¹³³. Aumentos na viscosidade do meio tem pequenos efeitos sobre o rendimento quântico de isomerização do azobenzeno, diferentemente do caso de estilbenos¹³⁴, os quais, como já mencionado, isomerizam por rotação.

Em filmes poliméricos¹³⁵ e em peneiras moleculares¹³⁶, azobenzeno sofre isomerização *E-Z*, diferentemente do estilbeno, cuja isomerização tem eficiência reduzida ou mesmo impedida¹³⁷. Neste, a via de decaimento passa a ser a emissão de fluorescência¹³⁸.

Em vista dos resultados obtidos para azoderivados com restrição de rotação, foi sugerido^{130a} que existem dois mecanismos possíveis no estado excitado das moléculas do tipo azobenzeno: rotação no estado $^1(\pi-\pi^*)$ e inversão no estado $^1(n-\pi^*)$. Esta proposição foi ampliada num diagrama de energia potencial¹²⁹ (Esquema 1.17).

Esquema 1.17 - Superfície de energia potencial para as vias de rotação e inversão do azobenzeno. Adaptado da Referência¹²⁹.

Na geometria do *E*-azobenzeno correspondente ao estado $^1(n-\pi^*)$, há um declive levando a um mínimo, a partir do qual ocorre a desativação ao estado fundamental, levando à isomerização de cerca de 25%. Por outro lado, no estado $^1(\pi-\pi^*)$, a coordenada da inversão é “ladeira acima”, enquanto que a rotação é mais favorecida, e leva a um funil próximo à geometria do máximo do estado fundamental. Um ponto importante é a conversão interna $^1(\pi-\pi^*) \rightarrow ^1(n-\pi^*)$, próximo à geometria da forma *E*. Esta via, entretanto, é desfavorecida pela elevada diferença de energia, sendo a via de rotação preferida ¹²⁹. Este modelo qualitativo explica a diferença significativa nos rendimentos quânticos via excitação $^1(n-\pi^*)$ e $^1(\pi-\pi^*)$. Ainda, intuitivamente é possível compreender porque em azobenzenos com restrição de rotação, os rendimentos quânticos tornam-se independentes do comprimento de onda de excitação: estando a via rotacional bloqueada, resta a conversão interna $^1(\pi-\pi^*) \rightarrow ^1(n-\pi^*)$, forçando a desativação ao estado fundamental, pela mesma coordenada, mesmo que o estado excitado acessado seja o de maior energia, $^1(\pi-\pi^*)$.

Durante um longo período, a idéia de haver rotação no estado S_2 $^1(\pi-\pi^*)$, e inversão no estado S_1 $^1(n-\pi^*)$ foi o cenário aceito para a isomerização fotoinduzida no azobenzeno. Todavia, experimentos empregando técnicas resolvidas no tempo, que permitem a caracterização de espécies com tempo de vida curto, contestaram esta teoria.

Experimentos usando espectroscopia Raman resolvida no tempo demonstram que via excitação $n \rightarrow \pi^*$, a ligação N=N encolhe 3 pm, e a ligação C-N é alongada 1 pm, entre 5 e 30 fs ¹³⁹. Ainda é observado um caráter de ligação dupla na ligação NN, quando no estado S_1 , e, portanto, a princípio, a ocorrência de um mecanismo inversional está de acordo, durante a excitação deste estado ¹⁴⁰. Entretanto, ao excitar ao estado $^1(\pi-\pi^*)$, observou-se uma conversão interna $S_2 \rightarrow S_1$ extremamente eficiente, baseando-se em estudos de fluorescência; o que portanto exclui a possibilidade de isomerização no estado $^1(\pi-\pi^*)$ ^{140b}.

Um estudo teórico de um derivado cíclico, cuja rotação assumia-se até então ser bloqueada, sugeriu que esta é a via de isomerização principal ¹⁴¹. Desta maneira, havendo incerteza se a rotação é restrita ou não, as interpretações acerca dos resultados foram contestadas, e novos mecanismos, mistos, foram propostos, os quais estão ilustrados no Esquema 1.18.

Esquema 1.18 - Mecanismos mistos propostos para a isomerização fotoquímica do azobenzeno. Adaptado das referências ^{46,144}.

Estes mecanismos são a inversão concertada, que envolve um intermediário com geometria colinear de ambos os anéis aromáticos ¹⁴²; a inversão assistida por rotação, no qual o ângulo de inversão CNN expande à medida que ocorre a rotação, ou seja, ambos os processos ocorrem simultaneamente ¹⁴³, e o movimento de *Hula twist*, o qual é atribuído como o mais provável mecanismo para a isomerização fotoquímica ¹⁴⁴.

O mecanismo *Hula Twist* é multidimensional, requer pouco volume livre e lembra o movimento de um pedal, ou como o próprio nome sugere, a dança havaiana "*Hula*" ou ao movimento do popular bambolê. O *Hula twist* foi proposto para a fotoconversão da rodopsina, a qual, assim como o azobenzeno, também isomeriza em condições de restrição estérica ¹⁴⁵.

No caso dos azobenzenos, este mecanismo se baseia no movimento concertado dos nitrogênios e fenilas, no qual o ângulo do plano C1NN' rotaciona 180°, em torno de um eixo instantâneo entre os átomos de C1 e N', com as fenilas aproximando-se linearmente no plano molecular, de maneira parecida ao mecanismo inversional ¹²⁸.

(Quick et al, 2014) ¹²⁸, empregando técnicas de absorção transiente, fluorescência e espectroscopia Raman estimulada, bem como cálculos teóricos, deduziram que um processo de isomerização misto, de inversão/rotação, ou *Hula*

Twist requer menor energia que a via de rotação ou inversão. A independência do Φ_{E-Z} em função da viscosidade, e a detecção de intermediários de tempo de vida relativamente longo, no estado S_1 , afastam a teoria da rotação, e inversão, respectivamente, no processo de fotoisomerização do azobenzeno.

Os argumentos mais importantes em favor do mecanismo de inversão, e de exclusão do mecanismo de rotação, baseavam-se no menor requerimento de volume livre na isomerização. Entretanto, os mecanismos mistos, demonstrados no Esquema 1.18 também possibilitam isomerização em condições estéricas.

Até os anos 90, as reações de isomerização eram discutidas com base em um diagrama unidimensional de dois estados, com um cruzamento de curva evitado (do inglês, *avoided curve crossing*) e um estado “escuro” ou “fantasma”, a partir do qual a isomerização ocorria não-radiativamente. A compreensão atual se baseia em superfícies potenciais multidimensionais, envolvendo intersecções cônicas, que levam a conversão ultrarrápida entre os estados eletrônicos, e por fim, à isomerização ^{144,146}.

1.1.1.3.3.5.3 Mecanismos Propostos para a Isomerização Térmica

Assim como na reação fotoquímica, o retorno térmico, que ocorre no estado fundamental, também foi objeto de longo estudo quanto ao mecanismo envolvido. Esta é uma reação unimolecular, e, portanto, segue uma cinética de primeira ordem ¹⁴⁷.

Em termos energéticos, existe uma diferença apreciável entre os mecanismos classicamente propostos para a conversão térmica *Z-E*. A Energia de Ativação da via de rotação foi calculada como sendo de 290 kJ mol^{-1} , e da inversão, de 137 kJ mol^{-1} ¹⁴⁸, sendo o valor experimental para a conversão *Z-E* de 96 kJ mol^{-1} ^{47,124,149,147}. Cálculos *ab initio* para a isomerização térmica de diazeno (H-N=N-H) também demonstraram uma energia do estado de transição do mecanismo de inversão menor que a da rotação, podendo haver competição destes mecanismos em derivados do diazeno ¹⁵⁰. A título de comparação, a barreira de isomerização de estilbenos, que isomerizam exclusivamente por rotação, é de 179 kJ mol^{-1} ¹⁵¹.

Conclusão semelhante foi encontrada ao se basear nos dados termodinâmicos do azobenzeno não substituído com azoderivados com substituintes volumosos, como

o azobenzeno **13** ligado a um éter coroa ¹⁵², e do 2,2',4,4',6,6'-hexametilazobenzeno **18** ¹⁵³, para os quais a rotação é improvável. Tais parâmetros termodinâmicos são similares entre os azobenzenos comparados.

13

18

O efeito da pressão também foi estudado para inferir o mecanismo operante ¹⁵⁴. O mecanismo de rotação pressupõe um estado de transição dipolar, acompanhado de uma variação de volume considerável, muito maior que no caso da inversão. No caso de azobenzenos sem padrão de substituição *push-pull*, a isomerização ocorre por inversão ¹⁵⁴.

Substituições na posição *para*- (sem, entretanto, caracterizar o tipo pseudoestilbeno) aumentam a velocidade de isomerização, independentemente da natureza eletrônica do substituinte ^{149,155}. De fato, efeitos da substituição devem ser analisados com cuidado, considerando a possibilidade de o caráter eletrônico do substituinte ter o efeito de deslocalizar o par de elétrons isolado, envolvido num possível processo de inversão ¹⁵⁶. Entretanto, a influência do solvente e dos substituintes é pequena, para concordar com o mecanismo de rotação ¹⁴⁹. Ainda, aumentos de viscosidade tem pouco efeito sobre a cinética, contrariamente ao que é esperado para uma via rotacional ¹⁴⁹.

Aminoazobenzenos também experimentam inversão como via de isomerização térmica *Z-E* ¹⁵⁷. Já no caso de azobenzenos com padrão de substituição do tipo *push-pull* (*i.e.*, pseudoestilbenos), a reação de isomerização *Z*→*E* térmica é altamente dependente da polaridade do solvente ¹⁵⁸. Por exemplo, a constante de velocidade térmica do 4-dimetilamino-4'-nitroazobenzeno (**20**, Esquema 1.19) aumenta 10⁵ vezes, mudando o solvente de *n*-hexano para formamida (Tabela 1.4) ^{158d}.

20

Esquema 1.19 - Conversão *Z-E* térmica do 4-dimetilamino-4'-nitroazobenzeno através de um intermediário polar.

Tabela 1.4 - Velocidades de retorno *Z-E* do 4-dimetilamino-4'-nitroazobenzeno em solventes selecionados, a 298 K. Adaptado da Referência ^{158d}.

Solvente	ϵ	k_T (s^{-1})
<i>n</i> -hexano	1,836	0,00201
benzeno	2,275	0,0108
metanol	32,70	51,2
dimetilsulfóxido	46,6	298
formamida	111,0	1640

Um caráter de substituição *push-pull* diminui consideravelmente a barreira de rotação, pois graças à transferência de carga, o caráter de dupla ligação é diminuído ^{82b}. A cisão dessa ligação π origina uma espécie altamente dipolar, a qual é mais estabilizada em solventes com maior constante dielétrica, como a formamida. O aumento pronunciado na velocidade de reação está de acordo com a existência de um estado de transição deste tipo, e, portanto, em meios polares, a isomerização térmica ocorre através do mecanismo de rotação.

Uma outra explicação para a influência da polaridade do meio ¹⁵⁹ se baseia em interações específicas soluto-solvente. O volume molar da forma *E* é linearmente proporcional ao volume de ativação, o que não pode ser atribuído a um mecanismo competitivo rotação/inversão, mas a um mecanismo de inversão puro. As interações específicas soluto-solvente levam a polarização com mais efeito em solventes polares ¹⁶⁰.

A influência da pressão sobre a velocidade de reação também foi bastante estudada para azobenzenos com padrão de substituição *push-pull* ¹⁶¹. A cinética é

acelerada em solventes polares e em benzeno, em função do aumento da pressão, mas pouco afetada em *n*-hexano, sugerindo uma mudança de mecanismo em função da polaridade.

O volume do (*Z*)-4-dimetilamino-4'-nitroazobenzeno **20** é menor que da respectiva forma *E* ^{161b}. Segundo o mecanismo rotacional, uma espécie altamente dipolar é formada, o que torna a solvatação mais forte no estado de transição, e diminui o volume do sistema ^{161c}.

Em resumo, pseudoestilbenos seguem dois mecanismos: inversão em solventes não polares e rotação em solventes polares, que favorecem a estabilização do estado de transição dipolar. Em benzeno, os dois mecanismos competem entre si ^{158d,162,163}.

1.1.1.3.3.5.4 Processos de Ligação de Hidrogênio e Transferência de Próton de Estado Excitado

O comportamento fotofísico e fotoquímico de uma molécula está sujeito a alterações quando esta está envolvida em processos tais como ligações de hidrogênio ^{164,165}. Exemplos de ligações de hidrogênio (ou ligações H) e transferência de prótons estão amplamente presentes na natureza ¹⁶⁶, tais como a associação das bases nitrogenadas na estrutura do DNA ¹⁶⁷ e a atividade catalítica de enzimas ¹⁶⁸.

Este tipo de interação [D–H...A] é definida como a interação entre um doador de próton D-H e um grupo aceptor de próton **A**, sendo **D** um elemento eletronegativo, como O ou N; o grupo aceptor **A** é o par eletrônico isolado de um átomo eletronegativo, ou uma ligação π de um sistema insaturado, e **H**, o átomo de hidrogênio. Geralmente, a ligação H é caracterizada como um próton compartilhado por dois pares eletrônicos isolados ¹⁶⁹. Elas são fortes quando o pKa do grupo doador é similar ao pKa do ácido conjugado do aceptor ^{169,170}; e são drasticamente favorecidas em sistemas conjugados ¹⁷¹, graças à alta polarizabilidade do hidrogênio e da densidade eletrônica do par eletrônico isolado ¹⁷².

A conjugação tem um efeito cooperativo sobre a força da ligação-H. Sistemas deste tipo são conhecidos como Ligações-H Assistidas por Ressonância ¹⁷³, sendo significativamente mais fortes que o normal. Segundo este modelo, há um efeito

sinérgico entre a força da ligação de hidrogênio e a deslocalização π do fragmento que conecta as porções doadora e aceptora da ligação ^{173a}. Um exemplo deste tipo de interação é o das β -dicetonas (Gilli, 1989):

A teoria é apoiada em dados de cristalografia de raios X ^{173a-g}; ¹H RMN ^{173b} e ¹³C RMN ^{173d} e frequências de vibração e alongamento da ligação O-H, no infravermelho ^{173c,h}.

Este tipo peculiar de ligação de hidrogênio também é observada em orto-azofenóis ^{173h} e aril-azonaftóis ^{173d-g}. Neste caso, os substituintes exercem influência sobre a interação, sendo a ligação-H modulada entre a forma azonaftol (O-H) e hidrazona (N-H), através das estruturas tautoméricas $N\cdots H-O \rightleftharpoons N-H\cdots O$, ao variar as propriedades eletrônicas do substituinte R ^{173e,f}:

Esquema 1.20 - Tautomerização azo / hidrazona em função de um substituinte no grupo fenil-azo.

Neste caso, a ligação-H pode ser vista como uma reação bimolecular na forma $D-H\cdots A \rightleftharpoons D\cdots H\cdots A \rightleftharpoons D\cdots H-A$, na qual D e A competem pelo próton tautomérico.

Reações de transferência de próton podem apresentar tunelamento, um processo previsto pela mecânica quântica, com base no princípio da incerteza, que significa, de maneira resumida, que um objeto de pequena massa pode atravessar uma certa barreira energética, mesmo sem ter a quantidade de energia requerida pelo sistema ¹⁷⁴⁻¹⁷⁷. Sendo um fenômeno sensível à massa, a ocorrência deste processo

pode ser identificada por um efeito isotópico apreciável (*i.e.*, uma diminuição dramática na velocidade de reação de transferência, num análogo no qual o próton transferível é substituído por deutério) ¹⁷⁵⁻¹⁷⁷. Outra evidência é a observação de plotes de Arrhenius não lineares das constantes k_H e k_D (referentes à reação de transferência de hidrogênio e deutério, respectivamente) ¹⁷⁵.

Ligações de hidrogênio tautoméricas também são promissoras na concepção de *switch's*, para elaboração de máquinas moleculares, desde que uma propriedade macroscópica seja atingida (*output*), e que o próton tautomérico seja deslocado de maneira controlada e reversível. Uma maneira conveniente de controlar este deslocamento prototrópico é a partir do fenômeno de Transferência de Próton de Estado Excitado (ESIPT), no qual uma dada molécula assume diferentes configurações ($X-H\cdots Y$ ou $X\cdots H-Y$), dependendo de a molécula estar no estado fundamental ou excitado. Como efeito da excitação luminosa, ocorre uma mudança de configuração eletrônica da molécula, o que altera a afinidade pelo próton envolvido na ligação de hidrogênio ¹⁴⁴. Logo, é possível controlar a transferência de próton a partir de um estímulo luminoso adequado ¹⁶⁹; sendo este, portanto, um comportamento fotocromico ¹⁷⁸. O processo de ESIPT é extremamente rápido, geralmente ocorrendo na faixa de tempo de femtossegundos ^{144;179-181}, e presente em diversos processos químicos e biológicos ^{169,182-184}.

1.1.1.3.3.5.5 Azofenóis

Um tipo particular de azoderivados caracteriza-se por substituintes $-OH$ na posição *orto*- ou *para*- ao grupo azo, o que aumenta consideravelmente a cinética de retorno térmico, em relação aos análogos não hidroxilados ¹⁸⁵. Este efeito se deve ao estabelecimento de ligações de hidrogênio intra- ou intermoleculares (neste caso com o solvente, no caso de ser polar prótico, ou com uma segunda molécula, quando em solventes apolares), que favorece um processo de tautomerização azo/hidrazona, cujas espécies diferem quanto à distribuição eletrônica, particularmente com relação à ordem de ligação entre os átomos de nitrogênio, conforme exposto no Esquema 1.21.

Esquema 1.21 - Formas tautoméricas azo e hidrazona de *para*- e *orto*-azofenol.

Havendo a forma hidrazona uma ligação simples N-N, um mecanismo de rotação na conversão *Z-E* é altamente favorável (Esquema 1.22) ^{185a}.

Esquema 1.22 - Mecanismo proposto para a isomerização térmica de *para*-azofenol, com participação da forma hidrazona. Adaptado da Referência ^{185a}.

O efeito do solvente é expressivo nestes casos: o tempo de meia-vida da forma *Z* do 4-azofenol **21** é de 31 minutos em tolueno e 205 milissegundos em etanol ¹⁸⁶. A diminuição de 10^3 vezes no tempo de vida do isômero *Z* é devida à formação de ligações intermoleculares entre o átomo do grupo azo e o próton do solvente (neste caso, etanol), bem como do grupo -OH e o solvente. No 2-azofenol **22**, por outro lado, os tempos de meia-vida são de 650 ms em tolueno e 399 ms em etanol ¹⁸⁶. Devido à proximidade entre a hidroxila com o grupo azo, a ligação de hidrogênio (neste caso, intramolecular) é favorecida mesmo em um solvente de menor polaridade, refletindo na pequena diferença cinética observada em função da polaridade do meio ^{185a}.

A influência da ligação de hidrogênio sobre a velocidade de retorno térmico fica evidente ao observar o comportamento de um azoderivado aquossolúvel, substituído com grupo difosfato, **23**¹⁸⁷. O retorno térmico é afetado pelo pH do meio, sendo lento em $\text{pH} > 6,7$, e acelerado em pH mais ácido ($\text{pH} \leq 6,7$). Este resultado foi relacionado à proximidade do grupo azo com o grupo fosfato, que se encontra protonado em pH ácido, o que possibilita a ligação de hidrogênio intramolecular, e, portanto, acelera a regeneração da forma *E*.

Esquema 1.23 - Retorno térmico *Z-E* do azoderivado 23 modulado pelo estado de protonação do grupo fosfato.

Além do efeito sobre a velocidade de isomerização *Z-E*, a ligação de hidrogênio com o grupo azo pode conduzir a mudanças observadas na vizinhança do sistema *switch*. Por exemplo, o pH de uma solução aquosa pode sofrer mudanças drásticas (reversíveis) como resultado da isomerização de orto-azofenóis (**24**, Esquema 1.24). A razão é a diferença de pK_a entre os isômeros, de 2 unidades de pH ou mais, em alguns casos¹⁸⁸. A ligação de hidrogênio intramolecular, na forma *E* é rompida na conversão à forma *Z*, e como resultado, o (*Z*)-orto-azofenol é mais ácido que o correspondente (*E*) isômero^{188c}.

Esquema 1.24 - Equilíbrios de desprotonação e reações de isomerização de um 2-azofenol. Adaptado da referência ^{188c}.

1.1.1.3.3.5.6 Processos de tautomerização

O fenômeno de tautomerização foi proposto pela primeira vez, ao ser sugerido que o próton hidroxílico no 1-fenilazo-2-naftol, **25**, seria lábil e poderia se ligar ao nitrogênio do grupo azo ¹⁸⁹.

25

Essa suposição foi posteriormente fortalecida ao se verificar que o mesmo produto se forma ao reagir cloreto de benzenodiazônio com 1-naftol, ou fenilhidrazina com 1,4-naftoquinona ¹⁹⁰. Postulou-se uma troca rápida de próton entre as duas formas, azo e hidrazona (Esquema 1.25), baseando-se na comparação espectral de misturas tautoméricas de 4-(fenilazo)-naftalen-1-ol **26**, e O-metil éter **27** e N-metil imina **28** ¹⁹¹, os quais servem de modelos como formas tautoméricas “fixas”.

Azocorantes derivados de naftol apresentam duas bandas bem definidas, uma na região do ultravioleta, decorrente da banda $\pi-\pi^*$ da forma azo (A); e outra na região do visível (450 - 500nm) atribuída à forma hidrazona (H) ¹⁹².

Esquema 1.25 - Reações de síntese e equilíbrio tautomérico entre as formas azo e hidrazona, e compostos modelos das respectivas formas tautoméricas.

A composição tautomérica no 1-fenilazo-2-naftol, **25**, ocorre inclusive em estado sólido ¹⁹³. Em solução, o equilíbrio é sensível a diversos fatores como solvente, temperatura, concentração e acidez ¹⁹⁴.

Na forma hidrazona, há uma desestabilização da aromaticidade no anel, em relação à forma azo, uma vez que dois dos seis elétrons π estão envolvidos nas ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{O}$. Entretanto, este efeito é compensado pelo anel adjacente do sistema naftalênico ¹⁹⁵, e pela ligação de hidrogênio intramolecular, relativamente forte, como consequência da ressonância ^{173d-g,196}. O aumento do número de anéis aromáticos conjugados ao átomo de oxigênio estabiliza progressivamente a forma hidrazo, de tal modo que fenilazoantróis, como **29**, se apresentam exclusivamente nesta forma tautomérica ¹⁹⁷.

Em derivados de 1-naftol, mudanças no solvente geram grandes alterações no comportamento espectral do azocorante, o que é convenientemente explicada em

função do conceito de solventes doadores- e aceptores de ligações de hidrogênio ^{192,198} (Esquema 1.26). O grupo hidroxí (–OH) é capaz de exercer ligações de hidrogênio fortes com solventes aceptores de prótons (B), como piridina, acetona e álcoois. Desta maneira, a forma azo é favorecida nestes meios.

O grupo imino (–NH–) tem basicidade maior que o grupo hidroxí, e portanto a forma hidrazona está presente em quantidades apreciáveis em solventes doadores de prótons (HA), como ácido acético e clorofórmio ¹⁹².

Esquema 1.26 - Equilíbrio das formas tautoméricas azo e hidrazona em solventes aceptores de próton (B) e doadores de prótons (HA). Adaptado da referência ¹⁹².

Derivados de 2-naftol são bem menos sensíveis ao meio, já que a ligação de hidrogênio intramolecular torna a forma hidrazona altamente favorável ¹⁹⁴.

A diminuição da temperatura, num solvente apolar, favorece a forma hidrazona ¹⁹⁹, ao passo que em meio polar a situação é mais complexa devido a interações intermoleculares ²⁰⁰.

Tendências de agregação de um determinado tautômero justificam a influência da concentração do soluto sobre a posição do equilíbrio ²⁰¹, ao passo que a espécie com caráter ácido (ou base) mais fraco prevalece em solução, quando estes apresentam valores de pKa muito díspares ²⁰².

O efeito eletrônico dos substituintes também é importante. Sendo que o grupo azo (-N=N-) é aceptor de elétrons, e o grupo imino (-NH-) é doador eletrônico, a forma azo é estabilizada por grupos substituintes doadores de elétrons na posição 4', enquanto grupos elétron-retiradores favorecem a forma hidrazona ^{192,203}.

Sendo o processo tautomérico um equilíbrio rápido em solução, não é possível isolar os isômeros, de modo a determinar as suas características. Neste sentido, os

modelos das formas tautoméricas “fixas” **27** e **27**, apesar de muito útil, deve ser considerado apenas como uma aproximação. Além da mudança de efeitos eletrônicos dessa alteração, o grupo metila, mais volumoso em relação ao próton leva à distorção da estrutura, o que reduz drasticamente a absorvidade molar do composto modelo ¹⁷⁰. Outra limitação do uso dos modelos é que estes falham em representar o comportamento de solvatação do respectivo tautômero, uma vez que –OH e –NH são mais polares que –OMe e –NMe ²⁰².

Além dos azonaftóis, outro caso de tautomerização é o de aminoazobenzenos protonados, como **30**, que existem na sua forma amônio e azônio ^{204,205}.

Esquema 1.27 - Equilíbrio das formas tautoméricas amônio e azônio.

Enquanto nos azonaftóis e nos aminoazobenzenos protonados a existência da forma hidrazona é consolidada, uma longa controvérsia quanto aos azofenóis ocorre na literatura. Evidências espectroscópicas ^{188b,191,195, 206-209} suportam que apenas a forma azo é observada para azofenóis em solução, mesmo em meio polar; e também em estado sólido ¹⁹³.

Em contraste, *o*- e *p*- azofenóis ²¹⁰ apresentam uma (fraca) emissão de fluorescência em solução, o que deve ser devido à existência da forma hidrazona, uma vez que azobenzenos não fluorescem em condições normais ²¹¹. De fato, recentemente, a forma hidrazona de 2- e 4-azofenol foi detectada em meio aquoso, usando espectroscopia ultra-rápida, apoiada em cálculos teóricos ²¹².

Outra evidência da tautomerização em azofenóis é o comportamento complexo do retorno térmico em função da temperatura e da concentração, em meio apolar ²¹³; esta observação se deve à agregação (possivelmente formação de dímeros), através de ligações de hidrogênio intermoleculares, nos quais a forma hidrazona está

presente. Para o 4-metoxiazobenzeno e *m*-azofenol, para os quais a ligação de hidrogênio e tautomerização não são possíveis, o retorno térmico tem comportamento normal ²¹³. Em meio polar, o 4-azofenol existe na forma de monômeros, entretanto a isomerização é acelerada por um efeito de tautomerização assistida pelo solvente ^{214a}.

Como visto, o retorno térmico pode ser modulado convenientemente a partir da modificação apropriada da substituição dos anéis fenílicos. Azobenzenos com retornos térmicos lentos são interessantes em sistemas de armazenamento de informação óptica, nos quais a memória molecular deve ser facilmente gravada, suficientemente estável, e apagada quando pretendido. Por outro lado, aplicações em sistemas de transmissão de informação em tempo real requerem *switch*'s que possam ser revertidos à forma inicial o mais rápido possível, uma vez cessado o estímulo, de modo a transmitir a informação ao nível molecular em escalas de tempo de nano- ou picossegundos.

De outro modo, algumas propriedades curiosas são obtidas quando ligações H são operantes. Por exemplo, a maior rigidez estrutural pode tornar o azoderivado fluorescente ^{142d}. Ainda, essas interações podem ser exploradas na conversão e armazenamento de energia solar ²¹⁵.

1.1.1.3.4 Sistemas multifotocrômicos

Ao unir mais de uma unidade *switch* em uma mesma entidade molecular, gerando um *switch* multifotocrômico, pode-se, em princípio, aumentar a possibilidade de estados assumidos por um sistema *switch*, de apenas dois (0,1) para 2^n estados distintos, sendo n o número de unidades fotocrômicas ²¹⁶. Além disso, o efeito cooperativo de mais de uma unidade isomerizável pode ampliar a alteração geométrica referente ao processo de isomerização *E-Z* ^{106,217}. Neste sentido, um número expressivo de *switch*'s com mais de dois estados têm sido idealizados recentemente. O maior desafio é combinar unidades *switch* de modo a conservar suas propriedades individuais, evitando processos indesejáveis como a transferência não controlada de elétrons e de energia ^{2,218}, que anulam o caráter fotocrômico ²¹⁶. Ainda, a síntese mais trabalhosa, menor solubilidade do produto e maior complexidade do comportamento fotoquímico devem ser levados em consideração.

Um exemplo de *switch* contendo mais de dois estados é o representado no Esquema 1.28. A N-saligidina **31** participa de um equilíbrio tautomérico, que é afetado pela temperatura. Adicionalmente, existe uma terceira forma, acessada por um estímulo luminoso, devido à isomerização *E-Z* ²¹⁹. Uma vez que estas formas apresentam diferentes distribuições eletrônicas, o espectro de absorção é distinto, sendo possível o emprego de radiações de diferentes comprimentos de onda.

Esquema 1.28 - Comportamento *switch* controlado por estímulos térmicos e luminosos da N-saligidina.

Desta forma, a partir da seleção adequada do estímulo, é possível a geração de três formas metaestáveis. A possibilidade de empregar estímulos de natureza distinta, é denominado de controle ortogonal, e muitas vezes permite uma conversão mais efetiva dos isômeros, por explorar características que vão além daquelas empregadas nos *switches* mono-funcionais ²²⁰⁻²²².

Na concepção de multifotocromos, certos fatores como a presença de um espaçador, e da simetria adequada, são relevantes, para garantir separação energética e desacoplamento (*i.e.*, rompimento da conjugação) entre os componentes *switch*, e que hajam vários estados acessíveis de maneira seletiva.

A natureza do espaçador controla a comunicação *through-bond* (“através da ligação”) no que se refere à sua contribuição nas interações eletrônicas; e a comunicação *through-space* (“através do espaço”), através de interações Coulombicas entre as unidades fotocromicas ²¹⁶.

Ainda, o comportamento fotoquímico é drasticamente determinado pela substituição relativa dos grupos azo. Este fator é exemplificado pela comparação dos bis-azobenzenos “meta” (**32**) e “para”-substituídos (**33**) ¹⁰⁶:

Estes azobenzenos diferem apenas pela conectividade, tendo os dois grupos azo um anel fenílico em comum.

No *switch* **32**, a irradiação do isômero *E,E* produz as respectivas formas *E,Z* e *Z,Z*. Entretanto, o rendimento quântico observado diminui em função do tempo de irradiação, o que foi atribuído pelos autores a um efeito estérico do primeiro grupo azo, já na forma *Z*, sobre o segundo grupo, a ser isomerizado, admitindo uma reação em cascata $E,E \rightarrow E,Z \rightarrow Z,Z$. Deste modo, a eficiência de geração de *Z,Z* seria menor que *E,Z*, denotando que a isomerização de um resíduo azo é sensível à forma isomérica do grupo azo adjacente.

33 tem absorção comparativamente deslocada para o vermelho, como consequência da elevada conjugação π -eletrônica, e planaridade do sistema. Apenas uma diminuta quantidade do isômero *E,Z* ocorre, não havendo evidências da forma *Z,Z*. O baixo rendimento quântico é decorrente de um maior grau de acoplamento eletrônico entre as duas unidades azo, suprimindo o caráter fotocromico neste caso.

Desta forma, o bis-azobenzeno “meta”substituído **32** pode ser considerado como a junção de duas unidades azo praticamente independentes eletronicamente, mas levemente influenciadas estericamente. O bis-azobenzeno “para”-substituído **33** é uma entidade única, uma vez que as duas unidades azo estão eletronicamente acopladas. Este último é, logo, pouco útil para aplicações como *foto-switch*.

Resultados semelhantes são obtidos ao comparar um bis-azocorante meta-substituído, a um análogo para-substituído. No primeiro caso, as duas unidades azo são eletronicamente independentes, podendo ser isomerizadas por radiação de comprimentos de onda diferentes. O isômero *Z* no bis-azo meta-substituído tem um maior tempo de vida que o bis-azo para-substituído ²²³.

Através de estudos teóricos sobre **32** e **33**, determinou-se um maior rendimento quântico Φ_{E-Z} para a isomerização do segundo grupo azo, a partir da forma *E,Z*, do que o Φ_{E-Z} para a primeira isomerização (a partir de *E,E*), graças à maior energia da forma *Z* do primeiro grupo azo. Em outras palavras, a isomerização do segundo azo é facilitada quando o primeiro se encontra na forma *Z*. Este efeito cooperativo, é, entretanto, ofuscado pelo retorno térmico *Z-E* muito efetivo, motivo pelo qual o Φ_{E-Z} observado diminui em função do tempo de irradiação ²²⁴.

O comportamento fotocromico em oligo-azobenzenos substituídos na posição *orto* também é peculiar. A forma *Z* de **34** não é observada em escalas de tempo convencional ²²⁵, apenas com o auxílio de técnicas resolvidas no tempo ²²⁶. O fotoproduto do *orto*-bis-azo ($R = H$, $n = 1$) tem um tempo de vida na escala de milissegundos. A geometria singular possibilita uma interação excitônica intramolecular entre os grupos azo, relevante para o processo de relaxação ²²⁶.

$R = H, NH_2, NHAc, NO_2$
 $n = 1-3$

34

Além do emprego de substituição na posição *meta*, uma maneira bastante eficiente de reduzir o acoplamento das unidades azo é diminuir a planaridade entre estas unidades ²²⁷. No bis-azobenzeno **35**, os dois fotocromos são separados por um grupo bifenila. Com a introdução de substituintes volumosos nas posições *orto* destes anéis, o impedimento estérico entre eles força o aumento do ângulo diedral (ϕ) entre as duas porções da molécula **36**.

35 $R = H$
 36 $R = CH_3$

Quando $R = H$ (**35**), o ângulo diedral (ϕ) entre os anéis do grupo bifenila é de 36° , enquanto no composto tetra-metil substituído ($R = CH_3$) (**36**), este ângulo aumenta para 90° . Com isto, a composição do estado fotoestacionário aumenta de 25 % Z,Z ($R = H$) para 95 % Z,Z ($R = CH_3$), como resultado da diminuição da conjugação eletrônica entre as duas unidades azo. Neste caso, as unidades azo se comportam de maneira independente tanto fotoquimicamente quanto em relação ao processo térmico $Z \rightarrow E$, apesar da substituição *para* entre os grupos azo.

Uma consequência direta deste desacoplamento com o aumento do ângulo diedral é que a redução eletroquímica do bis-azo **36**, no qual os grupos azo são perpendiculares entre si ($R = CH_3$), envolve dois elétrons por molécula, um em cada grupo azo, diferentemente de oligoazobenzenos planares, os quais geram radicais deslocalizados ²²⁸.

Esta estratégia foi utilizada na transição entre as formas linear e espiralada de um polímero com grupos azo na sua estrutura. Com a presença de grupos volumosos, obtém-se um estado fotoestacionário de 81 % da forma Z ²¹⁷.

Garcia-Amorós et al, 2015, apresentam dois conjuntos de azoderivados não equivalentes, ligados por um espaçador, **37** e **38** ²²⁹. O processo de isomerização térmica difere significativamente entre eles, sendo que a unidade azopiridínio (em azul) tem sua forma inicial regenerada 10^{15} vezes mais rapidamente que a unidade azoalcóxi (rósea). Uma característica interessante é que a isomerização térmica $Z-E$ é acelerada em 10^3 vezes, em comparação com os compostos modelo isolados, o que foi atribuído à proximidade entre as unidades fotocrômicas.

A união de um aduto de Stenhouse doador-aceptor a um azobenzeno foi explorada para controlar a transferência de fase da macromolécula **39**, bem como a ligação a uma ciclodextrina ²²¹.

O aduto de Stenhouse (em azul) é um foto-switch com absorção intensa na região do visível, decorrente de uma forma estendida. Irradiação com luz de 590 nm causa a conversão desta forma linear, a uma forma ciclizada, eletronicamente carregada, e incolor (Esquema 1.29). A forma inicial reverte termicamente, e além da diferença de absorção, os isômeros diferem quanto à afinidade com água, sendo a forma inicial solúvel em solventes aromáticos, e o fotoproduto, solúvel em solventes polares próticos.

A parte azo, graças à mudança geométrica ocasionada pela isomerização *E-Z*, foi neste exemplo, induzida a ser incluída ou desinserido de uma α -ciclodextrina, dependendo da energia da luz utilizada. Apenas a forma *E* é hospedada pela ciclodextrina.

Esquema 1.29 - Interconversão das unidades Aduto de Stenhouse e azobenzeno.

Desta maneira, a localização da macromolécula **39** na fase aquosa ou orgânica, bem como a ligação à ciclodextrina foi controlada mediante o emprego de três comprimentos de onda distintos. Uma separação energética considerável garante que os diferentes cromóforos sejam ativados seletivamente. A longa cadeia alquílica impede a transferência de energia entre os cromóforos, o que significaria a perda do fotocromismo.

Apesar de extensivamente estudado e aplicado de diversas maneiras, o sistema azóico ainda apresenta desafios e perspectivas bastante estimulantes. Quanto ao mecanismo operante na conversão fotoinduzida *E-Z*, a discussão aparentemente está distante de terminar, apesar de terem transcorrido mais de 80 anos, desde a descoberta do fenômeno, por Hartley. Entretanto, a introdução de técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo forneceu subsídios importantes para a elucidação das vias envolvidas neste fenômeno fotocromico.

Para propósitos de aplicações em sistemas de armazenamento de informação ao nível molecular, é importante que o fotoproduto (a forma *Z*) seja estável, com um retorno térmico lento ao estado inicial; enquanto que derivados com retorno térmico rápido são úteis em propósitos de transmissão de informação. Neste caso, ciclos de interconversão dos isômeros devem ocorrer em escalas de tempo de frações de segundo, e, portanto, o maior requerimento é que o estado inicial seja prontamente regenerado², sem a necessidade de “apagar” a informação, o que exige o uso de um segundo estímulo.

Esforços conjuntos de químicos sintéticos, teóricos e espectroscopistas também permitiram a concepção de sistemas mais eficientes, através da maior separação energética dos isômeros; do desacoplamento entre unidades *switch*, recuperando o fotocromismo. Adicionalmente, a elaboração de corantes com absorção deslocada para região de maior comprimento de onda estimula a aplicação deste importante cromóforo em áreas biológicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo inicial deste projeto de tese estava direcionado à obtenção de díades de azobenzenos (**1**) e díades constituídas por uma unidade de azobenzeno e uma unidade de porfirina (**2**), conectadas por um espaçador.

Na elaboração destas díades, idealizou-se inicialmente o emprego de azofenóis substituídos, pelos seguintes motivos:

- 1 - Pela experiência prévia do nosso grupo em estudos espectroscópicos e características da isomerização fotoquímica e térmica desta classe de azoderivados⁶¹.
- 2 - Porque a porção fenol permite a conexão com o espaçador, seja pela formação de ligações do tipo éter ou éster.

De tal modo, tencionou-se obter uma série de azofenóis (bem como outros azoderivados substituídos), a partir de procedimentos de síntese já descritos na literatura, ou a partir de adaptações destes.

O propósito posterior à obtenção dos mono-azobenzenos, de sintetizar as díades do tipo (**1**) e (**2**) foi buscado de modo a unir grupos fotocrômicos numa mesma entidade molecular, e garantir a isomerização fotoinduzida independente de cada unidade, no caso de (**1**); e de realizar a isomerização do grupo azo em (**2**), não apenas através da irradiação direta, mas também a partir de algum processo de fotossensibilização pela unidade porfirina.

No caso de (**1**), explorou-se a utilização de mono-azobenzenos com baixa sobreposição entre os seus espectros de absorção, o que, além da vantagem de

utilização de radiação eletromagnética como *input*, deveria possibilitar a isomerização seletiva de cada unidade fotocrômica, bem como a distinção da sua conversão, empregando espectrofotometria UV/Vis, uma técnica consideravelmente vantajosa em termos de praticidade e custo, em comparação com outras técnicas tais como Ressonância Magnética Nuclear e Cromatografia.

Para tal, procurou-se usar, na concepção da respectiva díade, representantes de grupos espectroscópicos diferentes, como azobenzenos e aminoazobenzenos, os quais exibem regiões de absorção distintas. Ainda, de forma a minimizar a interação eletrônica entre os azobenzenos, empregou-se um espaçador saturado na concepção da respectiva díade.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H foram obtidos em um espectrômetro Inova 300 MHz, da Central Analítica do IQ-USP, usando como solvente CDCl_3 ou acetona- d_6 , e editados com o Software MestrReNova²³⁰.

Espectros de Massa de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro de massas MicroTOF Bruker Daltonics, da Central Analítica do IQ-USP.

Pontos de fusão foram determinados em equipamento eletrotérmico de ponto de fusão, por técnica de capilar.

Espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de UV-visível da Agilent, modelo 8453E, sistema *diode array*. As amostras foram mantidas à temperatura constante, usando um banho termostatzado CB 8-30e da Heto Lab Equipment. Usou-se cubetas de quartzo com tampa redonda, próprias para solventes orgânicos, de 10mm de caminho óptico e capacidade de 3,5 cm³.

Espectros de emissão foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro Hitachi F-4500. Usou-se cubetas de quartzo com tampa redonda, próprias para solventes orgânicos, com quatro faces polidas, de 10mm de caminho óptico e capacidade de 3,5 cm³.

Na irradiação dos compostos, utilizou-se a lâmpada de um espectrofluorímetro Hitachi F-4500, de Xenônio, 150 W, acoplado a um agitador eletrônico Model 300, da Rank Brothers LTD; um LED de 370 nm da Ocean Optics, e um laser de 405 nm, 200 mW. A intensidade luminosa do fluorímetro foi regulada a partir da seleção de uma fenda de excitação adequada. Para irradiação da amostra em um tempo determinado, controlou-se a passagem do feixe de radiação usando o *shutter* do equipamento, o qual foi aberto e fechado respectivamente no início e no final do intervalo de tempo considerado. O LED de 370 nm e o laser de 405 nm foram empregados exclusivamente para atingir o estado fotoestacionário; enquanto que a lâmpada do fluorímetro foi usada no estudo quantitativo do processo de fotoisomerização (determinação do rendimento quântico de isomerização).

Pesagens foram realizadas utilizando uma balança digital Ohaus Adventurer, com sensibilidade $\pm 0,1$ mg.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Purificação de reagentes e solventes

Os reagentes e solventes foram purificados conforme os métodos descritos ²³¹, salvo quando citada outra fonte.

Acetato de Etila (Vetec) foi lavado com solução de Na_2CO_3 5% (m/v), então com solução saturada de NaCl, seco com CaSO_4 anidro por uma noite e destilado.

Acetona (propanona) (Synth) foi agitada durante 12 horas com CaSO_4 anidro, decantada, e destilada na presença de mais CaSO_4 anidro.

Acetonitrila (Mallinckrodt) foi seca com K_2CO_3 anidro durante 24 horas, filtrada, agitada com sílica gel, novamente filtrada e destilada.

Benzeno (Merck) foi agitado com H_2SO_4 concentrado até que a fase ácida se mantivesse incolor, lavado com água deionizada e em seguida com solução de Na_2CO_3 5% (m/v). Posteriormente foi lavado novamente com água deionizada, mantido com CaSO_4 anidro por 24 horas, filtrado, seco com sódio metálico sob agitação e destilado na presença de sódio.

Ciclohexano (Merck) foi lavado com solução de NaHCO_3 5% (m/v), água, seco com CaCl_2 anidro por 24 horas, filtrado e seco com sódio metálico sob agitação, então destilado na presença de sódio.

Clorofórmio (Synth) foi seco com CaCl_2 anidro por 24 horas, filtrado e agitado com CaSO_4 anidro por mais 24 horas. Então, foi filtrado e destilado.

Diclorometano (Synth) foi purificado de maneira semelhante que para clorofórmio.

N,N-dimetilformamida (Merck) foi previamente mantida em contato com CuSO_4 anidro durante 24 horas. Filtrou-se e secou-se com CaSO_4 anidro, e novamente com CuSO_4 anidro, filtrou-se e destilou-se à pressão reduzida. Borbulhou-se nitrogênio no frasco, e manteve-se ao abrigo da luz e em geladeira. Este tratamento foi feito logo antes do uso.

Éter etílico (Synth) (1 litro) foi tratado com uma solução de 1,6 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 11 mL de água destilada e 0,6 mL de H_2SO_4 concentrado, agitando vigorosamente durante 24 horas. Separou-se as fases e lavou-se o solvente

sucessivamente com água destilada, até que o pH da água de lavagem ficasse levemente ácido (pH~5). Secou-se então o éter com CaCl_2 anidro e posteriormente com sódio metálico. Realizou-se um teste de peróxidos, num tubo de ensaio, agitando o solvente com uma solução 1% (m/v) de KSCN, $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A ausência de coloração vermelha indicou a ausência de peróxidos. Por fim, destilou-se. O solvente foi mantido em geladeira, ao abrigo da luz.

Alternativamente, éter etílico foi tratado por passagem por uma coluna de SiO_2 ativada, com 10 g SiO_2 para cada 100 mL do solvente. Os primeiros 10 mL foram descartados, e o restante do solvente, destilado.

n-hexano (Synth) foi mantido em agitação com H_2SO_4 durante 24 horas, sendo que o ácido foi trocado até que a fase ácida se apresentasse incolor. Lavou-se intermitentemente com solução de Na_2CO_3 10 % (m/v) e água. Manteve-se por 12 horas na presença de CaSO_4 anidro, posteriormente secou-se com sódio metálico e finalmente destilou-se.

Metanol (Synth) foi mantido com CaSO_4 anidro durante 12 horas, e posteriormente destilado.

Tetrahidrofurano (THF) (Synth) foi agitado com $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaHSO_4 por 24 horas; posteriormente filtrou-se o solvente e adicionou-se KOH sólido sobre ele, mantendo agitação por mais 1 hora. Filtrou-se e adicionou-se sódio metálico ao filtrado. Depois de seco, destilou-se e armazenou-se em geladeira, ao abrigo da luz. Alternativamente, passou-se o solvente por uma coluna de alumina neutra ativada. Em ambas as metodologias, realizou-se um teste de peróxidos, num tubo de ensaio, agitando o solvente com uma solução 1% (m/v) de KSCN, $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A ausência de coloração vermelha indicou a ausência de peróxidos.

Tolueno (Reagen) foi mantido em agitação com H_2SO_4 durante 24 horas, sendo que o ácido foi trocado até que a fase ácida se apresentasse incolor. Lavou-se intermitentemente com solução de Na_2CO_3 10 % (m/v) e água. Manteve-se por 12 horas na presença de CaSO_4 anidro, filtrou-se e secou-se com sódio metálico, e então destilou-se.

Acridina (Sigma-Aldrich) foi purificada por cromatografia em coluna de sílica gel, usando diclorometano como eluente.

4-aminoazobenzeno (Kodak) foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando diclorometano como eluente.

2-aminofenol (Sigma) foi dissolvido em água quente, previamente purgada com nitrogênio. Adicionou-se carvão ativado, e após 1 hora de contato, filtrou-se, sob nitrogênio. A solução foi rotaevaporada e recristalizada de água, novamente sob nitrogênio. O sólido foi seco em dessecador sob vácuo, ao abrigo da luz, e usado imediatamente.

4-aminofenol (Eastman) foi purificado por cromatografia em coluna de alumina, com metanol como eluente, sob nitrogênio. A solução foi rotaevaporada e recristalizada de metanol, novamente sob nitrogênio. O sólido foi seco em dessecador sob vácuo, ao abrigo da luz, e usado imediatamente.

Anilina (Vetec) foi mantida por 12 horas em contato com KOH e bidestilada à pressão reduzida. Estocou-se em frasco âmbar, em atmosfera de N₂, em geladeira.

Benzaldeído (Merck), e pirrol (Aldrich) foram destilados imediatamente antes do uso.

Cloreto de *p*-toluenosulfonila (Alfa-Aeser) foi dissolvido em clorofórmio (10 g do reagente em 25 mL de solvente), filtrado em filtro de vidro sinterizado, e a solução foi diluída com 125 mL de *n*-hexano. Adicionou-se carvão ativado, e após 1 hora de contato, filtrou-se novamente. Rotaevaporou-se a solução e guardou-se o sólido em dessecador.

p-cresol (*p*-metilfenol) (Aldrich) foi recristalizado de benzeno e lavado com *n*-hexano até ficar incolor.

N,N-dietilanilina (Eastman Kodak) (100 mL) foi refluxada com 20 mL de anidrido acético por 4 horas. Depois, esfriou-se e verteu-se sobre solução de HCl 20% (v/v), e extraiu-se com éter etílico. A fração aquosa foi basificada cuidadosamente com NH₄OH até pH neutro, havendo separação de uma nova fase, com a amina. Esta fração foi seca sobre KOH por 12 horas e bidestilada à pressão reduzida. Estocou-se em frasco âmbar, em atmosfera de N₂, em geladeira.

Sulfato de dimetila (BDH) foi mantido sobre K₂CO₃ anidro durante dois dias, filtrado e então mantido com CaO anidro durante uma semana, então destilado à pressão reduzida (72 °C, a 15 mmHg) ²³².

CaCl₂ anidro foi obtido aquecendo o sal dihidratado (QM) a 200 °C por 3 horas.

CaSO₄ anidro foi obtido aquecendo o sal dihidratado (Carlo Erba) a 235 °C por 3 horas.

CuSO₄ anidro foi obtido aquecendo sal pentahidratado (Carlo Erba) a 250 °C durante 4 horas.

MgSO₄ anidro foi obtido aquecendo o sal heptahidratado (Reagen) a 250 °C durante 4 horas.

Na₂C₂O₄ (Carlo Erba) foi mantido em estufa a 110 °C por 2 dias, e guardado em dessecador até o uso.

Na₂SO₄ anidro (Merck) foi aquecido a 105 °C por 3 horas.

NaNO₂ (Cinética Química) foi mantido em dessecador sob vácuo por pelo menos uma noite antes do uso. A sua pureza foi estimada por permanganometria, conforme procedimento descrito na literatura ²³³ e determinada como sendo de aproximadamente 99%, portanto adequado para uso.

KSCN (Reagen) para a confecção da curva analítica de Fe³⁺, foi aquecido a 105 °C durante 3 horas, e mantido em dessecador sob vácuo até o uso.

Alumina neutra (Merck) foi ativada por aquecimento a 200 °C por 3 horas, e esfriada à temperatura ambiente, em dessecador. Depois de adicionar a alumina na coluna cromatográfica, aguardou-se um período mínimo de 1 hora antes de iniciar a separação cromatográfica.

Carvão ativado (Synth) foi previamente aquecido a 120 °C por três horas.

Peneira molecular 4Å (Aldrich) foi ativada a 350 °C durante 3 horas e mantida em dessecador sob vácuo até o uso.

Sílica gel 60 Å (Vetec), 70-230 mesh, 63-200 µm, foi ativada por aquecimento a 110 °C por pelo menos 3 horas, e esfriada à temperatura ambiente, em dessecador. Depois de adicionar a sílica na coluna cromatográfica, aguardou-se um período mínimo de 30 minutos antes de iniciar a separação cromatográfica.

Nitrogênio (Air Products) foi passado por colunas alternadas de peneira molecular 4Å, sílica gel, CaCl₂ e algodão, antes de ser empregado.

CH₃COONa·3H₂O (Mallinckrodt), Brometo de bromoacetila (Aldrich), cloreto de acetila (Aldrich), cloroacetato de metila (Aldrich), 18-crown-6 (Aldrich), 1,10-fenantrolina (Merck), NH₄[Cr(NCS)₄(NH₃)₂]·H₂O (Vetec), K₂CO₃ anidro (Vetec), K₂C₂O₄·H₂O (Synth), KMnO₄ (Synth), Fe(NO₃)₃·9H₂O (Ecibra), FeSO₄·7H₂O (Vetec), HCl (Merck), HClO₄ (AnalaR), H₂SO₄ (Vetec), NaOH (Vetec), KOH (Vetec), FeCl₃·6H₂O (Lafan), *p*-toluenosulfonato de metila (Merck), *t*-butanol (Riedel-de Haën), e trietilamina (Sigma-Aldrich) foram utilizados sem purificação prévia.

3.2.2 Sínteses

3.2.2.1 Síntese do Actinômetro de Parker ²³⁴.

Dissolveu-se 1,2732 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 15 mL de água. Paralelamente, dissolveu-se 22,9229 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 38 mL de água a 60 °C. Adicionou-se o FeCl_3 sobre o $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ao abrigo da luz. Agitou-se bem a solução resultante e transferiu-se para um banho de gelo. Após obtenção dos cristais, descartou-se a água-mãe de cristalização, e recristalizou-se três vezes o sólido obtido, usando uma mínima quantidade de água (10 mL). Por fim, filtrou-se o sólido e lavou-se com pequenas porções de água gelada e metanol gelado. Secou-se em dessecador sob vácuo. O sal foi mantido ao abrigo da luz. Rendimento: 62%.

3.2.2.2 Síntese do Actinômetro de Reinecke ²³⁵.

O $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, também conhecido como actinômetro de Reinecke foi obtido a partir do respectivo sal na forma de amônio, o $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dissolveu-se o sal de amônio em água a cerca de 40 °C, ao abrigo da luz, e filtrou-se a quente. Ao filtrado, adicionou-se KNO_3 , deixou-se esfriar a solução à temperatura ambiente, e então manteve-se em banho de gelo. O precipitado formado foi filtrado à vácuo, lavado com água gelada, seco em dessecador e recristalizado. Para tal, redissolveu-se 500 mg do sal em 6 mL de solução aquosa de KNO_3 0,025 g/mL, a quente, e então resfriado em banho de gelo. Após uma noite à baixa temperatura, filtrou-se, lavou-se o sólido com pequenas porções de água gelada, e manteve-se em dessecador contendo P_2O_5 .

3.2.2.3 Síntese do nitrito de *tert*-butila

Nitrito de *tert*-butila (*t*-butNO₂) foi sintetizado conforme o procedimento descrito ²³⁶. Em um balão de duas bocas de 1 litro, adicionou-se (nesta ordem) 47 mL de água e 47 mL (0,56 mol) de H₂SO₄ concentrado. Após esfriar até a temperatura ambiente, adicionou-se 84 mL (0,87 mol) de *t*-butanol, e resfriou-se a 0 °C. Adicionou-se, gota-a-gota uma solução de 69 g (1 mol) de NaNO₂ em 250 mL de água. A adição completa durou 3 horas, e manteve-se a temperatura sempre abaixo de 1 °C. Manteve-se a agitação durante 9 horas, até atingir 3 °C. Separou-se as fases, e lavou-se o produto repetidamente com solução de NaHCO₃ 160 g L⁻¹ e NaCl (solução saturada); e água. Secou-se o produto com Na₂SO₄ (em refrigerador a -10 °C), e destilou-se à pressão reduzida (a 20 °C, a 100 mmHg), ao abrigo da luz. O produto foi acondicionado em frasco escuro, em congelador.

3.2.2.4 Síntese dos azocorantes

Todas as sínteses abaixo descritas, bem como a purificação dos respectivos produtos foram realizadas evitando-se iluminação direta.

3.2.2.4.1 Síntese dos sais de diazônio estáveis (adaptada da referência ²³⁶)

A uma solução de 5 mmol de arilamina, em 25 mL de tetrahidrofurano e 25 mL de ácido acético glacial, adicionou-se 5,5 mmol de ácido *p*-toluenosulfônico monohidratado, e resfriou-se a solução a -5 °C. Então, adicionou-se lentamente 1,7 mL (14,3 mmol) de nitrito de *t*-butila. Manteve-se o sistema sob agitação a -5 °C durante 30 minutos, e mais 30 minutos entre 10 e 15 °C. A solução, límpida, foi gotejada sobre 500 mL de éter etílico gelado, sob agitação. Filtrou-se cuidadosamente a mistura em funil de vidro sinterizado (G4), após 30 minutos em repouso, em banho de gelo. Lavou-se este sólido com pequenas porções de THF e éter etílico, ambos gelados, e manteve-se em dessecador sob vácuo (<10 mmHg) contendo sílica gel, à temperatura ambiente. Todo o processo foi realizado sob condições de luz tênue.

O éter etílico foi recuperado por rotaevaporação.

3.2.2.4.2 Síntese do 4-fenilazofenol (4-HO-Azo-H), 4-toluilazofenol (4-HO-Azo-Me), 2,4bis-toluilazofenol (HO-(Azo-Me)₂) e 4-nitrofenilazofenol (4-HO-Azo-NO₂).

A. Dissolveu-se 1 mmol do sal de diazônio em 0,5 mL de metanol, e **B.** 1 mmol de fenol em 0,5 mL de NaOH 5 mM (solução aquosa). Adicionou-se a solução **A** sobre a solução **B** à temperatura ambiente, num intervalo de cerca de 2 minutos. Acrescentou-se 1 mL de NaOH 1 M, e manteve-se a agitação por 30 minutos. Em seguida adicionou-se HCl 1 M, até pH em torno de 4. Manteve-se em banho de gelo por 30 minutos, e filtrou-se o produto em funil de vidro sinterizado (G4), lavando-o com 20 mL de água a 25 °C.

Os produtos foram separados por cromatografia em coluna de sílica gel, usando clorofórmio como eluente.

3.2.2.4.2.1 Estudo da influência das condições do meio sobre o rendimento da síntese do 4-toluilazofenol

Procurando otimizar a síntese de azocorantes pelo método empregando sais de diazônio estáveis, com contra-íon *p*-toluenosulfonato, visando maior rendimento e pureza do 4-toluilazofenol; variou-se diversos fatores como temperatura, pH do meio, e solvente de reação. Cada um desses fatores foi analisado separadamente: ao variar um dos parâmetros, manteve-se os outros dois constantes.

3.2.2.4.2.1.1 Influência da temperatura

Os procedimentos descritos em **3.2.2.4.2** foram realizados a temperaturas entre -10 e 60 °C, em pH 9, usando MeOH como solvente para dissolução do sal de diazônio. Considerando a quantidade de água para dissolução do fenol, a proporção final de MeOH:água foi de 1:1.

3.2.2.4.2.1.2 Influência do pH

O procedimento descrito em **3.2.2.4.2** foi realizado variando o pH de 8 (0,9 mL de NaOH 1 M) a 10 (1,1 mL de NaOH 1 M), à temperatura de 0 °C, usando MeOH como solvente para dissolução do sal de diazônio. A medição do pH foi feita qualitativamente, usando fita de indicador universal.

3.2.2.4.2.1.3 Influência do solvente

O procedimento descrito em **3.2.2.4.2** foi realizado em diferentes meios: água, MeOH, acetona e acetonitrila. Nestes três últimos solventes, realizou-se algumas modificações quanto à adição de base, de forma a conter mínima quantidade de água. No caso do metanol, preparou-se as soluções de NaOH neste mesmo solvente. As concentrações são idênticas às aquelas empregadas no procedimento descrito em **3.2.2.4.2**. Para acetona e acetonitrila, optou-se por adicionar a quantidade correspondente de base como descrita em **3.2.2.4.2**, a partir de uma solução aquosa de NaOH 1M.

Em metanol, acetona e acetonitrila, excepcionalmente não se realizou o procedimento de filtração e lavagem com água. Acidificou-se o meio com HCl 1M, como procedimento padrão, entretanto o produto foi separado do solvente por rotaevaporação à pressão reduzida.

3.2.2.4.3 Síntese do 4-metil-2-[(4-toluil)azo]-fenol (2-HO-Azo-Me)

Na reação de obtenção do *orto*-azofenol, realizou-se uma ligeira modificação nas condições do item anterior. Devido à menor solubilidade do *p*-metilfenol em meio aquoso, solubilizou-se este numa quantidade maior de metanol, 2,5 mL, acrescido de 1 mL de NaOH 5 mM. Esta modificação também serviu para melhorar a agitação, pois o produto formado precipita nas condições do item anterior. O processo de neutralização e filtração foi realizado de maneira idêntica. O produto foi posteriormente purificado por recristalização, sendo dissolvido em metanol a quente, seguido da adição lenta de água gelada. Manteve-se em banho de gelo durante uma noite, filtrou-se, lavou-se com água e secou-se em estufa a 60 °C.

3.2.2.4.4 Síntese do 2-(4-N,N-dietilamino-fenilazo)-fenol (2-HO-Azo-NEt₂) e 4-(4-N,N-dietilamino-fenilazo)-fenol (4-HO-Azo-NEt₂)

3.2.2.4.4.1 Esterificação do aminofenol (Síntese adaptada da referência ²³⁷)

Diclorometano (13 mL) foi previamente purgado com nitrogênio seco, num balão de três bocas, em banho de gelo. Adicionou-se 0,7010 g (6,4 mmol) de *o*- ou *p*-aminofenol e 900 µL (6,5 mmol) de trietilamina, seguido de 1,2374 g (6,5 mmol) de cloreto de *p*-toluenosulfonila. O sistema foi borbulhado com nitrogênio por mais alguns segundos, e então selado. A agitação foi mantida em banho de gelo durante 30 minutos, e à temperatura ambiente por mais 1 hora. A solução foi lavada com duas porções de 50 mL de água, e a fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro. Filtrou-se e rotaevaporou-se a solução, gerando cristais amarelos.

3.2.2.4.4.2 Diazotação do tosilato de aminofenol e acoplamento (Síntese adaptada da referência ²³⁸)

A. Dissolveu-se 0,4909 g (4,05 mmol) de N,N-dietilanilina em 8 mL de metanol e 1,4 mL (24 mmol) de ácido acético glacial. Paralelamente, dissolveu-se 3,3414 g (24,5 mmol) de acetato de sódio trihidratado em 8 mL de água, e juntou-se à solução de N,N-dietilanilina. Resfriou-se a solução resultante em banho de gelo.

B. Dissolveu-se 1,0661 g (4,05 mmol) do tosilato de aminofenol obtido na síntese anterior, 3.2.2.4.4.1, em 2 mL de metanol, 8 mL de água e 2 mL de ácido clorídrico concentrado. Resfriou-se esta mistura em uma mistura de gelo e cloreto de sódio, até -5 °C. Adicionou-se, gota-a-gota, 0,3310 g (4,8 mmol) de NaNO₂ dissolvido em 2 mL de água, e manteve-se a agitação durante 2 minutos. Gotejou-se a solução **A** sobre a solução **B**, e manteve-se a agitação durante 24 horas.

À mistura gerada, acrescentou-se 5 g de KOH, e refluxou-se por 3 horas. Ao final deste período, esfriou-se a mistura até a temperatura ambiente, e neutralizou-se até pH em torno de 7, com HCl. O produto foi extraído com clorofórmio, rotaevaporado e purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando clorofórmio como eluente.

3.2.2.4.5 Síntese do 2,4-bis(toluilazo)anisol (MeO-(Azo-Me)₂)

3.2.2.4.5.1 Reação usando sulfato de dimetila

(Síntese adaptada da referência ²³²)

Dissolveu-se 0,0497 g (0,15 mmol) de 2,4-bis-(*p*-tolilazo)fenol em 3 mL de tetrahidrofurano, e transferiu-se para um balão de fundo redondo, de três bocas. Acrescentou-se 10,5 µL de NaOH 15M (0,16 mmol) e resfriou-se a solução em banho de gelo. Adicionou-se 15 µL de sulfato de dimetila (0,16 mmol) e manteve-se agitando em banho de gelo durante 1 hora. Ao final deste período aqueceu-se lentamente, até chegar a 60 °C, e manteve-se refluxando durante 8 horas.

Lavou-se a mistura resultante com solução de NaOH 1M, e em seguida com água, extraiu-se o produto de interesse com clorofórmio. Após rotaevaporar a solução, redissolveu-se o produto em acetato de etila e purificou-se por cromatografia em coluna de sílica gel, com uma mistura de *n*-hexano:acetato de etila 9:1.

3.2.2.4.5.2 Reação usando tosilato de metila

Suspendeu-se 0,0502 g (0,15 mmol) de 2,4-bis-(*p*-tolilazo)fenol; 0,0319 g (0,17 mmol) de *p*-toluenosulfonato de metila e 0,1677 g (1,2 mmol) de K₂CO₃ em 20 mL de acetona, em banho de gelo. Adicionou-se 0,0015 g de 18-*crown*-6, e agitou-se a mistura inicialmente em banho de gelo, aquecendo lentamente, até a temperatura de refluxo, cerca de 55 °C. Manteve-se o refluxo durante 8 horas.

Lavou-se a mistura resultante com solução de NaOH 1M, e em seguida com água, extraiu-se o produto de interesse com clorofórmio. Após rotaevaporar a solução, redissolveu-se o produto em acetato de etila e purificou-se por cromatografia em coluna de sílica gel, com uma mistura de *n*-hexano:acetato de etila 9:1.

3.2.2.4.5 Síntese do 2-[4-(N,N-dietilamino)fenilazo],4-(4-nitrofenilazo)fenol (NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂)

Suspendeu-se 0,0593 g (0,25 mmol) de 2-(4-dietilamino-fenilazo)-fenol (2-HO-Azo-NEt₂) em 20 mL de MeOH e 500 µL de NaOH M. Paralelamente, suspendeu-se 0,0792 g (0,25 mmol) de tosilato de *p*-nitrobenzenodiazônio em 5 mL de MeOH.

Gotejou-se a solução de sal de diazônio sobre a solução de azofenol em banho de gelo. O pH medido foi de cerca de 9. A agitação foi mantida durante 12 horas. Então, adicionou-se 300 µL de HCl 1M, até pH em torno de 7-8. Não havendo precipitação completa, o produto foi concentrado em vácuo.

Purificou-se por cromatografia em sílica gel, usando uma mistura de clorofórmio:*n*-hexano 1:1 como eluente. R_f = 0,34.

3.2.2.4.6 Síntese da N-[4-(fenilazo)fenil]-acetamida (M-Azo 1)

Dissolveu-se 0,0308 g (0,16 mmol) de 4-aminoazobenzeno em 6 mL de diclorometano, e acrescentou-se 30 µL (0,4 mmol) de cloreto de acetila e 70 µL (0,5 mmol) de trietilamina. Após a adição do cloreto de acetila, a coloração passou de amarelo claro para vermelho. A coloração amarela é restabelecida com a adição de trietilamina. Aguardou-se 1 minuto após a adição dos reagentes, e acompanhou-se a reação por cromatografia em camada delgada, usando diclorometano como eluente e sílica gel como fase estacionária. Manteve-se a agitação à temperatura ambiente durante 10 minutos. Lavou-se a fase orgânica com água, secou-se com Na₂SO₄ anidro, filtrou-se, e rotaevaporou-se o solvente.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando diclorometano como eluente.

3.2.2.4.7 Síntese do 2-[4-(N,N-dietilamino) azofenoxiacetato)] de metila (M-Azo 2) (Síntese adaptada da referência ²³⁹).

Dissolveu-se 0,0235 g (0,087 mmol) de 4-HO-Azo-NEt₂ em 10 mL de acetona, e acrescentou-se 0,0150 g (0,1 mmol) de K₂CO₃, 0,0130 g de KI e 30 µL (0,34 mmol) de cloroacetato de metila. Manteve-se a agitação a 50 °C durante 8 horas. Lavou-se a fase orgânica com água, secou-se com Na₂SO₄ anidro, filtrou-se, e rotaevaporou-se o solvente.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando clorofórmio como eluente. Depois de rotaevaporado, o sólido foi seco em pistola Abderhalden, na presença de NaOH, e mantido em dessecador sob vácuo.

3.2.2.4.8 Síntese do N,N-dietilaminoazobenzeno (M-Azo 2')

A. Dissolveu-se 1 mmol de tosilato de benzenodiazônio em 2,5 mL de metanol, e **B.** 1 mmol de N,N-dietilanilina em 2,5 mL de metanol. Adicionou-se a solução **A** sobre a solução **B** à temperatura ambiente, num intervalo de cerca de 2 minutos. Manteve-se a agitação por 30 minutos, e então adicionou-se 1 mL de NaOH 1 M, ajustando o pH em torno de 9, e precipitando o produto. Manteve-se em banho de gelo por 30 minutos, e filtrou-se o produto em funil de vidro sinterizado (G4), lavando-o com pequenas porções de água fria.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando diclorometano como eluente.

3.2.2.4.9 Síntese dos bis-azocorantes com espaçador acetila

3.2.2.4.9.1 4-(N,N-dietilamino)azofenoxiacetato) de 4'-(fenilazo)fenil-amida (H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂)

3.2.2.4.9.1.1 Etapa 1

Dissolveu-se 20mg (0,1mmol) de 4-aminoazobenzeno (H-Azo-NH₂) em 5 mL de diclorometano, borbulhou-se N₂ seco, e adicionou-se 45 µL de brometo de bromoacetila, e 90 µL de trietilamina (TEA), reestabelecendo a coloração amarela do meio.

Aguardou-se 1 minuto após a adição dos reagentes, e acompanhou-se a reação por cromatografia em camada delgada, usando diclorometano como eluente e sílica gel como fase estacionária.

Lavou-se a fase orgânica com água, secou-se com Na₂SO₄ anidro, filtrou-se, e rotaevaporou-se o solvente.

3.2.2.4.9.1.2 Etapa 2

Dissolveu-se 0,0275 g (0,1 mmol) de 4-HO-Azo-NEt₂, 0,044 g (0,3 mmol) de K₂CO₃, e quantidades catalíticas de KI (0,027 g) e 18-*crown*-6 (~0,5 mg) em 3 mL de acetonitrila. Borbulhou-se nitrogênio seco no meio, e acrescentou-se o brometo de acetilamidoazobenzeno preparado na primeira etapa, 3.2.2.4.9.1.1, dissolvido em 4 mL de acetonitrila. Manteve-se agitação a 60 °C durante 18 horas, rotaevaporou-se o solvente, e purificou-se o produto em cromatografia de sílica gel, usando diclorometano como solvente.

3.2.2.4.9.2 4-fenilazofenoxiacetato) de 4'-(fenilazo)fenol (H-Azo-OAc-O-Azo-H)

3.2.2.4.9.2.1 Etapa 1

Dissolveu-se 0,0256 g (0,13 mmol) de 4-azofenol (4-HO-Azo-H) em 5 mL de diclorometano, borbulhou-se N_2 seco, e adicionou-se 20 μ L de brometo de bromoacetila, e 50 μ L de trietilamina (TEA), reestabelecendo a coloração amarela do meio.

Aguardou-se 1 minuto após a adição dos reagentes, e acompanhou-se a reação por cromatografia em camada delgada, usando diclorometano como eluente e sílica gel como fase estacionária.

Lavou-se a fase orgânica com água, secou-se com Na_2SO_4 anidro, filtrou-se, e rotaevaporou-se o solvente.

3.2.2.4.9.2.2 Etapa 2

Dissolveu-se 0,0247 g (0,12 mmol) de 4-HO-Azo-H, 0,0124 g (0,09 mmol) de K_2CO_3 , 0,017 g (0,1 mmol) de KI e uma quantidade catalítica (~0,5mg) de 18-crown-6 em 3 mL de acetonitrila. Borbulhou-se nitrogênio seco no meio, e acrescentou-se o brometo de acetoxoazobenzeno preparado na primeira etapa, 3.2.2.4.9.2.1, dissolvido em 4 mL de acetonitrila. Manteve-se agitação a 50 °C durante 12 horas, rotaevaporou-se o solvente, e purificou-se o produto em cromatografia de sílica gel, usando diclorometano como solvente.

3.2.3 Determinação da Absortividade Molar

Micropipetas foram periodicamente verificadas, medindo a massa de volumes nominais de água, e determinando o volume real a partir da massa e densidade à temperatura do ambiente ²⁴⁰. Balões volumétricos foram calibrados, a partir da diferença de massa do balão cheio de água e vazio, seco, e determinando o volume real, de maneira similar às micropipetas.

Dissolveu-se em torno de 5-10 mg do corante purificado em cerca de 20 mL de solvente. Os recipientes com as soluções estoque foram envoltas com papel alumínio e aquecidas a cerca de 60 °C durante pelo menos 1 hora, de forma a garantir que os azocorantes estejam na forma *E* (trans). Após esfriar até a temperatura ambiente, manteve-se as soluções em banho termostatzado a 25±0,1°C por pelo menos uma hora antes do início do experimento. Transferiu-se a solução a um balão volumétrico de 25 mL calibrado (ou de 50 mL, caso a solução estivesse supersaturada em volume menor), e completou-se o volume com o solvente.

Adicionou-se continuamente alíquotas da solução estoque sobre o solvente, registrando espectros, a cada adição. A concentração na cubeta, $[corante]_2$, foi calculada segundo a expressão (3.1)

$$[corante]_2 = \frac{[corante]_1 \times V_1}{V_2} \quad (3.1)$$

Em que $[corante]_1$ é a concentração da solução estoque; V_1 o volume de solução estoque adicionado à cubeta; e V_2 o volume de solução na cubeta. Uma vez que com a adição contínua ocorre um aumento no volume da solução, é necessário efetuar uma correção do volume, no cálculo da concentração final.

Construiu-se um gráfico da Absorbância no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$) em função da concentração do azocorante, a fim de obter a Absortividade Molar (ϵ). Cada experimento foi realizado em triplicata, com soluções estoque independentes para cada corante.

O coeficiente angular da reta obtida corresponde ao produto $\varepsilon \cdot b$, conforme a equação de Lambert-Beer, (3.2) ⁹⁷:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3.2)$$

Em que A é a absorvância, b o caminho óptico em centímetros e c , a concentração em mol L⁻¹.

3.2.4 Determinação de pKa de azocorantes em meio água:etanol

Preparou-se soluções aquosas com diferentes valores de pH utilizando tampão universal ²⁴¹. O pH de cada tampão foi obtido pela adição de volumes convenientes de uma solução formada por três ácidos (CH₃COOH, H₃BO₃ e H₃PO₄, todos com concentração de 0,04 M), e de uma solução de NaOH 0,2 M. A força iônica de cada uma das soluções tampão foi ajustada em 0,1 M pela adição de NaCl. Para a determinação da quantidade de NaCl necessária para cada tampão, construiu-se uma curva analítica da condutividade em função da força iônica de soluções de concentração conhecida de NaCl. O pH de cada solução foi determinado após adição do NaCl, utilizando um pHmetro.

Preparou-se, ao abrigo da luz, soluções de 4-HO-Azo-Me e HO-(Azo-Me)₂ em etanol, com Absorvâncias no $\lambda_{\max}$ em torno de 2. Pipetou-se 1 mL da solução estoque de cada composto para a cubeta, com 1 mL da solução tampão. Registrou-se espectros de absorção, anotando-se a Absorvância no $\lambda_{\max}$. Construiu-se gráficos dos valores de Absorvância neste comprimento de onda, em função do pH. O valor de pKa foi obtido através do ponto de inflexão da curva, ao empregar uma função sigmoidal (equação 3.81 nos Apêndices).

3.2.5 Determinação da Intensidade da Fonte de Irradiação - Actinometria

A intensidade luminosa das fontes de radiação foi determinada por actinometria, utilizando $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (actinômetro de Parker) ou $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ (actinômetro de Reinecke). Estes procedimentos foram realizados em ambiente escuro.

3.2.5.1 Actinômetro de Parker

Para a determinação da intensidade das fontes de irradiação de 254 nm a 436nm, utilizou-se o tris-oxalatoferrato de potássio ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$) 78, ²⁴²⁻²⁴⁴, também denominado de Actinômetro de Parker. Todo o processo foi realizado no escuro. A solução foi sempre feita imediatamente antes do uso, dissolvendo o actinômetro em solução tamponada, e mantida no escuro.

Preparou-se as seguintes soluções:

(A) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 6 mmol L⁻¹ ou 0,15 mol L⁻¹, ambos em H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹;

(B) Solução tampão pH 6: Dissolveu-se 8,1681 g de acetato de sódio trihidratado em 64 mL de água, e adicionou-se 36 mL de H₂SO₄ 0,05M.

(C) Solução 1,10-fenantrolina 0,1%: Dissolveu-se 1 mg de 1,10-fenantrolina em 10 mL de água, e guardou-se a solução em frascos escuros.

2 mL da solução do actinômetro foram transferidos para uma cubeta idêntica à usada nos experimentos fotoquímicos, com boa agitação, e irradiados durante um período determinado. Manteve-se uma alíquota idêntica ao abrigo da luz.

Em seguida adicionou-se 0,8 mL da solução tampão B e 0,2 mL de solução C, fenantrolina 0,1%, à solução irradiada, e à solução mantida no escuro. Registrou-se a absorbância em 510 nm, após 20 minutos. Este experimento foi realizado pelo menos em duplicata, antes e após cada experimento fotoquímico.

Considerações a respeito do mecanismo químico envolvido na actinometria, bem como o desenvolvimento das equações empregadas neste procedimento, encontram-se no Apêndice 2.

3.2.5.1.1 Curva analítica de Fe (II)

3.2.5.1.1.1 Padronização da solução de Fe (II) (conforme a referência ²³³)

Dissolveu-se 1 g de KMnO_4 em cerca de 250 mL de água. Manteve-se esta solução a 60 °C por duas horas, filtrou-se em funil de vidro sinterizado e guardou-se em frasco de vidro, ao abrigo da luz.

Pesou-se analiticamente em torno de 0,1 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seco e dissolveu-se em 50 mL de água. Aqueceu-se a solução até cerca de 40 °C e adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 1:1. Gotejou-se a solução de KMnO_4 até persistência de coloração após 30 segundos. Realizou-se um branco, titulando apenas 50 mL de água + 10 mL de H_2SO_4 1:1 (v/v).

Dissolveu-se 3,47 g (12,5 mmol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 250 mL de H_2SO_4 0,05M. Adicionou-se pedaços de ferro metálico (0,13 g) para prevenir a oxidação, e manteve-se a solução ao abrigo da luz. Titulou-se esta solução com o KMnO_4 recém padronizado. Esta solução foi diluída para $4 \cdot 10^{-4}$ M, com H_2SO_4 0,05M, e esta, por sua vez, foi usada para produzir soluções com concentração de 0,02 a 0,1 mmol $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$.

3.2.5.1.1.2 Preparo da curva analítica

Adicionou-se numa cubeta, nesta ordem, 2 mL da solução de Fe^{2+} , 0,8 mL da solução tampão (**B**) e 0,2 mL de 1,10-fenantrolina 0,1% (**C**). A medida da absorbância da solução foi realizada após 20 minutos a contar da adição da fenantrolina. A curva foi realizada em duplicata, e todo o procedimento foi realizado ao abrigo da luz. Plotou-se os valores de Absorbância em 510nm em função da concentração de Fe^{2+} . O valor do coeficiente angular corresponde a $\epsilon_{510\text{nm}} \cdot b$.

3.2.5.2 Actinômetro de Reinecke

Para a determinação da intensidade das fontes de irradiação além de 436nm, utilizou-se o diaminotetrakis(isotiocianato)cromato(III) de potássio, $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$, também conhecido como actinômetro de Reinecke.

O actinômetro foi dissolvido em água para uma concentração de 0,01M, filtrado, e o pH verificado, de modo que estivesse em torno de 5,3-5,5. A solução recém preparada, foi transferida para uma cubeta de 1cm de caminho óptico, e irradiada por um tempo determinado, tipicamente 10 minutos. Então, efetuou-se uma diluição de dez vezes, num balão volumétrico, completando-o com uma solução de $Fe(NO_3)_3$ 0,1 mol L^{-1} em solução aquosa de $HClO_4$ 0,5 mol L^{-1} . O mesmo procedimento foi realizado com uma solução não irradiada do actinômetro, e a absorbância em 450nm medida.

3.2.5.2.1 Curva analítica de SCN^-

Preparou-se uma solução estoque 0,1 mol L^{-1} de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em $HClO_4$ 0,5 mol L^{-1} , e uma solução $5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} de KSCN em água, a qual foi posteriormente diluída para concentrações entre $2 \cdot 10^{-5}$ e $5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} .

Misturou-se, em um balão volumétrico de 5 mL, 2 mL da solução de Fe^{3+} 0,1 mol L^{-1} , 2 mL da solução de KSCN em concentrações variáveis e 1 mL de água. Após o período de 1 hora, mediu-se a absorbância da solução em 450 nm. Plotou-se os valores de Absorbância em 450nm em função da concentração de SCN^- . O valor do coeficiente angular corresponde a $\epsilon_{450nm} \cdot b$.

3.2.6 Determinação do Rendimento Quântico de Isomerização

Os experimentos fotoquímicos foram realizados em uma sala escura, com uma lâmpada de luz tênue. Teve-se o cuidado de manter a temperatura do ambiente constante, e boa agitação na cubeta, garantindo homogeneidade da amostra, e, portanto, minimizando flutuações na aquisição dos resultados. Exceto quando explicitado, estes experimentos foram realizados em atmosfera equilibrada com ar.

Preparou-se soluções dos corantes em benzeno, em concentrações entre $2 \cdot 10^{-5}$ e $5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, de forma que a absorbância no comprimento de onda de máxima absorção, λ_{max} ficasse em torno de 1. Manteve-se a solução à temperatura de 25 °C por pelo menos uma hora antes do início do experimento, o qual foi conduzido nesta mesma temperatura. Irradiou-se a solução, registrando espectros em intervalos determinados, até que não se observasse variação significativa na absorbância (Estado Fotoestacionário). Em todos os experimentos, utilizou-se um volume de solução de 2 mL.

No estudo de aminoazobenzenos, adicionou-se uma pequena quantidade (concentração final de 0,03M) de trietilamina, para neutralizar traços de impurezas ácidas.

Nos estudos fotoquímicos envolvendo irradiações em regiões com baixa absorvidade molar, duas alterações foram realizadas: **1** - A absorbância no λ_{max} foi aumentada para cerca de 2, desde que a Lei de Beer fosse obedecida nesta condição de concentração; **2** - A absorbância na região irradiada foi corrigida com a flutuação da linha base. Para descartar a possibilidade de uma mudança de mecanismo nesta concentração, experimentos foram realizados também numa concentração na qual o λ_{max} fosse de aproximadamente 1, e comparada.

Para obtenção dos valores de rendimento quântico, empregou-se dois métodos distintos, denominados de “método integral” e “método das conversões iniciais”. O desenvolvimento das equações empregadas neste procedimento, encontra-se no Apêndice 3.

Os dados obtidos foram tratados utilizando o software Origin 8.0.

3.2.7 Determinação do Rendimento Quântico de Isomerização Sensibilizada

As reações fotosensibilizadas foram realizadas de maneira similar à descrita em **3.2.6**, com a diferença de utilizar ciclohexano como solvente, e de adicionar uma pequena quantidade de um sensibilizador, 20 mM de benzeno, ou 1,2 mM de antraceno.

Nos casos em que se realizou o experimento em atmosfera inerte, a cubeta foi preenchida com um volume maior de solução (em torno de 3 mL), borbulhada com nitrogênio e tampada. O volume de solução foi calculado a partir da diferença entre a massa da cubeta vazia e a cubeta com solvente, dividida pela densidade do solvente, na temperatura de trabalho.

O valor de rendimento quântico foi obtido a partir de um plote de ΔAbs em função de t , para os primeiros 5 - 10% de conversão.

3.2.8 Determinação das Constantes Cinéticas de Isomerização térmica *Z-E* e de parâmetros termodinâmicos do processo de isomerização

Assim como para os experimentos fotoquímicos, os estudos de isomerização térmica também foram realizados em um ambiente escuro, com uma lâmpada de luz tênue. Irradiou-se uma solução do corante em benzeno, em concentrações entre $2 \cdot 10^{-5}$ e $5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, à temperatura constante, até não se observar variação da Absorbância (Estado Fotoestacionário). Registrou-se um espectro ao final deste período, e outros espectros em intervalos de tempo determinados, até que não se observasse variação significativa na absorbância no comprimento de onda de máxima absorção. Para alguns corantes, realizou-se a cinética de isomerização *Z-E* em temperaturas entre 25 e 65 °C, com o objetivo de determinar a Energia de Ativação do processo, bem como os parâmetros termodinâmicos do Estado de Transição.

As equações empregadas nestes cálculos encontram-se no Apêndice 4.

No estudo de aminoazobenzenos, adicionou-se uma pequena quantidade (concentração final de 0,03M) de trietilamina, para neutralizar traços de impurezas ácidas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos azocorantes

Em um primeiro momento, os azofenóis foram sintetizados pelo método de diazotação e acoplamento clássico (reação *in situ*), método mais comumente empregado na obtenção de azobenzenos assimétricos. As etapas de reação de diazotação e acoplamento em meio aquoso, gerando um azocorante, encontram-se sumarizadas no Esquema 4.1.

Esquema 4.1 - Síntese genérica de azofenóis substituídos na posição 4', em meio aquoso ²⁴⁵.

Inicialmente ocorre a geração de ácido nitroso *in situ*, o qual é em seguida protonado e sofre eliminação de uma molécula de água, gerando NO⁺, que reage com a amina aromática (a) levando ao N-nitroso derivado (b), tautômero do diazohidróxido (c). Mediante uma segunda protonação e perda de uma molécula de água, é produzido o sal de diazônio (d), estabilizado por ressonância. Por fim, ocorre uma

substituição aromática eletrofílica do fenol (**e**) com o nitrogênio eletrofílico do sal de diazônio, gerando o azofenol (**f**). A fim de aumentar a nucleofilicidade do fenol (**e**), mantém-se o mesmo em meio moderadamente alcalino ²⁴⁵. Este detalhe é crucial para o sucesso da síntese, pois um pH muito alto pode favorecer a reação do sal de diazônio com OH⁻, formando um diazohidróxido relativamente não-reativo, enquanto que num pH baixo, em que o fenol esteja protonado, a velocidade de substituição eletrofílica é baixa, também comprometendo o rendimento da síntese. Para reações de sais de diazônio com aminas aromáticas, por outro lado, o pH deve estar levemente ácido (5 > pH > 7); em pH menor, a amina encontra-se protonada, tendo sua nucleofilicidade diminuída ^{246,247}. Outro cuidado deve ser tomado ao realizar esta síntese em meio aquoso: a reação do íon diazônio com água gerando um fenol compete com o acoplamento, portanto a adição do sal de diazônio sobre o agente acoplador não deve ser demasiado lenta ²⁴⁸.

Entretanto, foi observado que este método apresenta alguns inconvenientes: No caso de se utilizar um fenol como agente acoplador, gerando hidroxiazobenzenos (azofenóis), grandes quantidades de ácido e base são empregadas, e a reação de neutralização decorrente da combinação do sal de diazônio e do fenolato gera elevada quantidade de calor, comprometendo a estabilidade do sal de diazônio, que geralmente se decompõem a temperaturas acima de 5 °C. Além disso, uma grande quantidade de sal é produzida, o que requer etapas de purificação exaustivas, e consequentemente perdas do produto desejado, além da geração de consideráveis quantidades de resíduos, o que se opõem a um apelo ambiental. Aminas com baixa solubilidade em água, tais como a 4-nitroanilina requerem um método especial de diazotação, empregando solvente orgânico, e um nitrito orgânico ²⁴⁹, numa estratégia sintética desenvolvida por Knoevenagel ²⁵⁰.

4.1.1 Testes de outras metodologias sintéticas

4.1.1.1 Utilização de resinas de troca iônica

Inspirados pelos princípios da Química Verde, alguns grupos de pesquisa têm desenvolvido técnicas de geração e/ou reação de sais de diazônio em condições

“mais limpas” ²⁵¹. Um método aparentemente promissor baseia-se no emprego de resinas de troca iônica, o que a princípio minimiza a geração de sal e outros subprodutos. Fixa-se na resina um ou mais reagentes, como NO_2^- , e adiciona-se a mesma ao sistema reacional (Esquema 4.2). Ao final da reação, a resina é filtrada, isolando o produto de interesse, praticamente puro ²⁵².

Esquema 4.2 - Síntese de azofenóis mediada por resinas catiônicas e aniônicas.

Seguindo estes procedimentos, em nosso laboratório, entretanto, verificou-se uma série de dificuldades de ordem prática, como a baixa solubilidade de algumas aminas à baixa temperatura (particularmente a 4-nitroanilina), o que requereu maior quantidade de solvente, modificando as condições necessárias para a reação; e a necessidade de uma quantidade considerável de solvente para recuperar o corante obtido da resina. Finalmente, a elevada quantidade de NaNO_2 necessária para imobilizar o NO_2^- na matriz polimérica, em comparação aos métodos tradicionais ^{232,249} desestimula o seu uso em larga escala.

4.1.1.2 Utilização de sais de diazônio estáveis à temperatura ambiente

Uma forma de contornar os problemas decorrentes da formação de sal e do controle da temperatura na reação de neutralização entre a solução ácida do sal de diazônio e a solução básica na qual se encontra o fenol, é a obtenção de sais de diazônio estáveis.

Outra vantagem é que ao se obter os sais de diazônio estáveis das aminas pouco solúveis, os inconvenientes de diluição decorrentes da obtenção dos azocorantes pelo método convencional não ocorrem.

A maior parte destes *p*-toluenosulfonatos (tosilatos) de arenodiazônio é estável até 600 °C ²⁵³, e essa alta estabilidade foi atribuída à forte afinidade entre o cátion e ânion: no cristal, a distância interiônica é de apenas 2,7 Å, ao passo que nos instáveis cloretos de arenodiazônio, costuma ser entre 3,22 a 3,56 Å ²⁵⁴. Esta estabilidade provavelmente tem origem na formação de um complexo do tipo doador/aceptor de elétrons, sendo que o sulfonato atua como doador de elétrons ao cátion diazônio, como foi deduzido para o caso de cátions diazônio com os contra-íons 1-naftilmetanosulfonato e 2-naftol-1-sulfonato ²⁵⁵. Outros exemplos de sais de diazônio com alta estabilidade térmica são os tetrafluoroboratos ²⁵⁶, porém muito sensíveis à umidade; hexafluorofosfatos ²⁵⁷; metanosulfonatos ²⁵⁸; *o*-benzenodisulfonimidas ²⁵⁹ e cloretos de zinco ²⁶⁰. Porém, os tosilatos podem ser considerados mais vantajosos em relação a estes últimos por apresentarem alta solubilidade em água e em uma variedade de solventes orgânicos, além de um custo reduzido ²⁵³.

Inicialmente tentou-se obter sais de diazônios estáveis segundo o método de Filimonov et al, 2008 ^{253a}, que os obtém na presença de resinas de troca iônica, porém não se obteve sucesso, ocorrendo formação de um sólido vermelho, diferentemente do relatado ^{253a}. Quantificando o teor de NO₂⁻ fixado na resina, observou-se que a estabilidade deste ânion na matriz é limitada, nas condições descritas no procedimento ^{253a}.

Uma pesquisa mais detalhada na literatura mostrou que estes mesmos resultados são reportados por Tang et al, 2010 ²³⁶, o qual ainda demonstra que o produto, supostamente um sal de diazônio, não é reativo frente a uma reação de Sandmeyer. Este produto provavelmente se trata do 4-aminoazobenzeno, o que sugere que *nas condições descritas no artigo de Filimonov et al, 2008* ^{253a}, o acoplamento se dá com a própria amina precursora.

Obteve-se mais sucesso na obtenção dos sais de diazônio na forma de tosilato conforme o método de Tang et al, 2010 ²³⁶. Uma ligeira modificação foi feita quanto à precipitação, que, sendo realizada em banho de gelo, resultou num maior rendimento em comparação ao reportado ²³⁶. Tendo obtido os sais de diazônio, empregou-se estes para a síntese de diversos azocorantes utilizados neste estudo.

Neste caso, quantidades razoáveis de um subproduto foram observadas, particularmente no caso de derivados de sais de diazônio com grupos ativantes, como $-\text{CH}_3$. Estudos preliminares de identificação revelaram que soluções de tais subprodutos apresentam aproximadamente o dobro do valor de absorbância daquelas do produto visado, comparando-se mesmas massas dos dois produtos. Tal observação é compatível com a existência de dois grupos azo na mesma molécula²⁶¹. O ponto de fusão corresponde ao de um azofenol com dois grupos azo, relatado na literatura^{261c}, apesar de a proporção de fenol:sal de diazônio empregada na reação ser unitária.

No método clássico de diazotação e acoplamento com fenol, os azofenóis obtidos são exclusivamente com padrão de substituição *para*, provavelmente devido ao fato de que estas reações são realizadas a temperaturas baixas (vide item 3.2.2.4.2.1.1, influência da temperatura).

A produção de bis-azofenóis é explicada através da teoria *Droplet*²⁶² (do inglês, gotícula), descrita a seguir.

Figura 4.1 - (a) Modelo de difusão na interface dos reagentes e (b) legenda com as espécies envolvidas.

Neste modelo, quando uma solução do sal de diazônio é colocada em contato com o acoplador, forma-se uma aglomeração do primeiro, cercada pelo acoplador (t_0). À medida que a reação de acoplamento ocorre (t_1), forma-se uma monocamada do produto monosubstituído. Este tenderá então a difundir através da camada do

acoplador. Entretanto, o composto monosubstituído poderá reagir com um segundo equivalente do componente azo presente nas vizinhanças, se esta reação for mais rápida que a velocidade de difusão (t_2), gerando um produto disubstituído. Este fato é surpreendente, pois um resíduo arilazo reduz a reatividade de um fenol ou naftol frente à substituição com um segundo íon diazônio num fator de 3 a 5 ordens de grandeza²⁴⁷. Esta particularidade não tem origem numa agitação ineficiente, uma vez que se relaciona a um processo ocorrendo no *microambiente* reacional^{204,247,263}.

Yamada et al, 1974²⁶⁴ investigaram a proporção de orto-azofenol, para-azofenol e 2,4-bis-azofenol gerados em diferentes solventes, a partir da reação entre tetrafluorborato de benzenodiazônio com fenol.

Belevi, Bourne, Rys, 1981²⁶⁵ estudaram a influência do pH e a concentração de tampão sobre o acoplamento entre tetrafluorborato de 4-sulfonilbenzenodiazônio e 1-naftol.

4.1.1.2.1 Estudo da influência das condições do meio sobre o rendimento da síntese do 4-toluilazofenol e do 2,4-bis(toluilazo)fenol

Para entender melhor as condições de reação para nosso sistema, em que utilizou-se *p*-toluenosulfonato como ânion estabilizador do sal de diazônio, testou-se três variáveis de reação: pH, solvente, além da influência da temperatura, sobre a reação entre tosilato de toluenodiazônio com fenol.

Esquema 4.3 - Reação entre tosilato de 4-metilbenzenodiazônio e fenol, gerando 4-toluilazofenol e 2,4-bis(toluilazo)fenol.

4.1.1.2.1.1 Influência da temperatura

A Tabela 4.1 mostra que mesmo a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, o produto substituído, 2,4bis-(toluilazo)fenol é obtido; a formação deste aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura, como mostrado na Tabela 4.1 e Figura 4.2.

Tabela 4.1 - Rendimentos do mono-azofenol e bis-azofenol em função da temperatura do meio, em pH 9, e mistura MeOH:água 1:1.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rendimento (%)		Razão <i>p</i> - / 2,4-bis
	4-HO-Azo-Me	HO-(Azo-Me) ₂	
-10	91,1	4,1	22
0	80,4	7,6	11
20	74,2	8,9	8
40	69,6	10,3	7
60	69,0	11,2	6

Figura 4.2 - Proporção de produtos em função da temperatura do meio, em pH 9, e mistura MeOH:água 1:1.

O aumento da temperatura poderia, em princípio, favorecer a formação do produto monosubstituído, por aumentar a difusão deste no meio. Entretanto, este fator parece não ser tão significativo, já que se observou o efeito inverso. O aumento da formação do produto substituído provavelmente está relacionado ao aumento da velocidade de reação de acoplamento do segundo grupo diazônio.

Além de a proporção de 2,4-bis(4-toluilazo)fenol ser maior com a elevação da temperatura, também se verificou a presença de subproduto(s) retido(s) na sílica, nas reações a alta temperatura, o que deve ser devido à ocorrência de reações paralelas, provavelmente gerando produtos de decomposição, via radicalar ²⁰⁴.

Não se encontrou na literatura nenhum estudo sistemático a respeito da influência da temperatura sobre a geração de bis-azofenóis.

4.1.1.2 Influência do pH

Em meio alcalino, a constante de velocidade da reação de acoplamento de sais de diazônio com fenóis é inversamente proporcional a $[\text{OH}^-]^2$, graças à conversão do íon diazônio **40** ao diazohidróxido **41** e ao diazotato **42**, não reativos. Em meio ácido, a constante de velocidade é inversamente proporcional a $[\text{H}^+]$, devido à diminuição da espécie reativa fenolato, **44** ²⁰⁴.

Esquema 4.4 - Equilíbrios ácido-base dos componentes sal de diazônio e fenol.

Em decorrência dos vários equilíbrios ácido-base das espécies envolvidas, a velocidade da reação é máxima em pH em torno de 10 ^{204,266} (Figura 4.3), (com o equilíbrio deslocado na direção do íon diazônio **40** e fenolato **44**).

Figura 4.3 - Curva teórica do pH versus log da constante de velocidade da reação de acoplamento diazo com fenóis. Adaptado da referência ²⁶⁶.

A base também é necessária como catalisador, de modo a gerar irreversivelmente o produto azo **46** a partir de um intermediário catiônico **45**, considerando o equilíbrio ácido/base ^{204,268} (Esquema 4.5):

Esquema 4.5 - Equilíbrio ácido/base da reação, e geração irreversível do azocomposto na presença de base. Adaptado da referência ^{204,268}.

Segundo os resultados expostos na Tabela 4.2, a proporção do produto mono-azofenol diminui com o aumento do pH, acompanhado do aumento do bis-azofenol.

Tabela 4.2 - Rendimentos do mono-azofenol e bis-azofenol em função do pH do meio, a 0 °C, e em MeOH:água 1:1.

pH	Rendimento (%)		Razão <i>p</i> - / 2,4-bis
	4-HO-Azo-Me	HO-(Azo-Me) ₂	
8	89	2	45
9	80	7	11
10	51	23	2

Conforme discutido anteriormente, em pH alcalino (>10), o fenol está na forma desprotonada, que é a espécie reativa no acoplamento com o sal de diazônio ²⁶³, tornando a cinética mais rápida. Se a reação é executada abaixo da faixa de pH “ótima”, que é 10, menor quantidade do produto 2,4-(bis-azo)fenol é obtida (Tabela 4.2). Em meio excessivamente alcalino, há competição com a dediazotação (decomposição) dos sais de diazônio, gerando fenóis ^{204,263}. Ainda há que se considerar que na segunda reação de acoplamento, gerando o bis-azofenol, o nucleófilo é o mono-azofenol, cujo pH em solução aquosa é de cerca de 8 ²⁶⁷. Logo, acima deste valor de pH, o mono-azofenol tem sua nucleofilicidade aumentada em relação à espécie neutra.

O modelo de *Droplet* também é útil na interpretação do efeito do pH. Quando um próton é liberado durante a etapa de substituição eletrofílica, este provoca um gradiente de pH local; então, a concentração local dos reagentes é alterada como consequência da alteração no equilíbrio ácido/base dos componentes diazo e acoplador. Então, caso a reação de acoplamento for mais rápida que a difusão dos prótons liberados na zona reacional, o gradiente de pH irá comprometer a seletividade da síntese ²⁶⁵.

4.1.1.3 Influência do solvente

Ao realizar a reação de acoplamento em acetona e acetonitrila, obteve-se uma mistura heterogênea, dada a baixa solubilidade do sal de diazônio nestes solventes.

Ainda se observou, por TLC, que nestes dois solventes, há formação de outros produtos, ausentes na reação em água:metanol. Provavelmente trata-se de produtos da reação com o solvente ²⁶⁸.

Ao analisar quantitativamente a proporção de produtos obtidos em função do meio (Tabela 4.3), não se encontrou uma correlação entre a proporção de produtos e a polaridade do solvente, representada pela respectiva constante dielétrica.

A formação do produto monosubstituído é significativamente menor em meio de acetona.

Tabela 4.3 - Proporção de produtos obtidos na reação entre 4-toluilbenzenodiazônio e fenol, à temperatura ambiente e pH 9, e constantes dielétricas relativas dos solventes utilizados.

Meio	Rendimento (%)		Razão <i>p</i> - / 2,4-bis	ϵ_r 298 K ^a
	4-HO-Azo-Me	HO-(Azo-Me) ₂		
Água	75,8	4,3	17,6	78,36
Água:MeOH 1:1	80,4	7,6	10,6	-
Metanol	89,2	2,6	34,3	32,66
Acetonitrila	82,9	6,3	13,2	35,94
Acetona	66,4	6,5	10,2	20,56

a) Constante dielétrica relativa a 298 K. Referência ¹⁹⁸.

4.1.1.4 Influência do substituinte

No caso da reação entre tosilato de 4-toluilbenzenodiazônio e fenol, a geração do bis-azofenol é favorecida em pH 10, e altas temperaturas; sendo reduzido a quantidades traço na reação em pH 8, e baixa temperatura.

Ao sintetizar vários bis-azofenóis e *p*-azofenóis, observou-se ainda que a formação do respectivo bis-azofenol aumenta na ordem dos substituintes na posição

4' do sal de diazônio: $-\text{NO}_2 < -\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3$, o que pode ser correlacionado com as constantes de Hammett para estes substituintes^{269,270}. Este fato reflete o efeito do caráter eletrônico do substituinte no anel derivado do sal de diazônio, uma vez que na segunda reação de acoplamento, o mono-azofenol é o nucleófilo, e a sua nucleofilicidade é influenciada pelo grupo substituinte. Na reação com sal de 4-nitrobenzenodiazônio, apenas quantidades traço do bis-azofenol foram obtidas.

Adicionalmente, a formação de resíduos, retidos na sílica, típicos de decomposição de sais de diazônio, via radicalar²⁰⁴, quase não ocorre na reação com sal de 4-nitrobenzenodiazônio, o que denota a estabilidade deste sal, e/ou a cinética da reação frente a fenol mais elevada, sendo consumido rapidamente.

Abaixo são elencados os *p*-azofenóis e bis-azofenóis obtidos neste estudo utilizando os sais de diazônio estáveis conjuntamente com os dados de caracterização (ponto de fusão; ¹H-RMN, e espectrometria de massa (pico do íon molecular). Os espectros ¹H-RMN e espectros de massa são apresentados no Apêndice 5.

Amina precursora	<i>p</i> -azofenol		bis-azofenol
4-HO-Azo-Me		HO-(Azo-Me) ₂	
pf (°C)	149 - 150		170 - 171	
Lit. (°C)	148 ^a		170 ^b	
RMN ¹ H	(300 MHz, acetona-d ₆) δ 2.41 (s, 3H), 6.92 - 7.06 (m, 2H), 7.26 - 7.42 (m, 2H), 7.74 - 7.80 (m, 2H), 7.81 - 7.87 (m, 2H), 9.06 (s, 1H).		(300 MHz, CDCl ₃) δ 2.44 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 7.13 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 1H), 7.29 - 7.38 (m, 4H), 7.83 (dd, <i>J</i> = 8.3, 3.9 Hz, 4H), 7.98 (dd, <i>J</i> = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 8.54 (d, <i>J</i> = 2.4 Hz, 1H), 13.36 (s, 1H).	
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	Calculado: 212.0950	Encontrado: 212.0911	Calculado: 330.1481	Encontrado: 330.1448

^a Referência 271.

^b Referência 272.

Amina precursora	<i>p</i> -azofenol	bis-azofenol
4-HO-Azo-H	HO-(Azo-H) ₂	
pf (°C)	150 - 153	127 - 129	
Lit. (°C)	151 - 152 ^a	130 - 131 ^b	
RMN ¹ H	-	(300 MHz, CDCl ₃) δ 7.09 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 1H), 7.45 (dddd, <i>J</i> = 8.4, 6.9, 4.7, 2.1 Hz, 6H), 7.86 (dd, <i>J</i> = 4.6, 3.0 Hz, 4H), 7.95 (dt, <i>J</i> = 7.2, 3.6 Hz, 1H), 8.52 (d, <i>J</i> = 2.4 Hz, 1H), 13.25 (s, 1H).	
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	-	Calculado: 302.1168	Encontrado: 302.1147
Rendimento (%)	84	5	

^a Referência 273^b Referência 264

Amina precursora	<i>p</i> -azofenol	bis-azofenol
4-HO-Azo-OMe	HO-(Azo-OMe) ₂	
pf (°C)	138 - 139	135 - 136	
Lit. (°C)	139 ^a	- ^b	
RMN ¹ H	-	(300 MHz, CDCl ₃) δ 3.83 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 6.96 (dd, <i>J</i> = 9.0, 4.7 Hz, 5H), 7.04 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 1H), 7.86 (dd, <i>J</i> = 6.3, 2.6 Hz, 4H), 8.41 (d, <i>J</i> = 2.4 Hz, 1H), 13.19 (s, 1H).	
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	-	Calculado: 362.1379	Encontrado: 362.1358
Rendimento (%)	74	6	

^a Referência 271^b Produto inédito

Amina precursora	<i>p</i> -azofenol	bis-azofenol
4-HO-Azo-NO ₂	HO-(Azo-NO ₂) ₂
pf (°C)	212 - 214	280 - 281
Lit. (°C)	208 ^a	282 ^b
RMN ¹ H	(300 MHz, acetona-d ₆) δ 7.03 - 7.10 (m, 2H), 7.91 - 7.98 (m, 2H), 8.03 - 8.10 (m, 2H), 8.39 - 8.47 (m, 2H), 9.41 (s, 1H).	-
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	Calculado: 243.0644 Encontrado: 243.0605	-
Rendimento (%)	94	<0,5

^a Referência 274^b Referência 275

O HO-(Azo-NO₂)₂ é escassamente solúvel em diversos solventes testados, inclusive clorofórmio, nos quais os demais bis-azofenóis são bem solúveis; o que impossibilitou a sua caracterização por qualquer técnica além do ponto de fusão.

4.1.2 Síntese do 4-metil-2-[(4-toluil)azo]-fenol (2-HO-Azo-Me)

De modo a ter um modelo espectroscópico e de isomerização da porção *orto*-do bis-azofenol, sintetizou-se também um 2-azofenol, reagindo-se o sal de diazônio com 4-cresol, ao invés de fenol. Desta maneira, o acoplamento ocorre na posição *orto* à hidroxila, uma vez que a posição 4 já está ocupada por um grupo metila (Esquema 4.6).

Esquema 4.6 - Reação entre tosilato de 4-metilbenzenodiazônio e 4-metilfenol, gerando o respectivo *orto*-azofenol.

2-toluilazofenol (2-HO-Azo-Me)		
pf (°C)	110 - 112	
Lit. (°C)	112 - 113 ^a	
RMN ¹ H	(300 MHz, CDCl ₃) δ 2.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 6.92 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 1H), 7.15 (dd, <i>J</i> = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.31 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H), 7.73 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 1H), 7.77 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 12.76 (s, 1H).	
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	Calculado: 226.1106	Encontrado: 226.1047
Rendimento (%)	55	

^a Referência 276

O bis-(toluilaço)anisol (MeO-(Azo-Me)₂) foi sintetizado para estudar a influência da alquilação do resíduo fenólico (e, portanto, a inexistência da ligação de hidrogênio) sobre o comportamento fotoquímico da molécula. Empregou-se dois agentes alquilantes para tal, o sulfato de dimetila e o tosilato de metila. O substituinte metil, mais simples dos substituintes alquil, deve produzir o menor efeito estérico possível sobre o grupo orto azo. O rendimento químico foi idêntico para ambas as reações (89 %). Após o processo de purificação, por cromatografia em coluna, verificou-se que o produto se apresenta na forma de um líquido viscoso, à temperatura ambiente, que se solidifica completamente somente após alguns dias.

bis-(toluilaço)anisol (MeO-(Azo-Me)₂)		
pf (°C)	95 - 96	
Lit. (°C)	^a	
RMN ¹ H	(300 MHz, CDCl ₃) δ 2.44 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 3H), 2.44 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 3H), 4.11 (s, 3H), 7.21 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 1H), 7.30 (d, <i>J</i> = 3.6 Hz, 2H), 7.33 (d, <i>J</i> = 3.5 Hz, 2H), 7.82 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 7.88 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 8.05 (dd, <i>J</i> = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 8.22 (d, <i>J</i> = 2.4 Hz, 1H).	
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	Calculado: 345.1715	Encontrado: 345.1704
Rendimento (%)	89	

^a Produto relatado na literatura, porém não foi caracterizado por ponto de fusão.

Referência 277.

4.1.3 Síntese do 2-(4'-N,N-dietilamino-fenilazo)-fenol (2-HO-Azo-NEt₂) e 4-(4'-N,N-dietilamino-fenilazo)-fenol (4-HO-Azo-NEt₂)

A dizotação direta do 4-aminofenol e a diazotação da 4-(N,N-dimetilamino)anilina seguida de acoplamento subsequente com fenol, não foram bem sucedidas, resultando em vários subprodutos. Isto se deve à 1) oxidação do aminofenol e 2) tendência do sal de diazônio com substituinte 4-N,N-dimetilamino em sofrer dediazotação, gerando radicais arila ²⁴⁹, conforme proposto no Esquema 4.7.

Esquema 4.7 - Estruturas canônicas de ressonância de um sal de diazônio com substituinte eletrodador, como dialquilamino, e reação de dediazotação.

O grupo dialquilamino torna o anel aromático altamente ativado, por um efeito mesomérico, estabilizando a terceira estrutura de ressonância no Esquema 4.7, o que pode levar à eliminação de N₂ molecular, e a geração dos subprodutos.

Em relação ao problema (1) oxidação do aminofenol, os produtos de diazotação de *o*- e *p*-aminofenóis apresentam-se em solução na forma de *zwitterions* (**a**), mesoméricos com as diazo quinonas (**b**) ²⁴⁷.

Esquema 4.8 - Estruturas das formas fenóxi-diazônio e diazo quinonas.

Portanto, a diazotação de aminofenóis é mais complexa que a de arilaminas mais simples, devendo-se considerar o comportamento não apenas do sal de diazônio de aminofenol, mas também da diazo quinona. A reação deve ser conduzida em condições específicas, de modo a evitar a oxidação (irreversível) a quinonas; como a

diazotação em meio fracamente ácido ²⁴⁷, ou na presença de íons metálicos, como zinco ou cobre ^{72,247,278}.

Optou-se então, por empregar um grupo protetor na amina precursora, evitando a sua oxidação, e posteriormente à etapa de diazotação e acoplamento, realizar a desproteção, obtendo o azofenol livre, conforme representado no Esquema 4.9.

Esquema 4.9 - Reação geral de obtenção de N,N-dietilaminoazofenóis.

2-[4'-(N,N-dietilamino)-fenilazo]-fenol (2-HO-Azo-NEt₂)		
pf (°C)	100 - 101	
RMN ¹ H	(200 MHz, CDCl ₃) δ 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 6H), 3.46 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 6.73 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.00 (ddd, J = 8.4, 5.3, 1.5 Hz, 2H), 7.18 - 7.25 (m, 1H), 7.74 - 7.81 (m, 2H), 7.83 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 13.23 (s, 1H).	
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	Calculado: 269.1528	Encontrado: 269.1480
Rendimento (%)	57	

Produto inédito.

4-[4'-(N,N-dietilamino)-fenilazo]-fenol (4-HO-Azo-NEt₂)	
pf (°C)	148 - 149
Lit. (°C)	158,4 ^a
RMN ¹ H	-
Massa Molecular	-
Rendimento (%)	82

^a Referência 279.

4.1.4 Síntese do 2-[4-(N,N-dietilamino)fenilazo],4-(4-nitrofenilazo) fenol (NO₂-Azo-(OH)-Azo-NEt₂)

De modo a obter bis-azobenzenos que diferem quanto ao sal de diazônio (estes serão posteriormente denominados como bis-azofenóis híbridos, para simplificação), buscou-se reagir um sal de diazônio com um azofenol, ao invés de fenol.

Na reação entre 4-(4-dietilamino-fenilazo)-fenol (4-HO-Azo-NEt₂) e tosilato de *p*-nitrobenzenodiazônio, uma mistura complexa de produtos foi obtida, sendo alguns deles inclusive fluorescentes.

Esquema 4.10 - Reação entre 4-HO-Azo-NEt₂ e tosilato de 4-nitrobenzenodiazônio.

Apesar de ter-se isolado as frações coloridas (e que portanto, poderiam se tratar de um azocorante), a técnica de UV/Vis demonstrou que os produtos coloridos são incompatíveis com a existência de dois cromóforos azo ($\epsilon < 2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A caracterização por RMN ¹H também não revelou a estrutura pretendida para nenhuma das frações. Uma provável reação de fragmentação do bis-azofenol deve estar envolvida. Porém, por questões de pertinência, esta reação de decomposição não será discutida em mais detalhes.

A reação entre 2-(4-dietilamino-fenilazo)-fenol (2-HO-Azo-NEt₂) e tosilato de *p*-nitrobenzenodiazônio, de outra maneira, gerou apenas um produto.

Esquema 4.11 - Reação entre 2-HO-Azo-NEt₂ e tosilato de 4-nitrobenzenodiazônio.

Nesta reação, o sal de diazônio enfrenta bem pouco impedimento estérico, na reação de substituição eletrofílica aromática (S_EAr), diferentemente da pretendida reação anterior, e dos exemplos de bis-azofenóis “não-híbridos” obtidos como subproduto na reação de obtenção do *para*-azofenol.

O acoplamento do sal de diazônio com o 2-HO-Azo-NEt₂ é menos favorável em relação ao fenol, em decorrência da presença do grupo azo, o qual torna o azofenol menos nucleofílico. A situação seria mais dificultada empregando-se 4-HO-Azo-NO₂ e tosilato de 4-dietilaminobenzenodiazônio, os quais são respectivamente um nucleófilo muito fraco, e um sal de diazônio pouco estável.

Não se encontrou relatos de acoplamento de sais de diazônio com azofenóis na literatura.

2-[4-(N,N-dietilamino)fenilazo],4-(4-nitrofenilazo)fenol (NO ₂ -Azo-OH-Azo-NEt ₂)		
pf (°C)	182 - 183	
RMN ¹ H	(200 MHz, CDCl ₃) δ 1.26 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H), 3.49 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H), 6.77 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 7.11 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 1H), 7.83 (d, <i>J</i> = 9.2 Hz, 2H), 7.94 (dd, <i>J</i> = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 8.02 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H), 8.38 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H), 8.48 (d, <i>J</i> = 2.3 Hz, 1H), 13.93 (s, 1H).	
Massa Molecular (M ⁺) (m/z)	Calculado: 418.1753	Encontrado: 418.1685
Rendimento (%)	36	

Produto inédito.

4.1.5 Síntese das díades de azobenzenos com espaçador acetila

Na elaboração de díades de azobenzenos intermediadas (ligadas através de um espaçador) utilizou-se o brometo de bromo acetila, um reagente que difere quanto à reatividade dos brometos, o que permite grande seletividade na substituição de cada haleto.

Neste espaçador o resíduo haleto de acila é muito mais reativo que o resíduo haleto de alquila ²⁸⁰, o que resulta em uma alta seletividade de obtenção deste composto, que ao reagir com álcoois ou aminas forma exclusivamente os respectivos ésteres ou amidas.

Esquema 4.12 - Reações de azofenóis e aminoazobenzenos com o brometo de bromoacetila.

Esta primeira reação do espaçador corresponde à substituição nucleofílica à carbonila, cujo mecanismo simplificado é ilustrado abaixo, na síntese da amida ²⁸¹.

Esquema 4.13 - Mecanismo da reação da primeira etapa de substituição nucleofílica, de obtenção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂. Adaptado da Referência ²⁸¹.

Testes TLC comprovaram que a reação foi quantitativa na primeira etapa. Uma vez obtido o éster ou a amida, ainda existe a possibilidade de uma reação de substituição nucleofílica no carbono saturado do outro resíduo do espaçador. Pode-se reagir esta porção com um álcool ou amina, gerando, respectivamente, ligações do tipo éter ou a alquilação da amina.

Esta segunda reação de substituição (Esquema 4.14), requer condições mais drásticas, devido à menor reatividade do brometo de alquila. Neste caso realizou-se a reação com 4-[4'-(N,N-dietilamino)-fenilazo]-fenol (4-HO-Azo-NEt₂) a 60°C (a primeira etapa foi feita à temperatura ambiente, sendo que inclusive é recomendado banho de gelo na etapa de adição do brometo de acetila) e adicionou-se quantidades catalíticas de iodeto (reação de Finkelstein) uma vez que iodeto é melhor grupo de saída que brometo ²⁸². Para neutralizar o próton liberado na reação, utilizou-se K₂CO₃ na presença do éter coroa 18-crown-6, para auxiliar a solubilização da base em meio orgânico.

Esquema 4.14 - Reação geral e mecanismo da reação da segunda etapa de substituição nucleofílica, de obtenção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂. Adaptado da Referência ²⁸¹.

4-(N,N-dietilamino)azofenoxiacetato) de 4'-(fenilazo)fenil-amida (H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt ₂)		
pf (°C)	183 - 184	
RMN ¹ H	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 1.23 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H), 3.45 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 4H), 4.71 (s, 2H), 6.72 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 7.06 - 7.13 (m, 2H), 7.43 - 7.56 (m, 3H), 7.75 - 8.00 (m, 10H), 8.46 (s, 1H).	
Massa Molecular (M H ⁺) (m/z)	Calculado: 506.2430	Encontrado: 506.2370
Rendimento (%)	45	

Produto inédito.

Realizou-se também estas reações com o espaçador brometo de bromo acetila inicialmente com um álcool (4-HO-Azo-H, formando uma ligação éster) e posteriormente com 4-(4-dietilamino-fenilazo)-fenol (4-HO-Azo-NEt₂) (formação de ligação éter), entretanto foram obtidos vários subprodutos sem formação apreciável do produto desejado.

Uma possível explicação para esta observação é a menor estabilidade do éster aromático, devido a um processo de transesterificação, conforme ilustrado no Esquema 4.15:

Esquema 4.15 - Mecanismos da reação de substituição nucleofílica do haleto ligado ao carbono saturado, na obtenção de uma díade conectada por ligações éster e éter, e processo de transesterificação. Adaptado da Referência ²⁸¹.

Há que se considerar que, no caso de se empregar dois fenóis diferentes, na elaboração da díade, além dos ésteres derivados de álcoois diferentes, $R_1\text{-COO-}R_2$ e $R_2\text{-COO-}R_1$, ésteres do mesmo álcool podem ser também produzidos:

À luz desse mecanismo, procedeu-se a síntese da díade H-Azo-OAc-O-Azo-H, que emprega o mesmo fenol na primeira e segunda reação, uma vez que deve se obter um único produto, mesmo ocorrendo a transesterificação.

A clivagem e transesterificação depende da estabilidade do éster; enquanto derivados alifáticos são relativamente estáveis, ésteres aromáticos são clivados com facilidade, uma vez que fenolatos são bons grupos de saída ²⁸³.

4-fenilazofenoxiacetato) de 4'-(fenilazo)fenol (H-Azo-OAc-O-Azo-H)

pf (°C)	161 - 166	
Massa Molecular (M H+) (m/z)	Calculado: 437.1613	Encontrado: 437.1721.
Rendimento (%)	90	

Produto inédito.

Considerando que o ponto de fusão desta díade ocorre num intervalo amplo de temperatura, é provável que este produto ainda não se encontra suficientemente puro. A caracterização por RMN ^1H (não mostrada) também sugere que existem contaminantes neste produto.

Compostos modelo das duas porções da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ também foram obtidos, e a reatividade de cada uma delas pode ser interpretada de maneira semelhante que a primeira e a segunda etapa de obtenção da díade.

Na obtenção da N-[4-(fenilazo)fenil]-acetamida (M-Azo 1), 4-aminoazobenzene reage rapidamente com cloreto de acetila, à temperatura ambiente, em decorrência da elevada reatividade do haleto de acila.

Esquema 4.16 - Reação de acetilação do 4-aminoazobenzeno, gerando M-Azo 1.

A síntese do 2-[4-(N,N-dietilamino) azofenoxiacetato)] de metila (M-Azo 2), em contrapartida, requereu longo tempo de reação, aquecimento, e presença de catalisador (KI).

Esquema 4.17 - Reação de alquilação do 4-N,N-dietilaminoazobenzeno, gerando M-Azo 2.

N-[4-(fenilazo)fenil]-acetamida (M-Azo 1)		
pf (°C)	143	
Lit. (°C)	146 ^a	
RMN ¹ H	(300 MHz, CDCl ₃) δ 2.23 (s, 3H), 7.38 - 7.44 (m, 1H), 7.40 - 7.55 (m, 3H), 7.68 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H), 7.86 - 7.95 (m, 4H).	
Massa Molecular (M H ⁺) (m/z)	Calculado: 239.1059	Encontrado: 239.1022
Rendimento (%)	91	

^a Referência 284.

2-[4-(N,N-dietilamino) azofenoxiacetato)] de metila (M-Azo 2)		
pf (°C)	103	
Lit. (°C)	-	
RMN ¹ H	(300 MHz, CDCl ₃) δ 1.22 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 6H), 3.45 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 4H), 3.82 (s, 3H), 4.70 (s, 2H), 6.71 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 2H), 6.96 - 7.01 (m, 2H), 7.82 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 4H).	
Massa Molecular (M H ⁺) (m/z)	Calculado: 341.1739	Encontrado: 341.1716
Rendimento (%)	90	

Produto inédito.

Outro modelo, o M-Azo 2' também foi sintetizado, empregando-se o método de acoplamento usando sal de diazônio estável.

N,N-dietilaminoazobenzeno (M-Azo 2')		
pf (°C)	95	
Lit. (°C)	95 ^a	
RMN ¹ H	(500 MHz, CDCl ₃) δ 1.23 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 6H), 3.46 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 4H), 6.73 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H), 7.37 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H), 7.47 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.83 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.86 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H).	
Massa Molecular (M H ⁺) (m/z)	Calculado: 253.1579	Encontrado: 253.1573
Rendimento (%)	76	

^a Referência 155.

Sumário e Conclusões

Sínteses

□ Foi investigada neste projeto, pela primeira vez, a influência da *temperatura* na formação de mono e bis-azofenóis, utilizando os respectivos sais de diazônio estáveis, adicionalmente às condições de pH e solvente que já haviam sido estudadas anteriormente por Belevi, Bourne, Rys, 1981 ²⁶⁵ e Yamada et al, 1974 ²⁶⁴, e sumarizadas por Szele e Zollinger ²⁶³.

Os bis-azofenóis são formados preferencialmente em condições de pH que garantem a formação e estabilização do fenóxido (nucleófilo), a partir do fenol. Com relação ao solvente, obteve-se o bis-toluilazofenol em quantidades apreciáveis tanto em solventes dipolares apróticos, quanto em meios polares como uma mistura de MeOH:água 1:1, o que a princípio deveria dificultar a sua síntese, por um efeito de solvatação da hidroxila fenólica, conforme sugerido por Yamada et al, 1974 ²⁶⁴.

Temperaturas maiores (40 - 60 °C) favorecem a formação dos bis-azofenóis. Esta constatação pode ser interpretada nos contextos:

i) reforça o modelo *Droplet*, que não é difusional convencional, pois se o processo fosse difusional, com o aumento da temperatura deveria ocorrer uma menor formação do bis-azofenol.

ii) indica que o aumento da temperatura favorece a cinética da segunda reação de substituição (ataque em *orto* no *p*-azofenol formado na primeira reação de substituição), o que se justifica pela menor reatividade do *p*-azofenol em relação ao fenol (na verdade, em meio básico, os respectivos fenóxidos).

O efeito da temperatura também pode ser a explicação de se observar, na reação clássica de acoplamento entre fenóis e sais de diazônio, exclusivamente o produto *p*-azofenol, uma vez que esta reação é realizada a baixas temperaturas (< 5 °C). Ao realizar estudos com os sais de diazônio estáveis na temperatura de -10 °C, o rendimento do *p*-azofenol é da ordem de 90% e do bis-azofenol de 4%.

□ Também foi possível averiguar a influência do substituinte presente no sal de diazônio na formação dos bis-azofenóis, uma vez que os estudos já existentes se atêm exclusivamente ao sal de anilínio, enquanto que no presente trabalho, realizou-se estudos com uma série de anilínios substituídos.

A maior formação de bis-azofenóis segue o caráter elétron doador do substituinte, uma vez que na segunda reação de acoplamento, o mono-azofenol é o nucleófilo, e a sua nucleofilicidade é influenciada pelo grupo substituinte.

□ Neste trabalho também foi obtido um bis-azofenol híbrido, ou seja, com um *padrão de substituição diferente* respectivamente nas porções *o*-azofenol e *p*-azofenol. Para a obtenção do bis-azofenol híbrido, utilizou-se um *o*-azofenol como espécie nucleofílica, que reage com um sal de diazônio que apresenta um padrão de substituição diferente do nucleófilo.

O bis-azofenol $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ provavelmente é o primeiro bis-azofenol híbrido, uma vez que se encontrou na literatura apenas a descrição de bis-azofenóis derivados do mesmo sal de diazônio.

□ Obteve-se díades formadas por azobenzenos com diferentes grupos funcionais, utilizando brometo de bromoacetila como grupo para realizar a ligação entre cada unidade azobenzênica.

A maior reatividade do grupo bromo-acetila em relação ao grupo brometo de alquila permitiu a ligação seletiva de um aminoazobenzeno à terminação acetila, gerando uma ligação amida; posterior reação com um azofenol gerou um éter, formando assim uma díade.

A segunda reação para a formação do éter não é trivial, sendo necessários i) substituição *in situ* do grupo de saída (*leaving group*) da terminação haleto de alquila (troca de Br por I); ii) utilização de éter coroa para solubilização de carbonato e iodeto em meio orgânico; iii) um azofenol com substituinte *para* elétron-doador.

□ Ao se reagir o brometo de bromoacetila inicialmente com um azofenol, forma-se inicialmente o respectivo éster, porém a segunda reação pode levar a mais de um produto, devido provavelmente a uma reação de trans-esterificação. Neste trabalho, por uma questão de simplificação, levando em consideração este aspecto, utilizou-se o mesmo tipo de azofenol na primeira e segunda reação.

□ As díades com espaçador azobenzeno-X-porfirina, idealizadas no início do estudo, não foram ainda obtidas de forma satisfatória, embora a metodologia sintética seja a mesma das díades azobenzeno-X-azobenzeno. Apesar disto, foi desenvolvida uma

condição mais eficiente para a obtenção de mono-nitroporfirinas; que são as precursoras das respectivas mono-aminoporfirinas, que são empregadas nas reações com o espaçador. Por uma questão de pertinência, esta parte do desenvolvimento do trabalho não foi aqui abordada.

4.2 Comportamento Espectral dos Azocorantes

4.2.1 Espectros de Absorção

4.2.1.1 Constantes de Absortividade Molar dos azocorantes

Os valores de absorvidade molar foram determinados em benzeno. Um exemplo é o resultado do 4-HO-Azo-Me. Os espectros das adições sucessivas da solução estoque são apresentados na Figura 4.4a. O plot da absorbância da banda π - π^* em função da concentração de corante é mostrada na Figura 4.4b.

Figura 4.4 - (A) Espectros obtidos mediante adições crescentes da solução estoque de 4-HO-Azo-Me e (B) gráfico usando Absorbância no $\lambda_{\text{max}} = 348$ nm, em função da concentração.

Os experimentos foram realizados tipicamente em concentrações entre $1 \cdot 10^{-6}$ e $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, sendo que nesta faixa, a absorção segue a Lei de Beer, indicando a presença de uma única espécie, ou seja, ausência de agregados.

4.2.1.2 Características espectrais de 2-HO-Azo-Me, 4-HO-Azo-Me, HO-(Azo-Me)₂ e MeO-(Azo-Me)₂

No 4-toluilazofenol (4-HO-Azo-Me), verifica-se uma banda intensa na região do ultravioleta (Figura 4.5), a qual é assinalada como de natureza π - π^* ²⁸⁵; e uma banda de menor intensidade, na região do visível, de natureza n - π^* ^{286,287}. A banda π - π^* é

consideravelmente deslocada batocromicamente (348 nm), em relação ao azobenzeno não substituído (320 nm) ⁶¹. O fato de haver uma separação energética considerável entre as bandas π - π^* e n - π^* , classifica este corante como um intermediário entre os azobenzenos e os aminoazobenzenos ⁶¹, dado o efeito mesomérico do grupo hidroxil, o qual é menos pronunciado em relação ao grupo amino, ou alquilamino.

Figura 4.5 - Espectros de absorção do 2,4-bis-(toluilaazo)fenol e dos modelos 2- e 4-toluilaazofenol em benzeno.

No 2-toluilaazofenol (2-HO-Azo-Me), duas bandas intensas ocorrem no espectro eletromagnético; uma banda π - π^* , em 334 nm, e uma banda π - π^* na região do visível, em 397 nm, a qual é atribuída à estabilização por ressonância relacionada à ligação de hidrogênio intramolecular entre o próton hidroxílico e o grupo azo ^{188b,207,288}, a qual deve sobrepor a banda n - π^* .

Estruturalmente, o bis-azofenol é constituído por um *para*-azofenol (4-HO-Azo-Me) e um *orto*-azofenol (2-HO-Azo-Me), em que o anel fenílico que apresenta a hidroxila (fenol) é comum aos dois resíduos azo.

Analisando o comportamento espectral do bis-azofenol (HO-(Azo-Me)_2), verifica-se que este é aproximadamente uma somatória dos modelos mono-azofenóis, ou seja, o efeito dos cromóforos isolados sobre a absorção no bis-azofenol é praticamente aditiva, o que significa que não há comunicação eletrônica intensa entre os grupos azo na molécula, no estado fundamental. Este possui uma banda intensa na região de 351 nm e um ombro em cerca de 435 nm.

O máximo de absorção do HO-(Azo-Me)_2 é próximo do máximo de absorção da porção 4-HO-Azo-Me (348 nm), uma vez que este apresenta uma maior absorvidade molar (ϵ) que a correspondente porção 2-HO-Azo-Me nesta região (vide Tabela 4.4). A absorção na região de 435 nm, deve ser, assim como no 2-HO-Azo-Me, devido à formação da ligação de hidrogênio intramolecular ²⁸⁸.

Uma evidência da formação da ligação de hidrogênio intramolecular é o deslocamento químico do próton significativamente desblindado (maior δ), no espectro de RMN ^{173b}. Observou-se deslocamentos de 12,76 ppm (2-HO-Azo-Me) e 13,36 ppm (HO-(Azo-Me)_2), sendo o deslocamento do bis-azofenol, um indicativo que o próton está envolvido em um tipo particular de ligação de hidrogênio, a Ligação de Hidrogênio Assistida por Ressonância ^{173b}.

Substituindo-se o próton hidroxílico com um radical alquila, formando um éter, MeO-(Azo-Me)_2 , não ocorre sinal na região de 13-14 ppm; o que comprova a Ligação de Hidrogênio Assistida por Ressonância no HO-(Azo-Me)_2 .

Além da diferença no espectro de ressonância, o espectro de absorção do MeO-(Azo-Me)_2 (Figura 4.6), também exibe diferenças em relação ao HO-(Azo-Me)_2 . No respectivo éter, há um deslocamento do máximo de absorção na direção do azul.

Figura 4.6 - Espectros de absorção do 2,4-bis-(toluilazo)fenol e 2,4-bis-(toluilazo)anisol em benzeno.

Este efeito é devido à inexistência da ligação de hidrogênio, a qual estabiliza a molécula ^{288a,289,290}. A formação de ligações de hidrogênio desloca a banda π - π^* para o vermelho, enquanto que a banda n - π^* é deslocada para o azul. O deslocamento batocrômico indica que a porção azofenol torna-se um melhor doador de prótons no estado excitado; portanto há uma variação na força da ligação de hidrogênio durante a excitação eletrônica ²⁹¹, sendo ela mais fraca no estado excitado ²⁹²; ou seja, o estado excitado é menos estabilizado pela ligação de hidrogênio do que o estado fundamental.

Excluindo-se esta interação, a estabilização é perdida e a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado é aumentada. Como resultado, verifica-se um deslocamento da banda π - π^* para o azul. Não se pode observar o efeito sobre a banda n - π^* , uma vez que está eclipsada pela absorção da banda π - π^* .

Na Tabela 4.4 são apresentadas as propriedades de absorção UV-Vis dos azofenóis modelos (4-HO-Azo-Me e 2-HO-Azo-Me), do bis-azofenol (HO-(Azo-Me)₂) e do bis-azoanisol (MeO-(Azo-Me)₂).

Tabela 4.4 - Características Espectroscópicas dos azofenóis 4-HO-Azo-Me, 2-HO-Azo-Me, do HO-(Azo-Me)₂ e do MeO-(Azo-Me)₂ em benzeno.

Corante	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹) · 10 ⁴	$\lambda_{1/2}$ (nm)
2-HO-Azo-Me	334	1,99 ± 0,05	30
	397	1,01 ± 0,03	48
4-HO-Azo-Me	348	2,57 ± 0,06	56
	435	0,10 ± 0,00	33
HO-(Azo-Me) ₂	351	4,07 ± 0,07	26(36)
	435	0,83 ± 0,01	31
MeO-(Azo-Me) ₂	339	3,66 ± 0,01	35(44)

Os bis-azobenzenos HO-(Azo-Me)₂ e MeO-(Azo-Me)₂ apresentam constantes de absorção molar no $\lambda_{\max}$ aproximadamente duas vezes maiores do que os monoazocorantes isoladamente, como esperado, para a presença de dois cromóforos azo. Nestes casos, a banda não é simétrica, como consequência da contribuição de componentes que não necessariamente absorvem radiação eletromagnética em regiões coincidentes. O cálculo da largura de meia banda para o bis-azofenol HO-(Azo-Me)₂ por exemplo, é 26 ou 36 nm, dependendo do lado escolhido da banda, em relação ao máximo de absorção.

4.2.1.2.1 Comportamento ácido-base

Para compreender melhor a diferença de distribuição eletrônica entre o modelo 4-HO-Azo-Me e o HO-(Azo-Me)₂, realizou-se experimentos de determinação de pKa de ambos os corantes em mistura água:etanol, visto que o HO-(Azo-Me)₂ não é suficientemente solúvel em meio aquoso.

Na Figura 4.7, observa-se o comportamento espectral do 4-HO-Azo-Me, em função do valor de pH do meio, juntamente à curva de pKa. Neste caso, com o aumento do pH, ocorre decréscimo da absorbância da banda em $\lambda_{\max} = 352$ nm, decorrente da forma neutra do corante, e um aumento da absorbância em cerca de 400 - 450 nm, atribuída à forma desprotonada do mesmo. Esta banda tem característica de banda dupla, o que deve estar relacionado à presença de duas

formas distintas em solução, possivelmente uma forma azo e uma forma hidrazona, a qual é estabilizada em meio alcalino.

Figura 4.7 - (A) Comportamento espectral de 4-HO-Azo-Me em mistura água:EtOH 1:1, em função do pH e (B) Plote das absorbâncias no $\lambda_{\max} = 352$ nm referentes à forma protonada do corante, em função do pH.

Algumas diferenças são observadas no HO-(Azo-Me)₂, em relação ao 4-HO-Azo-Me. Com o aumento do pH do meio, a banda da forma neutra diminui, como esperado; porém se desloca de 348 nm para 324 nm. A banda decorrente da forma desprotonada é significativamente larga, estendendo-se além de 550 nm (Figura 4.8A).

Figura 4.8 - (A) Comportamento espectral de HO-(Azo-Me)₂ em mistura água:EtOH 1:1, em função do pH e (B) Plote das absorbâncias no $\lambda_{\max} = 348$ nm referentes à forma protonada do corante, em função do pH.

A absorção mais deslocada para o vermelho, em comparação ao modelo 4-HO-Azo-Me, está de acordo com uma base conjugada mais estabilizada, considerando a maior deslocalização eletrônica.

Na tabela 4.5 encontram-se resumidos os valores das constantes de acidez dos azofenóis estudados.

Tabela 4.5 - Constantes de ionização ácida do 4-HO-Azo-Me e HO-(Azo-Me)₂ em mistura água:etanol.

Corante	$\lambda_{\max}$ (nm)		pKa
	forma neutra	forma deprotonada	
4-HO-Azo-Me	352	404; 432	8,22 ± 0,02
HO-(Azo-Me) ₂	348	404	7,90 ± 0,03

Como pode ser verificado nos valores de pKa, o corante HO-(Azo-Me)₂ é mais ácido que o modelo 4-HO-Azo-Me; portanto a sua base conjugada é mais estabilizada. Isto reforça a informação obtida no espectro de absorção em meio alcalino, e pode ser compreendido pela presença de uma forma tautomérica hidrazona, estável em meio alcalino ²⁶⁷.

4.2.1.3 Características espectrais de 2-HO-Azo-NEt₂, 4-HO-Azo-NO₂ e NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂

No 4-nitrofenilazofenol (4-HO-Azo-NO₂) (Figura 4.9), verifica-se a presença de uma banda π - π^* bastante deslocada batocromicamente em relação ao 4-HO-Azo-Me, em 370 nm, devido a um padrão de substituição do tipo doador-Azo-aceptor de elétrons, o que estabiliza a molécula. Ainda ocorre uma banda n- π^* , no visível, ainda não completamente sobreposta pela absorção da banda π - π^* .

Figura 4.9 - Espectros de absorção do bis-azofenol híbrido e dos modelos 2- e 4-azofenol em benzeno.

No orto-azofenol 2-HO-Azo-NEt₂, ocorre um deslocamento da banda $\pi-\pi^*$ para a região do visível, levando-se em conta o efeito eletro-doador do grupo N,N-dietilamino, e à consequente transferência de carga. A banda n,π^* não pode ser localizada com exatidão, uma vez que fica sobreposta. Desta maneira, este corante é caracterizado como sendo da família dos aminoazobenzenos. Um ombro na região de 425 nm também é observado.

A banda em 460nm no 2-HO-Azo-NEt₂ parece ser composta por duas bandas; a contribuição relativa da ligação de hidrogênio e do efeito mesomérico do grupo dietilamino no espectro de absorção não são claros, devendo ser distinguidos futuramente com base num produto alquilado deste corante, o que elimina a possibilidade de ligação de hidrogênio; semelhantemente à comparação feita entre HO-(Azo-Me)₂ e MeO-(Azo-Me)₂.

O bis-azofenol NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂ é composto por uma subunidade *para*-azofenol (4-HO-Azo-NO₂) e um *orto*-azofenol (2-HO-Azo-NEt₂), sendo o anel fenílico contendo a hidroxila, comum aos dois resíduos azo.

Curiosamente, este bis-azofenol “híbrido”, $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$, correspondente à combinação dos modelos isolados, não apresenta uma absorção simplesmente aditiva dos modelos (Figura 4.9); ocorre um decréscimo da absorção no ultravioleta, e um aumento na absorção no visível, além de um deslocamento batocrômico em ambas as bandas.

Na Tabela 4.6 são sumarizadas as propriedades de absorção UV-Vis dos azofenóis modelo 2-HO-Azo-NEt₂, 4-HO-Azo-NO₂ e do bis-azofenol $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$.

Tabela 4.6 - Características Espectroscópicas dos azofenóis 2-HO-Azo-NEt₂, 4-HO-Azo-NO₂ e do $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ em benzeno.

Corante	λ_{max} (nm)	ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹) · 10 ⁴	$\lambda_{1/2}$ (nm)
2-HO-Azo-NEt ₂	460	3,37 ± 0,17	31(55)
4-HO-Azo-NO ₂	370	2,69 ± 0,07	31(35)
	460	0,14 ± 0,02	34
$\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$	380	1,98 ± 0,06	75
	480	4,27 ± 0,11	63(34)

A absorção batocromicamente deslocada do $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ indica um aumento na conjugação eletrônica entre os cromóforos, estabilizando a molécula; enquanto que o efeito hipercrômico da banda em 480 nm sugere um aumento na proporção da forma hidrazona do grupo *para*-azo, forma esta que possui absorção mais deslocada para o visível.

O efeito indutivo negativo do grupo 4-nitrofenilazo desloca a densidade eletrônica da hidroxila, tornando o próton mais ácido; portanto mais disponível para realizar a ligação de hidrogênio com o grupo *orto*-azo. Esta proposição está de acordo

com a observação do sinal no espectro de ^1H RMN. O deslocamento químico do próton envolvido na ligação de hidrogênio passa de 13,23 ppm, no precursor 2-HO-Azo-NEt₂ para 13,93 ppm (uma diferença de 0,7 ppm), sugerindo um aumento da força da ligação de hidrogênio.

A concepção deste tipo de sistema foi pensada por uma série de razões. A primeira delas é buscar variar a força da ligação de hidrogênio por meio do uso de substituintes doadores e aceptores de elétrons nos grupos orto-azo e para-azo. Além disso, no caso dos bis-azofenóis derivados de um mesmo sal de diazônio, que foram inicialmente obtidos, tais como o HO-(Azo-Me)₂, a solubilidade é limitada em solventes próticos, tais como metanol e água; sendo suficientemente solúveis somente em solventes doadores de ligações de hidrogênio, como já mencionado, tais como clorofórmio; em solventes dipolares, tais como acetato de etila, e em solventes aromáticos, como benzeno e tolueno. Neste tocante, a introdução de um grupo polar, como o N,N-dietilamino abre espaço para estudos em diferentes meios. Além da investigação da isomerização em solventes distintos, uma futura exploração do corante como sonda solvatocrômica, ou como sensor de íons é possível. Ainda, em sua estrutura existe um grupo doador de elétrons, e um grupo retirador de elétrons, o que caracteriza um sistema *push-pull*. Como os grupos azo estão dispostos em posições *meta* um em relação ao outro, o efeito de deslocalização de carga entre os grupos azo é menor do que em relação a um azoderivado com grupo doador e aceptor de elétrons em posições *para*, como o caso de **20**.

Entretanto, o efeito eletrônico destes grupos deve influenciar na força da ligação de hidrogênio; este ponto pode explicar a absorção deslocada batocromicamente, em relação aos respectivos modelos. Segundo o modelo de Ligação de Hidrogênio Assistida por Ressonância ¹⁷³, há uma sinergia entre a força da ligação de hidrogênio e a conjugação π -eletrônica, portanto, pode-se propor que

no $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$, deve ocorrer um grau de deslocalização entre os grupos azo, maior do que no bis-azofenol HO-(Azo-Me)_2 .

Admitindo uma distribuição de carga assimétrica neste sistema, esperava-se que sua solvatação deve ser mais susceptível à natureza do solvente, com consequências no espectro eletrônico. Registrou-se a absorção deste corante em solventes com diferentes polaridades e caracteres doadores e aceptores de ligação de hidrogênio (ou caracteres doadores e aceptores de pares de elétrons ¹⁹⁸), buscando investigar um possível comportamento solvatocrômico, ou interferir na magnitude da ligação de hidrogênio. A Figura 4.10 mostra o comportamento espectral do corante em diversos solventes.

Figura 4.10 - Espectros do $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ em solventes com distintos caracteres doador e aceptor de prótons.

Verifica-se que em solventes aceptores de ligações de hidrogênio, tais como metanol e acetona, o perfil espectral em comparação à solução em benzeno não é grandemente afetado. O meio moderadamente doador de ligações de hidrogênio, clorofórmio também exibe um perfil espectral semelhante, enquanto que o solvente mais fortemente doador, o ácido acético, provoca uma diminuição considerável na

banda em 480 nm, acompanhado de uma diminuição na absorção em cerca de 380 nm. O máximo de absorção não é muito afetado pela polaridade do meio.

Para investigar se esta observação está mais relacionada meramente a um efeito de protonação, registrou-se espectros da solução em meio contendo ácido mineral.

Figura 4.11 - Espectros da solução de $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ em metanol, após adições de HCl.

Como se pode verificar na Figura 4.11, a adição de ácido acarreta na diminuição da banda no visível, ao mesmo tempo em que ocorre um aumento na absorção no UV, e um deslocamento hipsocrômico do λ_{max} . Isto é semelhante ao que ocorre na solução em ácido acético. Desta forma, não devem haver interações específicas deste corante em diferentes meios.

Também se realizou um estudo qualitativo em meio alcalino. Neste caso, ocorre uma banda dupla, cuja absorção se estende até quase 700 nm. O máximo de absorção ocorre em 540nm. A Figura 4.12 resume os espectros de absorção nos diferentes meios.

Figura 4.12 - Espectros da solução de NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂ em metanol, meio neutro; ácido e alcalino.

As diferentes colorações se devem à presença de sítios ácido-base, conforme mostrado no Esquema 4.18; sendo que em meio neutro, o grupo N,N-dietilamino atua como um doador de elétrons, e o grupo nitro, um aceptor. A protonação do resíduo dietilamino encerra o seu caráter eletrôn-doador, diminuindo a identidade “aminoazobenzeno” do corante, deslocando a sua absorção para uma região de maior energia. De outra maneira, a adição de base, com a concomitante desprotonação do grupo hidroxila cria internamente um sistema *push-pull*, uma vez que o grupo fenóxido é um melhor doador de elétrons que o fenol, que é a forma predominante em meio neutro.

Esquema 4.18 - Reações ácido-base do NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂.

4.2.1.4 Díades de azobenzenos contendo espaçador e respectivos compostos modelo

Sob o ponto de vista estrutural, a díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ pode ser considerada como uma unidade azoamida (Azo 1) conectada, por um espaçador, a um aminoazobenzeno (Azo 2).

Para compreender as propriedades individuais de cada unidade, preparou-se compostos modelo com estruturas químicas similares às das unidades. Para a subunidade Azo 1 sintetizou-se uma azoamida, M-Azo 1. Já a subunidade Azo 2 conta com dois modelos, o M-Azo 2', com propriedades *photoswitch* já descritas na literatura, e M-Azo 2, que apresenta um resíduo metoxiacetato, ligado à posição 4', mimetizando de maneira mais fiel a unidade Azo 2 na díade.

Com o propósito de simplificação, os termos Azo 1 e Azo 2 serão adotados como nomenclatura das porções da díade.

Quanto ao comportamento espectral, verifica-se, que M-Azo 1, modelo da subunidade Azo 1, apresenta duas bandas bem separadas, sendo a π - π^* localizada em 350nm, e a n - π^* em cerca 440nm. Em comparação com o precursor,

4-aminoazobenzeno (Azo-NH₂), uma mudança muito drástica ocorre no perfil espectral, resultado da acetilação do resíduo amino, deslocando a absorção da banda π - π^* para o ultravioleta. De tal forma, tem-se um derivado do tipo azobenzeno, segundo a classificação espectroscópica de Rau ⁸⁵, graças ao caráter eletrônico do grupo acetila, o que diminui a transferência de carga do nitrogênio.

Figura 4.13 - Espectros de absorção do M-Azo 1 em benzeno, em comparação com o precursor 4-aminoazobenzeno (Azo-NH₂).

O segundo modelo M-Azo 2, que corresponde à porção Azo 2, tem absorção deslocada para o visível, com λ_{max} em 415nm em benzeno; e 407nm em ciclohexano.

Figura 4.14 - Espectros de Absorção do M-Azo 2 em benzeno e em ciclohexano.

Uma diferença considerável no $\lambda_{\max}$, na largura de banda do corante é observada em benzeno e em ciclohexano, em decorrência de uma mudança na distribuição de carga do corante no estado fundamental ¹⁹⁸. Em benzeno, a maior solvatação do corante torna a respectiva banda de absorção larga.

Uma banda de absorção fina é interessante no que se refere à seletividade de excitação. Infelizmente, o modelo M-Azo 1 e a díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ tem solubilidades limitadas em ciclohexano, o que inibe um estudo completo neste meio.

Interessantemente, ao determinar os parâmetros termodinâmicos na reação de retorno térmico (seção 4.7), observou-se que o M-Azo 2 apresenta um comportamento termo-solvatocrômico. Ocorre variação do máximo de absorção em função da temperatura (Figura 4.15). O $\lambda_{\max}$ passa de 415 nm a 25 °C, para 411 nm, a 65 °C.

Figura 4.15 - Espectros de absorção do M-Azo 2 em benzeno, em temperaturas entre 25 e 65 °C. Absorções normalizadas.

Este efeito termo-solvatocrômico, se bem que moderado (deslocamento de 4 nm no intervalo de 40 °C) não é reportado para azobenzenos, em contraste ao que ocorre em betaínas e merocianinas, que é da ordem de dezenas de nanômetros ²⁹³. Tal observação pode ser explicada, de maneira simplificada como a estabilização relativa pelo solvente em função da temperatura. Um aumento da temperatura, de forma geral origina uma estrutura de solvatação menos eficiente, logo estabilizando menos efetivamente o estado excitado, que é mais polar ¹⁹⁸. Uma menor estabilização do dipolo gerado no estado excitado, acarreta nos deslocamentos hipsocrômicos observados, principalmente neste caso, em que se utilizou benzeno, um solvente apolar.

No modelo M-Azo 1, essa diferença no λ_{max} é bem mais discreta, passando de 353 nm a 25 °C para 351 nm a 65 °C, uma vez que este tem um caráter dipolar bem menos pronunciado.

Assim como o modelo M-Azo 2, o M-Azo 2' também exibe absorção característica de aminoazobenzeno, com uma banda $\pi\text{-}\pi^*$ deslocada para o visível, sobrepondo a banda $n\text{-}\pi^*$ (Figura 4.16). Também como o M-Azo 2, o M-Azo 2' possui uma banda fina em ciclohexano, e uma banda larga em benzeno.

Figura 4.16 - Espectros de Absorção do M-Azo 2' em benzeno e em ciclohexano.

Na Tabela 4.7, são resumidos os dados de absorção do modelo M-Azo 2'. Como mencionado anteriormente, espectroscopicamente, este corante tem características similares ao M-Azo 2.

Tabela 4.7 - Características Espectroscópicas do M-Azo 2' em benzeno e em ciclohexano.

Solvente	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹) · 10 ⁴	$\lambda_{1/2}$ (nm)
Benzeno	416	3,35±0,0	35(41)
Ciclohexano	407	3,64±0,0	28(36)

Na díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, o espectro de absorção não é muito diferente da combinação dos modelos individuais (Figura 4.17), o que mostra que não ocorre deslocalização π intensa entre as duas unidades cromofóricas, no estado fundamental. A diferença nos $\lambda_{\max}$ entre o modelo M-Azo 2 e a unidade Azo 2 da díade é de apenas 4 nanômetros. Uma diferença mais significativa é o alargamento da banda na região de 353nm, em relação à soma dos espectros dos modelos.

Figura 4.17 - Espectros de absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, e dos compostos modelo em benzeno.

As características espectrais da díade, bem como dos modelos, encontram-se resumidas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Características Espectroscópicas da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, e dos compostos modelo, em benzeno.

Corante	λ_{max} (nm)	ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹) · 10 ⁴	$\lambda_{1/2}$ (nm)
M-Azo 1	353	2,80 ± 0,05	34(26)
	440	0,09 ± 0,00	39
M-Azo 2	415	3,30 ± 0,16	35(46)
H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt ₂	353	2,96 ± 0,02	47
	419	3,54 ± 0,02	48

Uma característica espectral extremamente interessante e importante nesta díade é o fato de que existe uma diferença de pouco mais de 60 nanômetros entre os máximos de absorção das bandas de cada unidade. Esta separação permite excitação preferencial de cada subunidade, fato este relevante na elaboração de sistemas *switch* fotocontrolados. Infelizmente, a absorção da unidade Azo 2 sobrepõe a banda $n-\pi^*$ da unidade Azo 1, portanto a seletividade na excitação não é total.

A diferença entre os máximos na díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ é decorrente da existência de duas classes espectroscópicas distintas na díade: Azo 1, que

corresponde à classe dos azobenzenos; e Azo 2, que pertence à classe dos aminoazobenzenos, como previamente reportado na introdução.

Particularmente, a unidade Azo 2 absorve na região do visível em decorrência de uma transferência de carga intramolecular, sendo que o grupo dietilamino atua como doador (Esquema 4.19).

Esquema 4.19 - Formas canônicas de ressonância da N,N-dietilanilina.

Nos azoderivados modelos da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂; na região entre 400 e 500 nm, a absorção se deve principalmente ao M-Azo-2; sendo a razão entre os coeficientes de absorção molar, ϵ (E)-M-Azo 2 / ϵ (E)-M-Azo 1 = 16 a 400 nm; 35 a 415 nm e 27 a 440 nm. Visto que o comportamento dos modelos e das unidades na díade é similar, a excitação da porção (E)-Azo 2, na díade, na região espectral mencionada, é preferencial.

Na região abaixo de 400 nm, ambas as unidades absorvem significativamente, sendo essa diferença bem menor; a razão ϵ (E)-M-Azo 1 / ϵ (E)-M-Azo 2 = 10,6 em 340 nm e 2,8 em 365 nm.

Observou-se ainda que, assim como no M-Azo 2, o λ_{max} na região espectral que corresponde à porção Azo 2 na díade, também sofre deslocamento hipsocrômico com o aumento da temperatura, indicando que a característica termo-solvatocrômica desta unidade é preservada na díade.

A díade H-Azo-OAc-O-Azo-H, apresenta, como demonstrado na Figura 4.18, uma banda π - π^* característica, bastante deslocada para o UV (λ_{max} = 335 nm), e uma banda n- π^* na região de 440 nm.

Figura 4.18 - Espectro de absorção da díade H-Azo-OAc-O-Azo-H em benzeno.

Diferentemente da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, H-Azo-OAc-O-Azo-H é constituída por duas unidades azo que pertencem ao mesmo grupo espectroscópico (classe dos azobenzenos), apresentando absorções sobrepostas das contribuições de cada unidade. As características espectrais desta díade se encontram na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Características Espectroscópicas da díade H-Azo-OAc-O-Azo-H em benzeno.

λ_{max} (nm)	ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹) · 10 ⁴	$\lambda_{1/2}$ (nm)
335	4,2 ± 0,0	34(27)
440	0,15 ± 0,0	41

A absorvidade molar na banda em 335 nm é compatível com a existência de dois grupos azo. Entretanto, em razão da sobreposição das absorções dos dois cromóforos, a excitação seletiva de cada subunidade é impossível, o que torna este sistema menos interessante que a díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, para propósitos de sistemas foto-switch.

4.2.2 Espectros de Emissão

Os corantes HO-(Azo-Me)₂ e NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂ também foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência. Mesmo à temperatura ambiente, o NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂ exibe um espectro de emissão bastante deslocado para o vermelho, que é praticamente uma imagem especular do espectro de absorção (Figura 4.19).

Figura 4.19 - Espectros de Absorção e Emissão do NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂ em benzeno à temperatura ambiente.

O comprimento de onda máximo de emissão, λ_{fluo} é de 700 nm, em benzeno, e 705 nm, em metanol, o que gera valores de deslocamento Stokes de cerca de 220 nm (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 - Propriedades fotofísicas do NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂ à temperatura ambiente.

Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{fluo} (nm)	Δ_{Stokes} (nm)
Benzeno	480	700	220
Metanol	480	705	225

Também se observa um ombro em cerca de 775 nm.

O HO-(Azo-Me)₂, também possui emissão de fluorescência à temperatura ambiente, com λ_{fluo} se localizando em torno de 656 nm, o que gera um deslocamento

Stokes de mais de 200 nm. Entretanto esta fluorescência é bem pouco intensa, com um perfil pouco resolvido, e sendo a razão sinal/ruído muito baixa. O espectro de emissão não é mostrado aqui. Estudos posteriores serão realizados à baixa temperatura, para este corante e também para o $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$, bem como uma caracterização da emissão incluindo o cálculo do rendimento quântico de emissão de fluorescência.

A observação de fluorescência em azobenzenos, à temperatura ambiente ou à baixa temperatura, é rara; os poucos casos ocorrem em meio de ácido concentrado²⁹⁴, quando há restrição de movimento^{112,211}, e por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares^{142d}. Além desses casos, também é observada emissão em *orto*- e *para*-hidroxiderivados, o que é, entretanto devido à forma tautomérica hidrazona^{210b}. A existência da forma hidrazona, como discutido na seção 4.2.1.3, é sugerida pelo aumento da intensidade da banda de absorção em 480 nm, e diminuição da banda em 380 nm.

O Deslocamento Stokes observado é surpreendentemente alto, e é um indicativo de uma fotorreação, como um processo de transferência de próton de estado excitado (ESIPT) (Esquema 4.20).

Esquema 4.20 - Perfil Energético (A) e diagrama qualitativo (B) dos processos de absorção da forma normal (N) e emissão a partir do estado excitado da forma normal e do tautômero (T). As superfícies de energia das formas Z-azo e Z-hidrazona são omitidas, para simplificação. Adaptado da referência¹⁶⁹.

A excitação $S_0 \rightarrow S_1$ da forma Normal (**N**) pode ser seguida por uma rápida transferência de próton adiabática, formando a forma Tautomérica (**T**) S'_1 , no estado excitado. Este estado decai para o estado fundamental S'_0 , que é instável. Então, o próton retorna ao oxigênio (transferência de próton reversa), restabelecendo a forma inicial da molécula. Caso neste processo de decaimento ocorra emissão de fluorescência, esta é deslocada batocromicamente em relação à emissão da forma **N**¹⁶⁹. O processo de transferência de próton é mais rápido que o decaimento radiativo (fluorescência da forma **N**), portanto, a emissão observada é geralmente devida à forma tautomérica¹⁸⁰. Uma relaxação apreciável na geometria da molécula é observada, neste processo. A geometria do estado emissivo, o tautômero, é diferente da geometria do enol, o que explica o deslocamento de Stokes elevado¹⁸⁰.

O fato de a fluorescência de $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ ser mais intensa que no caso de HO-(Azo-Me)_2 , pode ser devido à maior proporção da forma hidrazona, no primeiro caso.

4.3 Determinação da Intensidade da Fonte de Irradiação - Actinometria

Como demonstrado na Figura 4.20, uma solução 6mM do actinômetro de Parker, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, tem absorção total da radiação (>99%) em comprimentos de onda inferiores a 390 nm. A solução 0,15 M do mesmo actinômetro tem absorção total até cerca de 445 nm. Além desta região, a absorção da radiação não é mais total em nenhuma das soluções, devendo-se efetuar a correção da fração de luz absorvida²⁴⁴.

Uma consideração a este respeito se encontra no Apêndice 2.

Figura 4.20 - Espectros de absorção (A) e Fração de luz absorvida (B) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 6mM e 0,15M em H_2SO_4 0,05M aquoso, em cubeta de 1 cm de caminho óptico.

Na região espectral acima de 500 nm, o $\text{KCr}(\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_4$, ou actinômetro de Reinecke, é mais indicado; a Figura 4.21 mostra um espectro de absorção na concentração de saturação, 10 mM, utilizando cubeta de 1 centímetro de caminho óptico.

Figura 4.21 - Espectro de absorção de $\text{KCr}(\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_4$ 10mM em água, em cubeta de 1 cm de caminho óptico.

Para testar a validade de ambos os métodos actinométricos, elaborou-se uma curva analítica, com soluções de Fe^{2+} em concentrações conhecidas, para o método de Parker; e soluções de SCN^- , em concentrações conhecidas, para o método de Reinecke.

A Figura 4.22 ilustra o resultado da curva analítica do método de Parker.

Figura 4.22 - Curva analítica de Fe^{2+} na presença de 1,10-fenantrolina.

A constante de absorvidade molar, medida em triplicata, obtida do coeficiente angular da reta, corresponde a $1,11 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, compatível com o valor da literatura ²⁴³, e portanto, há confiabilidade (rastreadibilidade) no método actinométrico.

4.4 Determinação do espectro de absorção da forma *Z*

Conhecer as características espectrais do fotoproduto (neste caso, a forma *Z*) é fundamental para a determinação das propriedades fotoquímicas do processo de isomerização, tais como o rendimento quântico do processo. Quando a excitação se dá numa região espectral em que ambas as formas apresentam absorção, ambos os processos, *E-Z* e *Z-E* ocorrem, os quais são dependentes da absorção e do rendimento quântico de isomerização.

No caso do azobenzeno, a absorção da forma *Z* na região de 400 nm, correspondente à banda n, π^* é aproximadamente o dobro da absorção da forma *E*. Amostras de *Z*-azobenzeno com pequenas impurezas da forma *E* geram resultados com grande desvio. Recentemente, o espectro de absorção da forma *Z* foi redeterminado ²⁹⁵, implicando na necessidade de corrigir o valor dos rendimentos quânticos de isomerização ¹³².

Maneiras de determinar o espectro da forma metaestável, que neste caso é o isômero *Z*; incluem: 1 - isolar a espécie por cromatografia, quando esta tem um tempo de vida suficientemente longo, o que geralmente é realizado a baixas temperaturas, e realizar a caracterização da forma pura; ou 2 - determinar a concentração desta espécie na mistura das duas formas, empregando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear, e usar uma extrapolação para calcular as propriedades espectrais da forma *Z*. Estes métodos costumam ser sujeitos a erros experimentais, devidos a excesso de iluminação no ambiente, e ao retorno térmico à forma inicial ²⁹⁵.

Tentou-se isolar a forma *Z* do *N,N*-dietilaminoazobenzeno (*M-Azo 2'*) por cromatografia, de modo a caracterizá-la por espectroscopia UV/Visível, e determinar as respectivas características espectrais. Para tal, uma solução da forma *E* em benzeno foi irradiada com um *laser* de 405 nm, gerando a forma *Z* fotoquimicamente. Então, cromatografias em camada delgada foram feitas no escuro, de modo a isolar a forma *Z* da forma *E*. Diversas combinações de solventes, (com e sem adição de

trietilamina) e matrizes distintas, sílica gel e alumina foram testadas, sem sucesso. É provável que estas matrizes sejam suficientemente ácidas para protonar o azoderivado, e catalisar a reação *Z-E*, não sendo, portanto, possível isolar a forma *Z*.

Este é um processo dispendioso e ineficiente. Desta maneira, um procedimento matemático de determinação do espectro de absorção é interessante ²⁹⁶⁻³⁰⁰. O desenvolvimento matemático do método da referência ²⁹⁶ encontra-se no Apêndice 1.

Após a irradiação da forma *E* de cada azoderivado, e tratamento matemático conforme o Apêndice 1, obteve-se os espectros de absorção da forma *Z*. Um exemplo é o resultado para o 4-HO-Azo-Me, mostrado na Figura 4.23.

Figura 4.23 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do 4-HO-Azo-Me.

Os demais espectros de absorção, acompanhados de tabelas com os valores de absorvidade molar de cada isômero em alguns comprimentos de onda selecionados, encontram-se no Apêndice 5. Excepcionalmente, no caso da díade, H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, este procedimento não se aplica, uma vez que existem quatro isômeros possíveis, tornando o cálculo do espectro de absorção para cada um deles muito complexo.

Sumário e Conclusões

Propriedades Espectroscópicas UV-Vis

□ O bis-azofenol HO-(Azo-Me)₂ apresenta um espectro de absorção que corresponde praticamente à somatória dos espectros das porções *p*-azofenol e *o*-azofenol, representadas respectivamente pelos modelos espectroscópicos 4-HO-Azo-Me e 2-HO-Azo-Me. Isto significa que as duas unidades no HO-(Azo-Me)₂ não apresentam uma interação significativa sob o ponto de vista espectroscópico, podendo ser consideradas unidades independentes.

O perfil espectral apresentado pelo HO-(Azo-Me)₂ também indica que não existe contribuição apreciável da forma tautomérica hidrazona no estado fundamental. Formas tautoméricas só foram observadas em meio básico, quando ocorre desprotonação do grupo fenólico, sendo então obtidos deslocamentos batocrômicos significativos nos máximos de absorção que são atribuídos à forma quinóide.

A diferença no valor de pKa do HO-(Azo-Me)₂ em relação ao *p*-azofenol é indicativo da maior estabilização da forma desprotonada ($\text{O}^-(\text{Azo-Me})_2$), devido à possibilidade de delocalização de carga nas duas porções da molécula (*o*- e *p*-azofenol).

□ Metilação do fenol deste bis-azofenol, gerando o respectivo éter ($\text{MeO}-(\text{Azo-Me})_2$) provoca deslocamentos hipsocrômicos do máximo de absorção, como esperado, já que agora tem-se duas unidades que correspondem espectroscopicamente à classe dos azobenzenos, ao invés da classe dos aminoazobenzenos, como é caso dos azofenóis.

□ O bis-azofenol “híbrido” NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂, por sua vez não apresenta perfil espectral que corresponde à soma dos respectivos modelos, sendo os máximos de absorção tanto da porção 4-nitro-azofenol, como N,N-dietil-aminoazofenol deslocados batocromicamente. Também ocorre alteração significativa na intensidade das bandas: i) a banda da porção nitro-azofenol (380 nm) apresenta um efeito hipocrômico; ii) a banda da porção (N,N-dietil-amino)azofenol (480 nm) apresenta um efeito hiperocrômico.

Estas características espectrais claramente indicam que as duas subunidades não são independentes, contrariamente ao que foi observado para HO-(Azo-Me)₂.

O $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ apresenta uma natureza “*push-pull*” (apesar de os substituintes azo não estarem nas posições *para*, o que caracterizaria a configuração *push-pull* verdadeira), sendo que o caráter elétron-aceptor do substituinte $-\text{NO}_2$ faz com que: i) a ligação de hidrogênio intra-molecular em *orto* deva ser mais forte, o que é indicado pelos deslocamentos químicos no espectro de ^1H RMN; ii) facilita a transferência de carga do resíduo N,N-dietilamino.

A influência do processo de transferência de carga do resíduo N,N-dietilamino na intensidade das bandas fica evidente pelo comportamento em meio ácido, pois na medida em que a amina é protonada, o caráter doador do nitrogênio é suprimido, sendo observada uma diminuição na intensidade da banda em 480 nm (porção N,N-dietilamino-azofenol) e aumento na intensidade da banda em 380 nm (porção 4-nitro-azofenol) (Figura 4.9).

Outra possibilidade é que com o aumento da força da ligação de hidrogênio, ocorra uma transferência deste hidrogênio para o grupo diazo, gerando um equilíbrio entre as formas benzenóide e quinóide, ou seja, bandas deslocadas batocromicamente e respectivamente efeitos hipsocrômicos e hiperocrômicos nas bandas em 380 e 480 nm.

□ No caso das díades obtidas com o espaçador, modelos espectroscópicos mais elaborados tiveram que ser sintetizados de forma a reproduzir o tipo de ligação (amida, éter, éster) existente entre cada unidade azobenzênica contida no espaçador.

□ Interessantemente foi observado um efeito termo-solvatocrômico, se bem que moderado, no composto modelo M-Azo 2, com deslocamentos hipsocrômicos do máximo de absorção com o aumento da temperatura. Duas considerações são pertinentes: i) Este comportamento não é descrito para azobenzenos; ii) Estudos em solventes polares próticos (por exemplo, metanol), serão realizados, uma vez que o efeito termo-solvatocrômico deve ser acentuado neste solvente por se tratar de um amino-azobenzeno.

□ A díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ apresenta um espectro de absorção que corresponde praticamente à somatória dos espectros dos respectivos modelos M-Azo 1 e M-Azo 2, o que significa que tanto não existe interação significativa das unidades Azo 1 e Azo 2 com o espaçador, assim como entre si.

□ Merece destaque, sob o ponto de elaboração de *photoswitch's*, que existe uma separação de cerca de 60 nm entre os máximos de absorção de cada unidade, pelo fato de terem sido unidos ao espaçador, azobenzenos de duas classes espectroscópicas distintas, que apresentam máximos de absorção um na região do UV, outro no Visível.

□ A díade H-Azo-OAc-O-Azo-H, também apresenta um espectro de absorção correspondente à existência de duas unidades azo, indicando ausência de interação com o espaçador e/ou entre si, entretanto apresenta um único máximo de absorção, já que as duas unidades azobenzênicas contidas nesta díade pertencem à mesma classe espectroscópica.

4.5 Estudo do Processo de Isomerização fotoinduzida

Nos estudos de isomerização fotoinduzida dos azoderivados, empregou-se a radiação (*probe*) de um fluorímetro, o que é muito interessante haja visto que uma grande variedade de radiações monocromáticas pode ser utilizada. A intensidade da radiação pode ser modulada pela seleção adequada de uma determinada fenda. Outros protocolos também descrevem o uso da lâmpada do fluorímetro como estímulo luminoso ^{142d,301,302}.

O comprimento de onda de radiação para cada caso foi escolhido com base nos seguintes argumentos:

1 - disponibilidade de dado de actinometria para o comprimento de onda em questão; preferencialmente numa região espectral no qual a absorção do actinômetro é máxima, gerando um dado de fluxo de fótons próximo do real;

2 - maior razão entre as absortividades molares dos isômeros *E* e *Z*, o que minimiza a interferência do fotoproduto;

3 - presença de um ponto isosbético, o que simplifica o cálculo do rendimento quântico, no caso da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂.

Benzeno foi empregado recorrentemente nos estudos fotoquímicos e térmicos por uma série de razões. Este apresenta boa estabilidade química, alto ponto de ebulição, e os dados de isomerização de azobenzenos neste solvente são relativamente abundantes, possibilitando comparações com os resultados do presente estudo, inclusive com trabalhos do nosso grupo ⁶¹. Todos os corantes estudados apresentaram grande solubilidade neste meio; sendo que não ocorre agregação de hidroxiazobenzenos em tal solvente, o que modificaria o comportamento cinético *Z-E* nestes corantes ^{214a}. Por fim, a isomerização de azobenzenos é muitas vezes fortemente dependente do solvente, sendo a conversão fotoquímica insuficiente em solventes de baixa polaridade, em razão do caráter polar do estado de transição ⁶¹, e rápida demais para ser acompanhada, em meios fortemente polares, graças ao retorno térmico rápido ^{158d,186}.

4.5.1 Estudos de fotoisomerização dos Azofenóis

Em função do tempo de irradiação na banda $\pi\text{-}\pi^*$, ocorre uma diminuição na intensidade desta banda, e um incremento na banda $n\text{-}\pi^*$, o que é decorrente da isomerização $E\text{-}Z$, uma vez que o isômero Z gerado tem menor absorção na região da banda $\pi\text{-}\pi^*$, e maior absorção na banda $n\text{-}\pi^*$. Após um determinado período de irradiação, a absorbância é praticamente constante (dentro do erro experimental do instrumento), o que caracteriza um estado fotoestacionário; isto é, um equilíbrio entre as formas E e Z , em razão da reversibilidade da reação.

A Figura 4.24 exemplifica a reação de isomerização $E\text{-}Z$ do 4-HO-Azo-Me.

Figura 4.24 - Variação espectral da solução de 4-HO-Azo-Me em função do tempo de irradiação em 366 nm. $I_{0\ 366\ \text{nm}} = 4,4 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

A presença de pontos isosbéticos em 303 e 412 nm indica a presença de apenas duas formas cromofóricas, as formas E e Z , e exclui a possibilidade de fotodegradação.

A reação de isomerização $E\text{-}Z$ segue uma cinética de primeira ordem, sendo os valores de absorbância no λ_{irr} ajustados por uma função exponencial, como ilustrado na Figura 4.25A (equação 3.79); ou por uma função linear, quando os dados no eixo y são convertidos para logaritmos (Figura 4.25B) (equação 3.29).

Figura 4.25 - Plote dos valores de absorvância em 366 nm da solução de 4-HO-Azo-Me em função do tempo de irradiação em 366 nm. $I_{0 \text{ 366 nm}} = 4,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Tratamento não-exponencial (A) e tratamento linearizado (B).

Os valores de absorvância no λ_{max} diminuem em função do tempo; até um momento em que praticamente não ocorre variação de absorvância; este é o estado fotoestacionário, estado no qual ocorre equilíbrio dinâmico entre as formas *E* e *Z* (Figura 4.26), graças aos processos competitivos *E-Z* e *Z-E*. A partir deste ponto, a irradiação não provoca mais mudanças observáveis no espectro de absorção.

Figura 4.26 - Progresso da conversão *E-Z* do 4-HO-Azo-Me em função do tempo de irradiação em 366 nm. $I_{0 \text{ 366 nm}} = 4,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Este equilíbrio é independente da concentração inicial de azobenzeno ^{122a} e da intensidade da luz (desde que a reação de retorno térmico seja desprezível), porém dependente do comprimento de onda da irradiação, uma vez que estas formas isoméricas têm características espectrais diferentes, e diferentes sobreposições da absorção em função dos comprimentos de onda; e dependente do rendimento quântico de isomerização. O equilíbrio é deslocado na direção do isômero com menor ε num dado comprimento de onda ^{117,303,304}.

Por exemplo, no caso do 4-HO-Azo-Me, obtém-se 13 % do isômero *Z* ao irradiar em 304 nm, 41 % ao irradiar em 405 nm e 80 % do mesmo isômero ao irradiar em 370 nm. Obviamente, um estado fotoestacionário rico (*i.e.*, com alta proporção do fotoproduto, a forma *Z*) é obtido quando não ocorre sobreposição considerável da absorção dos dois isômeros no comprimento de onda de excitação empregado (Vide Figura 4.23).

Figura 4.27 - Estados fotoestacionários do 4-HO-Azo-Me obtidos irradiando em diferentes comprimentos de onda.

A composição do estado fotoestacionário é dependente da temperatura. Para o M-Azo 2, por exemplo, observa-se 85,4 % do isômero *Z* a 25 °C, e apenas 72,5 % a 65 °C. Esta diferença se deve, principalmente à diferença da velocidade de retorno térmico da forma *Z*. Desta maneira, o estado de equilíbrio é mais adequadamente denominada como estado “fototermoestacionário” ³⁰¹.

A determinação do rendimento quântico de isomerização de sistemas fotocromicos não é trivial, sendo que vários parâmetros estão envolvidos: o

rendimento fotoquímico ($A \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$), a constante de isomerização térmica $B \rightarrow A$, o coeficiente de absorção molar da forma inicial e da forma metaestável, e a concentração de ambas as espécies no estado fotoestacionário ³⁰⁵. Caso a irradiação seja realizada num comprimento de onda diferente daquele de monitoramento, pode-se incluir aí mais uma incógnita ³⁰⁵. Recentemente, alguns protocolos têm sido publicados, com destaque para situações com maior número de espécies envolvidas ³⁰⁶, demonstrando a importância e a complexidade do tema ³⁰⁷. O acompanhamento cinético é dificultado quando há sobreposição dos espectros de absorção no comprimento de onda de monitoramento ³⁰⁷. Espectroscopia de RMN fornece a concentração das espécies envolvidas de maneira direta ³⁰⁷, embora não informe características fotoquímicas, como a fração de luz absorvida ³⁰¹, e, portanto, não é possível determinar o rendimento quântico exclusivamente por RMN. Ainda, se o processo de retorno térmico for consideravelmente rápido, uma incerteza adicional é envolvida.

A espectroscopia de RMN tipicamente requer concentrações elevadas, nas quais talvez a Lei de Beer apresenta desvios da linearidade; e nas quais pode ocorrer mudanças no mecanismo de isomerização, como por exemplo quando ocorre ligações de hidrogênio intermoleculares ^{185,186}; ou fotodimerização ^{214b}.

Muitos métodos requerem algum tipo de extrapolação ou simplificação ³⁰⁸, como o cálculo apenas nos primeiros 10 % de conversão, de modo a evitar a interferência da forma metaestável ²⁴⁴, portanto, em geral os valores de rendimento quântico são uma aproximação.

As Figuras 4.28 e 4.29 exemplificam o resultado do tratamento cinético pelo “método integral” ³⁰⁹, e pelo “método das conversões iniciais” ⁶¹.

Figura 4.28 - Plote das frações molares (Y) do isômero Z em função do fator fotocinético (F) integrado, na isomerização E-Z do 4-HO-Azo-Me por irradiação em 366 nm. $I_{0\ 366\ \text{nm}} = 4,4 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

Figura 4.29 - Plote de $[\Delta\text{Abs}_{\lambda_{\text{irr}}} (366\text{nm}) / F]$ em função do tempo, no início da isomerização E-Z do 4-HO-Azo-Me por irradiação em 366 nm. $I_{0\ 366\ \text{nm}} = 4,4 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

O valor do rendimento quântico é calculado a partir das constantes obtidas pelo plote; para tal, usou-se as equações 3.39 e 3.44 (Apêndice 3), respectivamente. A Tabela 4.11 compara os valores de rendimento quântico $E \rightarrow Z$ obtidos pelos dois métodos, para o 4-HO-Azo-Me.

Tabela 4.11 - Características fotoquímicas para a irradiação *E-Z* do 4-HO-Azo-Me em benzeno a 298K.

λ_{irr} (nm) / Natureza da banda	Fração molar <i>E:Z</i>		$\Phi_{E \rightarrow Z}$
	(PSS)	(método integral)	(método das variações iniciais)
366 ($\pi-\pi^*$)	52:48	0,19 $\pm$ 0,01	0,23 $\pm$ 0,03
436 ($n-\pi^*$)	87:13	0,35 $\pm$ 0,00	0,16 $\pm$ 0,07

Segundo o método integral, o rendimento quântico de isomerização mediante excitação $S_0 \rightarrow S_1$ (transição $n-\pi^*$) é significativamente maior que por excitação $S_0 \rightarrow S_2$ (transição $\pi-\pi^*$), o que está de acordo com o comportamento geralmente observado nos azoderivados (Tabela 1.3). Como demonstrado também na Tabela 4.11, os valores de rendimento quântico comparando o método integral e o método das variações iniciais são relativamente próximos quando a absorbância é alta, como no caso da irradiação na banda $\pi-\pi^*$. Em contraste, o método das variações iniciais não se mostra adequado quando os valores de absorbância são bem menores, como quando se estuda a isomerização por excitação na banda $n-\pi^*$. Como se pode verificar na Tabela 4.11, o valor obtido é bem menor que o $\Phi_{E \rightarrow Z}$ obtido por irradiação na banda $\pi-\pi^*$, contrariando o resultado obtido pelo método integral. Ainda, a variação entre as replicatas obtidas no método das variações iniciais ($\pm 0,03$ e $\pm 0,07$) é superior à variação no método integral. Esta peculiaridade provavelmente se deve principalmente ao fato de a absorvidade molar nesta região ser baixa; sendo inclusive a absorvidade molar da forma *E* menor do que a da forma *Z*, o fotoproduto (razão $\varepsilon E : \varepsilon Z = 0,5$; λ_{irr} : 436nm, Vide dados no Apêndice 5). Portanto, este método simplista não é capaz de produzir resultados precisos para irradiação na banda $n-\pi^*$, diferentemente do caso da irradiação na banda $\pi-\pi^*$, para o qual a razão $\varepsilon E : \varepsilon Z$ é de 20,8 (λ_{irr} : 366nm). Por outro lado, o resultado para a banda $\pi-\pi^*$, obtido pelo método das variações iniciais (0,23) é maior que aquele obtido pelo método integral (0,19). Isto se deve ao fato de o último utilizar um maior número de pontos (e, portanto, um tempo de experimento maior), estando mais sujeito à influência do retorno térmico *Z-E*, um processo competitivo (possui sentido inverso) à reação *E-Z* fotoinduzida.

No protocolo original do método integral ³⁰⁹, utiliza-se a totalidade dos pontos, para o cálculo, porém, é realizado um procedimento adicional, que leva em conta a contribuição do retorno térmico. Esta consideração requer um cálculo relativamente

complexo, utilizando um *integrador de equações diferenciais ordinárias de dimensão de passos variáveis*; não tendo sido realizado neste estudo. Entretanto, adicionalmente ao cálculo empregando a totalidade dos pontos (PSS), realizou-se também cálculos utilizando intervalos de tempo distintos, desde os primeiros 3 % de conversão. Os valores de Φ de todos os experimentos são mostrados em detalhes na Tabela A.13, na parte de Apêndices. De um modo geral, o Φ calculado num intervalo menor que o correspondente a 5% de conversão, deve estar sujeito a um erro grande, graças à pequena diferença nos valores de absorbância, além do fato de haverem poucos pontos neste intervalo, o que torna a curva pouco definida. Pequenos desvios levam a erros muito expressivos. Isto é evidente pela variação elevada entre as replicatas (vide Tabela A.13).

Uma consideração adicional ao método das conversões iniciais, em comparação com o método integral é que o primeiro usa um ajuste linear, num intervalo definido. Em resumo, trata uma curva exponencial como se fosse linear. Desta maneira, o intervalo escolhido leva a inclinações distintas, e logo, um valor de Φ dependente dos valores de conversão. Neste sentido, o método integral é muito mais vantajoso, pois na maioria das vezes não requer a escolha de um intervalo.

Uma vez que o cálculo do Φ pelo método integral é baseado numa lei cinética, os dados são mais confiáveis ao se empregar um número maior de pontos. De outro modo, para corantes com retorno térmico $Z \rightarrow E$ consideráveis, é provável que exista um erro no valor de Φ empregando tempos excessivamente longos.

Em suma, o método das conversões iniciais fornece dados fiáveis quando a absorção do fotoproduto é desprezível em comparação com a forma irradiada; e o método integral é mais adequado quando o retorno térmico é pouco expressivo em comparação com a reação fotoinduzida.

Além do processo $E \rightarrow Z$, também se realizou um estudo da isomerização $Z \rightarrow E$ fotoinduzida, na região da banda $n \rightarrow \pi^*$, na qual a absorção do isômero Z é mais intensa que a do isômero E . Os resultados constam na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Características fotoquímicas para a irradiação Z-E do 4-HO-Azo-Me em benzeno a 298K.

λ_{irr} (nm) / Natureza da banda	Fração molar E:Z		$\Phi_{Z \rightarrow E}$
	(PSS)	(método integral)	(método das variações iniciais)
436 (n- π^*)	87:13	2,8 $\pm$ 0,48 *	2,03 $\pm$ 0,26 *

* Resultados sem sentido físico.

Verifica-se valores bem acima de 1 para o rendimento quântico, o que é incompatível com a isomerização de um azoderivado. Isto claramente está relacionado com o efeito da contribuição do retorno térmico, o qual é um processo aditivo (possui mesmo sentido) à reação E-Z fotoinduzida. Portanto, deve ser desconsiderado nestes casos. Futuramente, a consideração do retorno Z-E térmico por meio do *integrador de equações diferenciais ordinárias de dimensão de passos variáveis* deve otimizar o cálculo dos valores de rendimento quântico, gerando dados mais exatos.

Para determinar a fração molar dos isômeros E e Z presentes, monitorou-se a absorbância num comprimento de onda no qual apenas uma das formas absorve, ou que a absorção da outra forma seja desprezível. No caso do 4-HO-Azo-Me, este comprimento de onda foi de 363 nm, no qual a razão $\epsilon E / \epsilon Z$ é de 21,5.

Quando a reação de retorno térmico é suficientemente lenta, geralmente emprega-se técnicas de RMN ou cromatografia, as quais, entretanto tem o inconveniente de terem alto custo e serem laboriosas, além de permitirem somente uma análise por amostra. A técnica de espectroscopia UV/Vis, de outra maneira, além de simples, e de informar a concentração dos isômeros (desde que estes apresentem absorções distintas na região de monitoramento), fornece também a fração de luz absorvida ³⁰¹. Logo, vale mencionar que o uso desta última técnica fornece informações a respeito do comportamento fotoquímico (tais como o rendimento quântico), diferentemente de outras metodologias.

Por outro lado, em cada aquisição de um espectro de absorção, ocorre irradiação da amostra, pela lâmpada do espectrofotômetro. Desta maneira há interferência sobre o equilíbrio da reação, por ocorrer reações fotoinduzidas E-Z e Z-E (Efeito do observador). Tentativas iniciais de minimizar esta influência incluíram acoplar um filtro de corte entre a amostra e a lâmpada do espectrofotômetro, o qual absorve a radiação correspondente à absorção do isômero Z, minimizando a reação

Z-E fotoquímica. Todavia, levando-se em consideração o objetivo de comparar corantes com absorções em comprimentos de onda distintos, e não se dispondo de filtros com transmitâncias similares nos comprimentos de onda empregados, optou-se por desprezar a influência da lâmpada.

Ainda deve ser mencionado que existe um erro inerente nos experimentos de isomerização $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$, em decorrência do tempo de transporte da cubeta com a amostra do sistema de excitação para o sistema de detecção, o que influi numa contribuição do retorno térmico $Z \rightarrow E$ sobre a absorbância medida. Uma vez que os dois equipamentos são espacialmente próximos, e o espectrofotômetro empregado é do tipo *diode array*, o intervalo entre a irradiação e a aquisição do espectro de absorção é de cerca de 10s.

A irradiação dos orto-azofenóis 2-HO-Azo-Me e 2-HO-Azo-NEt₂, em contrapartida, não surtiu nenhuma mudança observável, o que não é surpreendente, já que a regeneração da forma inicial *E* tem lugar na escala de tempo de milissegundos¹⁸⁶, requerendo, portanto, o uso de uma técnica com maior resolução temporal.

No HO-(Azo-Me)₂, a variação da absorbância é bem mais modesta, como pode ser observado na Figura 4.30.

Figura 4.30 - Variação espectral da solução de HO-(Azo-Me)₂ após irradiação em 366 nm até o estado fotoestacionário (PSS). $I_{0\ 366\text{ nm}} = 4,5 \cdot 10^{14}\text{ s}^{-1}$.

A variação da absorbância no $\lambda_{\max}$ é de cerca de 16 %, entre o estado inicial e o estado fotoestacionário, ao se irradiar em 366 nm. Pontos isobésticos são observados em 311 e 438 nm. Considerando *a priori* um tempo de vida curto da porção *orto*-azo, haja visto que a irradiação do modelo 2-HO-Azo-Me não resultou em variação da absorbância observável, a conversão observada na solução de HO-(Azo-Me)₂ deve corresponder à conversão exclusiva da porção *para*-azo, um processo $E,E \rightarrow E,Z$.

A alquilação da hidroxila fenólica, gerando o éter MeO-(Azo-Me)₂ reestabelece o fotocromismo do sistema (Figura 4.31). Neste caso, a variação da absorbância no $\lambda_{\max}$ é de 75 %; o que mostra uma isomerização observável também da porção *orto*-azo. Robertus et al, 2012³¹⁰, empregando um bis-azofenol similar, conseguiram aumentar a conversão das formas isoméricas a partir da esterificação do resíduo fenol. Infelizmente, este trabalho não faz menção quanto ao rendimento quântico do processo; limitando-se ao estudo do processo térmico $Z,Z \rightarrow E,Z$ ($Z,E \rightarrow E,E$).

Figura 4.31 - Variação espectral da solução de MeO-(Azo-Me)₂ após irradiação em 366 nm até o estado fotoestacionário (PSS). $I_{0\ 366\ \text{nm}} = 4,45 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

O comportamento cinético da isomerização fotoinduzida do MeO-(Azo-Me)₂ é mais complexo; os pontos se ajustam melhor a um tratamento biexponencial (Figura 4.32B, equação 3.80 no Apêndice 4) do que ao tratamento monoexponencial (Figura 4.32A, equação 3.79 no Apêndice 4), o qual gera resultados satisfatórios para os

outros azocorantes. Este comportamento é típico do envolvimento de mais de duas formas isoméricas ³⁰⁷.

Figura 4.32 - Plote dos valores de absorvância em 366 nm da solução de MeO-(Azo-Me)₂ em função do tempo de irradiação. $I_{0\ 366\ \text{nm}} = 4,45 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Tratamento mono- (A) e bi-exponencial (B).

Os respectivos modelos do bis-azoanisol MeO-(Azo-Me)₂ não foram sintetizados. Entretanto, conforme informações da literatura ³¹¹, sabe-se que os dois apresentam absorções suficientemente díspares, a ponto de a fração de luz absorvida ser diferente, embora o comportamento espectral dos dois não permitir a diferenciação em duas bandas. Desta maneira, a constante cinética observada, bem como o rendimento quântico, se referem a um processo de isomerização mais complexo, $E,E \rightarrow E,Z + Z,E \rightarrow Z,Z$, não sendo possível distinguir a isomerização de cada unidade, pela técnica de espectrofotometria UV/Vis.

Neste caso, realizou-se o cálculo conforme o método integral utilizando os pontos iniciais, até 25 % de conversão, gerando um rendimento quântico aparente, $\Phi^{\text{ap}}_{E \rightarrow Z}$ de 0,12 (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 - Características fotoquímicas para a irradiação $E \rightarrow Z$ do HO-(Azo-Me)₂ e MeO-(Azo-Me)₂ em benzeno, a 298 K.

Azoderivado	λ_{irr} (nm)	Fração molar (PSS)	$\Phi^{\text{ap}}_{E \rightarrow Z}$	
			(método integral - 25 % conversão)	(método das variações iniciais)
HO-(Azo-Me) ₂	366	80:20 ($E,E:E,Z$)	$0,07 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,05$
MeO-(Azo-Me) ₂	366	25:75 ($E,E:Z,Z$)	$0,12 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$

Neste intervalo de conversão, os pontos experimentais ainda se ajustam ao tratamento monoexponencial (Figura 4.32A). Testes com conversões de 3, 5, 10 e 25 % renderam dados idênticos. Empregando os pontos de todo o experimento, no entanto, obtém-se um $\Phi^{ap}_{E \rightarrow Z}$ de 0,07 (Tabela A.13 nos Apêndices). Este erro deve ser devido ao tempo excessivamente longo do experimento, cuja reação de retorno térmico compete de maneira bem significativa à isomerização *E-Z*.

Pode-se verificar, na Tabela 4.13, de maneira qualitativa, que ocorre um aumento expressivo no rendimento quântico de isomerização, em relação ao HO-(Azo-Me)₂ ($\Phi^{ap}_{E \rightarrow Z} = 0,07$); acompanhado de um aumento também na fração molar no PSS.

Diferentemente dos mono-azofenóis, os valores obtidos se referem a um rendimento quântico aparente $\Phi^{ap}_{E \rightarrow Z}$, uma vez que não se tem informação clara das características de cada unidade que compõem o sistema bis-azobenzênico, tais como absorção relativa e constante cinética; sendo estes apenas estimados com base nos modelos, no caso do HO-(Azo-Me)₂.

Os valores de rendimento quântico para o MeO-(Azo-Me)₂ são distintos, comparando os métodos integral e das variações iniciais, o que pode ser interpretado da mesma maneira que para os para-azofenóis, considerando o longo tempo para execução do experimento. Então, comparando-se os $\Phi^{ap}_{E \rightarrow Z}$ pelo método das variações iniciais, verifica-se uma diferença de mais de três vezes, do valor do MeO-(Azo-Me)₂ em relação a HO-(Azo-Me)₂.

No caso do HO-(Azo-Me)₂, um valor para o $\Phi_{E,E \rightarrow E,Z}$ provavelmente mais próximo do real, rendimento quântico estimado ($\Phi^{est}_{E \rightarrow Z}$) é obtido ao efetuar o cálculo com base na intensidade de luz absorvida exclusivamente pela porção *para*-azo, e usando a absorptividade molar estimada desta mesma porção. Esta consideração se justifica pois apesar de a porção *orto*-azo também absorver radiação eletromagnética, a única conversão observada em tempos ordinários é a isomerização da porção *para*-azo. Logo, o $\Phi^{ap}_{E \rightarrow Z}$, que usa a intensidade de luz total, e a absorptividade molar da molécula, deve estar subestimado. Este cálculo está detalhado na seção 3.1 do Apêndice 3 (equação 3.62).

Os valores do rendimento quântico estimado ($\Phi^{est}_{E \rightarrow Z}$) dos bis-azobenzenos, do modelo 4-HO-Azo-Me, além de uma mistura equimolar dos modelos 4-HO-Azo-Me e 2-HO-Azo-Me estão dispostos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Comparação entre as conversões $E-Z$ do HO-(Azo-Me)₂, MeO-(Azo-Me)₂ e 4-HO-Azo-Me, por irradiação em 366 nm, em benzeno, a 298 K, obtidos pelo método integral (intervalo de conversão 25 %).

Azoderivado	$\Phi_{E \rightarrow Z}$	$\Phi^{ap}_{E \rightarrow Z}$	$\Phi^{est}_{E \rightarrow Z}$
4-HO-Azo-Me	0,23 ± 0,02	-	-
HO-(Azo-Me) ₂	-	0,07 ± 0,01	0,11 ± 0,02
MeO-(Azo-Me) ₂	-	0,12 ± 0,01	0,29 ± 0,02
4-HO-Azo-Me + 2-HO-Azo-Me 1:1	-	-	0,24

O experimento com a mistura equimolar dos modelos 4-HO-Azo-Me e 2-HO-Azo-Me, foi realizado a fim de esclarecer se a menor eficiência de isomerização do bis-azofenol não se deve puramente à absorção competitiva do resíduo *orto*-azofenol. Neste caso, empregou-se concentrações aproximadamente idênticas ao experimento com o HO-(Azo-Me)₂; o que é uma boa simulação da absorção dos dois grupos azo no bis-azofenol, já que este tem uma absorção que praticamente combina a absorção dos dois modelos.

O resultado é um rendimento quântico aparente $\Phi^{est}_{E \rightarrow Z}$ de 0,24, segundo o método integral, o que está de acordo com o valor para a conversão do 4-HO-Azo-Me puro (0,23).

A estimativa do valor de rendimento quântico considerando a absorção de cada unidade cromofórica também foi feita para o MeO-(Azo-Me)₂. Neste corante, diferentemente do HO-(Azo-Me)₂, a isomerização de ambas as porções é observada, e logo o Φ^{ap} se refere a um processo $E, E \rightarrow E, Z + Z, E \rightarrow Z, Z$. Como não se conhece a absorvidade molar de cada subunidade, considerou-se que esta corresponde a 50 % da absorvidade molar do MeO-(Azo-Me)₂. Baseado nesta aproximação, obtém-se um valor de Φ^{est} para cada subunidade de 0,29, valor mais elevado do que o modelo 4-HO-Azo-Me (0,23), o que é de fato esperado, considerando que a alquilação impede a tautomerização, diminuindo a cinética $Z-E$ térmica, e portanto aumentando o valor observado do rendimento quântico $E-Z$.

O Φ^{est} para HO-(Azo-Me)₂ (0,11), apesar de maior que o Φ^{ap} (0,07), ainda corresponde a um valor 50 % menor do que o 4-HO-Azo-Me. Logo, a isomerização fotoquímica bem menos eficiente do bis-azofenol não se deve unicamente à competição de luz absorvida pelas subunidades.

Tal competição pela luz absorvida é reproduzida pela mistura dos modelos 4-HO-Azo-Me e 2-HO-Azo-Me, e o rendimento quântico se mantém idêntico ao 4-HO-Azo-Me puro, após efetuar as correções necessárias da fração de luz absorvida. Nesta mistura, não ocorre o tipo de interação presente no bis-azofenol, o que justifica o alto rendimento quântico de isomerização.

Nos azofenóis, o comportamento de isomerização fotoquímica é governado pela posição relativa da hidroxila em relação ao grupo azo ²¹²; devendo-se considerar a influência da ligação de hidrogênio intramolecular ³¹². O efeito dessa interação nem sempre é previsível; em alguns casos, pode até facilitar a isomerização ^{312a}.

Nos orto-azofenóis 2-HO-Azo-Me e 2-HO-Azo-NEt₂, e no bis-azofenol HO-(Azo-Me)₂, deve ocorrer uma ligação de hidrogênio assistida por ressonância, como já mencionado:

A interação se dá entre o hidrogênio hidroxílico e o orbital não ligante do nitrogênio **a**; o dipolo resultante compensa a densidade eletrônica do nitrogênio adjacente **b**. Como resultado, há uma maior deslocalização eletrônica ao longo da molécula, estabilizando o sistema ^{312b,313}.

Numa ligação de hidrogênio assistida por ressonância, existe um efeito cooperativo entre a força da ligação de hidrogênio e a conjugação eletrônica da molécula, tornando a interação excepcionalmente forte ¹⁷³. Neste caso, dois requerimentos devem ser obedecidos:

1 - Os grupos que formam a ligação de hidrogênio devem estar em conjugação com o sistema aromático (e, portanto, devem ser planares);

2 - A formação da ligação de hidrogênio deve formar um anel de seis membros.

Estes pontos são obedecidos pelos isômeros *E* dos orto-azofenóis e da porção orto dos bis-azofenóis:

O pseudo-anel de seis membros não deve estar presente na forma *Z*; portanto a isomerização *E-Z* da porção *orto* (se esta de fato ocorre) deve conduzir a uma variação da estabilização relativa do sistema (e, portanto, a uma variação na absorção da radiação eletromagnética pelo sistema conjunto), bem como o comprimento e ângulo das ligações envolvidas. Esta transformação se traduziria na variação dos sinais em espectro de Infravermelho, ou Raman, numa escala de tempo curta.

Admitindo no bis-azofenol este tipo de ligação de hidrogênio, formando um anel de seis membros, e considerando a proximidade do próton hidroxílico ao grupo azo, a possibilidade de ocorrer um processo de Transferência de Próton de Estado Excitado (ESIPT, do inglês *Excited State Intramolecular Proton Transfer*)^{144,170,180} deve ser levado em consideração.

Mediante excitação eletrônica, as seguintes estruturas devem ser admitidas, em decorrência da migração intramolecular do próton hidroxílico (Esquema 4.21).

Esquema 4.21 - Estruturas formadas no estado excitado do bis-azofenol, mediante um processo de ESIPT.

Tais espécies devem ser relativamente estáveis, em decorrência da deslocalização eletrônica pela molécula.

A transferência de próton intramolecular de estado excitado (ESIPT) deve reduzir a eficiência da isomerização *E-Z*, por ser ultra-rápida e praticamente sem barreira energética ¹⁴⁴; significando um processo de perda de energia (*Energy-wasting process*). Este fenômeno é confirmado pelo deslocamento Stokes elevado ¹⁷⁰.

Num estudo recente com um azoderivado, o alaranjado de metila, empregando técnica ultra-rápida ³¹⁴, verificou-se uma diminuição do rendimento quântico de isomerização *E-Z*, e uma aceleração do processo térmico *Z-E*, com o aumento do caráter doador de ligação de hidrogênio do solvente. A formação de ligações de hidrogênio com o grupo azo (naquele caso, intermoleculares, com o solvente) modificam significativamente o perfil do estado excitado, afetando o processo de desativação.

Em resumo, o bis-azofenol pode ser descrito mais como uma unidade azo maior, ao invés de uma entidade “azo-fenol-azo”. Entretanto, apesar de limitar a isomerização observável do bis-azofenol, o processo de ESIPT em si é um processo fotocrômico ¹⁷², e, portanto, o fato de ocorrer uma resposta à excitação faz deste um sistema *switch*, numa escala de tempo diferenciada.

4.5.1.1 Estudo do bis-azofenol híbrido NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂

Como mencionado anteriormente, através dos estudos fotoquímicos com o bis-azofenol, em comparação com o 4-HO-Azo-Me, verificou-se que a adição de um segundo grupo azo diminui a eficiência da isomerização fotoquímica *E*→*Z*. Inicialmente, deduziu-se que no bis-azofenol, a porção *para*-azo é influenciada pelo caráter eletrônico do grupo *orto*-azo, possivelmente por tornar o par de elétrons do nitrogênio do grupo azo mais ou menos disponível para formar a ligação de hidrogênio com a hidroxila.

Considerando-se esta hipótese, idealizou-se dois sistemas bis-azo híbridos, a rigor considerados “*push-pull*”, que diferem entre si quando à posição dos grupos doadores e aceptadores de elétrons.

Esperava-se que o padrão de substituição doador- π -aceptor influenciasse a força da ligação de hidrogênio, facilitando em algum dos casos, a isomerização.

Como já mencionado, a síntese do bis-azofenol $\text{Et}_2\text{N-Azo-OH-Azo-NO}_2$ não foi realizada com sucesso. E infelizmente, para o outro bis-azofenol assimétrico, $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$, os estudos de isomerização ainda não foram concluídos, até o presente momento.

Neste corante, é observado um forte indício de fenômeno de ESIPT, graças ao deslocamento Stokes considerável de mais de 200 nm, como discutido na seção 4.2.2.

4.5.2 Bis-azobenzenos separados por espaçador

Adicionalmente aos bis-azobenzenos “intrínsecos” discutidos anteriormente, também se estudou a díade $\text{H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt}_2$, contendo na sua estrutura um espaçador saturado. A presença deste espaçador visa preservar a natureza original de cada unidade azo, uma vez que não resulta em uma conjugação entre as duas unidades, e a ligação não altera de forma significativa as características eletrônicas das mesmas.

Neste sentido, ou seja, para verificar as contribuições eletrônicas em cada uma das unidades azo, foram sintetizados compostos modelo, visando entender a contribuição do substituinte originado pelo espaçador em cada unidade da díade.

Uma vez que as díades apresentam duas unidades isomerizáveis, estas podem se apresentar em quatro formas isoméricas: *E,E*; *E,Z*; *Z,E*, e *Z,Z*, a partir do estímulo adequado (Esquema 4.22). Essas formas podem ser distinguíveis com base no comportamento espectral. A assimetria da molécula possibilita que as formas *E,Z* e *Z,E* não sejam quimicamente e espectroscopicamente equivalentes.

Esquema 4.22 - Processos de isomerização fotoquímica e térmica de díades de azobenzenos com espaçador.

A díade H-Azo-OAc-O-Azo-H, apesar de derivar dos mesmos azofenóis, apresenta assimetria conferida pelo espaçador. Na prática, esta díade apresenta bandas das porções azo sobrepostas, dificultando, portanto, a diferenciação das formas *E,Z* e *Z,E* pela técnica de espectroscopia UV/Vis.

Os experimentos de fotoisomerização foram realizados na presença de pequenas quantidades de trietilamina, de forma a garantir reprodutibilidade na reação térmica *Z-E*, processo esse, competitivo à isomerização fotoquímica *E-Z*, e aditivo à isomerização fotoquímica *Z-E* (vide item 4.7.2)

4.5.2.1 Estudos de fotoisomerização dos modelos

Selecionou-se o M-Azo 2' para realização de estudos iniciais de isomerização, pois já existem alguns dados na literatura a respeito dos seus rendimentos quânticos de isomerização^{315,316} e cinéticas de isomerização térmica^{158d}, com os quais seria

possível comparar os resultados. Portanto, este foi o ponto de partida para o estudo de isomerização dos aminoazobenzenos.

Para os modelos M-Azo 2' e M-Azo 2, formam-se duas bandas bem resolvidas durante a isomerização (Figura 4.33 e 4.34), o que à primeira vista pode ser uma distinção das bandas π - π^* e n - π^* . Entretanto, a identidade dessas bandas requer investigações mais aprofundadas, com o auxílio de estudos teóricos e espectroscópicos.

Figura 4.33 - Espectros de absorção da solução de M-Azo 2' após diferentes períodos de irradiação em 405 nm. $I_{0\ 405\ \text{nm}} = 1,5 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

Figura 4.34 - Espectros de absorção da solução de M-Azo 2 após diferentes períodos de irradiação em 405nm. $I_{0\ 405\ \text{nm}} = 1,5 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

Tabela 4.15 - Características fotoquímicas para a irradiação *E-Z* e *Z-E* do M-Azo 2' em benzeno, a 298K, contendo 30 mM de TEA.

λ_{irr} (nm)	Fração molar <i>E:Z</i> (PSS)	$\Phi_{E \rightarrow Z}$	
		(método integral)	(variações iniciais)
366	80:20	0,29 $\pm$ 0,01	0,32 $\pm$ 0,02
405	34:66	0,29 $\pm$ 0,01	0,40 $\pm$ 0,01
434	39:61	0,29 $\pm$ 0,01	0,30 $\pm$ 0,01

λ_{irr} (nm)	Fração molar <i>E:Z</i> (PSS)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	
		(método integral)	(variações iniciais)
545	14:86	0,25 $\pm$ 0,02	0,29 $\pm$ 0,02

Segundo a Tabela 4.15, os dados obtidos para a isomerização fotoinduzida do M-Azo 2', em diferentes comprimentos de onda, são semelhantes. O valor do rendimento quântico por irradiação em 366 nm corresponde ao reportado pela literatura (0,29) ³¹⁵, ao passo que por irradiação em 434 nm, é significativamente menor. O valor reportado (0,70) ³¹⁵ é consideravelmente alto para a isomerização de um azocorante, e possivelmente decorre de um equívoco no cálculo da intensidade de luz emitida pela lâmpada. Há que se lembrar que nesta região, a solução 6 mM do ferrioxalato de potássio, actinômetro empregado naquele estudo, não apresenta absorção total (Figura 4.20), requerendo uma correção no cálculo da intensidade luminosa, considerando a fração de luz absorvida. No presente experimento, utilizando uma solução 6mM do actinômetro, e sem realizar essa correção, o valor do Φ_{E-Z} seria de 0,60; mais próximo do reportado.

(Albini, Fasani, Pietra, 1983) ³¹⁵ interpretam esta diferença nos valores de rendimentos quânticos com base na identidade da transição, tendo eles se referido à região de 434 nm como uma banda com caráter de transferência de carga, e à região de maior energia como uma banda $\pi-\pi^*$, embora a localização de cada banda não seja conhecida.

Os autores não usaram nenhuma base, como aditivo; e reportam que o retorno térmico ocorre de maneira irregular, embora tenham atribuído este fato a um fenômeno catalítico da parede do frasco. Num experimento de irradiação prolongada, que visava estudar a decomposição por fotorredução, estes autores realizaram um processo de desaeração, cuidado este que talvez teria eliminado o processo de

catálise ácida, nos experimentos quantitativos de isomerização. Os experimentos de determinação de valores de rendimento quântico, entretanto, foram realizados em meio saturado de ar.

Este trabalho é base para muitas considerações mecanísticas da isomerização fotoinduzida e de transferência de energia envolvendo a família dos aminoazobenzenos, e aparentemente, merece uma revisão.

Recentemente, foi demonstrado que por razões experimentais, o coeficiente de absorção molar do *Z*-azobenzeno apresentado pela literatura mais antiga ^{119,317} é menor que o real ²⁹⁵, o que representa também a necessidade de corrigir o valor do rendimento quântico de isomerização deste corante ¹³², bem como os dados de intensidade de luz quando este foi empregado como actinômetro. Esta diferença é mais significativa para a banda $n-\pi^*$, localizada na região do visível. Reconsiderações deste tipo demonstram não só a complexidade experimental de muitos sistemas fotocrômicos, como os azobenzenos; mas também a relevância do tema, que é objeto de estudo constante.

O modelo M-Azo 2, assim como o M-Azo 2', também exibe rendimentos quânticos de isomerização independentes do comprimento de onda de excitação $E \rightarrow Z$, como se pode verificar na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Características fotoquímicas para a irradiação $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ do M-Azo 2 em benzeno, a 298K, contendo 30 mM TEA.

λ_{irr} (nm)	Fração molar $E:Z$ (PSS)	$\Phi_{E \rightarrow Z}$	
		(método integral)	(variações iniciais)
366	70:30	$0,33 \pm 0,00$	$0,29 \pm 0,02$
405	26:74	$0,34 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$
434	36:64	$0,34 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,01$
λ_{irr} (nm)	Fração molar $E:Z$ (PSS)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	
		(método integral)	(variações iniciais)
366	59:41	$0,65 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$
545	83:17	$0,35 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,02$

Os valores de $\Phi_{E \rightarrow Z}$ são próximos daqueles obtidos para o M-Azo 2', que pertence à mesma classe espectroscópica. Os valores de $\Phi_{Z \rightarrow E}$ são maiores que os de $\Phi_{E \rightarrow Z}$.

No caso dos aminoazobenzenos M-Azo 2 e M-Azo 2', a concentração de cada isômero foi calculada a partir da absorbância em 545 nm, região na qual apenas os respectivos isômeros *Z* absorvem significativamente. O intuito foi reduzir o erro. Porém, posteriormente, efetuando o cálculo do Φ usando concentrações calculadas a partir de valores de absorbância próximo ao $\lambda_{\max}$, em 405 nm, verificou-se que os resultados são similares entre si.

Por outro lado, o valor de $\Phi_{Z \rightarrow E}$ por irradiação em 545 nm, provavelmente é pouco exato, por razões experimentais. O actinômetro empregado nesta região espectral, o actinômetro de Reinecke, possui um Φ bem mais baixo do que o actinômetro de Parker, usado para as outras determinações. Ainda, mesmo na máxima concentração possível, empregando cubeta de 10 mm de caminho óptico, a absorção não é total. Como consequência, a actinometria requer longos períodos (ao menos 15 minutos). A reação de aquação térmica, provavelmente é expressiva neste período; a diferença entre a absorbância da amostra irradiada e a amostra mantida no escuro é baixa, neste experimento. Uma incerteza grande no valor da actinometria da radiação com $\lambda = 545$ nm é inevitável.

Diferentemente dos aminoazobenzenos M-Azo 2 e M-Azo 2', o M-Azo 1 possui bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ bem definidas. A irradiação em 366 nm (Figura 4.35) leva a uma conversão quase completa, restando somente 4 % da forma *E* no PSS (Tabela 4.17), como consequência da baixa absorção da forma *Z* neste comprimento de onda (Vide dados no Apêndice 5).

Figura 4.35 - Espectros de absorção da solução de M-Azo 1 após diferentes períodos de irradiação em 366 nm. $I_{0\ 366\text{ nm}} = 4,5 \cdot 10^{14}\text{ s}^{-1}$.

Ao contrário dos modelos M-Azo 2 e M-Azo 2', o valor de $\Phi_{E \rightarrow Z}$ para o M-Azo 1 é dependente do comprimento de onda de irradiação; sendo de 0,22 para excitação $S_0 \rightarrow S_2$ ($\pi\text{-}\pi^*$) e de 0,30 para o processo $S_0 \rightarrow S_1$ ($n\text{-}\pi^*$) (Tabela 4.17).

Tabela 4.17 - Características fotoquímicas para a irradiação $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ do M-Azo 1 em benzeno, a 298K, contendo 30 mM TEA.

λ_{irr} (nm)	Fração molar $E:Z$ (PSS)	$\Phi_{E \rightarrow Z}$	
		(método integral)	(variações iniciais)
335 ($\pi\text{-}\pi^*$)	26:74	$0,22 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$
366 ($\pi\text{-}\pi^*$)	4:96	$0,22 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$
436 ($n\text{-}\pi^*$)	76:24	$0,30 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,02$
λ_{irr} (nm)	Fração molar $E:Z$ (PSS)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$	
		(método integral)	(variações iniciais)
297 ($\pi\text{-}\pi^*$)	75:25	$0,42 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$
436 ($n\text{-}\pi^*$)	76:24	$0,52 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$

No processo inverso, $Z \rightarrow E$, verificam-se valores de rendimento quântico maiores que para o processo $E \rightarrow Z$. Ao comparar a irradiação em 436 nm

(banda $n-\pi^*$), verifica-se uma composição do estado fotoestacionário idêntico, independentemente de se partir do isômero E ou Z , como esperado.

Neste corante, para a irradiação na banda $\pi-\pi^*$, há grande concordância entre os dados obtidos segundo os dois métodos, muito provavelmente em decorrência da boa estabilidade térmica da forma Z , para o qual o retorno térmico $Z \rightarrow E$ pode ser desprezado, no período do experimento fotoquímico.

4.5.2.2 Estudos de fotoisomerização da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂

No caso da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, o estudo da isomerização fotoinduzida é um pouco mais complexo, em decorrência da absorção de quatro espécies. Como mostrado na Figura 4.36, não ocorrem pontos isosbéticos entre as duas bandas, ao irradiar a díade com luz de diferentes comprimentos de onda; exceto em 483 nm, região na qual a absorção é exclusivamente decorrente da porção Azo 2. Isto dificulta o cálculo da absorção das formas metaestáveis (E,Z ; Z,E ; Z,Z), bem como a proporção de cada uma delas em cada instante; a partir do método empregado para os compostos modelo.

O Estado Fotoestacionário deve consistir em uma mistura de isômeros E,E ; E,Z ; Z,E ; e Z,Z , não sendo possível calcular a concentração de cada isômero simplesmente pela lei de ação das massas, uma vez que este é um sistema multivariável.

Figura 4.36 - Absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ nos estados fotoestacionários obtidos a partir da irradiação em diferentes comprimentos de onda.

Desta maneira, considerando-se que o espectro de absorção da forma *E,E* da díade se aproxima bastante da soma das absorções das formas *E* dos modelos, realizou-se uma operação matemática para ter uma estimativa inicial da absorção dos isômeros (Vide Apêndice 5 para valores). A seguir, localizou-se pontos isobésticos entre as formas *E* e *Z* de cada unidade fotocromica. O M-Azo 1 apresenta pontos isobésticos entre seus isômeros *E* e *Z* em 303, 411 e 519 nm. O M-Azo 2 tem pontos isobésticos em 316, 373 e 480 nm.

Figura 4.37 - Espectros das formas *E* e *Z* dos modelos.

Irradiou-se uma solução da díade $\text{H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt}_2$ em 371 nm e registrou-se espectros de absorção em intervalos de tempo distintos (Figura 4.38 e 4.39).

Figura 4.38 - Espectros de absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em função do tempo de irradiação em 371nm. $I_{0\ 371\ \text{nm}} = 4,65 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

Registrando-se espectros após a irradiação em 371nm, verificou-se que as bandas em 353nm e 419nm não diminuem proporcionalmente, mas de uma maneira sequencial, como mostrado nas Figuras 4.39 e 4.40:

Figura 4.39 - Espectros de absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ no tempo inicial, após 120, 600 e 4800s de irradiação em 371nm. $I_{0\ 371\ \text{nm}} = 4,65 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

Figura 4.40 - Variação dos valores de Absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em 353 nm e 419 nm em função do tempo de irradiação em 371nm. $I_{0\ 371\text{ nm}} = 4,65 \cdot 10^{14}\text{ s}^{-1}$.

A absorbância em 419nm, cuja maior contribuição é decorrente da subunidade Azo 2, diminui de maneira bastante acentuada, nos primeiros segundos de reação, até atingir um mínimo, em cerca de 750 s (PSS 1); após o qual, tem um leve aumento, em decorrência do aumento na banda n, π^* da fração Azo 1, que também se localiza nesta região. Pode-se concluir, num primeiro momento, que os primeiros minutos de reação são caracterizados pela isomerização preferencial de Azo 2, a julgar pela variação bem menor da absorbância na banda em 353nm, região de absorção da forma *E* da porção Azo 1. Em outras palavras, a reação de isomerização de Azo 1 torna-se mais visível próximo do estado fotoestacionário da porção Azo 2. Entre 600 s (PSS 1) e 4800s (PSS 2), a variação na absorção deve ser exclusivamente decorrente da isomerização da porção Azo 1.

Os valores de absorbância em 353nm seguem um comportamento mais complexo, não se ajustando perfeitamente a uma função exponencial. Observou-se que os pontos se adequam mais perfeitamente a um ajuste do tipo sigmoidal, apesar de que no intervalo utilizado, não ser observado um perfil sigmoidal típico (vide fig. 4.40).

Figura 4.41 - Função sigmoidal dos valores de absorvância da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em 353nm, em função do tempo de irradiação em 371nm. $I_{0\ 371\ \text{nm}} = 4,65 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

Esta peculiaridade deve estar relacionada com a contribuição da absorção de Azo 2 nesta mesma região. Segundo o tratamento matemático usando a função sigmoidal, ocorre um ponto de inflexão em 529s (Figura 4.41); desta maneira, para o estudo cinético da isomerização de Azo 1, o tratamento de dados da absorvância em 353nm foi feito com valores um pouco depois deste limiar, a partir de 600s.

Aplicando-se um plote dos dados de absorvância em 353 e 419nm com tratamento segundo a equação 3.29 (Apêndice 3), obtém-se as tendências expostas na Figura 4.42.

Figura 4.42 - Linearização dos pontos de absorvância nas regiões de 353nm e 419nm, em função do tempo de irradiação em 371nm. $I_{0\ 371\ \text{nm}} = 4,65 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

A linearidade razoável dos pontos, empregando o tratamento matemático da equação 3.19 sugere que exista uma isomerização sequencial $E, E \rightarrow E, Z \rightarrow Z, Z$, ao invés de uma conversão simultânea de cada porção azo; em outras palavras, no início do processo de irradiação, ocorre a isomerização seletiva da unidade Azo 2, seguida da isomerização da unidade Azo 1.

Essa observação sugere, pelo menos num primeiro momento, que com a isomerização $E \rightarrow Z$ da porção Azo 2, a absorção desta parte diminui, permitindo então a absorção de luz pela porção Azo 1. Em outras palavras, o comportamento *switch* das unidades é interdependente, do ponto de vista físico.

De modo a confirmar a localização do ponto isosbético, o qual antes tinha sido apenas suposto, com base nos espectros dos modelos, registrou-se sucessivamente espectros da solução após o fim da irradiação (Figura 4.43). Uma vez que os componentes da díade são da família dos azobenzenos e aminoazobenzenos, respectivamente, pode-se adiantar que existe uma diferença temporal intensa entre a isomerização térmica das porções azo ^{48,87}. A forma *E* da fração Azo 2 se regenera muito mais rapidamente que a porção Azo 1, portanto assume-se que o espectro de Azo 1 é praticamente constante nos primeiros minutos após cessado o estímulo luminoso, e, portanto, a mudança espectral observada, é decorrente da porção Azo 2.

Figura 4.43 - Espectros de absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em função do tempo após cessado o estímulo luminoso. Ocorrem pontos isosbéticos em 332, 371 e 485 nm.

Além do ponto isobéstico em 371 nm, outros pontos isobésticos são localizados em 332 e 485 nm.

Através deste experimento, também foi possível determinar, a partir da variação na absorbância em 371 nm, a contribuição relativa de cada subunidade, na absorção total da díade, neste comprimento de onda. A unidade Azo 2 contribui com 44,1 % da absorção neste comprimento de onda, enquanto a absorção da unidade Azo 1 representa 55,9 % da absorção total da díade. Desta forma, foi possível calcular a Absortividade Molar relativa de cada unidade, no $\lambda_{iso} = 371$ nm.

A contribuição relativa de cada subunidade na absorção (0,559 e 0,441) deve ser levada em conta no cálculo dos rendimentos quânticos. Estes fatores de correção foram denominados de α , na Tabela A.13, nos Apêndices.

O ponto isobéstico formado pelas formas *E* e *Z* da fração Azo 1, foi localizado, não acompanhando a regeneração térmica, mas a conversão fotoquímica, após atingir o estado fotoestacionário da fração Azo 2 (Figura 4.44). Isto é possível porque a isomerização *E-Z* de Azo 1 é desprezível em comparação à isomerização de Azo 2, nos primeiros 750 s (Figura 4.40), ocorrendo somente após este período, como já mencionado.

Figura 4.44 - Espectros de absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em função do tempo de irradiação em 371nm, após a absorbância em 419 nm permanecer constante. Os pontos isobésticos se localizam em 305 nm e 402 nm. $I_{0\ 371\ \text{nm}} = 4,65 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

Um dos pontos isobésticos é observado em 305 nm, e outro, em 402 nm. No ($\lambda_{\text{iso}} = 402\text{nm}$), os isômeros (*E*) e (*Z*)-M-Azo 1 e (*Z*)-M-Azo 2 têm valores de ε inferiores a $2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O (*E*)-M-Azo 2 contribui com quase 95 % da absorção, $2,9 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Desta forma, a isomerização fotoinduzida preferencial por irradiação neste comprimento de onda deve ser *E,E* $\rightarrow$ *E,Z* (*i.e.*, isomerização seletiva da porção Azo 2).

No comprimento de onda de 402 nm, o ε da forma *E,E* da díade e da soma dos modelos são muito próximas, portanto a Absortividade Molar relativa de cada unidade foi calculada por aproximação, a partir das formas (*E*) e (*Z*) dos modelos. 94,5 % da absorção total neste comprimento de onda é devida a Azo 2, enquanto que os 5,5 % restantes são decorrentes da absorção da unidade Azo 1. O fator de correção (α) para cálculo do rendimento quântico de Azo 2 é 0,945.

Tendo-se conhecimento da absortividade molar das subunidades nos comprimentos de onda dos pontos isobésticos, é possível calcular a variação da fração molar do isômero *Z* das porções Azo 1 e Azo 2 (Figura 4.45).

Figura 4.45 - Variação da fração molar do isômero *Z* das porções Azo 1 e Azo 2, da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em função do tempo de irradiação em 371nm. $I_{0\ 371\ \text{nm}} = 4,65 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

De maneira similar ao comportamento observado na Figura 4.40, verifica-se que a porção Azo 1 demora mais tempo para chegar ao estado fotoestacionário; porém este é mais rico (>90 %) do que o estado fotoestacionário de Azo 2 (37 %). O

comportamento observado é evidenciado pela constante cinética fotoquímica quase cinco vezes maior do Azo 2 em relação a Azo 1 (Tabela 4.18), mesmo sendo a fração de luz absorvida por Azo 2 menor que Azo 1. Havendo uma maior constante cinética, o estado fotoestacionário de Azo 2 é atingido mais rapidamente.

Tabela 4.18 - Constantes de velocidade da isomerização fotoquímica das unidades na díade.

Unidade	λ_{irr} (nm)	I (fótons s^{-1}) $\cdot 10^{14}$ *	$k_{E \rightarrow Z}$ (s^{-1}) $\cdot 10^{-3}$
Azo 1	371	2,60	$1,05 \pm 0,01$
Azo 2	371	2,05	$4,96 \pm 0,03$

* A intensidade luminosa é corrigida em decorrência da fração de luz absorvida por Azo 1 e Azo 2.

A irradiação no ponto isosbético, ou próximo a ele ^{305,318} (no presente caso, entre as formas *E* e *Z* de uma certa porção) garante que: 1 - o Fator Fotocinético desta porção seja constante, simplificando o cálculo do rendimento quântico, que de outra maneira não teria solução numérica, e 2 - o espectro de absorção daquela forma também seja constante, após o tempo necessário de se atingir o estado fotoestacionário; o que simplifica o cálculo da fração molar do fotoproduto. Desta maneira, os valores de absorbância neste ponto devem seguir uma cinética monoexponencial.

Empregando irradiações em pontos isosbéticos, foi possível determinar os valores de rendimentos quânticos das unidades Azo 1 e Azo 2, os quais encontram-se nas Tabelas 4.19 e 4.20.

Tabela 4.19 - Características fotoquímicas para a irradiação *E*-*Z* e *Z*-*E* da porção Azo 1 da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em benzeno, a 298 K, contendo 30 mM TEA.

λ_{irr} (nm)	Fração molar <i>E</i> : <i>Z</i> (PSS)	$\Phi_{E \rightarrow Z}$ Azo 1	
		(método integral)	(variações iniciais)
371	8:92	$0,22 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$
402	80:20	- *	$0,30 \pm 0,01$

λ_{irr} (nm)	Fração molar <i>E</i> : <i>Z</i> (PSS)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$ Azo 1	
		(método integral)	(variações iniciais)
316	58:42	$0,54 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$

* Cálculo não realizado pelo método integral porque *F* é constante.

A fração molar se refere à distribuição total das formas *E* e *Z*. Por exemplo, a irradiação da díade com $\lambda_{\text{irr}} = 371$ nm fornece um PSS com 92 % da forma *Z* da porção Azo 1; entretanto aí não se distingue entre as formas *Z,E* e *Z,Z*. Assim como o M-Azo 1, a porção Azo 1 na díade apresenta um PSS muito rico, decorrente de uma provável baixa sobreposição das formas *E* e *Z*, e um retorno térmico lento.

No caso da irradiação da unidade Azo 1 empregando $\lambda_{\text{irr}} = 402$ nm, o fator fotocinético é constante, e, portanto, o método integral não é válido. O método das variações iniciais foi testado, gerando um resultado (0,30) idêntico ao rendimento quântico de M-Azo 1 por irradiação na região da banda $n-\pi^*$.

Uma observação é necessária com respeito ao fator de correção (α), usado no cálculo do rendimento quântico. Como já mencionado, a isomerização de Azo 1, por irradiação em 402 nm só é significativa após atingido o PSS de Azo 2. A absorbância da unidade Azo 2 em 402 nm diminui de 1,066 (t_0) para 0,22 (PSS Azo 2), enquanto a absorbância de Azo 1 neste comprimento de onda é 0,062 durante todo o experimento. Logo, a fração de luz absorvida exclusivamente por Azo 1 passa de 5,5% (t_0) para cerca de 22%, após o PSS de Azo 2. Portanto o α , usado no cálculo do Φ_{E-Z} de Azo 1 é 0,22.

Além do estudo do processo $E \rightarrow Z$, o retorno fotoquímico $Z \rightarrow E$ também foi estudado quantitativamente em $\lambda_{\text{irr}} = 316$ nm. Neste caso, o monitoramento da absorbância (e, portanto, cálculo da fração molar dos isômeros *E* e *Z* da porção Azo 1) foi realizado em 371 nm, e não em 366 nm (como no respectivo modelo), pois o primeiro corresponde ao segundo ponto isosbético de Azo 2, garantindo que a variação naquele comprimento de onda específico seja exclusiva à isomerização de Azo 1. Em resumo, irradia-se num ponto isosbético, e monitora-se em outro.

O processo de isomerização $Z-E$ da unidade Azo 1 é bem menos seletivo do que o processo $E-Z$. A absorção de todas as espécies (*E* e *Z* de ambas as unidades Azo 1 e Azo 2) é próxima, na região de absorção de (*Z*)-Azo 1. O λ_{iso} de Azo 2 (332nm) corresponde a uma região espectral na qual ϵ (*E*)-Azo 1 > ϵ (*Z*)-Azo 1, portanto o processo de isomerização $Z-E$ de Azo 1 não deve ocorrer em elevada extensão, irradiando em 332 nm. Desta forma, a isomerização $Z-E$ fotoquímica foi realizada em 316 nm, região que corresponde à máxima razão das absorvidades de ϵ (*Z*)-Azo 1 e ϵ Azo 2, portanto a isomerização $Z-E$ de Azo 1 sofre a menor interferência de Azo 2. Por outro lado, como não é possível determinar com precisão as características

espectrais (absortividade molar, fração de luz absorvida) de cada espécie neste comprimento de onda, o valor do rendimento quântico do processo $Z \rightarrow E$ é apenas uma aproximação, baseado na absortividade molar dos respectivos modelos.

O rendimento quântico obtido é de 0,54 (método integral) e 0,42 (variações iniciais), maior que os processos $E \rightarrow Z$, como já esperado.

As características da isomerização $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ de Azo 2 são demonstradas na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Características fotoquímicas para a irradiação $E \rightarrow Z$ e $Z \rightarrow E$ da porção Azo 2 da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em benzeno, a 298 K, contendo 30 mM TEA.

λ_{irr} (nm)	Fração molar $E:Z$ (PSS)	$\Phi_{E \rightarrow Z}$ Azo 2	
		(método integral)	(variações iniciais)
371	63:37	- *	0,53 $\pm$ 0,01
402	24:76	0,34 $\pm$ 0,01	0,38 $\pm$ 0,02

λ_{irr} (nm)	Fração molar $E:Z$ (PSS)	$\Phi_{Z \rightarrow E}$ Azo 2	
		(método integral)	(variações iniciais)
545	84:16	0,27 $\pm$ 0,02	0,34 $\pm$ 0,04

* Cálculo não realizado pelo método integral porque F é constante.

O método integral não se aplica no caso empregando $\lambda_{\text{irr}} = 371$ nm, pois o fator fotocinético é constante. O método das variações iniciais levou a um resultado (0,53) bastante diferente do esperado, de 0,34.

A irradiação em $\lambda_{\text{irr}} = 402$ nm, em contrapartida, produziu um $\Phi_{E \rightarrow Z}$ (0,34) idêntico ao do modelo M-Azo 2.

O processo fotoquímico $Z \rightarrow E$ foi estudado em $\lambda_{\text{irr}} = 545$ nm (absorção exclusiva do (Z)-Azo 2), gerando um $\Phi_{Z \rightarrow E}$ de 0,27 segundo o método integral e 0,34 segundo o método das variações iniciais.

Em suma, não existe uma diferença significativa no comportamento fotoquímico das unidades Azo 1 e Azo 2 na díade, em relação aos respectivos modelos, indicando que na díade, estas unidades (Azo 1 e Azo 2) se comportam de forma independente do ponto de vista fotoquímico, não existindo contribuições eletrônicas ou estéricas decorrentes de sua ligação através do espaçador. As maiores diferenças observadas entre os modelos e a díade no comportamento $Z \rightarrow E$, devem ser decorrentes do cálculo destes rendimentos no caso das díades, como mencionado acima.

A díade H-Azo-OAc-O-Azo-H não foi estudada quanto ao comportamento de isomerização, considerando a sobreposição de bandas, o que, além de impossibilitar a excitação seletiva de cada unidade; deve também dificultar o cálculo das frações molares dos isômeros e as frações de luz absorvida.

A obtenção dos valores de rendimento quântico de isomerização $E,E \rightarrow E,Z$ ($Z,E \rightarrow Z,Z$) isolados nem sempre é possível, com raras exceções^{106,319}, dada a sobreposição da absorção UV/Vis das formas isoméricas, ou à complexidade dos cálculos³⁰⁷. Comparações do rendimento quântico de isomerização com dados da literatura de outras díades de azobenzeno são limitadas. Geralmente emprega-se a técnica de RMN^{217,222,320} ou cromatografia^{217,320j}, no monitoramento da isomerização fotoinduzida, o que fornece somente a proporção de isômeros no PSS, não sendo possível calcular o rendimento quântico de isomerização (Φ). Estudos fotoquímicos quantitativos de bis-azobenzenos ainda são raros; o acompanhamento UV/Vis do comportamento *switch* geralmente limita-se ao retorno térmico^{229,310}.

4.6 Estudo do Processo de Isomerização fotossensibilizada

(Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ estudaram a isomerização de aminoazobenzenos incluindo o M-Azo 2', por sensibilização com benzeno e antraceno. No caso da sensibilização por benzeno, a adição de uma base como trietilamina, para inibir a catálise ácida do retorno térmico é contraindicada, considerando a reação fotoquímica de aminas alifáticas com arenos, por excitação em 254 nm³²¹.

A isomerização do azobenzeno não substituído pode ser sensibilizada por doadores de energia triplete (E_T^D) acima de 45 kcal mol⁻¹³²². A substituição em algum dos anéis, como é o caso do M-Azo 2'³²³ possibilita a sensibilização por E_T^D acima de 34 kcal mol⁻¹.

Apesar de (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ não ter feito uso de base no estudo fotossensibilizado, verificou-se, no presente estudo, que na ausência de base, o ajuste dos pontos do experimento cinético é insatisfatório, e gera valores de rendimento quântico pouco confiáveis. Como nota, o retorno térmico é substancial na ausência de base, e, portanto, os resultados fotoquímicos podem ter uma contribuição térmica.

Além desta limitação, a trietilamina têm forte absorção na região do UV, sobrepondo a absorção do benzeno, o que não permite um estudo quantitativo da fração de luz absorvida pelo sensibilizador.

A Figura 4.46 exemplifica o caso da reação *Z-E* fotossensibilizada por benzeno ($E_T^D = 84,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ³²⁴), na ausência de base. Verifica-se claramente que o ajuste cinético não é aceitável.

Figura 4.46 - Cinética de reação *Z-E* do M-Azo 2' sensibilizada por benzeno, por irradiação em 254nm, na ausência de base, e em atmosfera inerte. $I_{0254 \text{ nm}} = 5,9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Ajuste exponencial (A) e linearizado (B).

Os valores de rendimento quântico de sensibilização, particularmente que se referem à reação *Z-E* são anormalmente altos, como mostrado na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Valores de rendimento quântico de isomerização do M-Azo 2' sensibilizada por benzeno.

Conversão	Φ	
	Atmosfera em equilíbrio com ar	Atmosfera inerte
<i>E-Z</i>	0,07	0,04
<i>Z-E</i>	6,0	3,42

O valor apresentado por Albini, Fasani, Pietra, 1983 ³¹⁵ para o Φ_{E-Z} do M-Azo 2' sensibilizado por benzeno é de 0,20.

Empregando as mesmas condições que as da reação *Z-E* fotossensibilizada, registrou-se espectros de absorção em função do tempo, para o processo térmico, isto é, na ausência de irradiação. A constante de velocidade da reação do processo térmico *Z-E*, é $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, da mesma ordem de grandeza que a constante de

velocidade fotosensibilizada, $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, o que demonstra claramente uma contribuição térmica muito acentuada.

Como será devidamente discutido na seção referente à isomerização térmica, 4.7, traços de substâncias ácidas catalisam a regeneração da forma *E* em solução. Enfatiza-se que os solventes empregados foram tratados com solução de bicarbonato de sódio, e sódio metálico durante várias horas, o que deveria suprimir a quantidade de ácido no meio. Suspeitando-se que a impureza ácida seja o CO_2 do ar, realizou-se experimentos em atmosfera inerte, por meio do borbulhamento prévio do solvente e do sensibilizador, no caso o benzeno, com nitrogênio seco. Ainda assim, o valor de Φ_{E-Z} é muito distante do reportado por Albini, Fasani, Pietra, 1983³¹⁵.

Também realizou-se o estudo da isomerização sensibilizada por antraceno ($E_T^D = 42,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ³²⁴), com a modificação de adicionar 30 mM de trietilamina, de modo a reduzir a contribuição da reação térmica. Neste caso, irradiou-se a solução com luz de 366 nm, região na qual a trietilamina não tem contribuição espectral, mas o antraceno exibe absorção intensa. Saltiel, Townsend, Sykes, 1983³²⁵ estudaram a reação de fotosensibilização de estilbeno e 2,4-hexadieno por antraceno, empregando radiação de 366nm. Este comprimento de onda também corresponde ao ponto isobéstico entre as formas *E* e *Z* do M-Azo 2', o que significa que não ocorre variação da fração de luz absorvida pelo corante, nem pelo sensibilizador.

A Figura 4.47 ilustra um exemplo da cinética de isomerização sensibilizada, na presença de base. Como se pode verificar, o ajuste da curva exponencial é bom.

Figura 4.47 - Cinética de reação *Z-E* do M-Azo 2' sensibilizada por 1,2 mM antraceno, por irradiação em 366nm, na presença de 30 mM de trietilamina, e em atmosfera inerte. $I_{0 \text{ 366 nm}} = 4,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Ajuste exponencial (A) e linearizado (B).

A Tabela 4.22 resume os valores de rendimentos quânticos de sensibilização por antraceno. Não existe distinção entre os resultados para a reação em meio saturado com ar e em atmosfera inerte. Entretanto, estes valores diferem bastante do valor de Φ_{E-Z} reportado por (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵, de 0,16, por irradiação em 254 nm. Logo, uma possível reação fotoquímica da trietilamina com antraceno não pode ser completamente descartada.

Tabela 4.22 - Valores de rendimento quântico de isomerização sensibilizada por antraceno, por irradiação em 366nm, na presença de 30 mM de trietilamina.

Conversão	Φ	
	Condição	
	Atmosfera em equilíbrio com ar	Atmosfera inerte
<i>E-Z</i>	0,07	0,07
<i>Z-E</i>	0,06	0,06

A título de comparação, realizou-se a irradiação do sistema na ausência do sensibilizador, com 366 nm, e atmosfera em equilíbrio com ar. Os valores obtidos foram: 0,23 (Φ_{E-Z}) e 0,26 (Φ_{Z-E}), sendo que (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ reporta um valor de 0,29 para a isomerização por irradiação direta (Φ_{E-Z}).

A grande quantidade de limitações experimentais no estudo da sensibilização do M-Azo 2' torna o estudo de fotossensibilização difícil; e o resultado de (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ questionável, e pode ser a razão da escassez de estudos fotoquímicos de aminoazoderivados, apesar dos numerosos trabalhos sobre isomerização térmica destes corantes^{161c,162}.

Frente a estes resultados, testou-se a isomerização sensibilizada utilizando acridina, com $E_T^D = 45,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, já empregado na fotossensibilização de azobenzeno¹²⁰ e azoderivados, inclusive o M-Azo 2'³²³. Além da característica de emissão, esta apresenta na sua estrutura um grupo básico, o que, por si só, deve suprimir a presença de impurezas ácidas. Portanto, elimina-se a necessidade da adição de trietilamina, tornando o resultado da sensibilização mais fiável, uma vez que não se tem certeza quanto à sua interferência no processo, possivelmente suprimindo o estado excitado do sensibilizador. A irradiação foi realizada em 313 nm,

comprimento de onda no qual a acridina tem máxima absorção, e o M-Azo 2' tem absorção bem menor, inclusive correspondendo a um ponto isobéstico.

Figura 4.48 - Cinética de reação Z-E do M-Azo 2' sensibilizada por 1,2mM mM de acridina em benzeno, por irradiação em 313nm, em atmosfera inerte. $I_{0\ 313\ \text{nm}} = 2,67 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Ajuste exponencial (A) e linearizado (B).

A constante de retorno fotossensibilizada é de $6,7 \cdot 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, enquanto a constante de retorno térmico medida nas mesmas condições da reação fotossensibilizada, é de $2,5 \cdot 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, quase três vezes menor do que a reação fotossensibilizada; mostrando claramente a ocorrência de um processo fotossensibilizado.

O rendimento quântico de sensibilização calculado é $\Phi_{Z-E} = 0,10 \pm 0,02$.

Sumário e conclusões

Isomerização fotoinduzida

□ A determinação do espectro da forma *Z* é importante na obtenção dos rendimentos quânticos de isomerização, uma vez que ocorre sobreposição espectral das formas isoméricas *E* e *Z*, particularmente na região da banda $\pi\text{-}\pi^*$. O espectro da forma *Z* foi obtido por um método gráfico obtendo-se estados fotoestacionários por irradiação em comprimentos de onda distintos, uma vez que não foi possível isolar cromatograficamente a forma *Z*.

□ Também foram averiguadas as condições em que o rendimento quântico pode ser obtido sem grandes desvios através da conversão de cerca de 10% da amostra inicial (denominado aqui de “método das conversões iniciais”) e pelo método integral, baseado no tratamento cinético completo da reação de isomerização. Adicionalmente, empregando o cálculo integral, determinou-se os valores de rendimento quântico também em intervalos de conversão menores. Isto foi realizado uma vez que se verificou que para corantes com cinéticas de isomerização térmica rápida, como os aminoazobenzenos, e corantes com períodos de conversão fotoquímica muito longos, como o MeO-(Azo-Me)₂, há diferenças consideráveis entre os valores de rendimento quântico obtido pelo método das variações iniciais e o método integral. No caso de MeO-(Azo-Me)₂, em comparação com o HO-(Azo-Me)₂ e 4-HO-Azo-Me, assumiu-se que o período de conversão de 25 %, usando o método integral, é mais adequado para o cálculo do rendimento quântico de isomerização.

□ O método de determinação do rendimento quântico tem a vantagem de ser possível fazer a medida na concentração num comprimento de onda diferente da irradiação. Isto é muito importante para a díade, em razão da complexidade dos cálculos.

□ A irradiação ($\pi\text{-}\pi^*$) da forma *E* do bis-azofenol HO-(Azo-Me)₂ resulta em estados fotoestacionários contendo quantidades pouco significativas da forma *Z* ($\approx 20\%$ e $\Phi^{\text{ap}}_{\text{E-Z}} = 0,07$) comparativamente ao modelo 4-HO-Azo-Me ($\approx 50\%$ e $\Phi_{\text{E-Z}} = 0,23$). A isomerização observada neste bis-azofenol deve corresponder à isomerização da

porção *p*-azofenol, uma vez que *orto*-azofenóis apresentam isomerização na escala de milissegundos.

O menor rendimento quântico do bis-azofenol ($\Phi^{ap}_{E-Z} = 0,07$) não está relacionado à menor fração de luz absorvida pela porção *p*-azofenol devido à absorção competitiva da porção *o*-azofenol, uma vez que: i) rendimentos quânticos corrigidos para esse fator resultam em um valor de $\Phi^{est}_{E-Z} = 0,11$ que ainda é menor que o do modelo 4-HO-Azo-Me ($\Phi_{E-Z} = 0,23$); ii) o rendimento quântico obtido em misturas equimolares dos dois modelos (2-HO-Azo-Me e 4-HO-Azo-Me), em condições que reproduzem a fração de luz absorvida no bis-azobenzeno, é $\Phi_{E-Z} = 0,24$, valor este muito próximo ao rendimento quântico do modelo ($\Phi_{E-Z} = 0,23$). Portanto, o menor rendimento quântico está relacionado a um fator proveniente da junção das duas porções no bis-azobenzeno.

❑ O isômero *E* da porção *orto* do HO-(Azo-Me)₂ viabiliza a formação de uma ligação de hidrogênio assistida por ressonância, e facilita a transferência de próton fotoinduzida para o grupo *orto*-azo. A transferência de próton gera uma estrutura quinóide no anel benzênico comum aos dois azofenóis, logo o tautomerismo ocorre tanto na porção *o*-azofenol como *p*-azofenol, o que implica em uma desativação do processo de isomerização em decorrência do tautomerismo.

❑ Como mencionado no Capítulo anterior, a díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ apresenta uma separação de cerca de 60 nm entre os máximos de absorção de cada unidade, pelo fato de terem sido unidos ao espaçador, azobenzenos de duas classes espectroscópicas distintas, que apresentam máximos de absorção um na região do UV, outro no Visível; o que é extremamente conveniente do ponto de vista da seletividade de irradiação luminosa.

O cálculo dos rendimentos quânticos, entretanto, não é trivial, principalmente pelo fato de que ao longo do processo de isomerização, não existe nenhuma região em que apenas um isômero absorve, e particularmente no caso da díade, em que também existe uma maior possibilidade de sobreposição espectral.

Para contornar este problema, realizou-se a irradiação em pontos isosbéticos. Os pontos isosbéticos foram determinados para cada subunidade nos estudos de isomerização dos modelos (M-Azo 1, M-Azo 2, M-Azo 2'). Para ter uma maior precisão

na determinação destes pontos isobésticos na díade, utilizou-se um método em que o estado fotoestacionário foi atingido e depois foi observada a respectiva recuperação térmica, avaliando assim o ponto isobéstico de cada unidade.

É interessante o fato de que independente do ponto isobéstico escolhido (*E-Z* Azo 1 ou *E-Z* Azo 2), se observa que a unidade que isomeriza preferencialmente é Azo 2. Também deve ser mencionado, que independentemente da fração de luz absorvida por cada espécie nestes pontos isobésticos, se mantém esta característica da unidade que isomeriza preferencialmente ser Azo 2. Dois casos distintos foram investigados:

i) Irradiação 371 nm (fração de luz Azo 1 = 55,9% e Azo 2 = 44,1%)

Ao se irradiar em 371 nm, ponto isobéstico das formas *E* e *Z* de Azo 2 (unidade espectroscópica classe aminoazobenzeno), se obtém o rendimento quântico de Azo 1, uma vez que a fração de luz absorvida por Azo 2 é constante e tanto a variação de concentração de Azo 1 como a respectiva fração de luz absorvida pode ser estimada neste comprimento de onda. Neste caso, a isomerização de Azo 1 só ocorre após a obtenção do estado fotoestacionário de Azo 2 ($\approx 37\%$), o que é notado pela diminuição da banda em 419 nm. Após atingir este estado fotoestacionário, se observa então a diminuição da banda de Azo 1 (monitorada em 366 nm, onde existe a maior relação ϵ_E / ϵ_Z , para minimizar o erro na atribuição do desaparecimento da forma *E*). Desta forma foi obtido um rendimento quântico $\Phi_{E-Z} = 0,22$, idêntico ao modelo M-Azo 1, indicando que a característica fotoquímica se mantém em relação ao modelo.

O comportamento da díade sob irradiação em 371 nm, em que é necessário um período de indução (tempo de isomerização de Azo 2 até obtenção do estado fotoestacionário), para que se inicie a isomerização de Azo 1, a princípio não tem fundamentação, considerando que a fração de luz absorvida por Azo 1 ser maior que Azo 2, logo algum processo fotoquímico de isomerização é esperado.

Este comportamento só é possível caso o rendimento quântico de Azo 2 na díade seja muito maior que o de Azo 1. O rendimento quântico do modelo M-Azo 2 nesta região de excitação é $\Phi_{E-Z} = 0,34$, entretanto foi observado um aumento significativo neste rendimento quântico da porção Azo 2 na díade ($\Phi_{E-Z} = 0,53$) nesta região espectral

(vide Tabela 4.20), embora tenha sido obtido pelo método das variações iniciais, que pode estar sujeito a maiores erros. Este maior rendimento quântico poderia justificar, ao menos, parcialmente este comportamento.

ii) irradiação 402 nm (fração de luz Azo 1 = 5,5% e Azo 2 = 94,5%)

Ao se irradiar em 402 nm, ponto isosbético das formas *E* e *Z* de Azo 1 (unidade espectroscópica classe azobenzeno), se obtém o rendimento quântico de Azo 2, uma vez que a fração de luz absorvida por Azo 1 é constante e tanto a variação de concentração de Azo 2 como a respectiva fração de luz absorvida pode ser estimada neste comprimento de onda. Neste caso, a variação da concentração da forma *E* foi também monitorada em 402 nm, onde existe uma boa relação $\varepsilon_E / \varepsilon_Z$ de Azo 2. Foi obtido um rendimento quântico $\Phi_{E-Z} = 0,34$ igual ao do modelo M-Azo 2, ou seja, assim como a unidade Azo 1, Azo 2 também conserva suas propriedades fotoquímicas.

Neste caso, ocorre exclusivamente a isomerização de Azo 2, sendo obtido um estado fotoestacionário consideravelmente rico (76%). A isomerização de Azo 1 é observada somente após ser atingido o estado fotoestacionário de Azo 2. Isto deve ocorrer, uma vez que em 402 nm a absorção de Azo 1 é praticamente desprezível.

□ Comportamento *photoswitch* da díade por irradiação nos máximos das unidades Azo 1 e Azo 2 é sumarizada a seguir.

i) Irradiação em Azo 1: Irradiação na região do máximo da unidade Azo 1 (335 nm, linha intensa da lâmpada Hg) resulta em isomerização *E-Z* sendo obtido um PSS com $\approx 50\%$ da forma *Z*.

Ao se irradiar Azo 1, também ocorre isomerização de Azo 2; isto se deve ao fato de que Azo 2 apresenta uma absorção residual nesta região espectral (fração de luz absorvida $\approx 14\%$; o comprimento de onda 335 nm também corresponde a uma região de menor absorção de Azo 2 “dentro” da banda de Azo 1). A isomerização de Azo 2 resulta em um PSS com $\approx 30\%$ da forma *Z*. Portanto, não se obtém neste caso uma isomerização seletiva de Azo 1, mesmo a fração de luz absorvida por Azo 2 ser consideravelmente menor, uma vez que Azo 2 de forma geral apresenta maiores rendimentos quânticos que Azo 1.

ii) Irradiação em Azo 2: Irradiação na região do máximo da unidade Azo 2 (405 nm, utilizando um *laser* de 200 mW) resulta em isomerização *E-Z* sendo obtido um PSS

com 76 % da forma *Z*. Neste caso, existe isomerização apreciável de Azo 1 (≈ 20 %) somente após atingido o PSS de Azo 2, sendo esta conversão devida provavelmente a um processo *E-Z* por absorção da banda $n-\pi^*$ de Azo 1. Portanto, a isomerização de Azo 2 com este comprimento onda de irradiação se constitui em um processo seletivo. Estes resultados são praticamente idênticos aos descritos da irradiação da díade no isobéstico 402 nm.

■ Fotoisomerização *Z-E* por irradiação na banda $n-\pi^*$

Visto que a região do espectro eletromagnético > 540 nm é caracterizada pela absorção do (*Z*)-Azo 2 e (*Z*)-M-Azo 2, se bem que com baixa intensidade, a irradiação de uma solução em 545 nm possibilita o processo *Z-E* de Azo 2. Foram obtidos os rendimentos quânticos $\Phi_{Z-E} = 0,35$ e $\Phi_{Z-E} = 0,27$, respectivamente para M-Azo 2 e Azo 2. Entretanto, apesar de diferentes, estes experimentos precisam ser novamente realizados uma vez que a banda de absorção do espectro da forma *Z* apresenta um valor de absorbância muito baixo, e a actinometria nesta região não apresentou dados reproduzíveis.

No caso da unidade Azo 1, o cálculo do rendimento quântico na banda $n-\pi^*$ não é possível devido à grande absorção competitiva da forma Azo 2. Apesar disto, tentou-se estimar o rendimento quântico do processo *Z-E* por irradiação na banda $\pi-\pi^*$, sendo obtidos $\Phi_{Z-E} = 0,42$ e $\Phi_{Z-E} = 0,54$, respectivamente para M-Azo 1 e Azo 1.

■ Deve ser mencionado que ao longo deste trabalho também realizamos a correção do valor de rendimento quântico do M-Azo 2' (N,N-dietilaminoazobenzeno). É reportado na literatura (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ que o M-Azo 2' apresenta rendimentos quânticos de isomerização *E-Z* dependentes do comprimento de onda, e chama atenção particularmente o rendimento quântico $\Phi_{E-Z} = 0,7$ para irradiação em 434 nm, pois é consideravelmente alto para um azocorante, ao passo que irradiação com comprimentos de onda menores na mesma banda resultam em $\Phi_{E-Z} \approx 0,3$, o que é esperado. Verificamos que o rendimento por irradiação na banda de absorção do M-Azo 2' independe do comprimento de onda; irradiações em 366, 405 e 434 nm resultam em um rendimento quântico $\Phi_{E-Z} = 0,29$. O valor incorreto reportado por (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ ($\Phi_{E-Z} = 0,7$) se deve a um erro no cálculo da intensidade de luz no comprimento de onda 434 nm, região em que se faz necessária

a correção para a fração de luz absorvida **pelo actinômetro**, que para os outros comprimentos de onda mencionados aqui e por (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ não é necessária. Este dado de rendimento quântico obtido por (Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ é citado em um grande número de artigos, inclusive revisões. O alto valor é atribuído ao fato da região de excitação corresponder ao processo de transferência de carga do N,N-dietilaminoazobenzeno; enquanto os demais comprimentos de onda correspondem à excitação $\pi-\pi^*$ deste composto, o que não tem fundamentação espectroscópica, conforme discutimos no capítulo pertinente.

(Albini, Fasani, Pietra, 1983)³¹⁵ também reportam rendimentos quânticos das reações fotossensibilizadas por benzeno e antraceno para o processo *Z-E* do M-Azo 2'. Aqui também observou-se que existe inconsistência nos valores de rendimento quântico da reação fotossensibilizada ($\Phi \approx 0,15 - 0,20$), uma vez que: i) o autor não utiliza base, o que torna o processo de retorno térmico randômico, ii) na ausência de base, observou-se que a cinética de retorno térmico é da mesma ordem de grandeza do processo fotossensibilizado, logo não deve existir processo de fotossensibilização com estes sensibilizadores.

4.7 Estudo do Processo de Isomerização térmica

4.7.1 Estudos dos Azofenóis

Uma vez tendo-se cessado o estímulo luminoso, a única conversão possível é o retorno $Z \rightarrow E$ térmico, dada a maior estabilidade da forma E . Este processo $Z \rightarrow E$ é manifestado pelo aumento da absorbância da banda $\pi-\pi^*$, e uma diminuição na intensidade da banda $n-\pi^*$.

Para o modelo 4-HO-Azo-Me, o experimento de isomerização térmica foi realizado numa única temperatura, pois não é possível determinar a Energia de Ativação do processo a partir de um plote de Arrhenius ^{61,213}.

Nos para-azofenóis, é assumido que em meio apolar, ocorre tautomerização, somada à formação de agregados através de ligações de hidrogênio *intermoleculares*, os quais aceleram a isomerização $Z-E$, por um mecanismo de rotação (Esquema 4.23). Ambos os processos dependem da temperatura de maneira distinta, e, portanto, o comportamento em função da temperatura é complexo ²¹³.

Esquema 4.23 - Processos de tautomerização e de formação de ligações de hidrogênio entre 4-mono-azofenóis.

No caso das moléculas com mais de um grupo azo, uma vez tendo-se atingido o estado Z,Z (se este é de fato acessível), este pode reverter ao estado mais estável E,E de duas maneiras; por meio das reações subsequentes k_1 e k_3 ; ou k_2 e k_4 ^{307,310}.

Esquema 4.24 - Processos de isomerização térmica em bis-azobenzenos.

As constantes de isomerização Z-E térmica do 4-HO-Azo-Me e HO-(Azo-Me)₂ a 298 K são mostradas na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 - Constantes térmicas de primeira ordem e tempos de meia vida do 4-HO-Azo-Me e HO-(Azo-Me)₂ em benzeno, a 298 K.

Corante	k_T	$t_{1/2}$ (s)
4-HO-Azo-Me	$2,6 \pm 0,02 \cdot (10^{-3})$	266,6 ($\pm 2,0$)
HO-(Azo-Me) ₂	$4,9 \pm 0,1 \cdot (10^{-5})$	14 146 (± 290)

A cinética de isomerização térmica do bis-azofenol ($t_{1/2} = 3,9$ horas) é cerca de 50 vezes mais lenta, em comparação ao modelo *para*-azofenol ($t_{1/2} = 4,4$ minutos). Nos bis-azofenóis, a ligação de hidrogênio *intramolecular* torna o próton hidroxílico indisponível para formar outra ligação, *intermolecular*, inibindo o comportamento exposto no Esquema 4.23, e logo, tornando o retorno térmico compatível com aquele da família dos azobenzenos. Como nota, a cinética de isomerização térmica é da mesma ordem de grandeza dos meta-azofenóis²¹², os quais também não apresentam possibilidade de ligação de hidrogênio e tautomerização.

4.7.2 Estudos dos bis-azobenzenos separados por espaçador

4.7.2.1 Modelos

No acompanhamento cinético dos aminoazobenzenos, empregou-se uma pequena quantidade (0,03M) de trietilamina ³²⁶. Isto é necessário para suprimir impurezas ácidas, que mesmo em quantidades traço, catalisam o retorno à forma inicial (*E*). O retorno térmico é dependente do pH do meio, sendo acelerada em meios nos quais o azocorante encontra-se ionizado ^{267,188b}, graças à participação de uma forma quinoide (Esquema 4.25):

Esquema 4.25 - Isomerização Z-E normal e catalisada por ácido do M-Azo 2'.

Evidentemente, esta característica prevê a possibilidade do estímulo químico como força motriz para regenerar a forma Z, assim como também o são os estímulos luminoso e térmico. Ou seja, este pode ser considerado um sistema com característica ortogonal.

Em alguns casos relatados na literatura ¹⁵⁵, ocorre decomposição fotoinduzida de azoderivados na presença de base orgânica. No presente estudo, após o processo de irradiação e o retorno térmico, não se observou nenhuma alteração espectral, sendo obtidos pontos isobésticos perfeitos, indicando que não ocorre nenhuma reação paralela com participação da base.

A Tabela 4.24 sumariza as constantes de velocidade térmica dos compostos modelo.

Tabela 4.24 - Constantes térmicas de primeira ordem dos compostos modelo em benzeno, na presença de 30 mM de TEA, em função da temperatura.

T (K)	Azoderivado		
	M-Azo 2 ($\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	M-Azo 2' ($\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	M-Azo 1 ($\cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)
298	1,9 ($\pm 0,02$)	5,6 ($\pm 0,2$)	7,62 ($\pm 0,4$)
308	6,97 ($\pm 0,11$)		25,5 ($\pm 1,7$)
318	20,9 ($\pm 0,5$)		77,6 ($\pm 0,8$)
328	54,6 ($\pm 0,2$)		255,2 ($\pm 8,3$)
338	132,6 ($\pm 3,8$)		784,1 ($\pm 12,9$)

O valor da constante cinética do M-Azo 2' a 298 K é condizente com o dado da literatura ($5,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)^{158d}. Já para o M-Azo 2, a isomerização é mais de três vezes mais rápida. A substituição do segundo anel aromático aumenta a cinética de isomerização térmica, independentemente do caráter eletrônico do substituinte^{149,155}.

O modelo M-Azo 1, de outro modo, tem retorno térmico bem mais lento, com constantes de velocidade da ordem de 10^{-6} s^{-1} , da mesma ordem de grandeza da constante de isomerização do azobenzeno não substituído, $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ¹⁴⁹. Assim, o modelo M-Azo 1 tem um tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de isomerização térmica à temperatura ambiente de 25 horas, enquanto para o modelo M-Azo 2, o tempo de meia vida é de apenas 1 hora.

A partir dos valores das cinéticas de retorno térmico em função da temperatura, determinou-se os parâmetros termodinâmicos, através das equações 3.75 e 3.77 (Apêndice 4), gráficos de Arrhenius e Eyring, respectivamente. Obteve-se plots lineares, indicando ausência de mudança no mecanismo, na faixa de temperatura estudada. A Entalpia e Entropia de Ativação foram determinadas assumindo-se que a Teoria do Estado de Transição (Teoria do Complexo Ativado), originalmente formulada para casos no estado gasoso^{327,328}, é válida nos casos mencionados. Um exemplo de determinação de parâmetros termodinâmicos é o realizado para o M-Azo 1, exposto na Figura 4.49. A Tabela 4.25 sumariza os dados obtidos para os modelos.

Figura 4.49 - Plotes de Arrhenius (a) e de Eyring (b) para o processo de isomerização térmica do M-Azo 1.

Tabela 4.25 - Parâmetros termodinâmicos e de ativação para a isomerização térmica dos compostos modelo em benzeno.

	Azoderivado	
	M-Azo 1	M-Azo 2
A (s^{-1})	$7,1 \cdot 10^{11}$	$7,6 \cdot 10^{11}$
Ea ($kJ mol^{-1}$)	97,0	88,8
$\Delta G^\ddagger$ ($kJ mol^{-1}$) (273 K)	101,67	92,99
$\Delta H^\ddagger$ ($kJ mol^{-1}$)	94,33	84,01
$\Delta S^\ddagger$ ($J K^{-1} mol^{-1}$)	-26,88	-32,89

Ea corresponde à barreira energética necessária para levar o reagente (forma Z) do estado inicial ao estado de transição. No caso de reações elementares (como é o caso das isomerizações), é esperado que Ea e $\Delta H^\ddagger$ sejam muito próximos³²⁹, o que é verdade, segundo a Tabela 4.25.

A velocidade da reação de retorno térmico geralmente acompanha o comprimento de onda da absorção do azocorante. Isto é, deslocamentos batocrômicos decorrentes de um aumento da conjugação geralmente resultam numa diminuição do $t_{1/2}$ do isômero Z¹⁰¹. Pretende-se explicar este fato de maneira qualitativa, a partir de um diagrama de estados tentativo (Esquema 4.26).

Esquema 4.26 - Comparação das características espectrais e de retorno térmico de representantes da classe dos azobenzenos, como o M-Azo 1 (esquerda) e da classe dos aminoazobenzenos, como o M-Azo 2 (direita). As representações das superfícies de energia são qualitativas.

O modelo M-Azo 1 apresenta máximo de absorção na região do ultravioleta (353 nm), enquanto que M-Azo 2 tem λ_{max} na região do visível (415 nm). Portanto, esta correlação, a grosso modo, está de acordo com os dados cinéticos apresentados para os modelos M-Azo 1 e M-Azo 2 (Tabela 4.25).

No caso do retorno térmico, a conversão *Z-E* se refere exclusivamente às transformações no estado fundamental. A barreira energética (E_a) que deverá ser superada *vibracionalmente* para atingir o estado de transição entre as formas *Z* e *E* será menor para o M-Azo 2, um aminoazoderivado; logo a sua velocidade de retorno térmico será maior (menor $t_{1/2}$ da forma metaestável). Esta característica é confirmada para corantes do tipo pseudoestilbeno, que apresentam absorção bastante deslocada batocromicamente, e (não coincidentemente) exibem retorno térmico rápido¹⁵⁵, uma vez que uma forma altamente dipolar está envolvida.

Os valores de entalpia positivos e entropia negativos para ambos os azoderivados (Tabela 4.25) significam respectivamente que o processo de isomerização é endotérmico, e que o estado de transição é mais organizado em relação ao estado fundamental da forma *Z*. Comparando-se os dois modelos, verifica-se que o estado de transição do M-Azo 2, além de mais acessível (menor valor de $\Delta H^\ddagger$), também é mais organizado (valor de $\Delta S^\ddagger$ mais negativo) que o M-Azo 1. Uma possível explicação para a diferença de entropia do M-Azo 2 é o que foi discutido na parte de características espectrais (Seção 4.2). Uma variação maior no λ_{max} em função da temperatura é observada para este derivado, em decorrência de interações

soluto/solvente mais pronunciadas. É conhecido que para azobenzenos do tipo aminoazobenzeno, a barreira energética depende de interações soluto-solvente; sendo que esta diminui com o aumento da polaridade, devido à maior estabilização do Estado de Transição em meio polar ³³⁰.

Os valores de E_a e $\Delta H^\ddagger$ do M-Azo 1 são similares aos valores da literatura para o azobenzeno não substituído, em benzeno ($93,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $90,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente ¹⁴⁷, enquanto que E_a e $\Delta H^\ddagger$ de M-Azo 2 são próximas às relatadas para o 4-N,N-dimetilaminoazobenzeno em ciclohexano (88 kJ mol^{-1} e $85,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) ¹⁵⁵. Estas similaridades se justificam pelo fato de os azoderivados pertencerem à mesma classe espectroscópica: M-Azo 1 e azobenzeno (classe dos azobenzenos) e M-Azo 2 e 4-N,N-dimetilaminoazobenzeno (classe dos aminoazobenzenos).

Como mencionado na Introdução, além das similaridades espectrais das famílias espectroscópicas, estas também apresentam características cinéticas e termodinâmicas parecidas.

4.7.2.2 Díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂

Na díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, o comportamento cinético da reação térmica é um pouco mais complexo que o dos modelos; havendo duas escalas de tempo de isomerização observada (Figura 4.50).

Figura 4.50 - Espectros de absorção da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂, no escuro a 25 °C, entre 0 e 6 horas (A) e entre 6 e 124 horas (B) após cessado o estímulo luminoso, em 370 nm.

Monitorando-se a Absorbância na região de 419nm, cuja variação é majoritariamente decorrente da isomerização do resíduo Azo 2, os dados seguem um comportamento exponencial normal (Figura 4.51), assim como no caso dos modelos.

Figura 4.51 - Valores de absorbância em 419 nm em função do tempo para a isomerização térmica da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂.

A Absorbância em 353nm, por outro lado, que recebe a contribuição dos dois modelos, diminui nos primeiros 10 000 segundos, e em seguida, aumenta novamente (Figura 4.52). Tal fato é condizente com a isomerização num primeiro momento do grupo Azo 2, cuja reação de isomerização é (se as características térmicas dos modelos se mantiverem) 25 vezes mais rápida que a porção Azo 1, e cuja forma *E* tem menor absorção que a forma *Z*, neste comprimento de onda. O posterior aumento da absorbância se deve à isomerização do grupo Azo 1, cuja variação espectral é perceptível numa escala de tempo maior.

Figura 4.52 - Valores de absorvância em 353 nm em função do tempo para a isomerização térmica da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂.

Visto que a absorção nesta região não apresenta um comportamento “normal”, a cinética de isomerização da porção Azo 1 foi estudada a partir dos valores de absorvância em 371 nm, que corresponde ao ponto isosbético, como já discutido na parte de isomerização fotoinduzida.

As cinéticas térmicas da porção Azo 1 e Azo 2 são drasticamente diferentes, o que permite a sua diferenciação, evitando cálculos demasiado complexos. Tal característica também ocorre na díade estudada por Zhao et al, 2017²²², e por Garcia-Amorós et al, 2015²²⁹.

A excitação da forma inicial da díade (*E,E*) com radiação de 370 nm (LED) leva à isomerização das duas unidades azobenzênicas, gerando portanto as formas *E,Z*, *Z,E* e *Z,Z*, sendo esta última, na ausência de luminosidade, sujeita às reações $Z,Z \rightarrow Z,E \rightarrow E,E$. A excitação da forma *E,E* com radiação de 405 nm gera preferencialmente a forma *E,Z*, com menor influência sobre a isomerização da porção Azo 1, visto que a sua absorção é mínima neste comprimento de onda. Assim, espera-se que seja gerado um estado bem menos rico do isômero *Z,Z*, e logo, a reação térmica principal é $E,Z \rightarrow E,E$.

Portanto, as constantes de velocidade (Tabela 4.26) se referem às isomerizações a partir dos seguintes estados fotoestacionários: $Z,Z \rightarrow Z,E$ (PSS gerado com $\lambda_{irr} = 370$ nm); $Z,E \rightarrow E,E$ (PSS gerado com $\lambda_{irr} = 370$ nm) e $E,Z \rightarrow E,E$ (PSS gerado com $\lambda_{irr} = 405$ nm).

Tabela 4.26 - Constantes térmicas de primeira ordem da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em benzeno, na presença de 30 mM de TEA, em função da temperatura.

T (K)	Porção		
	<i>Z,Z</i> → <i>Z,E</i> (Azo 2) (·10 ⁻⁴ s ⁻¹)	<i>E,Z</i> → <i>E,E</i> (Azo 2) (·10 ⁻⁴ s ⁻¹)	<i>Z,E</i> → <i>E,E</i> (Azo 1) (·10 ⁻⁶ s ⁻¹)
298	1,56 (±0,01)	1,62 (±0,02)	6,16 (±0,18)
308	4,64 (±0,06)		18,1 (±1,7)
318	11,3 (±0,08)		63,9 (±1,3)
328	27,0 (±0,17)		181,4 (±2,6)
338	67,0 (±0,5)		557,6 (±0,28)

As constantes de velocidade de isomerização *Z,Z*→*Z,E* e *E,Z*→*E,E* (isomerização observada somente da porção Azo 2) a 25 °C são muito próximas, diferindo em menos de 5 %; portanto dentro do erro experimental da medida. Logo, nesta temperatura, a unidade Azo 1 na forma *Z* não tem interferência estérica sobre a isomerização *Z*→*E* da unidade Azo 2.

Comparativamente aos compostos modelo, por outro lado, as constantes de velocidade das porções azo na díade são expressivamente menores, cuja variação está entre 20 a 30 % para a porção Azo 1, e até 50 % menor, para a porção Azo 2. As disparidades aumentam a temperaturas mais elevadas. Isto reflete em diferenças expressivas nos parâmetros termodinâmicos das porções em relação aos modelos, conforme pode ser visto na Tabela 4.27, em comparação à Tabela 4.25.

Tabela 4.27 - Parâmetros termodinâmicos e de ativação das porções azobenzênicas da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em benzeno.

	Porção	
	Azo 1	Azo 2
A (s ⁻¹)	2,30·10 ¹¹	7,7·10 ⁹
Ea (kJ mol ⁻¹)	94,7	78,07
ΔG [‡] (kJ mol ⁻¹) (273 K)	102,0	93,03
ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	92,09	75,45
ΔS [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-36,25	-64,4

As menores constantes de velocidade das porções da díade, mostradas na Tabela 4.26, são justificadas pelos menores Fatores Pré-exponenciais (que inclusive diminuem até duas ordens de grandeza, no Azo 2). A princípio, a variação na cinética pode ter origem em efeitos eletrônicos. O grupo metoxi-acetil, presente no modelo M-Azo 2, mas não na porção Azo 2, não deve mimetizar corretamente o efeito da conjugação eletrônica π da díade, observando-se que nesta, há presença de um sistema aromático mais estendido. Para a porção Azo 1, em contrapartida, os dados termodinâmicos são qualitativamente similares ao modelo.

Diferenças mais pronunciadas entre a díade e os modelos são observadas na entropia. $\Delta S^\ddagger$ passa de $-26,88 \text{ J K}^{-1}$ (M-Azo 1) para $-36,25 \text{ J K}^{-1}$ (Azo 1) (diferença de 35%), e de $-32,89 \text{ J K}^{-1}$ (M-Azo 2) para $-64,4 \text{ J K}^{-1}$ (Azo 2) (diferença de 96%). Portanto, os Estados de Transição das porções na díade são mais organizados do que em relação aos modelos.

Esta afirmação pode ser entendida do seguinte modo: A conversão $Z \rightarrow E$ num azocorante gera uma mudança de conformação bem significativa, considerando que a molécula (ou subunidade) passa de uma forma encurvada (e que ocupa maior volume) (Z) para uma forma planar (E). Esta alteração requer um certo volume livre para ocorrer. Na díade, em decorrência do acoplamento das porções Azo 1 e Azo 2, por meio do espaçador, esse volume em torno de cada porção é mais limitado. Portanto, a geometria da díade deve forçar um certo alinhamento das unidades, o que justifica um estado de transição mais ordenado em relação aos modelos. De tal forma, em comparação aos modelos, os fatores pré-exponenciais (A) dos grupos azo na díade tornam-se menores, e a reação de isomerização torna-se mais lenta. Essa diferença é maior para a unidade Azo 2 do que para Azo 1, e uma hipótese para esta observação se relaciona com a escala de tempo na qual ocorre a conversão. A isomerização $(Z)\text{-Azo 2} \rightarrow (E)\text{-Azo 2}$ ocorre quando Azo 1 se encontra majoritariamente na sua forma Z . Ao contrário da conclusão anterior, de que não ocorre influência estérica de $(Z)\text{-Azo 1}$ sobre Azo 2, baseado na similaridade das cinéticas $Z,Z \rightarrow Z,E$ e $E,Z \rightarrow E,E$ (Tabela 4.26), esta na verdade é uma explicação razoável para a alteração nos parâmetros termodinâmicos de Azo 2; que é evidente apenas num intervalo de temperatura maior. Tal influência de Azo 1, obviamente não é reproduzida no modelo M-Azo 2, o que explica a diferença em $\Delta S^\ddagger$. Ainda, a

diminuição na cinética pode ter origem em forças de dispersão de London ⁸¹ entre os dois grupos azo.

De outro modo, a conversão (Z)-Azo 1 → (E)-Azo 1 ocorre quando Azo 2 já está na forma *E*, logo a influência de Azo 2 nos parâmetros termodinâmicos de Azo 1 é limitada.

Baseado nestes resultados, pode-se afirmar que o retorno térmico é dependente do “ambiente químico” (no modelo, ou ligado na díade) no qual a forma *Z* se encontra. Isto se alinha com o exemplo das díades de Garcia-Amorós et al, 2015 ²²⁹, nas quais a isomerização térmica *Z-E* é bem distinta (no caso da referência ²²⁹, mais rápida) em comparação com os compostos modelo, o que denota que o comportamento *switch* de uma unidade é sensível à presença do outro cromóforo.

$\Delta H^\ddagger$, de outra maneira, diminui de 94,33 kJ mol⁻¹ (M-Azo 1) para 92,09 kJ mol⁻¹ (Azo 1), e de 84,01 (M-Azo 2) para 75,45 kJ mol⁻¹ (Azo 2). Curiosamente, a alteração na entalpia compensa a variação na entropia, de forma que $\Delta G^\ddagger$ a 273 K mantém-se inalterada, 102 kJ mol⁻¹ (M-Azo 1 e Azo 1) e 93 kJ mol⁻¹ (M-Azo 2 e Azo 2) (Tabelas 4.25 e 4.27). Este fenômeno é conhecido como efeito compensador. De forma a estudá-lo, comparou-se os parâmetros termodinâmicos dos modelos M-Azo 1 e M-Azo 2, e dos grupos Azo 1 e Azo 2, com azoderivados das três famílias espectroscópicas, relatados na literatura (Tabela 4.28 e Esquema 4.27).

Tabela 4.28 - Parâmetros termodinâmicos para a isomerização térmica dos compostos modelo, da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ e de azoderivados selecionados.

Corante	Meio	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Ref
Azo	Benzeno	-	93,7	90,8	-50,2	147
Azo	Hexano	-	-	88,7	-50,2	154
Azo	Polícarbonato	2,5·10 ⁶	-	62,3	-122,2	331
Azo	Zeólita Na-Y	2·10 ¹³	-	112,5	9,2	331
Azo	Zeólita K-Y	2,5·10 ¹⁴	-	117,2	29,7	331
13	Benzeno	-	-	76,1	-94,6	152
47	<i>Metal-Organic Framework</i>	3,3·10 ¹²	105,2	102,3	-14,9	332
48	Dicloroetano-d ₄	-	-	94,1	-33,9	310
48	DMSO-d ₆	-	-	107,9	3,8	310
49	Éter etílico	-	77,8	75,3	-70,9	330
49	Acetonitrila	-	59,8	57,4	-131,6	330

Tabela 4.28 - Parâmetros termodinâmicos para a isomerização térmica dos compostos modelo, da diade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ e de azoderivados selecionados (continuação).

Corante	Meio	A (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	ΔS [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Ref
50	Ciclohexano	-	88	85,7	-8,8	155
20	Benzeno	-	58,6	-	-11,5	155
20	Acetona	-	46,0	-	-16,4	155
20	N,N-Dimetilformamida	-	41,8	-	-17,2	155
20	Dimetilsulfóxido	-	37,7	-	-19,7	155
20	Hexano	-	-	62,8	-79,5	154
20	Benzeno	-	-	44,8	-129,3	154
20	Dioxano	-	-	63,6	-66,1	154
20	Benzeno:Dioxano 1:1	-	-	60,7	-77,4	154
51	Benzeno	-	59,4	-	-90,4	158b
M-Azo1	Benzeno	7,1·10 ¹¹	97,0	94,33	-26,88	Este estudo
M-Azo2	Benzeno	7,6·10 ¹¹	88,8	84,01	-32,89	
Azo1	Benzeno	2,3·10 ¹¹	94,7	92,09	-36,25	
Azo2	Benzeno	7,7·10 ⁹	78,07	75,45	-64,4	

Azo: Azobenzeno não substituído.

Esquema 4.27 - Estruturas moleculares dos azoderivados em comparação.

Dispondo-se os valores de $\Delta H^\ddagger$ em função de $\Delta S^\ddagger$ (Tabela 4.28) obteve-se uma série de pontos, os quais foram agrupados em três ajustes lineares (caracterizando um plote isocinético) ^{333,334}, de acordo com sua família espectroscópica (Figura 4.53).

Figura 4.53 - Relação $\Delta H^\ddagger$ / $\Delta S^\ddagger$ para uma série de azoderivados da família dos azobenzenos (■), aminoazobenzenos (■) e pseudo-estilbenos (■). ♥: M-Azo1; ♦: Azo1; ♠: M-Azo2; ♣: Azo2.

Verifica-se que, além da similaridade dos valores de E_a e $\Delta H^\ddagger$ (já discutido na seção anterior, para os modelos) com exemplos das respectivas classes espectroscópicas; na relação isocinética, M-Azo 1 e Azo 1 se inserem no grupo dos azobenzenos, enquanto M-Azo 2 e Azo 2 se assemelham aos aminoazobenzenos. Esta semelhança remete ao mecanismo de isomerização. O estado de transição entre o reagente (forma *Z*) e o produto (forma *E*) envolve uma variação dos ângulos de ligação dos átomos envolvidos na isomerização, cujo perfil é dependente do mecanismo envolvido (Esquema 1.16). Por exemplo, a similaridade dos parâmetros de M-Azo 1 e Azo 1 com o azobenzene não substituído (**Azo**), e o éter coroa funcionalizado com azobenzene (**13**), cuja isomerização só é possível via inversão ¹⁵², sugere que M-Azo 1 e Azo 1 também devem seguir esta mesma rota.

Por outro lado, tais corantes diferem de maneira significativa de azoderivados com padrão de substituição *push-pull*, cuja conversão em meio polar é assumida como sendo a rotação. Nestes casos, o Estado de Transição polar apresenta valores de Energia de Ativação e Entalpia significativamente menores (Tabela 4.28), uma vez que a isomerização por rotação diminui a barreira energética da reação. Ademais, a

Entropia no Estado de Transição de pseudoestilbenos é mais negativa em relação aos representantes dos azobenzenos e dos aminoazobenzenos, já que a rotação causa maior distorção no estado de transição.

Em resumo, baseado nos parâmetros termodinâmicos e no plote isocinético, apesar da variação das grandezas termodinâmicas, o mecanismo operante é preservado entre M-Azo 1 e Azo 1; M-Azo 2 e Azo 2; e este não deve ocorrer por um mecanismo de rotação, mas por inversão, ou um mecanismo similar; como a inversão concertada ou *hula-twist*, como esperado para este tipo de azoderivado.

As equações lineares obtidas a partir das regressões lineares de cada grupo espectroscópico encontram-se na Tabela 4.29. Neste tipo de correlação, em experimentos reais, os pontos costumam apresentar desvios da linearidade, em decorrência de interações adicionais, de menor importância ³³³.

Tabela 4.29 - Equações lineares obtidas a partir dos plotes isocinéticos da Figura 4.53.

Grupo	Equação linear	Coefficiente de correlação (r ²)
Azobenzenos	$\Delta H^\ddagger = 106,841 \cdot \Delta S^\ddagger + 0,3540$	0,9857
Aminoazobenzenos	$\Delta H^\ddagger = 90,2867 \cdot \Delta S^\ddagger + 0,2384$	0,9607
Pseudo-estilbenos	$\Delta H^\ddagger = 85,3729 \cdot \Delta S^\ddagger + 0,3111$	0,9580

Para todos os casos, o coeficiente angular é positivo. Este tem dimensões de temperatura absoluta (K), e pode ser entendido como a temperatura na qual pode ocorrer uma inversão na tendência estudada no plote. Por exemplo, para o sistema *push-pull* 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroazobenzeno, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ variam em função da polaridade do meio (Tabela 4.28). Sabe-se que a velocidade de isomerização *Z-E* torna-se mais rápida em função do aumento da polaridade do meio (Tabela 1.4) ^{158d}; entretanto essa tendência não é necessariamente a mesma em todas as temperaturas. Abaixo da temperatura isocinética (neste caso, 85 K), pode ocorrer um *decréscimo* na velocidade, com o aumento da polaridade, comparando-se uma mesma temperatura ³³³. Nas séries estudadas, a temperatura isocinética é de 106,8 K (azobenzenos) e 90,3 K (aminoazobenzenos).

Plotando-se as variações de energia de Gibbs de Ativação, $\Delta G^\ddagger$ (calculadas com base nos valores de $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$, equação 3.61) em função da temperatura para M-Azo 1, Azo 1 e o azobenzeno não substituído ¹⁵⁴, e para M-Azo 2, Azo 2 e o

N,N-dimetilaminoazobenzeno **50** ³³⁰, verifica-se que existe um ponto de cruzamento das linhas, uma temperatura na qual as constantes de equilíbrio estão próximas, para cada grupo, o que confirma que há um efeito compensador ³³⁴, como inicialmente atribuído. Estas temperaturas são de cerca de 243 K (Azo 1) e 273 K (Azo 2).

Figura 4.54 - Relação de $\Delta G^\ddagger$ calculado, e a temperatura, de (a) azobenzenos e (b) aminoazobenzenos.

A compensação entalpia/entropia ocorre quando $\Delta G^\ddagger$ é aproximadamente constante, enquanto $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ variam consideravelmente. Uma explicação ³³⁴ para tal efeito é que uma interação molecular mais forte (relacionada à entalpia) deve levar à redução dos graus de liberdade e, portanto, aumentar a ordem do sistema (relacionada à entropia), o que dá origem ao efeito compensador ^{334a}. Outra hipótese está relacionada à solvatação ^{334b}, a qual é distinta nos modelos e na díade; e cujas moléculas do solvente podem interferir na rigidez do sistema, originando o efeito.

Sumário e Conclusões

Isomerização Z-E térmica

□ O bis-azofenol HO-(Azo-Me)₂ apresenta uma cinética de retorno Z-E aproximadamente 50 vezes mais lenta do que o modelo 4-HO-Azo-Me, como resultado da existência de ligação de hidrogênio *intramolecular* no HO-(Azo-Me)₂, que inibe a tautomerização no estado fundamental da porção *para*-azo, tornando a reação mais lenta.

□ Estudos de isomerização de retorno térmico Z-E para aminoazobenzenos só obtiveram resultados reprodutíveis quando realizados na presença de pequenas quantidades de base (TEA). Todos os resultados reportados foram conduzidos na presença desta base.

□ A díade, além das características espectroscópicas distintas entre Azo 1 e Azo 2, também apresenta um comportamento do processo de retorno térmico Z-E bem diferenciado.

O retorno térmico a 298 K da unidade Azo 1 é lento ($t_{1/2} \approx 25$ h) enquanto que Azo 2 é consideravelmente mais rápido ($t_{1/2} \approx 1$ h). Os valores das constantes de retorno térmico para Azo 1 e Azo 2 a 298K não diferem consideravelmente das constantes obtidas para os respectivos modelos M-Azo 1 e M-Azo 2.

□ Também foram obtidos os parâmetros termodinâmicos (E_a ; $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$). Como esperado, as Energias de Ativação para Azo 2 e M-Azo 2 são menores que para Azo 1 e M-Azo 1.

Entre estes dados termodinâmicos, o que chama a atenção é a grande diferença de $\Delta S^\ddagger$ de Azo 2 ($64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) em relação ao modelo M-Azo 2 ($33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Esta diferença pode estar relacionada à solvatação diferencial do modelo e da díade, considerando a variação de momento de dipolo na molécula na transformação de Z→E.

Vale mencionar que o efeito termo-solvatocrômico também é observado na díade para Azo 2. Uma análise mais detalhada destes parâmetros termodinâmicos em relação ao processo de isomerização, mecanismo e estrutura da díade ainda precisa ser realizada.

5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

5.1 Sistemas dos bis-azofenóis

□ Compostos derivados do azobenzeno estão entre as classes de corantes/pigmentos mais importantes tanto do ponto de vista acadêmico como aplicado.

Apesar do imenso número de derivados azobenzenos que são reportados, e da produção de vários destes derivados em escala industrial, praticamente não existem estudos relacionados à obtenção e propriedades de bis-azofenóis.

Neste trabalho, utilizando sais de diazônio estáveis, obtivemos bis-azofenóis na reação de acoplamento entre fenol e sais de diazônio estabilizados pelo contra-íon *p*-toluenosulfonato.

□ Foi realizado pela primeira vez um estudo da influência da temperatura nesta reação, evidenciando um aumento no rendimento de obtenção dos bis-azofenóis com o aumento da temperatura. Esta propriedade reforça o modelo *Droplet* e indica que a temperatura favorece a cinética da segunda reação de acoplamento. Este estudo também explica porque na reação clássica de acoplamento, que é realizada à baixa temperatura, só se obtém os respectivos *mono p*-azofenóis, sem ocorrência de formação de *mono o*-azofenóis e/ou bis-azofenóis.

□ A formação de bis-azofenóis é favorecida nesta reação por solventes polares apróticos, entretanto, observou-se que os rendimentos de formação de bis-azofenóis em misturas metanol:água (1:1) apresentam rendimentos semelhantes, dentro do erro experimental, dos obtidos em solventes polares apróticos, como acetona e acetonitrila, o que representa uma vantagem em relação às temperaturas que podem ser obtidas no meio reacional, sem mencionar o baixo custo e facilidade de acesso desta mistura de solventes.

□ Neste trabalho também foi obtido um bis-azofenol híbrido ($\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$), utilizando um *o*-azofenol como espécie nucleofílica que reage com um sal de diazônio que apresenta um padrão de substituição diferente do nucleófilo. O bis-azofenol $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ provavelmente é o primeiro bis-azofenol híbrido, uma vez que se encontrou na literatura apenas a descrição de bis-azofenóis derivados do mesmo sal de diazônio. Este procedimento sintético sugere a possibilidade de obtenção de outros bis-azofenóis híbridos que podem ser interessantes sob o ponto de vista espectroscópico e fotoquímico.

□ O espectro de absorção do bis-azofenol HO-(Azo-Me)_2 corresponde à somatória dos espectros das porções *o*-azofenol e *p*-azofenol dos respectivos modelos espectroscópicos, indicando que não existe interação significativa entre as duas subunidades.

O bis-azofenol $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ apresenta características espectroscópicas extremamente interessantes, com efeitos hipercrômicos na região espectral correspondente à porção N,N-dietilaminoazofenol e hipocrômico na porção nitro-azofenol, além de deslocamentos batocrômicos dos máximos de absorção. Estas características são devidas à natureza *push-pull* deste composto, que favorece o processo de transferência de carga da porção N,N-dietilaminoazofenol, e eventualmente uma transferência de próton intramolecular gerando um equilíbrio tautomérico.

Este composto será investigado sob o ponto de vista das contribuições tautoméricas na forma protonada e desprotonada, utilizando espectroscopia Raman e cálculos de mecânica-quântica, tal qual foi realizado pelo nosso grupo para o composto modelo HO-Azo-NO_2 ³³⁵, para melhor avaliar os efeitos de distribuição de carga nesta molécula.

□ Azobenzenos em geral não apresentam emissão de fluorescência; entretanto alguns azobenzenos que apresentam ligações de hidrogênio intramolecular podem ser fluorescentes ^{142d}. Neste sentido, serão realizados estudos mais aprofundados para averiguar se os bis-azofenóis HO-(Azo-Me)_2 e $\text{NO}_2\text{-Azo-OH-Azo-NEt}_2$ apresentam emissão também à baixa temperatura (matriz vítrea).

□ Sob o enfoque estrutural, estes bis-azobenzenos são formados por uma unidade *orto*-azofenol unida a uma unidade *para*-azofenol, sendo o anel fenólico comum aos dois azobenzenos. Considerando que azofenóis *orto* e *para* apresentam, por exemplo, características cinéticas de isomerização completamente diferentes (*o*-azofenóis escala de milissegundo – microssegundos e *p*-azofenóis minutos – segundos, dependendo da polaridade do meio) estes bis-azofenóis se constituem em importantes modelos de sistemas *switch*, com diferentes controles temporais do processo *switch* na mesma unidade.

□ A fotoisomerização da forma *E* do bis-azofenol HO-(Azo-Me)₂ resulta em estados fotoestacionários contendo quantidades pouco significativas da forma *Z* (≈20% e $\Phi_{E-Z}^{ap} = 0,07$) comparativamente ao modelo 4-HO-Azo-Me (≈50% e $\Phi_{E-Z} = 0,23$). A isomerização observada neste bis-azobenzeno deve corresponder à isomerização da porção *p*-azofenol.

□ O isômero *E* da porção *orto*-azo viabiliza a formação de uma ligação de hidrogênio assistida por ressonância e deve facilitar a transferência de prótons fotoinduzida para o grupo *orto*-azo. A transferência de próton gera uma estrutura quinoide no anel benzênico comum aos dois azofenóis, logo tautomerismo ocorre tanto na porção *o*-azofenol como *p*-azofenol, o que implica em uma desativação do processo de isomerização.

Estudos de *flash-photolysis* (fotólise de pulso) serão realizados para averiguar se é observada a isomerização da porção *o*-azofenol deste bis-azobenzeno. A inexistência de isomerização resolvida no tempo e/ou diminuição significativa da escala temporal deste processo (nanossegundos), seria uma forte evidência do processo de transferência de próton proposta para este sistema, que ocorre em escala de tempo de femtossegundos (10^{-15} s) ¹⁴⁴.

□ O bis-azofenol “híbrido” NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂ ainda não foi investigado sob o ponto de vista de suas propriedades de fotoisomerização. O fato de apresentar uma relativa separação das bandas correspondentes a cada uma das subunidades, gera a perspectiva de excitação mais seletiva. Provavelmente devido à natureza doador-aceptor e ao processo de transferência de prótons, este bis-azobenzeno deve

apresentar propriedades de isomerização rápidas, que deverão ser investigadas por técnicas resolvidas no tempo (*flash-photolysis*).

O estudo de processos de isomerização mais lentos empregando espectroscopia UV-Vis convencional (não-resolvida no tempo), poderá em princípio ser realizado com o respectivo derivado análogo com a hidroxila alquilada, onde o processo de transferência de prótons é suprimido, tal qual foi feito para o bis-azofenol simétrico. No caso do bis-azofenol híbrido metoxilado, entretanto, não deve ocorrer uma sobreposição de bandas tão acentuada, diferentemente do modelo MeO-(Azo-Me)₂, permitindo assim o estudo do comportamento de cada subunidade.

5.2 Sistemas das díades com espaçador

□ Sistemas contendo dois ou mais azobenzenos, de forma geral são estudados apenas em relação às suas propriedades de isomerização térmica *Z-E* e/ou da composição do estado fotoestacionário, por técnicas de RMN ou cromatografia.

Isto se deve à maior complexidade e pelo fato de normalmente estes sistemas conterem azobenzenos da mesma classe espectroscópica, o que faz com que cada subunidade apresente absorção na mesma região, não permitindo uma caracterização espectroscópica da evolução dos processos *E-Z* e *Z-E* de cada unidade obtidas através de fotoisomerização.

Sob o ponto de vista de sistemas *switch's* de lógica molecular, a obtenção de díades é importante porque pode se consistir em um byte (*bit*) de informação molecular: 1,0 – 0,0 – 0,1 – 1,1; no qual 0 e 1 representam um estado particular de cada componente da díade, enquanto uma molécula *switch* única (*single molecule*) só pode ser 0 ou 1.

□ Neste trabalho foi obtida uma díade contendo duas unidades fotoisomerizáveis pertencentes a classes espectroscópicas distintas (classe azobenzeno (Azo 1) e aminoazobenzeno (Azo 2)). A síntese foi realizada utilizando um espaçador com reatividades distintas em cada extremidade, o que gera seletividade na primeira reação de incorporação da unidade fotoisomerizável (Azo 1), exclusivamente nesta extremidade do espaçador. O fato de o espaçador ainda conter outra extremidade reativa; permite a ligação da segunda unidade fotoisomerizável (Azo 2).

□ Para averiguar as propriedades espectroscópicas e de isomerização dos azobenzenos presentes na díade, foram sintetizados modelos que reproduzissem de maneira fiel o tipo de ligação destas unidades cromofóricas ao espaçador; sendo então obtidos os modelos M-Azo 1, M-Azo 2 e M-Azo 2'.

□ As características espectrais da díade mostram que não existe uma interação significativa entre cada um dos cromóforos azobenzênicos, tanto entre si como com o espaçador; adicionalmente é obtida uma separação de cerca de 60 nm entre os máximos de absorção de cada unidade.

□ Apesar da separação espectral entre os máximos de absorção das subunidades Azo 1 e Azo 2 em suas formas *E*, surgem problemas de sobreposição espectral: i) quando são geradas as formas *Z* fotoquimicamente; ii) esta sobreposição é mais crítica no caso da unidade Azo 1. Esta sobreposição espectral dificulta a avaliação da composição do PSS e cálculo dos rendimentos quânticos. Neste sentido foi feito um estudo exaustivo das melhores condições de irradiação e medidas das variações espectrais de cada unidade de forma que os erros fossem minimizados.

□ O comportamento fotoquímico da díade é complexo e dependente do comprimento de onda selecionado para a irradiação, sendo as principais características deste comportamento:

i) Não é possível fotoisomerizar Azo 1 (*E-Z*) seletivamente, seja na região de seu isobéptico, seja na região de seu máximo de absorção, sendo sempre observada a isomerização concomitante de Azo 2. O rendimento quântico de Azo 1 ($\Phi_{E-Z} = 0,22$) indica que a característica fotoquímica se mantém em relação ao modelo M-Azo 1 ($\Phi_{E-Z} = 0,22$).

ii) A unidade Azo 2 pode ser fotoisomerizada (*E-Z*) seletivamente na região de seu máximo de absorção, não sendo observada isomerização de Azo 1, até o estado fotoestacionário de Azo 2. É obtido um estado fotoestacionário rico na forma (*Z*) de Azo 2 (76%) e um rendimento quântico $\Phi_{E-Z} = 0,34$, igual ao do modelo M-Azo 2; ou seja, assim como a unidade Azo 1, Azo 2 também conserva suas propriedades fotoquímicas. Entretanto, na díade existe uma dependência do rendimento quântico

de Azo 2 em função da região de excitação, sendo observado um rendimento quântico $\Phi_{E-Z} = 0,53$ quando excitado na região de 371 nm, que difere consideravelmente do rendimento quântico de M-Azo 2, que é independente do comprimento de onda ($\Phi_{E-Z} = 0,34$). Deve ser mencionado que o valor de $\Phi_{E-Z} = 0,53$ foi calculado exclusivamente pelo método das conversões iniciais, o qual nem sempre gera resultados fiáveis.

iii) Um comportamento interessante é observado ao se irradiar a díade na região de 371 nm, que corresponde ao ponto isobéstico de Azo 2 e uma região de alta absorção da banda $\pi-\pi^*$ de Azo 1. Apesar da menor fração de luz absorvida por Azo 2 (44%), não se observa isomerização de Azo 1 até ser obtido o PSS de Azo 2, indicando que existe um *período de indução* para que seja obtida a isomerização de Azo 1. Uma possível explicação é que nesta região Azo 2 apresenta um maior rendimento quântico ($\Phi_{E-Z} = 0,53$), como mencionado acima.

iv) Foram estimados os rendimentos quânticos referentes ao processo $Z-E$, sendo obtidos $\Phi_{Z-E} \approx 0,54$ para a unidade Azo 1 (irradiação $\pi-\pi^*$) e $\Phi_{Z-E} \approx 0,27$ para Azo 2.

A Tabela 4.30 mostra as possíveis transformações no sistema (díade), considerando o estado E de cada subunidade (Azo 1 e Azo 2) como 0, e Z como 1:

Tabela 4.30 - Múltiplos estados atingidos em função do estímulo aplicado.

<i>Input</i> Irradiação	Estados Azo 1 / Azo 2 na díade, antes e após o estímulo (<i>input</i>)
Início	0,0
405 nm	0,0 $\rightarrow$ 0,1
335 nm	0,0 $\rightarrow$ 1,0
370 nm	0,0 $\rightarrow$ 1,1
545 nm	0,1 $\rightarrow$ 0,0
316 nm	1,1 $\rightarrow$ 0,1
305* nm	1,1 $\rightarrow$ 0,0

* resultado não apresentado na tese, mas que a partir de um PSS rico nas duas formas Z (Z,Z), regenera as formas E,E eficientemente.

Observa-se na tabela 4.30 que a combinação 1,0 não é obtida no sistema apresentado, e que corresponde à forma *Z* de Azo 1 na presença da forma *E* de Azo 2. Entretanto, é possível realizar várias combinações a partir de estímulos luminosos diferentes e estados diferentes.

■ Devido à combinação conveniente de grupos azo, esta díade é uma das primeiras em que é possível uma caracterização fotoquímica dos processos fotoquímicos *E-Z* e *Z-E*, e que se obtém uma seletividade, ao menos parcial, no controle destes processos.

■ Sistemas de informação e/ou lógica molecular são extremamente importantes e atuais, o que pode ser atestado pelo prêmio Nobel em Física (2012) conferido a S. Hanoche e D. Wineland ³³⁶, por seus trabalhos na área de computação quântica em que correlacionaram propriedades magnéticas de cristais com o bit quântico (*quantum bit, qbit*) e o prêmio Nobel em Química (2017) conferido a J-P Sauvage, B. Feringa e J.F Stoddart, pelo desenvolvimento de máquinas moleculares, portas lógicas e sistemas *switch's*.

■ O comportamento da díade sob irradiação em 371 nm corresponde a um comportamento *neural*.

Um neurônio permanece em repouso desde que um estímulo durante um certo intervalo de tempo não ultrapasse um valor crítico. Quando este limiar é ultrapassado, o neurônio é acionado e libera uma resposta. Ou seja, ocorre um período de indução em que é aplicado um estímulo e a partir de uma determinada condição ocorre ativação da função.

Um comportamento neural foi reproduzido por Pina e Balzani ³³⁷, utilizando um sistema de uma flavina e o complexo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ em meio ácido. Sob excitação em 365 nm, ocorre absorção competitiva, e dois processos são possíveis: i) a flavina isomeriza gerando uma forma fortemente colorida (flavínio). li) Ocorre fotoaquação do complexo e formação de um ácido fraco (HCN).

Inicialmente o único processo observado é a isomerização da flavina e aumento da intensidade de cor decorrente da isomerização que produz o flavínio em meio ácido;

como a luz é praticamente toda absorvida pela flavina não ocorre fotoaquação. Após certa extensão da isomerização, a flavina não absorve mais significativamente; ocorre a fotoaquação que altera o pH, deslocando o equilíbrio na regeneração da flavina incolor, logo a cor desaparece. O restabelecimento do pH e do complexo, e um novo processo de irradiação, resultam em mais um ciclo, como descrito acima.

Como já mencionado, a isomerização de Azo 1 só ocorre após Azo 2 ter atingido seu PSS sob irradiação em 371 nm, e temos que Azo 1 não altera seu rendimento quântico. Nesta isomerização ocorrem alterações significativas nas absorções, de $\approx 75\%$ de redução na banda em 353 nm, e de $\approx 35\%$ de diminuição na banda em 419 nm (*output*) (vide Figura 4.40).

Adicionalmente, só é necessário o estímulo luminoso para a ocorrência do processo, diferentemente do outro sistema ³³⁷, em que são necessários além da flavina, o complexo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ e ajuste de pH, sendo que para um novo ciclo, os reagentes precisam ser novamente adicionados.

□ Também foram obtidos os parâmetros termodinâmicos (E_a ; $\Delta H^\ddagger$; $\Delta S^\ddagger$).

Como esperado, as Energias de Ativação da reação de retorno térmico para Azo 2 e M-Azo 2 são menores que para Azo 1 e M-Azo 1.

Entre estes dados termodinâmicos, o que chama a atenção é a grande diferença de $\Delta S^\ddagger$ de Azo 2 ($64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) em relação ao modelo M-Azo 2 ($33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Esta diferença deve estar relacionada à solvatação diferente do modelo e da díade, considerando a variação de momento de dipolo na molécula na transformação de *Z* para *E*. Uma análise mais detalhada destes parâmetros termodinâmicos em relação ao processo de isomerização, mecanismo e estrutura da díade ainda precisa ser realizado.

Apesar de apresentar um comportamento complexo, suas características fotoquímicas e de isomerização térmica puderam ser estudadas graças à distinção cinética e espectroscópica entre as subunidades.

Contribuições do presente estudo para o cenário científico:

Como ressaltado na Introdução, a junção de mais de uma unidade *switch* possibilita a realização de ações mais complexas que as operações binárias elementares (0 / 1), no caso de empregar a molécula como porta lógica; e de maximizar mudanças geométricas, quando a molécula é destinada a aplicações como máquinas moleculares. Entretanto, a combinação de mais de uma unidade *photoswitch* frequentemente acarreta na perda do efeito fotocromico, devido a questões estéricas, de transferência de energia e transferência eletrônica fotoinduzida ²¹⁸.

O emprego do espaçador saturado, na díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ permitiu a manutenção do fotocromismo das subunidades, em comparação aos modelos; e o emprego de dois azoderivados de classes espectroscópicas distintas torna possível a excitação mais ou menos seletiva de cada subunidade; bem como o monitoramento das respectivas isomerizações. Este sistema apresenta, portanto, vantagens sobre outros sistemas oligoazocromofóricos já descritos na literatura ^{106,227,310,338}, os quais se baseiam em grupos azo indistinguíveis por espectroscopia UV/Vis, que requerem o emprego de técnica de RMN, e cujos estudos geralmente são limitados ao retorno térmico.

Como nota, a espectroscopia de RMN, além de custosa, requer concentrações elevadas, nas quais podem ocorrer reações paralelas ^{185,214b}. Neste sentido, a introdução de um sistema bis-azobenzênico que pode ser estudado por uma técnica mais acessível, a absorção UV/Vis, representa um importante avanço nesta área.

A junção de componentes moleculares em uma mesma entidade, a partir da estratégia *bottom-up*, satisfaz a um apelo tecnocientífico. A associação de sistemas sujeita-os à cooperatividade ³³⁹, o que significa que sistemas acoplados apresentam propriedades distintas da soma das unidades individuais.

Visto que o comportamento espectral e os rendimentos quânticos de isomerização da díade são muito bem reproduzidos pelos modelos, à primeira vista não há vantagem na concepção desta díade; as propriedades macroscópicas, tais como a absorção óptica podem ser realizadas a partir de uma mistura equimolar dos modelos. Entretanto, ao *nível molecular*, o mérito do uso de uma díade torna-se mais evidente.

Para propósitos de processamento, armazenamento e tradução de informação, é fundamental que esta se mantenha estável. No caso de se empregar uma mistura de dois *switch*'s, randomicamente dispersos, a "escrita" da informação gera estados lógicos igualmente aleatórios (Esquema 4.28); não há como garantir o armazenamento de maneira correta. Por outro lado, a escrita em um sistema "fixo" previne a volatilidade dos dados, por conta da conexão entre as subunidades.

Esquema 4.28 - Comparação entre o processamento de informação em uma mistura de *switch*'s e em uma díade.

Ademais, no enfoque das máquinas moleculares, a deformação geométrica das unidades azo individuais é amplificada em sistemas lineares ²¹⁷.

Os sistemas bis-azobenzênicos, como HO-(Azo-Me)₂ e NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂, apesar de não apresentarem as vantagens da díade, tais como estados fotoestacionários ricos e isomerização seletiva das subunidades, também oferecem perspectivas bastante interessantes. O baixo Φ_{E-Z} observado para o HO-(Azo-Me)₂ reflete a existência de processos fotoquímicos paralelos à isomerização, como o ESIPT e a emissão de fluorescência.

O ESIPT, por si só, é um fenômeno fotocromico ¹⁷², o que o caracteriza como um foto-*switch*, uma vez que ocorre resposta ao estímulo luminoso. E se comprovada a isomerização fotoinduzida e/ou térmica da porção *orto*-azo (mesmo que em menor

extensão, limitada pelo ESIPT), este se constituiria de um sistema *switch* com duas escalas de tempo (ou três, considerando o ESIPT).

Além das características de isomerização, a emissão de fluorescência à temperatura ambiente, bastante rara em azobenzenos, deve acrescentar novos conhecimentos à literatura, e talvez inovações animadoras e promissoras para aplicações práticas.

Uma perspectiva de aprimoramento dos sistemas *fotoswitch* apresentados neste estudo, é a síntese de díades empregando outros azoderivados, com características espectrais distintas, de forma a obter uma separação energética ainda maior entre as subunidades, visando a obtenção de estados fotoestacionários mais ricos, e excitações mais seletivas de cada grupo fotocromico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Munn, B. Eletrônica Molecular. In: HALL, N. e colaboradores (org). **Neoquímica: A química moderna e suas aplicações**. Tradução: Paulo Sergio Santos, Oswaldo Luiz Alves, Celio Pasquini e Gianluca Camillo Azzellini. Porto Alegre: Bookman, 2004.
2. Budyka, M.F. **Russ. Chem. Rev.** (2017), 86, 181.
3. Szaciłowski, K. **Chem. Rev.** (2008), 108, 3481.
4. Su, T.A.; Neupane, M.; Steigerwald, M.L.; Venkataraman, L.; Nuckolls, C. **Nature Reviews** (2016), 1, 1.
5. de Silva, P.A.; Gunlaugsson, T.; McCoy, C. P. **J. Chem. Educ.** (1997a), 74, 53.
6. Feynman, R.P. *There's Plenty of Room at the Bottom*. **Engineering and Science** (1960), 23, 22. Acesso em 17 de Agosto de 2018. <http://resolver.caltech.edu/CaltechES:23.5.1960Bottom>
7. de Silva, A.P.; Gunaratne, H.Q.N.; McCoy, C.P. **Nature** (London) (1993), 364, 42.
8. Lehn, J.M. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**. Weinheim: VCH, 1995.
9. Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. **Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
10. de Silva, P.A.; Gunaratne, H.Q.N.; McCoy, C.P. **J. Am. Chem. Soc** (1997b), 119, 7891.
11. Badjic, J.D.; Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S.; Stoddart, J.F. **Science** (2004), 303, 1845.; Badjic, J.D.; Ronconi, C.M.; Stoddart, J.F.; Balzani, V.; Silvi, S; Credi, A. **J. Am. Chem. Soc.** (2006), 128, 1489.
12. Aricó, F.; Badjic, J.D.; Cantrill, S. J.; Flood, A. H.; Leung, K. C.-F.; Liu, Y.; Stoddart, J. F. **Top. Curr. Chem.** (2005), 249, 203.
13. Nguyen, T. D.; Liu, Y.; Saha, S.; Leung, K. C. -F.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. **J. Am. Chem. Soc.** (2007), 129, 626.; Nguyen, T. D.; Tseng, H.-R.; Celestre, P. C.; Flood, A. H.; Liu, Y.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** (2005), 102, 10029.
14. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/ . Acesso em 17 de Agosto de 2018.
15. Calvert, J.G.; Pitts Jr, J.N. **Photochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1966.

16. Kagan, J. **Organic Photochemistry: Principles and Applications**. London: Academic Press, 1993.
17. Coyle, J.D. **Introduction to Organic Photochemistry**. Chichester: Wiley, 1986.
18. Turro, N.J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J.C. **Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules**. Sausalito: University Science Books, 2010.
19. Klán, P.; Wirz, J. **Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice**. Chichester: Wiley, 2009.
20. Szymański, W.; Beierle, J.M.; Kistemaker, H.A.V.; Velema, W.A.; Feringa, B.L. **Chem. Rev.** (2013), 113, 6114.
21. Balzani, V. **Photochem. Photobiol. Sci.** (2003), 2, 459.
22. García-Iriepa, C.; Marazzi, M.; Frutos, L.M.; Sampedro, D. **RSC Advances** (2013), 3, 6241.
23. Otsuki, J. Redox and Light Responsive Molecular Switches for Energy and Electron Transfer Processes. Ch 3. In: **Bottom-Up Nanofabrication**. Ariga, K.; Nalwa, H.S. (edit). Vol 2: pg 93-123. California: American Scientific Publishers, 2009.
24. Mayer, G.; Heckel, A. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2006), 45, 4900.
25. Furtado, L.F.O.; Alexiou, A.D.P.; Gonçalves, L.; Toma, H.E.; Araki, K. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2006), 45, 3143.
26. Balzani, V.; Clemente-León, M.; Credi, A.; Ferrer, B.; Venturi, M.; Flood, A.H.; Stoddart, J. F. **Proc. Natl. Acad. Sci.** (2006), 103, 1178.
27. IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
28. Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. **Pure Appl. Chem.** (2001), 73, 639.
29. Nakatani, K.; Piard, J.; Yu, P.; Métivier, R. Introduction: Organic Photochromic Molecules. Ch 1. In: **Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications**. Tian, H.; Zhang, J. (ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2016.
30. Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. (edit.) **Photochromism: Molecules and Systems**. Amsterdam: Elsevier, 2003.
31. Nelson, D.; Cox, M. **Lehninger principles of biochemistry**. 4th ed., Freeman and Company, New York, 2005. 1216 pg.
32. Suppan, P. **Chemistry and Light**. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
33. Kandori, H. Retinal Binding Proteins. Ch 4. In **Cis-trans Isomerization in Biochemistry**. Dugave, C (ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

34. Oesterhelt, D.; Stoeckenius, W. **Nat. New. Bio.** (1971), 233, 149.; Hamm, N. **Chem. Rev.** 2000, 100, 1755.; Pandey, P.C. **Ana. Chim. Acta** (2006), 568, 47.
35. Arai, T. Photochemical cis-trans Isomerization in the triplet state. Ch 3. In: **Organic Molecular Photochemistry**. Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vol 3. Ramamurthy, V.; Schanze, K.S. (ed). New York: Marcel Dekker, 1999.
36. Bassani, D.M. Templating Photoreactions in Solution. Ch 2. In: **Supramolecular Photochemistry: Controlling Photochemical Processes**. Ramamurthy, V.; Inoue, Y. New Jersey: Wiley, 2011.
37. Irie, M. Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups. Ch 5. In: **Organic Photochromic and Thermochromic Compounds**. Volume 1: Main Photochromic Families. Crano, J.C.; Guglielmetti, R.J. (ed). New York: Kluwer, 2002.
38. Matsuda, K.; Irie, M. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.** (2004), 5, 169.; Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. **Chem. Rev.**, (2014), 114, 24, 12174.
39. Tsivgoulis, G.M.; Lehn, J.-M. **Chem. A Eur. J.** (1996), 2, 1399.
40. Hu, F.; Li, X.; Leng, Y.; Zhang, Y.; Zhou, M.; Ou, Y. **Inorg. Chim. Acta** (2017), 458, 45.
41. Yokoyama, Y. **Chem. Rev.** (2000), 100, 1717.; Yokoyama, Y.; Gushiken, T.; Ubukata, T. Fulgides and Related Compounds. Ch 3. In: **Molecular Switches**, 2nd ed. Feringa, B. L.; Browne, W.R. (ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
42. Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. **Chem. Rev.** (2000), 100, 1741.; Minkin, V.I. Photoswitchable Molecular Systems Based on Spiropyrans and Spirooxazines. Ch 2. In: **Molecular Switches**, 2nd ed. Feringa, B. L.; Browne, W.R. (ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
43. Levitus, M.; Glasser, G.; Neher, D.; Aramendía, P. F. **Chem. Phys. Lett.** (1997), 277, 118.; Bletz, M.; Pfeifer-Fukumura, U.; Kolb, U.; Baumann, W. **J. Phys. Chem. A** (2002), 106, 2232.
44. Schulze, F.W.; Petrick, H.J.; Cammenga, H.K.; Klinge, H. **Z. Phys. Chem.** (1977), 107, 1. DOI: 10.1524/zpch.1977.107.1.001.; Adamson, A.W.; Vogler, A.; Kunkely, H.; Wachter, R. **J. Am. Chem. Soc.**, (1978), 100, 1298.
45. Monti, S.; Orlandi, G.; Palmieri, P. **Chem. Phys.** (1982), 71, 87.
46. Bandara, H.M.D.; Burdette, S.C. **Chem. Soc. Rev.** (2012), 41, 1809.
47. Hartley, G.S. **J. Chem. Soc.** (1938), 633.
48. Yager, K.G.; Barrett, C.J. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** (2006), 182, 250.

49. De Lange, J.J.; Robertson, J.M.; Woodward, I. **Proc. R. Soc. Lond. A** (1939), 171, 398. Doi: 10.1098/rspa.1939.0073.; Brown, C.J. **Acta Cryst.** (1966), 21, 146.
50. Robertson, J.M. **J. Chem. Soc.** (1939), 232.; Hampson, G. C.; Robertson, J. M. **J. Chem. Soc.** (1941), 409.; Mostad, A.; Rømming, C. **Acta Chem. Scand.** (1971), 25, 3561.
51. Hartley, G.S.; Le Fèvre, R.J.W. **J. Chem. Soc.** (1939), 531.
52. Mitscherlich, E. **Annalen der Physik und Chemie** (1834), 108, 225. Doi: 10.1002/andp.18341081502; Mitscherlich, E. **Annalen der Pharmacie** (1834), 12, 311. Doi: 10.1002/jlac.18340120282.
53. Noble, A. **Justus Liebigs Annalen der Chemie** (1856), 98, 253. Doi: 10.1002/jlac.18560980211.
54. Hartley, G.S. **Nature** (1937), 140, 281. Doi:10.1038/140281a0.
55. Shinkai, S.; Ogawa, T.; Nakaji, T.; Kusano, Y.; Nanabe, O. **Tetrahedron Lett.** (1979), 47, 4569; Shinkai, S.; Nakaji, T.; Nishida, Y.; Ogawa, T.; Manabe, O. **J. Am. Chem. Soc.**, (1980a) , 102, 5860.
56. Shinkai, S.; Ogawa, T.; Nakaji, T.; Manabe, O. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.** (1980b), 375; Shinkai, S.; Ogawa, T.; Kusano, Y.; Manabe, O. **Chem. Lett.** (1980c), 283; Shinkai, S.; Nakaji, T.; Ogawa, T.; Shigematsu, K.; Manabe, O. **J. Am. Chem. Soc.** (1981), 103, 111.
57. a) Archut, A.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; Ramanujam, P.S.; Berg, R.H. **Chem. Eur. J.**, (1998), 4, 669.; b) Puntoriero, F.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Bergamini, G.; Vögtle, F. **J. Am. Chem. Soc.** (2007), 129, 10714.
58. a) Peters, M.V.; Stoll, R.S.; Kühn, A.; Hecht, S. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2008), 47, 5968.; b) Viehmann, P.; Hecht, S. **Beilstein J. Org. Chem.** 2012, 8, 1825.
59. Banghart, M.; Borges, K.; Isacoff, E.; Trauner, D.; Kramer, R.H. **Nature Neuroscience** (2004), 7, 1381.
60. Rodríguez-Redondo, J. L.; Sastre-Santos, A.; Fernández-Lázaro, F.; Soares, D.; Azzellini, G. C.; Elliott, B.; Echegoyen, L. **Chem. Comm.** (2006), 1265.
61. Cuartas Domínguez, C.A. **Estudo das Propriedades Foto-Switch de Tríades Formadas por Complexos Si(IV)-Ftalocianina e Azobenzenos Substituídos.** Tese de Doutorado, sob orientação do Prof. G.C. Azzellini. Instituto de Química – USP, Outubro de 2013.
62. Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. **Nature** (2003), 425, 145.
63. Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M. **Science** (2000), 288, 1624.

64. Feng, Y.; Liu, H.; Luo, W.; Liu, E.; Zhao, N.; Yoshino, K.; Feng, W. **Scientific Reports** (2013), 3, 3260. DOI: 10.1038/srep03260.; Kolpak, A.M.; Grossman, J.C. **Nano Lett.**, (2011), 11, 3156; Feng, W.; Li, S.; Li, M.; Qina, C.; Feng, Y. **J. Mater. Chem. A**, (2016), 4, 8020; Cho, E.N.; Zhitomirsky, D.; Han, G.G.D.; Liu, Y.; Grossman, J.C. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, (2017), 9, 8679.
65. Park, J.; Yuan, D.; Pham, K.T.; Li, J.-R.; Yakovenko, A.; Zhou, H.-C. **J. Am. Chem. Soc.** (2012), 134, 99.; Yang, Z.; Zhang, H.; Yu, B.; Zhao, Y.; Ma, Z.; Ji, G.; Han, B.; Liu, Z. **Chem. Commun.** (2015), 51, 11576.; Zhang, S.; Ma, J.; Zhang, X.; Duan, E.; Cheng, P. **Inorg. Chem.** (2015), 54, 586.
66. Xu, Y.; Li, Z.; Zhang, F.; Zhuang, X.; Zeng, Z.; Wei, J. **RSC Adv.** (2016), 6, 30048.
67. Aoki, K.I.; Nakagawa, M.; Ichimura, K. **J. Am. Chem. Soc.** (2000), 122, 10997.
68. Yamamoto, H.; Nishida, A.; Takimoto, T.; Nagai, A. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.** (1990), 28, 67.
69. Ebralidze, T. D.; Mumladze, A. N. **Appl. Opt.** (1990), 29, 446.
70. Effing, J. J.; Kwak, J.C.T. **Angew. Chem. Int. ed.** (1995), 34, 88.
71. Yang, L.; Takisawa, N.; Hayashita, T.; Shirahama, K. **J. Phys. Chem.** (1995), 99, 8799.
72. Hunger, K. Azo Chromofore. In **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Hunger, K, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
73. Gunnlaugsson, T.; Leonard, J.P. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2** (2002), 1980.; Ros-Lis, J.V.; Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F.; Soto, J.; Rurack, K.; Weißhoff, H. **Eur. J. Org. Chem.** (2007), 2449.; Cheng, X., Li, S., Xu, G., Li, C., Qin, J. and Li, Z. **ChemPlusChem**, (2012), 77, 908. Doi:10.1002/cplu.201200106.; Agostini, A.; Milani, M.; Martínez-Máñez, R.; Licchelli, M.; Soto, J.; Sancenón, F. **Chem. Asian J.** (2012), 7, 2040.; Gupta, V.K.; Shoor, S.K.; Kumawat, L.K.; Jain, A.K. **Sensors and Actuators B** (2015), 209, 15.; Kaur, N.; Dhaka, G.; Singh, J. **Tetrahedron Letters** (2015), 56, 1162.
74. Kim, H.J.; Lee, J.H.; Lee, H.; Lee, J.H.; Lee, J.H.; Jung, J.H.; Kim, J.S. **Adv. Funct. Mater.** 2011, 21, 4035.
75. Papagiannouli, I.; Iliopoulos, K.; Gindre, D.; Sahraoui, B.; Krupka, O.; Smokal, V.; Kolendo, A.; Couris, S. **Chem. Phys. Lett.** (2012), 554, 107.; Zhao, F.; Wang, C.; Zeng, Y.; Jin, Z.; Ma, G. **Chem. Phys. Lett.** (2013), 558, 100.
76. Garcia-Amorós, J.; Martínez, M.; Finkelmann, H.; Velasco, D. **J. Phys. Chem. B** (2010), 114, 1287; Garcia-Amorós, J.; Finkelmann, H.; Velasco, D. **Chem. Eur. J.**

- (2011), 17, 6518.; Rahman, M.L.; Hegde, G.; Sarkar, S.M.; Yusoff, M.M. **Chin. Chem. Lett.** (2014), 25, 1611.
77. Liu, Z.F.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. **Nature** (1990), 347, 658.; Ikeda, T.; Tsutsumi, O. **Science** (1995), 268, 1873.; Ho, M.-S.; Natansohn, A.; Barrett, C.; Rochon, P. **Can. J. Chem.** (1995), 73, 1773.; Wen, Y.; Wang, J.; Hu, J.; Jiang, L.; Gao, H.; Song, Y.; Zhu, D. **Adv. Mater.** (2006), 18, 1983.
78. Kuhn, H.; Braslavsky, S.E.; Schmidt, R. **Pure Appl. Chem.** (1989), 61, 187.
79. a) Bléger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. **J. Am. Chem. Soc.** (2012), 134, 20597.; b) Weston, C. E.; Richardson, R. D.; Haycock, P. R.; White, A. J. P.; Fuchter, M. J. **J. Am. Chem. Soc.** (2014), 136, 11878.; c) Calbo, J.; Weston, C.E.; White, A.J.P.; Rzepa, H.S.; Contreras-García, J.; Fuchter, M.J. **J. Am. Chem. Soc.** (2017), 139, 1261.; d) Jerca, F.A.; Jerca, V.V.; Anghel, D.F.; Stinga, G.; Marton, G.; Vasilescu, D.S.; Vuluga, D.M. **J. Phys. Chem. C** (2015), 119, 10538; e) Jerca, V.V.; Jerca, F.A.; Rau, I.; Manea, A.M.; Vuluga, D.M.; Kajzar, F. **Optical Materials** (2015), 48, 160.; f) Röttger, D.; Rau, H. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** (1996), 101, 205.; g) Norikane, Y.; Kitamoto, K.; Tamaoki, N. **J. Org. Chem.** (2003), 68, 8291.; h) Norikane, Y.; Tamaoki, N. **Org. Lett.** (2004), 6, 2595.; i) Norikane, Y.; Tamaoki, N. **Eur. J. Org. Chem.** (2006), 1296.; j) Nagamani, S. A.; Norikane, Y.; Tamaoki, N. **J. Org. Chem.** (2005), 70, 9304.; k) Müri, M.; Schuermann, K. C.; De Cola, L. Mayor, M. **Eur. J. Org. Chem.**, (2009), 2562.
80. a) Norikane, Y.; Katoh, R.; Tamaoki, N. **Chem. Commun.** (2008), 1898.; b) Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Näther, C.; Renth, F.; Temps, F. **J. Am. Chem. Soc.** (2009), 131, 15594.; c) Siewertsen, R.; Schönborn, J. B.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, (2011), 13, 1054.; d) Sell, H.; Näther, C.; Herges, R. **Beilstein J. Org. Chem.** (2013), 9, 1.; e) Hammerich, M.; Schütt, C.; Stahler, C.; Lenters, P.; Röhricht, F.; Höppner, R.; Herges, R. **J. Am. Chem. Soc.** (2016), 138, 13111.
81. Schweighauser, L.; Strauss, M.A.; Bellotto, S.; Wegner, H.A. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2015), 54, 13436.
82. a) Pollok, C.H.; Riesebeck, T.; Merten, C. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2017), 56, 1.; b) Kalinowski, H.-O.; Kessler, H. Fast Isomerizations About Double Bonds. In **Topics in Stereochemistry**. Allinger, N.L.; Eliel, E.L. (edit.) vol 7, 295. Ch 4. John Wiley & Sons, 1973.
83. Simpson, M.C.; Payton, J.L. **Chemistry in New Zealand** (2009), 73, 12.

84. Rau, H. **Angew Chem. Internat. Edit.** (1973), 12, 224.
85. a) Jaffe, H. H., Yeh, S.-J.; Gardner, R. W., **J. Mol. Spectrosc.**, (1958), 2, 120.;
b) Fabian, J. and Hartmann, H. Light absorption of organic colorants, in **Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry**, Vol. 12, (1980), Springer-Verlag, Berlin.
86. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. **Introduction to Spectroscopy**: A guide for students of Organic Chemistry. 3rd ed. Thomson, 2001.
87. Rau, H. Photoisomerization of azobenzenes. Ch 1. In **Photoreactive Organic Thin Films**. Sekkat, Z.; Knoll, W (edit). London: Elsevier, 2002.
88. Burawoy, A. **J. Chem. Soc.**, (1937), 1865.
89. Gordon, P.F.; Gregory, P. **Organic chemistry in colour**. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
90. Sawicki, E. **J. Org. Chem.** (1957), 22, 915.
91. Brown, C. J.: **Acta Cryst.** (1966), 21, 146.; Robertson, J. M.: **J. Chem. Soc.** (1939), 232.
92. Traetteberg, M., Hilmo, I., Hagen, K.: **J. Mol. Structure** (1977), 39, 231.
93. Hampson, G.C.; Robertson, J.M. **J. Chem. Soc.** (1941), 409.
94. Merino, E.; Ribagorda, M. Beilstein **J. Org. Chem.** (2012), 8, 1071.
95. Rau, H. Azo Compounds. Ch 4. In **Photochromism: Molecules and Systems**. Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. (edit). Amsterdam: Elsevier, 1990.
96. Rau, H.; Yu-Quan, S. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** (1988), 42, 321.
97. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8^a ed Norte-americana. Trad. Marco Grassi; revisão técnica Célio Pasquini. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
98. Reichardt, C. **Chem. Rev.** (1994), 94, 2319.
99. Lewis, G.E. **J. Org. Chem.** (1960), 25, 2193.; Badger, G.M.; Drewer, R.J.; Lewis, G.E.; **Aust. J. Chem.** (1963), 16, 1042.; Haselbach, E.; **Helv. Chim. Acta** (1970), 53, 1526.; Haselbach, E.; Heilbronner, E.; **Tetrahedron Lett.** (1967), 4531.
100. Lewis, G.E.; Mayfield, R.J. **Aust. J. Chem.** (1966), 19, 1445.; Gutmann, V.; Steiniger, A. **Monatsh. Chem.** (1965), DOI: 10.1007/BF00904263.
101. Bléger, D.; Hecht, S. Strategies for Switching with Visible Light. In: **Photon-Working Switches**. Yokoyama, Y.; Nakatani, K. (ed). Tokyo: Springer, 2017.

102. Garcia-Amorós, J.; Massad, W. A.; Nonell, S.; Velasco, D. **Org. Lett** (2010), 12, 3514; Garcia-Amorós, J.; Bučinskas, A.; Reig, M.; Nonell, S.; Velasco, D. **J. Mater. Chem. C**, (2014), 2, 474; Hutchings, M.G. **Dyes and Pigments** (1991), 17, 227.
103. Frankel, M.; Wolovsky, R.; Fischer, E. **J. Chem. Soc.** (1955), 3441; Holt, P.F.; Smith, A.E. **J. Chem. Soc.** (1965), 5245.
104. Kurdyukova, I.V.; Ishchenko, A. A. **Russian Chemical Reviews** (2012), 81 (3) 258.; Chu, C.-C.; Chang, Y.-C.; Tsai, B.-K.; Lin, T.-C.; Lin, J.-H.; Hsiao, V. K. S. **Chem. Asian J.** (2014), 9, 3390.
105. Yasui, S.; Matsuoka, M.; Kitao, T. **Journal of the Japan Society of Colour Material** (1988), 61, 678. Doi.org/10.4011/shikizai1937.61.678.; Yokoi, H.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. **Org. Lett.** (2014), 16, 3004.
106. Cisnetti, F.; Ballardini, R.; Credi, A.; Gandolfi, M.T.; Masiero, S.; Negri, F.; Pieraccini, S.; Spada, G.P. **Chem. Eur. J.** (2004), 10, 2011.
107. Sakamoto, R., Murata, M., Kume, S., Sampei, H., Sugimoto, M., and Nishihara, H. **Chem. Commun.** (2005), 1215; Sakamoto, R., Kume, S., Sugimoto, M., and Nishihara, H. **Chem. Eur. J.** (2009), 15, 1429; Kurihara, M.; Hirooka, A.; Kume, S.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. **J. Am. Chem. Soc.** (2002), 124, 8800.; Nishihara, H. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** (2004), 77, 407; Yamaguchi, K.; Kume, S.; Namiki, K.; Murata, M.; Tamai, N.; Nishihara, H. **Inorg. Chem.** (2005), 44, 9056.
108. Li, Y.; Patrick, B.O.; Dolphin, D. **J. Org. Chem.** (2009), 74, 5237.; Yang, Y.; Hughes, R. P.; Aprahamian, I. **J. Am. Chem. Soc.** (2012), 134, 15221.; Yang, Y.; Hughes, R.P.; Aprahamian, I. **J. Am. Chem. Soc.** (2014), 136, 13190.; Qian, H.; Wang, Y.-Y.; Guo, D.-S.; Aprahamian, I. **J. Am. Chem. Soc.** (2017), 139, 1037.
109. Weston, C.E.; Richardson, R.D.; Haycock, P.R.; White, A.J.P.; Fuchter, M.J. **J. Am. Chem. Soc.** (2014), 136, 11878.; Bello, K. A.; Griffiths, J. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** (1986), 1639; Coelho, P.J.; Carvalho, L.M.; Moura, J.C.V.P.; Raposo, M. M. M. **Dyes and Pigments** (2009), 82, 130.; Coelho, P. J.; Sousa, C.M.; Castro, M. C. R.; Fonseca, A. M. C.; Raposo, M. M. M. **Optical Materials** (2013), 35, 1167.; Garcia-Amorós, J.; Castro, M.C.R. Coelho, P.; Raposo, M.M.M.; Velasco, D. **Chem. Commun.** (2016), 52, 5132.; Hutchings, M.G.; Gregory, P.; Campbell, J.S.; Strong, A.; Zamy, J.-P.; Lepre, A.; Mills, A. **Chem. Eur. J.** (1997), 3, 1719.
110. a) Beharry, A.A.; Sadovski, O.; Woolley, G. A. **J. Am. Chem. Soc.** (2011), 133, 19684; b) Bléger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. **J. Am. Chem. Soc.**

- (2012), 134, 20597; c) Samanta, S.; Beharry, A. A.; Sadovski, O.; McCormick, T. M.; Babalhavaeji, A.; Tropepe, V.; Woolley, G. A. **J. Am. Chem. Soc.** (2013a), 135, 9777; d) Samanta, S.; McCormick, T. M.; Schmidt, S. K.; Seferos, D. S.; Woolley, G. A. **Chem. Commun.**, (2013b), 49, 10314; e) Bushuyev, O. S.; Tomberg, A.; Friščić, T.; Barrett, C. J. **J. Am. Chem. Soc.** (2013), 135, 12556; f) Knie, C.; Utecht, M.; Zhao, F.; Kulla, H.; Kovalenko, S.; Brouwer, A. M.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Bléger, D. **Chem. Eur. J.** (2014), 20, 16492; g) Pang, J.; Tian, Z.; Ma, J. **Chem. Phys. Lett.** (2014), 613, 110; h) Rullo, A.; Reiner, A.; Reiter, A.; Trauner, D.; Isacoff, E. Y.; Woolley, G. A. **Chem. Commun.**, (2014), 50, 14613; i) Dong, M.; Babalhavaeji, A.; Samanta, S.; Beharry, A.A.; Woolley, G.A. **Acc. Chem. Res.** (2015), 48, 2662.
111. Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Aiello, I.; Barigelletti, F.; Gessi, A.; Francescangeli, O. **Appl. Organometal. Chem.** (1999), 13, 565.
 112. Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. **Chem. Commun.** (2007), 559; Yoshino, J.; Furuta, A.; Kambe, T.; Itoi, H.; Kano, N.; Kawashima, T.; Ito, Y.; Asashima, M. **Chem. Eur. J.** (2010), 16, 5026.
 113. Wu, W.; Yao, L.; Yang, T.; Yin, R.; Li, F.; Yu, Y. **J. Am. Chem. Soc.** (2011), 133, 15810.; Jiang, Z.; Xu, M.; Li, F.; Yu, Y. **J. Am. Chem. Soc.** (2013), 135, 16446.
 114. Moreno, J.; Gerecke, M.; Dobryakov, A.L.; Ioffe, I.N.; Granovsky, A.A.; Bléger, D.; Hecht, S.; Kovalenko, S.A. **J. Phys. Chem. B** (2015); Moreno, J.; Gerecke, M.; Grubert, L.; Kovalenko, S.A.; Hecht, S. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2016), 55, 1544.
 115. a) Choi, B.-Y.; Kahng, S.-J.; Kim, S.; Kim, H.; Kim, H. W.; Song, Y. J.; Ihm, J.; Kuk, Y. **Phys. Rev. Lett.** (2006), 96, 156106.; b) Henzl, J.; Mehlhorn, M.; Gawronski, H.; Rieder, K.-H.; Morgenstern, K. **Angew. Chem Int. Ed.** 2006, 45, 603.; c) Tong, X.; Pelletier, M.; Lasia, A.; Zhao, Y. **Angew. Chem., Int. Ed.** (2008), 47, 3596.; d) Alemani, M.; Peters, M.V.; Hecht, S.; Rieder, K.-H. Moresco, F.; Grill, L. **J. Am. Chem. Soc.** (2006), 128, 14446.; e) Goulet-Hanssens, A.; Utecht, M.; Mutruc, D.; Titov, E.; Schwarz, J.; Grubert, L.; Bléger, D.; Saalfrank, P.; Hecht, S. **J. Am. Chem. Soc.** (2017), 139, 335.
 116. Hallett-Tapley, G.L.; D'Alfonso, C.; Pacioni, N.L.; McTiernan, C.D.; González-Béjar, M.; Lanzalunga, O.; Alarcon, E.I.; Scaiano, J.C. **Chem. Commun.** (2013), 49, 10073.; Simoncelli, S.; Aramendía, P.F. **Catal. Sci. Technol.** (2015), 5, 2110.; Titov, E.; Lysyakova, L.; Lomadze, N.; Kabashin, A.V.; Saalfrank, P.; Santer, S. **J. Phys. Chem. C**, (2015), 119, 17369.

117. Zimmermann, G.; Chow, L-Y.; Paik, U-J. **J. Am. Chem. Soc.**, 80, 3528 (1958).
118. Fotoprocessos em moléculas poliatômicas ocorrem com rendimentos quânticos significativos apenas a partir do estado excitado de mais baixa energia, de uma determinada multiplicidade (por exemplo, S_1 , T_1). Um enunciado expandido é a regra de Kasha-Vavilov, que declara que o rendimento quântico de um fotoprocessos é independente do comprimento de onda de excitação. Esta regra é baseada no tempo de vida curto de estados excitados mais elevados, dada a conversão interna eficiente, aos estados menos elevados, além da relaxação vibracional rápida. Ref 18; 27.
119. Ronayette, J.; Arnaud, R.; Lebourgeois, P.; Lemaire, J. **Can. J. Chem.** (1974), 52, 1848.
120. Bortolus, P.; Monti, S. **J. Phys. Chem.** (1979), 83, 648.
121. Siamperingue, N.; Guyot, G.; Monti, S.; Bortolus, P. **J. Photochem.** (1987), 37, 185.
122. a) Yamashita, S.; Ono, H.; Toyoma, O. **Bull. Chem. Soc. Japan** (1962), 35, 1849.; b) Malkin, S.; Fischer, E. **J. Phys. Chem.** (1962), 66, 2482.
123. Magee, J.L.; Shand, W.; Eyring, H. **J. Am. Chem. Soc.** (1941), 63, 677.
124. Le Fèvre, R.J.W.; Northcott, J. **J. Chem. Soc.** (1953), 867.
125. Tamai, N.; Miyasaka, H. **Chem. Rev.** (2000), 100, 1875.
126. Curtin, D.Y.; Grubbs, E.J.; McCarthy, C.G. **J. Am. Chem. Soc.** (1966), 88, 2775.
127. Kessler, H.; Leibfritz, D. **Tetrahedron Lett.** (1970), 1423.; Knorr, R.; Ruhdorfer, J.; Mehlstäubl, J.; Böhrer, P.; Stevenson, D.S. **Chem. Ber.** (1993), 126, 747.
128. Quick, M.; Dobryakov, A. L.; Gerecke, M.; Richter, C.; Berndt, F.; Ioffe, I. N.; Granovsky, A. A.; Mahrwald, R.; Ernsting, N. P.; Kovalenko, S. A. **J. Phys. Chem. B** (2014), 118, 8756.
129. Rau, H. **J. Photochem.** (1984), 26, 221.
130. a) Rau, H.; Lüddecke, E. **J. Am. Chem. Soc.** (1982), 104, 1616.; b) Gräf, D.; Nitsch, H.; Ufermann, D.; Sawitzki, G.; Patzelt, H.; Rau, H. **Angew. Chem. Int. Ed.** (1982), 21, 373.
131. Rau, H.; Shen, Y.Q. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** (1988), 42, 321.
132. Ladányi, V.; Dvořák, P.; Al Anshori, J.; Vetráková, L.; Wirz, J.; Heger, D. **Photochem. Photobiol. Sci.** (2017), 16, 1757.
133. Bortolus, P.; Monti, S. **J. Phys. Chem.** (1987), 91, 5046.
134. Gegiou, D.; Muszkat, K.A.; Fischer, E. **J. Am. Chem. Soc.** (1968), 90, 12.

135. Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. **Macromolecules** (1991), 24, 2907.; Sekkat, Z.; Morichère, D.; Dumont, M.; LoucifSaïbi, R.; Delaire, J. A. **Journal of Applied Physics** (1992), 71, 1543.
136. Lei, Z.; Vaidyalingam, A.; Dutta, P.K. **J. Phys. Chem. B** (1998), 102, 8557; Hoffmann, K.; Marlow, F.; Caro, J. **Adv. Mater.** (1997), 9, 567.
137. Ramamurthy, V. **Chimia** (1992), 46,359.
138. Ramamurthy, V.; Caspar, J.V.; Corbin, D.R.; Eaton, D.F.; Kauffman, J.S.; Dybowski, C. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, (1990), 51, 259.
139. Biswas, N.; Umapathy, S. **Chemical Physics Letters** (1995), 236, 24.; Biswas, N.; Umapathy, S. **J. Chem. Phys.** (1997), 107, 7849.
140. Fujino, T.; Tahara, T. **J. Phys. Chem. A** (2000), 104, 4203.; Fujino, T.; Arzhanev, S.Y.; Tahara, T. **J. Phys. Chem. A** (2001), 105, 8123.
141. Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M. **J. Chem. Phys.** (2005), 123, 174317.
142. a) Diau, E. W.-G. **J. Phys. Chem. A** (2004), 108, 950.; b) Chang, C.-W.; Lu, Y.-C.; Wang, T.-T.; Diau, E. W.-G. **J. Am. Chem. Soc.** (2004), 126, 10109.; c) Hao, Y.-W.; Wang, H.-Y.; Huang, Y.-J.; Gao, B.-R.; Chen, Q.-D.; Li, L.-B.; Sun, H.-B. **J. Mater. Chem. C**, (2013), 1, 5244.; d) Bandara, H.M.D.; Friss, T.R.; Enriquez, M.M.; Isley, W.; Incarvito, C.; Frank, H.A.; Gascon, J.; Burdette, S.C. **J. Org. Chem.** (2010), 75, 4817.
143. Dou, Y.; Hu, Y.; Yuan, S.; Wu, W.; Tang, H. **Molecular Physics** (2009), 107, 181.; Tan, E.M.M., Amirjalayer, S.; Smolarek, S.; Vdovin, A.; Zerbetto F.; Buma, W.J. **Nat Comm** (2015), 6, 5860. Doi:10.1038/ncomms6860.; Tavadze, P.; Avendaño Franco, G.; Ren, P.; Wen, X.; Li, Y.; Lewis, J.P. **J. Am. Chem. Soc.** (2018), 140, 285.
144. Kumpulainen, T.; Lang, B.; Rosspeintner, A.; Vauthey, E. **Chem. Rev.** (2017), 117, 10826.
145. Liu, R.S.H.; Asato, A.E. **Proc Natl Acad Sci USA** (1985), 82, 259.; Liu, R.S.H. **Acc Chem Res** (2001), 34, 555.; Liu, R.S.H.; Hammond, G.S. **Chem. Eur. J.** (2001), 7, 4536; Liu, R.S.H.; Yang, L.-Y.; Zhao, Y.-P.; Kawanabe, A.; Kandori, H. Supramolecular effects on mechanisms of photoisomerization: Hula Twist, Bicycle Pedal, and One-Bond-Flip. Ch 13. In **Supramolecular Photochemistry: Controlling Photochemical Processes**. Ramamurthy, V.; Inoue, Y. Hoboken: Wiley, 2011.

146. a) Levine, B.G.; Martínez, T.J. **Annu. Rev. Phys. Chem.** 2007, 58, 613.; b) Ruiz, S.; Cembran, A.; Garavelli, M.; Olivucci, M.; Fuss, W. **Photochemistry and Photobiology**, 2002, 76, 622.
147. Nerbonne, J.N.; Weiss, R.G. **J. Am. Chem. Soc.**, (1978), 100, 5953.
148. Ljunggren, S.; Wettermark, G. **Acta Chem. Scand.** (1971), 25, 1599.
149. Talaty, E.R.; Fargo, J.C. **Chem. Commun.** (1967), 65.
150. Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Hofmann, H-J. **Chem. Phys. Lett.** (1996), 259, 276.
151. Kistiakowsky, G.B.; Smith, W.R. **J. Am. Chem. Soc.** (1934); 56, 638; (1936), 58, 766.
152. Shinkai, S.; Kusano, Y.; Shigematsu, K.; Manabe, O. **Chem. Lett.** (1980), 1303.
153. Gegiou, D.; Muszkat, K.A.; Fischer, E. **J. Am. Chem. Soc.** (1968), 90, 3907.
154. Asano, T.; Okada, T.; Shinkai, S.; Shigematsu, K.; Kusano, Y.; Manabe, O. **J. Am. Chem. Soc.**, (1981), 103, 5161.
155. Nishimura, N.; Sueyoshi, T.; Yamanaka, H.; Imai, E.; Yamamoto, S.; Hasegawa, S. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** (1976), 49, 1381.
156. Marcandalli, B.; Pellicciari-Di Liddo, L.; Di Fede, C.; Bellobono, I.R. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II** (1984), 589.
157. Sueyoshi, T.; Nishimura, N.; Yamamoto, S.; Hasegawa, S. **Chem. Lett.** (1974), 1131.
158. a) Wildes, P.D.; Pacifici, J.G.; Irick Jr., G.; Whitten, D.G. **J. Am. Chem. Soc.** (1971), 93, 2004.; b) Kobayashi, S.; Yokoyama, H.; Kamei, H. **Chem. Phys. Lett.** (1987), 138, 333.; c) Hair, S.R.; Taylor, G.A.; Schultz, W. **J. Chem. Educ.** (1990), 67, 709.; d) Asano, T.; Okada, T. **J. Org. Chem.** (1984), 49, 4387.
159. Nishimura, N.; Tanaka, T.; Sueishi, Y. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** (1985), 903.
160. Nishimura, N.; Kosako, S.; Sueishi, Y. **Bull. Chem. Soc. Jpn** (1984), 57, 1617.; Schanze, K.S.; Mattox, T.F.; Whitten, D.G. **J. Am. Chem. Soc.** (1982), 104, 1733.
161. a) Asano, T. **J. Am. Chem. Soc.** (1980), 102, 1205.; b) Nishimura, Tanaka, Asano, Sueishi. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II** (1986), 1839; c). Asano, T.; Yano, T.; Okada, T. **J. Am. Chem. Soc.** (1982), 104, 4900.
162. Asano, T.; Okada, T. **J. Org. Chem.** (1986), 51, 4454.
163. Dokić, J.; Gothe, M.; Wirth, J.; Peters, M.V.; Schwarz, J.; Hecht, S.; Saalfrank, P. **J. Phys. Chem. A** (2009), 113, 6763.; Shin, D-M.; Whitten, D.G. **J. Am. Chem. Soc.** (1988), 110, 5206.

164. Inoue, H.; Hida, M.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. **J. Phys. Chem.** (1982), 86, 3184.; Morimoto, A.; Yatsushashi, T.; Shimada, T.; Biczók, L.; Tryk, D.A. **J. Phys. Chem. A** (2001), 105, 10488.; Chang, D.-H.; Ou, C.-L.; Hsu, H.-Y.; Huang, G.-J.; Kao, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Diau, E. W.-G.; Yang, J.-S. **J. Org. Chem.** (2015), 80, 12431.
165. Eenkhoorn, J.A.; De Silva, S. O.; Snieck, V. **Can. J. Chem.** (1973), 51, 792.; Lightner, D. A.; Park, Y.-T. **Journal of Heterocyclic Chemistry** (1977), 14, 415.; de Groot, J. A., Jansen, H., Fokkens, R.; Lugtenburg, J. **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas** (1983), 102, 114.; Lewis, F.D.; Howard, D.K.; Oxman, J.D.; Upthagrove, A.L.; Quillen, S.L. **J. Am. Chem. Soc.** (1986), 108, 5964.; Gennari, G.; Galiazzo, G.; Bortolus, P. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** (1988), 43, 293; Azechi, Y.; Takemura, K.; Shinohara, Y.; Nishimura, Y.; Arai, T. **J. Phys. Org. Chem.** (2007), 20, 864.; Spalletti, S.; Bartocci, G.; Elisei, F.; Masetti, F.; Mazzucato, U. **Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)** (1998), 110, 297.
166. Han, K-L.; Zhao, G-J. **Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State**. Chichester: Wiley, 2011.
167. Robinson, B.H. In **Proton-Transfer Reactions**. Caldin, E.; Gold, V. (edit). New York: Chapman and Hall, 1975. Ch 5.
168. Bender, M.L.; Kédzy, F.J. In **Proton-Transfer Reactions**. Caldin, E.; Gold, V. (edit). New York: Chapman and Hall, 1975. Ch 12.
169. Gilli, G.; Gilli, P. **The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory**. New York: Oxford, 2009.
170. Gilli, P.; Pretto, L.; Bertolasi, V.; Gilli, G. **Acc. Chem. Res.** (2009), 42, 33.
171. Nishina, N.; Mutai, T.; Aihara, J-I. **J. Phys. Chem. A** (2017), 121, 151.
172. Jeffrey, G.A. **An introduction to hydrogen bonding**. Oxford, 1997.
173. a) Gilli, G.; Belluci, F.; Ferreti, V.; Bertolasi, V. **J. Am. Chem. Soc.** (1989), 111, 1023; b) Bertolassi, V.; Gilli, P.; Valeria, F.; Gilli, G. **J. Chem. Soc. Perkin Trans.** (1997), 2, 945; c) Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferreti, V.; Gilli, G. **Chem. Eur. J.** (1996), 2, 925; d) Olivieri, A.C.; Wilson, R.B.; Paul, I.C.; Curtin, D.Y. **J. Am. Chem. Soc.** (1989), 111, 5525; e) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Lyčka, A.; Gilli, G. **J. Am. Chem. Soc.** (2002), 124, 13554; f) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Antonov, L.; Gilli, G. **J. Am. Chem. Soc.** (2005), 127, 4943; g) Gilli, G.; Bertolasi, V.; Gilli, P. **Cryst. Growth Des.** (2013), 13, 3308; h) Rospenk, M.; Majewska, P.; Czarnik-Matusewicz, B.; Sobczyk, L. **Chem. Phys.** (2006), 326, 458.

174. Syage, J.A. In **Femtosecond Chemistry**. Vol 2. Manz, J.; Wöste, L. (edit). Weinheim: VCH, 1995. Ch 15.
175. Lewis, E.S. In **Proton-Transfer Reactions**. Caldin, E.; Gold, V. (edit). New York: Chapman and Hall, 1975. Ch 10.
176. Bell, R.P. **The Tunnel Effect in Chemistry**. Cambridge: Springer, 1980.
177. Meisner, J.; Kästner, J. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2016), 55, 5400.
178. Kramer, H.E.A. Tautomerism by Hydrogen Transfer in Salicylates, Triazoles and Oxazoles. Ch 16. In **Photochromism: Molecules and Systems**. Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. Amsterdam: Elsevier, 2003.; Hadjoudis, E. Tautomerism by Hydrogen Transfer in Anils, Aci-Nitro and Related Compounds. Ch 17. In **Photochromism: Molecules and Systems**. Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. Amsterdam: Elsevier, 2003.
179. Hsieh, C.-C.; Jiang, C.-M.; Chou, P.-T. **Acc. Chem. Res.** (2010), 43, 1364.
180. Zhao, J.; Ji, S.; Chen, Y.; Guo, H.; Yang, P. **Phys. Chem. Chem. Phys.** (2012), 14, 8803.
181. Elsaesser, T. In **Femtosecond Chemistry**. Manz, J.; Wöste, L. (edit). Weinheim: VCH, 1995. Ch 18.
182. Cui, G.; Lan, Z.; Thiel, W. **J. Am. Chem. Soc.** (2012), 134, 1662.
183. Hynes, J.T.; Klinman, J.P.; Limbach, H.H.; Schowen, R. L. (edit.) **Hydrogen-Transfer Reactions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
184. Caldin, E.; Gold, V. **Proton-Transfer Reactions**. New York: John Wiley, 1975.
185. Garcia-Amorós, J.; Velasco, D. **Beilstein J. Org. Chem.** (2012), 8, 1003; Garcia-Amorós, J.; Velasco, D. Tautomerizable Azophenol Dyes: Cornerstones for Advanced Light-Responsive Materials. Ch 11. In **Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology**. Antonov, L. (ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2016. Garcia-Amorós, J.; Stopa, G.; Stochel, G.; van Eldik, R.; Martínez, M.; Velasco, D. **Phys. Chem. Chem. Phys.** (2018), 20, 1286.
186. Garcia-Amorós, J.; Sánchez-Ferrer, A.; Massad, W.A.; Nonell, S.; Velasco, D. **Phys. Chem. Chem. Phys.** (2010), 12, 13238; Garcia-Amorós, J.; Nonell, S.; Velasco, D. **Chem. Commun.** (2011), 47, 4022.
187. Ochi, R.; Perur, N.; Yoshida, K.; Tamaoki, N. **Tetrahedron** (2015), 71, 3500.
188. a) Haberfield, P. **J. Am. Chem. Soc.** (1987), 109, 6177.; b) Wettermark, G.; Langmuir, M.E.; Anderson, D.G. **J. Am. Chem. Soc.** (1965), 87, 476.; c) Emond, M.; Le Saux, T.; Maurin, S.; Baudin, J-B.; Plasson, R.; Jullien, L. **Chem. Eur. J.** (2010), 16, 8822.; d) Samanta, S.; Babalhavaeji, A.; Dong, M.-X.; Woolley, G.A.

- Angew. Chem., Int. Ed.** (2013), 52, 1412.; e) Dong, M.; Babalhavaeji, A.; Hansen, M.J.; Kalman, L.; Woolley, G.A. **Chem. Commun.** (2015), 51, 12981; f) Weston, C.E.; Richardson, R.D.; Fuchter, M.J. **Chem. Commun.** (2016), 52, 4521.
189. Liebermann, C. **Chem. Ber.** (1883), 16, 2858. DOI: 10.1002/cber.188301602245.
 190. Zincke, T.; Bindewald, H. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.** (1884), 17, 3026. DOI: 10.1002/cber.188401702282.
 191. Kuhn, R.; Bär, F. **Liebigs Ann. Chem.** (1935), 516, 143. DOI: 10.1002/jlac.19355160109.
 192. Kishimoto, S.; Kitahara, S.; Manabe, O.; Hiyama, H. **J. Org. Chem.**, (1978), 43, 3882.
 193. Hadži, D. **J. Chem. Soc.** (1956), 2143.
 194. Antonov, L. Absorption UV–vis Spectroscopy and Chemometrics: From Qualitative Conclusions to Quantitative Analysis. Ch 2. In **Tautomerism: Methods and Theories**. Antonov, L (ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
 195. Joshi, H.; Kamounah, F.S.; Gooijer, C.; van der Zwan, G.; Antonov, L. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** (2002), 152, 183.
 196. Reeves, L.W. **Can. J. Chem.** (1960), 38, 748.
 197. Cox, R.A.; Buncel, E. In **The Chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups**. Patai, S. (ed). Pg 838-844. London: Wiley and Sons, 1975.
 198. Reichardt, C.; Welton, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
 199. Fischer, E.; Frei, Y.F. **J. Chem. Soc.** (1959), 3159.
 200. Joshi, H.; Kamounah, F.S.; van der Zwan, G.; Gooijer, C.; Antonov, L. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, (2001), 2303.
 201. Iijima, T., Jojima, E., Antonov, L., Stoyanov, S., and Stoyanova, T. **Dyes Pigm.** (1998), 37, 81.
 202. Taylor, P.J. The “Basicity Method” for Estimating Tautomer Ratio: A Radical Re-appraisal. Ch 12. In **Tautomerism: Methods and Theories**. Antonov, L (ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
 203. Lin, Y-C.; Chen, C-C.; Ding, M-F.; Lin, S-T. **J. Chin. Chem. Soc.** (2015), 62, 335.

204. Zollinger, H. Azo dyes and pigments. In **Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. VHCA: Zürich, Switzerland, 2003.
205. Antonov, L.; Kamada, K.; Nedeltcheva, D.; Ohta, K.; and Kamounah, F.S. **J. Photochem. Photobiol.** (2006), 181A, 274.; Stoyanova, T.; Stoyanov, S.; Antonov, L.; Petrova, V. **Dyes and Pigments** (1996a), 31, 1. B) Stoyanov, S.; Antonov, L.; Stoyanova, T.; Petrova, V. **Dyes and Pigments** (1996b), 32, 171.
206. Brode, W.R.; Herdle, L.E. **J. Org. Chem.** (1941), 6, 713.
207. Brode, W.R.; Gould, J.H.; Wyman, G.M. **J. Am. Chem. Soc.** (1952), 74, 4641.
208. Ospenson, J.N. **Acta Chem. Scand.** (1950), 1351; Ospenson, J.N. **Acta Chem. Scand.** (1951), 491;
209. Gabor, G.; Frei, Y.; Gegiou, D.; Kaganowitch, M.; Fischer, E. **Isr. J. Chem.** (1967), 5, 193.
210. a) Rau, H. **Ber. Bunsenges. Physik. Chem.** (1968), 72, 408. b) Rau, H. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** (1968), 72, 637. DOI: 10.1002/bbpc.19680720508
211. Rau, H. **J. Lumin.** (1970), 1, 2, 191.
212. Steinwand, S.; Halbritter, T.; Rastädter, D.; Ortiz-Sánchez, J. M.; Burghardt, I.; Heckel, A.; Wachtveitl, J. **Chem. Eur. J.** (2015), 21, 15720.
213. Gabor, G.; Frei, Y.; Fischer, E. **J. Phys. Chem.** (1968), 72, 3266.
214. a) Kojima, M.; Nebashi, S.; Ogawa, K.; Kurita, N. **J. Phys. Org. Chem.** (2005), 18, 994; b) Kojima, M.; Takagi, T.; Karatsu, T. **Chemistry Letters** (2000), 686.
215. Kolpak, A.M.; Grossman, J.C. **Nano Lett.** (2011), 11, 3156.
216. Fihey, A.; Perrier, A.; Browne, W. R.; Jacquemin, D. **Chem. Soc. Rev.**, (2015), 44, 3719.
217. D. Bléger, Liebig, T.; Thiermann, R.; Maskos, M.; Rabe, J.P.; Hecht, S. **Angew. Chem. Int. Ed.** (2011a), 50, 12559.
218. Raymo, F. M.; Tomasulo, M. **Chem. Soc. Rev.** (2005), 34, 327.
219. Jacquemin, P.-L.; Robeyns, K.; Devillers, M.; Garcia, Y. **Chem. Commun.** (2014), 50, 649.
220. Tian, F.; Jiao, D.; Biedermann, F.; Scherman, O.A. **Nature Communications** (2012), 3, 1207. Doi: 10.1038/ncomms2198.
221. Lerch, M.M.; Hansen, M.J.; Velema, W.A.; Szymanski, W.; Feringa, B.L. **Nature Communications** (2016), 7, 12054.
222. Zhao, F.; Grubert, L.; Hecht, S.; Bléger, D. **Chem. Commun.** (2017), 53, 3323.

223. Vapaavuori, J.; Goulet-Hanssens, A.; Heikkinen, I.T.S.; Barrett, C.J.; Priimagi, A. **Chem. Mater.** (2014), 26, 5089.
224. Floss, G.; Saalfrank, P. **J. Phys. Chem. A** (2015), 119, 5026.
225. Bellotto, S.; Reuter, R.; Heinis, C.; Wegner, H. A. **J. Org. Chem.** (2011), 76, 9826.
226. Slavov, C.; Yang, C.; Schweighauser, L.; Boumrifak, C.; Dreuw, A.; Wegner, H.A.; Wachtveitl, J. **Phys. Chem. Chem. Phys.** (2016), 18, 14795.
227. Bléger, D.; Dokić, J.; Peters, M. V.; Grubert, L.; Saalfrank, P.; Hecht, S. **J. Phys. Chem. B** (2011b), 115, 9930.
228. Moneo, A.; Justino, G.C.; Carvalho, M.F.N.N.; Conceição Oliveira, M.; Antunes, A.M.M.; Bléger, D.; Hecht, S.; Telo, J.P. **J. Phys. Chem. A** (2013), 117, 14056.
229. Garcia-Amorós, J.; Cuadrado, A.; Reig, M.; De Waele, V.; Poizat, O.; Velasco, D. **Chem. Eur. J.** (2015), 21, 14292.
230. Forezi, L.S.M.; Castelo-Branco, F.S. **Rev. Virtual Quim.** (2017), 9, 2650. Doi: 10.21577/1984-6835.20170155.
231. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L, **Purification of Laboratory Chemicals**. 6th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009.
232. Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. 5th ed. Harlow: Prentice-Hall, 1989.
233. Morita, T.; Assumpção, R.M.V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. 2^a ed. São Paulo: Blücher, 2007.
234. Olmsted III, J. **J. Chem. Educ.** (1984), 61, 1098.
235. Wegner, E.E.; Adamson, A.W. **J. Am. Chem. Soc.** (1966), 88, 394.
236. Tang, Z.Y.; Zhang, Y.; Wang, T.; Wang, W. **Synlett** (2010), No. 5, 804.
237. Kundu, N.G.; Chaudhuri, G.; Upadhyay, A. **J. Org. Chem.** (2001), 66, 20.; Andersen, K.K.; Gowda, G.; Jewell, L.; McGraw, P.; Phillips, B.T. **J. Org. Chem.**, (1982), 47, 1884.; Bae, S.J.; Ha, Y.M.; Kim, J.-A.; Park, J. Y.; Ha, T.K.; Park, D.; Chun, P.; Park, N.H.; Moon, H.R.; Chung, H.Y. **Biosci. Biotechnol. Biochem.** (2013), 77, 65. Doi: dx.doi.org/10.1271/bbb.120547.; Dunkin, I.R.; El Ayeb, A.A.; Gallivan, S.L. Lynch, M.A. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, 1997, 1419.
238. Miller, J.A.; Miller, E.C. **The Journal of Experimental Medicine**. (1948), 87, 139.
239. Svoboda, J.; Paleček, J. **Collect. Czech. Chem. Commun.** (1991), 56, 1317.

240. "Standard Density of Water", in **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), David R. Lide, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
241. Lurie, J. **Handbook of Analytical Chemistry**. Translated from the Russian by Nicholas Bobrov. Moscow: Mir Publishers, 1975. Revised from the 1971 Russian edition.
242. Hatchard, C.G.; Parker, C.A. **Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.** (1956), 235, 518. Doi: 10.1098/rspa.1956.0102
243. Montaldi, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M.T. **Handbook of Photochemistry**. Ch 12. 3rd ed. Boca Raton: CRC Taylor Group, 2006. Pg 602.
244. Rabek, J.F. **Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics**. Part 2. Chichester: John Wiley and Sons, 1982.
245. Merino, E. **Chem. Soc. Rev.** (2011), 40, 3835.
246. Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B.; Snyder, S.A. **Organic Chemistry**, 11th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014.
247. Zollinger, H. **Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds**. VCH: Weinheim, 1994.
248. Morrison, R.T.; Boyd, R.N. **Organic Chemistry**. 6th ed. New Delhi: Prentice-Hall: 2002.
249. Haghebeen, K.; Tan, E. W. **J. Org. Chem.** (1998), 63, 4503.
250. Knoevenagel, E. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft** (1890), 23, 2994. DOI: 10.1002/cber.189002302224
251. Velasco, M.I.; Kinen, C.O.; De Rossi, R.H; Rossi, L.I. **Dyes and Pigments** (2011), 90, 259.
252. Ley, S.V.; Baxendale, I.R. **Nature Reviews** (2002), 1, 573; Caldarelli, M.; Baxendale, I.R.; Ley, S.V. **Green Chemistry**, (2000), 43; Merrington, J.; James, M.; Bradley, M. **Chem. Commun.** (2002), 140; Karimi Zarchi, M.A.; Karimi, M. **Journal of Applied Polymer Science** (2011), 120, 538; Karimi Zarchi, M.A.; Karimi, M. **Journal of Applied Polymer Science** (2012), 123, 2762.
253. a) Filimonov, V.D.; Trusova, M.; Postnikov, P.; Krasnokutskaya, E.A.; Lee, Y.M.; Hwang, H.Y.; Kim, H.; Chi, K-W. **Org. Lett.** 2008, 10, 3961; b) Trusova, Me; Postnikov, P.S. Krasnokutskaya, Ea. Filimonov, Vd. Chi, K-W. The Tomsk Polytechnic University 2008, 312, 83 (in Russian).; c) Tretyakov, A.N.;

- Krasnokutskaya, E.A.; Gorlushko, D.A.; Ogorodnikov, V.D. Filimonov, V.D. **Tetrahedron Lett.** (2011), 52, 85.
254. Rømming, C. **Acta Chem. Scand.** (1963), 17, 1444.
255. Koller, S.; Zollinger, H. **Helv. Chim. Acta** (1970), 53, 78.
256. Hubbard, A.; Okazaki, T.; Laali, K.K. **J. Org. Chem.** (2008), 73, 316.; Flood, D.T. **Org. Synth.** (1933), 13, 46.; (1943), 2, 295.
257. Rutherford, K. G.; Redmond, W. **Org. Synth.** (1963), 43, 12; (1973), 5, 133; Gavriluk, J.; Ban, H.; Nagano, M.; Hakamata, W.; Barbas III, C.F. **Bioconjugate Chem.** (2012), 23, 2321.
258. Oger, N.; Le Callonnec, F.; Jacquemin, D.; Fouquet, E.; Le Grogne, E.; Felpin, F-X. **Adv. Synth. Catal.** (2014), 356, 1065.
259. Barbero, M.; Cadamuro, S.; Dughera, S. **Org. Biomol. Chem.** (2016), 14, 1437.
260. Hodgson, H. H.; Marsden, E. **J. Chem. Soc.** (1940), 208.
261. a) Ueno, K. **J. Am. Chem. Soc.** (1952), 74, 4508.; b) Ueno, K.; Akiyoshi, S. **J. Am. Chem. Soc.** (1954), 76, 3667.; c) Brode, W.R.; Herdle, L.E. **J. Org. Chem.** (1941), 6, 713.
262. Zollinger, H. **Chimia** (1973), 27, 186. Apud Referência Zollinger, H. **Diazo Chemistry I**. Weinheim: Vch, 1994.; Rys, P. **Acc. Chem. Res.**, (1976), 9, 345.; Bourne, J.R.; Crivelli, E.; Rys, P. **Helv. Chim. Acta** (1977), 60, 2944.
263. Szele, I.; Zollinger, H. **Top. Curr. Chem** (1983), 112, 1.
264. Yamada, H.; Hashida, Y.; Sekiguchi, S.; Matsui, K. **Bull. Chem. Soc. Jap.** (1974), 47, 2351.
265. Belevi, H.; Bourne, J.R.; Rys, P., **Helv. Chim. Acta** (1981), 64, 1599.; **Helv. Chim. Acta** (1981), 64, 1618.
266. Taylor, R. Kinetics of Electrophilic Aromatic Substitution. Chapter 1. In: Bamford, C.H.; Tipper, C.F.H. (ed). **Comprehensive Chemical Kinetics**. Vol 13: Reactions of Aromatic Compounds. New York: Elsevier, 1972.
267. Dunn, N.J.; Humphries IV, W.H.; Offenbacher, A.R.; King, T.L.; Gray, J.A. **J. Phys. Chem. A** (2009), 113, 13144.
268. Cruz, G. N.; Lima, F. S.; Dias, L.G.; El Seoud, O.A.; Horinek, D.; Chaimovich, H.; Cuccovia, I.M. **J. Org. Chem.** (2015), 80, 8637.; Masoud, N.K.; Sakla, A.B.; Sawiris, Z.; Yassa, N.A. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, (1975), 1312.; Macháček, V., Macháčková, O.; Štěrbá, V. **Collect. Czech. Chem. Commun** (1970), 35, 2954.

269. Hammett, L.P. **J. Am. Chem. Soc.** 1937, 59, 96.; Gabalov, B.; Ilieva, S.; Koleva, G.; Allen, W.D.; Schaefer III, H.F.; Schleyer, P.V.R. **WIREs Comput. Mol. Sci.** (2013), 3, 37. Doi: 10.1002/wcms.1112.
270. Carey, F.A.; Sundberg, R.J. **Advanced Organic Chemistry**. 5^a ed. New York: Springer, 2007.
271. Paul, M. K.; Kalita, G.; Laskar, A. R.; Debnath, S.; Gude, V.; Sarkar, D. D.; Mohiuddin, G.; Varshney, S. K.; Nandiraju, R. **Journal of Molecular Structure** (2013), 1049, 78.
272. Goldschmidt, P. **Chemische Berichte**, (1892), 25, 1330.
273. Ma, W.; Tuo, T.; Hu, J.; Liu, Y.; Zhang, S. **Journal of Heterocyclic Chemistry** (2014), 51, 803.
274. Tomasulo, M.; Sortino, S.; White, A.J.P.; Raymo, F.M. **J. Org. Chem.** (2006), 71, 744.
275. Ziegler, E.; Snatzke, G. **Monatshefte fuer Chemie** (1953), 84, 278. Doi.org/10.1007/BF00899191.
276. Vetešník, P.; Rothschein, K.; Socha, J.; Večeřa, M. **Collect. Czech. Chem. Commun.** (1969), 34, 1087.
277. Razus, A.C.; Nitu, C.; Pavel, C.; Ciuculescu, C-A.; Cimpeanu, V.; Stanciu, C.; Power, P.P. **Can. J. Chem.** (2005), 83, 244.
278. Ershov, V.V.; Nikiforov, G.A.; de Jonge, C.R.H.I. **Quinone Diazides**. Amsterdam: Elsevier, 1970.; Förtsch, B. (Ciba-Geigy Corp.). US Patent 4 777 246, **1988**.; Hodgson, H.H.; Foster, C.K. **J. Chem. Soc.** (1940), 1150.
279. Meretoja, L. **Suomen Kemistilehti B** (1950), 23, 26.
280. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. **Organic Chemistry**. New York: Oxford University Press, 2001.
281. Vollhardt, P.; Schore, N. **Organic chemistry: Structure and function**. 6th ed. New York: Freeman, 2011.
282. Smith, Michael B.; March, Jerry (2007), **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure**. 6th ed., New York: Wiley-Interscience.
283. Anslyn, E.V.; Dougherty, D.A. **Modern physical organic chemistry**. University Science Books, (2006).
284. Bennett, J.; Delmas, M.; Maire, J.C. **Organic Magnetic Resonance** (1969), 1, 319.

285. Birnbaum, P.P.; Linford, J.H.; Style, D.W.G. **Trans. Faraday Soc.** (1953), 49, 735.
286. Mahmoud, M. R.; Ibrahim, S. A.; Hamed, M. A. **Spectrochimica Acta** (1983), 39A, 729.
287. McConnell, H. **J. Chem. Phys.** (1952), 20, 700.
288. Burawoy, A.; Chamberlain, J.T. **J. Chem. Soc.**, (1952), 3734; Simov, D.; Stojanov, S. **Journal of Molecular Structure** (1973), 19, 255; Socha, J.; Bekárek, V.; Schreiber, J.; Večeřa, M. **Collect. Czechoslov. Chem. Commun.** (1970), 35, 3551.
289. Shingu, H. **Nature** (1939), 143, 1068.
290. Wang, C.; Danovich, D.; Shaik, S.; Mo, Y. **J. Chem. Theory Comput.** (2017), 13, 1626.
291. Pimentel, G.C. **J. Am. Chem. Soc.** (1957), 79, 3323.
292. Baba, H. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** (1958), 31, 169.
293. Tada, E.B.; Silva, P.L.; El Seoud, O.A. **J. Phys. Org. Chem.** (2003), 16, 691.
294. Rau, H. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie** (1967), 71, 48. doi.org/10.1002/bbpc.19670710111.
295. Vetráková, L.; Ladányi, V.; Al Anshori, J.; Dvořák, P.; Wirz, J.; Heger, D. **Photochem. Photobiol. Sci.** (2017), 16, 1749.
296. Fischer, E. **J. Phys. Chem.** (1967), 3704.
297. Blanc, J.; Ross, D.L. **J. Phys. Chem.** (1968), 72, 2817.
298. Wyman, G.M. **Molecular Photochemistry** (1974), 6, 81.
299. Ursin, B.; Kleindienst, H. **Zeitschrift für Naturforschung. A, A journal of physical sciences** (1986), 41, 989.
300. Pimienta, V. Micheau, J. C. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals** (2000), 344, 157.
301. Stranius, K.; Börjesson, K. **Scientific Reports** (2017), 7, 41145.
302. Amelia, M.; Baroncini, M.; Credi, A. **Angew. Chem., Int. Ed.** (2008), 47, 6240.
303. Hausser, I. **Naturwissenschaften**, (1949), 10, 315. Doi:10.1007/BF00590336
304. Fischer, E.; Frankel, M.; Wolovsky, R. **J. Chem. Phys.** (1955), 23, 1367.
305. Maafi, M.; Brown, R.G. **International Journal of Chemical Kinetics** (2007), 39, 539. DOI 10.1002/kin.20267.

306. Marcolongo, J.P.; Schmidt, J.; Levin, N.; Slep, L.D. **Phys. Chem. Chem. Phys.** (2017), 19, 21373.
307. Delbaere, S.; Vermeersch, G.; Micheau, J-C. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.** (2011), 12, 74.
308. Rau, H.; Greiner, G.; Gauglitz, G.; Meier, H. **J. Phys. Chem.** (1990), 94, 6523.
309. Samai, S.; Bradley, D.J.; Choi, T.L.Y.; Yan, Y.; Ginger, D.S. **J. Phys. Chem. C** (2017), 121, 6997.
310. Robertus, J.; Reker, S.F.; Pijper, T.C.; Deuzeman, A.; Browne, W.R. Feringa, B.L. **Phys. Chem. Chem. Phys.** (2012), 14, 4374.
311. Nomura, Y.; Anzai, H.; Tarao, R.; Shiomi, K. **Bulletin of the Chemical Society of Japan** (1964), 37, 967.
312. a) Gámez, J.A.; Koslowski, A.; Thiel, W. **RSC Adv.** (2014), 4, 1886.; b) Georgiev, A.; Bubev, E.; Dimov, D.; Yancheva, D.; Zhivkov, I.; Krajčovič, J.; Vala, M.; Weiter, M.; Machkova, M. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** (2017), 175, 76.; c) Guan, P.-J., Cui, G.; Fang, Q. **ChemPhysChem**, (2015), 16, 805; d) Cui, G.; Guan, P.-J., Fang, W.-H. **J. Phys. Chem. A** (2014), 118, 4732.
313. Nicolás-Vázquez, I.; Pérez-Caballero, G.; Jiménez, A.G.; Guzmán Rangel, G.; Miranda Ruvalcaba, R. **Int. J. Quantum Chem.** (2013), 113, 1107.
314. Nançoz, C.; Licari, G.; Beckwith, J.S.; Soederberg, M.; Dereka, B.; Rosspeintner, A.; Yushchenko, O.; Letrun, R.; Richert, S.; Lang, B.; Vauthey, E. **Phys. Chem. Chem. Phys.** (2018), 20, 7254.
315. Albini, A.; Fasani, E.; Pietra, S. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2** (1983), 1021.
316. Marcandalli, B.; Seves, A.; Dubini-Paglia, E.; Beltrame, P.L. **Dyes and Pigments** (1990), 14, 79.
317. Gauglitz, G.; Hubig, S. **J. Photochem.** (1985), 30, 121.
318. Maafi, M.; Brown, R.G. **Int. J. Chem. Kinet.** (2005), 37, 162.
319. Yu, Z.; Hecht, S. **Chem. Eur. J.** (2012), 18, 10519.
320. a) Reuter, R.; Wegner, H.A. **Beilstein J. Org. Chem.** (2012), 8, 877.; b) Schweighauser, L.; Haussinger, D.; Neuburger, M.; Wegner, H. A. **Org. Biomol. Chem.** (2014), 12, 3371.; c) J. Bahrenburg, C. M. Sievers, J. B. Schonborn, B. Hartke, F. Renth, F. Temps, C. Nather and F. D. Sonnichsen, **Photochem. Photobiol. Sci.** (2013), 12, 511.; d) Baroncini, M, d'Agostino, S.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Bassanetti, I.; Grepioni, F.; Hernandez, T.M.;

- Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A. **Nature Chemistry** (2015), 7, 634.; e) Samanta, S.; Woolley, G.A. **ChemBioChem** (2011), 12, 1712.; f) Samanta, S.; Qureshi, H.I.; Woolley, G.A. **Beilstein J. Org. Chem.** (2012), 8, 2184.; g) Shi, M.; Mack, J.; Yin, L.; Wang, X.; Shen, Z. **J. Mater. Chem. C** (2016a), 4, 7783.; h) Rijeesh, K.; Hashim, P.K.; Noro, S.-I.; Tamaoki, N. **Chem. Sci.** (2015), 6, 973.; i) Segarra-Maset, M. D.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Freixa, Z. **Eur. J. Inorg. Chem.** (2010), 2075.; j) Fatás, P.; Longo, E.; Rastrelli, F.; Crisma, M.; Toniolo, C.; Jiménez, A.I.; Cativiela, C.; Moretto, A. **Chem. Eur. J.** (2011), 17, 12606.
321. Bryce-Smith, D.; Gilbert, A.; Manning, C. **Angew. Chem.**, (1974), 86, 350.; Bellas, M.; Bryce-Smith, D.; Clarke, M. T.; Gilbert, A.; Klunkin, G.; Krestonosich, S.; Manning, C.; Wilson, S. **J.C.S. Perkin I** (1977), 2571.; Bryce-Smith, D.; Clarke, M.T.; Gilbert, A.; Klunklin, G.; Manning, C. **Chem. Comm.** (1971), 916.
322. Monti, S.; Gardini, E.; Bortolus, P.; Amouyal, E. **Chem. Phys. Lett.** (1981), 77, 115.
323. Monti, S.; Dellonte, S.; Bortolus, P. **J. Photochem.** (1983), 23, 249.
324. Murov, S.L.; Carmichael, I.; Hug, G.L. **Handbook of Photochemistry**, 2nd ed., vol. 71, CRC Press, 1993.
325. Saltiel, J.; Townsend, D.E.; Sykes, A. **J. Am. Chem. Soc.** (1983), 105, 2530.
326. Schulte-Frohlinde, D. **Justus Liebigs Ann. Chem.** (1958), 612, 138. DOI: 10.1002/jlac.19586120115.
327. Eyring, H. **J. Chem. Phys.** (1935), 3, 107.
328. Evans; M.G.; Polanyi, M. **Trans. Faraday Soc.** (1935), 31, 875.
329. Burrows, A.; Holman, J.; Parsons, A.; Pilling, G.; Price, G. **Química**³: Introdução à química inorgânica, orgânica e físico-química. Tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva et al. Vol 1. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
330. Joshi, N.K.; Fuyuki, M.; Wada, A. **J. Phys. Chem. B** (2014), 118, 1891.
331. a) Mita, I.; Horie, K.; Hirao, K. **Macromolecules** (1989), 22, 558; b) Kuriyama, Y.; Oishi, S. **Chem. Lett.** (1999), 1045.
332. Rietze, C.; Titov, E.; Lindner, S.; Saalfrank, P. **J. Phys.: Condens. Matter.** (2017), 29, 314002.
333. Leffler, J.E.; Grunwald, E. **Rates and Equilibria of Organic Reactions: As Treated by Statistical, Thermodynamic, and Extrathermodynamic Methods**. New York: Dover, 1963. Ch 9.

334. a) Liu, L.; Guo, Q.-X. **Chem. Rev.** (2001), 101, 673. b) Dragan, A.I.; Read, C.M.; Crane-Robinson, C. **Eur. Biophys. J.** (2017), 46, 301. DOI: 10.1007/s00249-016-1182-6.
335. Ando, R.A.; Rodríguez-Redondo, J.L.; Sastre-Santos, A.; Fernández-Lázaro, F.; Azzellini, G.C.; Borin, A.C.; Santos, P.S. **J. Phys. Chem. A** (2007), 111, 13452.
336. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2012/summary/> Acesso em 17 de Agosto de 2018.
337. Pina, F.; Melo, M.J.; Maestri, M.; Passaniti, P.; Balzani, V. **J. Am. Chem. Soc.** (2000), 122, 4496.
338. Kind, J.; Kaltschnee, L.; Leyendecker, M.; Thiele, C.M. **Chem. Commun.** (2016), 52, 12506.
339. Abendroth, J.M.; Bushuyev, O.S.; Weiss, P.S.; Barrett, C.J. **ACS Nano** (2015), 9, 7746.
340. Lees, A.J. **Anal. Chem.** (1996), 68, 226.
341. Gottlieb, H.E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. **J. Org. Chem.** (1997), 62, 7512.

APÊNDICE

A seguir encontram-se as informações complementares ao texto, tais como desenvolvimento de métodos matemáticos, caracterizações (RMN ^1H , espectrometria de massas e espectrofotometria de UV/Vis).

As equações apresentadas a seguir iniciam com numeração (3.), pois se inserem no contexto da seção de Materiais e Métodos.

1 Determinação do espectro de absorção da forma Z ²⁹⁶

Utilizou-se alíquotas de uma mesma solução do corante, e irradiação em dois comprimentos de onda diferentes, a e b , até alcançar o estado fotoestacionário (PSS).

O equilíbrio das concentrações das formas Z e E , é dado por:

$$\frac{[Z]^a}{[E]^a + [Z]^a} = \frac{[Z]_{PSS}^a}{[E]_0^a} = \frac{\delta_b^b - \delta_a^a}{1 + \delta_b^b - \left(\frac{\Delta_b^{peak}}{\Delta_a^{peak}}\right)(1 + \delta_a^a)} \quad (3.3)$$

Sendo que

$$\delta_a^a = \frac{Abs_{PSS}^{\lambda a} - Abs_0^{\lambda a}}{Abs_0^{\lambda a}} \quad (3.4)$$

$$\delta_b^b = \frac{Abs_{PSS}^{\lambda b} - Abs_0^{\lambda b}}{Abs_0^{\lambda b}} \quad (3.5)$$

Nestas expressões,

$Abs_{PSS}^{\lambda a}$ e $Abs_{PSS}^{\lambda b}$: Absorbâncias no estado fotoestacionário, nos comprimentos de onda a e b , respectivamente;

$Abs_0^{\lambda a}$ e $Abs_0^{\lambda b}$: Absorbâncias no tempo inicial (forma E), nos comprimentos de onda a e b , respectivamente.

As medidas de Absorbância nas equações (3.4) e (3.5), não são necessariamente realizadas no comprimento de onda de máxima absorção.

$$\Delta_a^{peak} = Abs_{(PSS \lambda_a)}^{\lambda_{max}} - Abs_0^{\lambda_{max}} \quad (3.6)$$

$$\Delta_b^{peak} = Abs_{(PSS \lambda_b)}^{\lambda_{max}} - Abs_0^{\lambda_{max}} \quad (3.7)$$

Nestas expressões,

$Abs_{(PSS \lambda_a)}^{\lambda_{max}}$ e $Abs_{(PSS \lambda_b)}^{\lambda_{max}}$: Absorbâncias no estado fotoestacionário, no comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}), originadas ao se irradiar, respectivamente, nos comprimentos de onda a e b .

As medidas de Absorbância nas equações (3.6) e (3.7), são necessariamente realizadas no comprimento de onda de máxima absorção, enquanto que a irradiação é a mesma das equações (3.4) e (3.5).

No caso de um dos comprimentos de onda de irradiação ser um ponto isobéptico, a absorbância será constante, o termo δ_b^b (equação 3.5) será 0, e, portanto, a equação (3.3) se resume a

$$[Z]_{PSS}^a = \frac{-\delta_a^a}{1 - \left(\frac{\Delta_b^{peak}}{\Delta_a^{peak}} \right) (1 + \delta_a^a)} [E]_0^a \quad (3.8)$$

Portanto, a concentração da forma Z no estado fotoestacionário pode ser calculada pelas equações (3.3) ou (3.8).

Em seguida, o espectro de absorção da forma Z pode ser reconstituído, com base nos espectros de absorção da forma E e da absorção no estado fotoestacionário.

Pela lei de conservação das massas, a concentração das formas E e Z é dada por

$$[E - azo]_0 = [E - azo]_{PSS} + [Z - azo]_{PSS} \quad (3.9)$$

E, portanto, a Absorbância em cada comprimento de onda é

$$Abs_{total}^{\lambda} = Abs_{(E-azo)}^{\lambda} + Abs_{(Z-azo)}^{\lambda} \quad (3.10)$$

Pela Lei de Beer,

$$\varepsilon^{\lambda} = \frac{Abs^{\lambda}}{[azo]l} \quad (3.11)$$

Então, combinando-se as equações (3.10) e (3.11), obtém-se

$$\varepsilon_{(Z-azo)}^{\lambda} = \frac{Abs_{total}^{\lambda} - \varepsilon_{(E-azo)}^{\lambda}[E - azo]}{[Z - azo]} \quad (3.12)$$

O espectro de absorção pode ser então obtido ao plotar os valores de absorvidade molar para cada comprimento de onda em função dos respectivos comprimentos de onda.

2 Actinometria

2.1 Actinômetro de Parker

A reação fotoinduzida envolvida é a redução do Fe (III) a Fe (II), como representado a seguir.

A quantidade de íons Fe (II) produzidos durante a fotólise ($n \text{ Fe}^{2+}$) é monitorada pela conversão ao complexo tris-fenantrolina, intensamente colorido, com $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$; e pode ser calculado a partir de

$$n \text{ Fe}^{2+} = \frac{V_1 V_3 \Delta \text{Abs}_{510\text{nm}}}{10^3 V_2 \ell \varepsilon_{510\text{nm}} (1 - 10^{-\text{Abs}_{\lambda \text{ irr}}})} \quad (3.13)$$

No qual

V_1 = volume irradiado da solução (mL);

V_2 = volume da alíquota da solução irradiada tomada para análise (mL);

V_3 = volume final, após adição da 1,10-fenantrolina (mL);

$\Delta \text{Abs}_{510\text{nm}}$ = Diferença de absorvância entre a solução irradiada e aquela mantida no escuro;

ℓ = caminho óptico da cela (cm);

$\varepsilon_{510\text{nm}}$ = Constante de absorvância molar do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ em 510 nm ($1,11 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

$\text{Abs}_{\lambda \text{ irr}}$: Absorvância da solução no comprimento de onda de irradiação.

Os íons Fe (III) iniciais não são complexados consideravelmente, e o complexo não absorve na região de 510 nm ²⁴³. A quantidade de fótons absorvidos pelo actinômetro (n_a) por segundo pode ser calculada por

$$\frac{N_A h\nu}{t} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\Phi_\lambda t} \quad (3.14)$$

No qual

N_A = Constante de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Φ_λ = rendimento quântico da fotorredução no comprimento de onda;

t = tempo de irradiação (s).

O rendimento quântico de redução do Fe^{3+} é pouco sensível à mudança de temperatura ²⁴².

Em experimentos fotoquímicos deve-se levar em consideração a fração de luz absorvida pela amostra (F). Baseando-se na Lei de Beer,

$$F = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-\varepsilon[A]l} \quad (3.15)$$

Em que

I = Intensidade de luz

I_0 = Intensidade de luz incidente

ε = Coeficiente de absorção molar

[A] = Concentração do reagente (neste caso, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$)

l = Caminho óptico

A fração de luz absorvida (F) pode ser calculada a partir de valores conhecidos de ε , [A] e l. Portanto,

$$F = 1 - 10^{-Abs^{\lambda irr}} \quad (3.16)$$

Quando a fração de luz absorvida (F) é pequena, deve-se efetuar essa correção para o experimento actinométrico ²⁴⁴.

2.2 Actinômetro de Reinecke

A reação fotoquímica envolvida é a reação de fotoaquação

Na qual um ligante SCN^- é substituído por uma molécula de água. A extensão da reação é calculada por meio da complexação do SCN^- com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, com o qual forma o composto de coordenação $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, intensamente colorido.

A intensidade da luz incidente pode ser calculada por ²⁴⁴

$$\frac{N_{hv}}{t} = \frac{V_1 V_3 \Delta Abs_{510nm} 6,022 \cdot 10^{20}}{V_2 l \varepsilon_{450nm} \Phi_\lambda t (1 - 10^{-Abs^\lambda_{irr}})} \quad (3.17)$$

Sendo

ε_{450nm} = Constante de absorvidade molar do complexo $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ em 450nm (4300 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Resumidamente, a intensidade da luz incidente pode ser calculada por ¹⁵:

$$I_0 = \frac{n_B}{\Phi_B t (1 - 10^{-\varepsilon[A]l})} \text{quanta s}^{-1} \quad (3.18)$$

As intensidades de luz calculadas estão listadas na Tabela A.12, nos Apêndices.

3. Determinação do Rendimento Quântico de Isomerização

Para uma reação $A + h\nu \rightarrow B$, o rendimento quântico de reação, Φ_B é definido como ¹⁵:

$$\Phi_B = \frac{d[B]/dt}{I_0}$$

$$= \frac{\text{Moléculas de B formadas por unidade de volume por unidade de tempo}}{\text{Quanta de luz absorvido por A por unidade de volume por unidade de tempo}}$$

A cinética de um processo fotoinduzido depende do fluxo de fótons absorvidos pelas espécies reativas. Se o número de moléculas de B (n_B) formadas num tempo de exposição t é conhecido, juntamente da intensidade de luz e da fração de luz absorvida, então o Φ_B pode ser determinado a partir de

$$\Phi_B = \frac{n_B}{I_0 t \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)} = \frac{n_B}{I_0 t (1 - 10^{-\varepsilon[A]l})} \quad (3.19)$$

Considerando o processo de isomerização fotoquímica $E-Z$, a equação (3.19) toma a forma

$$\Phi_{E-Z} = \frac{n_Z}{I_0 t (1 - 10^{-\varepsilon[A]l})} \quad (3.20)$$

Entretanto, na determinação do Rendimento Quântico de Isomerização de azoderivados, considerações adicionais decorrentes da absorção competitiva da forma metaestável, devem ser feitas ^{301,307,309,317}.

A reação de isomerização $E-Z$ é reversível, isto é, uma reação $Z-E$ inversa ocorre à medida que o isômero Z é formado. A velocidade das reações fotoquímicas é dependente dos rendimentos quânticos de isomerização e das constantes de absorvidade molar dos respectivos isômeros. Assume-se que os rendimentos quânticos são independentes da intensidade de irradiação e da concentração dos isômeros, e que a solução é homogênea, graças a uma agitação eficiente durante o

processo de irradiação. Ainda, considera-se a fonte de radiação monocromática, e que há validade da lei de Beer.

Na reação de conversão entre duas espécies ³⁰⁷,

Pressupõe-se as constantes de velocidades direta k_{AB} e indireta k_{BA} . Segundo o balanço de massa,

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 = [A]_{eq} + [B]_{eq} \quad (3.21)$$

Sendo

$[A]$, $[B]$ = concentrações de A e B, no instante t ;

$[A]_0$, $[B]_0$ = concentrações iniciais de A e B;

$[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$ = concentrações de A e B, no equilíbrio.

$[A]$ e $[B]$ são interdependentes; e suas variações podem ser representadas por

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -k_{AB}[A] + k_{BA}[B] \quad (3.22)$$

As formas integradas incluem a constante de velocidade aparente, k_{obs} .

$$k_{obs} = k_{AB} + k_{BA} \quad (3.23)$$

$$[A] = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-(k_{obs} t)} + [A]_{eq} \quad (3.24)$$

$$[B] = ([B]_0 - [B]_{eq})e^{-(k_{obs} t)} + [B]_{eq} \quad (3.25)$$

No equilíbrio,

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = K_{eq} \quad (3.26)$$

E no caso de se empregar detecção por espectroscopia UV/Vis, a Lei de Beer se aplica

$$Abs^\lambda = (\varepsilon_A^\lambda[A] + \varepsilon_B^\lambda[B])l \quad (3.27)$$

e as equações (3.24) e (3.25) podem ser convertidas em

$$Abs^\lambda = (Abs_0^\lambda - Abs_{eq}^\lambda)e^{-(k_{obs}t)} + Abs_{eq}^\lambda \quad (3.28)$$

A equação (3.28) pode ser escrita na sua forma linearizada como

$$\ln \left[\frac{(Abs_t^\lambda - Abs_{eq}^\lambda)}{(Abs_0^\lambda - Abs_{eq}^\lambda)} \right] = -k_{obs}t \quad (3.29)$$

Para determinar a eficiência de isomerização em cada sentido, no lugar da constante de velocidade observada, deve-se determinar as constantes k_{AB} ($k_{E \rightarrow Z}$) e k_{BA} ($k_{Z \rightarrow E}$).

O processo $E-Z$ é descrito pela equação diferencial 3.30³⁰⁹

$$\frac{d[Z]_t}{dt} = \frac{I^\lambda l (1 - 10^{-Abs_t^\lambda}) \Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda \varepsilon_E^\lambda}{V Abs_t^\lambda} [E]_t - \frac{I^\lambda l (1 - 10^{-Abs_t^\lambda}) \Phi_{Z \rightarrow E}^\lambda \varepsilon_Z^\lambda}{V Abs_t^\lambda} [Z]_t - k_{term}[Z]_t \quad (3.30)$$

Pela lei de conservação de massas,

$$\frac{d[Z]_t}{dt} = \frac{I^\lambda l (1 - 10^{-Abs_t^\lambda}) \Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda \varepsilon_E^\lambda}{V Abs_t^\lambda} ([E]_0 - [Z]_t) - \frac{I^\lambda l (1 - 10^{-Abs_t^\lambda}) \Phi_{Z \rightarrow E}^\lambda \varepsilon_Z^\lambda}{V Abs_t^\lambda} [Z]_t - k_{term}[Z]_t \quad (3.31)$$

Nesta equação,

I^λ : intensidade luminosa, no comprimento de onda (fótons s⁻¹);

l : caminho óptico da solução (cm);

Abs_t^λ : Absorbância da solução, no comprimento de onda de irradiação, no instante t ;

$\Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda$ e $\Phi_{Z \rightarrow E}^\lambda$: Rendimentos quânticos dos processos $E-Z$ e $Z-E$, respectivamente;

ε_E^λ e ε_Z^λ : Absortividades Molares das formas E e Z , respectivamente, no comprimento de onda de irradiação ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

V : Volume da solução (L);

$[E]_t$ e $[Z]_t$: concentrações das formas E e Z , respectivamente, no instante t (mol L^{-1});

$[E]_0$: concentração inicial da forma E (mol L^{-1});

k_{term} : constante cinética do processo térmico $Z \rightarrow E$ (s^{-1}).

O termo

$$\frac{(1 - 10^{-Abs_t^\lambda})}{Abs_t^\lambda} = F_t$$

leva em consideração a mudança na absorbância da solução, em função do tempo de irradiação, portanto é definido como fator fotocinético.

A equação (3.31) pode ser reescrita como

$$\frac{d[Z]_t}{dt} = \frac{I^\lambda l F_t \Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda \varepsilon_E^\lambda}{V} ([E]_0 - [Z]_t) - \frac{I^\lambda l F_t \Phi_{Z \rightarrow E}^\lambda \varepsilon_Z^\lambda}{V} [Z]_t - k_{term} [Z]_t \quad (3.32)$$

No equilíbrio, ou estado fotoestacionário (t_∞), a velocidade de conversão fotoquímica $E \rightarrow Z$ é igual à soma das velocidades de conversão fotoquímica $Z \rightarrow E$ e térmica. Portanto,

$$\frac{d[Z]_\infty}{dt} = 0 \quad (3.33)$$

Sendo $[Z]_\infty$ a concentração de Z no estado fotoestacionário. Isolando $\Phi_{Z \rightarrow E}^\lambda$, temos que

$$\Phi_{Z \rightarrow E}^\lambda = \frac{\Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda \varepsilon_E^\lambda}{\varepsilon_Z^\lambda} \frac{[E]_0 - [Z]_\infty}{[Z]_\infty} - \frac{k_{term} V}{I^\lambda l F_\infty \varepsilon_Z^\lambda} \quad (3.34)$$

De modo a simplificar a equação (3.34), e possibilitar que a mesma tenha solução numérica, admite-se que a constante térmica é desprezível em comparação com as velocidades de conversão fotoquímica. Logo, obtém-se

$$\Phi_{Z \rightarrow E}^{\lambda} = \frac{\Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda} [E]_0 - [Z]_{\infty}}{\varepsilon_Z^{\lambda} [Z]_{\infty}} \quad (3.35)$$

Substituindo-se a equação (3.35) na equação (3.30),

$$\frac{d[Z]_t}{dt} = \frac{I^{\lambda} l F_t \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda}}{V} ([E]_0 - [Z]_t) - \frac{I^{\lambda} l F_t \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda} \varepsilon_Z^{\lambda} [E]_0 - [Z]_{\infty}}{V \varepsilon_Z^{\lambda} [Z]_{\infty}} [Z]_{\infty}$$

E simplificando os termos em comum,

$$\begin{aligned} \frac{d[Z]_t}{dt} &= \frac{I^{\lambda} l F_t \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda}}{V} ([E]_0 - [Z]_t) - \frac{I^{\lambda} l F_t \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda}}{V} ([E]_0 - [Z]_{\infty}) \\ \frac{d[Z]_t}{dt} &= \frac{I^{\lambda} l F_t \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda}}{V} \{([E]_0 - [Z]_t) - ([E]_0 - [Z]_{\infty})\} \\ \frac{d[Z]_t}{([E]_0 - [Z]_t) - ([E]_0 - [Z]_{\infty})} &= \frac{I^{\lambda} l \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda}}{V} F_t dt \end{aligned} \quad (3.36)$$

Convertendo os termos de concentração para frações molares do isômero Z, o qual é o fotoproducto, e integrando a expressão, obtém-se

$$\ln \frac{y_{\infty} - y_t}{y_{\infty} - y_0} = - \frac{I^{\lambda} l \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda}}{V y_{\infty}} \int_{t_0}^t F_t dt$$

ou

$$\ln \frac{y_{\infty} - y_t}{y_{\infty} - y_0} = - \frac{I^{\lambda} l \Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} \varepsilon_E^{\lambda}}{V y_{\infty}} \int_{t_0}^t \frac{(1 - 10^{-Abs_t^{\lambda}})}{Abs_t^{\lambda}} dt \quad (3.37)$$

No qual

y_0 : fração molar da forma Z, no tempo inicial;

y_∞ : fração molar da forma Z, no tempo infinito;

y_t : fração molar da forma Z, no tempo t.

Este método considera a absorção de múltiplas espécies (o isômero E e Z, por exemplo), as quais competem pela fração de luz absorvida, o que é denominado como o efeito de filtro interno, e é uma variação do método originalmente publicado por Lees³⁴⁰.

Plotou-se valores de fração molar de Z-azobenzeno em função do fator fotocinético integrado, e ajustou-se os dados experimentais com a equação (3.37), a qual tem a mesma forma da equação (3.38):

$$y_t = (y_0 - y_\infty)e^{(-Ax_t)} + y_\infty \quad (3.38)$$

Nesta equação,

$$A = \frac{I^\lambda l \Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda \varepsilon_E^\lambda}{V y_\infty},$$

$$x_t = \int_{t_0}^t \frac{(1 - 10^{-Abs_t^\lambda})}{Abs_t^\lambda} dt \quad \text{é o fator fotocinético integrado no tempo t.}$$

Utilizando-se os valores de A e y_∞ obtidos no ajuste, calculou-se os valores de rendimento quântico E-Z ($\Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda$) usando a expressão (3.39).

$$\Phi_{E \rightarrow Z}^\lambda = \frac{V y_\infty A}{I^\lambda l \varepsilon_E^\lambda} N_A \quad (3.39)$$

Sendo N_A o número de Avogadro, $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

No caso de uma reação E-Z partindo do isômero E puro, o termo y_0 na equação (3.38) é 0, e portanto, o valor das constantes $(y_0 - y_\infty)$ e y_∞ , obtidas pelo plote devem ser próximas.

Para determinar a fração molar dos isômeros *E* e *Z* presentes, em função do tempo, monitorou-se a absorbância num comprimento de onda no qual apenas uma das formas absorve, ou que a absorção da outra forma seja desprezível.

Este método de cálculo de Φ foi referenciado no decorrer do texto como “método integral”.

Um outro método, denominado como “método das conversões iniciais”, como o nome diz, leva em conta somente no início da reação *E-Z*. As reações inversas (*Z-E* fotoquímica e térmica) são pouco expressivas no início da reação *E-Z*, e a absorção do isômero *Z* geralmente é desprezível, em comparação com o isômero *E*. Desta maneira, uma aproximação, levando em consideração a conversão fotoquímica dos primeiros 5 – 10 % é empregada, para propósitos de simplificação de cálculos ⁶¹.

Pela Lei de Beer,

$$mol = \frac{\Delta Abs * Vol}{\epsilon * l} \quad (3.40)$$

Sendo que

$\Delta Abs = (Abs_{t0} - Abs_t)$ ou $(Abs_t - Abs_{t0})$, dependendo de ocorrer diminuição ou aumento de absorbância. O seu valor deve ser sempre positivo.

Combinando-se a equação (3.20) com a equação (3.40), tem-se

$$\Phi = \frac{\Delta Abs * Vol * N_A}{\epsilon * l * I_0 * (1 - 10^{-Abs_{\lambda irradi}}) * t} \quad (3.41)$$

Sendo

N_A = Número de Avogadro, $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Isolando-se as constantes,

$$\frac{\Delta Abs}{(1 - 10^{-Abs_{\lambda irradi}})} = \Phi * \frac{\epsilon * l * I_0}{Vol * N_A} * t \quad (3.42)$$

Plotando $[\Delta \text{Abs} / (1 - 10^{-\text{Abs}_{\lambda \text{ irradiad}}})]$ em função do tempo, para o intervalo entre os primeiros 5 – 10 % de conversão, obtém-se uma reta do tipo $y = ax + b$, cujo coeficiente angular **a** corresponde a:

$$a = \Phi * \frac{\varepsilon * l * I_0}{\text{Vol} * 6,022 \times 10^{23}} \quad (3.43)$$

Portanto, para se obter o valor de Φ , inverte-se a equação

$$\Phi = a * \frac{\text{Vol} * 6,022 \times 10^{23}}{\varepsilon * l * I_0} \quad (3.44)$$

Neste caso, o ε a ser usado é o do comprimento de onda de monitoramento.

3.1 Determinação do Rendimento Quântico de Isomerização para díade de azobenzenos - Irradiação em ponto isosbéstico

A Lei de Beer determina que a absorção total é somatória dos dois grupos azo. Sendo a absorbância de um dos grupos azo (por exemplo, Azo 2) constante, a absorbância do outro grupo (Azo 1) pode ser calculado.

$$\begin{aligned} \text{Abs}_{total}^{\lambda iso} &= \text{Abs}_{Azo 1}^{\lambda iso} + \text{Abs}_{Azo 2}^{\lambda iso} \\ \text{Abs}_{total}^{\lambda iso} &= \delta + \text{constante} \end{aligned} \quad (3.45)$$

A absorbância relativa de cada unidade, neste ponto é calculada por

$$\text{Abs}_{t_0}^{\lambda iso}(\text{Azo } n) = \text{Abs}_{t_0}^{\lambda iso}(\text{total}) \times \alpha \quad (3.46)$$

$$\text{Sendo } \alpha = \frac{\varepsilon_{Azo 1}}{\varepsilon_{Azo 1} + \varepsilon_{Azo 2}} \text{ ou } \frac{\varepsilon_{Azo 2}}{\varepsilon_{Azo 1} + \varepsilon_{Azo 2}}$$

Determinação do Φ_{E-Z} de Azo 1:

Em 371nm, a porção Azo 1 responde a 55,9 % da absorção total da díade, e Azo 2, 44,1 %. (vide seção 4.5.2.2 no texto, e Tabela A.13). Portanto,

$$Abs_{t0}^{371nm}(Azo1) = Abs_{t0}^{371nm}(total) \times 0,559 \quad (3.47)$$

$$Abs_{t0}^{371nm}(Azo2) = Abs_{t0}^{371nm}(total) \times 0,441 \quad (3.48)$$

Este é o ponto isobéstico de Azo 2, portanto, a absorbância de Azo 2 é constante, e de Azo 1, variável, a qual pode ser calculada de

$$Abs_t^{371nm}(Azo1) = Abs_t^{371nm}(total) - Abs_{t0}^{371nm}(Azo2) \quad (3.49)$$

Então, o fator fotocinético relativo da porção Azo 1 pode ser calculado:

$$F_{Azo\ 1} = \frac{1 - 10^{-Abs_t^{371nm}(Azo1)}}{Abs_t^{371nm}(Azo1)} \quad (3.50)$$

$$\int F_{Azo\ 1} = \int \frac{1 - 10^{-Abs_t^{371nm}(Azo1)}}{Abs_t^{371nm}(Azo1)} \quad (3.51)$$

E a concentração de cada forma isomérica também pode ser estimada:

$$[(E) - Azo1]t_0 = \frac{Abs_{t0}^{371nm}(Azo1)}{\varepsilon_{Azo1}} = \frac{Abs_{t0}^{371nm}(Azo1)}{15\ 032\ L\ mol^{-1}cm^{-1}} \quad (3.52)$$

$$Y_{(Z)-Azo1} = \frac{[(E) - Azo1]t_0 - [(E) - Azo1]t}{[(E) - Azo1]t_0} \quad (3.53)$$

Determinação do Φ_{E-Z} de Azo 2:

Em 402nm, a porção Azo 1 responde a 5,5 % da absorção total da díade, e Azo 2, 94,5 %. Portanto,

$$Abs_{t0}^{402nm}(Azo1) = Abs_{t0}^{402nm}(total) \times 0,055 \quad (3.54)$$

$$Abs_{t0}^{402nm}(Azo2) = Abs_{t0}^{402nm}(total) \times 0,945 \quad (3.55)$$

Este é o ponto isobéstico de Azo 1, portanto, a absorbância de Azo 1 é constante, e de Azo 2, variável, a qual pode ser calculada de

$$Abs_t^{402nm}(Azo2) = Abs_t^{402nm}(total) - Abs_{t0}^{402nm}(Azo1) \quad (3.56)$$

Então, o fator fotocinético relativo da porção Azo 2 pode ser calculado:

$$F_{Azo\ 2} = \frac{1 - 10^{-Abs_t^{402nm}(Azo2)}}{Abs_t^{402nm}(Azo2)} \quad (3.57)$$

$$\int F_{Azo\ 2} = \int \frac{1 - 10^{-Abs_t^{402nm}(Azo2)}}{Abs_t^{402nm}(Azo2)} \quad (3.58)$$

E a concentração de cada forma isomérica também pode ser estimada:

$$[(E) - Azo2]t_0 = \frac{Abs_{t0}^{402nm}(Azo2)}{\varepsilon_{Azo2}} = \frac{Abs_{t0}^{402nm}(Azo2)}{29\ 450\ L\ mol^{-1}cm^{-1}} \quad (3.59)$$

$$[(Z) - Azo2]t = \frac{Abs_t^{545nm}(total)}{\varepsilon(Z) - Azo2} = \frac{Abs_t^{545nm}(total)}{950\ L\ mol^{-1}cm^{-1}} \quad (3.60)$$

$$Y_{(Z)-Azo2} = \frac{[(Z) - Azo2]t}{[(E) - Azo2]t_0} \quad (3.61)$$

Sendo a absorbância em 545 nm relativamente baixa, pequenas flutuações na linha base interferem de maneira acentuada nos cálculos. Portanto, é útil subtrair do valor da absorbância em 545 nm, a absorbância em uma região fora do espectro de absorção do corante, por exemplo 650 nm.

Os valores de absortividade molar em 402 nm foram baseados nos respectivos modelos. Os valores de ε empregados estão expostos na Tabela A.10, Apêndice 5.

Uma modificação nas equações 3.39 e 3.41 foi realizada quanto à intensidade de luz da fonte de radiação. Considerando uma mistura de corantes absorvendo a luminosidade, deve ocorrer um efeito de filtro interno, de modo que a intensidade da luminosidade que excita cada cromóforo seja menor em relação às espécies puras. Portanto, a absorção relativa de cada porção deve ser proporcional à sua absortividade molar.

$$\Phi_{E \rightarrow Z}^{\lambda} = \frac{V y_{\infty} A}{I^{\lambda} l \varepsilon_E^{\lambda} \alpha} N_A \quad (3.62)$$

$$\text{Sendo } \alpha = \frac{\varepsilon_{Azo\ 1}}{\varepsilon_{Azo\ 1} + \varepsilon_{Azo\ 2}} \text{ ou } \frac{\varepsilon_{Azo\ 2}}{\varepsilon_{Azo\ 1} + \varepsilon_{Azo\ 2}}$$

Como nota, além desta correção da fração de luz absorvida, o ε empregado deve ser relativo a cada espécie ou porção da molécula. Isto é, o ε da unidade Azo 1, Azo 2, ou da porção *para-azo*; e não o ε da díade ou bis-azofenol.

Semelhantemente, para o método das conversões iniciais,

$$\Phi = a * \frac{Vol * 6,022 \times 10^{23}}{\varepsilon l I_0 \alpha} \quad (3.63)$$

3.2 Determinação do Rendimento Quântico de Isomerização Sensibilizada

O rendimento quântico de isomerização fotosensibilizada, Φ_{sens} é definido ¹⁵:

$$\Phi_{sens} = \frac{\text{Número de moléculas formadas do aceptor de energia}}{\text{Número de fótons absorvidos pelos doadores de energia}}$$

No caso das reações fotosensibilizadas intermoleculares, adicionou-se uma quantidade de sensibilizador suficiente para gerar uma Absorbância acima de 2, no comprimento de onda de irradiação, o que significa que >99% da radiação é absorvida pelo sensibilizador. Portanto, o termo fotocinético é 1, e constante. A equação (3.41) se reduz a

$$\Phi = \frac{\Delta Abs * Vol * N_A}{\varepsilon * l * I_0 * t} \quad (3.64)$$

4 Determinação das Constantes Cinéticas de Isomerização térmica Z-E e de parâmetros termodinâmicos do processo de isomerização

Além da isomerização fotoinduzida, os azoderivados experimentam uma reação Z-E térmica, a qual deve ser levada em consideração para o cálculo de parâmetros cinéticos e termodinâmicos do próprio processo Z-E; além da estimativa mais precisa do rendimento quântico das reações fotoquímicas, como será discutido posteriormente.

O isômero Z é obtido fotoquimicamente, por irradiação em um dado comprimento de onda. Após atingido o estado fotoestacionário, e tendo-se cessado o estímulo luminoso, a conversão E-Z não é mais operante; restando apenas o retorno Z-E. Sendo a reação de primeira ordem, a cinética térmica é dada por

$$-\frac{d[Z]}{dt} = k[Z] \quad (3.65)$$

Rearranjando, obtemos

$$\frac{d[Z]}{[Z]} = -k dt \quad (3.66)$$

Integrando ambos os lados da equação,

$$\int_{[Z]_0}^{[Z]} \frac{d[Z]}{[Z]} = - \int_{t_0}^t k dt \quad (3.67)$$

$$\int_{[Z]_0}^{[Z]} \frac{1}{[Z]} d[Z] = - \int_{t_0}^t k dt \quad (3.68)$$

Uma vez que

$$\int \frac{1}{x} = \ln x \quad (3.69)$$

Integra-se a equação (3.68) e obtém-se

$$\ln[Z] - \ln[Z]_0 = -kt \quad (3.70)$$

A qual pode ser rearranjada na forma $y = ax + b$:

$$\ln[Z] = -kt + \ln[Z]_0 \quad (3.71)$$

Semelhantemente à dedução da equação (3.29), a constantes térmica pode ser obtida através dos valores de absorbância, em função do tempo:

$$\ln \left(\frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} \right) = kt \quad (3.72)$$

O tempo de meia vida para o processo é dado por

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.73)$$

A Energia de Ativação (E_a) foi determinada através da Equação de Arrhenius, (3.74) ou (3.75)

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.74)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.75)$$

Nas quais

R = constante dos gases ideais, 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹,

T = temperatura (K).

Plota-se ln k em função de 1/T. O coeficiente angular da reta obtida corresponde a -E_a / R, e o coeficiente linear é ln A.

Os parâmetros termodinâmicos ΔG[‡], ΔH[‡] e ΔS[‡] para a isomerização térmica foram calculados usando a equação de Eyring (3.76) e (3.77), plotando-se ln (k/T) em função de 1/T.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (3.76)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} * \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (3.77)$$

O coeficiente angular da reta obtida equivale a -ΔH[‡] / R, e o coeficiente linear a [ln (k_B / h) + ΔS[‡] / R].

Sendo

k_B = constante de Boltzmann, 1,3806503·10⁻²³ J · K⁻¹.

h = constante de Planck, 6,62606876·10⁻³⁴ J·s,

R = constante dos gases ideais, 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹.

A Energia Livre de Gibbs de Ativação, ΔG[‡] pode ser calculada a partir de

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (3.78)$$

Equações não lineares empregadas nos estudos cinéticos.

O nome entre parênteses é o nome da função no *software* Origin 8.0[®].

Monoexponencial (*Exponential*)

$$y = y_0 + Ae^{R_0x} \quad (3.79)$$

y = variável dependente

x = variável independente

y₀ = compensação (*offset*)

A = valor inicial

R₀ = constante cinética

Biexponencial (*ExpDec2*)

$$y = A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} + y_0 \quad (3.80)$$

y₀ = compensação (*offset*)

A₁ = amplitude 1

A₂ = amplitude 2

t₁ = constante cinética 1

t₂ = constante cinética 2

Sigmoidal (*Boltzmann*)

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (3.81)$$

A₁ = valor inicial

A₂ = valor final

x₀ = centro (ponto de inflexão)

dx = constante de tempo

Caracterizações Espectroscópicas dos produtos

4-HO-Azo-Me

RMN ^1H (300 MHz, acetona- d_6)

δ 2.41 (s, 3H), 6.92 – 7.06 (m, 2H), 7.26 – 7.42 (m, 2H), 7.74 – 7.80 (m, 2H), 7.81 – 7.87 (m, 2H), 9.06 (s, 1H).

4-HO-Azo-Me

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Figura A.1 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do 4-HO-Azo-Me em benzeno.

Tabela A.1 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do 4-HO-Azo-Me em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	
	Forma <i>E</i>	Forma <i>Z</i>
302	6421,7	7206
304	7023,9	7222
348	25700	1553,2
370	15700	771,8
363*	20228	938,7
366	18400,9	883,5
436	1035,5	2080,5
450	970	2110,7

* (maior razão ε *E* / ε *Z*)

2-HO-Azo-Me

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 6.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.15 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 12.76 (s, 1H).

2-HO-Azo-Me

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Calculado: 226.1106. Encontrado: 226.1047

Figura A.2 - Absorção molar do (*E*)-2-HO-Azo-Me em benzeno.

Tabela A.2 - Absorções molares do (*E*)-2-HO-Azo-Me em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
334	19900
366	9715
371	8985
396	9977

4-HO-Azo-NO₂

RMN ¹H – (300 MHz, acetona-d₆) δ 7.03 – 7.10 (m, 2H), 7.91 – 7.98 (m, 2H), 8.03 – 8.10 (m, 2H), 8.39 – 8.47 (m, 2H), 9.41 (s, 1H).

4-HO-Azo-NO₂

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH 0,1% ácido fórmico

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Figura A.3 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do 4-HO-Azo-NO₂ em benzeno.

Tabela A.3 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do 4-HO-Azo-NO₂ em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	
	Forma <i>E</i>	Forma <i>Z</i>
302	9377	3665
324	8600	8500
370	26900	1878
383 *	24025	1000
450	1460	2640

* (maior razão ε E / ε Z)

2-HO-Azo-NEt₂

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃)

δ 1.24 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 3.46 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 6.73 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.00 (ddd, *J* = 8.4, 5.3, 1.5 Hz, 2H), 7.18 – 7.25 (m, 1H), 7.74 – 7.81 (m, 2H), 7.83 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 13.23 (s, 1H).

2-HO-Azo-NEt₂

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH 0,1% ácido fórmico

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

HO-(Azo-Me)₂

δ 2.44 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 7.13 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.29 – 7.38 (m, 4H), 7.83 (dd, J = 8.3, 3.9 Hz, 4H), 7.98 (dd, J = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 8.54 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 13.36 (s, 1H).

HO-(Azo-Me)₂

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Figura A.4 - Absorções molares dos isômeros *E,E* e *E,Z* do HO-(Az-Me)₂ em benzeno.

Tabela A.4 - Absorções molares dos isômeros *E,E* e *Z,E* do HO-(Az-Me)₂ em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)		
	Forma <i>E,E</i>	Forma <i>E,Z</i>	(<i>E</i>)- <i>p</i> -Azo-Me
302	10927,4	13734,6	
351	40700	14615	
366	31807,7	9404,67	20675
371*	27206,5	7475.35	17304
440	7618	7726.18	
450	6543,6	7057.24	

* (maior razão ε *E,E* / ε *E,Z*)

MeO-(Azo-Me)₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.44 (d, *J* = 2.0 Hz, 3H), 2.44 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H), 4.11 (s, 3H), 7.21 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.05 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H).

MeO-(Azo-Me)₂

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Figura A.5 - Absorções molares dos isômeros *E,E* e *Z,Z* do MeO-(Azo-Me)₂ em benzeno.

Tabela A.5 - Absorções molares dos isômeros *E,E* e *Z,Z* do MeO-(Az-Me)₂ em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)		
	Forma <i>E,E</i>	Forma <i>Z,Z</i>	(<i>E</i>)- <i>p</i> -Azo-Me
302	16518.74	9972.69	
339	36600	4724.43	
366*	26193.2	2354.12	13100
440	3513.45	3199.6	
450	2925.42	3036.08	
460	2472.72	2643.65	

* (maior razão ε *E,E* / ε *Z,Z*)

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH 0,1% ácido fórmico

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH 0,1% ácido fórmico

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

NO₂-Azo-OH-Azo-NEt₂

(200 MHz, CDCl₃) δ 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 3.49 (q, J = 7.0 Hz, 4H), 6.77 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.94 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.48 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 13.93 (s, 1H).

NO2-Azo-OH-Azo-NEt2
ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH 0,1% ácido fórmico

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Figura A.6 - Absorções molares dos isômeros *E,E* e *Z,E* do $\text{NO}_2\text{-Az-OH-Az-NEt}_2$ em benzeno.

Tabela A.6 - Absorções molares dos isômeros *E,E* e *Z,E* do $\text{NO}_2\text{-Az-OH-Az-NEt}_2$ em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε ($\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	
	Forma <i>E,E</i>	Forma <i>Z,E</i>
302 ^a	9769.6	13195.7
370 ^b	19143.5	4255.18
380	19800	4997.2
480	40859.5	35867

^a (maior razão $\varepsilon_{Z,E} / \varepsilon_{E,E}$)

^b (maior razão $\varepsilon_{E,E} / \varepsilon_{Z,E}$)

M-Azo 2'

(500 MHz, $CDCl_3$) δ 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 3.46 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 6.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.37 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H).

M-Azo 2'

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH 0,1% ácido fórmico

M-Azo 2'

Figura A.7 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do M-Azo 2' em benzeno.

Tabela A.7 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do M-Azo 2' em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	
	Forma <i>E</i>	Forma <i>Z</i>
254	7700 ^a	7700 ^a
313	4477	4476
366	8514,15	16647,3
405	30836,37	5455,54
410 ^b	32545,7	5647
415	33453	5948
416	33 500	6008,4
434	27359,6	7246,46
460	14830,17	7158,3
545	52,4	690,4

^a Valor aproximado. Região de ruído intenso.

^b (maior razão ε *E* / ε *Z*)

M-Azo 1

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.23 (s, 3H), 7.38 – 7.44 (m, 1H), 7.40 – 7.55 (m, 3H), 7.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.86 – 7.95 (m, 1H).

M-Azo 1

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH 0,1% ácido fórmico

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Figura A.8 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do M-Azo 1 em benzeno.

Tabela A.8 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do M-Azo 1 em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	
	Forma <i>E</i>	Forma <i>Z</i>
297	6333,44	7678,4
316	12563,3	7304,4
335	23079,84	4042,28
353	28042,77	794,75
366*	23255,6	178,49
371	20216,15	161,36
402	1741,55	827,05
436	1163,12	2014,78
485	612,4	1014,5

* (maior razão ε *E* / ε *Z*)

M-Azo 2

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 3.45 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.82 (s, 3H), 4.70 (s, 2H), 6.71 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.96 – 7.01 (m, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H).

M-Azo 2

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

Figura A.9 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do M-Azo 2 em benzeno.

Tabela A.9 - Absorções molares dos isômeros *E* e *Z* do M-Azo 2 em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	
	Forma <i>E</i>	Forma <i>Z</i>
316	6872,6	6830
366	9086,1	13154,5
371	11581	12929
402	29621,5	1989
405	30820,2	1851,3
410 ^a	32973,1	1705,4
419	32600	-
434	27896,9	3935,5
485	3939,0	5200
545 ^b	11.1	937,5

a (maior razão ε *E* / ε *Z*)

b (maior razão ε *Z* / ε *E*)

H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 3.45 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.71 (s, 2H), 6.72 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.06 – 7.13 (m, 2H), 7.43 – 7.56 (m, 3H), 7.75 – 8.00 (m, 10H), 8.46 (s, 1H).

H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂

ESI+ | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

ESI- | Amostra dissolvida em DCM e diluída em MeOH

H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂

Figura A.10 - Espectros de Absorção calculados dos isômeros *E,Z*; *Z,E* e *Z,Z* da díade H-Azo-NHAc-O-Azo-NEt₂ em benzeno, através da soma das absorções dos modelos M-Azo 1 e M-Azo 2.

Tabela A.10 - Absorções molares das formas (*E,E*), e das formas (*E*) e (*Z*) de Azo 1 e Azo 2 em benzeno, em comprimentos de onda selecionados.

λ (nm)	ε (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)				
	<i>E,E</i>	(<i>E</i>)-Azo 1	(<i>E</i>)-Azo 2	(<i>Z</i>)-Azo 1	(<i>Z</i>)-Azo 2
316	19243.65	12 500 *	6735 *	7300 *	
353	29600				
371	26891.8	15 032	11 860		
402	30658.5	1686 *	28 972 *		
419	35435.3				
545	88.8				950 *

* Valor obtido a partir dos modelos

Tabela A.11 - Deslocamentos químicos de RMN ^1H de solventes e impurezas possivelmente presentes nas amostras ³⁴¹.

Substância	δ (ppm)
Clorofórmio (em CDCl_3)	7,26
Água (em CDCl_3)	1,56
Acetona (em acetona- d_6)	2,09
Água (em acetona- d_6)	2,84

Tabela A.12 - Intensidades da fonte de radiação empregada.

λ (nm)	Largura de fenda (nm)	Act ^a	Concentração do actinômetro (mol L^{-1})	Φ_{act} ^b	Absorbância do actinômetro no λ_{irr}	I_0 (fótons s^{-1})
254	10	P	0,006	1,25	>2	$5,9 \cdot 10^{13}$
297	10	P	0,006	1,24	>2	$1,96 \cdot 10^{14}$
316	10	P	0,006	1,24	>2	$2,67 \cdot 10^{14}$
335	10	P	0,006	1,23	>2	$3,3 \cdot 10^{14}$
366	5	P	0,006	1,21	>2	$1,21 \cdot 10^{14}$
366	10	P	0,006	1,21	>2	$4,4 \cdot 10^{14}$
371	10	P	0,006	1,21	>2	$4,65 \cdot 10^{14}$
402	5	P	0,006	1,14	>2	$1,59 \cdot 10^{14}$
405	5	P	0,006	1,14	>2	$1,54 \cdot 10^{14}$
434	5	P	0,15	1,01	>2	$1,51 \cdot 10^{14}$
436	10	P	0,15	1,01	>2	$5,86 \cdot 10^{14}$
545	10	R	0,01	0,282	0,8544	$1,17 \cdot 10^{15}$
545	10	R	0,01	0,282	0,92755	$1,5 \cdot 10^{15}$

^a Actinômetro empregado na análise. P = Parker ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$); R = Reinecke ($\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$).

^b Rendimento quântico do actinômetro, segundo a literatura ^{243,235}.

Tabela A.13 - Valores de rendimentos quânticos calculados pelos métodos das variações iniciais e integral, empregando intervalos distintos da cinética de isomerização. Parte 1.

Corante	Processo	λ_{exc} (nm)	I_0 (fótons s ⁻¹)	α^a	M.V. I. ^b	Met.Int. ^c Φ calculado com base no intervalo de conversões relativas (%)						
						(3)	(5)	(10)	(25)	(50)	(75)	(>75)
4-HO-Azo-Me	<i>E-Z</i>	366	$4,4 \cdot 10^{14}$	1	0,23 ($\pm 0,03$)	0,25 ($\pm 0,05$)	0,27 ($\pm 0,13$)	0,26 ($\pm 0,05$)	0,23 ($\pm 0,02$)	0,19 ($\pm 0,01$)	-	-
	<i>E-Z</i>	436	$5,8 \cdot 10^{14}$	1	0,16 ($\pm 0,07$)	0,64 ($\pm 0,22$)	0,45 ($\pm 0,13$)	0,40 ($\pm 0,02$)	0,35 ($\pm 0,00$)	-	-	-
	<i>Z-E</i>	436	$5,8 \cdot 10^{14}$	1	2,03 ($\pm 0,26$)	* ($\pm 0,26$)	5,77 ($\pm 0,92$)	4,67 ($\pm 0,98$)	3,05 ($\pm 0,43$)	2,98 ($\pm 0,35$)	2,83 ($\pm 0,48$)	-
4-HO-Azo-Me + 2-HO-Azo-Me (1:1) (Φ_{E-Z} do 4-HO-Azo-Me)	<i>E-Z</i>	366	$4,45 \cdot 10^{14}$	0,65	0,27 ($\pm 0,02$)	* ($\pm 0,02$)	0,31 ($\pm 0,05$)	0,28 ($\pm 0,02$)	0,24 ($\pm 0,01$)	0,22 ($\pm 0,02$)	0,19 ($\pm 0,01$)	-
HO-(Azo-Me) ₂ (Φ_{E-Z}^{ap})	<i>E,E - E,Z</i>	366	$4,5 \cdot 10^{14}$	1	0,03 ($\pm 0,05$)	0,16 ($\pm 0,16$)	0,08 ($\pm 0,01$)	0,07 ($\pm 0,01$)	0,07 ($\pm 0,01$)	-	-	-
HO-(Azo-Me) ₂ (Φ_{E-Z}^{est})	<i>E,Z</i>	366	$4,5 \cdot 10^{14}$	0,65	0,11 ($\pm 0,01$)	0,12 ($\pm 0,03$)	0,15 ($\pm 0,04$)	0,12 ($\pm 0,03$)	0,11 ($\pm 0,02$)	0,11 ($\pm 0,02$)	-	-
MeO(Azo-Me) ₂ (Φ_{E-Z}^{ap})	<i>E,E - Z,Z</i>	366	$4,45 \cdot 10^{14}$	1	0,11 ($\pm 0,01$)	0,11 ($\pm 0,01$)	0,11 ($\pm 0,03$)	0,12 ($\pm 0,02$)	0,12 ($\pm 0,01$)	0,10 ($\pm 0,00$)	0,07 ($\pm 0,01$)	-
MeO(Azo-Me) ₂ (Φ_{E-Z}^{est})	<i>E-Z</i>	366	$4,45 \cdot 10^{14}$	0,5	0,26 ($\pm 0,01$)	0,26 ($\pm 0,02$)	0,28 ($\pm 0,06$)	0,30 ($\pm 0,04$)	0,29 ($\pm 0,02$)	0,26 ($\pm 0,01$)	0,20 ($\pm 0,01$)	0,18 ($\pm 0,01$)

Tabela A.13 - Valores de rendimentos quânticos calculados pelos métodos das variações iniciais e integral, empregando intervalos distintos da cinética de isomerização. Parte 2.

Corante	Processo	λ_{exc} (nm)	I_0 (fótons s ⁻¹)	α^a	M.V. I. ^b	Met.Int. ^c Φ calculado com base no intervalo de conversões relativas (%)						
						(3)	(5)	(10)	(25)	(50)	(75)	(>75)
M-Azo 1	<i>E-Z</i>	335	$3,32 \cdot 10^{14}$	1	0,23 ($\pm 0,01$)	0,26 ($\pm 0,07$)	0,26 ($\pm 0,03$)	0,25 ($\pm 0,01$)	0,23 ($\pm 0,00$)	0,22 ($\pm 0,01$)	0,22 ($\pm 0,01$)	-
	<i>E-Z</i>	366	$4,5 \cdot 10^{14}$	1	0,23 ($\pm 0,01$)	0,26	0,27 ($\pm 0,02$)	0,25 ($\pm 0,03$)	0,23 ($\pm 0,01$)	0,23 ($\pm 0,01$)	0,22 ($\pm 0,01$)	0,22 ($\pm 0,01$)
	<i>E-Z</i>	436	$5,86 \cdot 10^{14}$	1	0,16 ($\pm 0,02$)	0,76 ($\pm 0,12$)	0,45 ($\pm 0,02$)	0,35 ($\pm 0,03$)	0,30 ($\pm 0,03$)	-	-	-
	<i>Z-E</i>	297	$1,96 \cdot 10^{14}$	1	0,42 ($\pm 0,02$)	0,48 ($\pm 0,12$)	0,46 ($\pm 0,06$)	0,47 ($\pm 0,01$)	0,48 ($\pm 0,01$)	0,44 ($\pm 0,03$)	0,42 ($\pm 0,02$)	-
	<i>Z-E</i>	436	$5,86 \cdot 10^{14}$	1	0,46 ($\pm 0,01$)	0,54 ($\pm 0,19$)	0,65 ($\pm 0,03$)	0,57 ($\pm 0,01$)	0,56 ($\pm 0,01$)	0,54 ($\pm 0,01$)	0,52 ($\pm 0,01$)	-
M-Azo 2	<i>E-Z</i>	366	$4,05 \cdot 10^{14}$	1	0,29 ($\pm 0,02$)	0,62 ($\pm 0,25$)	0,30 ($\pm 0,12$)	0,35 ($\pm 0,08$)	0,34 ($\pm 0,01$)	0,33 ($\pm 0,00$)	-	-
	<i>E-Z</i>	405	$1,54 \cdot 10^{14}$	1	0,38 ($\pm 0,01$)	0,59 ($\pm 0,53$)	0,25 ($\pm 0,14$)	0,42 ($\pm 0,13$)	0,39 ($\pm 0,06$)	0,37 ($\pm 0,01$)	0,34 ($\pm 0,01$)	-
	<i>E-Z</i>	434	$1,51 \cdot 10^{14}$	1	0,37 ($\pm 0,01$)	0,70 ($\pm 0,34$)	0,99 ($\pm 0,88$)	0,53 ($\pm 0,22$)	0,41 ($\pm 0,06$)	0,35 ($\pm 0,01$)	0,34 ($\pm 0,01$)	-

Tabela A.13 - Valores de rendimentos quânticos calculados pelos métodos das variações iniciais e integral, empregando intervalos distintos da cinética de isomerização. Parte 3.

Corante	Processo	λ_{exc} (nm)	I_0 (fótons s ⁻¹)	α^a	M.V. I. ^b	Met.Int. ^c Φ calculado com base no intervalo de conversões relativas (%)						
						(3)	(5)	(10)	(25)	(50)	(75)	(>75)
M-Azo 2	Z-E	366	$1,21 \cdot 10^{14}$	1	0,78 ($\pm 0,01$)	0,83 ($\pm 0,32$)	0,93 ($\pm 0,12$)	0,78 ($\pm 0,08$)	0,82 ($\pm 0,01$)	0,71 ($\pm 0,01$)	0,65 ($\pm 0,01$)	-
	Z-E	545	$1,17 \cdot 10^{15}$	1	0,53 ($\pm 0,02$)	0,88 ($\pm 0,89$)	0,73 ($\pm 0,25$)	0,59 ($\pm 0,12$)	0,46 ($\pm 0,05$)	0,43 ($\pm 0,04$)	0,37 ($\pm 0,05$)	0,35 ($\pm 0,05$)
M-Azo 2'	E-Z	366	$1,22 \cdot 10^{14}$	1	0,32 ($\pm 0,02$)	0,31 ($\pm 0,02$)	0,30 ($\pm 0,02$)	0,34 ($\pm 0,03$)	0,29 ($\pm 0,01$)	-	-	-
	E-Z	405	$1,5 \cdot 10^{14}$	1	0,40 ($\pm 0,01$)	0,336 ($\pm 0,02$)	0,32 ($\pm 0,02$)	0,32 ($\pm 0,02$)	0,34 ($\pm 0,03$)	0,30 ($\pm 0,02$)	0,29 ($\pm 0,01$)	-
	E-Z	434	$1,62 \cdot 10^{14}$	1	0,30 ($\pm 0,01$)	0,25 ($\pm 0,03$)	0,28 ($\pm 0,02$)	0,25 ($\pm 0,02$)	0,32 ($\pm 0,03$)	0,30 ($\pm 0,01$)	0,29 ($\pm 0,01$)	-
	Z-E	366	$1,22 \cdot 10^{14}$	1	0,62 ($\pm 0,04$)	3,01 ($\pm 1,05$)	2,93 ($\pm 0,08$)	2,06 ($\pm 0,05$)	1,37 ($\pm 0,04$)	1,07 ($\pm 0,02$)	-	-
	Z-E	545	$1,2 \cdot 10^{15}$	1	0,29 ($\pm 0,02$)	0,26 ($\pm 0,03$)	0,60 ($\pm 0,05$)	0,35 ($\pm 0,03$)	0,30 ($\pm 0,02$)	0,26 ($\pm 0,03$)	0,25 ($\pm 0,02$)	-
Díade (Φ_{E-Z} de Azo 1)	E,E - Z,E	371	$4,65 \cdot 10^{14}$	0,559	0,20 ($\pm 0,02$)	0,18 ($\pm 0,09$)	0,19 ($\pm 0,08$)	0,17 ($\pm 0,01$)	0,18 ($\pm 0,01$)	0,19 ($\pm 0,00$)	0,21 ($\pm 0,01$)	0,22 ($\pm 0,00$)

Tabela A.13 - Valores de rendimentos quânticos calculados pelos métodos das variações iniciais e integral, empregando intervalos distintos da cinética de isomerização. Parte 4.

Corante	Processo	λ_{exc} (nm)	I_0 (fótons s ⁻¹)	α^a	M.V. I. ^b	Met.Int. ^c Φ calculado com base no intervalo de conversões relativas (%)						
						(3)	(5)	(10)	(25)	(50)	(75)	(>75)
Díade (Φ_{E-Z} de Azo 2)	<i>E,E</i> - <i>E,Z</i>	371	$4,65 \cdot 10^{14}$	0,441	0,53 ($\pm 0,01$)	-	-	-	-	-	-	-
Díade (Φ_{E-Z} de Azo 2)	<i>E,E</i> - <i>E,Z</i>	402	$1,59 \cdot 10^{14}$	0,945	0,38 ($\pm 0,02$)	0,70 ($\pm 0,12$)	0,57 ($\pm 0,14$)	0,44 ($\pm 0,10$)	0,38 ($\pm 0,01$)	0,37 ($\pm 0,01$)	0,34 ($\pm 0,01$)	-
Díade (Φ_{E-Z} de Azo 1)	<i>E,E</i> - <i>Z,E</i>	402	$1,59 \cdot 10^{14}$	0,22	0,30 $\pm 0,01$	-	-	-	-	-	-	-
Díade (Φ_{Z-E} de Azo 1)	<i>Z,Z</i> - <i>E,Z</i>	316	$2,67 \cdot 10^{14}$	0,65	0,42 ($\pm 0,01$)	0,58 ($\pm 0,59$)	0,24 ($\pm 0,14$)	0,47 ($\pm 0,1$)	0,54 ($\pm 0,02$)	0,54 ($\pm 0,01$)	0,54 ($\pm 0,01$)	-
Díade (Φ_{Z-E} de Azo 2)	<i>E,Z-E,E</i>	545	$1,5 \cdot 10^{15}$	1	0,34 ($\pm 0,04$)	1,87 ($\pm 2,96$)	0,59 ($\pm 0,31$)	0,41 ($\pm 0,1$)	0,35 ($\pm 0,01$)	0,31 ($\pm 0,02$)	0,28 ($\pm 0,02$)	0,27 ($\pm 0,02$)

a) α : fator de correção devido à competição de absorção entre uma unidade cromofórica e um conjunto (bis-azobenzeno, díade ou mistura física). No cálculo de Φ , deve ser multiplicado pelo ε do conjunto, e pelo I_0 . Vide Equação 3.62.

b) Método das variações iniciais (conversão entre 5 e 10%). Equação 3.44.

c) Método integral. Equação 3.39.

* Não computado por escassez de pontos.

Φ_{E-Z}^{ap} - Rendimento quântico aparente. Calculado segundo as equações 3.44 e 3.39, considerando fração de luz absorvida pelo conjunto, e usando ε do conjunto.

Φ_{E-Z}^{est} - Rendimento quântico estimado. Calculado segundo a equação 3.62, considerando fração de luz absorvida por cada subunidade, e usando ε da subunidade.

O último valor de cada linha corresponde ao PSS (máxima concentração possível do fotoproduto).

SÚMULA CURRICULAR

1 Dados Pessoais

Nome: Adrian Kreuz

Local e data de Nascimento: Aarberg – Bern, Suíça – 6 de setembro de 1990.

2 Educação

Escola de Educação Básica Pedro II, Blumenau, Santa Catarina, 2007. Ensino Médio.

Universidade Regional de Blumenau (FURB), Blumenau, Santa Catarina, 2012.
Bacharel em Química.

3 Ocupação

- Bolsista de Mestrado, CNPq, setembro de 2012 a setembro de 2013. Processo 152263/2012-8.
- Bolsista de Doutorado, CNPq, outubro de 2013 a setembro de 2017. Processo 162726/2013-9.
- Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo junto às Disciplinas:
 - QFL 4020 - Química Geral - ministrada aos alunos de graduação do curso de Química. 2º Semestre de 2013.
 - QFL 0342 - Reatividade de Compostos Orgânicos - ministrada aos alunos de graduação do curso de Farmácia e Bioquímica. 1º Semestre de 2016.

- Bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência - PIBID, Capes. Março a agosto de 2012.
- Técnico de Laboratório Júnior. Umwelt Biotecnologia Ambiental, Blumenau, SC. Março a julho 2012.
- Monitoria nas disciplinas de Físico-Química, Físico-Química I e II e Físico-Química Experimental no Departamento de Química da Universidade Regional de Blumenau. Agosto de 2010 a dezembro de 2011. 1216 horas/aula.
- Iniciação Científica:

“Estudos da Interação de um sal de pirílio com diferentes aminas em solução por meio da técnica de fluorescência” sob orientação do Profº Drº Vanderlei Gageiro Machado. Universidade Regional de Blumenau. Financiamento do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento - CNPq. Agosto de 2009 a julho de 2010.

4 Publicações

Trabalho de Conclusão de Curso:

“Estudo da adsorção de Mercúrio (II) em escamas da pinha da *Araucaria Angustifolia*, e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos”. Sob orientação do Profº Drº Paulo Cesar de Jesus. Universidade Regional de Blumenau, 2011.

Relatório de Estágio Supervisionado Curricular Obrigatório:

“Realização de Análises Laboratoriais e Desenvolvimento e Aperfeiçoamento de Métodos Analíticos para efluentes e águas”. Realizado no Laboratório Físico-Químico da empresa Umwelt Biotecnologia Ambiental Ltda. Sob orientação da Profª Msc. Morgana Kretzschmar e supervisão da Msc. Alexandra Lindner. Universidade Regional de Blumenau, 2012.

Participação em Congressos:

Resumos:

- KREUZ, A.; MACHADO, V.G.; TORRI, E. Estudos da Interação de um sal de pirílio com diferentes aminas em solução por meio da técnica de fluorescência. IV Mostra Integrada de Pesquisa e Extensão. Universidade Regional de Blumenau, Blumenau. 28 e 29 de setembro de 2010. Trabalho reconhecido com o Prêmio Destaque Fritz Müller - Universidade Regional de Blumenau/Fundação Fritz Müller, 2010.
- KREUZ, A.; MACHADO, V.G.; TORRI, E. Estudos da Interação de um sal de pirílio com diferentes aminas em solução por meio da técnica de fluorescência. 18º Encontro de Química da Região Sul. Curitiba, PR. 11 a 13 de novembro de 2010.
- KREUZ, A.; SAUGO, R.; JESUS, P.C.; MACHADO, C. Estudo da influência do pH na adsorção de mercúrio (II) utilizando casca de pinhão como adsorvente. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis, SC. 25 a 28 de maio de 2011.
- EVARISTO SILVA, C.; KREUZ, A.; SCHARF, M. A Fotografia convencional como uma técnica de ensino e aprendizagem de reações de oxirredução na Educação Básica. In: XVI Encontro Nacional de Ensino de Química / X Encontro de Educação Química da Bahia. 17 a 20 de julho de 2012, Salvador, BA.
- 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.

- KREUZ, A.; AZZELLINI, G. C. Synthesis of aromatic azo dyes using stable diazonium salts: Influence of the reaction conditions on the mono and disubstituted product ratio. In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Goiânia, GO. 30 de maio a 2 de junho de 2016.
- AZZELLINI, G. C.; KREUZ, A. Photo and Thermal Isomerization of Azophenol and Bis-Azophenol Derivatives: Additional Evidences for a Concerted Inversion Mechanism In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Goiânia, GO. 30 de maio a 2 de junho de 2016.

Apresentações Orais em Sessão Coordenada da área de fotoquímica:

- Produção de Filmes Fotoativos de 4-hidróxi-4'-nitro-Azobenzeno Suportado em Amino-Dendrímero de Segunda Geração (NH₂-PPI-G₂). 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, SP. 25 a 28 de maio de 2013.
- Photo and Thermal Isomerization of Azophenol and Bis-Azophenol Derivatives: Additional Evidences for a Concerted Inversion Mechanism. 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Goiânia, GO. 30 de maio a 2 de junho de 2016.