

INFLUÊNCIA DA RIGIDEZ DO MEIO NA CINÉTICA DO FOTOCROMISMO DE DITIZONATOS METÁLICOS

Cristiane Lázara de Barros^a, Newton Martins Barbosa Neto^b e Antonio Otavio T. Patrocínio^{a,*}^aInstituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil^bInstituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Recebido em 13/04/2018; aceito em 20/06/2018; publicado na web em 27/08/2018

INFLUENCE OF THE MEDIUM RIGIDITY ON THE PHOTOCHROMISM KINETICS OF METAL DITHIZONATES. The kinetics of photoisomerization and thermal back reaction of mercury(II) and zinc(II) dithizonates, $M(\text{HDz})_2$, were analyzed by photolysis assays in fluid solution and in poly(methyl methacrylate), PMMA, films. In fluid solution, the photo- and thermoisomerization of both complexes can be described by a single exponential function. The Zn(II) dithizonate exhibits rate constants three orders of magnitude greater than that for Hg(II) complex, which is attributed to the higher charge density of the Zn(II) cation. In PMMA films, the thermal back reaction of both complexes can only be described by bi-exponential functions. On this more rigid medium the rate constants are about one order of magnitude slower than the respective ones in fluid solution and the bi-exponential behavior is related to regions in the polymeric matrix with distinct free volumes. The rate constants for both photo- and thermoisomerization of $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ in PMMA are reported for the first time and are compared with the well-studied Hg(II) analog. The experimental data provides insights on the role of the metal cation on the photocromic behavior in rigid media, which can lately contribute for technological applications.

Keywords: photochromism; metal dithizonates; photoisomerization.

INTRODUÇÃO

O fotocromismo é um processo fotoquímico que consiste em uma transformação reversível da espécie química entre dois estados com diferentes espectros de absorção na região visível do espectro. Ele vem despertando o interesse da comunidade científica devido à intensificação das suas aplicações práticas nas últimas décadas.^{1,2} Algumas destas aplicações que aproveitam diretamente a variação reversível de cor são as lentes oftálmicas fotocromáticas e as tintas, corantes e vernizes fotocromáticos.^{3,4} Outra aplicação inclui memórias ópticas, as quais aproveitam a variação reversível de outras propriedades físico-químicas.⁵⁻⁷

Vários compostos fotocromáticos são conhecidos na literatura e variam entre compostos orgânicos,⁸⁻¹¹ óxidos metálicos como o WO_3 ,¹²⁻¹⁶ e compostos de coordenação.^{17,18} Entre os complexos metálicos fotocromáticos, destacam-se os ditizonatos metálicos, $M(\text{HDz})_n$. Estes complexos são facilmente obtidos pela reação entre a ditizona (H_2Dz) e um íon metálico e apresentam intensa absorção na região visível do espectro. Quando expostas à luz, as soluções desses compostos mudam de cor devido a uma tautomerização fotoinduzida da forma A para B, Figura 1, e retornam termicamente a cor original na ausência de luz.¹⁹⁻²¹ Tal comportamento começou a ser estudado em maior detalhe por Meriweter *et al.*,²² sendo verificado que o fotocromismo é um comportamento geral dos ditizonatos metálicos.

O mecanismo da reação de tautomerização foi descrito por Meriweter *et al.*²³ e se dá pela quebra da ponte de hidrogênio N-H...S na forma A devido à incidência de luz ocorrendo uma tautomerização sobre a ligação C=N, a qual é seguida por um rearranjo eletrônico e uma transferência de prótons do N(4) para o N(2) que estabelece uma nova ponte de hidrogênio.²³

A forma B resultante da fotoisomerização apresenta um grupo cromóforo diferente da forma A, um grupo tiocarbonila.²³⁻²⁶ Apesar do fotocromismo dos ditizonatos ser uma propriedade inerente do ligante, o íon metálico central influencia diretamente a estabilidade fotoquímica, a velocidade da isomerização térmica e em alguns casos

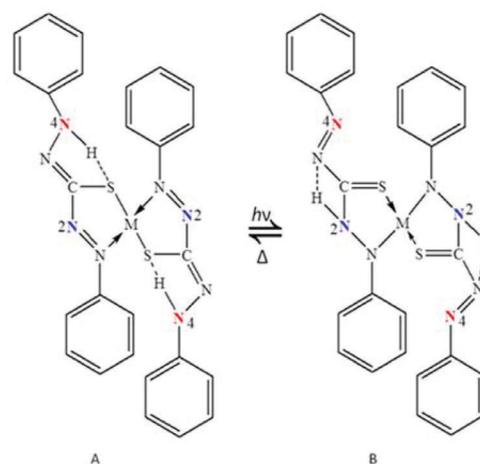


Figura 1. Reação de tautomerização fotoinduzida do ditizonato metálico, $M(\text{HDz})_2$, ($M = \text{Zn}^{2+}$ ou Hg^{2+})

as cores do complexo.^{27,28}

A fotoisomerização e a isomerização térmica dos ditizonatos em solução seguem cinéticas de primeira ordem e já foram estudadas por diferentes autores por meio de ensaios de fotólise.^{23,29-35}

Nos últimos anos, esse sistema relativamente simples tem sido avaliado em aplicações em ótica não-linear, como bloqueadores óticos ou mesmo como fotossensores por meio da imobilização em filmes poliméricos.^{26,36,37} Contudo, há poucos dados sobre o efeito da imobilização em matrizes poliméricas sobre a cinética da reação de fotoisomerização e isomerização térmica.

Neste trabalho, o fotocromismo de dois diferentes ditizonatos metálicos, o ditizonato de mercúrio(II), $\text{Hg}(\text{HDz})_2$, e o de zinco(II), $\text{Zn}(\text{HDz})_2$, foi avaliado em filmes de poli(metacrilato), PMMA, e comparado com os dados obtidos em solventes orgânicos tradicionais. Para tal, um sistema de monitoramento espectral por meio de fibras óticas foi utilizado, garantindo resolução temporal e a determinação precisa das constantes de velocidade. Os resultados obtidos podem ser úteis no controle da velocidade da reação de tautomerização,

*e-mail: otaviopatrocínio@ufu.br

necessário para a aplicação deste material em armazenamento óptico.³⁸⁻⁴¹

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e caracterização dos ditizonatos

O Hg(HDz)₂ e o Zn(HDz)₂ foram sintetizados e purificados de acordo com o método descrito na literatura.³⁵ 287 mg (1,12 mmol) de ditizona (Vetec) foram suspensos em tolueno e misturados a solução saturada de HgCl₂ (183 mg; 0,67 mmol) ou Zn(CH₃COO)₂ (183 mg; 0,83 mmol) em etanol. A mistura foi mantida em refluxo por 2 h à aproximadamente 110 °C. O produto obtido foi filtrado e lavado com éter etílico. Ao final, o sólido foi recristalizado a partir da dissolução em clorofórmio, filtrado e seco no dessecador sob vácuo. A pureza dos produtos foi comprovada por análise elementar e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). Os espectros estão apresentados no Material Suplementar (Figuras 1S e 2S).

Hg(HDz)₂

Rendimento: 61,5%. Dados calculados de análise elementar para C₂₆H₂₂HgN₈S₂: C, 43,91%; H, 3,12%; N, 15,76%; S, 9,02%. Experimental: C, 44,01%; H, 3,78%; N, 15,67%; S, 9,14%. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7,51 (t, 2H), 7,84 (t, 4H), 8,04 (m, 11H), 8,18 (d, 2H), 8,43 (s, 1H), 11,29 (s, 2H).

Zn(HDz)₂

Rendimento: 79,6%. Dados calculados de análise elementar para C₂₆H₂₂ZnN₈S₂: C, 54,21%; H, 3,85%; N, 19,45%; S, 11,13%. Experimental: C, 54,36%; H, 4,00%; N, 19,41%; S, 11,15%. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7,47 (t, 2H), 7,80 (t, 4H), 8,01 (m, 10H), 8,51 (d, 4H), 10,95 (s, 2H).

Preparação dos filmes poliméricos

Os filmes poliméricos dos ditizonatos foram preparados solubilizando 200,4 mg de poli(metacrilato), PMMA, em 5 mL de diclorometano sob agitação. À solução obtida foram adicionados 5 mL de uma solução de Hg(HDz)₂ (4,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ em diclorometano) ou de Zn(HDz)₂ (1,7 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ em diclorometano). A solução resultante foi dispersa em uma Placa Petri, a qual foi mantida sob vácuo em um dessecador protegido da luz para obtenção do filme. Os filmes resultantes de Hg(HDz)₂ e Zn(HDz)₂ possuíam concentração de 0,82% e 0,24% m/m, respectivamente. As concentrações foram escolhidas de forma que a fração de luz absorvida por ambos os filmes fosse aproximadamente a mesma.

Ensaio de fotólise

Os ensaios de fotólise foram realizados utilizando um sistema de irradiação constituído por uma lâmpada de Xe com potência de 160 W equipada com um colimador. Utilizou-se um filtro d'água para eliminar a radiação na região do infravermelho e um filtro GG375 para cortar comprimentos de onda menores que 375 nm. Por meio de lentes apropriadas, o feixe foi focado na entrada do porta amostra com área ativa de 0,8 cm². As fotólises foram realizadas em cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm e, para os ensaios em solução fluida, agitação magnética foi utilizada para homogeneização. Durante todos os ensaios, a temperatura foi mantida constante em 25,0 ± 0,2 °C por meio de um banho termostatizado. As variações espectrais durante a fotólise foram monitoradas espectroscopicamente por meio de uma fonte de deutério e tungstênio (AIS Model DT 1000) conectada a uma fibra óptica de 400 μm de diâmetro e um detector

Ocean Optics modelo USB2000. A fibra óptica foi posicionada a 90° da lâmpada de Xe e os filmes poliméricos foram fixados em um suporte e colocados no porta-amostra modelo CUV-ALL-UV (Ocean optics) de tal forma que a posição da amostra e das extremidades das fibras ópticas se mantivessem constantes durante todo o experimento. As superfícies dos filmes foram posicionadas a 45° em relação às fontes de luz, de forma que o feixe advindo da lâmpada de Xe se sobrepusesse ao feixe de monitoramento. Os ensaios em solução foram realizados em tolueno grau HPLC (Vetec) e em cubetas de quartzo de 1,000 cm de caminho ótico.

Para iniciar os ensaios, as soluções e filmes poliméricos foram irradiados com luz visível até que atingissem o estado fotoestacionário. Durante a reação foram coletados espectros de absorção em intervalos de tempo definidos. Após o fim da fotoisomerização, a irradiação foi cessada e novos espectros foram coletados a fim de se avaliar o processo reverso. As constantes de velocidade apresentadas referem-se à média de pelo menos três experimentos individuais.

Determinação das constantes de velocidade da reação de tautomerização

A equação utilizada para determinar a constante de velocidade (k) da reação de tautomerização depende da banda de absorção em que foi feito o acompanhamento cinético. Neste trabalho, tal acompanhamento foi realizado no comprimento de onda de máxima absorção da forma B e a constante de velocidade (k) para a fotoisomerização dos ditizonatos pode ser determinada pela equação 1.²⁹

$$\ln\left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) = -kt \quad (1)$$

na qual A_t e A_∞ são as absorbâncias máximas do perfil espectral pertencente à forma B no tempo t e após a completa conversão.

Já a equação cinética de primeira ordem da isomerização térmica em relação à espécie B pode ser descrita pela equação 2:²⁹

$$\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0}\right) = -k't \quad (2)$$

na qual A₀ é a absorbância máxima do perfil espectral pertencente à forma B no início da reação de isomerização térmica.

A cinética da isomerização térmica dos ditizonatos imobilizados em filme polimérico de PMMA desvia do comportamento de primeira ordem podendo ser descrita por uma função bi-exponencial, equação 3:²⁹

$$\frac{A_t - A_\infty}{A_0} = \alpha e^{-k_1 t} - (1 - \alpha) e^{-k_2 t} \quad (3)$$

na qual α é a contribuição de k'₁ para a velocidade da reação. Tal função é necessária devido à existência de regiões com poros de diferentes tamanhos (ou diferentes volumes livre) no polímero.²⁹ Regiões nas quais os poros são maiores facilitam a ocorrência da isomerização térmica, enquanto que regiões com poros menores dificultam a reação e impedem que esta ocorra na mesma escala de tempo.²⁹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de se validar o sistema de fotólise empregado neste estudo foram realizados ensaios com os compostos em tolueno a 298 K. Neste meio, a tautomerização do Hg(HDz)₂ é lenta o suficiente para se observar a mudança de coloração a olho nu. Quando exposta à luz, a solução deste complexo passa da cor alaranjada para azul, retornando

a cor original na ausência de luz. Já a tautomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em solução é extremamente rápida, não sendo possível observar sua mudança de coloração a olho nu e por essa razão há poucos estudos sobre o comportamento fotocromico desse complexo. Porém, com o arranjo experimental utilizado, foi possível monitorar o processo com uma resolução temporal de 50 ms. Os espectros de absorção resultantes do acompanhamento da fotoisomerização e da isomerização térmica de ambos os complexos em solução se encontram na Figura 2.

Para a fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$, Figura 2a, foi observado um contínuo crescimento da banda de absorção da forma B, centrada em 605 nm, concomitantemente com o decréscimo da banda de absorção da forma A, centrada em 490 nm. Também é bastante evidente a presença de um ponto isobéstico em 530 nm, o qual garante a existência de apenas dois isômeros nesse sistema. Já para a reação de isomerização térmica, Figura 2b, foi observado o comportamento inverso.

No caso da tautomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$, Figuras 2c e 2d, foram observadas variações espectroscópicas semelhantes às das reações do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em tolueno, sendo a banda de absorção da forma B centrada em 690 nm, a banda de absorção da forma A centrada em 530 nm e o ponto isobéstico claramente definido em 580 nm. A coordenação da ditizona a ambos os centros metálicos leva um deslocamento batocromico das bandas de absorção de ambos os tautômeros em relação aos valores observados para o ligante livre (Figura 3S, Material Suplementar). Esse efeito é mais pronunciado para o íon $\text{Zn}(\text{II})$, o que indica uma maior interação desse cátion com os orbitais do ligante.

As curvas cinéticas para as reações de fotoisomerização e isomerização térmica de ambos os compostos, Figura 3, foram obtidas substituindo os dados coletados nos ensaios de fotólise nas equações 1 e 2, respectivamente. Entretanto, para a primeira reação foi considerado apenas cerca de 10% de fotólise, a fim de garantir que a luz tenha sido absorvida em sua maioria pela espécie reagente (forma A). O arranjo experimental empregado permitiu ainda a determinação da

constante de velocidade para a reação de isomerização térmica para ambos os complexos.

Conforme pode ser visto na Figura 3, as curvas seguem um comportamento linear de primeira ordem, sendo que os módulos dos coeficientes angulares das retas correspondem às constantes de velocidade de cada reação. As constantes obtidas para as reações de fotoisomerização e isomerização térmica do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em tolueno, bem como algumas constantes de velocidade descritas na literatura^{35,42} encontram-se na Tabela 1.

A partir dos dados da Tabela 1 percebe-se que a constante de velocidade experimental da isomerização térmica do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em tolueno obtida neste trabalho é da mesma ordem de grandeza daquelas reportadas por outros autores em condições semelhantes.^{35,42} A pequena diferença observada pode ser justificada pelo diferentes arranjos experimentais utilizados neste trabalho e na literatura. Nota-se que, além da temperatura, o solvente exerce uma forte influência nas constantes de velocidade, porém, não é possível estabelecer correlações claras em função da polaridade dos mesmos ou outras propriedades, como o parâmetro de solubilidade de Hildebrand ou a basicidade de Lewis (*Gutmann's donor number*).³⁵

Ao se comparar as constantes de velocidade das isomerizações entre os dois ditizonatos estudados aqui, é possível perceber que a fotoisomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ foi 369 vezes mais rápida que do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$, assim como, a isomerização térmica foi 61,2 vezes mais rápida. Tal fato pode ser justificado pelo tamanho do átomo central do complexo. O Zn^{2+} é menor que o Hg^{2+} , logo é mais “duro” e, portanto, um ácido de Lewis mais forte. As densidades de carga para os íons Zn^{2+} e Hg^{2+} (número de coordenação 4) são de 2,70 e 1,82, respectivamente.⁴³ O maior deslocamento batocromico das bandas de absorção no $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em relação ao ditizonato livre indica uma maior deslocalização eletrônica nesse complexo. O íon Zn^{2+} interage fortemente com os pares de elétrons não ligantes dos átomos de N e S no ligante, o que facilita o rearranjo eletrônico em torno da ligação

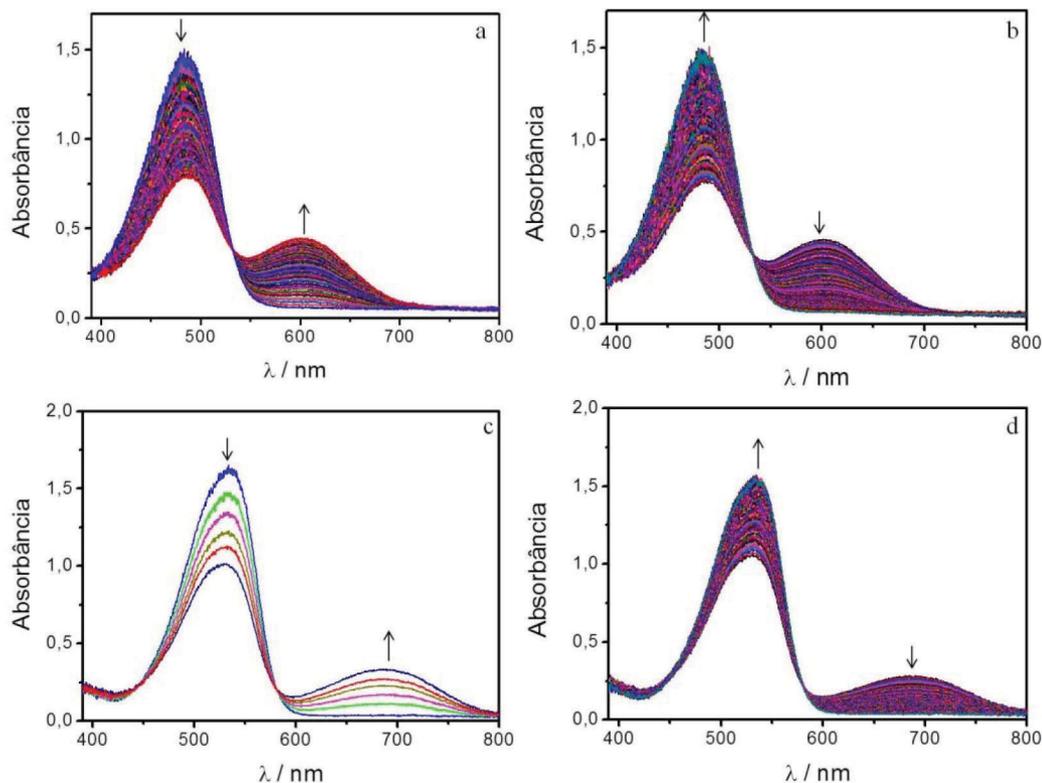


Figura 2. Variações espectroscópicas em tolueno a 298 K associadas à fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (a) e $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ (c), bem como com a isomerização térmica do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (b) e do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ (d). Concentração dos complexos = $3,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ $\Delta t = 2 \text{ s}$ para (a) e (b) e 50 ms para (c) e (d)

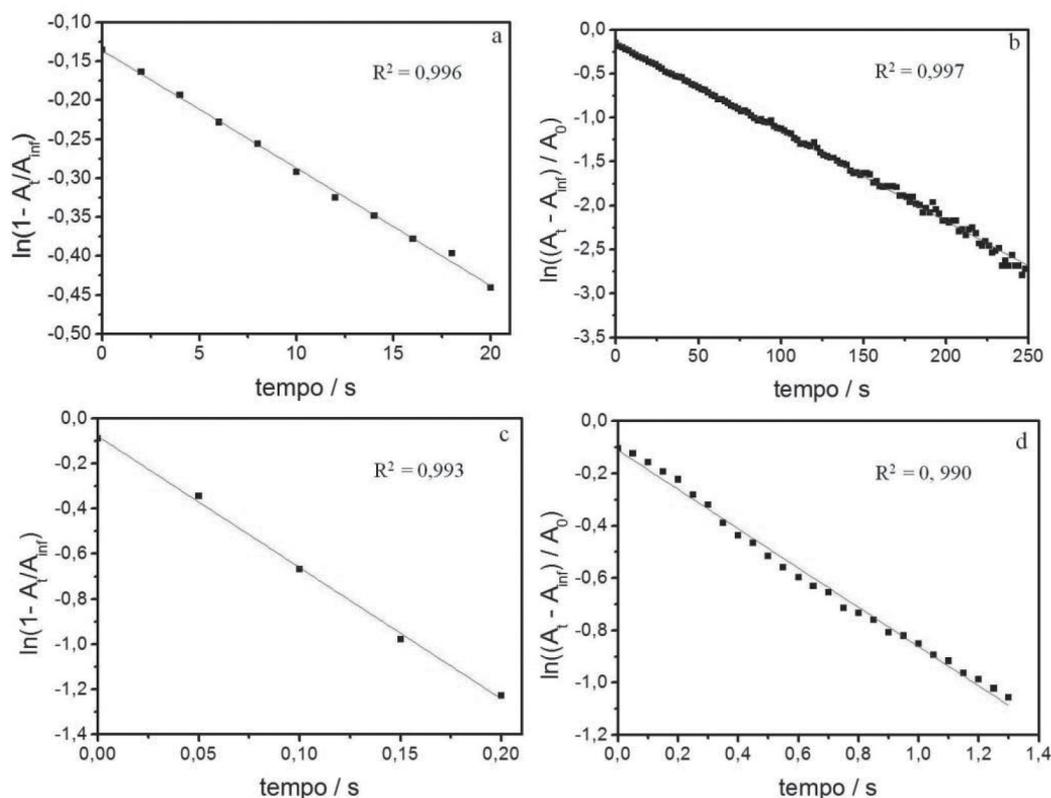


Figura 3. Curvas cinéticas de primeira ordem para as reações de fotoisomerização e isomerização térmica do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (a, b) e do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ (c, d) em tolueno. Concentração dos complexos = $3,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\lambda_{\text{comp}} = 605$ e 690 nm , respectivamente para $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e $\text{Zn}(\text{HDz})_2$

Tabela 1. Constantes de velocidade das fotoisomerizações (k) e isomerizações térmicas (k') dos complexos $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em diferentes condições

Complexo	Meio	T (K)	k (10^{-3} s^{-1})	k' (10^{-3} s^{-1})	Referência
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	Tolueno	298	$14,9 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,1$	Este trabalho
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	Tolueno	298	-	33,0	42
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	Tolueno	288	-	0,43	35
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	Benzeno	297	-	0,53	35
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	Benzeno	318	-	1,81	35
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	Nitrobenzeno	293	-	20,4	42
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	Metilciclohexano	293	-	18,9	42
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	2-Propanol	293	-	180	42
$\text{Zn}(\text{HDz})_2$	Tolueno	298	5500 ± 300	630 ± 10	Este trabalho
$\text{Zn}(\text{HDz})_2$	Diclorometano	294	-	73,0	35
$\text{Zn}(\text{HDz})_2$	Tetrahidrofurano	301	-	43000	35

C=N adjacente. Logo, a ocorrência da reação de tautomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ é facilitada em relação ao ligante livre e ao complexo $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. A correlação entre a dureza do centro metálico e a velocidade de tautomerização em ditizonatos metálicos é descrita para uma série de complexos por Geosling *et al.*³⁵

Observa-se que para o $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ a constante de velocidade da fotoisomerização é uma ordem de grandeza maior que a isomerização térmica, sendo a constante de velocidade da fotoisomerização 9 vezes maior, enquanto que para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ambas as constantes têm a mesma ordem de grandeza, sendo a constante de velocidade da fotoisomerização cerca de 1,5 vezes maior. Esta diferença está possivelmente relacionada a diferenças no mecanismo do processo térmico, ainda não totalmente conhecido.^{24,35} Para o processo de fotoisomerização, rendimentos quânticos próximos da unidade indicam

que a absorção de um fóton leva à isomerização simultânea de ambos os ligantes, independente do cátion metálico.³⁵ Estudos recentes mostram que o processo de fotoisomerização no feniliditizonato de mercúrio(II) se dá em cerca de 1,5 ps.⁴⁴

O comportamento fotoquímico observado para a tautomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em PMMA foi idêntico ao observado para os complexos em solução conforme mostrado na Figura 4. Novamente, é evidente a presença de um ponto isobástico em 530 nm para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e em 580 nm para o $\text{Zn}(\text{HDz})_2$, confirmando a existência de apenas dois isômeros nesse sistema. As curvas cinéticas para a reação de fotoisomerização e isomerização térmica em PMMA estão representadas na Figura 5.

Assim como em solução, as curvas para a fotoisomerização em PMMA de ambos os complexos, Figuras 5a e 5c, seguem um

comportamento cinético de primeira ordem. Já as curvas cinéticas para a reação de isomerização térmica neste meio, Figuras 5b e 5d, exibiram um desvio do comportamento linear de primeira ordem,

apresentando uma região associada a uma reação relativamente rápida seguida de uma segunda região associada a uma reação mais lenta. Pelos valores de R^2 é possível afirmar que a função bi-exponencial

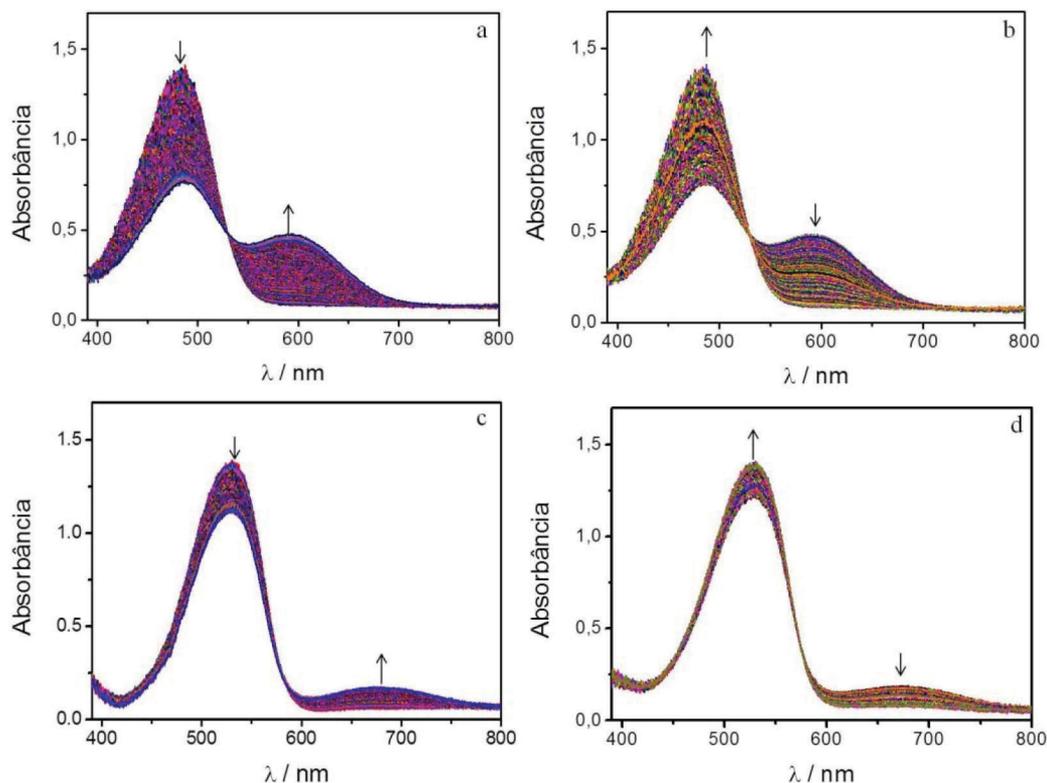


Figura 4. Variações espectroscópicas em PMMA a 298 K associadas à fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (a) e $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ (c), bem como com a isomerização térmica do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (b) e do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ (d). Concentração dos filmes = 0,82% m/m ($\Delta t = 2$ s) para (a) e (b) e 0,24% m/m ($\Delta t = 50$ ms) para (c) e (d)

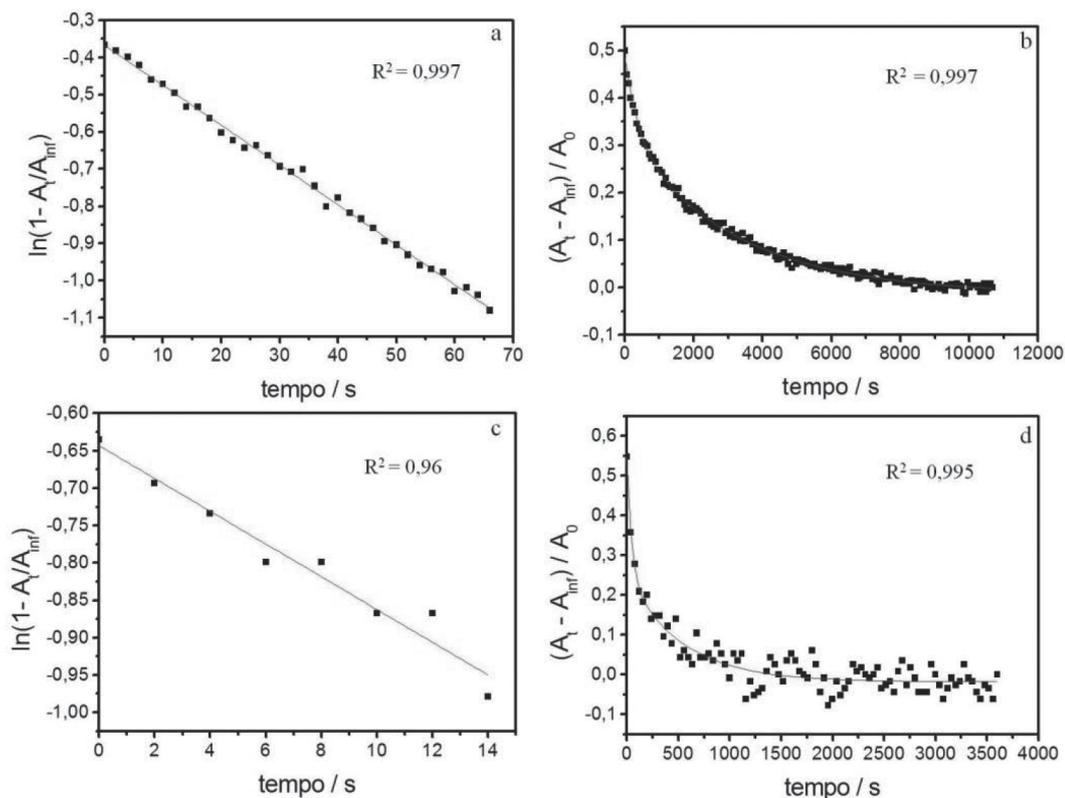


Figura 5. Curvas cinéticas de primeira ordem para as reações de fotoisomerização e isomerização térmica do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (a, b) e do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ (c, d) em PMMA. Concentração dos filmes = 0,82% m/m ($\lambda_{\text{acomp}} = 605$ nm) e 0,24% m/m ($\lambda_{\text{acomp}} = 690$ nm), respectivamente para $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e $\text{Zn}(\text{HDz})_2$

Tabela 2. Constantes de velocidade das reações de fotoisomerização (k) e isomerização térmica (k'_1 e k'_2) dos complexos $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em PMMA ($T = 298 \text{ K}$)

Complexo	Meio	k_1 (10^{-3} s^{-1})	k_2 (10^{-4} s^{-1})	k'_1 (10^{-3} s^{-1})	k'_2 (10^{-4} s^{-1})	α	Referência
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	PMMA	$1,7 \pm 0,2$	-	$2,3 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	$0,35 \pm 0,01$	Este trabalho
$\text{Zn}(\text{HDz})_2$	PMMA	33 ± 5	-	20 ± 1	16 ± 2	$0,30 \pm 0,01$	Este trabalho
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	PMMA	0,37	0,19	-	-	-	29

se adequou bem aos dados. Tal função aplicada às curvas forneceu as constantes de velocidade k'_1 e k'_2 , bem como a contribuição relativa de k'_1 (α). Estes valores, assim como as constantes obtidas para a reação de fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em PMMA, encontram-se na Tabela 2.

Na literatura, quase não há estudos da velocidade da tautomerização de ditizonatos em meio polimérico. Apenas Yamaki *et al.*^{29,45} determinaram a constante de velocidade da fotoisomerização do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em diferentes filmes poliméricos, observando um desvio do comportamento linear de primeira ordem, a longos tempos de irradiação. Tal fato pode ser justificado pela diminuição da espécie reagente A e um possível efeito de filtro interno relacionado à absorção de luz pela espécie B, o que justifica o valor cerca de 4 vezes menor que o determinado neste trabalho.

De acordo com os valores de α nota-se que, para ambos os ditizonatos, a maioria das espécies sofreu o processo lento de isomerização térmica. Além disso, a existência de duas constantes de velocidade evidencia que o polímero apresenta regiões onde o rearranjo eletrônico em torno da ligação C=N ocorreu com maior facilidade e regiões mais rígidas, as quais reduziram a mobilidade das moléculas durante a reação.

Os dados da Tabela 2 evidenciam que a tautomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em PMMA foi 19,4 vezes mais rápida que a reação do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em PMMA. Ao se comparar as constantes de velocidade para ambas as reações em PMMA com aquelas obtidas em tolueno, é possível observar um decréscimo nas velocidades de reação associado à maior rigidez do meio, sendo este de 8,8 e 36 vezes para as reações de fotoisomerização e isomerização térmica do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$, respectivamente. Já para o $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ foi observado um decréscimo de 167 vezes na velocidade da fotoisomerização e de 394 vezes na velocidade da isomerização térmica, quando o mesmo foi imobilizado em meio rígido. Logo, nota-se que a reação de tautomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ sofreu uma influência maior do meio que a reação do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. De acordo com os valores de decréscimo das constantes de velocidade observados acima, verifica-se que em PMMA a reação é cerca de uma ordem de grandeza mais lenta para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e cerca de duas ordens de grandeza mais lenta para o $\text{Zn}(\text{HDz})_2$. Pelos valores de α , Tabela 2, percebe-se que a distribuição dos complexos no polímero foi semelhante, logo, essa distribuição não pode ser o motivo da diferença observada entre os ditizonatos. Para o $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ parece evidente que a energia de reorganização associada ao solvente contribui em maior grau para a energia de ativação da reação que no caso do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. Logo, a tautomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em meio rígido é mais dificultada que a reação do $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ quando comparadas com os processos em tolueno.

CONCLUSÃO

As propriedades fotocromáticas dos complexos $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ e $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ foram avaliadas em solução e em filmes de PMMA e as constantes de velocidades para fotoisomerização e isomerização térmica foram determinadas por meio do monitoramento espectrofotométrico *in situ* dos processos. As variações espectroscópicas

das tautomerizações de ambos os complexos nos meios estudados apresentaram pontos isobésticos claramente definidos, os quais asseguram a presença de apenas dois isômeros no sistema.

As constantes de velocidades determinadas para o $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ em filmes de PMMA foram determinadas pela primeira vez e mostraram que a velocidade de tautomerização dessa espécie é mais influenciada pela rigidez do meio que aquela para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. Esse comportamento é atribuído à maior acidez de Lewis do íon Zn^{2+} em relação ao Hg^{2+} , que leva a uma maior deslocalização eletrônica no complexo com ditizonato, facilitando a tautomerização sobre a ligação C=N. Desta forma, a constante de velocidade da fotoisomerização do $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ é cerca de três ordens de grandeza mais rápida que aquela observada para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ em tolueno. A imobilização em filmes de PMMA provoca um decréscimo de duas ordens de grandeza nos valores de k para o $\text{Zn}(\text{HDz})_2$, enquanto que para o $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ o decréscimo observado foi de apenas uma ordem de grandeza. Observou-se também que a isomerização térmica apresenta comportamento bi-exponencial para ambos os complexos em PMMA, o que é atribuído à presença de regiões com diferentes volumes livre na matriz polimérica.

As constantes de velocidade obtidas são muito importantes para o controle da reação de tautomerização dos ditizonatos, o qual é necessário para a aplicação destes complexos em holografia, armazenamento de informação óptica reversível e moduladores ópticos. Nesse sentido, a investigação do efeito da imobilização das espécies em matrizes sólidas no comportamento fotoquímico das mesmas é fundamental para a busca por novas aplicações tecnológicas.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os espectros de RMN ^1H e de absorção molecular dos complexos $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ e $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Rede Mineira de Química (RQ-MG).

Este projeto foi desenvolvido com apoio do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT), um núcleo emergente de pesquisa financiado pela FAPEMIG (APQ-00330-14).

REFERÊNCIAS

- Porter, G. B.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 785.
- Schanze, K. S.; Schmehl, R. H.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 633.
- Eppig, T.; Speck, A.; Gillner, M.; Nagengast, D.; Langenbucher, A.; *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 133.
- Tücks, A.; Horst, B. P.; *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 163.
- Bertelson, R. C.; Em *Photochromism*; Brown, G. H., ed.; John Wiley: New York, 1971, cap 2.

6. Gemert, B. V. Em *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Crano, J. C., Guglielmetti, R. J., eds.; Plenum Press: New York, 1999, cap. 3.
7. Coelho, P. J.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 607.
8. Lin, J.; Chai, W.; Song, L.; Qina, L.; Shua, K.; *Acta Cryst.* **2009**, *65*, o621.
9. Amimoto, K.; Kawato, T.; *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6*, 207.
10. Helmy, S.; Leibfarth, F. A.; Oh, S.; Poelma, J. E.; Hawker, C. J.; Alaniz, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 816.
11. Barachevsky, V. A.; *Int. J. Photoenergy* **1999**, *1*, 1.
12. Miyazaki, H.; Matsuura, T.; Ota, T.; *RSC Adv.* **2017**, *7*, 2388.
13. Avellaneda, C. O.; Bulhões, L. O. S.; *Solid State Ionics* **2003**, *165*, 117.
14. Yamazaki, S.; Ishida, H.; Shimizu, D.; Adachi, K.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26326.
15. He, T.; Yao, J.; *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4547.
16. Gavriluk, A. I.; *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *364*, 498.
17. Minkin, V. I.; *Theor. Exp. Chem.* **1995**, *31*, 140.
18. Li, P. X.; Wang, M. S.; Guo, G. C.; *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3709.
19. Cooper, S. S.; Sullivan, S. L. M.; *Anal. Chem.* **1951**, *23*, 613.
20. Bendix, G. H.; Grabenstetter, D.; *Anal. Chem.* **1943**, *15*, 649.
21. Wasukan, N.; Srisung, S.; Kuno, M.; Kulthong, K.; Maniratanachote, R.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *149*, 830.
22. Meriwether, L. S.; Breitner, E. C.; Sloan, C. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4441.
23. Meriwether, L. S.; Breitner, E. C.; Sloan, C. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4448.
24. Paci, B.; Nunzi, J. M.; Sertova, N.; Petkov, I.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *137*, 141.
25. Hutton, A. T.; Blackburn, D.; *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 888.
26. Yang, X.; Qi, S.; Chen, K.; Zhang, C.; Tian, J.; Wu, Q.; *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1358.
27. Petersen, R. L.; Harris, G. L.; *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 802.
28. Sertova, N.; Petkov, I.; Nunzi, J. M.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *134*, 163.
29. Yamaki, S. B.; Oliveira, M. G. D.; Atvars, T. D. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 253.
30. Varma, S. R.; Mottola, H. A.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *181*, 245.
31. Goodwin, A. E.; Mottola, H. A.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 329.
32. Armelao, L.; Bandoli, G.; Barreca, D.; Bottaro, G.; Tondello, E.; Venzo, A.; Vittadini, A.; *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 246.
33. Sueishi, Y.; Matsumoto, K.; *Chem. Res. Chin. Univ.* **2000**, *16*, 141.
34. Gulam, R. M.; Takahashia, Y. T.; Ohga, Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5170.
35. Geosling, C.; Adamson, A. W.; Guitierrez, A.; *Inorg. Chim. Acta.* **1978**, *29*, 279.
36. Delaire, J. A.; Nakatani, K.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.
37. Qi, S.; Yang, X.; Lu, R.; Chen, K.; Zhang, C.; Tian, J.; Xu, J.; Wu, Q.; *J. Mod. Opt.* **2004**, *51*, 1671.
38. Natansohn, A.; Rochon, P.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
39. Williams, D. J.; Em *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials and Crystals*; Chemla, D. S., ed.; Academic Press: New York, 1987, cap. 7.
40. Ichimura, K.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847.
41. Kuzyk, M. G.; Sohn, J. E.; Drik, C. W.; *J. Opt. Soc. Am.* **1990**, *B7*, 842.
42. Sueishi, Y.; Mukai, T.; Matsumoto, K.; Yamamoto, S.; Nishimura, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 3153.
43. Shannon, R. D.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751.
44. Schwoerer, H.; von Eschwege, K. G.; Bosman, G.; Krok, P.; Conradie, J.; *ChemPhysChem.* **2011**, *12*, 2653.
45. Christoff, M.; Yamaki, S. B.; De Oliveira, M. G.; Atvars, T. D. Z.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 830.