

ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOCRÓMICO DE UM NAFTOPIRANO: UMA EXPERIÊNCIA SIMPLES ILUSTRATIVA DO FOTOCROMISMO

Paulo J. Coelho

Departamento de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5001-911 Vila Real, Portugal

Recebido em 24/5/05; aceite em 5/9/05; publicado na web em 16/2/06

STUDY OF THE PHOTOCROMIC BEHAVIOUR OF A NAPHTHOPYRAN: A SIMPLE EXPERIMENT ILLUSTRATIVE OF THE PHOTOCROMIC PHENOMENON. An easy experiment on the synthesis of 3,3-diphenyl-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran and characterization of its photochromic behaviour is reported. Upon irradiation of an uncoloured toluene solution of 3,3-diphenyl-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran with near UV light, an intense yellow colouration is produced due to the formation of two coloured open forms. When the irradiation source is removed the coloured open forms return to the uncoloured state. The analysis of the absorbance decay with time allows the determination of the discoloration rate constants of each open form. The reversibility of the photochromic phenomenon, well demonstrated by the exposure of the solution to sunlight for a few seconds, is particularly attractive to the students.

Keywords: spectrokinetics; naphthopyran; photochromism.

INTRODUÇÃO

Algumas moléculas quando irradiadas com luz ultravioleta alteram a sua cor de um modo reversível. Este fenómeno, designado por fotocromismo, foi descoberto no século XIX mas só viria a despertar o interesse alargado da comunidade científica no final do século XX quando se intensificou a sua aplicação prática. O termo fotocromismo designa a transformação química reversível entre duas espécies com espectros de absorção diferentes promovida, pelo menos numa direcção, por radiação electromagnética, geralmente UV. A transformação inversa pode ser térmica ou também fotoquímica¹.

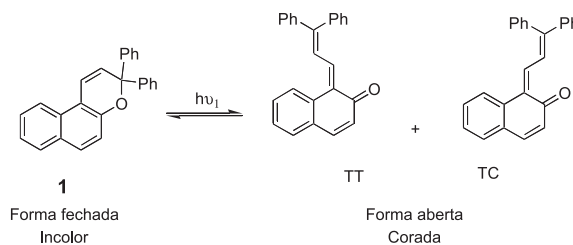
Existem diversas classes de compostos fotocromicos geralmente classificados de acordo com o tipo de reacção inversa. Os naftopiranos, espirooxazinas e espiropiranos são activados por luz UV e revertem ao estado inicial termicamente, enquanto que os diariletanos e as fulgidas sendo activados por radiação UV, só revertem ao estado inicial por irradiação com luz visível de comprimento de onda variável².

As espécies químicas envolvidas neste processo podem diferir não só no seu espectro de absorção como também noutras propriedades físico-químicas como a condutividade eléctrica, constante dieléctrica, índice de refração, etc. Nos últimos anos têm sido desenvolvidas diversas aplicações destes compostos que aproveitaram directamente a variação reversível de cor, tais como, lentes oftálmicas fotocromicas³, tintas, vernizes e corantes fotocromicos. Outras aplicações, ainda em desenvolvimento, aproveitam a variação reversível de outras propriedades físico-químicas. São exemplos disso a utilização de sistemas fotocromicos em memórias ópticas e outros sistemas optoelectrónicos².

FOTOCROMISMO NOS NAFTOPIRANOS

Os naftopiranos são uma das classes de compostos fotocromicos mais estudadas nos últimos 20 anos. Estas moléculas são geralmente incolores em solução, apresentando uma banda de absorção intensa na região do UV próximo, entre 300 e 400 nm. A irradiação

destas moléculas, em solução ou incorporadas em matrizes poliméricas, com luz UV promove a quebra da ligação C-O com abertura do ciclo pirânico e formação de um conjunto de formas abertas coradas com um sistema de conjugação estendido (Esquema 1). Quando a fonte de irradiação é removida o sistema reverte ao estado inicial incolor em tempo variável (desde alguns segundos até vários dias) geralmente através de um processo térmico⁴.



Esquema 1. Fotocromismo nos naftopiranos

O 3,3-difenil-3*H*-nafto[2,1-*b*]pirano **1** é um dos naftopiranos mais estudados. As soluções deste composto são incolores mas quando irradiadas por luz solar adquirem uma intensa coloração amarela. Esta alteração do espectro de absorção resulta do aumento da conjugação dos electrões π : enquanto que na forma fechada não há conjugação entre os substituintes fenilo do anel pirânico e o anel naftalénico, devido à existência de um átomo de carbono sp^3 entre eles, nas formas abertas essa conjugação estende-se desde o anel naftalénico até a um dos grupos fenilo. Quer o comprimento de onda de absorção máxima quer a intensidade de cor obtida após irradiação podem ser modificados mediante alterações estruturais na molécula, que envolvem geralmente a introdução de substituintes dadores de electrões e a fusão de anéis aromáticos⁴⁻⁸. Actualmente é possível obter qualquer coloração usando apenas naftopiranos³.

A irradiação dos naftopiranos com luz UV conduz à formação maioritária de duas formas abertas coloridas isoméricas, designadas por TT e TC. Estas espécies não são estáveis e sob irradiação rapidamente retornam à forma fechada incolor (Esquema 1). Ao fim de algum tempo estabelece-se um equilíbrio entre os processos de coloração e descoloração designado por equilíbrio

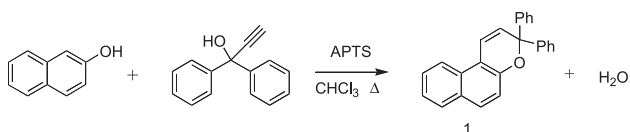
*e-mail: pcoelho@utad.pt

fotoestacionário e caracterizado por uma constância na intensidade de cor. Quando a fonte de radiação é removida ocorre unicamente o processo de descoloração térmica das formas abertas cuja cinética pode ser facilmente seguida utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS⁹.

Apesar de terem espectros de absorção similares, as duas formas abertas não têm igual estabilidade. O isômero TC é o menos estável e retorna em poucos segundos à forma fechada incolor, enquanto que o isômero TT é mais estável e reverte lentamente ao estado inicial¹⁰. Deste modo observa-se inicialmente um rápido decaimento da coloração amarela seguido de uma lenta diminuição devido à maior estabilidade do isômero TT. Esta diferença de estabilidade das formas abertas é responsável pela persistência de uma leve coloração amarela algumas horas após o fim da irradiação.

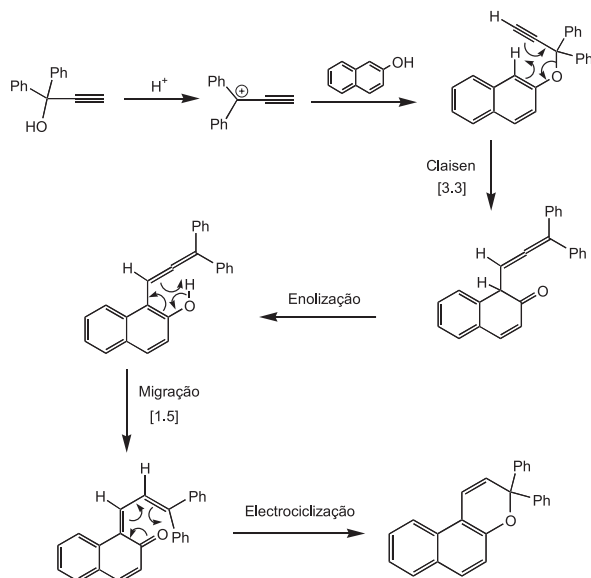
SÍNTESE DE NAFTOPIRANOS

Existem vários métodos de síntese de naftopiranos. O método mais simples e versátil envolve a reação de naftóis com diarilprop-2-in-1-óis em meio ácido^{11,12}. O 3,3-difenil-3*H*-nafto[2,1-*b*]pirano **1** pode ser obtido no laboratório por reação do 2-naftol com o 1,1-difenilprop-2-in-1-ol, catalizada pelo ácido *p*-toluenossulfônico em clorofórmio ou tolueno (Esquema 2). A reação é lenta à temperatura ambiente mas fica praticamente concluída após aquecimento da solução em refluxo durante 30 min. Após um simples tratamento é possível isolar o produto por cristalização.



Esquema 2. Síntese do naftopirano **1**

O mecanismo desta reação é complexo e envolve a formação inicial de um éter arílico, não isolável nestas condições, que imediatamente sofre um rearranjo de Claisen [3,3]-sigmatrópico seguido de enolização, migração de hidrogênio [1,5] e finalmente uma electrociclização (Esquema 3)¹³. Este mecanismo é um bom exemplo de uma reação que se processa em diversas etapas.



Esquema 3. Mecanismo da reação do 2-naftol com o 1,1-difenilprop-2-in-1-ol em meio ácido

Para além de serem relativamente fáceis de sintetizar, estes compostos apresentam uma elevada resistência à fotodegradação (são capazes de efectuar um grande número de processos de coloração-descoloração sem significativa degradação) e possibilitam a obtenção de cores em todo o espectro visível, mediante determinadas alterações estruturais. Devido a estas características, os naftopiranos têm sido intensamente usados nos últimos anos na produção de lentes oftálmicas que escurecem com luz solar^{3,14,15}.

MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCRÓMICAS

As propriedades fotocromicas dos naftopiranos, sob condições de irradiação contínua, são normalmente determinadas num espectrofotômetro UV-VIS. A célula, contendo uma solução de concentração conhecida do composto a analisar é colocada no espectrofotômetro e as leituras são efectuadas ao mesmo tempo que a célula é irradiada com luz UV proveniente de uma lâmpada de Xénon, conduzida até à célula por uma fibra óptica⁶. A temperatura, intensidade de agitação da solução e a potência da radiação que chega à célula são factores que têm de ser controlados para se obter resultados reprodutíveis.

Neste trabalho pretende-se medir o comprimento de onda de absorção máxima das formas abertas e fechada do naftopirano **1** e estimar as cinéticas de descoloração das formas abertas coradas, mas usando meios muito mais simples. Como fonte de radiação UV pode ser utilizado um simples retroprojector de transparências ou, no caso de estarmos perante um dia de sol, a simples exposição directa à luz solar. Dado que os naftopiranos mais simples têm cinéticas de descoloração relativamente lentas, a célula contendo a solução pode ser exposta à radiação UV fora do espectrofotômetro e de seguida colocada no respectivo compartimento para se medir a absorvância. O tempo que, neste caso, medeia entre o fim da exposição e o início das medições (alguns segundos) não é significativo para os objectivos deste trabalho. Do mesmo modo, para se estimar os parâmetros acima indicados não é fundamental controlar a potência da radiação e a temperatura da solução na célula. Esta experiência destina-se a alunos universitários e pode ser efectuada em disciplinas de química orgânica. O trabalho laboratorial é fácil de realizar e visualmente apelativo uma vez que envolve uma mudança de cor reversível e permite fazer uma ponte entre a síntese orgânica e o estudo das propriedades físico-químicas dos materiais¹⁶.

PARTE EXPERIMENTAL

O 2-naftol, 1,1-difenilprop-2-in-1-ol e o ácido *p*-toluenossulfônico foram obtidos comercialmente (Sigma-Aldrich). O espectro no Infra-Vermelho foi registrado num espectrofotômetro Unicam FTIR Research Series utilizando uma pastilha de KBr. O espectro de ¹H RMN foi obtido num aparelho Varian Unity Plus a 300 MHz usando TMS como padrão interno e CDCl₃ como solvente. Os espectros no Ultravioleta-Visível foram obtidos num espectrofotômetro Varian Cary-50 na região entre 300 e 700 nm.

Síntese do 3,3-difenil-3*H*-nafto[2,1-*b*]pirano **1**

Uma solução de 2-naftol (144 mg, 1,0 mmol), 1,1-difenilprop-2-in-1-ol (250 mg, 1,2 mmol), ácido *p*-toluenossulfônico (10 mg) e CHCl₃ (20 mL) foi aquecida em refluxo durante 30 min. A solução inicialmente amarela vai escurecendo progressivamente obtendo-se no final uma solução verde escura. Após arrefecimento, cerca de metade do solvente foi removido num evaporador rotativo e a solução restante (cerca de 10 mL) transferida para um copo de

50 mL. 30 mL de metanol foram adicionados obtendo-se uma solução amarelada. O copo foi colocado num banho de água/gelo durante 20 min. Neste período o naftopirano **1** cristaliza sob a forma de agulhas brancas. A suspensão assim obtida foi filtrada e os cristais secos ao ar. Obtiveram-se 205 mg de produto. Rendimento: 61%. Ponto de fusão: 158 °C. IV (cm⁻¹): 3060, 1635, 1588, 1490, 1460, 1241, 1215, 1008. ¹H RMN: δ 7,96 (d, J=8,4 Hz, 1H), 7,72 (d, J=8,1 Hz, 1H), 7,66 (d, J=8,7 Hz, 1H), 7,52-7,22 (m, 5H), 7,36-7,23 (m, 8H), 7,21 (d, J=9,0 Hz, 1H), 6,28 (d, J=10,0 Hz, 1H).

Preparação de soluções

25,00 mL de uma solução 10⁻³ M do naftopirano **1** em tolueno foram preparados dissolvendo 8,4 mg de **1** em 5 mL de tolueno num copo de 20 mL. Esta solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 25,00 mL e o volume deste foi completado com tolueno. A partir desta solução preparou-se, por diluição, 10,00 mL de uma solução 10⁻⁴ M. Estas soluções podem ser guardadas à temperatura ambiente, no escuro, durante semanas sem significativa degradação.

Determinação dos comprimentos de onda de absorção máxima das formas fechada e aberta

Cerca 3 mL de tolueno foram transferidos para uma célula de quartzo (10 mm de percurso óptico) e o espectro de absorção do tolueno medido entre 300-700 nm num espectrofotómetro de UV-VIS. Esta solução constitui o branco. A célula foi depois cheia com a solução 10⁻⁴ M do naftopirano **1** e colocada de novo no espectrofotómetro de UV-VIS. O espectro de absorção da forma fechada foi traçado entre 300-700 nm registando-se depois o comprimento de onda dos máximos de absorção da forma fechada. A célula foi de seguida retirada do espectrofotómetro e aproximada, com agitação contínua, da lente de um retroprojector de transparências durante 15 a 30 s. Neste período de tempo desenvolve-se uma intensa coloração amarela (como alternativa a célula pode ser exposta directamente à luz solar durante o mesmo tempo). A célula foi rapidamente colocada no espectrofotómetro de UV-VIS e o espectro de absorção da forma aberta medido entre 300-700 nm. Registou-se de seguida o comprimento de onda dos máximos de absorção da forma aberta.

Determinação da cinética de descoloração das formas abertas

A célula foi lavada com tolueno e cheia de novo com a solução 10⁻⁴ M do naftopirano **1**. Programou-se o espectrofotómetro para ler a absorvância da solução ao comprimento de onda do máximo de absorção da forma aberta, 426 nm, durante 10 min, e acertou-se o zero com a solução do naftopirano **1** 10⁻⁴ M não irradiada. A célula foi de seguida retirada do espectrofotómetro, aproximada, com agitação contínua, da lente de um retroprojector de transparências durante 15 a 30 s, ou exposta directamente à luz solar, e colocada de novo no espectrofotómetro. Registou-se a absorvância da solução a 426 nm, em função do tempo. Os dados foram gravados num ficheiro ASCII e transferidos para uma folha de cálculo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do 3,3-difenil-3H-nafto[2,1-b]pirano a partir do 2-naftol e do 1,1-difenilprop-2-in-1-ol é um trabalho laboratorial de química orgânica rápido e de fácil execução. No final o produto da reacção, obtido por cristalização, está suficientemente puro para se prosseguir os estudos do seu comportamento fotocrômico. O espectro de

UV-VIS obtido utilizando uma solução 10⁻⁴ M (Figura 1) indica que a molécula apresenta bandas de absorção intensas na região 300-400 nm sendo portanto possível activá-la por irradiação com luz na região do UV próximo. Este composto não apresenta bandas de absorção no visível e portanto as suas soluções são incolores.

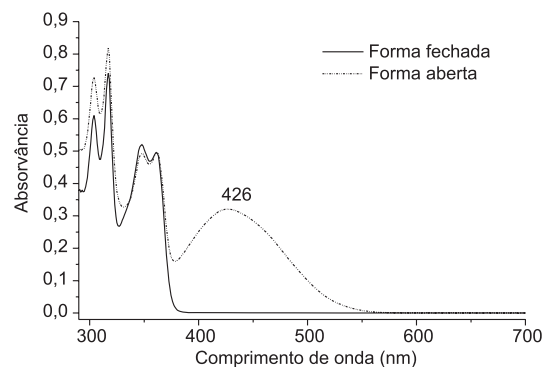


Figura 1. Espectro de absorção na região Ultravioleta-Visível das formas abertas (---) e fechada (—) do naftopirano **1**

A exposição desta solução a radiação solar ou à luz proveniente de uma lâmpada de um retroprojector permite activar as moléculas deste composto transformando-se parte delas nas respectivas formas abertas. O espectro de UV-VIS da solução após irradiação (Figura 1) mostra o aparecimento de uma banda larga com um máximo de absorção a 426 nm responsável pela coloração amarela. Sem a fonte de radiação as formas abertas coloridas e instáveis reverterem para a forma fechada incolor observando-se com o tempo o progressivo desaparecimento da coloração amarela (Figura 2).

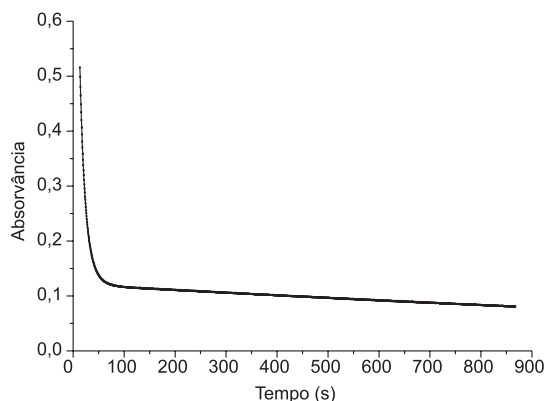


Figura 2. Cinética de descoloração do naftopirano **1**

Dado que durante a irradiação com luz UV se formam duas espécies coradas, a absorvância da solução, A, durante a descoloração é dada por

$$A = B_1 e^{-k_1 t} + B_2 e^{-k_2 t}$$

onde k_1 e k_2 são as constantes de descoloração das duas formas abertas (TT e TC) e B_1 e B_2 as absorvâncias de cada uma destas espécies no equilíbrio fotoestacionário, imediatamente antes da fonte de irradiação ser removida ($t=0$). Dado que para o naftopirano **1** as duas constantes cinéticas de descoloração são muito diferentes ($k_1 \gg k_2$) elas podem ser facilmente estimadas através de um simples tratamento matemático: nos primeiros segundos após a

remoção da fonte de irradiação, o segundo termo, $B_2e^{-k_2t}$, não vai variar significativamente dado que k_2 é muito pequeno. Assim, o logaritmo da absorvância da solução nos primeiros segundos deve variar linearmente com o tempo:

$$t \rightarrow 0 \quad B_2e^{-k_2t} \sim C^{te} \Rightarrow \ln A = -k_1t + c$$

Para valores elevados de t , o 1º termo, $B_1e^{-k_1t}$, aproxima-se de zero (dado que k_1 é elevado) pelo que $\ln(A)$ deve variar linearmente com o tempo:

$$t \rightarrow \infty \quad B_1e^{-k_1t} \sim 0 \Rightarrow \ln A = -k_2t + C$$

A representação do logaritmo da absorvância, $\ln(A)$, em função do tempo (t) mostra uma curva com duas assíntotas (Figura 3). O declive da curva $\ln(A)$ versus tempo, quando $t \rightarrow 0$ permite obter $-k_1$ enquanto que o declive da curva quando $t \rightarrow \infty$ nos dá $-k_2$.

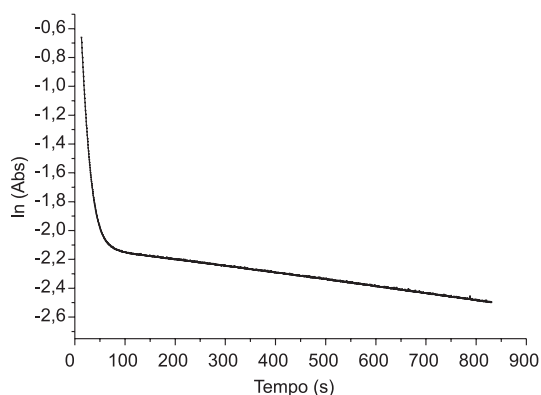


Figura 3. Representação de $\ln(Abs)$ em função do tempo t

Os valores de $0,06 \text{ s}^{-1}$ e $0,0005 \text{ s}^{-1}$ foram obtidos respectivamente para as constantes k_1 e k_2 o que está de acordo com um sistema constituído por uma espécie mais instável, TC, de decaimento rápido ($k_1 = 0,06 \text{ s}^{-1}$) e outra mais estável, TT, de decaimento muito lento ($k_2 = 0,0005 \text{ s}^{-1}$)⁶. Estes resultados são consistentes com as observações experimentais de que a coloração

amarela decai muito rapidamente nos primeiros 30 s e depois muito lentamente nos min seguintes.

CONCLUSÕES

Este trabalho experimental permite aos alunos sintetizar um composto fotocromico e estudar o seu comportamento cinético sob condições de irradiação contínua. A síntese é rápida e fácil sendo o produto isolado por cristalização. A experiência fotoquímica é visualmente apelativa dado que expõe uma solução deste composto, durante alguns segundos, a uma fonte de radiação UV se observa uma variação reversível de cor. O tratamento matemático da cinética de descoloração permite obter as constantes cinéticas de cada uma das formas abertas responsáveis pela coloração amarela. A reversibilidade do fenómeno fotocromico, bem demonstrado na exposição do composto directamente à luz solar durante alguns segundos, é particularmente atractiva para os alunos.

REFERÊNCIAS

- Bertelson, R. C. Em *Photochromism*; Brown, G. H. ed., John Wiley: New York, 1971, cap 2.
- van Gemert, B. Em *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds*; Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., eds.; Plenum Press: New York, 1999, vol. 1, cap. 3.
- Higgins, S.; *Chemistry in Britain* **2003**, 39, 26.
- Crano, J.; Flood, T.; Knowles, D.; Kumar, A.; van Gemert, B.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1395.
- van Gemert, B.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 344, 57.
- Coelho, P. J.; Salvador, M. A.; Oliveira, M. M.; Carvalho, L. M.; *Tetrahedron* **2004**, 60, 2593.
- Kumar, A.; van Gemert, B.; Knowles, D. B.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 344, 217.
- Coelho, P. J.; Carvalho, L. M.; Abrantes, S.; Oliveira, M. M.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; *Tetrahedron* **2002**, 58, 9505.
- Salvador, M. A.; Coelho, P. J.; Burrows, H. D.; Oliveira, M. M.; Carvalho, L. M.; *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 1400.
- Delbaere, S.; Micheau, J.-C.; Vermeersch, G.; *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8968.
- Iwai, I.; Ide, J.; *Chem. Pharm. Bull.* **1963**, 11, 1042.
- Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Instone, A. C.; Thomas, D. A.; Partington, S. M.; Hursthouse, M. B.; Gelbrich, T.; *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1220.
- Zindely J.; Schimid, H.; *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1511.
- van Gemert, B.; *U.S. Patent* 5,645,767 **1997**.
- Petrovskaia, O. G.; Kumar, A.; *U.S. Patent* 0071247 A1 **2003**.
- Prypsztejn, H. E.; Negri, R. M.; *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 645.