



Universidade Estadual de Campinas

**INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

**Cinética de Foto e Termoisoimerização de Azocompostos em
Matrizes Poliméricas**

Dissertação de Mestrado

**Campinas
Agosto de 2004**

Aluno: Valter Décio Dias

Orientadora: Prof. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

D543c

Dias, Valter Decio.

Cinética de Foto e Termoisomerização de
Azocompostos em Matrizes Poliméricas / Valter
Decio Dias. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

Dissertação de Mestrado – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Azocompostos. 2. Fotoisomerização. 3.
Cinética. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

*Dedico este trabalho à minha querida mãe Elidia, meu grande
amigo Joaquim e a toda minha família.*

Agradecimentos

Primeiramente, a professora Teresa pela oportunidade e, posteriormente, pela confiança, amizade, orientação e motivação ao longo de todo trabalho; a todos os amigos do grupo pelos inúmeros momentos agradáveis e por ajudarem nas dúvidas e questionamentos; aos demais colegas do Instituto e também aos funcionários pelo suporte técnico sem o qual não seria possível realizar este trabalho.

A Profa. Dra. Débora Terezia Balogh do Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física USP de São Carlos pelo auxílio nas sínteses, purificações e caracterizações dos polímeros.

Ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross e ao Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos pela colaboração na parte experimental e nas discussões dos resultados.

Ao Sistema de Apoio ao Estudante da Unicamp (SAE) por toda a assistência oferecida desde a graduação.

À Fapesp pela bolsa concedida e pelos financiamentos nos projetos do grupo.

Ao CNPq, MCT/CNPq/PADCT/IMMP e ao FAEP/Unicamp pelos auxílios à pesquisa concedidos ao grupo.

Currículo

Dados Pessoais

Nome: Valter Decio Dias

Endereço: Rua João Salgueiro, 711, Porto Ferreira, SP.

Formação Acadêmica

Título de Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Campinas (1998-2001).

Produção Científica

Iniciação Científica

“Validação e Comparação do Desempenho da Aplicação da Metodologia de Análise em Fluxo Monosegmentado (MSFA) Acoplado a Biosensor Potenciométrico”, Bolsa de Trabalho/Pesquisa SAE-Unicamp, (03/2001-08/2001).

“Aplicação da Metodologia de Análise de Injeção em Fluxo (FIA) Acoplado a Biosensor Potenciométrico para a Determinação de Vitamina C em Amostras de Sucos Naturais e Industrializados”, Bolsa CNPq/PADCT/MCT, Unicamp, (03/2000-03/2001).

“Preparação de Biosensor sensível a Vitamina C”, Bolsa de Trabalho/Pesquisa SAE-Unicamp, (01/1999-01/2000).

“Determinação de Cianeto Livre em Amostras de Aguardente de Mandioca”, Bolsa de Trabalho/Pesquisa SAE-Unicamp, (08/1998-01/1999).

Resumos de trabalhos científicos apresentados em congressos

“Cinética de Foto e Termoisomerização em Filmes Fotocromáticos Espessos e Finos Dopados com Azocompostos. Efeito do Processamento nas Distribuições de Volumes Livres”, V, D. Dias (PG); Dra. S. B. Yamaki (PG), Profa. Dra. T. D. Z. Atvars (PQ), VIII Encontro Latino Americano de Fotoquímica e Fotobiologia (ELAFOT), La Plata, Argentina, painel, (11/2004).

“Photo and Thermal Isomerization Kinetic of Functionalized Polymers Using Azo Dye”, V. D. Dias (PG), Dr. M. L. de Andrade (PG), Dra. S. B. Yamaki (PG), Profa. Dra. T. D. Z. Atvars (PQ), 3rd SBPMat Meeting-Symposium C: Supramolecular Materials and Devices, Foz do Iguaçu, Brasil, painel (10/2004).

“Roto-Vibracional – Novos Elementos para o Aprimoramento do Ensino de Espectroscopia”, V. D. Dias (PG), Profa. C. Martelli (PQ), Profa. Dra. T. D. Z. Atvars (PQ), Primeiro Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química (EPPEQ), Campinas-SP, painel, (09/2004).

“Dinâmica de Foto e Termoisomerização de Azocompostos em Solução. Efeito de Fricção do Solvente nas Constantes de Velocidade em meio Isodielétrico”, V, D. Dias (PG); Dra. S. B. Yamaki (PG); Profa. Dra. T. D. Z. Atvars (PQ), 27^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino-americano de Química, Salvador, BA, painel, (05/2004).

“Cinética de Foto e Termoisomerização de Azocompostos: Ocupação Seletiva de Volumes Livres em Matriz Polimérica”, V, D. Dias (PG); Dra. S. B. Yamaki (PG), Profa. Dra. T. D. Z. Atvars (PQ), Terceiro Encontro do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP), Atibaia-SP, painel, (04/2004).

“Cinética de Foto e Termoisomerização de Azocompostos em Solução”, V, D. Dias (PG); Dra. S. B. Yamaki (PG), Profa. Dra. T. D. Z. Atvars (PQ), Segundo Encontro do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP), Atibaia-SP, painel, (04/2003).

“Propriedades Ópticas de Azocorantes em Filmes Poliméricos”, V. D. Dias (PG); Dra. S. B. Yamaki (PG), Profa. Dra.T. D. Z. Atvars Primeiro Encontro do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP) Atibaia-SP, painel (04/2002).

“Otimização da Determinação de Ácido Ascórbico em Sistema FIA-Potenciométrico”, V. D. Dias (IC); E. O. de Cerqueira (PG); K. Y. Chumbimani (PG); L.T. Kubota (PQ) e R. J. Poppi (PQ), 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, painel, (05/2001).

“Estudo Comparativo da Aplicação de Diferentes Metodologias Analíticas na Determinação de Vitamina C”, V. D. Dias (IC); Prof. Dr. Ivo M. Raimundo Jr. (PQ), Prof. Dr. Lauro T. Kubota (PQ), IX-Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, painel, (Primeiro Semestre de 2001).

“Determinação de Ácido Ascórbico em Amostras Reais de Sucos Utilizando Metodologia Potenciométrica em Sistema em Fluxo FIA”, V. D. Dias (IC); J. C. B. Fernandes (PG); E. O. de Cerqueira (PG); K. Y. Chumbimani (PG); L.T. Kubota (PQ) e R. J. Poppi (PQ), VIII-Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, painel, (Segundo Semestre de 2000).

Publicação

“The Role of Viscosity on the Photo and Thermoisomerization of Dimethylaminoazobenzene in Solutions of Toluene/Polystyrene”, V. D. Dias (PG); Dra. S. B. Yamaki (PG), Profa. Dra.T. D. Z. Atvars (PQ), J. Photochem. Photobiol. A: Chem.

Outros

Monitorias:

Período de 03/2001 a 07/2001, Monitoria da Disciplina de Química Geral (QG-102), IQ-Unicamp, turmas D, E, F.

Período de 03/2004 a 07/2004, Programa de Estágio Docente (PED) para a Disciplina de Físico-Química Experimental-II (QF-732), Departamento de Físico-Química, IQ-Unicamp.

Cursos Científicos:

“Química Quântica Computacional & Aplicações Práticas”, (40 horas), Prof. Dr. Rogério Custódio e Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon, Projeto Universidades Integradas (G-6), FFCLRP-USP, (06/1998) Ribeirão Preto, SP.

“Planejamento e Otimização de Experimentos” (40 horas), Prof. Dr. Roy Edward Bruns, (05/2001), Poços de Caldas, MG.

Experiência Profissional:

Participação no Projeto de Prestação de Serviço Universidade-Empresa, período de 03/2001 a 05/2001, IQ-Unicamp, Área de atuação: Espectroscopia, Objetivos: Parecer Técnico sobre motivo/causa no deslocamento da pintura epóxi do galpão da empresa Embraer.

RESUMO

CINÉTICA DE FOTO E TERMOISOMERIZAÇÃO DE AZOCORANTES EM MATRIZES POLIMÉRICAS

Neste trabalho foram estudados os processos de foto e termoisomerização dos azocorantes *4-Dimetil aminoazobenzeno (DAB)*; o *[4-(N-(2-hidroxietil)-N-etil)-4'-nitroazobenzeno] (DR1)*; e o *[4-(N-(2-hidroxietil)-N-etil)-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno] (DR13)*, buscando-se fazer uma correlação com a viscosidade do meio, com os efeitos da matriz, com o efeito do recozimento e com o efeito da polaridade do meio. Duas formas de incorporação dos corantes foram estudadas: sistema dopado e funcionalizado. As curvas cinéticas foram obtidas através do acompanhamento das mudanças espectrais associadas ao processo de isomerização syn/anti sendo estes dados tratados com funções mono-exponenciais, exponenciais estendidas e funções bi-exponenciais.. A influência da viscosidade do meio foi avaliada através do monitoramento do comportamento cinético das moléculas fotocromáticas dissolvidas em soluções de poliestireno em tolueno (PS/tolueno), contendo diferentes frações mássicas de PS e mostraram que as conversões obedecem à relação linear prevista por Arrhenius para reações unimoleculares. O efeito da viscosidade do meio foi explicado pela teoria modificada do estado de transição (TST). Em filmes de PS as cinéticas podem ser bem descritas por funções bi-exponenciais. As diferenças observadas nas cinéticas do corante DAB nos filmes obtidos por espalhamento de soluções e por espalhamento centrífugo foram explicadas com base nas diferenças de ordenamento do sistema. As diferenças observadas nas cinéticas em filmes recozidos foram explicadas pelas alterações produzidas na distribuição de volumes livres. O efeito da polaridade do meio, demonstrado nos estudos comparativo entre filmes de poliestireno PS, poli (acrilato de metila) PMA e copolímero aleatório PS-PMA se deve a diferença na estabilização dos estados de transição.

ABSTRACT

KINETICS OF PHOTO AND THERMOISOMERIZATION AT AZO DYES IN POLIMERIC MATRIX.

In this work we had been studied the photo and thermal isomerization processes of the azo dyes (4-Dimethyl aminoazobenzene (**DAB**); [4-(N-(2-hidroxiethyl)-N-ethyl)-4'-nitroazobenzene] (**DR1**); [4-(N-(2-hidroxiethyl)-N-ethyl)-2'-chlore-4' nitroazobenzene] (**DR13**)) searching to make correlation with rate constants and the viscosity of the polymeric solutions, the effect of the matrix, the effect of the annealing the polymeric films and the effect of the polarity matrix. Two forms of incorporate of the azo dyes had been studied: doped and funcionalized systems. The kinetic curves had been gotten by the accompaniment of spectral changes associates to the syn/anti isomerization process being these data fitted with mono-exponential, exponential streched and bi-exponential functions. The viscosity effect was evaluated by the accompaniment of the kinetic behavior of photochromatic dyes dissolved in solutions of polystyrene in toluene (PS/toluene). The results shows that conversions obey the linear relation foreseen for Arrhenius for unimoleculars reactions and the effect of the viscosity at the rate constants was explained by the modified theory of the state of transition (TST). In PS films, the kinectic can be well-described by bi-exponential functions and the diference observed in kinetics behaviours of DAB dye in films gotten by scattering solutions and by centrifuge deposition had been explained on the basis of diferent level of order in the system. Diference observed in kinetic behaviours in films annealed had been explained by the different free volumes distributions and its fluctuations. The effect of the polarity matrix studied in functionalized polymers of the DR13 dye linked in: polystyrene (PS-DR13), poly(methyl acrylate) (PMA-DR13) and random copolymers of poly(styrene-co-methyl acrylate) (PS-PMA-DR13) shows that the rate constants at the photo and thermal isomerization growing up with the polarity matrix and it was explained by the stabilization of the trasition state with the increase the polarity matrix.

Índice Analítico

1.0	Introdução	1
1.1	Cinética das Reações Unimoleculares	1
1.1a	Reações em solução	1
1.1b	Reações em estado sólido	9
1.2	Fotofísica e Fotoquímica de Azocompostos	14
1.2a	Transições eletrônicas e regras de seleção	14
1.2b	Conjugação do grupo azo com os anéis e planaridade do sistema.	18
1.2c	Moléculas do Tipo Azobenzeno	23
1.2d	Moléculas do Tipo Aminoazobenzenos	24
1.2e	Moléculas do Tipo Pseudoestilbenos	25
1.3	Isomerização dos Azocompostos	26
1.3a	Moléculas do Tipo Azobenzeno	30
1.3b	Moléculas do Tipo Aminoazobenzenos	33
1.3c	Moléculas do Tipo Pseudoestilbenos:	33
1.4	Mecanismos de Isomerização	34
1.5	Modelos Cinéticos Aplicados ao Fotocromismo	39
1.5a	Princípios de investigação fotocinéticas	39
1.5b	Equações cinéticas gerais para excitação com irradiação contínua.	41
2.0	Objetivos	47
3.0	Procedimento Experimental	48
3.1	Materiais:	48
3.1a	Corantes:	48
3.1b	Monômeros:	48
3.1c	Polimerização em Emulsão:	49
3.1d	Solventes:	49
3.2	Preparação de Filmes por Espalhamento da Solução:	49
3.3	Preparação de Filmes por Espalhamento Centrifugo:	50
3.4	Preparação dos Polímeros Funcionalizados com o Corante DR13.	55
3.5	Caracterização dos Polímeros	61
3.6	Acompanhamento Cinético das Isomerizações em Solução e em Matrizes Poliméricas.	63
3.7	Tratamento Térmico dos Filmes	66
4.0	Resultados e Discussão	67
4.1	Caracterização dos Polímeros	67
4.1a	Cromatografia por Exclusão de Tamanho (GPC)	67
4.1b	Análises Térmicas (DSC e TGA)	67
4.1c	Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	72
4.1d	Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)	78
4.2	Cinética dos Processos de Fotoisomerização	81
4.2a	Estudos em solução	81
4.2b	Estudo em soluções com diferentes viscosidades	85

4.3 Estudos Fotocinéticos em Filmes Poliméricos	89
4.3a Efeito da concentração	89
4.3b Comportamentos cinéticos dos polímeros PS/DR13 e PS-DR13	93
4.3c Efeito da espessura sobre o comportamento cinético	96
4.3d Tratamento térmico em filmes espessos e filmes finos	102
4.3e Cinética dos copolímeros funcionalizados com DR13	107
5.0 Conclusões	110
6.0 Referências:	112
7.0 Apêndice	122
7.1 Acompanhamentos cinéticos dos processos de foto e termoisomerização dos corantes DAB, DR1 e DR13 em tolueno a 10^{-5} mol L ⁻¹ na Temperatura ambiente.	122
7.2 Curvas cinéticas para a reação de termoisomerização do DAB 0,02 e 0,1 % m/m dopado em PS. Filmes preparados por espalhamento de soluções.	125
7.3 Monitoramentos e curvas cinéticas para a foto e termoisomerização dos polímeros funcionalizados.	126

Lista de Abreviaturas

D'	Densidade Óptica
E _a	Energia de Ativação
F'	Fator Fotocinético
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
k ₁	Constante de Velocidade do Primeiro Termo Exponencial
k ₂	Constante de Velocidade do Segundo Termo Exponencial
k _f	Constante de Velocidade Prevista pelo Modelo de Kramer
k _{obs}	Constante de Velocidade Observada
k _{SM}	Constante de Velocidade do Modelo Sumi e Marcus
k _{TST}	Constante de Velocidade da Teoria do Estado de Transição
LUMO	Lower Unoccupied Molecular Orbital
$\overline{M}_w$	Massa Molar Média
POFT	Photoreactive Organic Thin Films
PSS	Estado Fotoestacionário
TC	Teoria das Colisões
Td	Temperatura de Decomposição Térmica
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TOM	Teoria do Orbital Molecular
TST	Teoria do Estado de Transição
V	Volume Livre da Cavidade
V _c	Volume Livre Crítico
V _t	Volume Livre Total
$\Delta V^\#$	Volume de Ativação
W(Xb)	Potencial Quadrático do Modelo de Kramer
(1- α)	Fator de Amplitude do Segundo Termo Exponencial
α	Fator de Amplitude do Primeiro Termo Exponencial
β	Fator de Correção do Modelo de Sumi e Marcus
η	Viscosidade
ρ	Fator da Função Exponencial Estendida

τ	Tempo de Termalização
$\xi(V/V_t)$	Distribuição Gamma de Volumes Livres
$\varepsilon(\lambda)$	Coefficiente de Absortividade Molar
χ^2	Função de Minimização
Φ_E	Rendimento Quântico de Isomerização Anti-Syn
Φ_f	Rendimento Quântico de Fluorescência
Φ_Z	Rendimento Quântico de Isomerização Syn-Anti

Índice de Tabelas

Tabela I. Classificação dos filmes poliméricos segundo critérios de ordenamento molecular.....	11
Tabela II. Deslocamentos espectrais dos isômeros <i>syn</i> (não planar) e <i>anti</i> (planar) do azobenzeno em diferentes solventes ^[62]	21
Tabela III. Efeito da conjugação no deslocamento espectral e na intensidade das bandas de absorção de derivados de azobenzeno em hexano ^[62]	21
Tabela IV. Rendimentos quânticos da foto e termoisomerização do azobenzeno em diferentes bandas de excitação ^[77,97,105]	30
Tabela V. Rendimentos quânticos de <i>foto</i> e <i>termoisomerização</i> do azobenzeno em diferentes solventes ^[97] ..	32
Tabela VI. Fatores e valores dos níveis para o planejamento fatorial (2^4) na preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.....	51
Tabela VII. Planejamento fatorial (2^4) na preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.	52
Tabela VIII. Planejamento fatorial (2^3) para preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.....	53
Tabela IX. Valores dos parâmetros experimentais utilizados após o planejamento fatorial.....	54
Tabela X. Valores de massas molares para o PS, e para os copolímeros.....	67
Tabela XI. Resultados das análises térmicas (TGA e DSC) para os polímeros dopados e funcionalizados. ..	71
Tabela XII. Atribuição dos deslocamentos químicos para os prótons do corante puro e do monômero.....	73
Tabela XIII. Atribuição dos deslocamentos químicos dos espectros de NMR ^{13}C do corante puro e dos polímeros funcionalizados.....	77
Tabela XIV. Comprimentos de onda de absorção UV/VIS dos corantes dissolvidos em PS e PMA.....	78
Tabela XV. Valores estimados por metodologia UV/VIS ^[157] das frações molares do corante DR13 e das unidades monoméricas estireno e acrilato de metila nos copolímeros sintetizados.....	80
Tabela XVI. Constantes de velocidade dos azocorantes em solução de tolueno $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	82
Tabela XVII. Viscosidades e constantes de velocidade da reação de termoisomerização do DAB em soluções de PS/tolueno à Temperatura ambiente.	87
Tabela XVIII. Constantes de velocidade e parâmetros dos ajustes cinéticos de foto e termoisomerizações do DAB em filmes de PS obtidos por espalhamento de soluções em composições de 0,02 e 0,1 % m/m.....	93
Tabela XIX. Constantes de velocidade obtidas pelos ajustes biexponenciais das curvas cinéticas para os polímeros dopados (PS/DR13) e funcionalizados (PS-DR13).	95
Tabela XX. Fatores pré-exponenciais e constantes de velocidade para a fotoisomerização em filmes PS. ..	101
Tabela XXI. Fatores pré-exponenciais e constantes de velocidade para termoisomerização em filmes PS. ..	101
Tabela XXII. Parâmetros para a fotoisomerização dos filmes antes e após o tratamento térmico	104
Tabela XXIII. Parâmetros para a termoisomerização dos filmes antes e após o tratamento térmico.....	106
Tabela XXIV. Constantes de velocidade e fatores pré-exponenciais para ajustes biexponencial das curvas cinéticas dos polímeros funcionalizados em filmes por espalhamentos de soluções.....	108

Índice de Figuras

Figura 1. Superfície de potencial bi-dimensional de Kramer para isomerizações.	5
Figura 2. Superfície de potencial de Sumi e Marcus ^[21,23-32] com flutuações conformacionais em isomerizações de azocompostos.	7
Figura 3. Dependência da constante de velocidade k_{obs} com o tempo de termalização u ^[22]	9
Figura 4. Distribuição gamma de volumes livres em sistemas poliméricos ^[45]	10
Figura 5. Representação das coordenadas para os sistemas <i>anti</i> e <i>syn</i> do grupo azo ^[62]	15
Figura 6. Representação das energias dos orbitais $n(+)$ e $n(-)$ para os isômeros <i>syn</i> e <i>anti</i> do azobenzeno ^[62] . ..	16
Figura 7. Diagrama de níveis de energia e transições eletrônicas para isômeros <i>syn</i> e <i>anti</i> do azobenzeno ^[62] . ..	18
Figura 8. Diagrama de níveis de energia para o azobenzeno ^[62]	20
Figura 9. Sistematização da classificação dos azocompostos ^[71,97,98]	22
Figura 10. Representação da <i>foto</i> e <i>termoisomerização</i> do azobenzeno.	27
Figura 11. Dependência do rendimento quântico com o comprimento de onda de excitação ^[97,105]	31
Figura 12. Dependência do rendimento quântico com a temperatura para azobenzenos ^[71,97,98,105]	32
Figura 13. Mecanismos de rotação e inversão para o azobenzeno.	35
Figura 14. Superfície de energia potencial de Rau para mecanismos dependentes da energia de excitação.	37
Figura 15. Superfícies de energia potencial de Monti obtidos por cálculos ab initio para o mecanismo de rotação <i>a</i> e para o de inversão <i>b</i> ^[71,97,98,128]	38
Figura 16. Estrutura dos azocompostos e do poliestireno.	48
Figura 17. Gráfico cúbico do planejamento fatorial 2^3 na preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.	53
Figura 18. Esquema representativo da reação de preparação do cloreto de acrilóila.	55
Figura 19. Sistema reacional para obtenção do cloreto de acrilóila.	55
Figura 20. Esquema do sistema para purificação do cloreto de acrilóila.	56
Figura 21. Esquema representativo da reação do cloreto de acrilóila e o corante DR13.	57
Figura 22. Esquema do sistema preparação do monômero do DR13.	58
Figura 23. Esquema da reação de copolimerização PS-PMA-DR13.	60
Figura 24. Esquema do sistema utilizado para a preparação dos polímeros funcionalizados.	61
Figura 25. Arranjo esquemático do sistema de irradiação para o monitoramento cinético.	63
Figura 26. Espectros de emissão da lâmpada Hg sem filtros A, com filtro KP-425 B e com filtro KP-560 C. ...	65
Figura 27. Curvas termogravimétricas das amostras de PS com os corantes (PS/DAB 0,02 %, PS/DAB 0,1%, PS/DR1 0,1 % e PS/DR13 0,1 % <i>a</i> . Curvas para a derivada primeira em relação à temperatura para as respectivas curvas termogravimétricas <i>b</i>	68
Figura 28. Curvas termogravimétricas para PS-puro e para os copolímeros PMA-DR13, PS-PMA-DR13 e PS-DR13 <i>a</i> . Curvas para a derivada primeira em relação à temperatura para as respectivas curvas termogravimétricas <i>b</i>	70

Figura 29. Curvas de DSC (segundo aquecimento) para (a) filmes dopados PS (D1), PS/DAB (D2), PS/DR13 (D3) e PS/DR1 (D4) e (b) para os filmes funcionalizados PMMA-DR13 (F1), PS-PMMA-DR13 (F2) e PS-DR13 (F3).	71
Figura 30. Espectros de NMR ^1H para o corante DR13 puro <i>a</i> e para o monômero DR13-acrilato <i>b</i> .	72
Figura 31. Espectros de NMR ^1H para os polímeros funcionalizados PMA-DR13 (a), PS-PMA-DR13 (b) e PS-DR13 (c).	74
Figura 32. Espectros de NMR ^{13}C para o DR13-puro (a) e dos polímeros funcionalizados PS-PMA-DR13 (b), PS-DR13 (c) e PMA-DR13 (d).	76
Figura 33. Espectros eletrônicos de absorção dos corantes DAB (—), DR1 (----) e DR13 (-x-x-) em filmes PS a, e PMMA b.	78
Figura 34. Espectros UV/VIS em filmes do DR13/PS (—), do monômero DR13/PS (---) e do copolímero PS-DR13 (-x-x-).	79
Figura 35. Espectros eletrônicos absorção dos polímeros funcionalizados PS-DR13 (—), PS-PMA-DR13 (- - -) e PMA-DR13 (-x-x-).	80
Figura 36. Curvas cinéticas foto (a) e termoisomerização (b) DAB (○), DR1 (▲) e DR13 (Δ) em solução de tolueno $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	82
Figura 37. Resultados das otimizações das geometrias dos corantes DAB (a), DR1(b) e DR13 (c) nas respectivas conformações anti.	84
Figura 38. Resultado dos cálculos semi-empíricos das variações de energia relacionadas com os mecanismos de inversão e de rotação para os corantes DAB, DR1 e DR13.	85
Figura 39. Monitoramento da fotoisomerização DAB/tolueno. A seta indica o aumento do tempo de irradiação (a).Curvas cinéticas <i>termoisomerização</i> do DAB/tolueno com diferentes viscosidades:(1) 1,44 mPa s; (2) 42,5 mPa s; (3) 246,4 mPa s; (4) 810,0 mPa s; (5) 2166,8 mPa s (b).	86
Figura 40. Curva da dependência das constantes de velocidade da <i>termoisomerização</i> do DAB em soluções de tolueno/PS com viscosidades diferentes.	87
Figura 41. Curvas cinéticas para a reação de <i>fotoisomerização</i> do DAB em PS 0,02 e 0,1 % m/m. Filmes preparados por espalhamento de soluções.	91
Figura 42. Curvas cinéticas de <i>fotoisomerização</i> (a e a') e <i>termoisomerização</i> (b e b') do PS/DR13 e do PS-DR13 e os respectivos dados com ajustes biexponenciais.	94
Figura 43. Curvas cinéticas de <i>foto</i> e <i>termoisomerização</i> de filmes de PS/DAB, preparados por espalhamento de soluções (a,b) e por espalhamento centrífugo (a',b')	97
Figura 44. Curvas cinéticas de <i>foto</i> e <i>termoisomerização</i> de filmes de PS/DR1, preparados por espalhamento de soluções (a,b) e por espalhamento centrífugo (a',b').	99
Figura 45. Curvas cinéticas de <i>foto</i> e <i>termoisomerização</i> de filmes de PS/DR13, preparados por espalhamento de soluções (a,b) e por espalhamento centrífugo (a',b').	100
Figura 46. Curvas cinéticas de <i>fotoisomerização</i> antes, após 6 hs e 12 hs de tratamento térmico em filmes espessos e finos do PS/DR1.	103

Figura 47. Curvas cinéticas de <i>termoisomerização</i> antes, após 6 hs e 12 hs de tratamento térmico em filmes espessos e finos do PS/DR1.	105
Figura 48. Curvas cinéticas de foto (a) e <i>termoisomerização</i> (b) para o polímero funcionalizado PMA-DR13 ajustadas com funções biexponenciais.	108

1.0 Introdução

1.1 Cinética das Reações Unimoleculares

1.1a Reações em solução

A formulação de modelos cinéticos teve início em sistemas simples, como os gases e, as primeiras reações estudadas foram as de decomposição térmica ^[1-10] nos primórdios de 1900. Entre o período de 1920 e 1928, as teorias das reações unimoleculares passaram de meras especulações a modelos robustos ^[1-4] sendo que, neste período, houve a formulação da Teoria das Colisões (TC) ^[1-5] a qual fundamentava as ativações das moléculas reagentes via colisões com moléculas do soluto ou moléculas inertes presentes no sistema. Um dos problemas encontrados nesta teoria foi que ela não era aplicável a uma grande classe de reações, entre elas as reações em fase condensada e as com ativação fotoquímica ^[1]. Porém, seu desenvolvimento forneceu bom embasamento para compreensão de processos de desativação que ocorrem em todas as reações e serviu como fundamento para a elaboração de uma nova abordagem, a Teoria do Estado de Transição (TST), conhecida também como Teoria do Complexo Ativado ^[1-10], aplicável a um grande número de reações, incluindo as reações com ativação fotoquímica e as reações em fase condensada.

As dinâmicas das reações em fase condensada e em fase gasosa diferem significativamente entre si com relação à evolução da reação. Os modelos físicos como a TC ou a TST aplicados em estudos das reações gasosas forneceram fundamentos para a compreensão da evolução das reações, porém quando estes modelos são aplicados aos sistemas condensados a descrição do comportamento cinético do sistema não é satisfatória ^[5,7,8]. Desta forma, as duas teorias necessitaram de modificações para serem úteis às aplicações em reações no estado líquido. As principais modificações dizem respeito à descrição das estruturas dos líquidos e a influência dos campos gerados pelas moléculas de solvente sobre o soluto. Esta influência recebe o nome de “*efeito gaiola*”, e resulta da solvatação do soluto pelas moléculas de solvente. Outra consideração importante para os sistemas líquidos está relacionada à difusão das moléculas reagentes, fato que permitiu identificar e

classificar as reações limitadas por difusão e formalizar relações empíricas para estudos da dependência das constantes de velocidade com propriedades macroscópicas do sistema, como a viscosidade e a polaridade. Da mesma forma, a TST teve que ser modificada para aplicação em sistemas líquidos ^[8], sendo que as diversas relações empíricas foram estudadas para serem aplicadas às reações unimoleculares como as reações de foto e termoisomerização de estilbenos ^[11].

Por exemplo, evidências experimentais da influência do solvente no rendimento quântico de fluorescência de estilbenos, foram obtidas demonstrando-se que ocorre um aumento no rendimento quântico de fluorescência ϕ_f com o aumento da viscosidade, ^[11-15,16] sendo proposto que o meio impõe um aumento na barreira energética na superfície de energia potencial para a rotação da ligação ^[16]. Essas primeiras aproximações resultaram em relações empíricas úteis para quantificar o efeito do meio sobre as velocidades das reações unimoleculares monitoradas por fluorescência ^[15]; em regiões com elevada viscosidade os movimentos lentos do meio restringem os movimentos associados aos decaimentos não radiativos de moléculas de soluto excitadas e resultam em uma barreira energética E_v . Essa relação era descrita de modo análogo à relação empírica de Arrhenius (equação 1).

$$k_{obs} = a_v k_t e^{-E_v / RT} \quad (1)$$

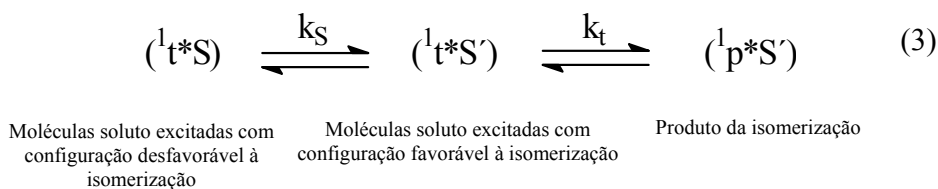
onde a_v é uma constante característica do meio. Em um meio com baixa viscosidade a_v e E_v aproximam-se de zero e da unidade, respectivamente, resultando em $k_{obs}=k_t$, a constante de velocidade intrínseca da reação em condições de baixa fricção.

A relação empírica contendo as constantes de Arrhenius e as aproximações citadas anteriormente levam à equação 2:

$$k_{obs} = a_v A_t e^{-(E_t + E_v) / RT} \quad (2)$$

que converge para a equação empírica de Arrhenius quando a_v e E_v se aproximam dos limites de baixa fricção descritos anteriormente.

A justificativa teórica para a modificação na energia da superfície de potencial pelo meio está baseada na aproximação de Born-Oppenheimer para o soluto e sua “caixa” de solvente. A organização das moléculas de solvente ao redor do soluto excitado é caótica com respeito às exigências geométricas necessárias para a isomerização e há um equilíbrio entre as distintas populações de moléculas de soluto dentro da “caixa” de solvente, ou seja, as moléculas de soluto cujas configurações são favoráveis à isomerização (${}^1t^*S'$) e aquelas com configurações não favoráveis (${}^1t^*S$) [13-15]. Esquemáticamente podemos escrever:



sendo que a constante de velocidade efetiva para a isomerização é um compromisso entre as duas constantes $k_{obs}=k_S k_t$.

Nestes casos, as mudanças na entalpia e na entropia do sistema estão relacionados com as mudanças necessárias na “caixa” de solvente para se atingir as configurações favoráveis às isomerizações [11-17]. Outras relações empíricas, também aplicáveis aos estudos de reações unimoleculares como as isomerizações dos estilbenos podem ser observadas em diversas publicações [13-15,17].

Um problema comum destas relações empíricas era ausência de um modelo físico que fornecesse um suporte teórico para os fenômenos. A busca por uma maior fundamentação resultou na aplicação da TST que, ao contrário da TC, não exige considerações relacionadas aos parâmetros estruturais do solvente e do soluto (como seção de choque ou coeficiente de difusão). O ponto mais difícil na aplicação da TST às reações em solução era a definição das funções de partição do sistema. Este ponto foi superado considerando soluções idealmente diluídas para que o equilíbrio térmico entre os reagentes e o complexo ativado fosse atingido [8,11-21]. Desta forma, a

TST começou a ser aplicada para inúmeras reações em solução incluindo as reações unimoleculares como as isomerizações *foto* e *termoquímicas* dos estilbenos e derivados de azobenzenos ^[21-35]. Porém, alguns pesquisadores ^[17-19, 21-35] atentaram para a baixa eficiência deste modelo na previsão das constantes de velocidade em sistemas viscosos para os quais havia dependência das velocidades das reações com a viscosidade do meio. Esta dependência remete as distribuições de conformações das moléculas de soluto solvatadas pelo solvente. Em fase condensada, existe um grande número de conformações metaestáveis solvatadas pelas moléculas de solvente que diferem pouco a pouco umas das outras sendo que, na temperatura ambiente, o sistema sofre inúmeras flutuações de conformação, governadas pelos movimentos térmicos das moléculas de solvente. Desta forma, com o aumento da viscosidade, os tempos de relaxação entre essas conformações também mudam. Isto invalida a utilização da TST, que sempre considera o equilíbrio térmico entre as moléculas reagentes e as moléculas no estado de transição, o que é aceitável em sistemas com baixa viscosidade, quando as flutuações conformacionais são rápidas. A grande contribuição sobre este tema veio com a aplicação de um modelo dinâmico, proposto por Kramer^[20] em 1940, e que foi posteriormente modificado ^[21-35]. Este modelo pode ser descrito por um potencial duplo, unidimensional, nas coordenadas da reação X que separam os reagentes dos produtos. A Figura 1 esquematiza este modelo onde $W(X)$ é a energia potencial do sistema descrita no modelo de Kramer por um potencial quadrático:

$$W(X) \approx \frac{1}{2} w_0^2 X^2 \quad (4)$$

onde w_0^2 é a curvatura do poço de potencial e X é a coordenada da reação.

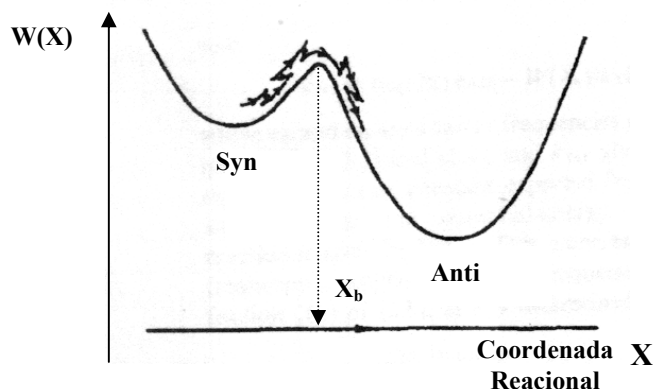


Figura 1. Superfície de potencial bi-dimensional de Kramer para isomerizações.

Seguindo a abscissa até o ponto X_b é possível escrever o potencial $W(X)$ como sendo:

$$W(X) \approx W(X_b) - \frac{1}{2} w_b^2 (X - X_b)^2 \quad (5)$$

onde w_b^2 é a curvatura do topo da barreira de potencial.

As reações químicas ocorrem no sentido dos produtos quando os reagentes conseguem vencer a barreira de potencial como resultado dos movimentos difusivos representados pela trajetória em *zig-zag* na Figura 1, sendo a constante de velocidade inversamente proporcional à viscosidade do solvente (equação 6):

$$k_{kr} = \frac{1}{2\pi\tau} \left(\frac{w_b}{w_0} \right) \exp \left[-\frac{W(X_b)}{k_b T} \right] \propto \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

onde τ é o tempo de termalização, $W(X_b)$ é um potencial quadrático em coordenadas X do tipo: $W(X) = 1/2(w_0)^2 X^2$, com curvatura w_0^2 , w_b é a curvatura no ponto X_b , k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

É interessante comparar as equações de Kramer (equação 6) e de Arrhenius (equação 1). O fator pré-exponencial no modelo de Arrhenius está relacionado com o frequência de colisões entre as moléculas A que reagem com moléculas B resultando em produtos P ou quando as colisões computadas no fator pré-exponencial estão

relacionadas com as colisões entre as moléculas do soluto e também entre as moléculas do soluto com as do solvente. O fator pré-exponencial do modelo de Arrhenius é descrito no modelo de Kramer por um termo dependente do tempo de termalização τ e a energia de ativação do modelo de Arrhenius E_a se relaciona com a altura da barreira de potencial no ponto X_b do modelo de Kramer $W(X_b)$ em concordância com a indicação de que existe uma quantidade de energia mínima abaixo da qual a reação não ocorre. Essa energia mínima pode ser fornecida por meio de colisões com outras partículas, por fótons ou por outro tipo de perturbação. No modelo de Kramer, a barreira energética está também relacionada com a energia necessária para a formação de uma estrutura de solvatação. Como pode ser observado

$$\tau = \frac{k_b T}{(w^2_0 D)} \quad (7)$$

onde D é o coeficiente de difusão que é inversamente proporcional à viscosidade ($D \propto \eta^{-1}$) através da relação de Einstein-Stokes (8):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (8)$$

onde a é o raio hidrodinâmico da molécula.

O modelo de Kramer estabelece que a diminuição da constante de velocidade se deve às flutuações térmicas conformacionais do solvente e ao tempo necessário para que a estrutura de solvatação apropriada seja reorganizada ao redor da molécula de soluto. Apesar deste modelo ser apropriado para reações em fase gasosa, em baixa pressão (baixa fricção), a relação de proporcionalidade entre a constante de velocidade e a viscosidade não é exatamente essa quando a fricção das moléculas do solvente aumenta. Nestes casos, a relação $k \propto \eta^{-1}$ não é satisfatória e modificações deste modelo têm sido feitas com o objetivo de adequar este aos comportamentos cinéticos obtidos [14,18]. Os resultados experimentais têm revelado que a relação mais adequada seria uma relação fracionária entre a constante de velocidade e a viscosidade sendo esta dada por:

$$k \propto \eta^{-\beta} \quad (0 < \beta < 1) \quad (9)$$

A extensão do modelo de Kramer foi proposta Sumi e Marcus ^[21-32] e postula que a reação em solução é ativada por dois tipos de flutuações. Primeiro, as flutuações do arranjo molecular de solvatação do sistema soluto-solvente e segundo, as flutuações vibracionais intra-soluto. São usadas duas componentes para a coordenada da reação: as flutuações do arranjo molecular podem ser observadas na abscissa e são governadas pela flutuação térmica do solvente, muito mais lenta do que as flutuações vibracionais observadas na ordenada da Figura 2.

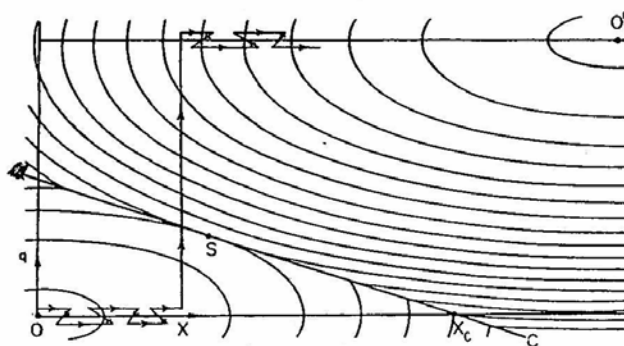


Figura 2. Superfície de potencial de Sumi e Marcus ^[21,23-32] com flutuações conformacionais em isomerizações de azocompostos.

A trajetória reativa (Figura 2) pode ser compreendida da seguinte forma: os movimentos difusivos causados pelas flutuações térmicas do solvente possibilitam que uma estrutura de solvatação seja formada (linhas em *zig-zag* na abscissa) chegando até o ponto X. Neste ponto, a barreira energética entre o estado reagente e o estado dos produtos é vencida pelos rápidos movimentos vibracionais intra-soluto, representados pela linha vertical. Segundo Kramer, que não considera as flutuações vibracionais no avanço da reação, a constante de velocidade deveria ter uma dependência maior com a viscosidade ($k \propto \eta^{-1}$), pois a trajetória reativa deveria ser unidimensional, ou seja, o movimento difusional, sensível à viscosidade, deveria ocorrer até que o ponto Xc sobre a linha C fosse atingido e os produtos fossem formados seguindo a linha C, que caracteriza o estado de transição ligando a

superfície dos reagentes com a dos produtos. Os resultados experimentais confirmam que a dependência da constante de velocidade não é tão grande como descrita pelo modelo de Kramer e, portanto, reforça a modificação feita por Sumi e Marcus onde um segundo processo também ocorre durante a evolução da reação e este é rápido o suficiente para não sentir o efeito da viscosidade do solvente. Neste caso, a constante de velocidade para a reação pode ser descrita pela seguinte equação:

$$k_{SM} = \frac{1}{(k_{TST}^{-1} + k_f^{-1})} \quad (10)$$

onde k_{TST} é a constante de velocidade descrita pela TST, independente das flutuações térmicas e vibracionais do solvente e, k_f , é a constante de velocidade descrita pelo modelo modificado de Kramer no qual as flutuações térmicas e vibracionais são importantes e, portanto, esta constante é proporcional a uma fração do inverso do tempo de termalização $k_f \propto \tau^\beta$ onde ($0 < \beta < 1$).

Quando $\beta \sim 1$, o modelo de Kramer é bem aplicável pois as flutuações vibracionais não são significativas. Porém, a maioria dos dados exhibe $\beta < 1$ o que indica que a diminuição na constante de velocidade com o aumento da viscosidade é menor do que o previsto pela teoria de Kramer. Para regiões de baixa viscosidade, $k_{TST} \ll k_t$ e $k_{obs} \sim k_{TST}$; para regiões de alta viscosidade, $k_t \ll k_{TST}$ e $k_{obs} \sim k_t$. Esta relação tem sido testada em algumas reações de isomerização de estilbenos^[21] e de azobenzenos^[22-32]. Os solventes utilizados nestes trabalhos são o triacetato de glicerol e o 2,4-dicicloexil-2-metilpentano e as viscosidades são variadas com o aumento da pressão do sistema. Um gráfico teórico que representa as regiões de baixa e alta viscosidade e as respectivas associações com as regiões em que se pode ou não aplicar a TST está mostrado na Figura 3

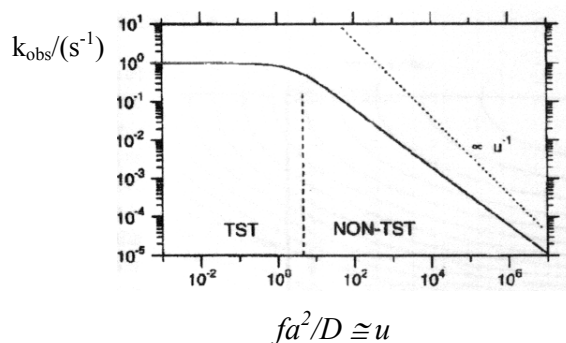


Figura 3. Dependência da constante de velocidade k_{obs} com o tempo de termalização u [22].

O efeito da viscosidade η , sobre as velocidades e mecanismos de reações unimoleculares tem sido matéria de grande interesse. Alguns autores [36-39] estudam os mecanismos envolvidos na isomerização *foto* e *termoquímica* de azobenzeno através do monitoramento cinético destes processos em solventes isotrópicos e colestéricos. Neste caso, a cinética permite que seja avaliado o tipo de mecanismo envolvido na isomerização do azobenzeno: se o intermediário é planar (mecanismo de inversão, $\Delta V^\ddagger \sim -0.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) ou se está fora do plano (mecanismo de rotação, $\Delta V^\ddagger \sim -20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

1.1b Reações em estado sólido

As cinéticas das reações unimoleculares para as isomerizações *foto* e *termoquímicas* de azobenzenos em sistemas sólidos exibem comportamento não linear com o tempo devido a presença de micro-ambientes não uniformes em termos do volume livre disponível e do campo local gerado ao redor de cada molécula reagente pela matriz. Outro fator importante e, diretamente ligado a essa inhomogeneidade de domínios, está relacionado com os processos de relaxação das cadeias poliméricas no estado vítreo.

Diversos autores tratam estas reações de isomerização *foto* e *termoquímicas* em estado sólido com base na teoria do volume livre [40,41]. Nesta se considera que o material polimérico é formado por longas cadeias cujos tamanhos são dados por uma distribuição de Poisson e que dependendo da natureza do polímero, as cadeias se enovelam em uma configuração que dificulta a formação de redes ordenadas [42-44]. A

falha no ordenamento das cadeias gera micro-cavidades no material que são regiões vazias (volumes livres locais) sendo que o somatório de todos os volumes livres locais presentes no material é definido como volume livre do polímero. Robertson ^[45] em 1978, postulou que a distribuição de volumes livres em um material polimérico deve seguir a distribuição Gamma, esquematizada na Figura 4 onde $\xi(V/V_t)$ é a distribuição gamma de volumes livres, V e V_t são, respectivamente, os volumes livres da cavidade e total

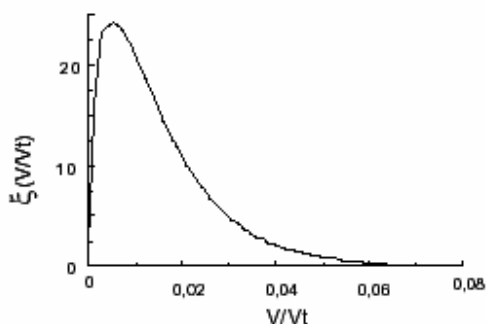


Figura 4. Distribuição gamma de volumes livres em sistemas poliméricos^[45].

A aplicação deste formalismo às cinéticas de reações unimoleculares como as de isomerização foto e termoquímicas de compostos azobenzênicos estabelece que há um volume livre crítico mínimo abaixo do qual as moléculas estão impedidas estericamente de isomerizar, produzindo uma diminuição nas velocidades das reações ^[46]. Atualmente, esse fenômeno tem sido relacionado com as propriedades físico-químicas da matriz como as propriedades viscoelásticas, propriedades estruturais, morfológicas e de organização molecular e os dados cinéticos ajustados com diferentes métodos na tentativa de estruturar um modelo geral para fotorreações em estado sólido. Por exemplo, estudos da dependência das velocidades de conversão e a temperatura indicam que as fotorreações e as reações térmicas diferem em termos de comportamento cinético se o sistema for vítreo ou elastomérico, ou seja, se a temperatura do sistema estiver abaixo ou acima da temperatura de transição vítrea T_g . Esses fenômenos têm sido atribuídos a efeitos de restrição de mobilidade das moléculas fotocromáticas pela matriz e às diferenças nas mobilidades de grupos ou segmentos de cadeias. A interpretação dos resultados

considera a aplicação das equações propostas inicialmente por Doolittle ^[47] e posteriormente por William-Landel-Ferry (WLF) ^[56] tendo estas como base a teoria do volume livre nos materiais poliméricos ^[48].

Atualmente, diferentes técnicas de processamento de filmes poliméricos disponibilizam materiais com diferentes níveis de ordenamento molecular (Tabela I) aos quais se associam determinadas propriedades ópticas e físico-químicas. Desta forma, estudos detalhados do modo com que a organização do material polimérico afeta as propriedades fotocromáticas das moléculas e como o processo fotocromático afeta as propriedades características da matriz se tornaram possíveis. Os resultados indicam que no primeiro caso, a matriz altera as posições e intensidades das bandas de absorção e ainda favorece uma certa conversão entre os isômeros através da diminuição das barreiras energéticas de ativação. Já no segundo caso, o fotocromismo afeta a matriz por meio de aumento ou diminuição de tamanhos de poros, alteração da viscoelasticidade, separação de fases e transporte de massa causados por movimentos difusionais dos corantes na matriz ^[142].

Tabela I. Classificação dos filmes poliméricos segundo critérios de ordenamento molecular.

Nível de Ordenamento	Matriz	Propriedade Óptica
Zero-dimensional	Solução, Polímero Amorfo	Absorção Refração, Emissão, Reflexão
Unidimensional	Filmes com separação de fase Micelas	Espalhamento de Luz
Bidimensional	Filmes estirados, Cristais Líquidos Filmes Spin Coated	Birrefringência, Dicroísmo
Tridimensional	Cristais Líquidos Colestéricos Multicamadas (LBK) Monocristal	Poder Óptico Rotatório Dicroísmo Circular

A sondagem fotocromática tem sido, portanto, utilizada por diversos autores para determinação das distribuições de volumes livres em matrizes poliméricas dopadas e funcionalizadas. Alguns autores, através da Teoria do Volume Livre ^[40,41] e da aplicação das propostas de Robertson-Simha-Curro (Teoria RSC) ^[47-49] avaliam a

variação populacional de regiões tendo um tamanho ou volume livre maior do que um volume livre crítico V_c abaixo do qual as moléculas de corante são impedidas de isomerizar antes e após a aplicação de tratamentos térmicos como o recozimento. A Teoria RSC ^[47,48] propõe que flutuações térmicas provocadas pelo recozimento do filme causam colapsos dos volumes livres maiores que um volume crítico necessário para a isomerização e, conseqüentemente, aplicam equações para calcular a fração de volumes que colapsam durante um determinado tempo de recozimento ^[50-55].

Muitos modelos cinéticos têm sido aplicados qualitativamente e quantitativamente com o objetivo de descrever a cinética de reação destas moléculas nos polímeros ^[45-60]. O mais simples introduz a soma de um ou mais termos exponenciais para ajustar os dados cinéticos ^[59] (equação 11).

$$P(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i t); n \geq 2 \quad (11)$$

onde $P(t)$ representa a dependência da concentração do reagente com o tempo, A é a amplitude e k a constante de velocidade de primeira ordem associada com cada parcela da somatória.

Este modelo descreve a existência de diferentes populações de volumes livres ocupados pelas moléculas sondas. Para exemplificar, podemos citar a fase amorfa do polímero e os sítios de fronteira entre a fase amorfa e os domínios cristalinos. Estes dois ambientes devem ser bem distintos em termos de suas distribuições de volumes livres e, conseqüentemente, o comportamento cinético das sondas vizinhas a estes sítios devem ser bem diferentes ^[59].

Um segundo modelo aplicado para a descrição cinética das reações unimoleculares em matrizes sólidas postula que as reações são dispersivas de primeira ordem ^[59]. Neste caso, o reagente está distribuído em diferentes meios, tendo, portanto, uma distribuição de energias de ativação E_a que diminui com o aumento da temperatura ^[59] (equação 12).

$$P(t) = \frac{P_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2\sigma^2}\right] \exp(-k(\varepsilon)t) d\varepsilon \quad (12)$$

onde P_0 representa a concentração inicial do reagente, σ é a largura da distribuição da energia de ativação (ε), $k(\varepsilon) = \nu \exp(-(\varepsilon_m - \varepsilon)/kT)$ é a dependência da energia com a constante de primeira ordem, ν é um fator de frequência independente da energia e ε_0 e ε_m são as energias dos centros da distribuição e do máximo da barreira de energia, respectivamente.

Um terceiro modelo é o das exponenciais estendidas e descreve a relação empírica de Kohlrausch Williams Watts (KWW) ^[46, 59, 61] (equação 13).

$$P(t) = P_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\rho\right] = P_0 \exp[-(kt)^\rho] \quad (13)$$

onde $P(t)$ representa a dependência da concentração do reagente com o tempo, e P_0 é a amplitude, $(k = 1/\tau)$ é a constante de velocidade de primeira ordem e ρ é a largura da distribuição ^[46,59,61].

Na comparação entre eles, o modelo que introduz a soma de termos exponenciais (equação 11) possui dois parâmetros ajustáveis (a amplitude A e a constante de velocidade de primeira ordem k) para cada termo exponencial; o modelo das distribuições das constantes de velocidade (equação 12) possui três parâmetros ajustáveis (o fator de amplitude P_0 , a constante de velocidade $k(0)$, e a dispersão da distribuição σ) e o modelo das exponenciais estendidas (equação 13) possui três parâmetros (a amplitude total P_0 , a constante de velocidade k , e o expoente ρ).

O motivo pelo qual se utiliza estas funções é que, no caso de um ajuste monoexponencial, as curvas que se ajustarem bem podem ser fisicamente interpretadas como uma distribuição modal de moléculas ocupando volumes livres de um determinado tamanho ^[59]. O outro extremo seriam as curvas que se ajustam bem à função multi ou bi-exponencial sendo sua interpretação física apoiada em distribuições multi ou bi-modal de ocupação de volumes livres, ou seja, duas ou mais

populações de moléculas com constantes de velocidade distintas. A utilização da função exponencial estendida pode fornecer ainda informações de caráter complementar no sentido de permitir estimar a largura da distribuição de constantes e o quão distante estão os dados de um ajuste tipicamente mono exponencial caracterizado pela convergência desta função exponencial estendida para a função monoexponencial com aproximação do expoente ρ do valor unitário [59, 60].

1.2 Fotofísica e Fotoquímica de Azocompostos

1.2a Transições eletrônicas e regras de seleção

Como grande parte do trabalho desenvolvido está relacionado com as cinéticas das conversões entre as formas isoméricas de compostos azobenzênicos, os quais são efetuados espectroscopicamente por medidas dos espectros eletrônicos (UV/VIS), achamos que é importante destacar a natureza das transições eletrônicas envolvidas.

Os grupos azo dos azocompostos e o grupo vinileno dos estilbenos são *iso*- π eletrônicos sendo que a diferença fundamental entre eles é a permutação das ligações σ referentes às ligações C-H nos estilbenos por um par eletrônico localizado em orbitais do tipo sp^2 não compartilhados do grupo azo. A aplicação da teoria de orbitais moleculares explicita a diferença entre os espectros de absorção dos isômeros *syn* e *anti*, suas principais absorções eletrônicas, a relação existente entre estas transições, explica a planaridade do sistema e o efeito dos substituintes dos anéis aromáticos nos níveis eletrônicos. Considerando o esquema mostrado na Figura 5, o grupo azo está no plano xy e a direção ao longo da ligação $N=N$ é a direção do eixo y. Os orbitais atômicos 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z de um dos nitrogênios (N) são denotados por χ_s , χ_x , χ_y e χ_z enquanto os orbitais do outro nitrogênio (N') são denotados por χ'_s , χ'_x , χ'_y e χ'_z .

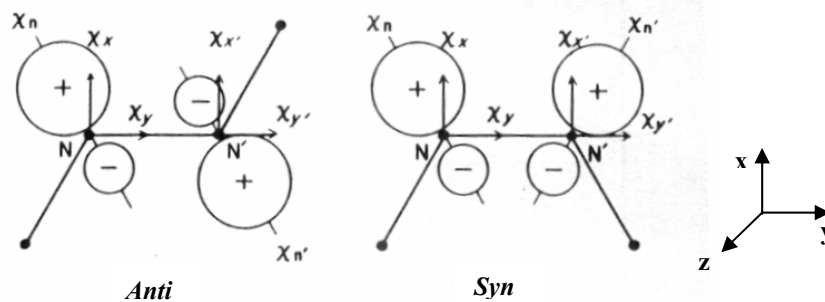


Figura 5. Representação das coordenadas para os sistemas *anti* e *syn* do grupo azo ^[62].

Com isto, podemos escrever as funções de onda para os orbitais moleculares ligantes e antiligantes do tipo π do grupo azo considerando que os orbitais atômicos que contribuem para formar estes orbitais moleculares estão direcionados ao longo do eixo z do sistema de coordenadas (equação 14).

$$\begin{aligned}\phi_{-1} &= 2^{-1/2}(\chi_z - \chi_{z'}) \equiv \phi_{A\pi(-)} && \text{antiligante} && (14) \\ \phi_{+1} &= 2^{-1/2}(\chi_z + \chi_{z'}) \equiv \phi_{A\pi(+)} && \text{ligante} && \end{aligned}$$

A transição ($\pi \rightarrow \pi^*$) no grupo azo ($\phi_{A\pi(+)} \rightarrow \phi_{A\pi(-)}$) é permitida por simetria e está polarizada ao longo do eixo y ^[62]. O par eletrônico não compartilhado sobre o nitrogênio ocupa orbitais tipicamente de caráter sp^2 e, para cada par, podemos escrever a seguinte combinação linear, considerando os orbitais atômicos que contribuem com seus componentes direcionados apropriadamente (equação 15):

$$\begin{aligned}\chi_N &= 3^{-1/2}\chi_s + 2^{-1/2}\chi_x - 6^{-1/2}\chi_y \\ \chi_{N'} &= 3^{-1/2}\chi_{s'} - 2^{-1/2}\chi_{x'} + 6^{-1/2}\chi_{y'}\end{aligned} \quad (15)$$

Os dois pares eletrônicos, localizados sobre os átomos N e N' caracterizados pelas autofunções χ_n e $\chi_{n'}$ sofrem sobreposição e a combinação destes resulta em dois orbitais moleculares com diferentes energias sendo que, no estado fundamental, se encontram ocupados:

$$\begin{aligned}
 2^{-1/2}(\chi_n - \chi_{n'}) &\equiv \phi_{An(-)} && \text{antissimétrico} && (16) \\
 2^{-1/2}(\chi_n + \chi_{n'}) &\equiv \phi_{An(+)} && \text{simétrico}
 \end{aligned}$$

A integral de sobreposição entre χ_n e $\chi_{n'}$, $S_{n,n'}$, pode ser escrita da seguinte forma:

$$(\text{anti}): S_{n,n'} = 3^{-1}S_{2s-2s} + 6^{-1}S_{2p\sigma-2p\sigma} - 2^{-1}S_{2p\pi-2p\pi} - 2^{1/2} \times 3^{-1}S_{2s-2s-2p\sigma} \quad (17)$$

$$(\text{syn}): S_{n,n'} = 3^{-1}S_{2s-2s} + 6^{-1}S_{2p\sigma-2p\sigma} + 2^{-1}S_{2p\pi-2p\pi} - 2^{-1/2} \times 3^{-1}S_{2s-2p\sigma}$$

Os dados tabelados para as integrais de sobreposição ^[62] são -0,111 para o isômero *anti* e +0,103 para o isômero *syn*. A integral de ressonância entre χ_n e $\chi_{n'}$ é denotada por $k_{n,n'}$ β na qual β representa a integral de ressonância padrão para a ligação C-C no benzeno e $k_{n,n'}$ é o parâmetro de ressonância. Assumindo a proporcionalidade entre a integral de sobreposição e a integral de ressonância o valor do parâmetro de ressonância $k_{n,n'}$ é -0,447 para o isômero *anti* e +0,415 para o isômero *syn*. Dessa forma, o orbital $\phi_{An(+)}$ do isômero *anti* deve ter maior energia do que o orbital $\phi_{An(-)}$ do isômero *syn* e o orbital molecular $\phi_{An(+)}$ deve ter menor energia do que o orbital $\phi_{An(-)}$. Isto indica que num diagrama de níveis de energia, a ordem destes orbitais deve ser invertida (Figura 6).

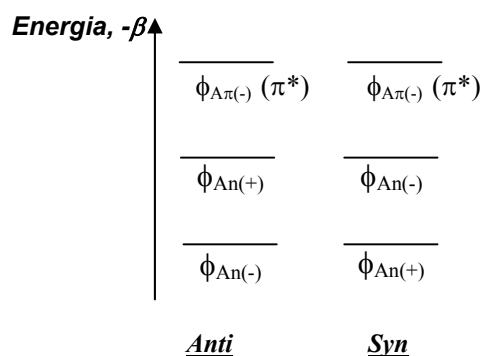


Figura 6. Representação das energias relativas dos orbitais $n(+)$ e $n(-)$ para os isômeros *syn* e *anti* do azobenzeno ^[62].

A transição de um elétron de um dos orbitais $\phi_{An(+)}$ ou $\phi_{An(-)}$ para o orbital $\phi_{A\pi(-)}$ é simbolizada por $n(+)-\pi^*$ e $n(-)-\pi^*$. Os orbitais do tipo n são combinações lineares de orbitais híbridos sp^2 e os orbitais moleculares antiligantes π são combinações lineares de orbitais atômicos do tipo $2p\pi$. Os respectivos momentos de transição destas transições ($n-\pi^*$), $M_{n(+)-\pi}$ e $M_{n(-)\pi}$, podem ser expandidos em muitos termos sendo que, somente são diferentes de zero àqueles envolvendo o componente χ_s do orbital n , o componente χ_z do orbital π^* , o componente $\chi_{s'}$ do orbital n' e o componente $\chi_{z'}$ do orbital π'^* . As transições de um elétron do orbital S para o orbital Z têm um momento de transição não nulo ao longo do eixo z cuja magnitude é de $+0,554 \text{ \AA}^0$ e é calculado pela equação 18:

$$M_{s,z} = 2^{1/2} \int \chi_s z \chi_z d\tau = 0,554 \text{ \AA}^0 \quad (18)$$

A regra de seleção da transição ($n-\pi^*$) dos isômeros *syn* e *anti* resulta do fato de que os momentos de transição $M_{s,z}$, $M_{s',z'}$ contribuem com o mesmo sinal para o momento de transição $M_{n(+)-\pi^*}$; portanto a transição $n(-)-\pi^*$ é permitida e possui um momento de transição não nulo cuja magnitude é de $0,320 \text{ \AA}^0$, polarizada na direção do eixo z (perpendicular do plano do grupo azo). Já os momentos de transição $M_{s,z}$, $M_{s',z'}$ contribuem com sinais opostos para o momento de transição $M_{n(-)-\pi^*}$ e, portanto, a transição $n(+)-\pi$ é proibida (equação 19).

$$M_{n(-),\pi^*} = 3^{-1/2} \times 2^{-1} (M_{s,z} + M_{s',z'}) = 0,320 \text{ \AA}^0 \quad (19)$$

$$M_{n(+),\pi^*} = 3^{-1/2} \times 2^{-1} (M_{s,z} - M_{s',z'}) = 0$$

Desta forma, a transição de energia mais baixa $n(+)-\pi$, deve ser proibida enquanto que de maior energia $n(-)-\pi$ deve ser permitida para o isômero *anti*. Já para o isômero

syn, a transição de menor energia $n(-)\rightarrow\pi$ deve ser permitida e a transição de maior energia $n(+)\rightarrow\pi$, deve ser proibida. Esquemáticamente, estas transições ($n\rightarrow\pi^*$) assim como as transições ($\pi\rightarrow\pi^*$), para os dois isômeros do azobenzeno, podem ser vistas na Figura 7:

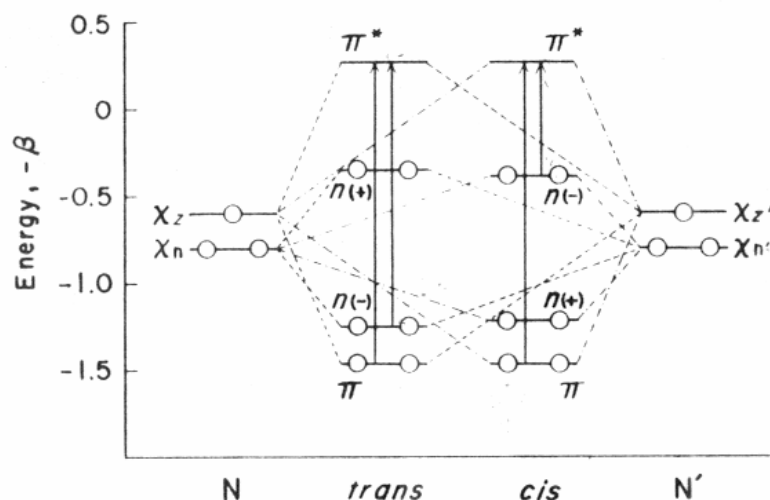


Figura 7. Diagrama de níveis de energia e de transições eletrônicas para os isômeros *syn* e *anti* do azobenzeno ^[62].

1.2b Conjugação do grupo azo com os anéis e planaridade do sistema.

A extensão da conjugação e a planaridade do sistema afeta significativamente a posição e a intensidade dos espectros eletrônicos dos compostos que contém grupos azo. As bandas relacionadas à transição ($n\rightarrow\pi^*$) e as bandas relacionadas a transição ($\pi\rightarrow\pi^*$) sofrem deslocamentos para maiores comprimentos de onda e aumentam suas intensidades quando o grupo azo está conjugado com um ou dois anéis benzênicos ^[62]. A planaridade do sistema varia em cada isômero: o isômero *anti* é planar tanto em solução quanto em estado sólido, porém, o isômero *syn* não é planar em nenhum dos dois casos sendo o ângulo interplanar de 56° ^[62].

As diferenças nas geometrias dos isômeros têm levantado a suspeita de ser a causa das diferenças espectrais encontradas ^[62]. Um exemplo é que a elevada intensidade na banda ($n\rightarrow\pi^*$) do isômero *syn* quando comparada com a mesma banda

do isômero *anti*. Isto sugere que o aumento da intensidade da transição *syn*-($n-\pi^*$) é uma consequência do acoplamento entre esta transição e a transição *syn*-($\pi-\pi^*$) que só é possível devido à mistura que ocorre entre os orbitais moleculares n e π quando o sistema não é planar.

Para compreender como a diminuição ou aumento da conjugação devido a planaridade do sistema afeta os níveis eletrônicos de energia é necessário utilizar novamente o tratamento mecânico-quântico da teoria de orbitais moleculares. Neste caso, o azobenzeno pode ser representado por $B-A-B$ onde B e B' representam os anéis benzênicos e A representa o grupo azo. As funções de onda para cada anel benzênico que representam os respectivos orbitais moleculares ($\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots \Psi_6$) são formados pela combinação linear dos seis orbitais atômicos ($\chi_1, \chi_2, \chi_3 \dots \chi_6$) (equação 20).

$$\begin{aligned}\Psi_{-3} &= -6^{-1/2}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6) \\ \Psi_{-2} &= -2^{-1}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6) \\ \Psi_{-1} &= -12^{-1/2}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6) \\ \Psi_{+1} &= 12^{-1/2}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6) \\ \Psi_{+2} &= 2^{-1}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6) \\ \Psi_{+3} &= 6^{-1/2}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6)\end{aligned}\tag{20}$$

Estes orbitais moleculares podem ser simetricamente combinados em dois conjuntos de orbitais, um para cada anel ϕ_m e $\phi_{m'}$, sendo que estes dois conjuntos podem ser agora combinados, simetricamente e antissimetricamente resultando em dois conjuntos de orbitais moleculares (equação 21).

$$\begin{aligned}2^{-1/2}(\phi_m - \phi_{m'}) &\equiv \phi_{m(-)} && \text{(antissimétrico)} \\ 2^{-1/2}(\phi_m + \phi_{m'}) &\equiv \phi_{m(+)} && \text{(simétrico)}\end{aligned}\tag{21}$$

As considerações relacionadas com as simetrias dos orbitais são importantes para compreender quais os tipos de interações possíveis entre os fragmentos B , A e B'

e também, quais os orbitais que estão envolvidos em cada uma dessas interações. Com apoio destas considerações de simetria podemos ver que as possíveis interações envolvem: o conjunto antissimétrico do anel $\phi_{m(-)}$ com o orbital $\phi_{A\pi(-)}$ do grupo azo e o conjunto simétrico do anel $\phi_{m(+)}$ com o orbital $\phi_{A\pi(+)}$ do grupo azo. Os cálculos destas interações ^[62] permitiram que fosse construído o diagrama de níveis de energia para o azobenzeno (Figura 8).

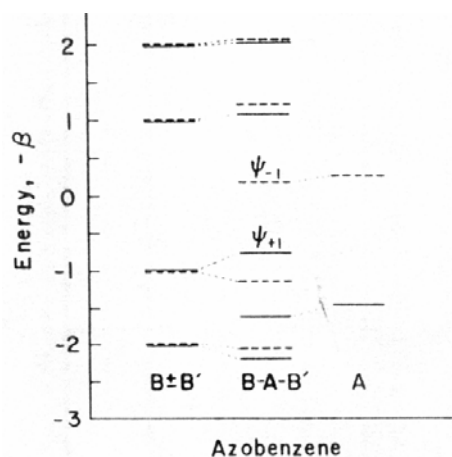


Figura 8. Diagrama de níveis de energia para o azobenzeno ^[62].

O orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO) (Ψ_{-1}) tem aproximadamente a mesma energia que o orbital ($\phi_{A\pi(-)}$) do grupo azo, o que nos indica que é grande a mistura entre os dois. Já o orbital ocupado de energia de mais alta (HOMO) (Ψ_{+1}) deve resultar de uma grande contribuição do orbital ($\phi_{+1(+)}$). Desta forma vemos que a transição $\Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-1}$ um elétron é transferido dos anéis para o grupo azo e deve ser dependente da planaridade do sistema $B-A-B'$. A probabilidade desta transição deve diminuir com a rotação dos anéis para fora do plano da molécula e deve ser nula quando o ângulo se aproximar de 90° ^[62]. Quanto maior a planaridade do sistema, maior será a extensão da conjugação entre os anéis e o grupo azo, menor será a energia do orbital Ψ_{-1} e maior será a energia do orbital Ψ_{+1} . Isto significa que a banda ($\pi-\pi^*$) deve sofrer um deslocamento para menores comprimentos de onda quando o sistema se afastar da planaridade e para maiores comprimentos de onda quando se

aproximar. Isto é comprovado, experimentalmente, pelos valores do máximo de absorção para os isômeros *syn* (não planar) e *anti* (planar) (Tabela II) ^[62].

Tabela II. Deslocamentos espectrais dos isômeros *syn* (não planar) e *anti* (planar) do azobenzeno em diferentes solventes ^[62].

Solvente	<i>Anti</i>-azobenzeno Banda (π - π^*), $\lambda_{\max}$, (nm)	<i>Syn</i>-azobenzeno Banda (π - π^*), $\lambda_{\max}$, (nm)
hexano	317	280
etanol	317	285
clorofórmio	319	290

O aumento da intensidade dos espectros com o aumento da conjugação também tem sido observado experimentalmente (Tabela III).

Tabela III. Efeito da conjugação no deslocamento espectral e na intensidade das bandas de absorção de derivados de azobenzeno em hexano ^[62].

Composto	Banda (π-π^*) $\lambda_{\max}$, (nm)	$\epsilon_{\max}$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
C ₆ H ₅ N=NCH ₃	260	7800
C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅	320	21300

Os estudos mostraram que a variação na energia da transição $\Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-1}$ deve ser governada principalmente pela variação da energia do orbital Ψ_{+1} e que a energia do orbital Ψ_{-1} não deve sofrer grande variação com o aumento ou diminuição da extensão da conjugação do sistema ^[62]. A explicação para isto é que a diminuição da energia do orbital Ψ_{-1} com o aumento da conjugação é o resultado da diminuição das energias dos orbitais $\phi_{-1(-)}$ e $\phi_{-3(-)}$ que contribuem para a formação do orbital $\phi_{A\pi(-)}$ do grupo azo. Porém, esta diminuição é suavizada pelo simultâneo aumento das energias dos orbitais $\phi_{+1(-)}$ e $\phi_{+3(-)}$ que também contribuem para a formação do orbital $\phi_{A\pi(-)}$ do grupo azo.

Outro fator importante para a energia dos níveis eletrônicos é o dos substituintes nas posições *para* dos anéis benzênicos. O momento de transição $M_{11} \Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-1}$ no

anti-azobenzeno tem componentes não nulos sendo polarizado no plano xy, fazendo um ângulo de, aproximadamente, 45° com o eixo de ligação N=N. Esta direção é, aproximadamente, a mesma direção de um eixo que conecta as duas posições *para* dos anéis benzênicos. Esta previsão teórica foi confirmada experimentalmente utilizando a espectroscopia eletrônica com luz polarizada para o *anti*-azobenzeno sendo que o momento de transição está orientado no plano molecular e formando um ângulo de $46 \pm 3^\circ$ com o eixo da ligação N=N ^[62]. Como o momento desta transição $\Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-1}$ se orienta na mesma direção dos substituintes nas posições *para* dos anéis, a presença ou ausência deles deve alterar significativamente a posição e a intensidade da banda relacionada com esta transição.

Aspectos espectroscópicos, cinéticos e, especialmente, as reações de isomerização permitem a classificação dos azocompostos em três grandes sub-grupos. Os principais parâmetros de classificação estão relacionados com a ordem relativa de energia das transições $^1(n,\pi^*)$ e $^1(\pi,\pi^*)$ ^[97,98] que são sensíveis a presença de substituintes como grupos doadores ou receptores de elétrons. Esta classificação permite definir compostos do tipo azobenzeno no qual não há grupos substituintes, compostos do tipo aminoazobenzeno em que existe, no mínimo, um grupo substituinte com um significativo caráter doador de densidade eletrônica ao grupo azo e por último, os compostos do tipo pseudoestilbenos em que existem, no mínimo, dois grupos substituintes, um doador e outro retirador de densidade eletrônica. Na Figura 9 está esquematizada esta classificação com relação aos grupos substituintes presentes na molécula.

A presença destes grupos substituintes altera significativamente a ordem relativa dos níveis de energia e, conseqüentemente, altera também as propriedades espectroscópicas e cinéticas da isomerização ^[71,97,98]. Esta sistematização da classificação tem se mostrado útil e será detalhada para cada classe de compostos nos próximos tópicos.

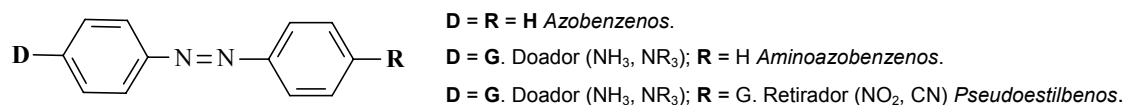


Figura 9. Sistematização da classificação dos azocompostos ^[71,97,98].

1.2c Moléculas do Tipo Azobenzeno

As moléculas classificadas como do tipo azobenzeno são caracterizadas espectroscopicamente por uma banda de baixa intensidade atribuída a transição $^1(n,\pi^*)$ na região do visível e uma outra de elevada intensidade atribuída a transição $^1(\pi,\pi^*)$ na região do ultra violeta (UV) do espectro eletromagnético. A sobreposição espectral entre essas duas transições é pequena [71,97,98]. A banda observada na região do visível do espectro é muitas vezes denominada na literatura científica de “banda azo” e é uma transição proibida por simetria para o isômero *anti* (C_{2h}) e permitida para o isômero *syn* (C_{2v}). Os coeficientes de absortividade molar ϵ são de $\epsilon(E)=405$, $\epsilon(Z)=1205 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A relaxação da regra de seleção para a “banda azo” relacionada ao isômero *anti* é atribuída a não planaridade da estrutura e ao acoplamento vibracional fato confirmado experimentalmente pela maior intensidade da “banda azo” nos azobenzenos do que em outras transições $^1(n,\pi^*)$ como as encontradas em compostos carbonilados. Os estudos espectroscópicos [61,70,99] da absorção com luz polarizada mostram que a transição $^1(n,\pi^*)$ possui a mesma direção de polarização que a transição $^1(\pi,\pi^*)$ e, desta forma, o aumento na intensidade de absorção é uma consequência direta do acoplamento com a transição $^1(\pi,\pi^*)$ e confirmado nos estudos teóricos [70].

Em geral, à temperatura ambiente, não é observada estrutura vibrônica nos espectros eletrônicos de moléculas do tipo azobenzeno, principalmente se a excitação for efetuada na transição $^1(\pi,\pi^*)$. Isto é um indicativo de que na excitação $^1(\pi,\pi^*)$ o estado de Franck-Condon se encontra no nível vibracional mais baixo da superfície de energia potencial [98]. Além disso, observa-se uma pequena sensibilidade nas posições das bandas com relação à polaridade do solvente e com relação à presença de substituintes. Uma fraca emissão é observada somente em azobenzenos estericamente impedidos e em matrizes rígidas a baixas temperaturas [71,97,98]. As emissões são atribuídas a transição $^1(n\leftarrow\pi^*)$ com tempo de vida de 25 ps, e à transição $^1(\pi\leftarrow\pi^*)$ com tempo de vida de menor que 2 ps.

O isômero *anti* é termodinamicamente mais estável por 50-55 kJ mol⁻¹ em relação ao isômero *syn* e, cineticamente, os isômeros podem ser isolados devido à elevada barreira energética envolvida. O valor da energia de ativação E_a para a isomerização

anti→*syn* tem sido encontrado próximo de 95 kJ mol⁻¹ para reações em solução ^[100] e 233 kJ mol⁻¹ em fase cristalina ^[101]. O tempo de vida do isômero *syn* é extremamente influenciado pelas propriedades do isômero sendo que os di-azobenzenos modificados com grupos alquílicos em ponte são desestabilizados por tensões na estrutura ^[98].

1.2d Moléculas do Tipo Aminoazobenzenos

A presença de um grupo doador de densidade eletrônica ao grupo azo altera as propriedades espectroscópicas da molécula através da diminuição da diferença entre as transições $^1(n, \pi^*)$ e $^1(\pi, \pi^*)$, de tal forma que a banda de baixa intensidade $^1(n, \pi^*)$ está sobreposta a banda intensa $^1(\pi, \pi^*)$. Isto ocorre devido ao deslocamento da banda $^1(\pi, \pi^*)$ para menores energias sendo que a posição da banda $^1(n, \pi^*)$ permanece invariável ^[71,97,98]. Devido à proximidade entre as transições, pequenas alterações nas propriedades do meio, como a polaridade, podem reordenar as posições das bandas. Esse fato pode ser exemplificado em solução de hidrocarbonetos, nos quais os aminoazobenzenos exibem propriedades espectroscópicas similares às observadas para moléculas do tipo azobenzeno e quando em solução ácida ou alcoólica, aproximam-se dos pseudoestilbenos ^[71,97]. As bandas de absorção de moléculas do tipo aminoazobenzenos exibem algum caráter de transferência de carga, as estruturas vibrônicas só são observadas em temperatura baixa e os espectros são sensíveis à polaridade do solvente. Outro ponto importante é o aumento da intensidade da banda $^1(n, \pi^*)$ relativa a intensidade da banda $^1(\pi, \pi^*)$ se comparada com as intensidades observadas em espectros das moléculas do tipo azobenzenos. Isto tem sido explicado como resultado de um maior estado de mistura entre as bandas ^[71, 97]. Novamente, a emissão só é observada em solução rígida a baixa temperatura (77 K), em moléculas rígidas ou quando adsorvidas ciclodextrinas, zeólitas ou aluminossilicatos ^[71]. A fosforescência não tem sido observada, porém, alguns pesquisadores ^[102] tem determinado a energia dos estados tripletes através de experimentos de transferência de energia cujo valor está próximo de 140 kJ mol⁻¹ para moléculas como 4-dietilamino-azobenzenos.

A energia de ativação E_a para o retorno térmico da isomerização *syn-anti* das

moléculas do tipo aminoazobenzenos é da ordem de $75\text{--}88\text{ kJ mol}^{-1}$ e não é muito diferente da energia de ativação observada para as do tipo azobenzenos. Porém, diferenças espectroscópicas ocorrem como o curto tempo de vida do isômero *syn* (Z) se comparado com as moléculas do tipo azobenzenos. Este fato impede que o isômero *syn* (Z) seja isolado e o espectro eletrônico do isômero *syn* (Z) só pode ser observado através de métodos de extrapolação após vários ciclos de reações de *fotoisomerização* [71,97,98]. O monitoramento da *fotoisomerização* é mais complicado do que para as moléculas do tipo azobenzenos devido ao rápido retorno térmico [71,97,98]. Porém, consideráveis avanços experimentais como aqueles relacionados com o monitoramento da absorção por bombeamento em pulsos rápidos de laser ou a utilização da técnica de monitoramento baseada no estado fotoestacionário dependente da intensidade de radiação [69,71,97,98,105] têm permitido estudar a *fotoisomerização* tão bem quanto a isomerização térmica. Outra característica desta classe de compostos é que o par eletrônico do grupo azo é ortogonal ao seu sistema π . Experimentos têm mostrado que o par eletrônico do azo exibe um pK_a maior que o observado para o grupamento amino de tal forma que o par eletrônico do azo é protonado antes do que o par eletrônico do grupo amino em solução ácida [97]. Esta consideração tem se mostrado importante para os estudos da *foto* e *termoisomerização* pois a protonação do azo altera o comportamento cinético devido aos equilíbrios tautoméricos relacionados [56,103].

1.2e Moléculas do Tipo Pseudoestilbenos

Neste caso, estão presentes substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica o que produz uma inversão dos estados $^1(n,\pi^*)$ e $^1(\pi,\pi^*)$ em comparação com as moléculas do tipo azobenzenos. A transição $^1(n,\pi^*)$ está deslocada para energias maiores enquanto a transição $^1(\pi,\pi^*)$ se desloca para energias menores. Ainda há uma significativa sobreposição entre as duas bandas de tal modo que a transição de baixa intensidade $^1(n,\pi^*)$ normalmente está sobreposta a banda de elevada intensidade $^1(\pi,\pi^*)$. Este fenômeno de reordenamento de energia é explicado [71,97,98] pela presença dos grupos substituintes que fornece uma estabilização dos orbitais não ligantes do grupo azo com um deslocamento para

menores comprimentos de onda e aumenta o caráter de transferência de carga da transição $^1(\pi, \pi^*)$. O aumento do caráter de transferência de carga é confirmado pela maior sensibilidade desta transição com a polaridade do solvente [71,97,98]. Por exemplo, a constante de velocidade obtida para o retorno térmico dos isômeros *syn* dos pseudoestilbenos em solução de hexano é próxima de $0,007 \text{ s}^{-1}$, enquanto que a mesma constante de velocidade para o retorno térmico em solução de *n*-metilformamida é da ordem de 600 s^{-1} [97]. Igualmente aos aminoazobenzenos, os isômeros *syn* e *anti* dos pseudoestilbenos não podem ser isolados [56,69,97,103].

As moléculas do tipo azobenzenos e aminoazobenzenos se comportam como pseudoestilbenos quando protonadas [71,97,98], porém, a diferença marcante destas moléculas e os verdadeiros pseudoestilbenos está relacionada com a estabilidade dos respectivos isômeros *syn* (Z). Para os azobenzenos ou aminoazobenzenos protonados os isômeros *syn* (Z) exibem uma significativa estabilidade evidenciada pela baixa taxa de retorno térmico enquanto que para os reais pseudoestilbenos, o retorno térmico é rápido [28,109,110]. Ainda nestes compostos, não se observa estrutura vibrônica no espectro eletrônico e, similarmente às outras classes já citadas, a fluorescência é evidenciada em soluções ácidas a baixas temperaturas (77 K) e quando adsorvidos em superfícies de fibras de celulose [98]. Não há indícios de fosforescência em compostos do tipo pseudoestilbenos, contudo, alguns pesquisadores [111] têm determinado estados tripletes através de experimentos espectroscópicos de absorção transiente e a energia determinada para compostos como *4-nitro-4'-dietilaminoazobenzeno* é maior que 165 kJ mol^{-1} . Experimentos de supressão associaram ao estado triplete um caráter (π, π^*) e localizaram este estado em 140 kJ mol^{-1} .

Este grupo de moléculas é o mais promissor para estudos de fotoorientação e birrefringência foto-induzida, porém, não é conveniente para aplicações como em dispositivos ópticos de armazenamento de memória devido ao rápido retorno térmico *syn-anti* nas quais a informação poderia ser perdida com facilidade [69,97].

1.3 Isomerização dos Azocompostos

O fotocromismo pode ser definido como uma transformação reversível entre

espécies químicas, induzidas em uma ou em duas direções por radiação eletromagnética sendo que cada espécie possui um espectro eletrônico de absorção característico^[64]. Esquematicamente podemos descrever este processo por (equação 22):



No geral, a espécie *B* é menos estável do que a espécie *A* e possui seu espectro eletrônico deslocado para comprimentos maiores. O retorno térmico é comum em cromóforos do tipo espiropiranos, espiroxazenos e derivados dos azobenzenos^[64-69]. Nestes casos, o retorno térmico é acompanhado por um processo fotoquímico. Porém, em outros sistemas, como os ariltenos e os fulgidenos, a espécie fotoquimicamente induzida *B*, é termicamente estável, ou seja, o retorno para a espécie *A* deve ser de natureza predominantemente fotoquímica^[64]. A transformação fotocromática e as concomitantes mudanças espectrais destas espécies resultam em mudanças em suas propriedades físico-químicas como a polaridade e polarizabilidade e são relacionadas as modificações geométricas e as distribuições eletrônicas^[64,70]. Estas mudanças geométricas e eletrônicas estão relacionadas com o tamanho da molécula e com a variação do momento de dipolo elétrico sendo exemplificados na Figura 10 para moléculas do tipo azobenzeno.

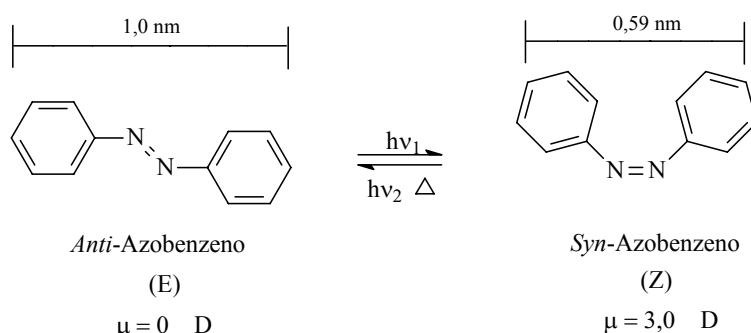


Figura 10. Representação da foto e termoisomerização do azobenzeno.

Os azocompostos não são os únicos a exibirem propriedades fotocromáticas, porém, é dada grande atenção a esta classe de compostos pelas seguintes razões:

- os azocompostos são unidades quimicamente estáveis em um intervalo amplo de temperaturas e sob radiação ultravioleta;
- durante as conversões entre seus isômeros, às respectivas mudanças espectrais são bastante consideráveis;
- as mudanças geométricas relacionadas a conversão entre a forma mais estável (*anti-E*) e a menos estável (*syn-Z*) são significativas. Observa-se a diminuição de 1,0 – 0,59 nm nas distâncias entre as posições *para* destas moléculas e um aumento no momento de dipolo de 0 – 3 Debye;
- derivados de azocompostos com grupos doadores e receptores de elétrons exibem um grande valor nos coeficientes ópticos não-lineares de segunda e terceira ordem e um rápido retorno térmico *syn - anti*.

Essas características fazem com que os azocompostos sejam superiores aos outros compostos fotocromáticos no que diz respeito às possibilidades de aplicação em materiais orgânicos fotocromáticos como nos filmes finos orgânicos fotorreativos (POTF-Photoreactive Organic Thin Films) ^[71].

Neste ponto, porém, é útil levantar a questão da importância do meio na qual os compostos fotocromáticos estão incorporados. O meio impõe um campo que controla a cinética tanto da *fotoisomerização* quanto da *isomerização térmica* e, conseqüentemente, estudos mais profundos nesta área podem auxiliar no fotocontrole de determinados processos ^[69]. As principais pesquisas relacionadas aos novos materiais fotocromáticos orgânicos, como os filmes finos orgânicos fotorreativos são baseadas nas propriedades fotocromáticas de isomerização de moléculas como azocompostos ^[71]. As propriedades de interesse nestes novos materiais estão relacionadas com armazenamento óptico de informação ^[72-81], efeitos ópticos não-lineares ^[82-84], formação de grades de relevo ^[85-94], fotocontrole da permeabilidade de membranas ^[71,95], superfícies de comando para cristais líquidos ^[95,96] e estudos das transições de fase em cristais líquidos controlados pela luz ^[96].

O ponto em comum de todos estes sistemas é a presença de azocompostos dispersos em matrizes poliméricas ou quimicamente ligados às cadeias macromoleculares. Desta forma, estudos relacionados com as propriedades espectroscópicas intrínsecas e cinéticas desta classe de compostos se mostram extremamente importantes e úteis para compreender de que forma é possível maximizar as propriedades citadas ou ainda, suprimir efeitos que sejam indesejáveis.

Os azocompostos exibem isomerização fotoquímica reversível na qual as duas formas isoméricas podem ser intercambiadas ao longo do tempo. Além destas duas reações elementares relacionadas às conversões *anti(E)*-*syn(Z)*, os azocompostos exibem uma reação elementar que está baseada na desativação térmica do isômero mais energético *syn(Z)*. Normalmente, a velocidade deste processo é baixa e, conseqüentemente, desprezada no caso das moléculas do tipo azobenzenos, mas não pode ser desconsiderada para moléculas do tipo aminoazobenzeno ou pseudoestilbenos. Nestas últimas duas classes, os três processos devem ser levados em consideração por qualquer modelo cinético que venha a ser aplicado no tratamento dos dados e a diferença entre o comportamento cinético destas duas classes de moléculas é também função desta terceira reação elementar. Além disso, em todas as classes de azocompostos, a prevalência de uma maior densidade populacional de uma das formas isoméricas em um determinado tempo t depende dos rendimentos quânticos de cada uma das três reações elementares que por sua vez são dependentes do comprimento de onda de excitação [70,71,97-99,105] característico de cada sistema.

Estudos mais detalhados das fotorreações e suas possíveis reações paralelas tem sido efetuado com o método de diagramas de Mauser [71]. Estes diagramas são perfeitamente lineares indicando que nas *fotoisomerizações* de azobenzenos somente uma reação independente está ocorrendo durante a irradiação o que justifica a utilização desse composto como actinômeros [71,97].

A avaliação das cinéticas de *fotoisomerização* tem sido efetuadas através da determinação dos rendimentos quânticos Φ_E para a conversão *E-Z* e Φ_Z para a conversão *Z-E* sendo que um dos métodos utilizados para tal foi proposto por Zimmerman^[105]. Esse está baseado na aproximação de que o estado fotoestacionário

é atingido em solução nos quais as reações exibem comportamentos cinéticos típicos de primeira ordem. A grande vantagem desta aproximação era permitir que os rendimentos quânticos fossem determinados através do acompanhamento cinético da *foto* e *termoisomerização* de soluções onde, na condição inicial, havia uma mistura de frações desconhecidas dos isômeros *anti* e *syn*. A avaliação das fotorreações e, especialmente, dos valores dos rendimentos quânticos são muito sensíveis aos erros na determinação do coeficiente de absortividade molar $\epsilon(\lambda)$ e isto tem sido utilizado como justificativa para a variação no valor do rendimento quântico determinado por diferentes autores ^[71,97,98,105].

1.3a Moléculas do Tipo Azobenzeno

Na Tabela IV estão os valores para os rendimentos quânticos de isomerização em solução de azobenzeno em hidrocarboneto ^[97] com alta ($\pi \rightarrow \pi^*$) ou baixa ($n \rightarrow \pi^*$) energia de excitação ^[105].

Tabela IV. Rendimentos quânticos da foto e termoisomerização do azobenzeno em diferentes bandas de excitação ^[77,97,105].

$(n \rightarrow \pi^*) \lambda_{exc}=336 \text{ nm}$		$(\pi \rightarrow \pi^*) \lambda_{exc}=313 \text{ nm}$		Ref.
Φ_E	Φ_Z	Φ_E	Φ_Z	
0,27	0,75	0,11	0,42	[77,97,105]
0,25	0,40	0,09	0,40	[77,97,105]
0,28	0,55	0,10	0,42	[112]
0,20	0,68	0,10	0,44	[113]

O primeiro ponto que se observa na Tabela IV é que tanto em baixa quanto em alta energia de excitação, a soma dos rendimentos quânticos não é unitária. Isto tem sido atribuído ao fato de que os processos de isomerização não ocorrem sobre a mesma superfície de energia potencial ^[71]. Porém, o resultado mais debatido é que os rendimentos quânticos Φ_E para as conversões ($E - Z$) em baixas energias de excitação ($n \rightarrow \pi^*$) são maiores do que os rendimentos quânticos Φ_E para a mesma conversão ($E - Z$) mas em altas energias de excitação ($\pi \rightarrow \pi^*$). Isto é uma violação da regra de Kasha que assume que estados de maior energia devem ser completamente desativados com relação aos de menor energia ^[71,97,98]. Também é

bem documentado o estudo sobre a dependência dos rendimentos quânticos com os comprimentos de onda de excitação ^[71,98,105,110,114]. As principais conclusões são de que a excitação em comprimentos de onda de uma das banda de absorção resultam em valores constantes de rendimento quântico como, por exemplo, se a excitação for sobre a banda ($n \rightarrow \pi^*$) os valores dos rendimentos quânticos Φ_E e Φ_Z estão próximos respectivamente a 0,24 e 0,55 para todos os comprimentos de onda contidos sobre a banda ($n \rightarrow \pi^*$) ^[97,105]. O mesmo é válido para a excitação ($\pi \rightarrow \pi^*$) onde os valores dos rendimentos quânticos Φ_E e Φ_Z estão próximos, respectivamente a 0,12 e 0,40 para todos os comprimentos de onda contidos sobre a banda ($\pi \rightarrow \pi^*$). Na Figura 11 mostra-se a descrição desta dependência.

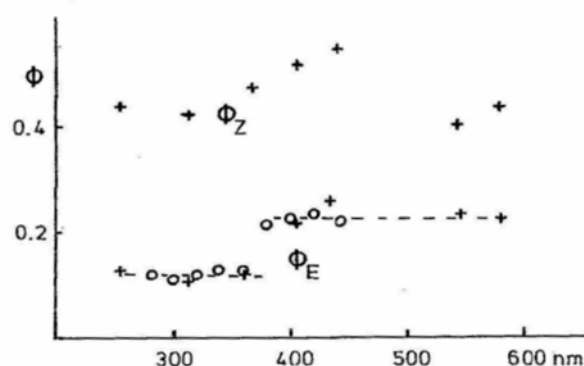


Figura 11. Dependência do rendimento quântico de azobenzenos com o comprimento de onda de excitação ^[97,105].

A temperatura também influi nas cinéticas de reações de isomerização dos compostos do tipo azobenzenos (Figura 12) ^[97,105]. O rendimento quântico Φ_E da conversão ($E \rightarrow Z$) diminui com o aumento da temperatura e existe diferença no comportamento do rendimento quântico Φ_E com a temperatura se a excitação for feita sobre a banda ($n \rightarrow \pi^*$) ou sobre a banda ($\pi \rightarrow \pi^*$). Porém, observa-se na Figura 12 que o rendimento quântico Φ_Z relacionado a conversão ($Z \rightarrow E$) é independente da temperatura ^[71,97,98].

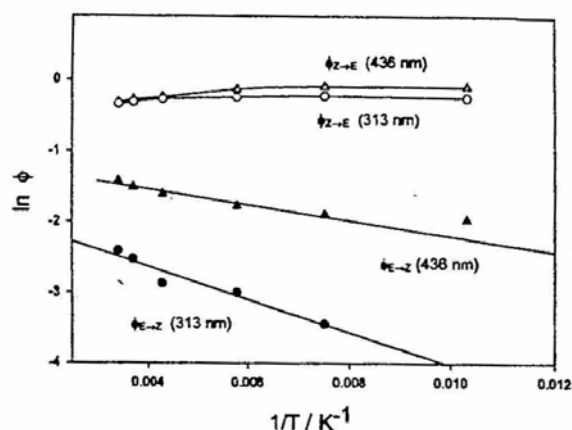


Figura 12. Dependência do rendimento quântico com a temperatura para azobenzenos ^[71,97,98,105].

Outro estudo mostrou a dependência dos rendimentos quânticos das moléculas de azobenzenos com a natureza do solvente ^[115]. Quantitativamente isto é evidenciado pelos valores dos rendimentos quânticos de cada processo na Tabela V. Os resultados indicam que com o aumento da polaridade do solvente ocorre um aumento no rendimento quântico Φ_E e uma diminuição do rendimento quântico Φ_Z , independentemente do comprimento de onda utilizado para efetuar a excitação. Alguns pesquisadores também têm investigado a influência da viscosidade nos rendimentos quânticos e nas constantes de velocidade dos processos de *foto* e *termoisomerização* ^[21,23,28-35,110].

Tabela V. Rendimentos quânticos de *foto* e *termoisomerização* do azobenzeno em diferentes solventes ^[97].

Solvente	$\Phi_{E \rightarrow Z}$		$\Phi_{Z \rightarrow E}$	
	$(n \rightarrow \pi^*)$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$(n \rightarrow \pi^*)$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$
n-hexano	0,25	0,11	0,56	0,27
brometo de etila	0,26	0,11	0,58	0,25
etanol	0,28	0,25	0,51	0,24
acetonitrila	0,31	0,15	0,46	0,21
agua/etanol (80/20) %	0,35	0,32	0,41	0,15

Os resultados dos estudos em solução têm sido correlacionados com os efetuados em matrizes sólidas e, além dos efeitos já citados anteriormente, observa-se grande sensibilidade das constantes de velocidade com a distribuição de

volumes livres ao redor das moléculas. Estes estudos têm permitido utilizar tais moléculas como sondas fotocromáticas para determinação da distribuição de volumes livres em matrizes sólidas. Neste caso, postula-se que, em tais matrizes, essas moléculas fotocromáticas exibem, no mínimo, dois valores distintos de distribuições de constantes de velocidade: uma rápida, cujo valores médios das constantes se encontram próximos aos valores observados em solução, e outros valores bem inferiores, associados a processos lentos muito dependentes da matriz [28,69,71,97,98,101,103,109-118]. Esse aspecto será abordado posteriormente.

1.3b Moléculas do Tipo Aminoazobenzenos

O comportamento das moléculas classificadas como aminoazobenzenos com relação aos processos de *foto* e *termoisomerização* são bastante diferentes dos observados em moléculas do tipo azobenzenos. Por exemplo, a irradiação não conduz a mudanças de cor visualmente perceptíveis como ocorria no caso dos azobenzenos, devido a maior sobreposição entre os espectros eletrônicos dos dois isômeros [71]. Outra diferença marcante desta classe de moléculas com relação aos azobenzenos é que a velocidade da reação elementar de desativação térmica não pode mais ser desconsiderada. Por exemplo, em alguns casos não tem sido possível observar isomerização de aminoazobenzenos sobre irradiação justamente devido ao rápido processo de retorno térmico [97,98]. Os rendimentos quânticos Φ_E de alguns aminoazobenzenos foram determinados, porém, não tem sido possível quantificar os rendimentos quânticos Φ_Z relacionados ao retorno térmico a temperatura ambiente.

1.3c Moléculas do Tipo Pseudoestilbenos:

Para esta classe de moléculas as características dos processos de *foto* e *termoisomerização* são bastante diferentes das moléculas do tipo azobenzenos. Novamente, o comportamento fotocromático não pode ser visualmente acompanhado devido a grande sobreposição entre os espectros eletrônicos dos dois isômeros. Dados de rendimentos quânticos tanto da *foto* quanto da *termoisomerização* são raros na literatura, o que tem sido justificado pela elevada velocidade das reações elementares.

1.4 Mecanismos de Isomerização

Estudos dos mecanismos de isomerização de azocompostos partem da premissa de que estes devem exibir mecanismos de isomerização similares aos observados em estilbenos ^[119], já que são compostos isoeletrônicos. Não existe dúvida de que os estilbenos isomerizam via rotação ao redor da ligação dupla etilênica na qual a evolução da reação (*E-Z*) procede partindo do isômero (*E*), cujo ângulo diedro $R_1CH=CHR_2$ é, aproximadamente 180° , e gradativamente ocorra diminuição da ordem de ligação até atingir o estado de transição, na qual o ângulo diedro é aproximadamente de 90° com os dois anéis fenílicos perpendiculares entre si e com ordem de ligação unitária. A partir deste ponto, a configuração do isômero (*Z*) é atingida com uma gradativa diminuição do ângulo diedro e um aumento da ordem de ligação até atingirem os valores de zero e dois, respectivamente. Porém, uma das primeiras contraposições da validade do mecanismo rotacional para os azocompostos está baseada nos valores experimentais das energias de ativação E_a para o retorno térmico (*Z-E*) (96 kJ mol^{-1}), valor inferior ao observado para estilbenos (180 kJ mol^{-1}) ^[119]. Esta problemática foi abordada no sentido de procurar rotas alternativas e menos energéticas para explicar a isomerização de azocompostos.

Analogias feitas sobre os mecanismos de isomerização de iminas fizeram com que alguns pesquisadores ^[120] propusessem um mecanismo alternativo ao de rotação, o mecanismo de deslocamento lateral, que é hoje conhecido como mecanismo de inversão ^[121-123]. Este mecanismo é baseado na re-hibridização dos elétrons n e σ dos nitrogênios que deixam de exibir um caráter sp^2 e passam a exibir um caráter tipicamente sp no estado de transição. Esta proposta indicava que a configuração do estado de transição era totalmente planar, porém, posteriormente, cálculos mostraram que uma configuração totalmente planar para o estado de transição, era energeticamente desfavorável para o sistema e que um estado de transição semi-linear deveria ser estabelecido ^[124-126]. Uma prova de que o mecanismo de inversão é uma rota alternativa para a isomerização foi obtida experimentalmente com moléculas estruturalmente impedidas de rotacionar ^[127,128]. Com isto, ao redor de 1970, o mecanismo de isomerização térmica via inversão era

aceito para moléculas do tipo azobenzenos e pseudoestilbenos, porém, a controvérsia entre rotação e inversão continuava a existir. Ross e Blanc ^[129] discutiam, em uma revisão de 1971, se o mecanismo de inversão, aceito para a isomerização térmica de azobenzenos, poderia ser ativo também durante a fotoisomerização. Recentemente, diversos experimentos têm mostrado que a velocidade de isomerização térmica de pseudoestilbenos e aminoazobenzenos é dependente da polaridade do solvente o que indica contribuição do mecanismo rotacional para a isomerização ^[28]. Além disso, os autores ^[110,118,130] obtiveram valores para a diferença dos volumes molares de ativação $\Delta V^\ddagger = -20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (mecanismo de rotação) e $\Delta V^\ddagger = -0.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (mecanismo de inversão) em experimentos de isomerização com amostras submetidas à pressões externas. Observaram uma dependência dos mecanismos com a polaridade do solvente reforçando a hipótese de maior contribuição do mecanismo de rotação para moléculas do tipo pseudoestilbenos. Desta forma, as evidências experimentais ^[28,118,130-138] e teóricas ^[28, 125,126,137] indicam que ambos mecanismos podem ser ativos durante a isomerização de azocompostos e ainda que a prevalência de um deles é um compromisso das condições intrínsecas e experimentais dos sistemas. Na Figura 13, estão esquematizados os dois mecanismos descritos.

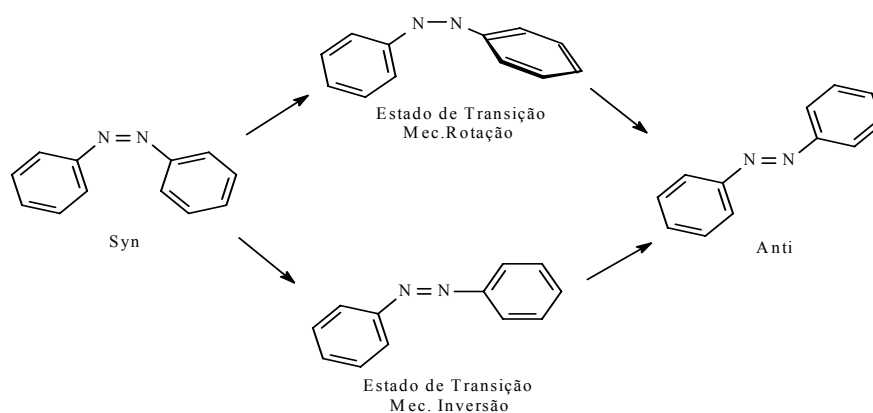


Figura 13. Mecanismos de rotação e inversão para o azobenzeno.

Estudos entre as preferências energéticas entre um dos dois mecanismos possíveis envolvem a descrição das superfícies de energia potencial para cada rota de isomerização. Porém, uma dificuldade experimental encontrada é que mesmo

que diversas técnicas de monitoramento (espectroscopia de *femtosegundo* ou a espectroscopia de absorção pulsada com laser) estejam desenvolvidas e disponíveis para investigações mais detalhadas, as superfícies de energia potencial não podem ser completamente mapeadas através de medidas experimentais. Desta forma, a construção das superfícies de energia potencial são baseadas em duas estratégias. Uma envolve a construção das partes não observáveis das curvas através da exploração dos dados experimentais, tais como os espectros eletrônicos de absorção estáticos, os espectros eletrônicos de absorção transiente, os espectros de emissão e as energias de ativação. A outra utiliza métodos computacionais que constroem as superfícies através de cálculos de energia ponto a ponto em diferentes configurações geométricas dos produtos e reagentes. Estas duas possibilidades são complementares. Por exemplo, considerações baseadas na teorias de orbitais moleculares de um elétron utilizam o diagrama de Walsh, para avaliar o efeito da excitação ($n \rightarrow \pi^*$) sobre uma molécula de azobenzeno ^[71,97,98]. Experimentalmente, estudos de espectroscopia vibracional Raman ^[139] e por espectroscopia de *femtosegundo* ^[140] fornecem informações sobre a dinâmica do processo de isomerização. Nestes experimentos, observa-se que com a excitação ($n \rightarrow \pi^*$) o comprimento da ligação $N=N$ diminui em aproximadamente 3 pm e a ligação $C-N$ é alongada por 1 pm dentro da escala de 5 à 30 *femtosegundo*, o que está de acordo com um mecanismo de inversão. Todos os cálculos e sugestões para um mecanismo de inversão concordam que existe uma mudança no perfil da curva no ponto coincidente com as geometrias *E* e *Z* da superfície de energia potencial. Isto é confirmado experimentalmente pela banda ($n \rightarrow \pi^*$) sem qualquer estruturação vibrônica observada em todos compostos do tipo azobenzenos. Outro ponto crucial observado e previsto teoricamente é a violação da regra de Kasha no qual os rendimentos quânticos Φ_E para as conversões (*E* – *Z*) em baixas energias de excitação ($n \rightarrow \pi^*$) são maiores do que os rendimentos quânticos Φ_E para a mesma conversão (*E* – *Z*) mas em altas energias de excitação ($\pi \rightarrow \pi^*$). Entretanto, quando se efetua este estudo com moléculas que são estruturalmente impedidas de rotacionar os rendimentos quânticos são iguais. Para explicar este resultado Rau e Lüddecke ^[127] propuseram que dois caminhos diferentes para a isomerização devem

ser ativos no estado eletrônico excitado: (i) rotação em um estado de alta energia (π, π^*) e (ii) inversão em um estado de baixa energia (n, π^*) e esta hipótese foi sistematizada na curva de energia potencial da Figura 14:

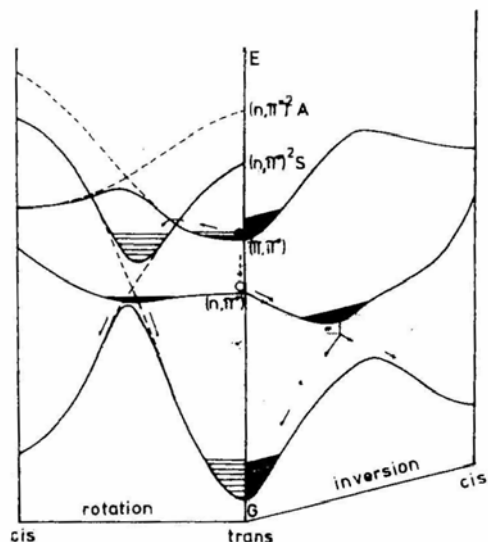


Figura 14. Superfície de energia potencial de Rau ^[127] para evidenciar mecanismos dependentes da energia de excitação.

É possível observar no ponto coincidente com a configuração geométrica (E) que o estado $^1(n, \pi^*)$ exibe uma inclinação favorável em direção à coordenada relacionada ao mecanismo de inversão, conduzindo a um mínimo no qual a desativação para o estado fundamental ocorre no máximo da curva do estado fundamental resultando em em isomerização. Por outro lado, nesta mesma configuração geométrica (E) o estado $^1(\pi, \pi^*)$ exibe uma inclinação desfavorável em direção a coordenada relacionada ao mecanismo de inversão de tal forma que a rotação é favorável. O ponto crítico deste modelo é que ele postula o desaparecimento da conversão interna relacionada às transições $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^1(n, \pi^*)$ se as diferenças energéticas entre os estados fundamental e o estado excitado forem altas como nos azobenzenos. Neste caso, Rau e Lüddecke ^[127] propõem que o chaveamento entre os mecanismos também pode ser cineticamente controlado através da diferença de energia entre os estados. Quando a diferença de energia entre os estados for grande, como nos casos de

moléculas do tipo azobenzenos, a conversão interna $^1(\pi,\pi^*) \rightarrow ^1(n,\pi^*)$ deve ser pouco significativa de tal modo que o mecanismo de rotação pode ser a principal rota ativa da isomerização; porém, quando esta diferença entre as energias dos estados $^1(\pi,\pi^*) \rightarrow ^1(n,\pi^*)$ for diminuindo, maior a contribuição relativa do mecanismo de inversão sobre o mecanismo de rotação. Além de esclarecer os resultados dos rendimentos quânticos, este modelo auxilia na descrição do fenômeno de moléculas que são estruturalmente impedidas de rotacionar, adsorvidas em superfícies de zeólitas, ciclo β -dextrinas ou dissolvidas em polímeros em que o volume livre disponível é inferior ao necessário para que isomerizem via rotação, a conversão interna $^1(\pi,\pi^*) \rightarrow ^1(n,\pi^*)$ fornece um canal virtualmente sem barreira para a desativação.

Posteriormente, Monti, Orlandi e Palmieri ^[131] publicaram cálculos ab initio da energia de estados de quatro geometrias especiais para o azobenzeno: a configuração *E*, a configuração *Z*, uma configuração semi-linear planar e uma configuração onde os anéis estão rotacionados em 90° entre si (Figura 15).

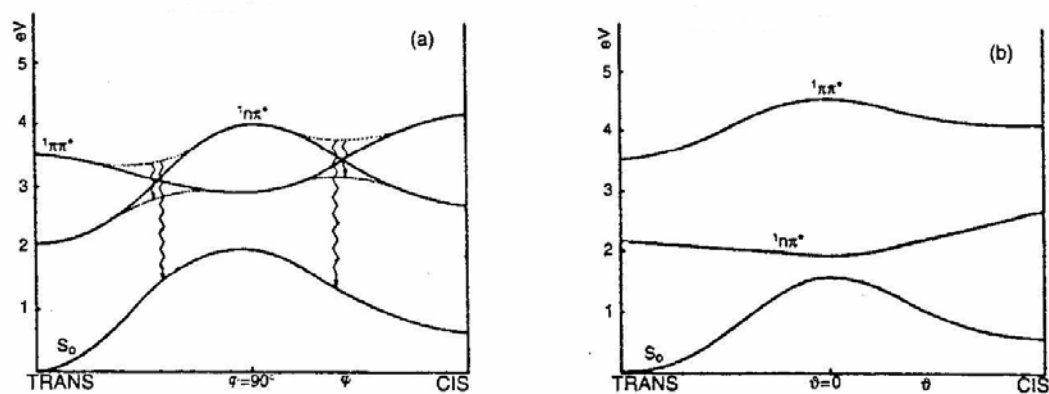


Figura 15. Superfícies de energia potencial de Monti obtidos por cálculos ab initio para o mecanismo de rotação a e para o de inversão b ^[71,97,98,128,131].

Esses diagramas diferem do diagrama proposto por Rau para o mecanismo rotacional de isomerização. A excitação do *E*-azobenzeno para o estado $^1(\pi,\pi^*)$ não conduz a uma isomerização via rotação devido a elevada barreira energética em direção a configuração *Z*. Porém, após algum movimento rotacional, a conversão

interna ocorre e conduz a um estado “bottleneck”, aproximadamente entre uma configuração geométrica planar e uma configuração 90° de rotação dos anéis. Neste mínimo é postulada uma bifurcação no qual ocorre partição de 50% das moléculas para o estado fundamental sendo que essas podem ou não isomerizar e os 50% restantes são bombeados em direção ao estado $^1(n,\pi^*)$ os quais aumentam gradativamente suas planaridades e por fim isomerizam via um mecanismo de inversão.

Até onde pudemos buscar, não há discussões de mecanismos de isomerização específicos para moléculas do tipo aminoazobenzenos ou pseudoestilbenos [71,97,98]. Nestes casos, é esperado que os diagramas de Rau e de Monti se fundam e que haja um maior grau de mistura entre os estados $^1(n,\pi^*)$ e $^1(\pi,\pi^*)$ devido a maior proximidade energética entre eles e também uma maior facilidade de distorção devido ao enfraquecimento do caráter de dupla ligação causada pela presença dos substituintes. Isto indica que a rotação é o caminho preferível para a isomerização o que é confirmado pela maior dependência da velocidade de isomerização com relação a polaridade do solvente porém, a inversão não pode ser descartada como um mecanismo alternativo principalmente para aminoazobenzenos e pseudoestilbenos [71,97,98].

1.5 Modelos Cinéticos Aplicados ao Fotocromismo

1.5a Princípios de investigação fotocinéticas

Antes de iniciar os estudos cinéticos algumas considerações devem ser feitas para que os resultados tenham confiabilidade e possam levar ao estabelecimento de relações fenomenológicas bem fundamentadas [141-144]. A metodologia utilizada deve levar em consideração os parâmetros fundamentais para o sistema tais como: a escolha do sistema de monitoramento (UV/VIS, FTIR, NMR, Fluorescência, etc), a escolha do solvente, da fonte de irradiação, a definição da concentração da amostra, o tipo de amostra (sólido/solução/gás), seu nível de homogeneidade, etc. Devem existir duas classes distintas de informações a serem obtidas: as de caráter puramente qualitativas e aquelas de caráter quantitativas. As do primeiro grupo

permitem obter informações no início da reação e também ao longo dela, através do monitoramento cinético. Essas informações permitem estabelecer uma visão geral do processo cinético e suas variáveis. As informações pertencentes ao segundo grupo permitem a aplicação de modelos físicos com objetivo de quantificar a fotoreação e definir seu mecanismo. A seguir, serão dadas algumas diretrizes gerais que foram seguidas no presente trabalho.

- A escolha do método de monitoramento:

Neste caso, é desejável que o método escolhido seja rápido para detectar as variações temporais das propriedades do sistema, exato e preciso. Normalmente o método de espectroscopia de absorção UV/VIS atende a estes requisitos para sistemas fotocromáticos. Para investigar a cinética fotoquímica sob irradiação contínua a absorbância em uma faixa adequada de comprimentos de onda, incluindo o comprimento de onda de excitação λ' deve ser medida.

Na literatura, são citados vários tipos de metodologias na análise fotocinética de reações ^[56-105,110,129,139,141]. Cada método leva em consideração o tipo de investigação desejada. Por exemplo, a excitação utilizando fotólise por pulso de radiação foi utilizada nos estudos de mecanismos pois o tempo de escala exigido para este tipo de exploração deve ser pequeno de 10^{-14} a 10^{-3} segundos ^[69]. Porém, em muitos sistemas fotocromáticos, os tempos necessários para as observações são maiores (10^{-3} a 10^2) segundos o que os caracteriza como “lentos” ^[69]. Nestes casos, a utilização da metodologia de excitação contínua é preferível porque considera os sistemas fotocromáticos como sistemas dinâmicos, abertos ao fluxo de energia da radiação eletromagnética e as equações cinéticas das reações fotoquímicas podem ser estabelecidas ^[69]. Essas não podem ser estabelecidas quando se utilizam métodos de excitação com irradiação pulsada de tal forma que os estudos ficam limitados aos processos de relaxação térmicos após o pulso de excitação.

- A escolha do solvente:

Deve ser transparente na região do comprimento de onda utilizado para efetuar o monitoramento cinético, deve ser inerte ao reagente, aos intermediários e ao produto final da fotorreação; deve permitir a definição dos mecanismos de reação e, conseqüentemente, dos diferentes comportamentos cinéticos.

A escolha da concentração e tipo de amostra (sólido/solução/gás), tanto no caso de soluções quanto no caso de sólidos ou gases, a faixa de concentração de trabalho deve ser fixada dentro da escala linear entre a absorbância e concentração ^[144]. Para evitar desvios aparentes e instrumentais, concentrações muito baixas ($< 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) ou muito altas ($> 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) devem ser evitadas.

- A escolha da fonte de excitação:

A excitação $^1(n, \pi^*)$ ou a excitação $^1(\pi, \pi^*)$ levam a diferentes mecanismos de reação ^[71,97,98] porém, a radiação não necessita ter uma natureza monocromática devido ao próprio alargamento espectral que ocorre em solução mas é preferível também não tenha um nível de polidispersão muito acentuado pois os rendimentos quânticos de isomerização são função do comprimento de onda utilizado para a excitação ^[105]. Ainda que a fonte seja policromática, a utilização de filtros de absorção pode selecionar a faixa desejada para o monitoramento.

1.5b Equações cinéticas gerais para excitação com irradiação contínua.

Equações cinéticas para condições de excitação com irradiação contínua podem ser deduzidas para muitos sistemas fotocromáticos particulares. O caso mais geral define os rendimentos quânticos Φ_{BA} e Φ_{AB} dos processos fotoquímicos relacionados as conversões entre as espécies *A* e *B* e k_{BA} a constante de velocidade do processo de retorno térmico ^[141] (equação 23).



Este esquema de reações elementares é caracterizado por uma reação fotoquímica reversível entre as espécies A e B , sendo observado para compostos do tipo azobenzenos. É importante ressaltar que os rendimentos quânticos das conversões fotoquímicas reversíveis entre as espécies A e B são funções dos comprimentos de onda de excitação. A primeira consideração necessária é que as espécies A e B do sistema descrito anteriormente obedeçam a lei de conservação de matéria ^[141]:

$$[A]_0 = [A]_t + [B]_t \quad (24)$$

Desta forma, a taxa de variação da concentração da espécie A com o tempo pode ser deduzida por uma equação diferencial da seguinte forma:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \Phi_{AB} I'_A - k_{BA} [B] - \Phi_{BA} I'_B \quad (25)$$

onde I'_A e I'_B estão relacionados com as etapas de ativação fotoquímica e são valores de fluxo de fótons absorvidos pela espécie A e B , respectivamente, tem dimensões de velocidade ($\text{mol L}^{-1} \text{seg}^{-1}$) e são proporcionais a soma de luz absorvida pelo meio, I'_a e I'_b .

Assim, podemos escrever a equação 26 e 27 onde A'_A , A'_B e A' estão relacionados com a absorbância da espécie A , da espécie B e da solução, respectivamente ^[141]:

$$I'_A = \left(\frac{A'_A}{A'} \right) I'_a = \left(\frac{A'_A}{A'} \right) I_0 (1 - 10^{-A'}) \quad (26)$$

$$I'_B = \left(\frac{A'_B}{A'} \right) I'_b = \left(\frac{A'_B}{A'} \right) I_0 (1 - 10^{-A'}) \quad (27)$$

Utilizando a lei de conservação de massa (equação 24) e considerando a definição do fator fotocinético (equação 28), podemos obter:

$$F' = \frac{(1 - 10^{-A'})}{A'} \quad (28)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = [k_{BA} + (\phi_{AB}\epsilon'_A + \phi_{BA}\epsilon'_B)I'_0 F'] [A]_t - [A]_0 (k_{BA} + \phi_{BA}\epsilon'_B I'_0 F') \quad (29)$$

Esta equação geral ^[141] pode ser simplificada para outros sistemas fotocromáticos mais simples como: (i) aqueles em que haja um único processo fotoquímico de *A* para *B* e nenhum retorno térmico, se cancelarmos k_{BA} e Φ_{BA} ou (ii) para o sistema com um único processo fotoquímico reversível entre *A* e *B* mas nenhum processo térmico, se cancelarmos k_{BA} e (iii) com apenas um processo fotoquímico de *A* para *B* e um retorno térmico, se cancelarmos apenas Φ_{BA} .

Após um grande período de irradiação o sistema atinge um ponto de equilíbrio entre as espécies reagentes que é definido como estado fotoestacionário, no qual a variação líquida da concentração da espécie *A* é, aproximadamente nula. Nesse caso, podemos substituir $(d[A]/dt \cong 0)$ na equação 29 e resolver em termos de $[A]$, resultando em ^[141]:

$$[A]_{PS} = \frac{[A]_0 (k_{BA} + \Phi_{BA}\epsilon'_B I'_0 F')}{[k_{BA} + (\Phi_{AB}\epsilon'_A + \Phi_{BA}\epsilon'_B)I'_0 F']} \quad (30)$$

Essa equação é análoga a proposta por Zimmerman ^[105] e já foi aplicada a alguns trabalhos de monitoramento de fotorreações de azocompostos em solução e em estado sólido ^[41,56,59,103]. Neste caso se considera o estabelecimento do estado fotoestacionário e se propõe que nestas condições a solução inicialmente pode conter uma mistura das formas isoméricas e que independente da proporção entre elas, o estado fotoestacionário é atingido. Da mesma maneira que a equação 30, Zimmerman considerou que em qualquer instante a partir do início da irradiação, três

processos estão ocorrendo simultaneamente, ou seja, uma isomerização fotoquímica *anti-syn*, uma isomerização fotoquímica *syn-anti* e uma isomerização térmica *syn-anti* de tal forma que a composição isomérica irá se aproximar, ao longo do tempo de irradiação, assintoticamente da mesma composição fotoestacionária, independente da composição inicial ou da intensidade de irradiação, porém, extremamente dependente do comprimento de onda de excitação ^[56,103].

Considerando estas informações e assumindo o uso de um feixe monocromático, a validade da lei de Lambert-Beer e que o rendimento quântico em ambas as direções é independente da luz incidente I_0 , Zimmerman ^[105] propôs que a equação da velocidade dos processos pode ser descrita segundo uma equação diferencial por:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{I_0 L}{VF} [\Phi_x \varepsilon'_x (1 - y)] - \frac{I_0 L}{VF} [\Phi_c \varepsilon'_c y] - ky \quad (31)$$

onde: L é o caminho óptico, Φ_x é o rendimento quântico para a isomerização *anti-syn*, ε é o coeficiente molar de absorção, y é a fração do isômero *syn*, V é o volume da solução em litros I_0 é a Intensidade da luz em Einstein min^{-1} .

O fator F é similar ao fator fotocinético já descrito anteriormente e definido agora em função da densidade óptica da solução, dada por:

$$F = \frac{D'}{1 - e^{-D'}} \quad (32)$$

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = D' = c_o L [\varepsilon'_x + (\varepsilon'_c - \varepsilon'_x) y] \quad (33)$$

Observando a equação 33, os dois primeiros termos à direita da igualdade consistem nas velocidades fotoquímicas das duas conversões *anti-syn* e *syn-anti* e o terceiro termo está relacionado com a velocidade da isomerização térmica *syn-anti*. Rearranjando esta equação, temos:

$$I(\delta) = \left(1 + \frac{D_\infty}{2} + \frac{D^2}{12}\right) \ln|\delta| - \left(\frac{1}{2} + \frac{D_\infty}{6}\right) \delta + \frac{\delta^2}{24} \quad (34)$$

ou

$$I(\delta) = At + \text{constante} ; A = -\frac{I_0 \Phi_t \varepsilon_t}{y_\infty} \quad (35)$$

onde D_∞ e D as absorbâncias no estado fotoestacionário e no tempo t , respectivamente; δ a diferença entre estas absorbâncias $D_\infty - D$, I_0 a intensidade de irradiação, Φ_t a eficiência quântica, ε_t o coeficiente de absortividade molar e y_∞ a fração do isômero *syn* no estado fotocromático.

No caso da reação de desativação térmica, em que a reação se processa em apenas uma direção na ausência de radiação, ou seja, (*syn-anti*), a equação cinética de primeira ordem pode ser descrita da seguinte maneira:

$$v = -\frac{d[\text{syn}]}{dt} = k[\text{syn}] = -\frac{d[\text{syn}]}{[\text{syn}]} = kdt \quad (36)$$

Resolvendo a equação e considerando o instante inicial da reação $t_0=0$, temos:

$$\ln \frac{[\text{syn}]_t}{[\text{syn}]_0} = -kt \quad (37)$$

onde $[\text{syn}]_0$ e $[\text{syn}]_t$ são as concentrações inicial ($t=0$) e no tempo t , respectivamente.

Se o acompanhamento cinético for feito através da variação da intensidade do isômero *syn*, as seguintes relações são válidas.

$$\frac{(A_{\text{syn}})_0}{(A_{\text{syn}})_t} = \frac{\varepsilon_c b [\text{syn}]_0}{\varepsilon_c b [\text{syn}]_t} \quad (38)$$

sendo A_{syn} a absorbância do isômero *syn*, ε_c a absortividade do isômero *syn*, b o caminho óptico e os subscritos se referem aos tempos zero e t , respectivamente.

A forma integrada da equação cinética 38 pode ser escrita por:

$$\ln \frac{[\text{syn}]_t}{[\text{syn}]_0} = \ln \frac{(A_{\text{syn}})_t / \varepsilon_{\text{syn}}}{(A_{\text{syn}})_0 / \varepsilon_{\text{syn}}} = \ln \frac{(A_{\text{syn}})_t}{(A_{\text{syn}})_0} = -kt \quad (39)$$

No caso das medidas serem efetuadas acompanhando a variação de intensidade da banda de absorção do isômero *anti*, temos:

$$\ln \frac{[\text{syn}]_t}{[\text{syn}]_0} = \ln \frac{(A_{T\infty} - A_{Tt})}{(A_{T\infty} - A_{T0})} = -kt \quad (40)$$

2.0 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo da cinética de foto e termoisomerização de duas categorias de azocompostos: a do aminoazobenzeno *4-dimetil aminoazobenzeno* (DAB) e a dos pseudo-estilbenos *[4-(N-(2-hidroxietyl)-N-etil)-4'-nitroazobenzeno]* (DR1) e *[4-(N-(2-hidroxietyl)-N-etil)-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno]* (DR13) em matriz polimérica polar de poli (metacrilato de metila) (PMMA) e em matriz não polar de poliestireno (PS). Para compreender as propriedades fotoquímicas foi inicialmente realizado o estudo cinético em solução dos corantes em tolueno e, posteriormente, estendido à soluções com várias viscosidades (soluções de tolueno e PS).

Várias formas de tratamento dos dados cinéticos da fotoquímica em filmes poliméricos foram utilizadas com o objetivo de estabelecer o que representasse melhor o comportamento cinético. Foram empregados três tipos de funções (i) monoexponenciais, (ii) exponenciais estendidas e (iii) biexponenciais. Uma vez selecionado o melhor tratamento, ele foi empregado para todos os sistemas.

Como discutimos anteriormente, a cinética nestes sistemas depende da dimensionalidade do ordenamento. Por isto, dois tipos de amostras foram estudados: filmes espessos, preparados por espalhamento de soluções e, filmes finos, preparados por espalhamento centrífugo, ambos dopados com os corantes.

Como o processo de isomerização depende do tipo, forma e mobilidade nas cavidades da matriz, estes efeitos foram avaliados comparando-se a cinética nos filmes finos e espessos com o corante inserido na forma de hospedeiro e quimicamente ligado às cadeias.

A última etapa do trabalho teve como objetivo o estudo do efeito da polaridade sobre os processos cinéticos em matrizes poliméricas. Para isto, foram preparados copolímeros de estireno-co-acrilato de metila PS-PMA funcionalizados com o DR13 em três proporções em massa dos monômeros e os dados cinéticos comparados, com o PS e com o PMA funcionalizado com DR13.

3.0 Procedimento Experimental

3.1 Materiais:

3.1a Corantes:

Os corantes *4-dimetil aminoazobenzeno* (**DAB**); *[4-(N-(2-hidroxietil)-N-etil)-4'-nitroazobenzeno]* (**DR-1**); *[4-(N-(2-hidroxietil)-N-etil)-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno]* (**DR-13**) (Aldrich Chemical Co.) com grau de pureza de (98-99) % foram purificados pela recristalização em água a partir das respectivas soluções etanólicas saturadas. Na Figura 16 estão mostradas as estruturas correspondentes.

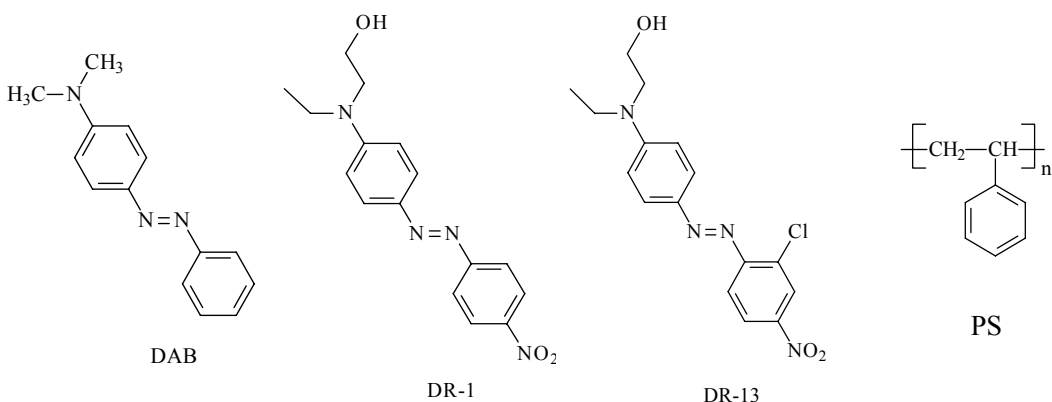


Figura 16. Estrutura dos azocompostos e do poliestireno.

O polímero utilizado para preparação dos filmes dopados foi o poliestireno atático PS, livre de aditivos, obtido da empresa Poliestireno do Sul, com massa molar média $\overline{M}_w$ de 30.2 kg mol⁻¹.

3.1b Monômeros:

Os monômeros acrilato de metila (MA) e estireno (STY) (Aldrich Chemical Co) foram previamente lavados em solução aquosa de hidróxido de sódio 5 % e, em seguida, em água sendo, depois, levados a secagem com cloreto de cálcio anidro.

3.1c Polimerização em Emulsão:

Os demais reagentes utilizados para a preparação dos polímeros funcionalizados por polimerização em emulsão foram: iniciador: persulfato de potássio (KPS 99% Aldrich Chemical Co), surfactante: dodecil sulfato de sódio (SDS 98% Merck), solvente: metanol (Merck) e clorofórmio (Synth e Merck).

3.1d Solventes:

O tolueno (*Synth e Merck*) foi bidestilado e seco com fita de sódio metálico e as soluções dos corantes foram preparadas em concentrações de 10^{-5} mol L⁻¹ partindo de uma solução estoque com concentração de 10^{-3} mol L⁻¹. O motivo pelo qual trabalhamos em concentrações baixas era garantir a escala linear da Lei de *Lambert-Beer* e evitar a formação de agregados.

Para investigar o efeito da viscosidade das soluções nos comportamentos cinéticos dos azocompostos foram preparadas soluções de poliestireno PS dissolvido em tolueno contendo 10^{-5} mol L⁻¹ dos corantes. As viscosidades foram medidas em um viscosímetro da marca Brookfield Digital, modelo RV-II DV-II+, com o sensor de cisalhamento (*spindle*) tipo ULA e faixa nominal de (1,0 – 3000) mPa.s. Este sensor é um sistema de medida cuja geometria pressupõe um cisalhamento coaxial que tem a vantagem de permitir a utilização de um pequeno volume de amostra (16 mL). Utilizando o software *Wingather 2.2* do próprio viscosímetro, programou-se para que fossem realizadas seis medidas para cada solução e os cálculos dos desvios associados. As condições utilizadas para efetuar as leituras foram: velocidade angular do sensor 100 RPM, temperatura de 22 °C e torque percentual de 60%.

3.2 **Preparação de Filmes por Espalhamento da Solução:**

Os filmes poliméricos preparados pela técnica de espalhamento de soluções foram feitos a partir de uma solução de PS em tolueno, devidamente tratado e seco, numa concentração de 0,01 g/mL. Em seguida, um determinado volume das soluções estoque com concentração de 10^{-3} mol L⁻¹ dos corantes em tolueno foram adicionados sendo que este volume foi tal que a proporção em massa corante-

polímero fosse de aproximadamente, 0,02% e 0,1%.

Após as preparações das soluções poliméricas contendo os corantes, estas foram devidamente tampadas e guardadas por um período mínimo de 24 horas para completa dissolução dos componentes. Em seguida, uma certa quantidade das soluções foram adicionadas às placas de Petri, tampadas, levadas a capela e deixadas à temperatura ambiente até que todo o solvente evaporasse e os filmes poliméricos fossem formados. Após esta etapa, os filmes foram secos à temperatura ambiente em estufa a vácuo por um período de cinco dias.

Os filmes exibiram boas propriedades ópticas e eram auto-sustentáveis, porém, observou-se heterogeneidade das espessuras sendo, em geral, as bordas mais espessas que as regiões centrais. As espessuras médias determinadas na região central dos filmes foram de $60 \pm 10 \mu\text{m}$, enquanto as espessuras médias nas regiões periféricas foram de $100 \pm 10 \mu\text{m}$.

3.3 Preparação de Filmes por Espalhamento Centrifugo:

Essa técnica de preparação consiste no gotejamento de uma solução sobre uma lamínula que gira com velocidade de rotação alta, previamente definida. Imediatamente após gotejar, o líquido espalha devido à força centrífuga e o solvente evapora. Esta técnica permite a obtenção de filmes muito mais delgados do que os preparados por espalhamento de soluções. Neste caso, para determinarmos as melhores condições experimentais para obtenção de filmes poliméricos com boas propriedades ópticas e com distribuição de espessuras o mais homogêneo possível, efetuamos um planejamento fatorial em dois níveis e quatro fatores (2^4) [152-155]. Os fatores escolhidos foram: concentração da solução polimérica, velocidade de rotação, tempo de rotação e volume adicionado. Os ensaios foram feitos em dois níveis (alto e baixo) em cada caso. Na Tabela VI descrevemos os valores de cada parâmetro nos dois níveis do planejamento.

Tabela VI. Fatores e valores dos níveis para o planejamento fatorial (2^4) na preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.

FATORES	NÍVEL (+)	NÍVEL (-)
concentração / g mL ⁻¹	0,08	0,02
velocidade / RPM	6000	2000
tempo / s	40	20
volume / µL	500	300

Os substratos escolhidos foram lamínulas de microscopia cortadas nas dimensões 0,7 cm x 1,0 cm centímetros, tamanho adequado ao porta-amostra do espectrofotômetro.

Antes de realizar os experimentos, as superfícies das lamínulas utilizadas como suportes para os filmes, foram lavadas com água e detergente e em seguida colocadas em solução sulfonítrica por 10 minutos. Foram lavadas novamente com água e, posteriormente, com etanol sendo em seguida colocadas em estufa a 75 °C até completa secagem.

Estes experimentos foram efetuados em soluções poliméricas sem a presença dos corantes, pois assim, era possível visualizar a qualidade óptica dos filmes. O solvente utilizado na preparação dos filmes foi o clorofórmio. A tentativa de utilização de um solvente com pressão de vapor mais alta que o clorofórmio como é o caso do diclorometano, resultou em filmes translúcidos.

Na Tabela VII estão descritos, na forma de uma matriz de experimentos, todos os ensaios efetuados. O planejamento fatorial forneceu resultados qualitativos que serviram de guia para a escolha dos melhores parâmetros para a preparação dos filmes por deposição centrífuga ^[151,152]. Neste caso, os critérios escolhidos foram: (i) alta, (ii) média ou (iii) baixa homogeneidade sendo que o termo homogeneidade compreendia um compromisso entre características observáveis nos filmes tais como: rugosidade da superfície, presença de bolhas, regiões sem polímero e com sobreposição de camadas.

Tabela VII. Planejamento fatorial (2^4) na preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.

ENSAIO	c	v	t	V	ORDEM (PMMA)	ORDEM (PS)
1	(-)	(-)	(-)	(-)	(9)	(1)
2	(+)	(-)	(-)	(-)	(5)	(13)
3	(-)	(+)	(-)	(-)	(11)	(5)
4	(+)	(+)	(-)	(-)	(3)	(11)
5	(-)	(-)	(+)	(-)	(15)	(8)
6	(+)	(-)	(+)	(-)	(7)	(15)
7	(-)	(+)	(+)	(-)	(13)	(4)
8	(+)	(+)	(+)	(-)	(2)	(9)
9	(-)	(-)	(-)	(+)	(10)	(2)
10	(+)	(-)	(-)	(+)	(6)	(14)
11	(-)	(+)	(-)	(+)	(14)	(6)
12	(+)	(+)	(-)	(+)	(4)	(12)
13	(-)	(-)	(+)	(+)	(16)	(3)
14	(+)	(-)	(+)	(+)	(8)	(16)
15	(-)	(+)	(+)	(+)	(12)	(7)
16	(+)	(+)	(+)	(+)	(1)	(10)

c = Concentração, v = Velocidade de rotação, t = Tempo, V = Volume de solução gotejada.

Os experimentos descritos na Tabela VII permitiram obter um conjunto de informações preliminares importantes para otimizarmos o procedimento de preparo. Uma delas foi de que o nível mais elevado do fator “*volume adicionado*” ou seja, 500 μL da solução polimérica forneceu, em todos os casos, filmes com camadas sobrepostas de polímero. Com relação a esta informação decidiu-se por efetuar um novo planejamento fatorial agora com três fatores (concentração da solução polimérica, velocidade de rotação e tempo de rotação) e dois níveis (2^3)^[155] mantendo o volume adicionado de 200 μL constante em todos os ensaios. Outro ponto importante foi a diferença na qualidade dos filmes se utilizássemos a técnica de gotejamento (*dripping coated*) ao invés da técnica de espalhamento (*spin coated*). No primeiro caso, o volume total era adicionado gota a gota com a lamínula em rotação e, no segundo caso, todo o volume da solução polimérica era

adicionado de uma só vez antes de iniciar a rotação. As melhores condições foram observadas utilizando a técnica de gotejamento e esta foi utilizada em todas as outras etapas do trabalho. Na Tabela VIII estão resumidos os valores dos níveis baixos e altos do novo planejamento fatorial (2^3) e os resultados exibidos em termos dos parâmetros qualitativos descritos no gráfico cúbico da Figura 17.

Tabela VIII. Planejamento fatorial (2^3) para preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.

Ensaio	Concentração	Velocidade	Tempo	Ordem	Resposta
1	(-)	(-)	(-)	(3)	Baixa (B)
2	(+)	(-)	(-)	(5)	Alta (A)
3	(-)	(+)	(-)	(2)	Média (M)
4	(+)	(+)	(-)	(7)	Média (M)
5	(-)	(-)	(+)	(4)	Baixa (B)
6	(+)	(-)	(+)	(1)	Alta (A)
7	(-)	(+)	(+)	(8)	Média (M)
8	(+)	(+)	(+)	(6)	Média (M)

I-Alta homogeneidade, II-Média homogeneidade, III-Baixa homogeneidade.

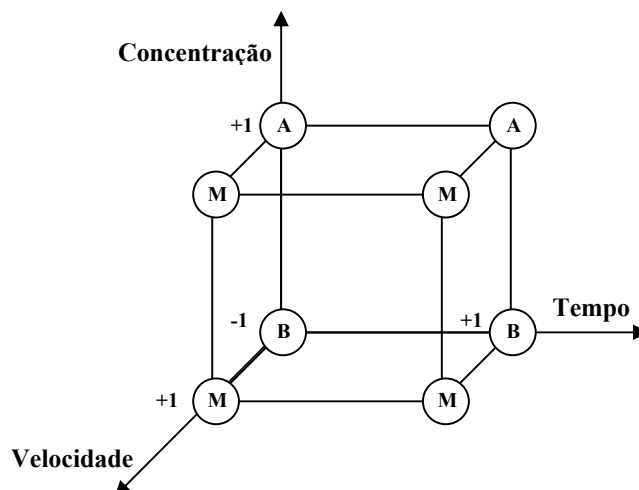


Figura 17. Gráfico cúbico das respostas do planejamento fatorial 2^3 na preparação dos filmes por espalhamento centrífugo.

Desta forma, vemos que as condições experimentais que forneceram filmes com maior homogeneidade foram àqueles cujos ensaios utilizaram um nível alto de concentração da solução polimérica ($0,08 \text{ g mL}^{-1}$), nível baixo de velocidade de

rotação (2000 RPM) sendo que o fator “tempo de rotação” exibiu boa homogeneidade nos dois níveis de trabalho. O resumo das condições “otimizadas” para a preparação dos filmes por espalhamento centrífugo pode ser observado na Tabela IX, assim como uma segunda etapa programada no equipamento com objetivo de auxiliar no processo de secagem do filme^[153].

Tabela IX. Valores dos parâmetros experimentais utilizados após o planejamento fatorial.

Fatores	Níveis
Concentração sol. Polimérica / g mL ⁻¹	0,08
Velocidade de Rotação Spin / RPM	2000
Tempo de Rotação de Spin / s	20
Volume Adicionado / µL	500
Velocidade de Rotação de Secagem / RPM	500
Tempo de Rotação de Secagem / s	30

Na preparação dos filmes por espalhamento centrífugo a espessura média foi de $10,0 \pm 0,1$ µm e em vista disso, a utilização da mesma massa de corante utilizada na preparação de filmes por espalhamento de soluções resultaria em filmes com baixa absorvidade na região do UV-VIS. Para contornar este problema, o volume adicionado da solução estoque de cada corante às soluções poliméricas foi escolhido de modo que a proporção em massa na solução final fosse de 2 % em massa do corante. Este procedimento fornecia amostras com absorbância entre 0 e 1,0 da mesma forma que nos filmes mais espessos preparados por espalhamento de soluções.

As medidas de espessura para filmes espessos foram efetuadas com um micrômetro digital de marca *Mitutoyo* (0-25) milímetros cuja precisão era de 0,01 milímetro. No caso de filmes finos as espessuras foram determinadas com um Perfilômetro da marca *Dektak*³ cuja precisão era de 0,1 µm. Os valores médios dos filmes preparados por espalhamento de soluções são ($60\text{-}40$ µm $\pm$ 15 µm) e para os filmes por deposição centrífuga ($10,0\text{-}5,0$ µm $\pm$ 0,4 µm). Foram preparados filmes por estas duas metodologias com os três corantes utilizados neste trabalho.

3.4 Preparação dos Polímeros Funcionalizados com o Corante DR13.

O reagente cloreto de acrilóila foi preparado ^[79-81] partindo do ácido acrílico e do cloreto de tionila (Figuras 18). O cloreto de tionila foi inicialmente destilado para garantir um bom grau de pureza. Na Figura 19 mostramos a montagem do sistema reacional utilizado.

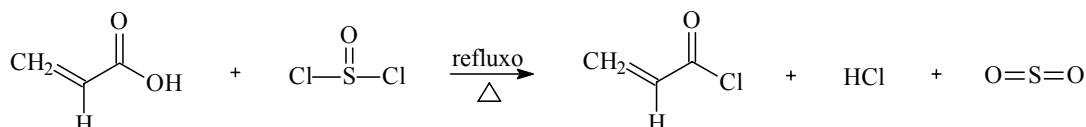


Figura 18. Esquema representativo da reação de preparação do cloreto de acrilóila.

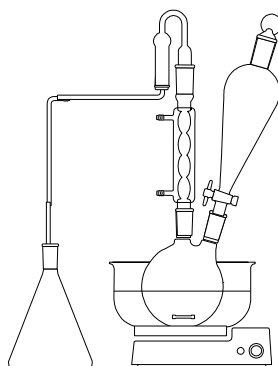


Figura 19. Sistema reacional para obtenção do cloreto de acrilóila.

O procedimento experimental para a preparação do cloreto de acrilóila iniciou com a adição de 25 mL do ácido acrílico no funil de separação e, em seguida, adicionou-se uma gota de dimetilformamida. Foi efetuada a adição gota a gota, do ácido acrílico à 30 mL de cloreto de tionila contido no balão reacional. A circulação de água no condensador e a agitação magnética foram imediatamente ligadas. Foi necessário tomar cuidado para que o borbulhamento não diminuísse, pois, com isso, a variação de pressão poderia levar a um retorno da água do recipiente de absorção de gases para o balão reacional. O banho de água foi aquecido até uma temperatura aproximada de 50 °C que foi mantida constante até o desprendimento total dos gases, fato este que ocorre entre duas e quatro horas após o término da

adição do cloreto de tionila. Após este tempo, o aquecimento foi desligado e, imediatamente, o tubo de escape de gases foi retirado da água. Depois de esfriar, o produto foi retirado do frasco e transferido para um vidro bem fechado, pois o composto é altamente lacrimojante e irritante para a respiração.

A purificação do cloreto de acrilóila foi feita por destilação utilizando o sistema mostrado na Figura 20:

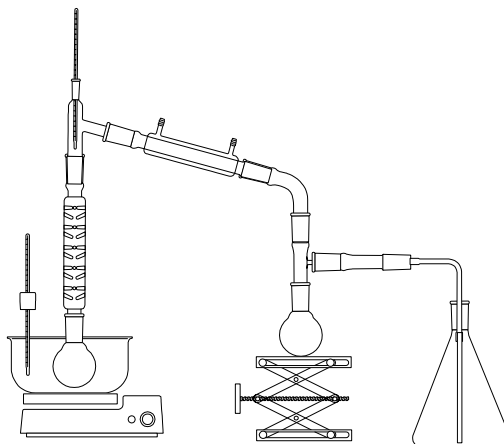


Figura 20. Esquema do sistema para purificação do cloreto de acrilóila.

A mistura reacional obtida na etapa anterior pode conter traços de cloreto de tionila (temperatura de ebulição $\sim 72\text{ }^{\circ}\text{C}$), além do cloreto de acrilóila (temperatura de ebulição $\sim 79\text{ }^{\circ}\text{C}$) e do ácido acrílico (temperatura de ebulição $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Devido a pouca diferença entre os pontos de ebulição dos cloretos, a destilação não foi efetuada a vácuo e o aquecimento foi muito suave para que não ocorresse a polimerização. Desta forma, o cloreto de tionila foi o primeiro a ser evaporado e, por não se condensar no balão de recolhimento, foi absorvido pela água no coletor de gases.

Foi colocado o cloreto de acrilóila impuro no balão de aquecimento, tomando o cuidado para que o volume não ultrapassasse metade do volume do balão. Em seguida, ligamos o sistema de circulação de água e o sistema de agitação. Aquecemos o banho até a temperatura de $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e observamos o desprendimento de gases. Deixamos nesta temperatura até que todo o gás fosse desprendido. Coletamos algum líquido que passava nesta temperatura em um dos

balões e, logo em seguida, aumentamos a temperatura lentamente até 100 °C, trocamos o balão de recolhimento e coletamos a fração que saia por volta de 80 °C no termômetro colocado no topo da destilação. Coletamos até que não passasse mais líquido a esta temperatura. Desligamos o aquecimento, retiramos o tubo de escape de gases de dentro da água e transferimos o líquido destilado para um vidro limpo. É importante dizer que utilizamos este produto no mesmo dia em que foi feita a purificação para evitar que a presença de vapor de água hidrolisasse o produto. O tempo aproximado para esta etapa é de 4-5 horas.

A fração retirada entre 75 - 80 °C foi caracterizada como cloreto de acrilóila pela determinação de índice de refração, realizada utilizando um refratômetro de marca *Abbe* e modelo *Carl Zeiss-Jena*, termostatizado a 20 °C. Os resultados obtidos ($n_D^{20} = 1,4350$ e $1,4360$) foram concordantes com os valores da literatura: $n_D^{20} = 1,4350$ [79-81].

Antes de iniciar a preparação do monômero, foi necessário, destilar e secar o solvente diclorometano e destilar a amina terciária que seria utilizada como catalisador. A reação envolvida na síntese do monômero do DR13 e a montagem do sistema reacional estão mostradas nas Figuras 21 e 22:

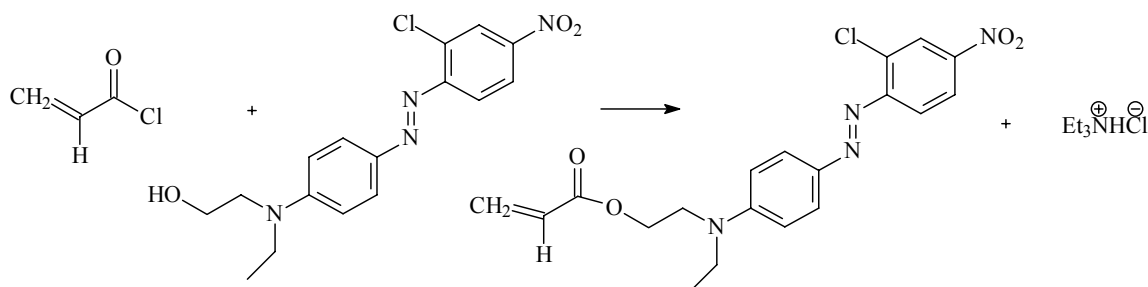


Figura 21. Esquema representativo da reação do cloreto de acrilóila e o corante DR13.

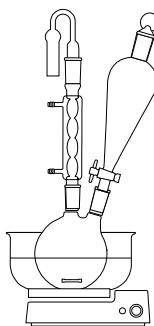


Figura 22. Esquema do sistema preparação do monômero do DR13.

O procedimento foi iniciado com a adição de 0,003 mol do corante DR13 diretamente no balão reacional. Em seguida, montou-se o sistema da Figura 22 sem acoplar o funil de adição. Pela boca livre do balão, adicionou-se 1,2 mL de trietilamina e 0,003 g de hidroquinona e 50 mL de diclorometano. Após isso, acoplou-se o funil de adição com a torneira fechada e esperou-se até que o balão atingisse a temperatura do banho (cerca de 15 min). Em seguida, adicionou-se 3 mL de diclorometano e 0,0087 mol do cloreto de acrilóila no funil de adição. Neste momento a agitação foi ligada e iniciou-se a adição lenta do cloreto contido no funil sobre o corante. Houve formação de uma fumaça branca e foi necessário esperar até que o gás dissipasse antes de adicionar mais cloreto. Após adicionar todo cloreto, retirou-se o funil e acoplou-se o conta gotas na boca do balão de forma que uma das extremidades ficasse submersa no corante. Ligou-se a outra extremidade ao cilindro de nitrogênio e abrimos, lentamente, o fluxo de gás, deixando passar pela reação um fluxo de nitrogênio baixo e constante. Continuou-se a adição por mais 30 horas sob atmosfera de nitrogênio, deixando o balão retornar a temperatura ambiente dentro do banho, coberto com papel alumínio. Durante este tempo, verificou-se o nível de líquido dentro do balão e como houve evaporação do solvente, adicionou-se mais solvente.

O isolamento do produto teve início despejando-se o conteúdo do balão reacional em um funil de separação. Adicionou-se então cerca de 30 mL de solução aquosa de bicarbonato de sódio 5 %. O funil foi tampado e as duas fases foram misturadas por agitação e deixado em repouso. A fase inferior (fase

diclorometano) foi coletada em um frasco e a fase superior em outro. A fase contendo o bicarbonato foi colocada em um frasco para posterior descarte. Em seguida, foi recolocado o conteúdo do frasco contendo diclorometano no funil e adicionado mais 30 mL de solução de bicarbonato, seguido de agitação e separação das fases como anteriormente descrito. Este procedimento foi repetido mais três vezes (total de cinco). Posteriormente, este mesmo procedimento foi repetido colocando-se 30 mL de água no lugar da solução de bicarbonato de sódio 5 %. Após as lavagens, utilizando-se o conta gotas usado anteriormente, passamos um fluxo baixo de nitrogênio acima da superfície do líquido. O frasco então foi deixado na capela sob fluxo de nitrogênio até que todo solvente evaporasse. O produto assim isolado foi colocado sob pressão reduzida por 24 horas para garantir que a secagem fosse completa.

Para verificar a presença de impurezas no produto isolado foi efetuada cromatografia em camada delgada (TLC), comparando-se os spots do produto isolado e do corante antes da reação. Como eluente utilizou-se uma mistura de solvente diclorometano-n-heptano (70/30) v/v ^[79-81] e o volume total de eluente foi de 50 mL. Foi possível observar que a reação ocorreu, pois os tempos de retenção dos dois spots foram bem diferentes. O spot relacionado ao produto isolado eluiu mais rapidamente e não foi observada a presença de impurezas ao longo de sua eluição. Isto foi entendido como um indicativo de que a reação ocorreu. A ausência de impurezas ao longo da eluição do spot do produto isolado permitiu descartar a necessidade de uma outra etapa de purificação em coluna cromatográfica.

A técnica de polimerização escolhida para preparar o poliestireno e o poli(acrilato de metila) funcionalizados com o DR13 foi a polimerização em emulsão ^[157]. Neste tipo de polimerização há um controle cinético do crescimento das cadeias, visto que a troca de calor é mais eficiente do que nas técnicas mais comuns como a polimerização em solução ou a polimerização em massa ^[157]. Devido a estas condições brandas e ao limite físico imposto pelo tamanho das mistelas, o crescimento das cadeias é homogêneo resultando em uma menor polidispersidade. Nas Figuras 23 e 24 estão descritos a reação de

copolimerização do monômero do DR13 com o estireno e com acrilato de metila assim como o sistema montado para efetuar a polimerização em emulsão.

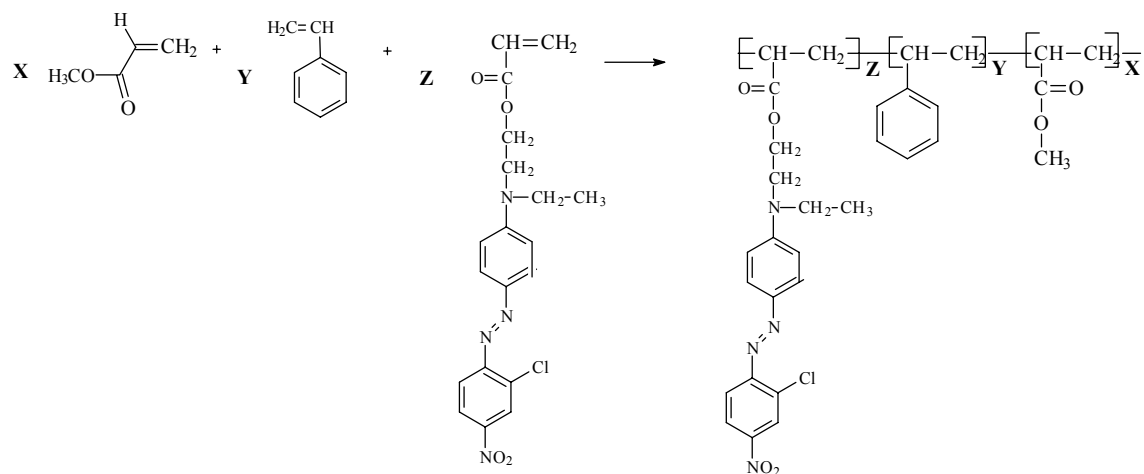


Figura 23. Esquema da reação de copolimerização PS-PMA-DR13.

O procedimento teve início com adição no balão reacional de 60 mL de água deionizada, 0,062 g de iniciador persulfato de potássio (KPS), 0,060 g de bicarbonato de sódio e 0,11 g de surfactante dodecilssulfato de sódio (SDS). No funil do termômetro foram adicionados 26 mL de água deionizada, 0,060 g de iniciador (KPS) e 0,60 g de surfactante (SDS). Para preparação do polímero PS-DR13 e do PMA-DR13 adicionou-se no funil do condensador de refluxo 31 mL das respectivas unidades monoméricas (estireno ou acrilato de metila) e para o copolímero PS-PMA-DR13 adicionou-se 16 mL de estireno e 15 mL de acrilato de metila (0,5 % mol para cada monômero) sendo que em cada caso adicionou-se 0,028 g do monômero do DR13 dissolvido no frasco contendo as unidades monoméricas. Foram ligados o sistema de refrigeração do condensador, o agitador mecânico e o aquecimento. Em seguida, iniciou-se a adição, gota a gota, dos conteúdos dos dois funis tomando-se o cuidado para que a adição fosse lenta (5 horas de gotejamento constante). A temperatura foi mantida entre 70-80 °C durante toda a reação.

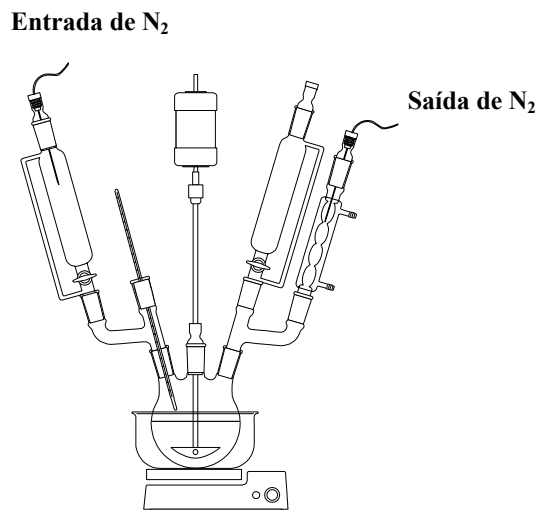


Figura 24. Esquema do sistema utilizado para a preparação dos polímeros funcionalizados.

3.5 Caracterização dos Polímeros

As determinações das massas molares e das polidispersidades tanto do polímero puro quanto dos polímeros funcionalizados com o corante DR13 foram realizadas pela técnica de cromatografia de exclusão de tamanho (GPC) em cromatógrafo GPC Water modelo 510, detector de índice de refração diferencial modelo 410 e com três colunas tipo Ultrastrogel linear (American Polymer Standards Co.). Utilizou-se como fase móvel o solvente tetraidrofurano (THF), vazão de 4 mL min^{-1} e a temperatura da coluna e do detector foram mantidas em 40°C . Os padrões de poliestireno monodispersos foram utilizados para preparar a curva de calibração e as soluções das amostras em THF foram filtradas utilizando um filtro Milipore de $0,20 \mu\text{m}$ antes de injetá-las no cromatógrafo.

Os valores das temperaturas de transição vítreas T_g foram determinados através dos registros de calorimetria diferencial de varredura (DSC) efetuadas com um calorímetro de marca *Du Pont*, modelo V 2.2 A 90, calibrado com índio como padrão. Foram realizados dois ciclos de varredura na qual a primeira foi iniciada

com aquecimento a velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ das amostras partindo da temperatura ambiente até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após esta etapa, as amostras foram resfriadas com velocidade de resfriamento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A última etapa foi um aquecimento com velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e atingindo a temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As análises termogravimétricas (TGA) efetuadas com os polímeros contendo os corantes dissolvidos e os polímeros funcionalizados com o corante DR13 foram realizadas em atmosfera de argônio e com temperatura de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O equipamento utilizado nesta análise foi o *Thermogravimetric Analyzer Hi-Res* da *TA Instruments*, modelo 2950.

Para caracterizar os polímeros funcionalizados com o corante DR13 utilizou-se a técnica de NMR de próton (^1H) e de carbono (^{13}C) no qual os equipamentos utilizados foram: (i) Gemini que opera em frequência de 300 MHz e (ii) Bruker que opera em frequência de 500 MHz. O padrão interno foi o tetrametilsilano (TMS) e as amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado CDCl_3 na temperatura ambiente. Para as análises dos núcleos de próton as massas foram aproximadamente de 20 mg e os tubos utilizados foram os cinco milímetros de diâmetro e, para as análises dos núcleos de carbono, as massas pesadas foram, aproximadamente de 300 mg e os tubos de dez milímetros de diâmetro. Neste último caso, o tempo de acumulação de dados foi de 48 horas devido à baixa abundância relativa do isótopo 13 do carbono.

Os espectros eletrônicos (UV-VIS) dos corantes puros e do polímero funcionalizado ambos dissolvido em tolueno foram efetuadas com o espectrofotômetro *Hewlett-Packard* modelo 8452 A, com detector de arranjo de diodos, em uma faixa de 190 a 820 nm.

3.6 Acompanhamento Cinético das Isomerizações em Solução e em Matrizes Poliméricas.

Os monitoramentos cinéticos de *foto* e *termoisomerização* dos corantes em solução e em matrizes polimérica foram realizados no mesmo equipamento descrito na seção anterior ao qual foi acoplado um sistema de excitação desenvolvido anteriormente em nosso laboratório ^[56,103] (esquema na Figura 25) e um acessório para controle de temperatura *Hewlett-Packard / Peltier*, modelo 8909 A.

O procedimento utilizado foi o seguinte: antes de serem iniciadas as medidas, o acessório de controle de temperatura do porta-amostra era ligado e a temperatura selecionada. Após a estabilização, uma cubeta de 1,0 cm de caminho óptico contendo a solução ou, um suporte de alumínio contendo o filme polimérico, eram colocados no porta-amostra e mantidos nesta temperatura até o equilíbrio térmico (~ 20 minutos).

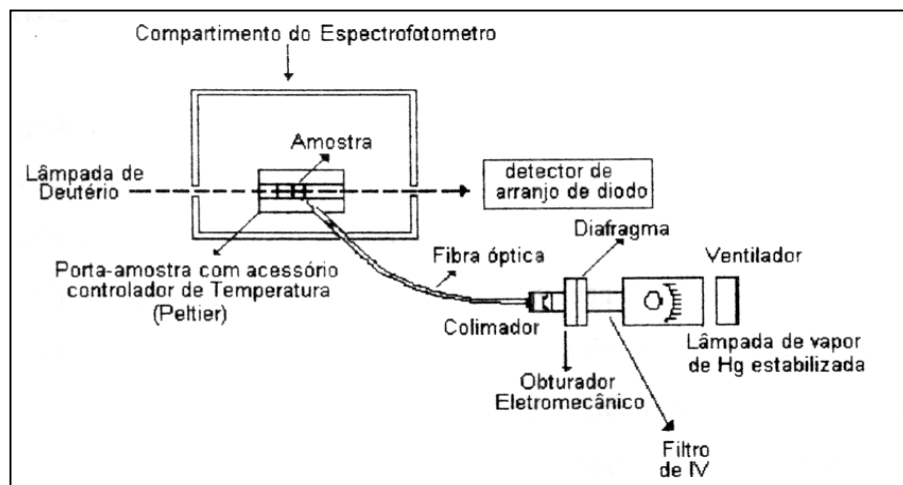


Figura 25. Arranjo esquemático do sistema de irradiação para o monitoramento cinético.

Durante este período as amostras ficavam dentro do equipamento, protegidas da luz ambiente. A fonte de excitação era ligada para que sua intensidade se estabilizasse (15 min), mas um obturador mecânico impedia a irradiação da amostra. As condições das medidas cinéticas eram definidas e ajustadas: tempo total de análise, frequência de aquisição de dados, faixa de comprimentos de onda

utilizados, comprimento de onda de varredura espectral e nome do arquivo de armazenamento dos dados.

A primeira medida era adquirida antes do início da irradiação da amostra, após isto, a fenda da fonte de excitação era aberta e a amostra irradiada até o estabelecimento do estado fotoestacionário. Quando isto ocorria, a fenda era novamente fechada, dando início então, a aquisição dos dados relacionados ao processo de *termoisomerização*. As medidas de absorção eram referenciadas a um *branco* que no caso de soluções era o próprio solvente utilizado e no caso de filmes poliméricos era um filme do mesmo polímero sem a presença do corante. No caso de filmes poliméricos depositados em suporte de vidro, (filmes preparados por espalhamento centrífugo), o *branco* era um filme polimérico sem corante depositado uma lâminula de microscópio.

A fonte de excitação utilizada nestes experimentos foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão com potência de 80 W, normalmente utilizada em iluminação pública, com seu invólucro de vidro retirado. A radiação emitida passa através de uma cela de 7 cm de caminho óptico preenchida com água destilada, para absorver radiação infravermelha e com isso, evitar o aquecimento das amostras durante o tempo de irradiação. Após este filtro, o feixe é colimado por uma lente plano-convexa de quartzo na entrada da fibra óptica que é direcionada para o compartimento da amostra. Nesse sistema de irradiação o feixe de irradiação incide sobre a amostra em um ângulo de $\sim 45^\circ$ com a normal da superfície e a região irradiada contém em seu centro, o feixe de amostragem do espectrofotômetro. Isto permite obter reprodutibilidade nas medidas em virtude de que todo o volume das soluções ou toda a área, dos filmes, são irradiados uniformemente.

Para evitar a fotodegradação dos filmes poliméricos devido à incidência de radiação ultravioleta intensa, filtros de absorção foram colocados após a saída da cela de absorção infravermelha, sendo que, dependendo do corante utilizado, escolhia-se o filtro cuja janela de transmissão coincidissem com a banda máxima de absorção do corante. Os espectros de emissão da lâmpada de mercúrio com e sem os filtros de absorção foram medidos em um espectrofluorímetro ISS Inc.

modelo PC1 (Figura 26).

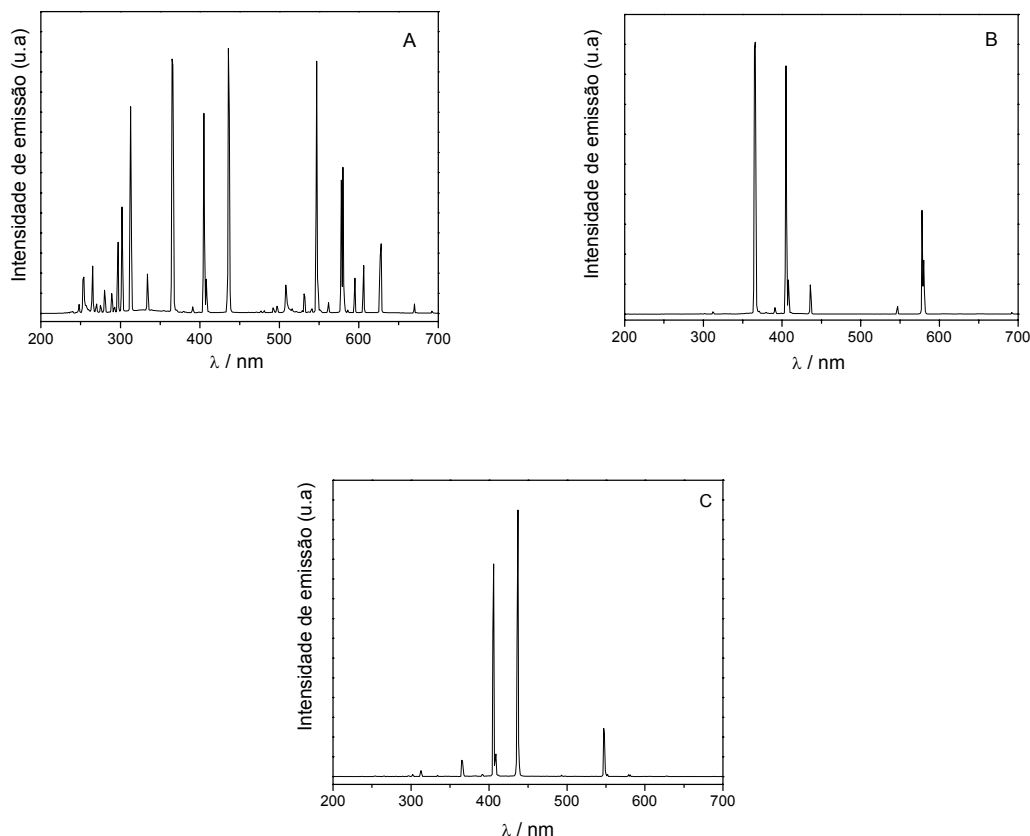


Figura 26. Espectros de emissão da lâmpada de mercúrio sem filtros A, com filtro KP-425 B e com filtro KP-560 C.

Na Figura 26 se observa que os comprimentos de onda associados às radiações UV são completamente absorvidas pelos filtros de absorção utilizados, minimizando-se a possibilidade de fotodegradação dos corantes ou dos filmes poliméricos.

No início dos trabalhos observamos que o estado estacionário relacionado com o retorno térmico (*syn-anti*) não era atingido devido à *fotoisomerização* induzida pelo próprio feixe de leitura do espectrofotômetro. Por isso, foi colocado na fenda de saída da lâmpada do espectrofotômetro, (antes de atingir a amostra), um filtro de densidade neutra da marca Oriel Co. com 50% de corte, cuja finalidade era de

diminuir a intensidade da emissão da lâmpada. Isto permitiu que o processo de retorno térmico (*syn-anti*) fosse minimamente perturbado pelo feixe de leitura. O monitoramento cinético foi efetuado através da variação temporal da banda de absorção no comprimento de onda de maior absorvidade molar dos corantes devido a maior relação sinal/ruído.

3.7 Tratamento Térmico dos Filmes

Os filmes poliméricos processados por espalhamento de solução e por espalhamento centrífugo contendo os corantes dissolvidos foram submetidos a um processo térmico de recozimento. Este procedimento é baseado no aquecimento da amostra, na ausência de oxigênio, até a uma temperatura 10 °C abaixo da temperatura de transição vítrea e mantida nestas condições por períodos de tempo determinados. Neste caso, a temperatura estabelecida foi de 75 °C e o tempo em que as amostras foram recozidas foi de 6 e 12 horas. Em ambos os casos, foram efetuadas medidas cinéticas de *foto* e *termoisomerização* sendo o comportamento cinético comparado com o dos filmes de PS sem tratamento térmico. Após os tratamentos citados acima não foi observada nenhuma alteração no espectro eletrônico que poderia estar associada com reações de decomposição térmicas.

4.0 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Polímeros

4.1a Cromatografia por Exclusão de Tamanho (GPC)

As determinações das massas molares e da polidispersidade dos polímeros utilizados neste trabalho foram efetuadas por cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) e os dados se encontram resumidos na Tabela X.

Tabela X. Valores de massas molares para o PS, e para os copolímeros.

Polímero	$\overline{M}_w / \text{kg mol}^{-1}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PS	30,2	~2,5
PS-DR13	289,6	~2,6
PS-PMA-DR13	295,9	~2,9
PMA-DR13	298,3	~3,0

É possível observar que o PS possui massa molar média bem inferior aos copolímeros sintetizados neste trabalho. Este polímero foi utilizado para preparação dos filmes fotocromáticos com os corantes dissolvidos. Os outros três polímeros mostrados na Tabela X são os que foram funcionalizados com o corante DR13. Vemos que os valores de massa molar média $\overline{M}_w$ entre eles estão próximos e isto era esperado devido ao fato de que o procedimento de síntese foi o mesmo para todos os casos ^[157].

4.1b Análises Térmicas (DSC e TGA)

A estabilidade térmica dos polímeros dopados com os corantes (DAB 0,02%, DAB 0,1%, DR1 0,1% e DR13 0,1%) foi investigada por análise termogravimétrica (TGA) as quais foram obtidas a uma razão de aquecimento de 20 °C/min em fluxo de nitrogênio (Figura 27 **a** e **b**).

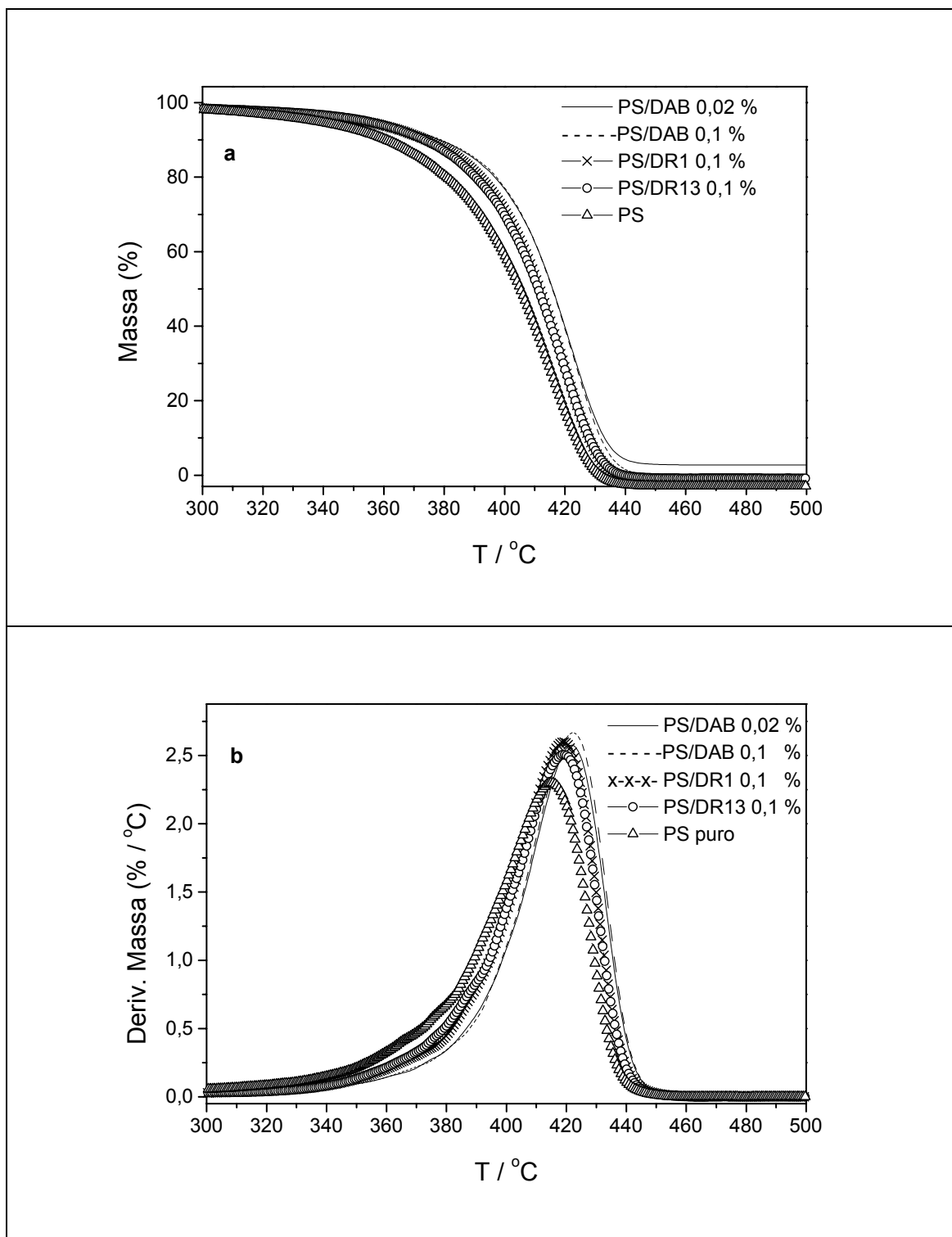
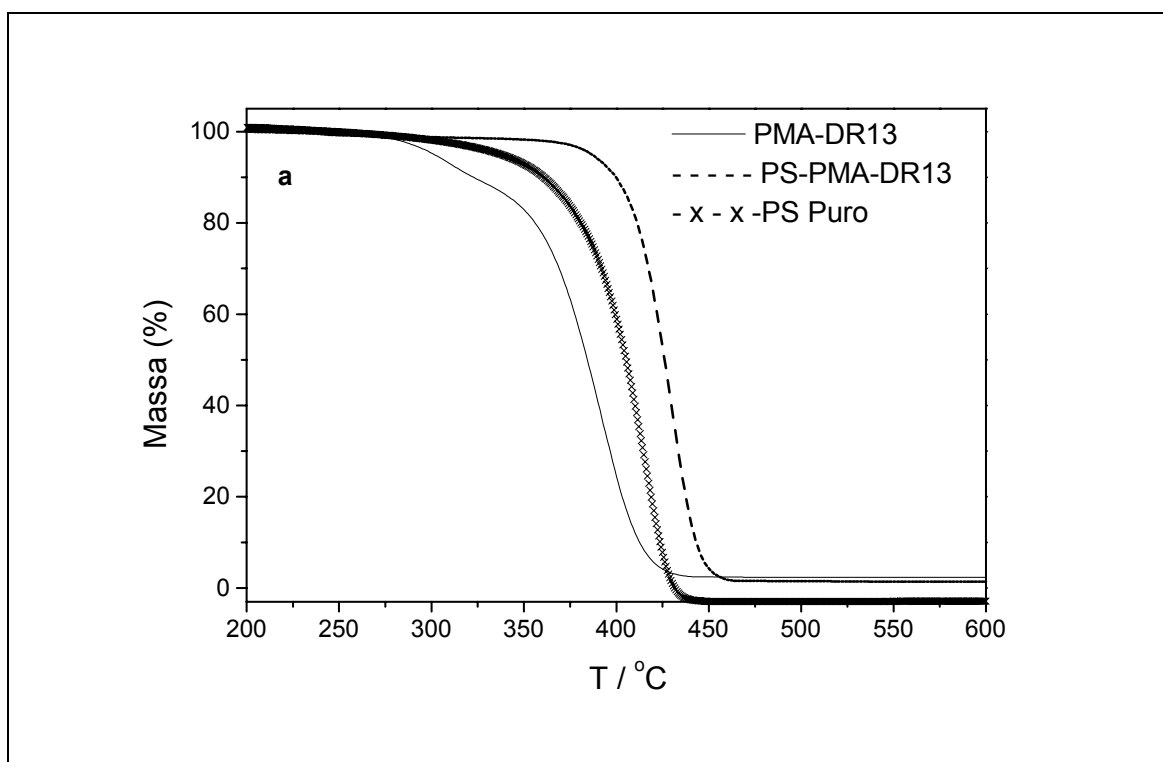


Figura 27. Curvas termogravimétricas das amostras de PS com os corantes (PS/DAB 0,02 %, PS/DAB 0,1%, PS/DR1 0,1 % e PS/DR13 0,1 %) a. Curvas para a derivada primeira em relação à temperatura para as respectivas curvas termogravimétricas b.

Podemos observar que a dopagem aumenta a estabilidade térmica se comparada ao poliestireno puro, mas a quantidade (0,02 ou 0,1% em massa) ou o tipo de dopante não afeta a estabilidade térmica.

Os estudos das estabilidades térmicas dos polímeros funcionalizados estão na Figura 28 **a** e **b** e mostram dois estágios de perda de massa para o copolímero PMA-DR13 e apenas uma para o copolímero PS-PMA-DR13. A primeira etapa de perda de massa para o PMA-DR13 ocorre próximo a 300 °C e, posteriormente, todo o material é termodegradado à 390 °C. Já para o PS-PMA-DR13, observa-se apenas uma etapa de perda de massa próximo de 430 °C. Neste caso vemos que a preparação do copolímero de estireno-co-acrilato de metil fornece ao material uma maior estabilidade térmica relativa ao PS puro.



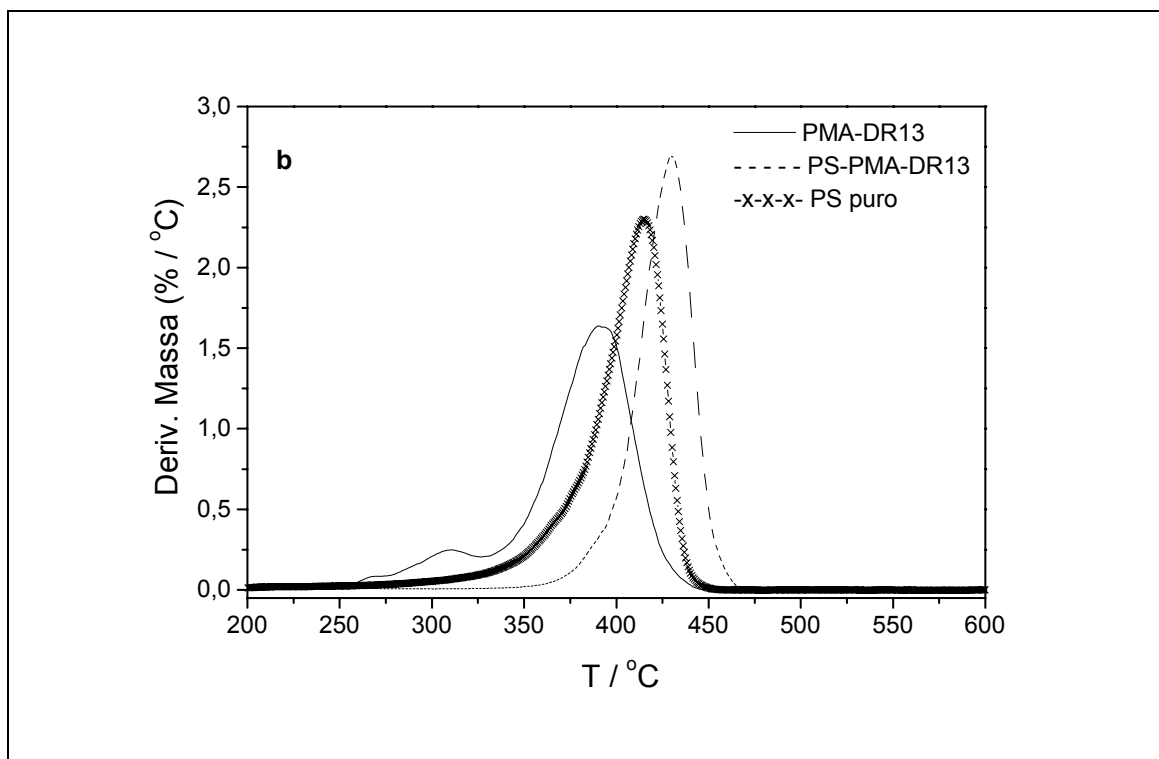


Figura 28. Curvas termogravimétricas para PS-puro e para os copolímeros PMA-DR13, PS-PMA-DR13 e PS-DR13 a. Curvas para a derivada primeira em relação à temperatura para as respectivas curvas termogravimétricas b.

As análises das amostras por calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelam que se tratam de polímeros amorfos, exibindo, em cada caso, uma única temperatura de transição vítrea T_g , determinada pelo método de intersecção de tangentes. As amostras são de filmes preparados por espalhamento de soluções (*casting*) (Figura 29 a) para os polímeros de PS dopados com os corantes e na Figura 29 b para os polímeros funcionalizados com o DR13. As curvas mostradas são referentes ao segundo ciclo de aquecimento sob atmosfera inerte. É possível observar na Figura 29 a que a variação endotérmica do fluxo de calor no PS puro (D1) ocorre em 88 °C e nas demais amostras os valores encontrados são inferiores a este, 86 °C PS/DAB (D2), 85 °C para o PS/DR13 (D3) e 81 °C para o PS/DR1 (D4). Dessa forma, na concentração utilizada para preparação dos filmes dopados, os corantes não afetam a T_g do PS.

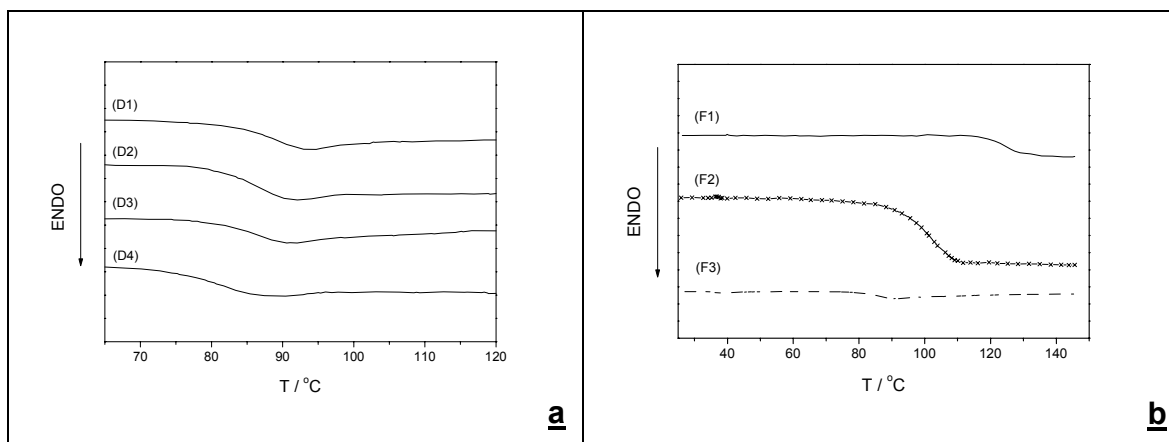


Figura 29. Curvas de DSC (segundo aquecimento) para (a) filmes dopados PS (D1), PS/DAB (D2), PS/DR13 (D3) e PS/DR1 (D4) e (b) para os filmes funcionalizados PMA-DR13 (F1), PS-PMA-DR13 (F2) e PS-DR13 (F3).

Para os polímeros funcionalizados (Figura 29 b), observa-se o valor de T_g de 122,8 °C para o PMA-DR13 (F1) e de 95 °C para o PS-DR13 (F3); de 101,4 °C para o PS-PMA-DR13 (F2), que está próximo ao valor médio determinado para os outros dois copolímeros. Na Tabela XI estão resumidos os resultados obtidos nas análises térmicas.

Tabela XI. Resultados das análises térmicas (TGA e DSC) para os polímeros dopados e funcionalizados.

Polímero	T_g / °C	T_d / °C
PS	88	382
PS/DAB (0,02%)	88	396
PS/DAB (0,1%)	85	396
PS/DR1(0,1%)	82	392
PS/DR13(0,1%)	86	390
PMA-DR13	123	354
PS-PMA-DR13	102	407
PS-DR13	96	392

/ indica dopado; - indica funcionalizado.

4.1c Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

As espectroscopias de ressonância magnética nuclear de próton e de carbono-13 permitiram: (i) caracterizar o monômero funcionalizado pelo corante DR13, (ii) caracterizar os copolímeros e (iii) caracterizar os três polímeros funcionalizados com o DR13. Nas Figuras 30 *a*, e *b* estão os espectros de NMR de próton para o corante DR13 puro e para o monômero do DR13.

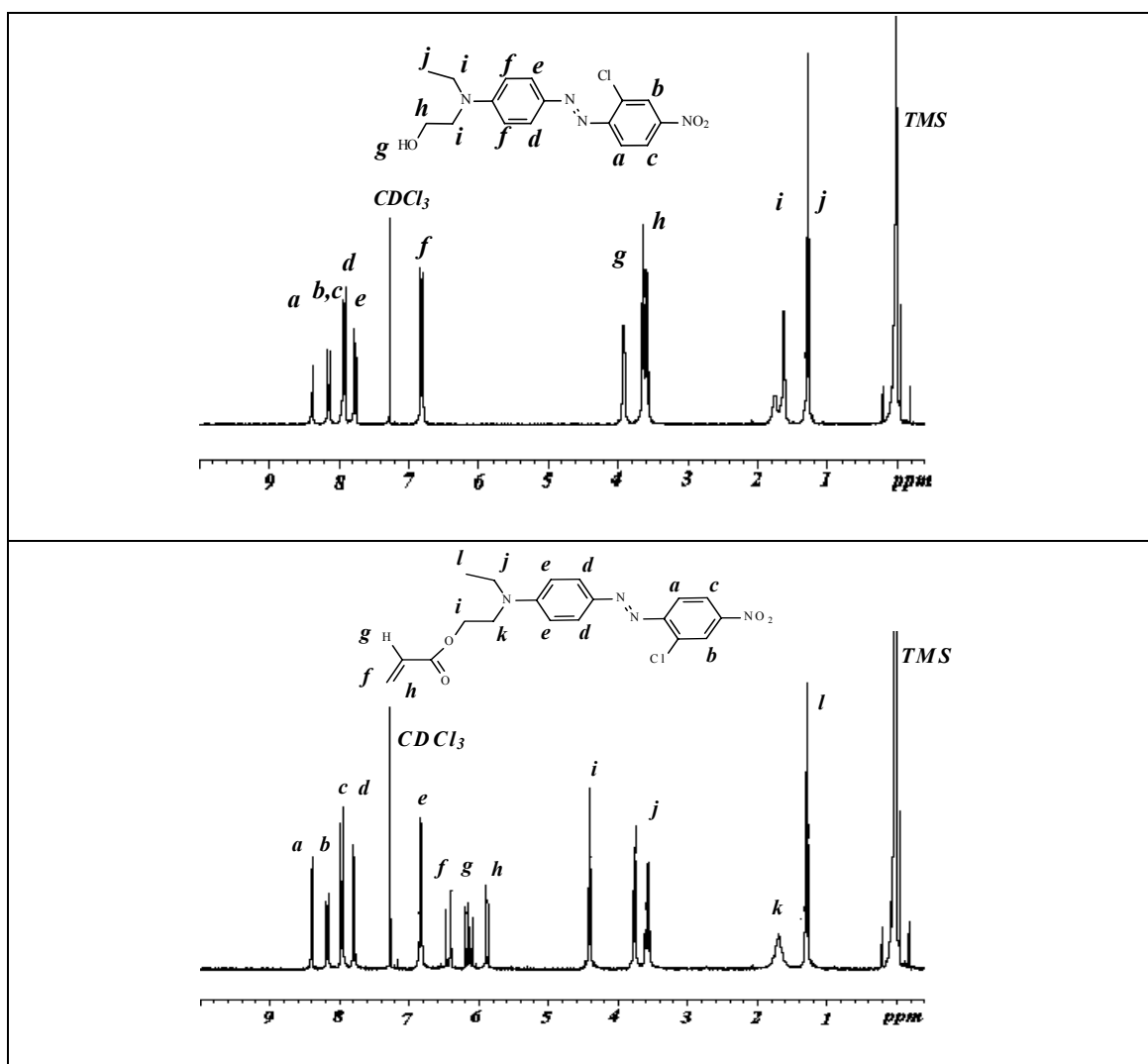


Figura 30. Espectros de NMR ^1H para o corante DR13 puro *a* e para o monômero DR13-acrilato *b*.

A estrutura do monômero foi confirmada através dos espectros de NMR pela presença dos sinais *f*, *g*, *h* e *i* em 6.4, 6.2 e 6.0 e 4.4 ppm, não observados no

espectro do corante puro. Os sinais *f*, *g* e *h* são característicos de deslocamentos químicos relacionados a prótons de olefinas e o sinal simbolizado por *i* no espectro do monômero é atribuído às absorções de prótons metilênicos vizinhos a um bom grupo retirador de elétrons, que neste caso é o grupo éster. No espectro do corante puro temos um sinal relacionado ao próton da função álcool (letra *g*), aproximadamente em 4,2 ppm, e é observado como um singlete devido à baixa resolução do equipamento utilizado. Este sinal não pôde ser observado no espectro do monômero permitindo concluir que houve a modificação química. Na Tabela XII estão os principais deslocamentos químicos dos espectros do DR13 puro e do monômero.

Tabela XII. Atribuição dos deslocamentos químicos (ppm) para os prótons do corante puro e do monômero.

Atribuição	δ (ppm)	
	Corante Puro	Monômero
δ (aromático), orto NO ₂	8,2 (b) ; 8,0 (c)	8,1 (b); 7,9 (c)
δ (aromático), orto N=N	8,4 (a); 7,8 (d); 7,9 (e)	8,4 (a); 7,8 (d)
δ (aromático), orto N-CH ₂	7,0 (f)	7,0 (e)
δ (OH)	4,2 (g)	-
δ (CH ₂ O)	3,8 (h)	4,5 (i)
δ (CH ₂ N)	2,0 (i)	3,8 (j); 1,9 (k)
δ (CH ₃)	1,3 (j)	1,3 (l)
δ (CH) olefina	-	6,4 (f); 6,2 (g); 5,9 (h)

Os espectros ¹H NMR dos polímeros funcionalizados PMA-DR13 PS-PMA-DR13 e PS-DR13, podem ser observados na Figura 31 a, b e c.

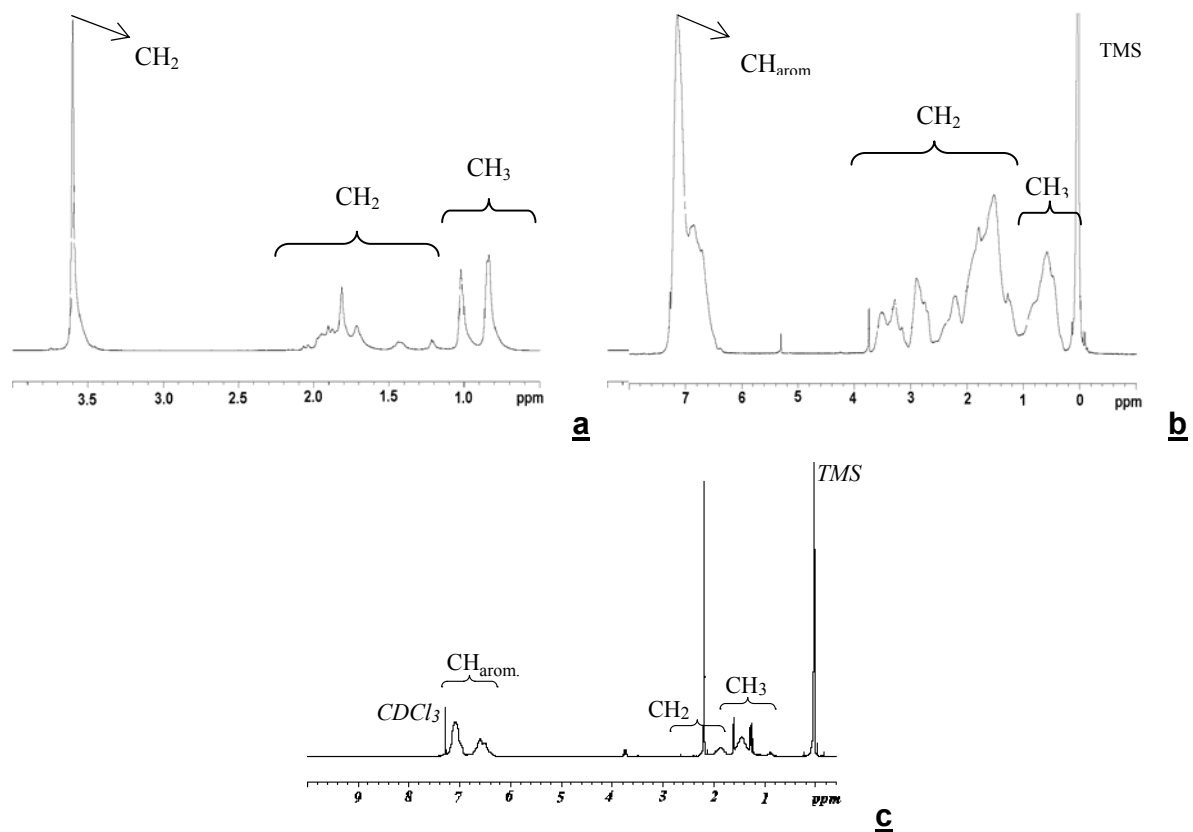
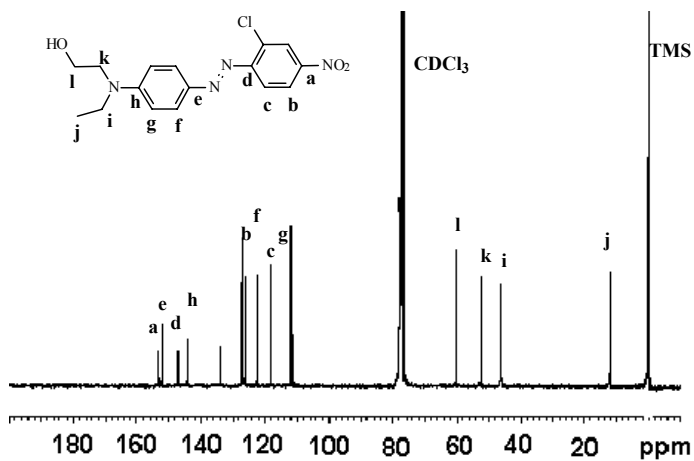


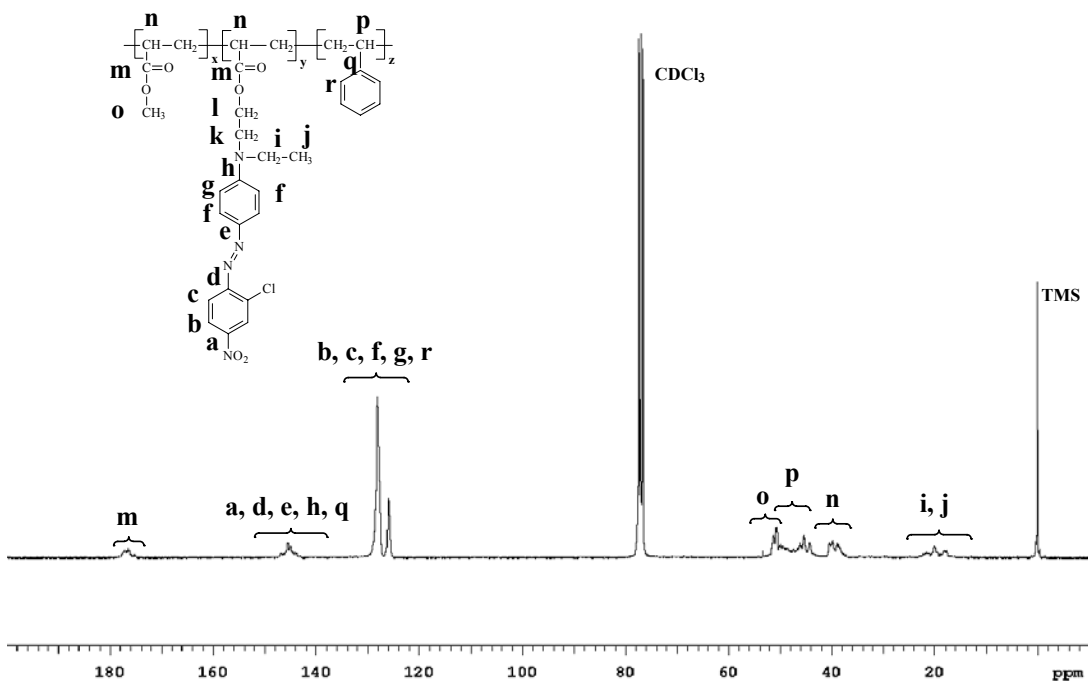
Figura 31. Espectros de NMR ^1H para os polímeros funcionalizados PMA-DR13 (a), PS-PMA-DR13 (b) e PS-DR13 (c).

Nos espectros de NMR ^1H dos polímeros funcionalizados, devido as baixas frações do corante nos polímeros (aproximadamente de 0,04 % em massa), não foi possível observar sinais característicos do corante ^[146].

Os espectros de NMR de carbono 13 desacoplados para o corante DR13 puro e para os três copolímeros funcionalizados (PS-PMA-DR13, PS-DR13 e PMA-DR13) podem ser observados na Figura 32 a, b, c e d, respectivamente.



a



b

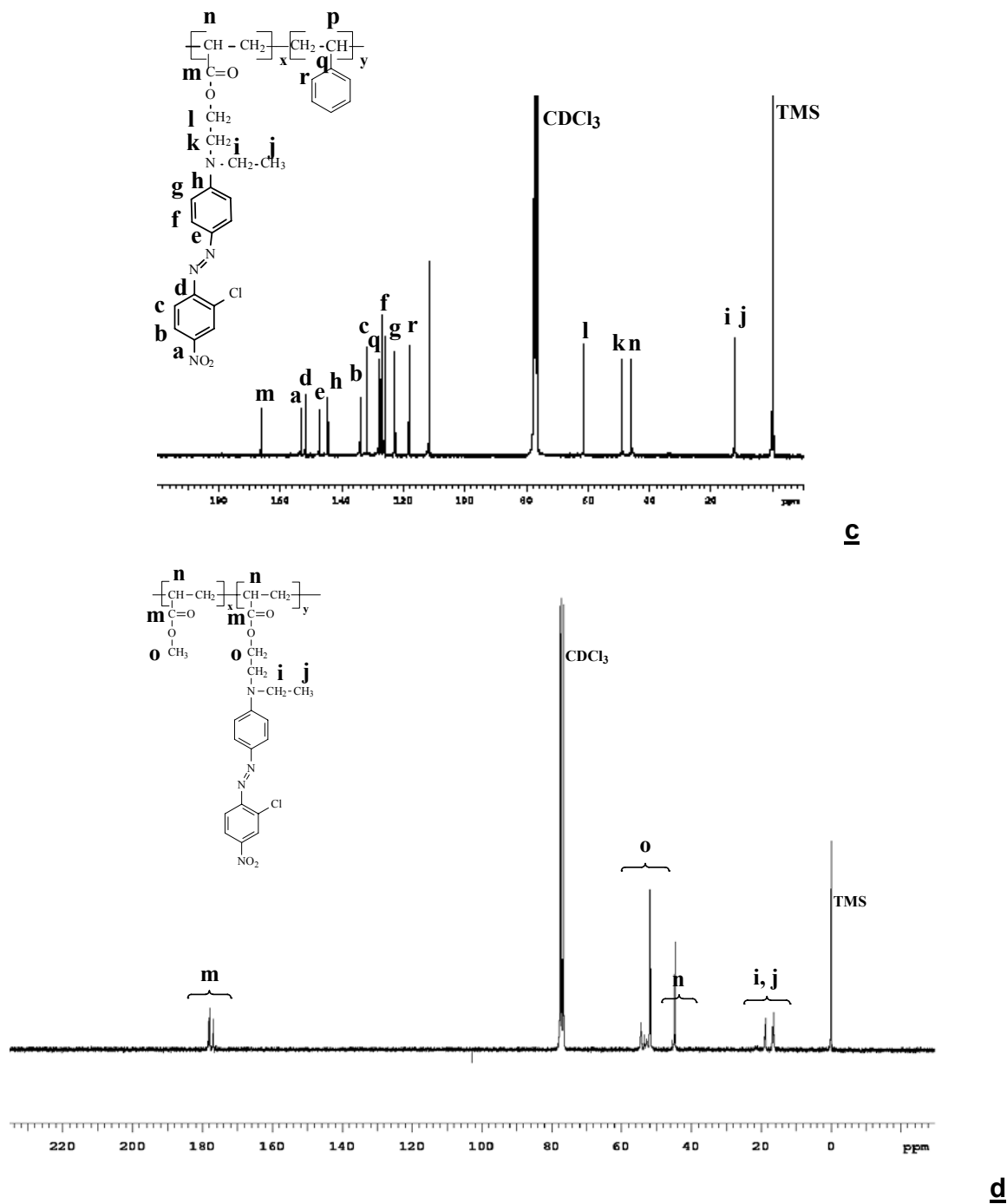


Figura 32. Espectros de NMR ^{13}C para o DR13-puro (a) e dos polímeros funcionalizados PS-PMA-DR13 (b), PS-DR13 (c) e PMA-DR13 (d).

Os espectros de NMR de carbono 13 do corante DR13 puro (**a**), e dos polímeros funcionalizados PS-PMA-DR13 (**b**) e PS-DR13 (**c**) mostram os

deslocamentos químicos dos carbonos localizados nas posições *para* dos anéis aromáticos (sinais *a*, *d*, *e*, *h*) $\delta(-C=)_{para}$ entre 150 -160 ppm; os deslocamentos químicos dos carbonos localizados nas posições *orto* e *meta* dos anéis aromáticos (sinais *b*, *c*, *f*, *g*) $\delta(-C=)_{orto, meta}$ entre 135 – 130 ppm; os sinais associados aos grupos oxi-metilênicos $\delta(-OCH_2)$ entre 65-70 ppm (sinal *l*) e em todos os espectros observa-se o valor do deslocamento químico do solvente $CDCl_3$ em 76,5 ppm e da referência interna TMS. Especificamente, para os polímeros funcionalizados observam-se ainda os sinais referentes ao carbono da carbonila $\delta(C=O)$ entre 176-177 ppm a qual associamos a letra *m*. Além disso, é possível verificar os sinais dos grupos metínicos dos sistemas aromáticos $\delta(C_{\alpha}H)$ entre 53-51 ppm (letra *p*) e o deslocamento do carbono α carbonila das unidades do acrilato $\delta(C_{\alpha})_{C=O}$ entre 70-62 ppm (letra *n*).

No espectro do polímero funcionalizado PMA-DR13 (**d**) não é possível observar os principais deslocamentos químicos discutidos anteriormente e isto pode estar associado com a baixa eficiência de polimerização. Neste caso a porcentagem do corante funcionalizado na cadeia de PMA seja muito mais baixa do que nos outros dois polímeros ($<0,04\%$). Na Tabela XIII resumem-se os principais deslocamentos químicos observados nos espectros de NMR ^{13}C assim como suas atribuições.

Tabela XIII. Atribuição dos deslocamentos químicos dos espectros de NMR ^{13}C do corante puro e dos polímeros funcionalizados.

Atribuição	δ (ppm)			
	DR13	PS-PMA-DR13	PS-DR13	PMA-DR13
$\delta(-C=)_{para}$	155-140	145-142	155-144	-
$\delta(-C=)_{orto, meta}$	128-115	130-120	128-118	-
$\delta(-OCH_2)$	60	-	62	55-50
$\delta(C=O)$	-	175-170	168	178-175
$\delta(C_{\alpha}H)$	-	48-42	48	-
$\delta(C_{\alpha})_{C=O}$	-	40-38	45	44

4.1d Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)

Os espectros eletrônicos dos corantes (DAB, DR1 e DR13) foram obtidos nas matrizes de poliestireno PS e de poli-(metacrilato de metila) PMMA (Figura 33 a e b). A principal banda de absorção dos corantes é atribuída à transição ($\pi \rightarrow \pi^*$) sendo que as transições de baixa intensidade ($n \rightarrow \pi^*$) estão fortemente sobrepostas às intensas bandas ($\pi \rightarrow \pi^*$). Com o aumento da polaridade da matriz a banda de absorção ($\pi \rightarrow \pi^*$) se desloca para comprimentos de onda maiores (Tabela XIV). Este fato tem sido explicado pela estabilização do estado excitado π^* com o aumento da polaridade, devido a maior contribuição das estruturas de ressonância zitteriônicas para o estado excitado o que lhe confere maior sensibilidade à polaridade do meio [70,71,97,98].

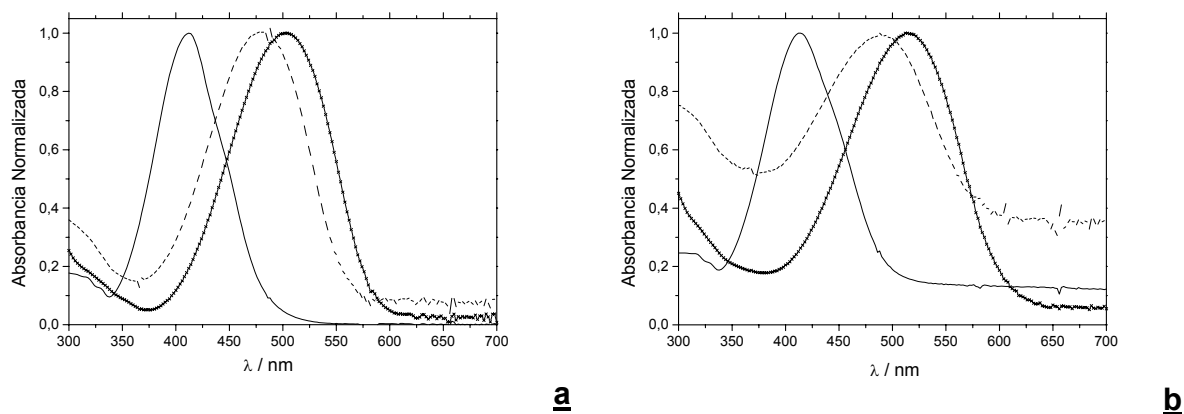


Figura 33. Espectros eletrônicos de absorção dos corantes DAB (—), DR1 (----) e DR13 (-x-x-) em filmes PS **a**, e PMMA **b**.

Tabela XIV. Comprimentos de onda máximos de absorção UV/VIS dos corantes dissolvidos em PS e PMA.

Corante	PS	PMMA
	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$
DAB	412	414
DR1	480	494
DR13	504	516
DR13 monômero	485	-

Outro fator observado é que a modificação química do corante DR13 também causa deslocamento do máximo da sua banda de absorção (Figura 34). Os máximos das bandas de absorção do monômero, na qual o acrilato foi ligado ao DR13 e, do polímero PS funcionalizado com o DR13 são deslocados para a região de menores comprimentos de onda (~70 nm) com relação ao espectro do corante DR13 puro dissolvido em PS. É também observado um alargamento das bandas as quais podemos associar a maior distribuição de estruturas conformacionais das cadeias poliméricas.

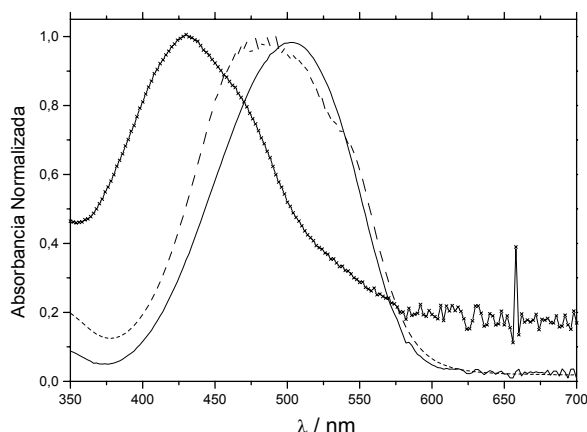


Figura 34. Espectros UV/VIS em filmes do DR13/PS (—), do monômero DR13/PS (- - -) e do copolímero PS-DR13 (-x-x-).

Os espectros eletrônicos dos polímeros funcionalizados (PS-DR13, PS-PMA-DR13 e PMA-DR13) são similares aos obtidos em solução observando-se deslocamentos nos máximos de absorção para maiores comprimentos de onda com o aumento da polaridade do meio: PS-DR13 ($\lambda_{\text{max}} = 429 \text{ nm}$) e o maior valor para o polímero PMA-DR13 ($\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$) (Figura 35) ^[56].

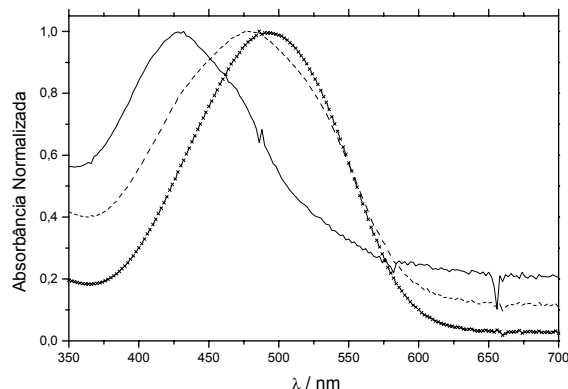


Figura 35. Espectros eletrônicos de absorção dos polímeros funcionalizados PS-DR13 (—), PS-PMA-DR13 (- - -) e PMA-DR13 (-x-x-).

Para estimar a fração molar do DR13 funcionalizado nos três polímeros e as frações molares das unidades monoméricas de estireno (STY) ou de acrilato de metila (MA) utilizamos as equações 41 e 42 e os espectros eletrônicos da Figura 35. Os valores encontrados estão descritos na Tabela XV

$$c_1(\%) = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \times 100 = \frac{A_1 \varepsilon_2}{A_1 \varepsilon_2 + A_2 \varepsilon_1} \times 100 \quad (41)$$

$$c_1(\%) = \frac{c_1}{c_1 + c_2 + c_3} \times 100 = \frac{A_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{A_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 + A_2 \varepsilon_1 \varepsilon_3 + A_3 \varepsilon_1 \varepsilon_2} \times 100 \quad (42)$$

Tabela XV. Valores estimados por metodologia UV/VIS^[157] das frações molares do corante DR13 e das unidades monoméricas estireno e acrilato de metila nos copolímeros sintetizados.

Polímero	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	%(DR13)	%(STY)	%(MA)
PS-DR13	429	0,48	99,52	0
PS-MA-DR13	481	0,20	24,17	75,62
PMA-DR13	494	0,60	0	99,40

Primeiramente, esses resultados indicam que os procedimentos experimentais utilizados nas sínteses dos três copolímeros foram adequados, pois permitiram atingir níveis de funcionalização que não comprometem a validade dos monitoramentos cinéticos, garantindo a baixa fração molar dos corantes e,

portanto, ausência de formação de agregados e uma faixa de absorbância válida para a aplicação da lei de Lambert-Beer. Na preparação do copolímero de estireno-co-acrilato de metila funcionalizado com o DR13 (PS-MA-DR13) utilizou-se volumes tais que a fração molar dos dois monômeros (estireno e acrilato de metila) fossem iguais a 0,5 % mol. Porém, experimentalmente observa-se na Figura 35 que o espectro eletrônico deste copolímero possui seu máximo de absorção mais próximo do polímero MA-DR13 do que do polímero PS-DR13 indicando maior contribuição de unidades de acrilato de metila na constituição do copolímero PS-MA-DR13 fato concordante com os valores da Tabela XV (24,17 % mol STY e 75,62 % mol MA). Este fato pode ser explicado pela diferença nas razões de reatividade destas unidades monoméricas^[157].

4.2 Cinética dos Processos de Fotoisomerização

4.2a Estudos em solução

Os estudos da dinâmica dos processos de *foto* e *termoisomerização* dos azocompostos DAB, DR1 e DR13 foram efetuados inicialmente em solução de tolueno 10^{-5} mol L⁻¹. A escolha deste solvente para iniciar os monitoramentos se baseou no fato de que o tolueno, por ser um solvente com baixa constante dielétrica (solvente apolar), perturba pouco o sistema em termos das energias de ativação para as conversões. No apêndice 1 podemos observar o monitoramento cinético dos espectros eletrônicos relacionados aos processos de foto e termoisomerização das soluções dos corantes utilizados neste trabalho. O monitoramento do processo de fotoisomerização (anti-syn) foi efetuado ligando a lâmpada de excitação e coletando os espectros eletrônicos ao longo do tempo de irradiação em um intervalo fixo de aquisição. É possível verificar para o DAB que o sistema atinge o estado fotoestacionário até aproximadamente 2500 segundos de irradiação, a partir do qual não se observa variação da absorbância no máximo do espectro (412 nm). Neste ponto, a lâmpada de excitação foi desligada dando início ao monitoramento da termoisomerização (syn-anti) até aproximadamente 6000 segundos.

Após estas aquisições construímos os gráficos que relacionam a variação da absorbância nos máximos de absorção em função do tempo (Figura 36 a e b) para os processos de *foto* e *termoisomerização*, respectivamente. Podemos verificar que em solução, os dois processos cinéticos se ajustam a funções de primeira ordem ^[97,98] (Figuras 36 a e b) ^[97]. Vemos que as moléculas do tipo aminoazobenzeno (DAB) e moléculas do tipo pseudoestilbenos (DR1 e DR13) apresentam velocidades de reações fotoquímicas *anti-syn* e térmicas *syn-anti* diferentes. Os valores das constantes de velocidade dos dois processos foram obtidos através do ajuste das curvas a funções monoexponenciais e estão resumidos na Tabela XVI.

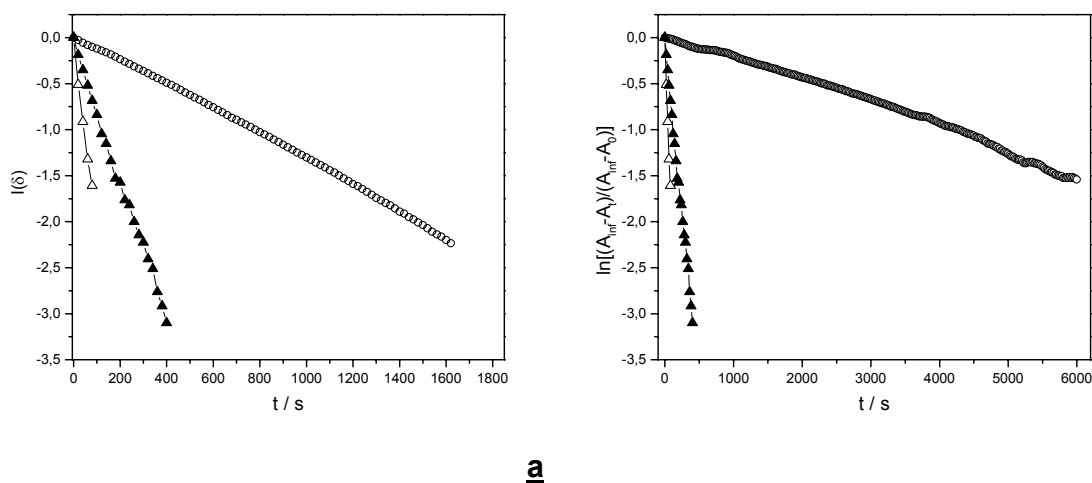


Figura 36. Curvas cinéticas foto (a) e termoisomerização (b) do DAB (○), DR1 (▲) e DR13 (Δ) em solução 10^{-5} mol L⁻¹ tolueno.

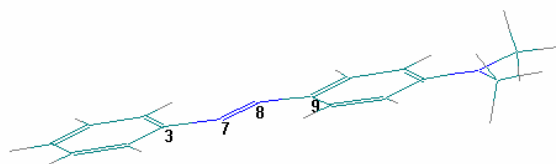
Tabela XVI. Constantes de velocidade de foto e termoisomerização dos azocorantes em solução de tolueno 10^{-5} mol L⁻¹

Corantes	$k_{\text{foto}} / \text{s}^{-1} 10^3$	$k_{\text{termo}} / \text{s}^{-1} 10^3$
DAB	1,4	0,3
DR 1	150	14
DR 13	200	70

Considerando-se que durante as medidas cinéticas em solução, as concentrações totais das soluções e a potência da lâmpada foram constantes, existe uma correlação direta entre as constantes de velocidade e as velocidades de reação. As diferenças entre os corantes DAB, DR1 e DR13 são evidentes e confirmam que a presença de grupos doadores e retiradores de elétrons nos DR's diminuem as barreiras energéticas para as conversões foto e térmicas. É possível observar ainda que as constantes para o DR13 são superiores às do DR1 (1,3 e 5 vezes maiores, respectivamente, para a *foto* e *termoisomerização*) mostrando que a presença de um segundo grupo doador de elétrons no corante DR13 (átomo de cloro) é importante para o processo. Essa diferença na cinética de derivados de pseudoestilbenos é discutida em termos do favorecimento em direção ao mecanismo de inversão para pseudoestilbenos *orto-meta* substituídos [125-127,137], que possuem uma menor barreira energética, principalmente em casos onde a presença de um grupo substituinte altera a planaridade do sistema aromático.

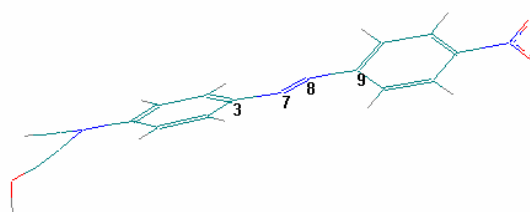
Cálculos computacionais^[125-127,137] mostram que nos casos onde há significativa planaridade, os dois mecanismos são equivalentes energeticamente e, conseqüentemente, atuam durante a isomerização. Por outro lado, conforme o sistema aromático perde sua planaridade devido a presença de substituintes ou efeito de solventes, o mecanismo de inversão se torna, energeticamente, mais favorável [125-127,137]. Baseando-nos nestas informações, efetuamos cálculos de orbitais moleculares usando o software HyperChem[®] 6.03 Molecular Modeling System utilizando para: (i) otimização das geometrias dos corantes: método *semi-empírico AM1* (algoritmo de *Polak-Ribiere*-gradiente conjugado) em campo auto-consistente *SCF* e gradiente RMS de 0,01 kcal Angstron⁻¹ ; (ii) cálculo das energias de ativação para os dois mecanismos com o método *semi-empírico AM1* (algoritmo de *Polak-Ribiere*-gradiente conjugado) em campo auto-consistente *SCF*. Para o mecanismo de inversão, o ângulo entre N(9)-C(8) foi variado de 119 – 240 graus, em intervalos de 20 graus, calculando a energia ponto a ponto. Para o mecanismo de rotação, o ângulo diedro entre C(3)-N(7)-N(8)-C(9) foi variado de 0 -180 graus, em intervalos de 20 graus, calculando a energia ponto a ponto. Na Figura 37 **a**, **b** e **c** podemos ver as geometrias otimizadas para os três corantes.

Corante DAB (Conformação Anti)



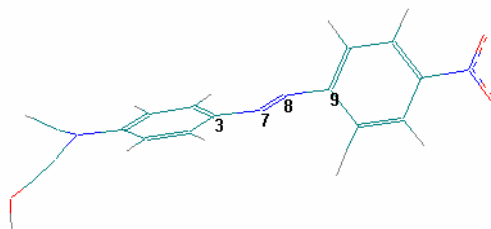
a

Corante DR1 (Conformação Anti)



b

Corante DR13 (Conformação Anti)



c

Figura 37. Resultados das otimizações das geometrias dos corantes DAB (a), DR1(b) e DR13 (c) nas respectivas conformações anti.

É possível verificar que o corante DAB possui uma planaridade significativa (ângulo diedro C(3)-N(7)-N(8)-C(9) ~180 graus) o que já não é observado para o DR1 (ângulo diedro C(3)-N(7)-N(8)-C(9) ~163 graus) e para o DR13 (ângulo diedro C(3)-N(7)-N(8)-C(9) ~ 124 graus). Na Figura 38, resumimos os resultados obtidos para as variações de energias para os dois mecanismos de isomerização.

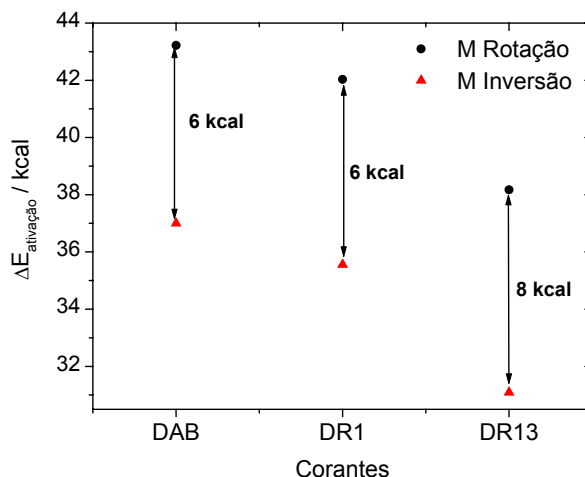


Figura 38. Resultado dos cálculos semi-empíricos das variações de energia relacionadas com os mecanismos de inversão e de rotação para os corantes DAB, DR1 e DR13.

Observa-se para o DAB que os dois mecanismos exigem energias relativamente mais elevadas do que os outros dois corantes DR1 e DR13 devido a maior planaridade do sistema, o que está concordante com as velocidades de isomerização observadas experimentalmente. Além disso, também segundo esses resultados, espera-se que o corante DR13 tenha mais facilidade para isomerizar, quer seja por inversão ou rotação, devido a menor exigência energética para o processo e que a competição energética entre rotação e inversão favoreça mais a inversão para o DR13 do que para os outros dois corantes.

4.2b Estudo em soluções com diferentes viscosidades

Estudamos a dependência das constantes de velocidade com a viscosidade [20-23,32-35] adicionando-se massas de PS às soluções de tolueno contendo 10^{-5} mol L⁻¹

do corante DAB com intervalo de viscosidades de $1,44 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ a $2160 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$, aproximadamente.

A Figura 39 **a** mostra a diminuição no máximo de absorção do espectro eletrônico de absorção do isômero anti do DAB ($\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$) durante a irradiação das soluções e o aumento da intensidade relativa da banda associada ao isômero syn ($\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$). A interconversão envolve apenas esses dois isômeros como é evidenciado pelos pontos isobésticos em 368 nm e 470 nm, respectivamente.

A análise cinética foi efetuada monitorando a absorbância no pico (412 nm) o qual exibe uma diminuição durante a fotoisomerização *anti-syn* e um aumento durante a termoisomerização. O modelo cinético utilizado para a fotoisomerização *anti-syn-anti* foi o proposto por Zimmerman^[105] (equação 40) o qual considera que durante a irradiação da amostra ambos processos *anti-syn* e *syn-anti* ocorrem simultaneamente e que, no estado fotoestacionário, as velocidades de conversão entre essas duas formas isoméricas são iguais e nenhuma variação líquida no espectro eletrônico é observada.

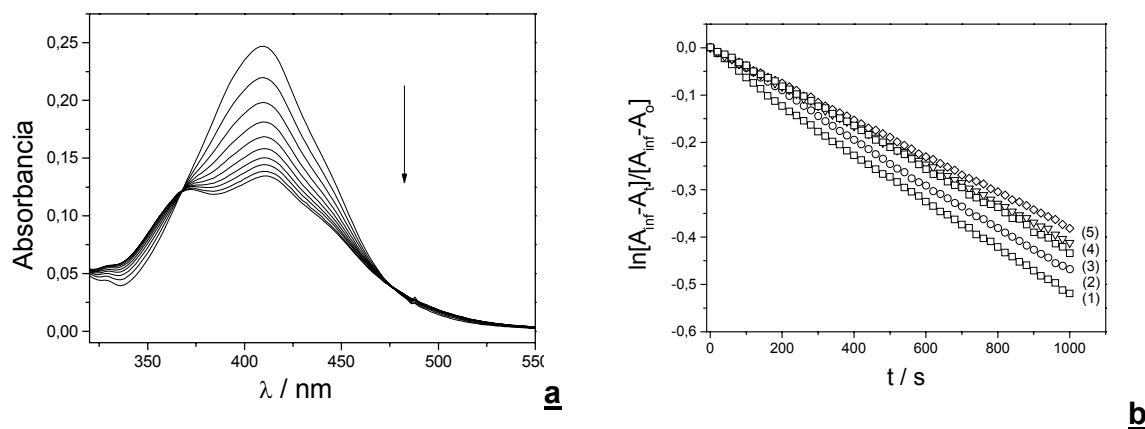


Figura 39. Monitoramento da fotoisomerização DAB/tolueno. A seta indica o aumento do tempo de irradiação **(a)**. Curvas cinéticas *termoisomerização* do DAB/tolueno com diferentes viscosidades: (1) $1,44 \text{ mPa s}$; (2) $42,5 \text{ mPa s}$; (3) $246,4 \text{ mPa s}$; (4) $810,0 \text{ mPa s}$; (5) $2166,8 \text{ mPa s}$ **(b)**.

As constantes de velocidade obtidas para a fotoisomerização são independentes das viscosidades (curvas paralelas) sendo o valor médio para essas constantes de velocidade de $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Contudo, as constantes de velocidade para a termoisomerização possuem uma suave diminuição em seus valores (Tabela XVII) com o aumento da viscosidade (Figura 39 **b**). A dependência das constantes de velocidade com a viscosidade foram analisadas usando o modelo de Kramer ^[21] ($k_{KR} \propto \eta^{-1}$) e de Sumi e Marcus ($k_{SM} \propto \eta^{-\beta}$), ^[21-23,32-35] como mostra o gráfico $\ln k$ versus $\ln \eta$ (Figura 40). O valor do coeficiente angular destas curvas foi $\beta = 0,06$.

Tabela XVII. Viscosidades e constantes de velocidade da reação de termoisomerização do DAB em soluções de PS/tolueno à Temperatura ambiente.

Amostras	M / g	$\eta/\text{m Pa s}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1} \cdot 10^4$
M1	0,5103	$1,4 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,4$
M2	2,4976	$42,5 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,3$
M3	4,5116	246 ± 6	$4,3 \pm 0,3$
M4	6,4501	810 ± 14	$4,1 \pm 0,4$
M5	8,0308	2160 ± 30	$3,8 \pm 0,2$

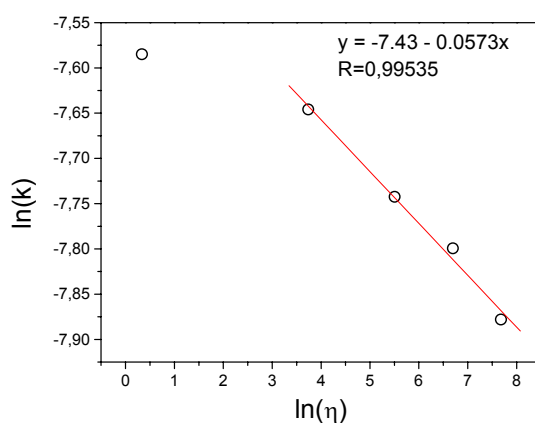


Figura 40. Curva da dependência das constantes de velocidade da termoisomerização do DAB em soluções de tolueno/PS com viscosidades diferentes.

O resultado indica que até o valor de 42,5 mPa s as velocidades são aproximadamente constantes, enquanto que para maiores viscosidades há uma pequena diminuição em seus valores, que pode ser explicada considerando-se um mecanismo em duas etapas (equação 43) ^[21].



A primeira etapa está relacionada com a conversão entre a conformação *syn* (Z) e o estado de transição (M) cujas constantes de velocidade são dadas por k_1 e k_{-1} , respectivamente. Essa etapa representa a dependência das flutuações conformacionais da estrutura de solvatação das moléculas de soluto com a viscosidade do solvente. O segundo termo, está associado a conversão do intermediário (M) para isômero anti (Z) cuja constante de velocidade é dada por k_2 . Esta etapa está relacionada ao cruzamento da barreira energética (M) em direção a formação do produto (Z) por vibrações intramoleculares e conseqüentemente independente da viscosidade do solvente. Quando a flutuação térmica das conformações da estrutura de solvatação é rápida (limite de baixa viscosidade) as espécies Z e M estão em equilíbrio e a constante de velocidade observada k_{obs} é independente da viscosidade, como prevê o modelo TST. Em sistemas de elevada viscosidade, a primeira etapa da equação 43 será fortemente dependente da viscosidade e o modelo TST não descreverá suficientemente bem o comportamento cinético. Em uma situação de viscosidade intermediária entre estes limites, como é o presente caso, uma pequena dependência das constantes de velocidade com a viscosidade do sistema pode ser explicada com base na magnitude do volume de ativação $\Delta V^\ddagger$ durante a formação do estado de transição ^[22,25,33].

A isomerização de azocorantes pode ocorrer por dois diferentes mecanismos (rotação e inversão) sendo o volume de ativação diferente em cada caso ^[21-33,36,56,103-105,110,130]. Para o corante DAB, a geometria do estado de transição é

linear para o mecanismo de inversão (ângulo diedro igual a zero) e, para o mecanismo de rotação, o ângulo diedro é 90 graus, sendo os volumes de ativação teóricos $\Delta V^\ddagger \sim -0.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta V^\ddagger \sim -20.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente [130]. Desta forma, espera-se que quanto maior o volume de ativação, maior a exigência de mudança da estrutura de solvatação durante a isomerização e então, maior a dependência com a viscosidade do sistema [22,25,30,33,110]. Devido a observação de que há uma pequena dependência com a viscosidade em nossos sistemas, assumimos que o mecanismo preferencial para o processo de termoisomerização é o mecanismo de inversão.

4.3 Estudos Fotocinéticos em Filmes Poliméricos

4.3a Efeito da concentração

Para verificar se seria possível observar a ocupação seletiva de volumes livres nas matrizes poliméricas trabalhamos com filmes dopados preparados por espalhamento de soluções contendo concentrações baixa (0,02 %) e alta (0,1 %) do corante DAB e monitorando os processos de *foto* e *termoisomerização* em duplicata. Em todos os casos, as curvas cinéticas não são lineares, fato este esperado para reações em matrizes vítreas. Observou-se que os filmes com maior fração de corante exigiram um tempo de irradiação de 400 s para atingir o estado fotoestacionário, tempo superior ao necessário para os filmes contendo baixa fração do corante (150 s). Este foi o primeiro indicativo de comportamentos cinéticos distintos nos filmes, considerando que a faixa de comprimento de onda de excitação e a intensidade da lâmpada foram mantidas constantes.

A *fotoisomerização* foi monitorada através do acompanhamento da variação da absorção do DAB no máximo de sua banda de absorção e foi efetuado até o estabelecimento do estado fotoestacionário. As curvas cinéticas foram obtidas utilizando as equações propostas por Zimmerman [105] (equação 34 e 40) e os resultados foram ajustados com três funções distintas: (i) com funções monoexponenciais (equação 11, $n = 1$); (ii) com funções exponenciais estendidas (equação 13); e (iii) com funções biexponenciais (equação 11, $n = 2$) (Figura 41

$\underline{a}$, $\underline{a'}$, $\underline{b}$, $\underline{b'}$ e $\underline{c}$, $\underline{c'}$). Os critérios para avaliar cada ajuste foram a qualidade da distribuição de resíduos e o valor da função de minimização χ^2 .

Os ajustes monoexponenciais (Figura 41 $\underline{a}$ e $\underline{a'}$) para as reações de fotoisomerização das amostras com as duas concentrações do DAB, mostraram que a amplitude média da distribuição de resíduos para a amostra com 0,02 % m/m é inferior à obtida em 0,1 % e o valor médio de χ^2 é também inferior. Portanto, uma função monoexponencial ajusta bem os dados para a amostra com concentração baixa de corante. Entretanto, a distribuição dos resíduos não é aleatória, indicando que em nenhuma das composições a cinética de reação é bem representada por esta função.

As curvas da Figura 41 $\underline{b}$ e $\underline{b'}$ relacionadas aos ajustes com as funções exponenciais estendidas mostraram que o valor médio do expoente ρ da função exponencial para a amostra com 0,02 % é $0,48 \pm 0,07$, enquanto que para o DAB 0,1 % o valor médio é $0,22 \pm 0,05$. Portanto, nenhuma das cinéticas pode ser descrita por uma simples distribuição modal centrada em uma constante de velocidade média obtida por um decaimento monoexponencial ($\rho=1$), porém, quanto mais baixa a fração em massa do corante, mais próximo estamos deste comportamento.

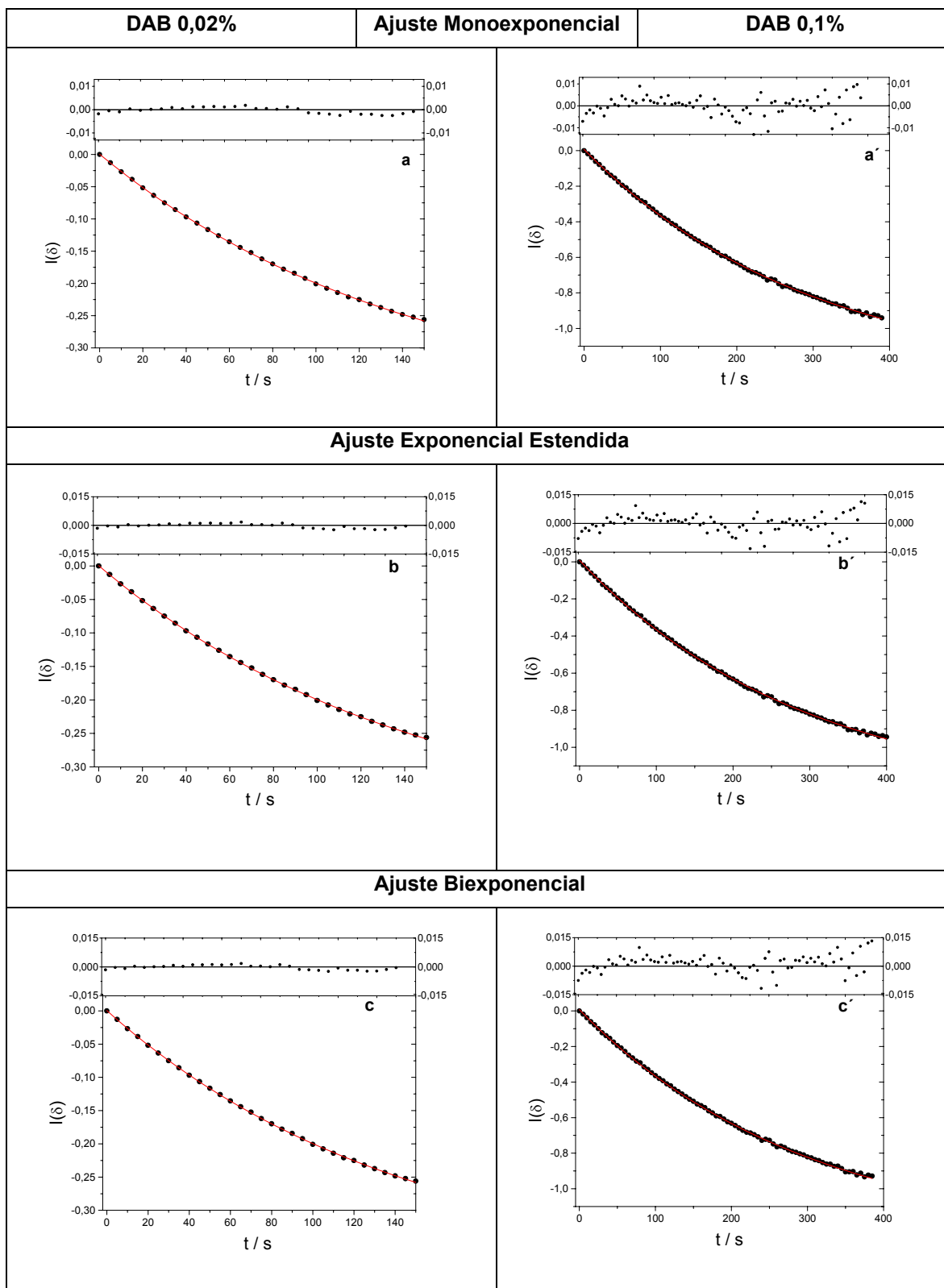


Figura 41. Curvas cinéticas para a reação de *fotoisomerização* do DAB em PS 0,02 e 0,1 % m/m. Filmes preparados por espalhamento de soluções.

A aplicação de uma função de ajuste biexponencial aos dados cinéticos está mostrada nas curvas da Figura 41 $\underline{c}$ e $\underline{c}'$. Qualitativamente a distribuição de resíduos é menor para o DAB 0,02 %, porém, o valor médio de χ^2 é da mesma ordem de grandeza, mostrando que todos os tipos de ajuste são adequados. Outros pontos importantes são que os fatores pré-exponenciais estão relacionados com densidades populacionais de moléculas com velocidades médias k_1 e k_2 , respectivamente [52,97,98,149]. Em cada caso, a soma dos fatores pré-exponenciais é unitária sendo que cada fator pré-exponencial forneceu uma estimativa da população média de moléculas que tinham uma certa velocidade de isomerização. Levando em conta estas considerações podemos ver que as constantes k_1 e k_2 obtidas para DAB 0,02 % são muito próximas entre si ($k_1/k_2 \sim 1,1$) enquanto que os valores das constantes para o DAB 0,1 % estavam mais separados ($k_1/k_2 \sim 2,0$). Fisicamente isto poderia significar que em baixa fração em massa dos corantes na matriz, a maioria dos corantes está alocada em sítios de volumes livres grandes, isomerizando com uma constante de velocidade maior ($k_r = 0,007 - 0,008$) s^{-1} . Porém, quando aumentamos a fração dos corantes nos filmes, além destes volumes livres grandes, os volumes livres menores também são, gradativamente preenchidos, resultando em filmes fotocromáticos mais heterogêneos em termos de distribuição de constantes de velocidade (ver Tabela XVIII).

A mesma metodologia de ajustes das curvas experimentais foi utilizada para o processo de retorno térmico *syn-anti* do DAB em PS (Apendice 2). Novamente, observou-se que quanto maior a fração de DAB no filme, mais afastado está a cinética de um comportamento monoexponencial, como confirmado pelos valores médios dos expoentes $\rho = 0,41 \pm 0,04$ (DAB 0,02 %) e $\rho = 0,37 \pm 0,03$ (DAB 0,1 %) da exponencial estendida. Os ajustes biexponenciais também indicam maior separação entre os valores das constantes de velocidade quanto maior a fração de DAB no filme polimérico $k_1/k_2 \sim 1.2$ para o DAB 0,02 % e $k_1/k_2 \sim 74$ para o DAB 0,1 % (Tabela XVIII).

Tabela XVIII. Constantes de velocidade e parâmetros dos ajustes para cinéticas de foto e termoisomerizações do DAB em filmes de PS dopados obtidos por espalhamento de soluções em composições de 0,02 e 0,1 % m/m

<u>Ajuste</u> <u>Monoexponencial</u>	<u>FOTO</u>				<u>TERMO</u>			
	$k_1 / s \cdot 10^3$				$k_1 / s \cdot 10^3$			
DAB(0,02)%	7,57 ± 0,01				3,49 ± 0,05			
DAB(0,1)%	3,42 ± 0,07				1,49 ± 0,06			
<u>Ajuste Exponencial</u> <u>Estendida</u>	<u>FOTO</u>				<u>TERMO</u>			
	$k_1 / s \cdot 10^3$		ρ		$k_1 / s \cdot 10^3$		ρ	
DAB(0,02)%	15,6 ± 0,4		0,48 ± 0,07		82,6 ± 0,8		0,41 ± 0,04	
DAB(0,1)%	15,6 ± 0,4		0,22 ± 0,05		82,6 ± 0,8		0,37 ± 0,03	
<u>Ajuste</u> <u>Biexponencial</u>	<u>FOTO</u>				<u>TERMO</u>			
	α	$k_1 / s \cdot 10^3$	(1- α)	$k_2 / s \cdot 10^3$	α	$k_1 / s \cdot 10^3$	(1- α)	$k_2 / s \cdot 10^3$
DAB(0,02)%	0,58	7,81 ± 0,02	0,42	6,77 ± 0,03	0,66	3,66 ± 0,55	0,34	3,16 ± 0,03
DAB(0,1)%	0,70	3,80 ± 0,05	0,30	1,95 ± 0,06	0,02	37,0 ± 0,6	0,98	0,5 ± 0,2

4.3b Comportamentos cinéticos dos polímeros PS/DR13 e PS-DR13

Nesta etapa, comparamos os comportamentos cinéticos de filmes PS/DR13 (dopado) e PS-DR13 (funcionalizado). As curvas cinéticas relacionadas com os processos de *fotoisomerização* foram analisadas como anteriormente (Figura 42) e os resultados mostraram que o melhor ajuste das curvas experimentais se deu com uma função biexponencial.

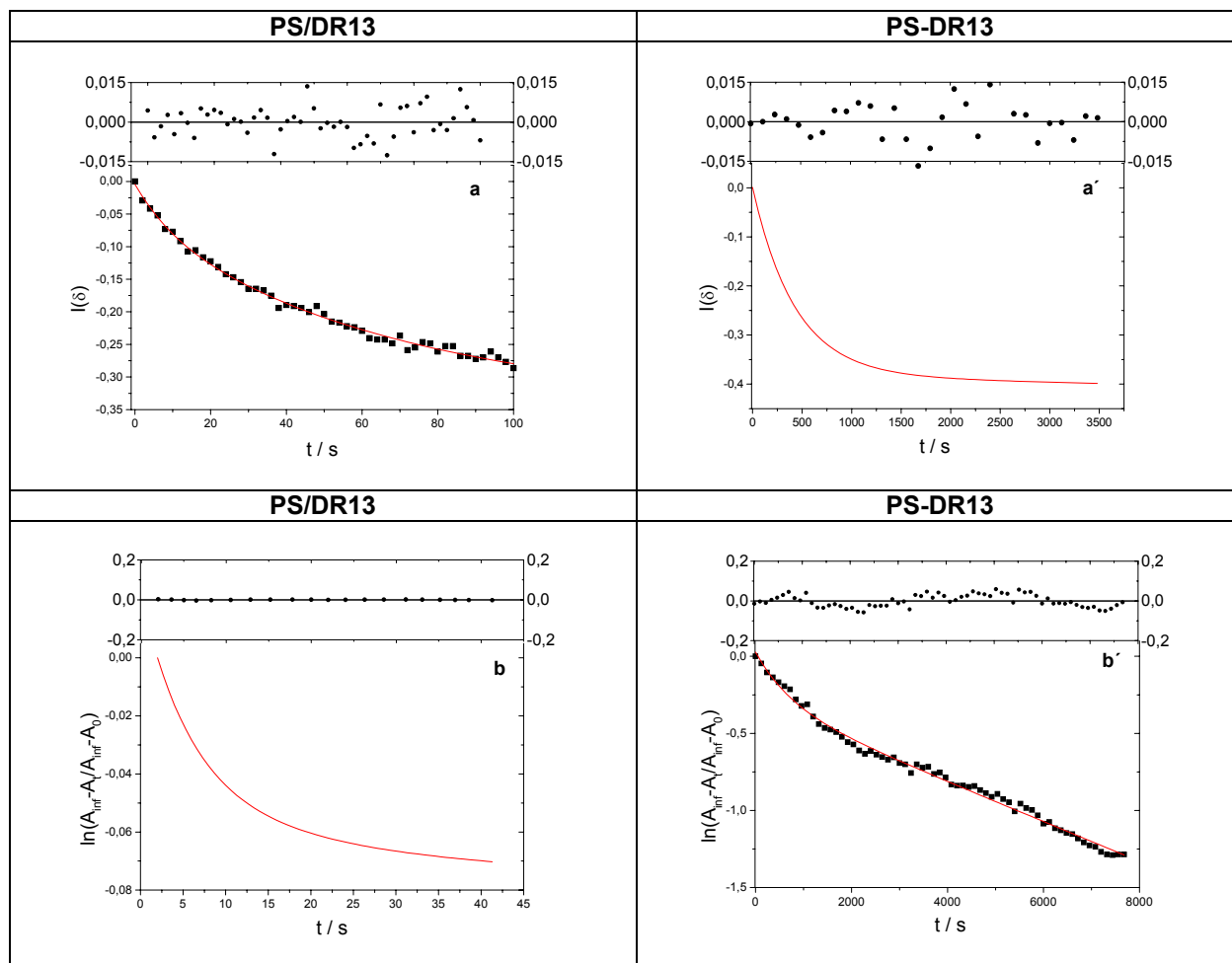


Figura 42. Curvas cinéticas de *fotoisomerização* (a e a') e *termoisomerização* (b e b') do PS/DR13 e do PS-DR13 e os respectivos dados com ajustes biexponenciais.

As constantes de velocidade média dos processos de *fotoisomerização* dos filmes dopados e funcionalizados são bem diferentes. No caso dos filmes de dopados (PS/DR13), os valores médios das constantes de velocidade k_1 e k_2 na *fotoisomerização* foram de $(100 \pm 20) \cdot 10^{-3}$ e $(10 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, enquanto que para os filmes funcionalizados (PS-DR13) os valores encontrados foram de $(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ e $(5 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. O mesmo se observou nos processos de *termoisomerização* com valores de k_1 e k_2 de $(100 \pm 30) \cdot 10^{-3}$ e $(10 \pm 7) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para os filmes PS/DR13 e $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ e $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para os filmes PS-DR13.

O primeiro ponto a ser discutido é que em filmes dopados PS/DR13 existe uma única distribuição modal de constantes de velocidade já que os valores de k_1 e k_2 são muito próximos (a razão entre as constantes $k_1/k_2 \sim 10$). Por outro lado, nos filmes funcionalizados se observa uma maior diferença entre as constantes de velocidade com razões entre k_1 e k_2 bem superiores aos observados nos filmes dopados: na *fotoisomerização* $k_1/k_2 \sim 47$ e na *termoisomerização* $k_1/k_2 \sim 62$ indicando distribuições bimodais. (Tabela XIX)

Tabela XIX. Constantes de velocidade obtidas pelos ajustes biexponenciais das curvas cinéticas para os polímeros dopados (PS/DR13) e funcionalizados (PS-DR13).

Polímeros	FOTO		TERMO	
	$k_1 / 10^3 \text{ s}$	$k_2 / 10^3 \text{ s}$	$k_1 / 10^3 \text{ s}$	$k_2 / 10^3 \text{ s}$
PS/DR13	100 ± 20	10 ± 4	100 ± 30	10 ± 7
PS-DR13	$2,3 \pm 0,5$	$0,05 \pm 0,01$	$1,3 \pm 0,4$	$0,02 \pm 0,05$

As diferenças nos processos cinéticos acompanhados por sondas dissolvidas ou quimicamente ligadas tem sido intensamente debatidas ^[47,147-149]. Os corantes dissolvidos sondam volumes livres tipicamente intercadeias, enquanto que nos filmes funcionalizados os corantes sondam além dos volumes livres intercadeias, os volumes livres gerados pelas dobras e laços intracadeias. Desta forma, a sondagem fotocromática com polímeros funcionalizados permite investigar volumes livres de menor tamanho.

Estas diferenças cinéticas têm implicações nas possíveis aplicações destes materiais. Para aplicações fotocromáticas, como os baseados em fenômenos de birrefringência óptica fotoinduzida, o polímero dopado é preferível devido à elevada frequência do ciclo *anti-syn-anti*, mas não são promissores para aplicações de armazenamento óptico de informação devido ao fato de que toda informação armazenada seria perdida muito rapidamente através dos processos de desativação térmica ^[147-149]. Também não são promissores para a formação de grades superficiais de relevo, pois o transporte de massa necessário é pouco eficiente devido aos movimentos rotacionais dos corantes ^[96,147]. Para estas

aplicações o polímero funcionalizado seria mais promissor devido à baixa taxa de relaxação térmica ^[147].

4.3c Efeito da espessura sobre o comportamento cinético

Para descrever os resultados do efeito da espessura dos filmes sobre o comportamento cinético dos corantes de maneira mais didática optamos por colocar, emparelhadamente, as curvas relacionadas aos processos de *foto* (a e a') e *termoisomerização* (b e b') de cada corante em filmes preparados por espalhamento de soluções e em filmes preparados por espalhamento centrífugo.

As curvas para o corante DAB dissolvidos em filmes de PS preparados por espalhamento de soluções e por espalhamento centrífugo estão na Figura 43 a, a', b e b', respectivamente e o resumo dos resultados está descrito na Tabela XX. Estas curvas cinéticas foram ajustadas com funções biexponenciais, e os resultados interpretados da mesma forma que anteriormente. As curvas relacionadas aos processos de *fotoisomerização* 43 a e a' do filme espesso, indicam que aproximadamente, 8% das moléculas, possuem constante de velocidade média de $(9,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e, 92%, reagem com constante de velocidade média de $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Já a curva cinética para o filme fino, 3% das moléculas reagem com constante de velocidade média de $(10,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e que 97 % possui velocidade de $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Desta forma, o filme espesso exibe uma cinética de *fotoisomerização* relativamente mais rápida do que no filme fino.

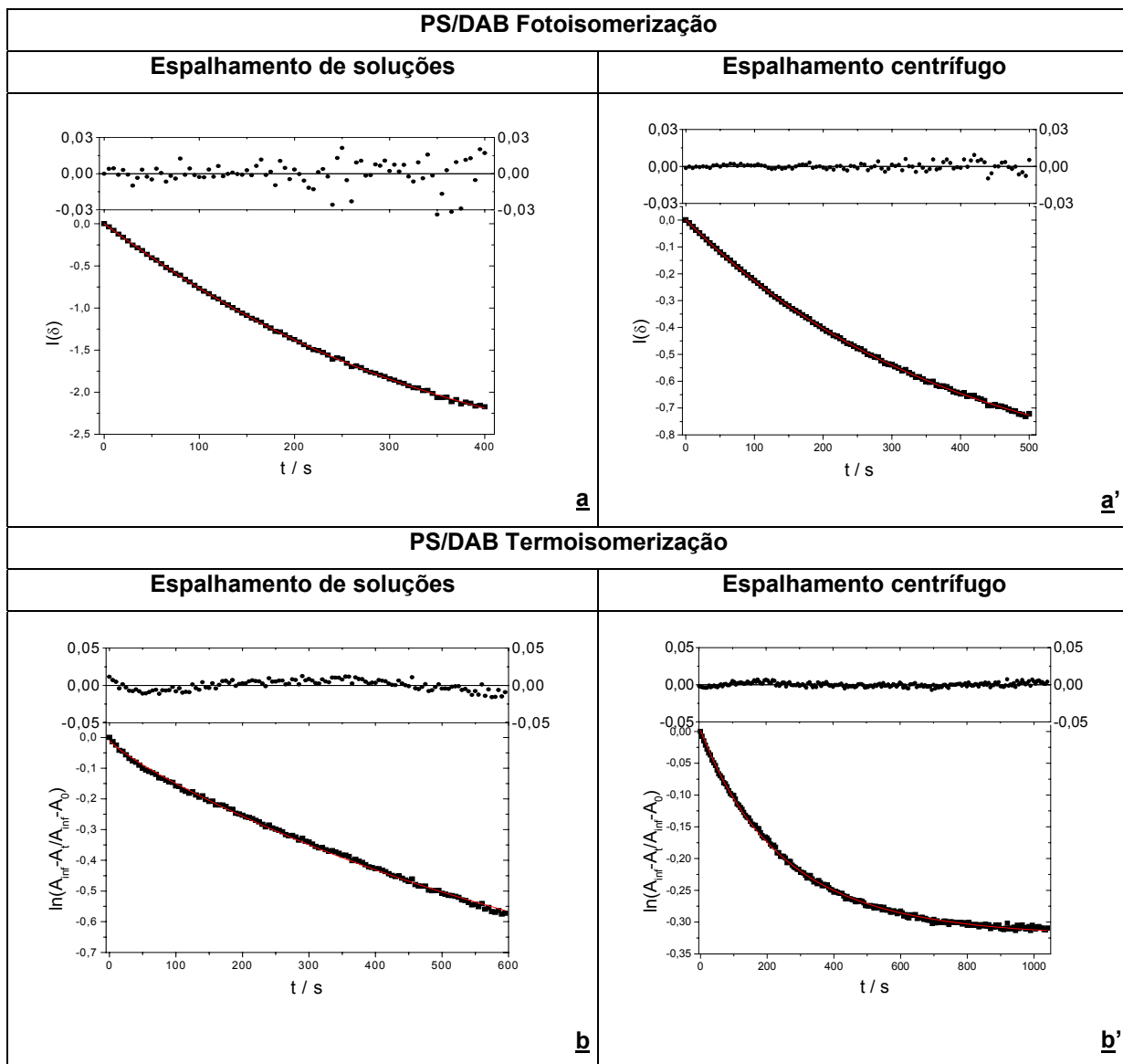


Figura 43. Curvas cinéticas de *foto* e *termoisomerização* de filmes de PS/DAB, preparados por espalhamento de soluções (a,b) e por espalhamento centrífugo (a',b')

Os processos térmicos (Figura 43 **b** e **b'**) também mostraram que a velocidade média de retorno térmico é maior no filme espesso com, aproximadamente, 2% das moléculas reagindo com constante de velocidade média $(33,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e 98% reagindo com constante de velocidade média de $(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Para o filme fino temos 43% das moléculas reagindo com constante de velocidade média

de $(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e 57% com constante de $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A mesma metodologia foi utilizada para os monitoramentos cinéticos dos corantes DR1 e DR13 dissolvidos em PS, quer preparados por espalhamento de soluções quer por deposição centrífuga.

Na Figura 44 a, a', b e b' estão as curvas cinéticas para os processos de *foto* e *termoisomerização* do corante DR1 nos dois tipos de filmes. Os baixos valores de χ^2 e as baixas amplitudes de distribuição de resíduos indicaram que os ajustes das curvas cinéticas por funções biexponenciais foi bastante razoável. A análise dos fatores pré-exponenciais e das constantes de velocidade foram efetuadas como anteriormente. No caso dos processos de *fotoisomerização* (Figuras 44 a e a'), aproximadamente 60% das moléculas no filme espesso reagem com constante de velocidade média de $(20 \pm 10) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e 40% reagem com constante de velocidade média de $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Já nos filmes finos, apenas 7% das moléculas reagem com constante de velocidade média $(30 \pm 10) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, os 93% restantes possuem constantes de velocidade mais baixas $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. O resultado é que as velocidades relativas de conversão são novamente maiores para os filmes espesso.

Na Figura 45 a, a', b e b' estão as curvas cinéticas para os processos de *foto* e *termoisomerização* do corante DR13 dissolvidos em filmes de PS, espesso e fino, e os resultados obtidos nos processos de *foto* e *termoisomerização* estão descritos nas Tabelas XX e XXI, respectivamente.

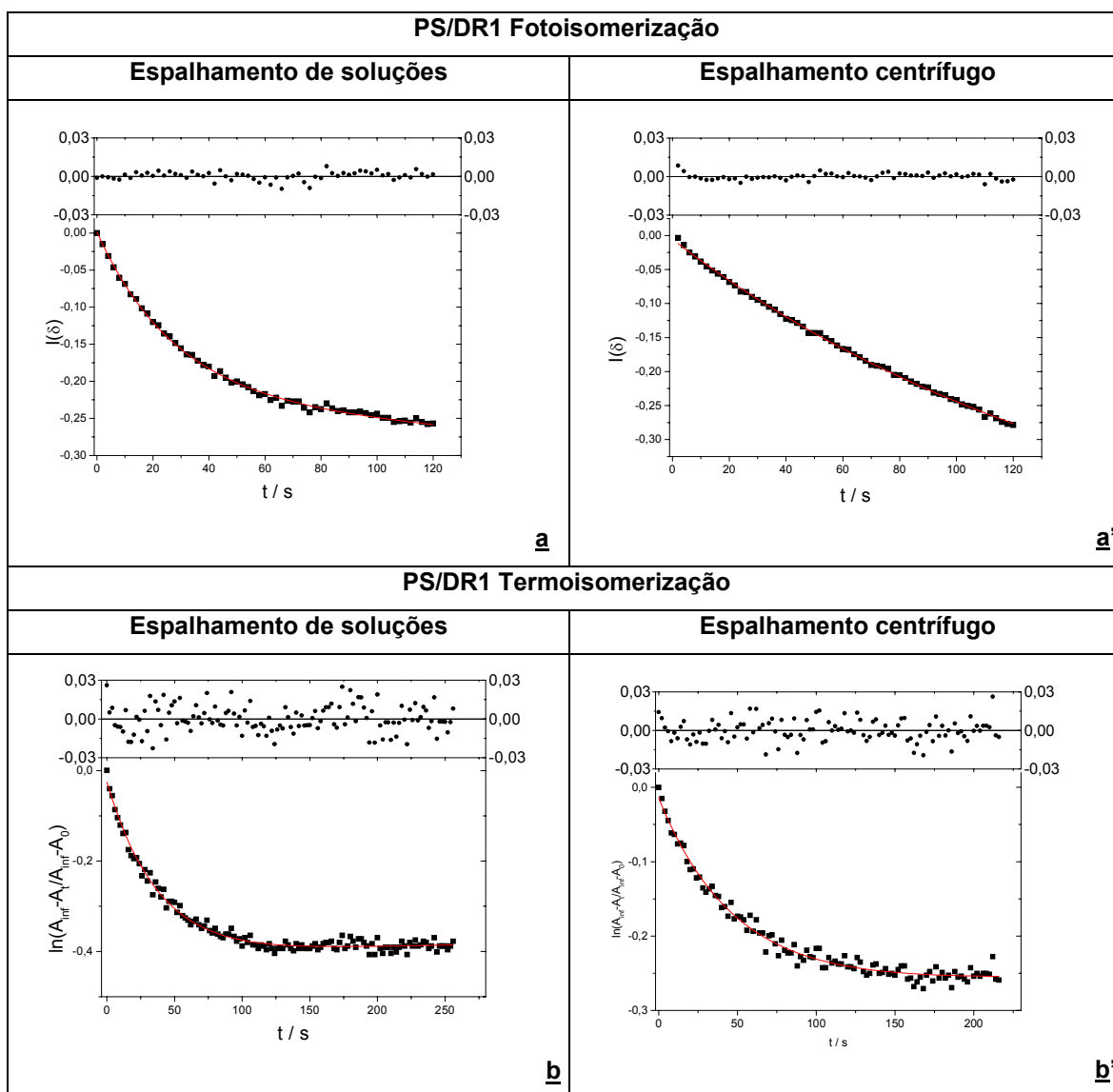


Figura 44. Curvas cinéticas de *foto* e *termoisomerização* de filmes de PS/DR1, preparados por espalhamento de soluções (a,b) e por espalhamento centrífugo (a',b').

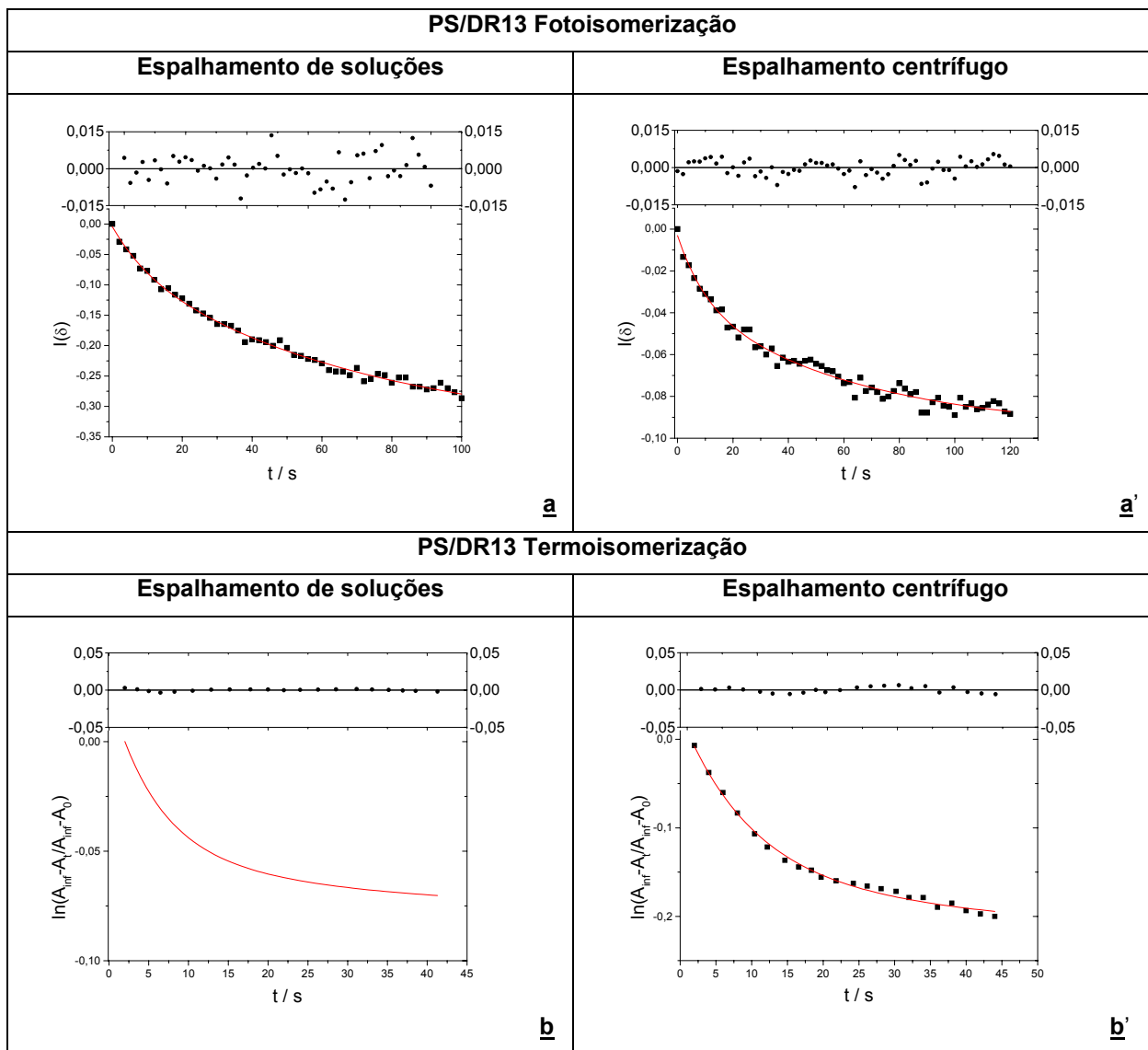


Figura 45. Curvas cinéticas de *foto* e *termoisomerização* de filmes de PS/DR13, preparados por espalhamento de soluções (a,b) e por espalhamento centrífugo (a',b').

No caso dos filmes fotocromáticos que utilizam o DR13, observou-se que a diferença do comportamento cinético é mais complexa devido ao rápido processo de interconversão entre as espécies. Tanto as constantes de velocidades médias quanto os fatores pré-exponenciais são próximos nos dois tipos de filmes, como podemos observar nas Tabelas XX e XXI.

Tabela XX. Fatores pré-exponenciais e constantes de velocidade para a fotoisomerização em filmes PS.

Espalhamento de Soluções				
Corantes	α	$k_1 / s^{-1} 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s^{-1} 10^3$
DAB	$0,08 \pm 0,01$	$9,6 \pm 0,5$	$0,92 \pm 0,03$	$3,2 \pm 0,7$
DR1	$0,6 \pm 0,1$	20 ± 10	$0,4 \pm 0,1$	4 ± 1
DR13	$0,7 \pm 0,2$	100 ± 10	$0,3 \pm 0,1$	10 ± 1
Espalhamento Centrífugo				
Corantes	α	$k_1 / s^{-1} 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s^{-1} 10^3$
DAB	$0,03 \pm 0,01$	$10,1 \pm 0,7$	$0,97 \pm 0,04$	$2,9 \pm 0,4$
DR1	$0,07 \pm 0,03$	30 ± 10	$0,93 \pm 0,06$	4 ± 1
DR13	$0,38 \pm 0,02$	100 ± 10	$0,62 \pm 0,08$	10 ± 1

Tabela XXI. Fatores pré-exponenciais e constantes de velocidade para a termoisomerização em filmes PS.

Espalhamento de Soluções				
Corantes	α	$k_1 / s^{-1} 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s^{-1} 10^3$
DAB	$0,020 \pm 0,005$	$33,4 \pm 0,4$	$0,98 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,6$
DR1	$0,88 \pm 0,06$	23 ± 5	$0,12 \pm 0,06$	6 ± 1
DR13	$0,59 \pm 0,08$	100 ± 10	$0,41 \pm 0,03$	10 ± 1
Espalhamento Centrífugo				
Corantes	α	$k_1 / s^{-1} 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s^{-1} 10^3$
DAB	$0,43 \pm 0,03$	$5,9 \pm 0,3$	$0,57 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,5$
DR1	$0,70 \pm 0,03$	23 ± 3	$0,30 \pm 0,07$	6 ± 2
DR13	$0,75 \pm 0,09$	100 ± 10	$0,250 \pm 0,08$	10 ± 1

Os dados das Tabelas XX e XXI mostram diferenças nos comportamentos cinéticos das sondas dissolvidas em PS em função da forma de preparação do filme polimérico. Em filmes por espalhamento de soluções (espessos), observou-se uma maior velocidade média relativa nos processos de foto e termoisomerização comparados com os filmes processados por espalhamento centrífugo (fino), mas esta diferença torna-se menor quanto maior a velocidade de conversão dos corantes. Por exemplo, as diferenças cinéticas são evidentes quando comparamos os dois tipos de filmes para o DAB ou para o DR1, porém,

para o corante DR13 não existe esta diferença.

4.3d Tratamento térmico em filmes espessos e filmes finos

O objetivo desta etapa do trabalho foi verificar o efeito do recozimento dos filmes nos comportamentos cinéticos. O que se esperaria seria que o recozimento produzisse um colapso dos tamanhos e distribuições de volumes livres para um valor médio similar tanto em filmes espessos quanto em filmes finos. Na preparação de filmes por espalhamento de soluções, a evaporação é lenta e nesta escala de tempo as cadeias poliméricas se acomodam em um tipo de conformação. Por outro lado, no preparo de filmes por espalhamento centrífugo a secagem do filme é quase instantânea e as cadeias podem se acomodar em um outro tipo de conformação, mais distante do equilíbrio do que as primeiras. Outro fator é que a aceleração radial, no processo de espalhamento centrífugo, pode induzir a um “*pseudo-ordenamento*” das cadeias de tal modo que o filme possa exibir uma ordem bidimensional ao longo de seu plano. Desta forma, a distribuição de volumes livres não deve ser a mesma nos dois tipos de filmes. Para este estudo foi escolhido o corante DR1 dissolvido em PS. As condições de recozimento foram: temperatura de 10 °C abaixo das respectivas temperaturas de transição vítreas, tempo de recozimento de 6 horas e 12 horas, sendo que após cada etapa, eram efetuadas as cinéticas de *foto* e *termoisomerização* dos filmes espessos e finos (Figuras 46 a, a', b, b', c, e c').

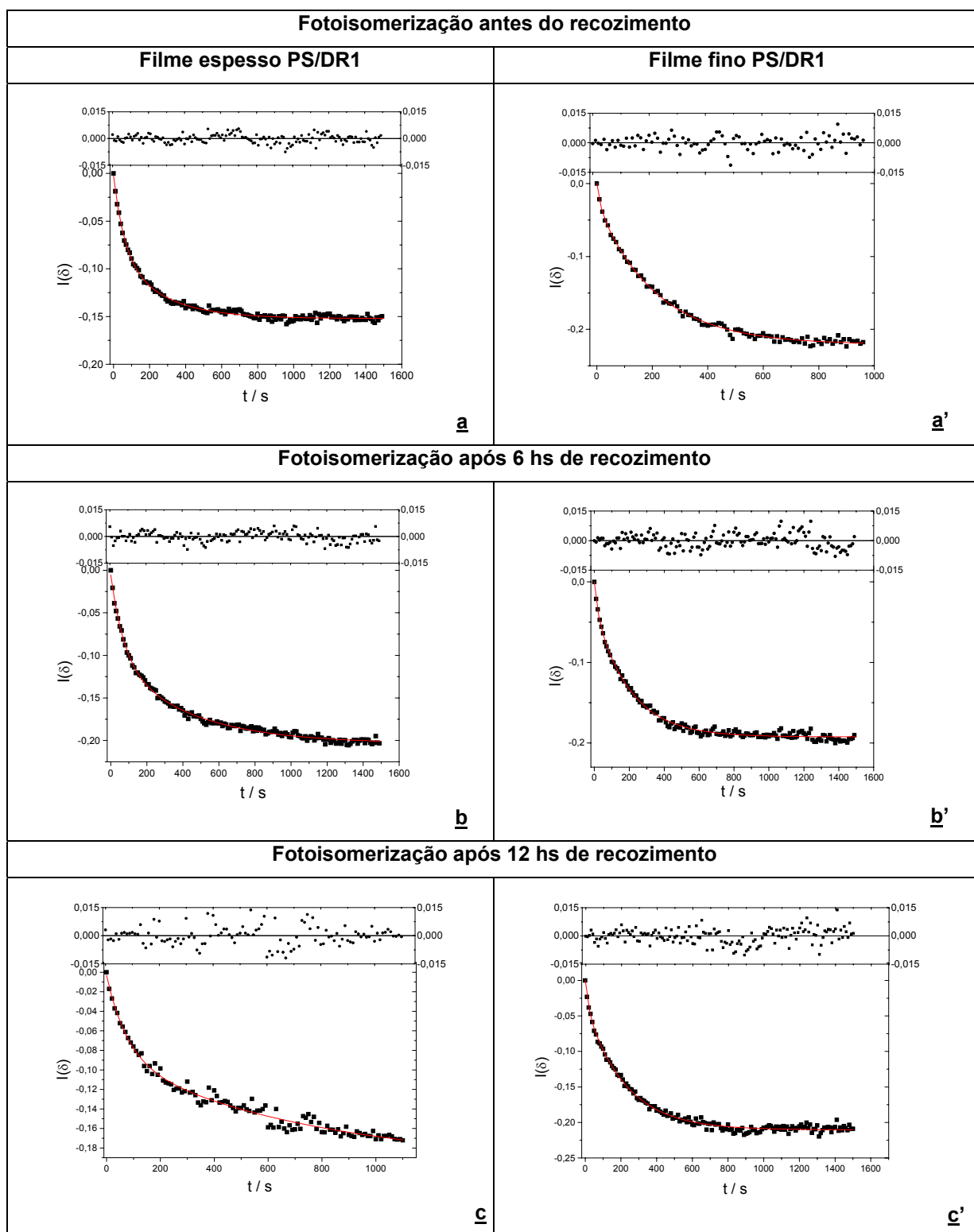


Figura 46. Curvas cinéticas de *fotoisomerização* antes, após 6 hs e 12 hs de tratamento térmico em filmes espessos e finos do PS/DR1.

A primeira observação é o comportamento cinético não linear durante a fotoisomerização como já era esperado para matrizes vítreas. Outra informação importante é que os ajustes com funções biexponenciais são bem adequados, conforme demonstrados pelos baixos valores de χ^2 e de amplitudes de distribuição de resíduos. O ajuste com esta função produz quatro parâmetros que podem ser analisados (Tabela XXII) sendo que as razões entre as constantes de velocidade k_1 (início) e k_1 (12hs) são: (i) para os filmes espessos ($k_1^{\text{início}} / k_1^{12\text{hs}} \sim 1,4$) e (ii) para os filmes finos ($k_1^{\text{início}} / k_1^{12\text{hs}} \sim 1,3$) enquanto as constantes k_2 são, para os filmes espessos (i) ($k_2^{\text{início}} / k_2^{12\text{hs}} \sim 3,2$) e para filmes finos (ii) ($k_2^{\text{início}} / k_2^{12\text{hs}} \sim 1,0$).

Tabela XXII. Parâmetros para a fotoisomerização dos filmes antes e após o tratamento térmico

Espalhamento de Soluções				
Condição	α	$k_1 / s \cdot 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s \cdot 10^3$
Início	0,48	$18,5 \pm 0,5$	0,51	$4,4 \pm 0,2$
6 hs	0,49	$13,7 \pm 0,6$	0,51	$2,4 \pm 0,7$
12 hs	0,43	$13,1 \pm 0,8$	0,57	$1,4 \pm 0,6$
Espalhamento Centrífugo				
Condição	α	$k_1 / s \cdot 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s \cdot 10^3$
Início	0,13	$76,9 \pm 0,4$	0,87	$4,7 \pm 0,8$
6 hs	0,17	$50,0 \pm 0,8$	0,83	$5,0 \pm 0,4$
12 hs	0,14	$58,8 \pm 0,5$	0,86	$4,6 \pm 0,3$

Isto mostra que: (i) ocorre uma diminuição nos valores das constantes de velocidade dos processos rápidos (k_1) nos dois tipos de filmes; (ii) ocorre uma redução mensurável na constante de velocidade do processo lento apenas no filme espesso; (iii) a razão entre as constantes k_1 e k_2 mostra que as duas distribuições modais se distanciam com o tempo de recozimento para os filmes espessos ($k_1 / k_2 \sim 4,2$ (início), $5,8$ (6hs) e $9,6$ (12hs) e permanecem aproximadamente constantes nos filmes finos $k_1 / k_2 \sim 16$ (início), 10 (6hs) e 13 (12hs)). A discussão dos parâmetros pré-exponenciais será efetuada mais à frente após a exibirmos também os dados referentes aos processos de termoisomerização (Figuras 47 a, a', b, b', c, e c').

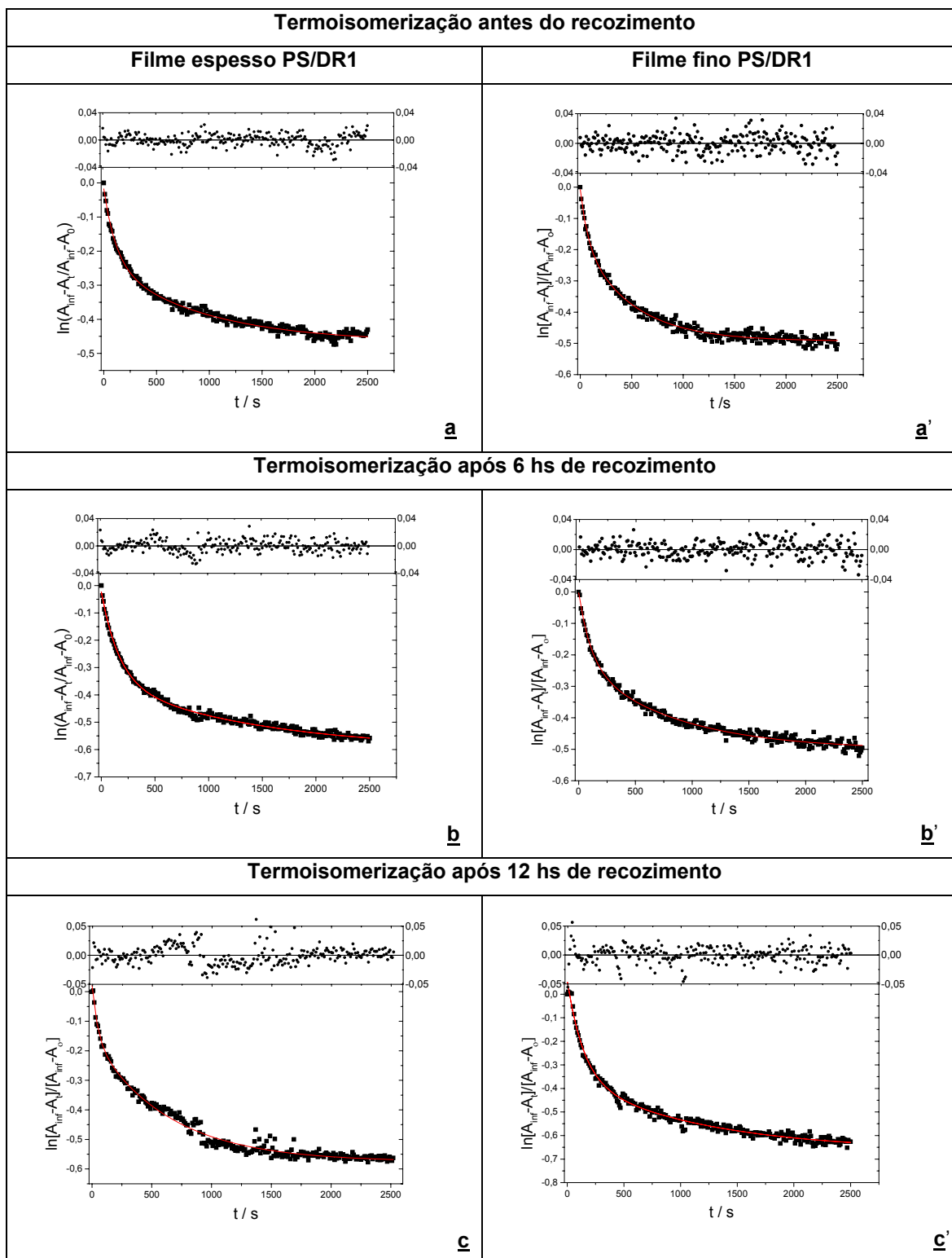


Figura 47. Curvas cinéticas de *termoisomerização* antes, após 6 hs e 12 hs de tratamento térmico em filmes espessos e finos do PS/DR1.

Na Tabela XXIII estão resumidos os quatro parâmetros dos ajustes para os processos de *termoisomerização* em filmes espessos e finos antes, após 6 hs e 12 hs de envelhecimento físico.

Tabela XXIII. Parâmetros para a termoisomerização dos filmes antes e após o tratamento térmico.

Espalhamento de Soluções				
Condição	α	$k_1 / s \cdot 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s \cdot 10^3$
Início	0,49	$8,6 \pm 0,2$	0,51	$1,1 \pm 0,6$
6 hs	0,56	$6,1 \pm 0,7$	0,44	$0,7 \pm 0,2$
12 hs	0,30	$20,8 \pm 0,8$	0,70	$1,6 \pm 0,5$
Espalhamento Centrífugo				
Condição	α	$k_1 / s \cdot 10^3$	$(1 - \alpha)$	$k_2 / s \cdot 10^3$
Início	0,32	$13,9 \pm 0,7$	0,68	$2,0 \pm 0,4$
6 hs	0,44	$9,3 \pm 0,8$	0,56	$1,2 \pm 0,5$
12 hs	0,57	$6,9 \pm 0,7$	0,43	$0,8 \pm 0,3$

Os valores médios das constantes de velocidade mostram que no geral, e da mesma forma que nas reações de fotoisomerização, há uma redução nos valores médios das constantes de velocidade dos processos rápidos (k_1) e que praticamente não há alteração nos valores médios das constantes dos processos lentos (k_2). Além disso, observa-se que as razões entre $k_1^{\text{início}} / k_1^{6\text{hs}} \sim 1,4$ (desconsiderando-se o valor de $k_1^{12\text{hs}}$ – espesso) são similares aos valores observados para as reações de fotoisomerização. A análise da razão entre as constantes k_1 e k_2 mostra que as duas distribuições modais tornam-se mais distantes com o tempo de recozimento para os filmes espessos ($k_1 / k_2 \sim 7,9$ (início), 8,5 (6hs) e 13,0 (12hs) e também para os finos $k_1 / k_2 \sim 6,8$ (início), 7,6 (6hs) e 8,0 (12hs)) sendo que a maior separação ocorre nos filmes espessos.

A análise dos fatores pré-exponenciais para as reações fotoquímicas mostra que apesar das constantes de velocidade k_1 mudarem, as populações que isomerizam com esta velocidade não mudam com o recozimento, mas seu valor é sempre maior nos filmes espessos (valor médio 0,47) em relação aos filmes finos (valor médio 0,15). No caso da isomerização térmica, ambos os fatores

(constantes de velocidade e população se alteram); as constantes de velocidade diminuem e a população que isomeriza com a constante de velocidade k_1 aumenta.

Ambos os fatos podem ser explicados pelo efeito do recozimento sobre a morfologia dos filmes: o recozimento reduz o tamanho médio dos volumes livres maiores o que reduz a velocidade dos processos cinéticos mais rápidos. Como o processo fotoquímico praticamente não depende de mobilidade da matriz porque a absorção do fóton é muito rápida, apenas aquelas moléculas que estão em volume livre de dimensões adequadas isomerizam.

O processo térmico é um processo cooperativo hospedeiro/convidado no qual os segmentos da cadeia polimérica que formam as cavidades se adequam a conformação anti do corante; ao isomerizarem, esta cavidade não é mais adequada em termos de dimensões e formas e impõem ao isômero *syn* tensões adicionais que implicam em aumento na constante de velocidade. Como houve uma redução no tamanho médio dos grandes volumes livres, esta população deve ser maior o que explica os valores crescentes dos fatores pré-exponenciais.

4.3e Cinética dos copolímeros funcionalizados com DR13

Foram efetuadas as cinéticas de foto e termoisomerização dos copolímeros PS-DR13, PMA-DR13 e PS-PMA-DR13 em filmes preparados por espalhamento de soluções e em todos os casos observou-se o comportamento não linear típico. A Figura 48 exhibe as curvas cinéticas de foto e termoisomerização com os ajustes biexponenciais obtidos para o polímero funcionalizado PMA-DR13 e as demais curvas podem ser observadas no Apêndice 3.

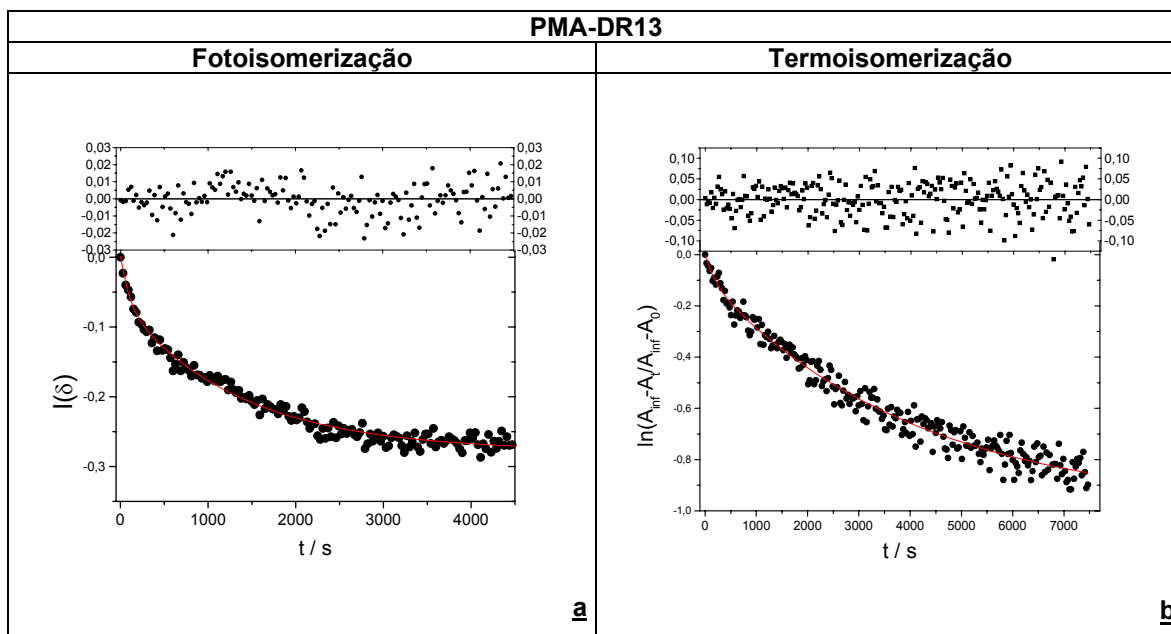


Figura 48. Curvas cinéticas de foto (a) e termoisomerização (b) para o polímero funcionalizado PMA-DR13 ajustadas com funções biexponenciais.

O ajuste das curvas cinéticas com a função biexponencial novamente mostrou-se adequado devido ao baixo valor da função de minimização χ^2 e pela distribuição aleatória de resíduos. Através destes ajustes foi possível obter as constantes de velocidade k_1 e k_2 e os fatores pré-exponenciais para cada cinética (Tabela XXIV).

Tabela XXIV. Constantes de velocidade e fatores pré-exponenciais para os ajustes biexponencial das curvas cinéticas dos polímeros funcionalizados em filmes preparados por espalhamentos de soluções.

Fotoisomerização	α	$k_1 / s^{-1} 10^3$	$(1-\alpha)$	$k_2 / s^{-1} 10^3$
PMA-DR13	0,24	$10,2 \pm 0,2$	0,76	$0,75 \pm 0,07$
PMA-PS-DR-13	0,15	$2,0 \pm 0,7$	0,85	$0,32 \pm 0,03$
PS-DR13	0,78	$2,3 \pm 0,4$	0,22	$0,05 \pm 0,02$

Termoisomerização	α	$k_1 / s^{-1} 10^3$	$(1-\alpha)$	$k_2 / s^{-1} 10^3$
PMA-DR13	0,09	$5,26 \pm 0,08$	0,91	$0,25 \pm 0,06$
PMA-PS-DR-13	0,30	$4,06 \pm 0,05$	0,70	$0,24 \pm 0,03$
PS-DR13	0,04	$1,25 \pm 0,07$	0,96	$0,020 \pm 0,007$

Para ambos processos (fotoisomerização e termoisomerização) o aumento da

polaridade da matriz (PS-DR13 < PS-PMA-DR13 < PMA-DR13) causa um aumento nos valores das duas constantes de velocidade k_1 e k_2 . Este resultado está concordante com os estudos cinéticos de corantes derivados do azobenzene, em solução, para os quais se observa que o aumento na constante dielétrica dos solventes causa um aumento nas velocidades de conversão ^[28,56,104]. Estes aumentos nas velocidades de isomerização são consequência do favorecimento do mecanismo de rotação (em comparação ao de inversão) através da estabilização do estado de transição mais polar (intermediário não planar), diminuindo a barreira energética para as respectivas conversões ^[28,56,104].

5.0 Conclusões

O monitoramento cinético dos corantes (DAB, DR1 e DR13) em solução 10^{-5} mol L⁻¹ de tolueno permitiu obter as velocidades médias dos processos de *fotoisomerização* e de *termoisomerização*. Esses valores estão coerentes com a classificação dos azocompostos, pois os corantes DR1 e DR13, classificados como pseudoestilbenos, exibem velocidades de conversão *foto* e *termoquímica* da mesma ordem de grandeza, porém com processos ligeiramente mais rápidos para o corante DR13. Por outro lado, o corante DAB, classificado como aminoazobenzeno, exibe velocidades médias de conversão com duas ordens de grandeza inferiores aos DR's.

As medidas das velocidades de reações *foto* e *termoquímica* do corante DAB em diferentes viscosidades permitiram verificar que apesar de estarmos em um intervalo de viscosidade baixo no qual, de acordo com a TST, as constantes de velocidade não deveriam mostrar dependência com as viscosidades, observamos uma pequena dependência. Isto pode ser explicado como um favorecimento do mecanismo de inversão o qual exige um volume de ativação menor do que o de rotação.

Os experimentos relacionados com a ocupação seletiva de sítios de volumes livres nas matrizes de PS permitiram verificar que quanto maior a fração em massa do corante na matriz, mais próximo está o comportamento fotocinético das sondas de funções biexponenciais. Este comportamento tem sido compreendido como uma ocupação gradual de volumes livres, ou seja, em baixas fração dos corantes, só os volumes livres suficientemente grandes são ocupados, porém, com o aumento da fração em massa do corante, também os volumes livres menores vão também sendo ocupados.

O estudo relacionado com filmes espessos e filmes finos permitiu verificar o efeito do *bulk* polimérico nos comportamentos cinéticos. Os resultados indicam que os processos de *foto* e *termoisomerização* são mais rápidos em filmes espessos do que nos filmes finos. Isto foi explicado como consequência da diferença na distribuição de volumes livres diferentes para os dois casos. O

envelhecimento físico destes filmes permitiu verificar que este processo leva a uma redução nos volumes livres para os dois tipos de filmes, mas ainda assim, as cinéticas são diferentes.

Mostrou-se também que a cinética é mais rápida em polímeros com corantes dissolvidos do que em funcionalizados tanto para os processos da foto quanto de termoisomerização e este fenômeno se deve ao menor grau de liberdade rotacional ou translacional do corante no polímero funcionalizado.

A síntese dos copolímeros funcionalizados com o DR13 permitiu investigar também as influências da polaridade da matriz sobre os comportamentos cinéticos. Os resultados obtidos dos monitoramentos cinéticos mostram que ocorre um aumento nas velocidades médias de conversão com o aumento das constantes dielétricas dos solventes.

6.0 Referências:

1. N. B. Slater, *"Theory of Unimolecular Reactions"*, Ithaca: Cornell University Press, N. Y. (1959).
2. F. Daniels, *"The Radiation Hypothesis of Chemical Reaction"*, Chem. Rev. (1928) 5.
3. F. Daniels, *"Chemical Kinetics"*, Ithaca: Cornell University Press (1938).
4. F. A. Lindemann, *"Discussion on the Radiation Theory of Chemical Action"*, Trans. Faraday Soc. 17 (1922) 599.
5. I. Amdur, G. G. Hammes, *"Chemical Kinetics: Principles and Selected Topics"*, McGraw-Hill (1966).
6. S. W. Benson, *"The Foundation of Chemical Kinetics"*, McGraw-Hill, London (1960).
7. E. A. Moelwyn-Hughes, *"The Kinetics of Reactions in Solution"*, Oxford Clarendon Press (1933).
8. J. W. Moore; R. G. Pearson, *"Kinetics and Mechanism"*, John Wiley & Sons, New York (1981).
9. R. A. Marcus, *"Lifetimes of Active Molecules. II"*, J. Chem. Phys. 20 (1952) 359.
10. P. W. Atkins; *"Physical Chemistry"*, 6th Edition, Oxford University Press (1999) 76.
11. J. Saltiel, Y. P. Sun, *"Cis-Trans Isomerization of C=C Bonds. In Photochromism: Molecules and Systems"*, H. Dürr and H. Bouas-Laurent (Ed.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1990).
12. K. A. Muszkat, D. Gegiou, E. Fischer, *"Temperature Dependence of Photoisomerization. IV. Evidence for the Involvement of Triplet State in the Direct Photoisomerization of Stilbenes"*, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 4814.
13. D. Gegiou, K. A. Muszkat, *"Temperature Dependence of Photoisomerization. VI The Viscosity Effect"*, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 12.
14. S. Sharafi, K. A. Muszkat, *"Viscosity Dependence of Fluorescence Quantum Yields"*, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 4119.
15. J. Saltiel, J. T. D' Agostino, *"Separation of Viscosity and Temperature Effects on Singlet Pathway to Stilbene Photoisomerization"*, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 6445.
16. R. S. Becker, M. Kasha, *"Luminescence and Spectroscopy of Molecules and Photosynthetic Systems"*, in: F. H. Johnson (Ed), *"Luminescence of Biological Systems"*, AAAS, Washington, D. C. (1995) 25.
17. J. Saltiel, Y. P. Sun, *"Intrinsic Potential Energy Barrier for Twisting in the Trans-Stilbene S₁ State in Hydrocarbon Solvents"*, J. Phys. Chem. 93 (1989) 6246.
18. T. A. Litowitz, *"Temperature Dependence of Viscosity of Associated Liquids"*, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1088.
19. A. K. Doolittle, *"Studies in Newtonian Flow. 2. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space"*, J. Appl. Phys. 22 (1951) 1471.

20. H. A. Kramer, *Physica (Leipzig)*, "Brownian Motion in Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions", 7 (1940) 284.
21. H. Sumi, T. Asano, "General Expression for Rates of Solution Reactions Influenced by Slow Solvent Fluctuations, and its Experimental Evidence", *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2763.
22. T. Asano, H. Furuta, H. Sumi, "Two-Step Mechanism in Single-Step Isomerizations. Kinetics in Highly Viscous Liquid Phase", *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 5545.
23. H. Sumi, "Theory on Reaction Rates in Nonthermalized Steady States during Conformational Fluctuations in Viscous Solvents", *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3334.
24. H. Osako, H. Kono, M. Sasaki, T. Takahashi, Y. Ohga, T. Asano, "Solvent and Pressure Dependence of the Energy for Profile for the Thermal Fading of a Merocyanine Formed from a Spiropironaphthoxazine", *Chem. Lett.* 6 (2001) 506.
25. H. Sumi, "Solvent Fluctuations and Viscosity-Dependent Rates of Solutions Reactions in a Regime Indescribable by the Transition State Theory", *J. Mol. Liq.* 90 (2001) 185.
26. J. C. Kim, Y. Ohga, T. Asano, N. N. Weinberg, A. V. George, "Pressure and Viscosity Effects on Thermal Geometrical Isomerization of Oxacarbocyanine Cations", *Bull. Chem. Soc. Jpn* 74 (2001) 103.
27. S. Schneider, B. Brem, W. Jäger, H. Rehner, D. Lenoir, R. Frank, "Influence of Solvent Viscosity on the Photoisomerization of a Novel Trans-Stilbene Derivative With Hindered Single Bond Torsion", *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 211.
28. P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick, D. G. Whitten, "Solvent and Substituent Effects on the Thermal Isomerization of Substituted Azobenzenes. A Flash Spectroscopy Study", *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2004.
29. R. M. Anderson, J. F. Kauffman, "Influence of Solvent Permittivity on Excited-State Photoisomerization Rates of Stilbene in *n*-Alcohols", *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995) 145.
30. T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, "Temperature and Pressure Dependence of Thermal Cis-to-trans Isomerization of Azobenzene Which Evidence an Inversion Mechanism", *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5161.
31. J. P. Otruba, R. G. Weiss, "Liquid-Crystalline Solvents as Mechanistic Probes. 11. The Syn-Anti Thermal-Isomerization Mechanism of some Low-Bipolarity Azobenzenes", *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3448.
32. H. Sumi, T. Asano, "Is Isomerization in Highly Viscous Solvents under Pressure Understandable with the Idea of Frequency-Dependent Friction", *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995) 125.
33. S. G. Mayer, C. L. Thomsen, M. P. Philpott, P. J. Reid, "The Solvent-dependent Isomerization Dynamics of 4-(dimethylamino)azobenzene (DMAAB) Studied by Subpicosecond Pump-probe Spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 246.
34. R. F. Grote, J. T. Hynes, "Reactive Modes in Condensed Phase Reactions", *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4465.

35. R. F. Grote, J. T. Hynes, "The Stable States Picture of Chemical Reactions. II-Rate Constants for Condensed and Gas Phase Reaction Models.", J. Chem. Phys. 73 **(1980)** 2715.
36. P. Haberfield, P. M. Block, M. S. Lux, "Enthalpies of Solvent Transfer of Transition State in the Cis-Trans Isomerization of Azo Compounds. The Rotation vs. the Nitrogen Inversion Mechanism", J. Am. Chem. Soc. 97 **(1975)** 5804.
37. E. S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, London. **(1966)** 342-360.
38. H. Suzuki, "Effect of Environment upon Electronic Absorption Spectra In: Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", Cap. 6, Academic Press, New York **(1967)** 93-117.
39. J. M. Nerbonne, R. G. Weiss, "Elucidation of the Thermal Isomerization Mechanism for Azobenzene in Cholesteric Liquid Solvent", J. Am. Chem. Soc. 100 **(1978)** 5953.
40. M. H. Cohen, G. S. Grest, "Liquid-glass Transition, a Free-Volume Approach", Phys. Rev. B 20 **(1979)** 1077.
41. A. K. Doolittle, "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of Viscosity of Liquids on Free-Space", J. Appl. Phys. 22 **(1951)** 1471.
42. R. J. Young, "Introduction to Polymer", Cap 1 Chapman and Hall **(1983)** 7-34.
43. H. G. Elias "An Introduction to Polymer Science", Cap 8, VCH, Weinheim, **(1997)** 273-297
44. L. H. Sperling "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons, N.Y. **(1985)** 350-389.
45. R. E. Robertson "Effect of Free Volume Fluctuations on Polymer Relation in Glassy State ", J. Polymer Sci.: Polymer Symposium 63 **(1978)** 173.
46. F. F. Dall'Agnoll "Estudo da Influência do Volume Livre Sobre os Mecanismos de Fotoisomerização de Azo-Polímeros", Tese de Doutorado **(2003)** USP/SC.
47. R. E. Robertson, R. Simha, J. G. Curro, "Free Volume and Kinetics of Aging of Polymer Glasses", Macromolecules 17 **(1984)** 911.
48. C. D. Eisenbach, "Relation between Photochromism of Chromophores and Free Volume Theory in Bulk Polymers", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 **(1980)** 680.
49. R. E. Robertson, R. Simha, J. G. Curro, "Effects of Pressure on Volume-Recovery Experiments", Macromolecules 18 **(1985)** 2239.
50. W. C. Yu, C. S. P. Sung, R. E. Robertson, "Site-Specific Labeling and the Distribution of Free Volume in Glassy Polystyrene", Macromolecules 21 **(1998)** 355.
51. W. C. Yu, C. S. P. Sung, "Mobility and the Distribution of Free Volume in Epoxy Network by Photochromic Labeling and Probe Studies", Macromolecules 21 **(1988)** 365.
52. C. S. P. Sung, I. R. Gould, N. J. Turro, "Pulsed Laser Spectroscopy Study of the Photoisomerization of Azo Labels at Different Locations on a Polystyrene Chain", Macromolecules 17 **(1984)** 1447.

53. C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, "Thermal Cis-Trans Isomerization Rates of Azobenzenes Bound in the Side Chain of Some Copolymers and Blends", *Macromolecules* 27 (1994) 4781.
54. L. Lamarre, C. S. P. Sung, "Studies of Physical Aging and Molecular Motion by Azochromophoric Labels Attached to the Main Chain of Amorphous Polymers", *Macromolecules* 16 (1983) 1729.
55. C. S. P. Sung, L. Lamarre, K. H. Chung, "Use of Azochromophoric Labels as a Molecular Probe of Physical Aging in Amorphous Polymers", *Macromolecules* 14 (1981) 1839.
56. M. A. de Oliveira, "Estudo das Propriedades de Polímeros Através de Sondas Fotocromáticas", Tese de Doutorado (1992) Unicamp.
57. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, "The Temperature of Relaxation Mechanism in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids", *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701.
58. V. A. Tolkatchev, "Kinetic Peculiarities of the Simplest Reactions in Solids.", *J. Mol. Liquids* 86 (2000) 37.
59. M. Levitus, M. Talhavini, R. M. Negri, T. D. Z. Atvars, "Novel Kinetic Model in Amorphous Polymers. Spiropyran-Merocyanine System Revisited", *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7680.
60. T. Naito, K. Horie, I. Mita, "Photochemistry in Polymer Solids – 10. Photoisomerization of 1,1'-Azonaphthalene in a Polycarbonate Film", *Eur. Polym. J.* 26 (1990) 1295.
61. G. Williams, D. C. Watts, "Non-Symmetrical Dielectric Relation Behaviour Arising From a Simple Empirical Decay Function", *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 80.
62. H. Suzuki, "Azobenzenes and Related Compounds In: *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*", Cap 23, Academic Press, N. Y. (1967) 500.
63. M. B. Robin, W. T. Simpson, "Assignment of Electronic Transition in Azo Dyes Prototypes", *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 580.
64. K. Ichimura, "Photochromic Materials and Photoresists, in: *Photochromism: Molecules and Systems*", H. Dürr and H. Bouas-Laurent (Ed.), Elsevier, Amsterdam (1990) 793.
65. G. Smets, "New Development in Photochromic Polymers", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 13 (1975) 2223.
66. E. Goldburt, F. Shvartsman, S. Fishman, V. Krongauz, "Intramolecular Interactions in Photochromic Spiropyran-Merocyanine Polymers", *Macromolecules* 17 (1984) 1125.
67. H. Eckhardt, A. Rose, V. A. Krongauz, "Formation of Molecular H-and J-stacks by the Spiropyran-Merocyanine Transformation in Polymer Matrix", *Polymer* 28 (1987) 1959.
68. S. Arakawa, H. Kondo, J. Seto, "Photocromism Synthesis and Properties of Indolinospirobenzothiopyranos", *Chem. Lett.* 25 (1985) 1805.
69. K. Ichimura, "Photochromic Polymers In: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*", J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Ed.) Vol. II, Kluwer Academic/Plenum Publishers Ed., N. Y. (1999) 01.

70. H. Suzuki, *"Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules: An Application of Molecular Orbital Theory"*, Academic Press, N. Y., London (1967) 01.
71. H. Rau, *"Photoisomerization and Photo-Orientation of Azobenzenes. In: Photoreactive Organic Thin Films"*, Z. Sekkat and W. Knoll (Ed.), Academic Press, London (2002) 03.
72. C. Egani, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar, O. Sugihara, H. Fujimura, N. Okamoto, *"Two-Stage Optical Data Storage in Azo Polymers"*, Jpn. Appl. Phys. 39 (2000) 1558.
73. A. Natansohn, P. Rochon, M. S. Ho, C. Barret, *"Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 6. Poly [4-[2-(methacryloxy) ethyl] azobenzene]"*, Macromolecules 28 (1995) 4179.
74. M. S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, *"Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 9. Copolymers Containing Two Types of Azobenzene Side Groups"*, Macromolecules 29 (1996) 44.
75. S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kulinna, H. W. Siesler, P. S. Ramanujam *"Novel Side-Chain Liquid Crystalline Polyester Architecture for Reversible Optical Storage"*, Macromolecules 28 (1995) 2172.
76. A. Natansohn, P. Rochon, M. Pézolet, P. Audet, D. Brown, S. To, *"Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 4. Cooperative Motion of Rigid Groups in Semicrystalline Polymers"*, Macromolecules 27 (1994) 2580.
77. X. Meng, A. Natansohn, *"Azo Polymers for Reversible Optical Storage: 13. Photoorientation of Rigid Side Groups Containing two Azo Bonds"*, Polymer 38 (1997) 2677.
78. A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *"Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 6. Poly [4-[2-(methacryloxy) ethyl] azobenzene]"*, Macromolecules 25 (1992) 2268.
79. D. S. dos Santos Jr., C. R. Mendonça, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr., *"Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett (LB) Films of Disperse Red 19"*, Synth. Met. 121 (2001) 1479.
80. C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., D. T. Balogh, A. Dhanabalan, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr., *"Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett (LB) Films of Azopolymers and Cadmium Stearate"*, Polymer 42 (2001) 6539.
81. A. Dhanabalan, D. S. dos Santos Jr., C. R. Mendonça, L. Misoguti, D. T. Balogh, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, Jr., *"Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett (LB) Films of Disperse Red 19 Isophorone Polyurethane and Cadmium Stearate"*, Langmuir 15 (1999) 4560.
82. S. Miyata, X. T. Tao, *"Recent Progress of Organic Nonlinear Optics in Japan"*, Synth. Met. 81 (1996) 99.
83. V. M. Churikov, C. C. Hsu, *"Dynamics of Photoinduced Second Order Nonlinearity in Dimethylamino-nitrostilbene Polymers Thin Films"*, Opt. Comm. 190 (2001) 367.
84. N. Tsutsumi, S. Yoshizaki, W. Sakai, T. Kiyoutsukuri, *"Nonlinear optical Polymers. 1. Novel Network Polyurethane with Azobenzene Dye in Main Frame"*, Macromolecules 28 (1995) 6437.

85. N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, J. Kumar, S. K. Tripathy, "Investigation of Birefringence and Surface Relief Grating Formation in Azopolymers", *J. Macromol. Sci-Pure Appl. Chem.* A38 (2001) 1445.
86. H. Ono, N. Kowatari, N. Kawatsuki, "Study on Dynamics of Laser-Induced Birefringence in Azo Dye Doped Polymer Films", *Opt. Mat.* 15 (2000) 33.
87. H. Ono, N. Kowatari, N. Kawatsuki, "Holographic Grating Generation in Thick Polymer Films Containing Azo Dye Molecules", *Opt. Mat.* 17 (2001) 387.
88. M. Ivanov, T. Eiju, "Azodye gelatin Films for Polarization Holographyc Recording", *Opt. Rev.* 8 (2001) 315.
89. T. Fukuda, K. Sumaru, T. Kimura, H. Matsuda, "Photofabrication of Surface Relief Struture-Mechanism and Application", *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 145 (2001) 35.
90. C. J. Barret, A. L. Natansohn, P. L. Rochon, "Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction in Azo Polymers Films", *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8836.
91. J. A. He, S. Bian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, L. A. Samuelson, "Photochemical Behavior and Formation of Surface Relief Grating on Self-Assembled polyion/Dye Composite Film", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10513.
92. D. Y. Kim, L. Li, V. Shivshankar, J. Kumar, S. k. Tripathy, "Polarized Laser Induced Holographic Surface Relief Grating on Polymer Films", *Macromolecules* 28 (1995) 8835.
93. C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos Jr. M. A. P. Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zílio, O. N. Oliveira Jr., "Optically Induced Birefringence and Surface Relief Gratings in Poly[4'-[[2-(methacryloxi)ethyl]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) and Cadmium Stearate", *Macromolecules* 32 (1999) 1493.
94. V. Weiss, V. A. Krongauz, "Photokinetics in Photochromic Polymers Studied by Holographic Recording", *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7562.
95. M. Tanaka, T. Sato, Y. Yonezawa, "Permeability Enhancement in Phospholipid Bilayer Containing Azobenzene Derivative around the Phase Transition Temperature", *Langmuir* 11 (1995) 2834.
96. K. Ichimura, "Photo alignment of Liquid-Crystal Systems", *Chem. Rev.* 100 (2000) 1847.
97. H. Rau, "Photoisomerization of Azobenzenes. In *Photochemistry and Photophysics*", J. F. Rabek (Ed.), Vol-II, CRC Press, Boca Raton (1988) 119.
98. H. Rau, "Azocompounds. In *Photochromism: Molecules and Systems*", H. Dürr and H. Bouas-Laurent (Ed.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1990) 165.
99. N. J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc. Press. N. Y. (1965) 01.
100. G. S. Hartley, "The Cis-form of Azobenzene and the Velocity of the Thermal Cis-trans Conversation of Azobenzenes and Some Derivatives", *J. Chem. Soc.* (1938) 633.

101. E. Wolf, H. K. Camenga, "*Thermodynamic and Kinetic Investigation of the Thermal Isomerization of Cis-Azobenzene*", Z. Phys. Chem. (Wiesbaden) NF, 107 (1977) 21.
102. S. Monti, S. Dellonte, P. Bortolus, "*The Lowest Triplet State of Substituted Azobenzenes: An Energy Transfer Investigation.*", J. Photochem. 23 (1983) 249.
103. S. B. Yamaki, "*Estudo de Polímeros Vítreos Através do uso de Sondas Moleculares Fotocromáticas*", Tese de Mestrado (1996) Unicamp.
104. S. B. Yamaki, M. G. de Oliveira, T. D. Z. Atvars, "*The Effect of Dye-Polymer Interactions on the Kinetics of the Isomerization of 4-dimethylaminoazobenzene and mercury dithizonate*", J. Braz. Chem. Soc. (2004) 253.
105. G. Zimmerman, L. Y. Chow; U. J. Paik, "*The Photochemical Isomerization of Azobenzene*", J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 3528.
106. G. E. Lewis, R. J. Mayfield, "*Photochemical Reactions of Azo Compounds. 7. Studies of Photochemical Reactions of Azobenzene under various Acid Conditions*", Aust. J. Chem. 19 (1966) 1445.
107. V. Gutmann, A. Steininger, "*Komplexbildung von Trans-Azobenzol und seinen Derivaten Mit Akzeptorhalogeniden in Acetonitril*", Monast. Chem. 96 (1965) 1173.
108. G. E. Lewis, "*Photocatalysed Cyclisation of Azobenzene*", Tetrahedron Lett. 9 (1960) 12.
109. N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Tamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, "*Thermal Cis to Trans Isomerization of Substituted Azobenzenes. II. Substituent and Solvent Effects.*", Bull. Chem. Soc. Japan 49 (1976) 1381.
110. T. Asano, T. Okada, "*Thermal Z-E Isomerization of Azobenzene. Pressure, Solvent and Substitution Effects.*", J. Org. Chem. 49 (1983) 4387.
111. H. Görner, H. Gruen, D. Schulte-Frohline, "*Laser Flash Study of Substituted Azobenzenes. Evidence for a Triplet State in Viscous Media*", J. Phys. Chem. 84 (1980) 3031.
112. M. Shinomura, T. Kunitake, "*Fluorescence and Photoisomerization of Azobenzene-Containing Bilayer Membranes*", J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 5175.
113. S. Yamashita, H. Ono, O. Toyama, "*The Cis-Trans Photoisomerization of Azobenzene*", Bull. Chem. Soc. Jpn. 35 (1962) 1849.
114. N. Siampiringue, C. Guyot, S. Monti, P. Bortolus, "*The Cis – Trans Photoisomerization of Azobenzene: An Experimental Re-Examination*", J. Photochem. 37 (1987) 185.
115. P. Bortolus, S. Monti, "*Cis-Trans Photoisomerization of Azobenzene. Solvent and Triplet Donor Effects*", J. Phys. Chem. 83 (1979) 648.
116. K. Yoshii, T. Yamashita, S. Machida, K. Horie, M. Itoh, F. Nishida, S. Morino, "*Photo-probe Study of Siloxanes Polymers. 1. Local Free Volume of an MQ-type Silicone Resin Containing Crosslinked Nanoparticules Probed by Photoisomerization of Azobenzene.*", J. Noncryst. Sol. 246 (1999) 90.
117. T. Kondo, K. Yoshii, "*Photoprobe Study of Siloxane Polymers. 3. Local*

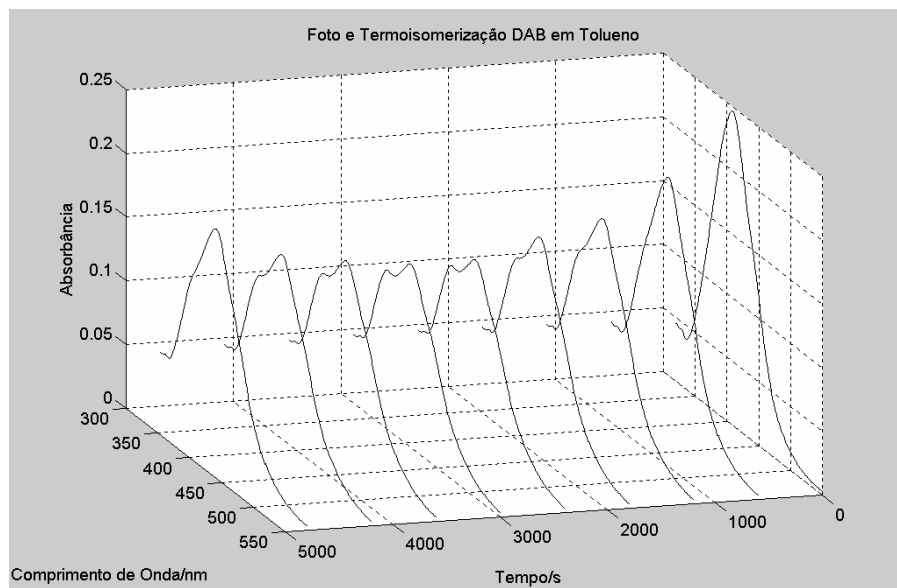
- Free Volume of Polymethylsilsesquioxane Probed by Photoisomerization of Azobenzene.*”, *Macromolecules* 33 (2000) 3650.
118. T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kosano, O. Manabe, “*Temperature and Pressure Dependence of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzenes With Evidence an Inversion Mechanism*”, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5161.
 119. D. H. Waldeck “*Photoisomerization Dynamics of Stilbenes*”, *Chem. Rev.* 91 (1991) 415.
 120. J. L. Magge, W. Jr. Shand, H. Eyring, “*Non-Adiabatic Reactions. Rotation about the Double Bond*”, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 677.
 121. D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, G. C. McCarthy, “*Uncatalyzed Syn-Anti Isomerization of Imines, Oxime Ethers and Haloimines*”, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2775.
 122. H. Kessler, D. Leibfritz, “*NMR Detection of Intramolecular Mobility. XIX. Magnetic Nonequivalence as Proof of Nitrogen Inversion in Imines*”, *Tetrahedron Lett.* 77 (1970) 1423.
 123. R. Knoch, J. Ruhdorfer, J. Mehlstäubl, P. Böher, D. S. Stevenson, “*Demonstration of Nitrogen Inversion Mechanism of Imines in Schiff Base Model*”, *Chem. Ber.* 126 (1993) 747.
 124. N. C. Baird, J. R. Swanson, “*Quantum Organic Photochemistry. IV. The Photoisomerization of Diimines and Azoalkanes*”, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3097.
 125. R. N. Camp, I. R. Epstein, C. Steel, “*Theoretical Studies of the Photochemistry of Acyclic Azoalkanes*”, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2453.
 126. G. Olbrich, “*INDO-SCF and CI Calculations on the Trans-Cis Isomerization of Azomethane in the Ground and in Excited States*”, *Chem. Phys.* 27 (1978) 117.
 127. H. Rau, E. Lüddecke, “*A Non-Rotatory Isomerization Path in the Ethane Derivatives? Investigation of a Stilbenophane and Protonated Azobenzenophanes (Pseudo-Stilbenes)*”, *P. C. C. P.* 104 (1982) 1616.
 128. N. Tamaoki, K. Ogata, T. Yamaoka, “*[2.2] (4,4') Azobenzenophane. Synthesis, Structure and Cis-Trans Isomerization*”, *Tetrahedron* 46 (1990) 5931.
 129. D. J. Ross, J. Blanc, “*Photochromism by Cis-Trans Isomerization. In: Photochromism*”, G. H. Brown Ed., Wiley-Interscience, N. Y. (1971) 323.
 130. T. Asano, T. Yano, T. Okada, “*Mechanistic Study of Thermal Z-E Isomerization of Azobenzenes by High-Pressure Kinetics*”, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4900.
 131. S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, “*Features of the Photochemically Active State Surface of Azobenzenes*”, *Chem. Phys.* 71 (1982) 87.
 132. M. Chen, L. Yu, L. R. Dalton, “*New Polymers with Large Second-Order Nonlinear Optical Effects*”, *Macromolecules.* 24 (1991) 5421.
 133. D. Winoto, S. H. Carr, “*A New Way of Improving Non-Linear Optical Properties of Side-Chain Non-Linear Optically Active Copolymers*”, *Polymer* 36 (1995) 4561.
 134. J. A. Delaire, K. Nakatani, “*Linear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials*”, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1817.

135. L. Angiolini, D. Caretti, L. Giorgini, E. Salatelli, A. Altomare, C. Carlini, R. Solaro, "Optically Active Polymethacrilates with Side-Chain L-lactic Acid Residues Connected to Push-Pull Azobenzenes Chromophores", *Polymer* 41 (2000) 4767.
136. K. S. Shanze, T. F. Mattox, D. G. Whitten, "Correlation of Thermal Cis-Trans Isomerization of p-Nitro-p'-Dialkylaminoazobenzenes With Solvent Z Value Applied To Study Polarity in Aqueous Surfactant Solutions", *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1733.
137. K. Osamu, A. Masayuki, I. Yuichi, M. Kenji, "Ab Initio GB Study of Solvent Effect on Cis-Trans Isomerization of 4-Dimethylamino-4'-Nitroazobenzene", *J. Chem. Phys* 468 (1999) 95.
138. S. Kobayashi, H. Yokoyama, H. Kamei, "Substituent and Solvent Effect on Electronic Absorption Spectra and Thermal Isomerization of Pull-Push Substituted Cis Azobenzenes", *Chem. Phys Lett.* 138 (1987) 333.
139. R. Biswas, S. Umapathy, "Early Time Dynamics of Trans-Azobenzene Isomerization in Solution from Resonance Raman Intensity Analysis", *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 7849.
140. R. Biswas, S. Umapathy, "Wavepacket Dynamical Studies on Trans-Azobenzene: Absorption Spectrum and Resonance Raman Excitation Profiles in $n \rightarrow \pi^*$ Transitions", *Chem. Phys Lett.* 236 (1995) 24.
141. M. H. Deniel, D. Lavabre, J. C. Micheau, "Photokinetics Under Continuous Irradiation In: Organic Photochromic and Thermochromic Compounds", J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Ed.) Vol. II, Kluwer Academic/Plenum Publishers Ed. (1999) 167-209.
142. G. Gauglitz, "Photophysical, Photochemistry and Photo Kinetics Properties of Photochromic System, In: Molecules and Systems", H. Dürr and H. Bouas-Laurent (Ed.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam-Oxford (1990) 15-63.
143. T. Förster, "Diabatic and Adiabatic Processes in Photochemistry", *Pure and Appl. Chem.* 24 (1970) 443.
144. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Neiman, 5th Ed., Saunders College Publishing (1997) 300-325.
145. C. S. Paik, H. Morawetz, "Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in Side Chain and the Backbone of Polymers in Bulk", *Macromolecules* 5 (1972) 171.
146. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, "Microestructure of Copolymers Containing Disperse Red-1 and Methyl Methacrylate", *Macromolecules* 27 (1994) 1885.
147. A. Natansohn, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers", *Chem. Rev.* 102 (2002) 4139.
148. C. Barret, A. Natansohn, P. Rochon, "Cis-Trans Thermal Isomerization Rates of Bound and Doped Azobenzenes in a Series of Polymers", *Chem. Mater* 7 (1995) 899.
149. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, "Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research", *Chem. Rev.* 5 (1993) 403.
150. K. Tawa, N. Zettsu, K. Minematsu, K. Ohta, A. Namba, Q. T. Cong, "Photoinduced Reorientation of Azo-Dyes Covalently Linked to a Styrene

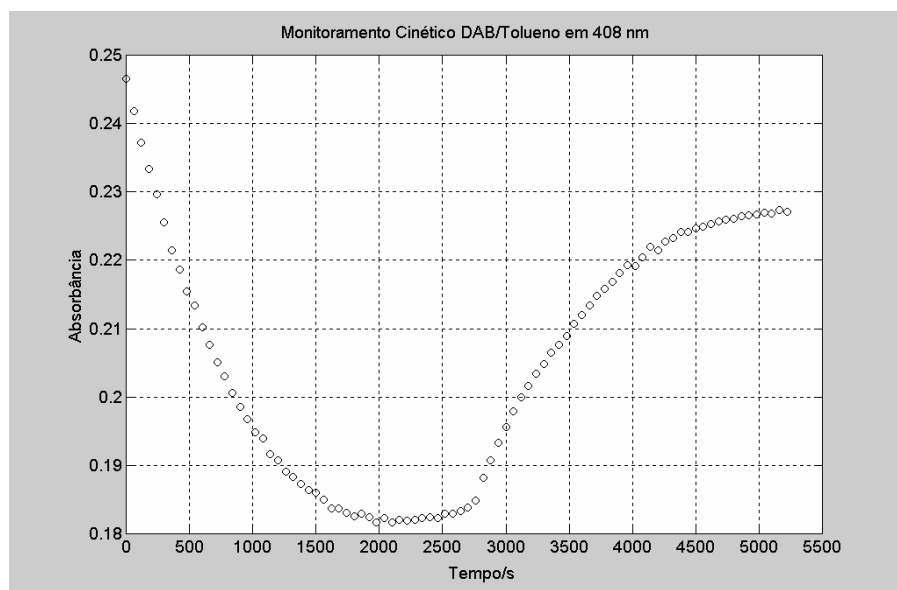
- Copolymer in Bulk State*", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 143 **(2001)** 31
151. M. C. Petty, "Organic Thin-Film Deposition Techniques In: Functional Organic and Polymeric Materials", T. H. Richardson Ed., Cap. 1 **(2000)** 8-30.
 152. G. S. Kumar, D. C. Neckers, "Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers", Chem. Rev. 89 **(1989)** 1915.
 153. J. G. Fish, "Deposition Technologies for Films and Coatings In: Organic Polymer Coating" Texas Instruments, Inc. Dallas, Texas **(2002)** 34.
 154. M. Cecchi, H. Smith, D. Braun, "Method to Optimize Film Spin Coating form Polymer LED Displays", Synth. Met. 121 **(2001)** 1715.
 155. B. B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, "Como Fazer Experimentos- Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria", Cap. 3, Editora da Unicamp **(2001)** 105-146.
 156. F. E. Ghodsi, F. Z. Tepehan, G. G. Tepehan "Optical Properties of Ta₂O₅ Thin Deposited using the Spin Coating Process", Thin Solid Film 295 **(1997)** 11.
 157. M. L. de Andrade, "Estudo Fotofísico em Blendas Parcialmente Miscíveis de Poli(metacrilato de alquila-co-estireno)/poliestireno", Tese de Doutorado **(2003)**.

7.0 Apêndice

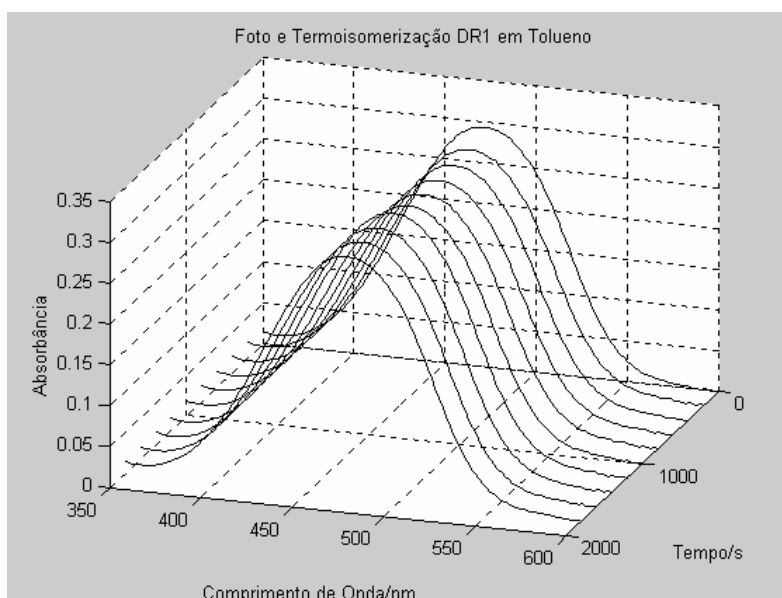
7.1 Acompanhamentos cinéticos dos processos de foto e termoisomerização dos corantes DAB, DR1 e DR13 em tolueno a 10^{-5} mol L $^{-1}$ na Temperatura ambiente.



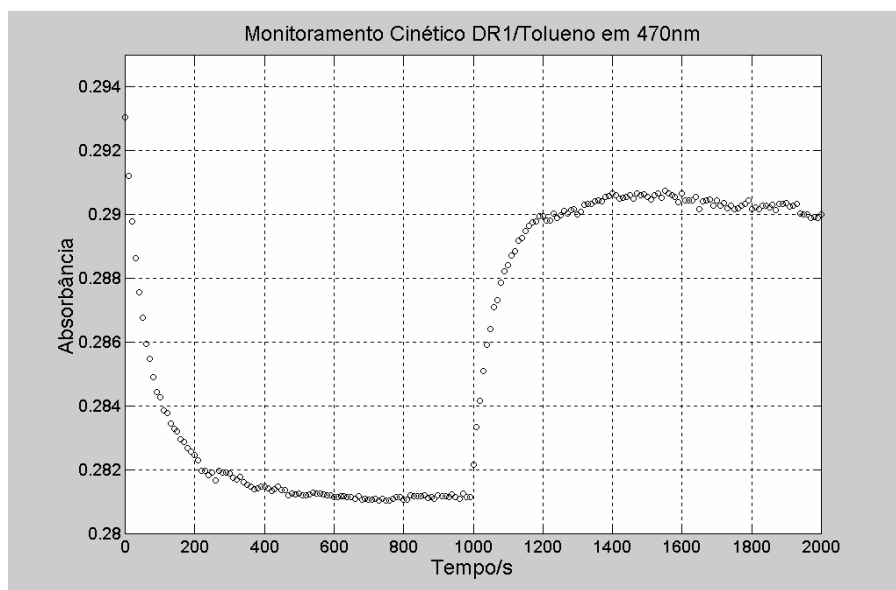
A1: Espectros eletrônicos relacionados aos processos de foto e termoisomerização do DAB em tolueno com concentração de 10^{-5} mol L $^{-1}$ e à Temperatura ambiente.



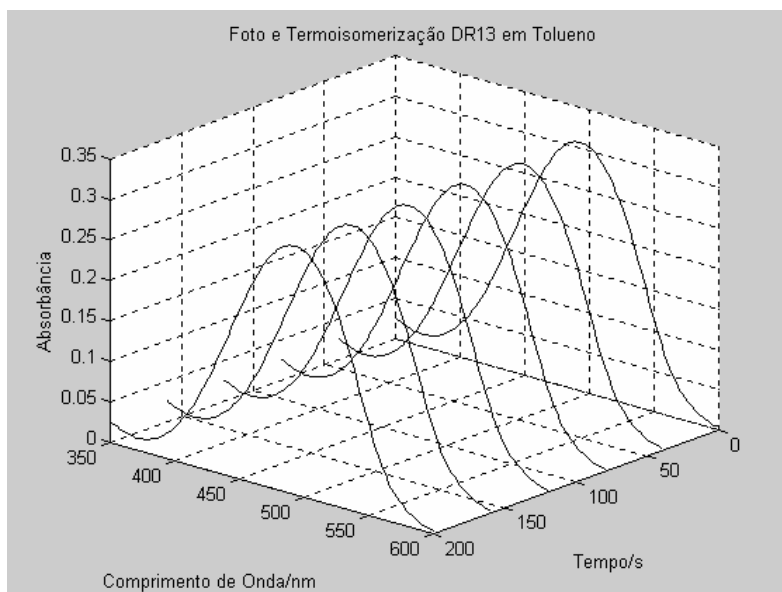
B1: Curva do monitoramento cinético da variação da absorbância em $\lambda_{\text{max}} \sim 408$ nm do DAB relacionados aos espectros mostrados em **A1**.



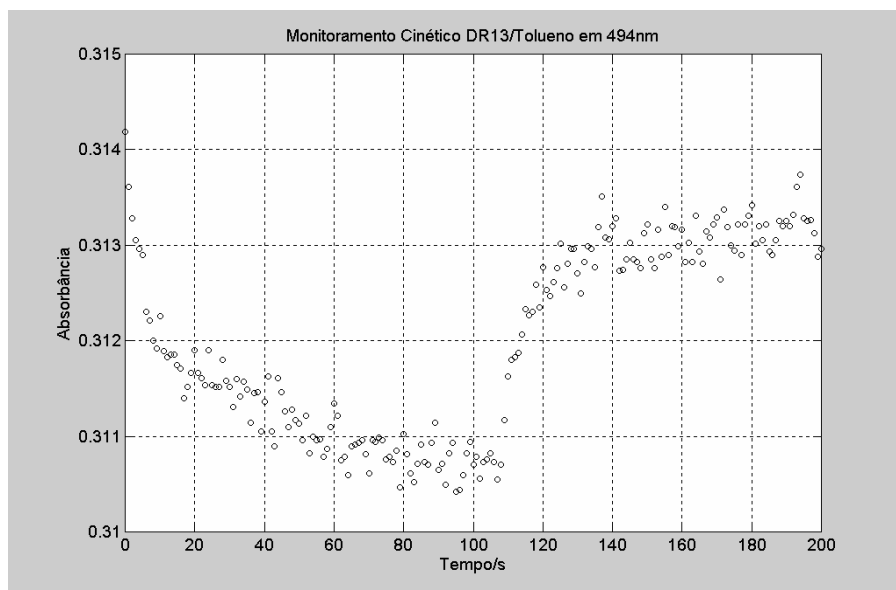
C1: Espectros eletrônicos relacionados aos processos de foto e termoisomerização do DR1 em tolueno com concentração de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e à Temperatura ambiente.



D1: Curva do monitoramento cinético da variação da absorbância em $\lambda_{\text{max}} \sim 470 \text{ nm}$ do DR1 relacionados aos espectros mostrados em **C1**.

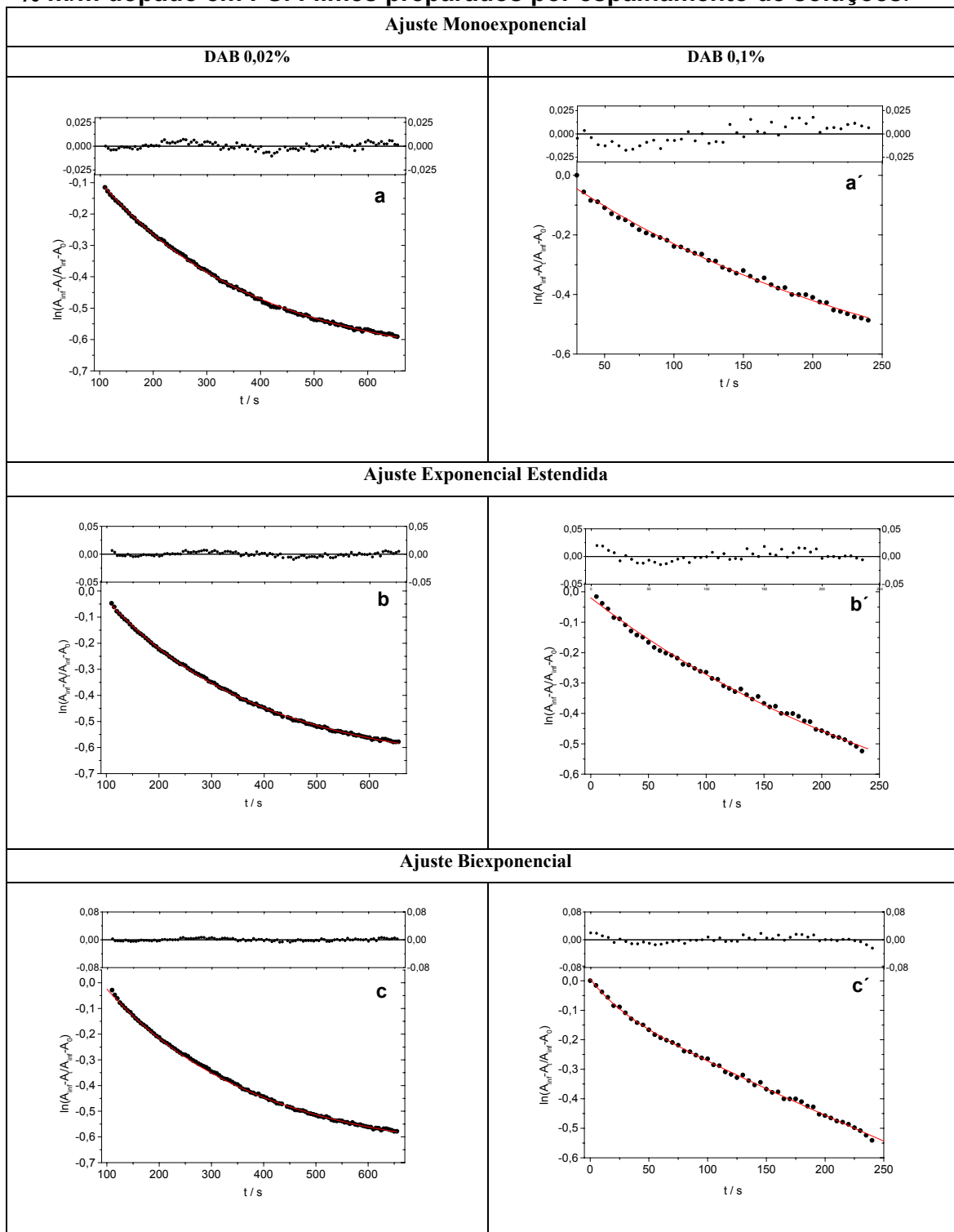


E1: Espectros eletrônicos relacionados aos processos de foto e termoisomerização do DR13 em tolueno com concentração de 10^{-5} mol L $^{-1}$ e à Temperatura ambiente.



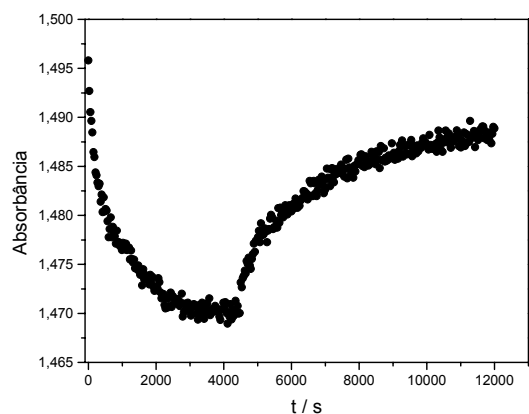
F1: Curva do monitoramento cinético da variação da absorbância em $\lambda_{\text{max}} \sim 494$ nm do DR13 relacionados aos espectros mostrados em **E1**.

7.2 Curvas cinéticas para a reação de termoisomerização do DAB 0,02 e 0,1 % m/m dopado em PS. Filmes preparados por espalhamento de soluções.

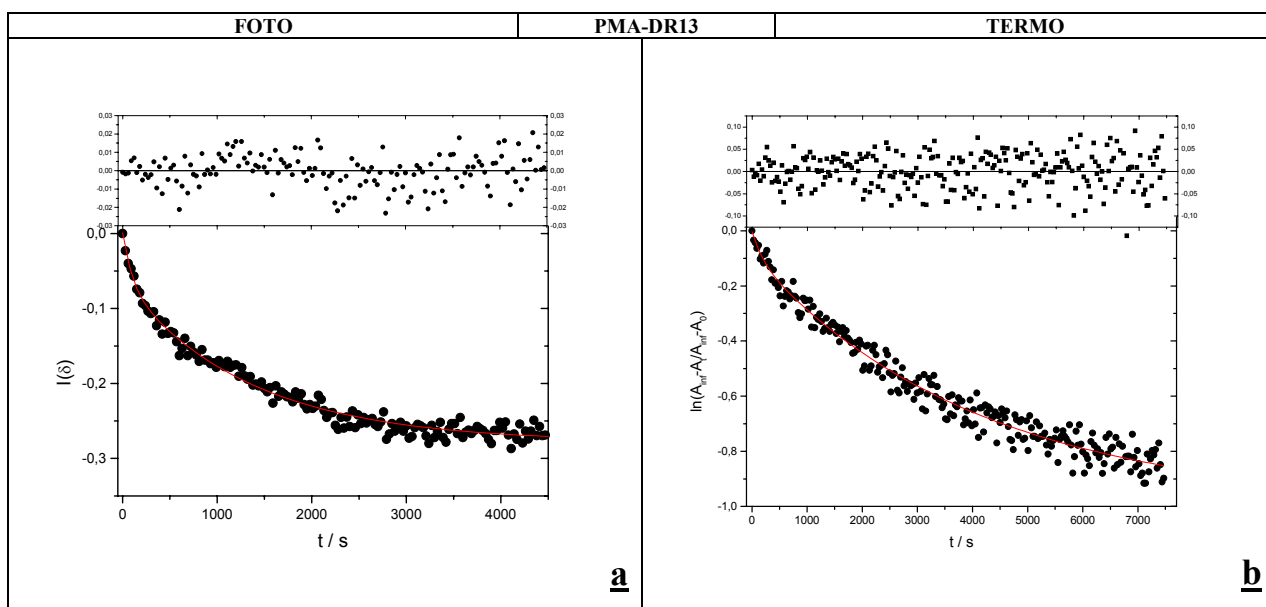


A2: Curvas cinéticas de termoisomerização do DAB 0,02 e 0,1% m/m dopados em filmes de PS.

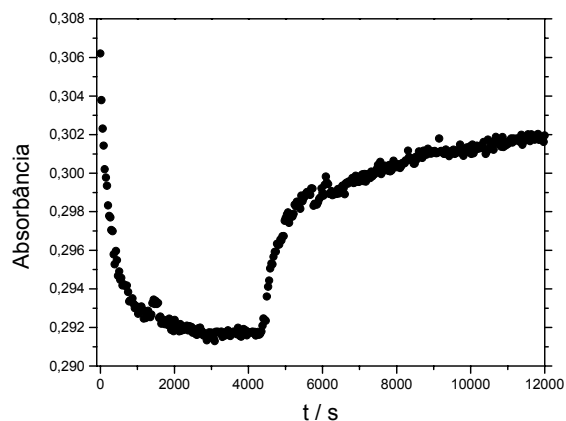
7.3 Monitoramentos e curvas cinéticas para a foto e termoisomerização dos polímeros funcionalizados.



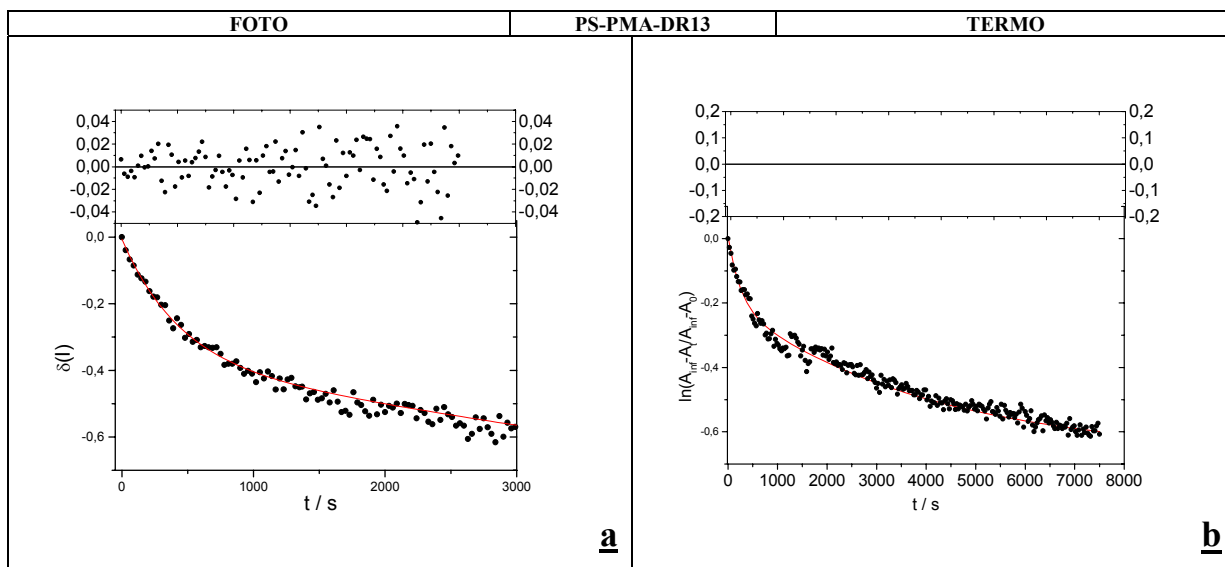
A3: Monitoramento cinético de foto e termoisomerização do polímero a funcionalizado PMA-DR13 em filme preparado por espalhamento de soluções



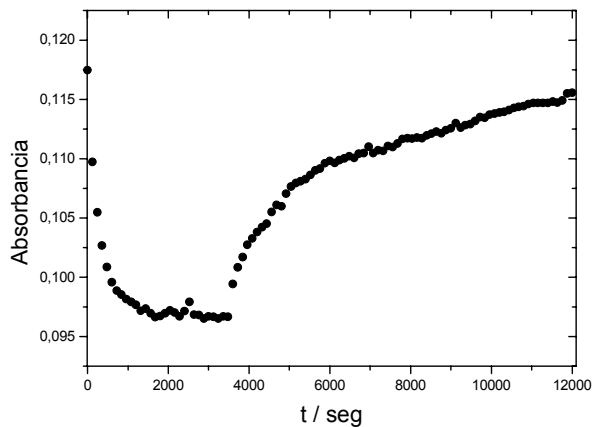
B3: Curvas cinéticas de foto e termoisomerização (a, b) para o polímero funcionalizado PMA-DR13 ajustadas por funções biexponenciais.



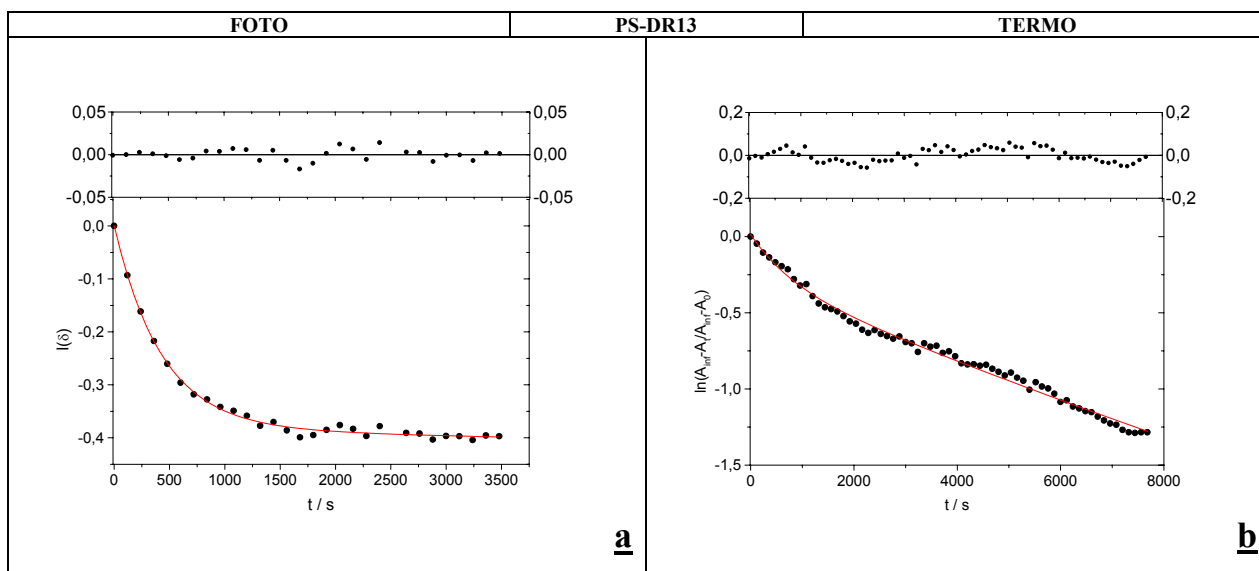
C3: Monitoramento cinético de foto e termoisomerização do polímero a funcionalizado PS-PMA-DR13 em filme preparado por espalhamento de soluções.



D3: Curvas cinéticas de foto e termoisomerização (a, b) para o polímero funcionalizado PS-PMA-DR13 ajustadas por funções do tipo biexponenciais.



E3: Monitoramento cinético de foto e termoisomerização do polímero a funcionalizado PS-DR13 em filme preparado por espalhamento de soluções.



F3: Curvas cinéticas de foto e termoisomerização (a, b) para o polímero funcionalizado PS-DR13 ajustadas por funções do tipo biexponenciais.