**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE E A FOTOCICLIZAÇÃO DE
ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE CICLOPENTADIENO
E ALGUMAS BENZOQUINONAS 2-MONO-SUBSTITUÍDAS**

IVAN PÉRSIO DE ARRUDA CAMPOS

**Profa. Dra. Blanka Wladislaw
Orientadora**

**SÃO PAULO
1992**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Estudos sobre a Síntese e a Foto-
ciclização de Adutos de Diels-Alder
entre Ciclopentadieno e Algumas
Benzoquinonas 2-mono-substituídas"

Ivan Pérsio de Arruda Campos

ORIENTADORA: Profa. Dra. Blanka Wladislaw

SÃO PAULO

1992

*ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE E A FOTOCICLIZAÇÃO DE ADUTOS DE
DIELS-ALDER ENTRE CICLOPENTADIENO E ALGUMAS BENZOQUINONAS
2-MONO-SUBSTITUÍDAS

IVAN PÉRSIO DE ARRUDA CAMPOS

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

Aprovado por:

Prof.^a Dra. Blanka Wladislaw
(Orientadora e Presidenta)

Prof. Dr. Massayoshi Yoshida
IQ - USP

Prof. Dr. Timothy John Brocksom
UFSCar

Prof. Dr. Jose Carlos Netto Ferreira
UFRRJ

Prof. Dr. Jose Norberto Callegari Lopes
FCF-RP-USP

SÃO PAULO, SP
15 DE JULHO DE 1992

Cabaret de la Canne, January 1855

Sir, I do not know your name,
Nor do you know mine. So we sit,
Briefly, at neighbouring tables, you
With your bottle, the cat on your knee,
I with my little glass.

In our sunken ship
The third table has been taken
By the fine man of darkness, whom
We do not see. Look, on the furrowed surface
Glittering still, the flake of snow I flicked
From the collar of my coat when I came in.

Each sits watching
The face of his own slowly turning
Universe. Particularly the cat
Has known how the heat
Comes and goes. Important smells
Wrinkle and flex into signatures, you know,
Writ small in snowflakes and the skeletons
Of leaves. Shuddering,
The fingers of a spirit ink into our skins
Mysterious names, numbers, and messages.

Ancient gutters
Accommodate the cat, providing
Fish, spare ribs, a scrap of lamplight;
Spilt milk to lap up, now and then.

There are places where people turn yellow,
Having nothing to eat. Cloacas, attics.
Broken roofs. Through holes the snow sifts.
A Valois song can be issuing, in another street,
From a little girl's lips
For a penny.

Mandolins, a lantern swaying, make it
Difficult to want less than a tree to dance with,
Do we suffer
Most because the bunched worms will hang

In the emptiness you are looking at, this
Dome of mine, bald, this bony cabin?

What is immortal

If not the injustice?

There was a room I lived in once,
I remember how the early light in it
Fell across two rescued Fragonards.
There was a girl, nearly naked she was,
Tigers ran before her on a leash
And a little donkey woke us, braying,
Or a barge trumpet's echo off the river.

Like a swift in his globe of crisp mud
I hung between sleep and waking
And heard the straw speak in my thin
Mattress. Look, here it is, another face
Of that same
Towering light, again
In this bit of a rainbow, at its peril
Afloat in the eau-de-vie:
I drink it for the dream that spills
Into life.

They tore it down, it was an old house.
They did not tear down
The other room, which, if you follow me,
We put there, suspending it
Outside any space that iron balls
Can shatter.

In that room the last vine still grew,
A veiny green, very ancient.
The last vine, first planted when
The emperor was Julian and Paris Egypt.
From the vine,
Yes from it you might see
A light as from the original stars unfolded

And flew as it pleased, to vary
As it touched the featured walls through
Twelve emotions. With snaky lines

It marbled the stones and old chairs
We had broken by leaning back to laugh.
To eye the stones was to feel a flow
Of female warmth and hear the goddess. –
Moan and shriek of the sistrum in her fingers.

What can you be thinking?
No, do not indispose the cat.

(Christopher Middleton)

CABARTET DE LA CANNE, JANEIRO 1855 (*poema de Christopher Middleton*)

Senhor, não sei seu nome, nem
o senhor sabe o meu. Assim nos
sentamos, rápidos, mesas vizinhas, você
com sua garrafa, o gato nos joelhos,
eu com meu copo
(exíguo).

Nesse nosso navio naufrago
a mesa três foi tomada
pelo sutil homem da treva, que
não enxergamos. Veja, no tampo rugoso,
um floco de neve -- brilho tranquilo -- que eu,
recém-entrado, sacudi da gola do casaco.

Cada qual assentado contempla
a face do seu próprio -- giro lento --
universo. O gato em
particular sabe quando o fogo
aquece ou some. Odores relevantes
repregam ou flexionam -- você sabe --
assinaturas, miúda inscrição
em flocos de neve ou esqueletos
de folhas. Estremecendo
os dedos de um espírito entintam, em nossa
íntima pele, nome, enigmas, números,
mensagens.

Esgotos ancestrais
acomodam o gato, providenciam
peixe, costelas poupadas, uma lasca de luz;
leite entornado, lambidas, de quando em
quando.

Há lugares de gente amarela,
sem nada para comer. Cloacas, águas-
furtadas. Telhados rotos. Neve que vaza.

Valois: um canto pode estar surgindo,
numa outra rua, nos lábios de uma criança,
por um mínimo vintém.

Mandolinas, balanço de lanterna, difícil
desejar menos que uma árvore
para esta dança. Será que sofremos,
mais do que tudo, pelo cacho de vermes, que
há de restar, pênsil,
nesse oco, para onde você olha, agora, esta
minha cúspide calva, domo, cabina de ossos?

Imortal? O que é senão a injustiça?

Houve um quarto onde outrora eu vivi;
lembro-me como a primeira luz, que incide
nele, resgata dois súbitos Fragonards.
Havia uma jovem, quase nua,
precedida por um salto de tigres,
e um burrico nos acordou, zurrando,
ou uma buzina de barca, rio acima, o eco.

Andorinha em seu globo de barro crespo,
oscilei entre sono e vigília,
e ouvi a fala da palha em minha cama
rasa. Olhe, eis aí, uma outra face
da mesma luz em torre, outra
vez nesta nesga de íris, perigosamente
à tona da eau-de-vie;
sorvo-a: deságua sonho na vida.

Derrubaram-na, era uma casa velha.
Não derrubaram o outro quarto,
o qual, se você me seguir,
ubicaremos ali, suspenso,
além de qualquer espaço que bolas de ferro,
maciças, possam rebentar.

Nesse quarto cresce a última vinha,
um verde vasculado, vetusto,
a última vinha, plantada quando
era Juliano o Imperador; Paris, Egito.
Dessa vinha,
sim, dela você veria
uma luz como de estrelas primeiras
despontar, irradiar-se, vária, cambiando
ao tocar o desenho das paredes, doze
diferentes emoções. Traço serpentino
marmorando pedras e velhas cadeiras
quebradas quando rindo
nos estirávamos para trás.
O olho na pedra sente uma febre
femínea, fluente, e ouve a deusa: o grito
lastimoso do sistro entre seus dedos.

Você, no que estará pensando agora?
Não, não é o caso de perturbar o gato.

(*transcrição de Haroldo de Campos*)

Aos meus pais e à Daisy

E em memória de
Marietta Prado Browne e de
Olivier Bomtempi Filho

À Profa. Dra.

BLANKA WLADISLAW ,
o meu profundo reconhecimento
pela orientação segura e, em
especial, pela amizade,apoio,
incentivo e interesse, a mim
dedicados, durante a execução
desta Tese.

ÍNDICE

PAG.

<u>CAPÍTULO 1</u> : ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE BENZOQUINONAS E CICLOPENTADIENO.	Ø1
1.1. Sobre o aduto de Diels-Alder entre benzoquinona e ciclopentadieno.	Ø1
1.2. Adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas mono-substituídas.	Ø8
<u>CAPÍTULO 2</u> : REAÇÕES DE CICLO-ADIÇÃO.	21
2.1. Reações [4+2] .	21
2.2. Reações [2+2] .	26
<u>CAPÍTULO 3</u> : RESULTADOS E DISCUSSÃO.	32
3.1. Adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas 2-substituídas.	34
3.1.1. Introdução.	34
3.1.2. Reações de Diels-Alder (Caminho A)	35
3.1.3. Reações de substituição por nucleófilos, no aduto halogenado (Caminho B)	4Ø
3.1.4. Determinação da configuração dos adutos 2-substituídos.	44
3.2. Reações de fotociclização dos adutos de Diels-Alder 2-substituídos.	5Ø
<u>CAPÍTULO 4</u> : PARTE EXPERIMENTAL.	59
4.1. Instrumentos.	59
4.2. Experimentos realizados.	61
4.2.1. Síntese dos adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas 2-substituídas.	61
4.2.1.1. Aduto 2-metóxi-substituído (<u>46a</u>).	61
4.2.1.1.1. Preparação da 2-metóxi-benzoquinona (<u>47a</u>).	61
4.2.1.1.2. Reação entre 2-metóxi-benzoquinona (<u>47a</u>) e ciclopentadieno.	62

4.2.1.2. Aduto 2-anilino-substituído (<u>46b</u>).	63
4.2.1.2.1. Oxidação catalítica da hidroquinona.	63
4.2.1.2.2. Preparação da 2-anilino-benzoquinona (<u>47b</u>).	63
4.2.1.2.3. Reação entre a 2-anilino-benzoquinona (<u>47b</u>) e ciclopentadieno.	64
4.2.1.3. Aduto 2-feniltio-substituído (<u>46c</u>).	65
4.2.1.3.1. Preparação da 2-feniltio-benzoquinona (<u>47c</u>).	65
4.2.1.3.2. Reação entre a 2-feniltio-benzoquinona (<u>47c</u>) e ciclopentadieno.	66
4.2.1.4. Aduto 2-(p-cloro-feniltio)-substituído (<u>46g</u>).	67
4.2.1.4.1. Preparação da 2-(p-cloro-feniltio)-benzoquinona (<u>47g</u>).	67
4.2.1.4.2. Reação entre a 2-(p-cloro-feniltio)-benzoquinona (<u>47g</u>) e ciclopentadieno.	68
4.2.1.5. Aduto 2-bromo-substituído (<u>46d</u>).	69
4.2.1.5.1. Preparação da 2-bromo-hidroquinona (<u>48d</u>).	69
4.2.1.5.2. Oxidação catalítica da 2-bromo-hidroquinona (<u>48d</u>).	69
4.2.1.5.3. Reação entre a 2-bromo-benzoquinona (<u>47d</u>) e ciclopentadieno.	70
4.2.1.6. Aduto 2-cloro-substituído (<u>46e</u>).	71
4.2.1.6.1. Preparação da 2-cloro-hidroquinona (<u>48e</u>).	71
4.2.1.6.2. Oxidação catalítica da 2-cloro-hidroquinona (<u>48e</u>).	71
4.2.1.6.3. Reação entre a 2-cloro-benzoquinona (<u>47e</u>) e ciclopentadieno.	72
4.2.1.7. Aduto 2-fenóxi-substituído (<u>46f</u>).	73
4.2.1.7.1. Preparação do o-fenóxi-anisol.	73
4.2.1.7.2. Preparação do o-fenóxi-fenol.	73
4.2.1.7.3. Preparação do 4-amino-2-fenóxi-fenol.	74

4.2.1.7.4. Preparação da 2-fenóxi-benzoqui nona (<u>47f</u>).	74
4.2.1.7.5. Reação entre a 2-fenóxi-benzo - quinona (<u>47f</u>) e ciclopentadieno.	75
4.2.2. Reações dos adutos halogenados (<u>46d</u>) e (<u>46e</u>) com nucleófilos de enxofre e selênio.	76
4.2.2.1. Reação entre o aduto bromado (<u>46d</u>) e metil-mercapteto de sódio.	76
4.2.2.1.1. Em metanol.	76
4.2.2.1.2. Em metanol e dicloro-metano.	77
4.2.2.2. Reação entre o aduto clorado (<u>46e</u>) e metil-mercapteto de sódio.	77
4.2.2.2.1. Em metanol.	77
4.2.2.2.2. Em metanol e dicloro-metano.	77
4.2.2.3. Reação entre o aduto clorado (<u>46e</u>) e benzil-mercapteto de sódio.	78
4.2.2.4. Reação entre o aduto clorado (<u>46e</u>) e fenil-selenolato de sódio.	79
4.2.2.5. Reação entre o aduto clorado (<u>46e</u>) e benzeno-sulfinato de sódio.	80
4.2.2.6. Reação entre o aduto clorado (<u>46e</u>) e p-metóxi-fenil-mercapteto de só- dio.	81
4.2.2.7. Reação entre o aduto clorado (<u>46e</u>) e p-nitro-fenil-mercapteto de só- dio.	82
4.2.3. Reações do aduto clorado (<u>46e</u>) com carbânions.	83
4.2.3.1. Com acetil-acetonato de sódio.	83
4.2.3.2. Com dietil-malonato de sódio.	84
4.2.4. Reações de fotociclicização.	85
4.2.4.1. Procedimento geral.	85
4.2.4.1.1. Aduto 2-metóxi-substituído (<u>46a</u>)	86
4.2.4.1.2. Aduto 2-anilino-substituído(<u>46b</u>)	86
4.2.4.1.3. Aduto 2-feniltio-substituído(<u>46c</u>)	87
4.2.4.1.4. Aduto 2-cloro-substituído (<u>46e</u>)	87
4.2.4.1.5. Aduto 2-fenóxi-substituído (<u>46f</u>)	88

4.2.4.1.6. Aduto 2-(<u>p</u> -cloro-feniltio)-substituído (<u>46g</u>).	88
4.2.4.1.7. Aduto 2-metiltio-substituído(<u>46h</u>)	89
4.2.4.1.8. Aduto 2-benziltio-substituído(<u>46i</u>)	89
4.2.4.1.9. Aduto 2-seleno-fenil-substituído (<u>46j</u>).	90
4.2.4.1.10. Aduto 2-fenil-sulfonil-substituído (<u>46k</u>).	90
4.2.4.1.11. Aduto 2-(<u>p</u> -metóxi-feniltio)-substituído (<u>46l</u>).	91
4.2.4.1.12. Aduto 2-(<u>p</u> -nitro-feniltio)-substituído (<u>46m</u>).	92
4.2.4.2. Procedimento geral para a determinação dos rendimentos quânticos relativos.	93
4.2.4.2.1. Aduto não-substituído (<u>10</u>).	93
4.2.4.2.2. Aduto 2-metóxi-substituído (<u>46a</u>)	93
4.2.4.2.3. Aduto 2-feniltio-substituído (<u>46c</u>)	94
4.2.4.2.4. Aduto 2-fenóxi-substituído (<u>46f</u>)	94
4.2.4.2.5. Aduto 2-(<u>p</u> -cloro-feniltio)-substituído (<u>46g</u>).	94
4.2.4.2.6. Aduto 2-metiltio-substituído(<u>46h</u>)	94
4.2.4.2.7. Aduto 2-seleno-fenil-substituído (<u>46j</u>).	94
4.2.4.2.8. Aduto 2-(<u>p</u> -nitro-feniltio)-substituído (<u>46m</u>).	94

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	109
<u>RESUMO</u>	113
<u>ABSTRACT</u>	114
<u>CURRICULUM VITAE</u>	115

ÍNDICE DE FIGURAS, TABELAS & ESPECTROS

PAG.

Figura 1	O elemnto de simetria do estado de transição (de uma ciclo-adicção [4+2] concertada)	22
Figura 2	Simetria dos orbitais de etileno, butadieno e ciclo-hexeno, para a reacção de ciclo-adicção	23
Figura 3	Diagrama de correlacção de orbitais para a reacção de Diels-Alder entre etileno e butadieno	23
Figura 4	Estados de transicção para a formacção dos adutos entre ciclopentadieno e benzoquinona	24
Figura 5	LUMO de benzoquinonas mono-substituídas	25
Figura 6	Ciclobutanação do etileno (elementos de simetria)	26
Figura 7	Simetria dos orbitais, para a ciclobutanação do etileno	27
Figura 8	Diagrama de correlacção de orbitais, para a ciclobutanação.	27
Figura 9	Estado fundamental e os primeiros singlete e triplete excitados de uma molécula orgânica hipotética	28
Figura 10	Diagrama de Jablonski	29
Figura 11	Representacção esquemática de superficies de energia potencial, para uma fotociclo-adicção	30
Figura 12	Intermediário proposto para a fotociclizacao de adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas.	31
Figura 13	Isômeros configuracionais dos adutos 2-substituídos	44
Figura 14	Gráfico de rendimento quântico versus potencial de oxidacção.	50
Figura 15	Gráfico de potenciais de oxidacção de adutos <u>46</u> versus σ^+	58
Tabela 1	Comparacção entre os adutos halogenados	40
Tabela 2	RMN ^{13}C de adutos mono-substituídos	45
Tabela 3	Constantes de acoplamento próton-próton, para o aduto <u>46k</u> .	47
Tabela 4	Valores típicos de constantes de acoplamento, para compostos de esqueleto norbornênico.	47
Tabela 5	Tempos de irradiacção e rendimentos, para as fotociclizacções dos adutos <u>46</u> .	51
Tabela 6	Rendimentos quânticos de fotociclizacao	54
Tabela 7	Resultados das voltametrias cíclicas.	55
Tabela 8	RMN ^1H de benzoquinonas 2-mono-substituídas.	95

Tabela 9	RMN ^1H de adutos 2-mono-substituídos	96
Tabela 10	RMN ^1H de "compostos-gaiola" 1-mono-substituídos	97
Tabela 11	RMN ^{13}C de adutos 2-mono-substituídos	98
Tabela 12	RMN ^{13}C de "compostos-gaiola" 1-mono-substituídos	99
Espectro 1	RMN ^1H (200 MHz) do aduto 2-fenil-sulfonil-substituído (<u>46k</u>)	48
Espectro 2	Ampliação da região de interesse do Espectro 1	49
Espectro 3	Simulação da mesma região do Espectro 1	49
Espectro 4	Infravermelho do aduto 2-fenóxi-substituído (<u>46f</u>)	100
Espectro 5	RMN ^1H (80 MHz) do aduto 2-fenóxi-substituído (<u>46f</u>)	101
Espectro 6	RMN ^{13}C (20 MHz, NOISE) do aduto (<u>46f</u>)	102
Espectro 7	RMN ^{13}C (20 MHz, APT) do aduto (<u>46f</u>)	103
Espectro 8	Infravermelho do "composto-gaiola" 1-fenóxi-substituído (<u>52f</u>)	104
Espectro 9	RMN ^1H (60 MHz) do "composto-gaiola" 1-fenóxi-substituído (<u>52f</u>)	105
Espectro 10	RMN ^1H (200 MHz) do "composto-gaiola" 1-fenóxi-substituído (<u>52f</u>)	106
Espectro 11	RMN ^{13}C (20 MHz, NOISE) do "composto-gaiola" 1-fenóxi-substituído (<u>52f</u>)	107
Espectro 12	Região de campo alto do experimento de correlação entre RMN ^1H e ^{13}C HETCOR 2D do "composto-gaiola" 1-fenóxi-substituído (<u>52f</u>)	108

Agradeço:

à Profa. Dra. Lílíana Marzorati pela amizade, por ter estado sempre presente nos bons e nos maus momentos, durante todos estes anos, e pelas incontáveis horas que me dedicou, em proveitosas discussões, as quais muito contribuíram para a minha formação científica;

ao Prof. Dr. Vicente G. Toscano, por ter-me iniciado no fazer da química orgânica e por ter-me franqueado o uso dos equipamentos necessários à realização da parte fotoquímica desta Tese;

ao Prof. Dr. Hans Viertler, pelas voltametrias cíclicas e por tudo o que me ensinou;

ao Prof. Dr. Frank Quina, por ter compartilhado comigo o seu modo dialético de pensar a química;

ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, por ter-me indicado o caminho para a apreciação das diversas formas de espectroscopia, além de ter-me franqueado o uso de seu equipamento;

ao Prof. Dr. José Afílio Vanin, cujos entusiasmo e constante incentivo em muito contribuíram para que eu viesse a compreender algo em RMN e para a minha atual forma de ver a química;

aos Profs. Drs. Nicola Petrágnani, Hans Viertler, Helena M. C. Ferraz e Vicente de P. Emerenciano, dos quais tive o privilégio de ter sido aluno, pelos emocionantes cursos que ministraram;

As Profas. Dras. Ohara Augusto e Shirley Schreier, por terem posto à minha disposição o micro-computador e demais periféricos que utilizei para a confecção desta Tese;

ao Prof. Dr. João Valdir Comasseto, pela gentil cessão de reagentes e pelo uso da impressora laser;

ao Prof. Dr. Cláudio Di Vitta, que me ensinou a jamais descartar hipóteses sem testá-las, e a sempre duvidar do que aparenta ser óbvio;

ao Norberto S. Gonçalves, pela gentileza de ter confeccionado diversas pastilhas de KBr e pela obtenção de alguns espectros de infravermelho;

à Daisy B. Rezende, pela minuciosa revisão final;

ao Haroldo de Campos, pela "transcrição" do "Cabaret De La Canne";

à Joanna de Paula Arruda e à Carmen de Arruda Campos, por parte dos desenhos desta Tese;

a Günter Ebeling, Paulo R. Janissek, João F. Ganzerli, Pedro D. Machion, José Eduardo de Oliveira, Leonora Comegno, Denny Corbo, Arthur e Jonas Gruber, Vera L. Pardini, Helena M. C. Ferraz, Válder Russo, Luiz Carlos Roque, Sérgio Funari, Paulo R. Olivato, Sandra G. Zerbini, Fausto Oike, Júlio C. D. Lopes, Neusa e José Eduardo Bevilaqua, Lígia Gomes, Luiz C. D. Gonçalves e Lousã Lopes, pela amizade, convívio e proveitosa interação, ao longo destes anos todos;

à Nilza G. Xavier, ao Laerte V. da Silva e à Sandra Gomes, pelo apoio técnico;

aos professores, funcionários, pós-graduandos e estagiários deste Instituto que, direta- ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho;

à FAPESP e ao CNPq, pelas bolsas de estudo e auxílios concedidos.

INTRODUÇÃO

O estudo desenvolvido na presente tese se insere em uma linha de trabalho existente no grupo de pesquisa liderado pela Professora Blanka Wladislaw, referente à síntese e reatividade de adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas.

Resultados anteriores deste laboratório⁵⁶ mostraram que adutos 2,3-di(alquiltio)-substituídos não sofreram fotociclização a "compostos-gaiola", quando expostos a luz ultravioleta. Foi proposto que esta surpreendente falta de reatividade poderia ser devida aos efeitos eletrônicos dos substituintes.

Assim, pareceu-nos de interesse sintetizar uma série de adutos entre ciclopentadieno e benzoquinonas 2-mono-substituídas, cuja síntese é menos complexa que as dos compostos anteriormente estudados, o que deveria permitir o acesso a uma série maior de adutos, contendo substituintes atraentes ou doadores de elétrons em magnitudes diversas. Esta série de compostos deveria, ainda, apresentar um impedimento estérico à fotociclização constante, porém menor do que o existente no caso dos adutos di-sulfurados, para eliminar a possível interferência deste efeito.

Esta tese apresenta os resultados que obtivemos nesta investigação. Além disso, consideramos de interesse apresentar uma revisão bibliográfica de cunho informativo, sobre a síntese e reatividade dos adutos 2-substituídos e do não-substituído, bem como uma breve introdução aos mecanismos atualmente aceitos para as reações de ciclo-adição, necessárias para a discussão de nossos resultados.

CAPÍTULO 1

ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE BENZOQUINONAS E CICLOPENTADIENO

A presente revisão bibliográfica abrange os trabalhos a respeito da reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinona, ou benzoquinonas-2-substituídas, encontrados na literatura no período de 1906 a 1991. Serão abordados os aspectos sintético e de reatividade. Foram, também, incluídos alguns outros estudos referentes à reação de Diels-Alder de outros dienos com benzoquinonas, significativos para a compreensão deste trabalho.

1.1 Sobre o Aduto de Diels-Alder entre Benzoquinona e Ciclopentadieno

A reação entre benzoquinona e ciclopentadieno, descrita por Albrecht¹ em 1906, é a primeira síntese diênica relatada na literatura, tendo antecedido os trabalhos de Otto Diels em dezenove anos. Albrecht, empregando quantidades equimolares dos reagentes, obteve um composto ao qual atribuiu a estrutura **1**. Este, quando tratado com zinco em ácido acético, conduziu a um di-hidroderivado, cuja estrutura seria **2** (Esquema 1).

ESQUEMA 1

No entanto, em 1928, von Euler e Josephson², ao relatarem a adição de isopreno a benzoquinona (2:1), propuseram a estrutura 3 para o aduto, por eles obtido.

Em 1925, Diels e col.³ relataram a reação entre azo-dicarboxilato de dietila (4) e ciclopentadieno, tendo verificado que o aduto formado apresentava a estrutura (5). Neste mesmo trabalho, os autores também relataram que o aduto entre benzoquinona e ciclopentadieno, quando submetido a hidrogenação catalítica, consumiu, por mol de aduto, apenas dois moles de hidrogênio, o que indicaria a presença de apenas duas ligações duplas na molécula. Com base nestes resultados e no trabalho de von Euler e Josephson², Diels e col. propuseram a estrutura 6 para o aduto entre benzoquinona e ciclopentadieno.

A seguir, em 1928, Diels e Alder⁴ consubstanciaram sua proposta estrutural 6 através de sucessivas reduções, que conduziram à 1,4-metano-cis-decalina 7. Visto que um dos intermediários de redução preparados era o di-hidroderivado, obtido inicialmente por Albrecht, os autores propuseram a estrutura 8 para este composto (Esquema 2), em lugar da estrutura 2, proposta por Albrecht¹.

ESQUEMA 2

Os primeiros estudos sobre a estereoquímica da síntese diênica são devidos a Alder e Stein^{5,6,7}, tendo sido publicados em 1933 e 1934. Nesses artigos, os autores levantaram a hipótese de que seria possível a formação de dois diferentes isômeros para os adutos entre dienos e olefinas, aos quais denominaram endo e exo. No caso específico do aduto entre ciclopentadieno e benzoquinona, estes isômeros encontram-se representados pelas estruturas 10 e 11, respectivamente.

10

11

Tendo estudado diversos dienos e dienófilos, Alder e Stein observaram que usualmente se forma predominantemente, ou exclusivamente, o aduto endo. Alder e Stein^{8,9} estudaram também a isomerização da forma endo em exo, verificando que, muitas vezes, como, por exemplo, no caso do aduto entre ciclopentadieno e anidrido maléico, esta reação foi promovida por aquecimento. Em outros casos, a isomerização foi promovida por tratamento com metóxido de sódio. Deve-se notar que não encontramos, na literatura, nenhum relato de isomerização do aduto endo entre ciclopentadieno e benzoquinona, ao correspondente aduto exo.

Os trabalhos stereoquímicos de Alder e Stein culminaram, em 1937, com a proposição de dois princípios fundamentais¹⁰:

a) o princípio cis, que postula que a reação ocorreria por um mecanismo concertado;

b) o princípio da máxima acumulação de duplas ligações, também conhecido como "Regra de Alder", no qual os autores sugerem a maior proximidade entre as insaturações dos reagentes como fator estabilizante do estado de transição, responsável pela formação preferencial de adutos endo.

Paralelamente, em 1933, Wasserman¹¹ iniciou uma série de estudos mecanísticos sobre a reação entre benzoquinona e ciclopentadieno, demonstrando que ela segue uma lei cinética de 2ª ordem.

A seguir, o mesmo autor¹² investigou, por métodos cinéticos e empíricos, o motivo da adição de benzoquinona a ciclopentadieno ser exclusivamente 1,4 e não 1,2. Tendo medido a entalpia de ativação de Arrhenius para a adição 1,4, ele calculou, usando a teoria eletromagnética clássica, as energias atrativas devidas a interações dipolo/dipolo-induzido nos respectivos estados de transição, para várias distâncias de encontro dos reagentes. O autor estimou a razão entre as constantes de velocidade para as adições 1,4 e 1,2, concluindo que deveria haver uma forte preferência cinética pela adição 1,4.

No mesmo ano, Wasserman¹³ verificou que a reação entre benzoquinona e ciclopentadieno sempre conduz ao aduto 6 endo, isto é, ao aduto 10, independentemente das condições experimentais utilizadas. Ele também demonstrou, por meio de cálculos análogos aos usados anteriormente, que o isômero endo deveria ser cineticamente favorecido, em relação ao exo.

Em 1936, Wasserman¹⁴ não obteve resultados satisfatórios ao tentar explicar a formação exclusiva do isômero endo, através de cálculos das forças de London.

Finalmente, em 1942, Wasserman¹⁵ provou que o mecanismo da reação entre benzoquinona e ciclopentadieno não é radicalar quando verificou que, mesmo em presença de peróxidos, obtém-se o mesmo aduto, sem alteração do comportamento cinético.

Em 1935, Le Fèvre e Le Fèvre¹⁶ relataram que o momento dipolar do aduto 10 é de 1,39D, o que implicaria em um ângulo de 151° entre as carbonilas e indicaria que o anel contendo o grupo enodiona não é plano.

Três anos depois, Cookson e col.¹⁷ relataram, pela primeira vez, a fotociclização do aduto 10, promovida por luz ultravioleta, conduzindo ao "composto-gaiola" 12, fato este que comprovou a configuração endo do composto de partida. Os autores sugeriram que a reação de fotociclização poderia ser usada como critério para se decidir a configuração de outros adutos análogos (Esquema 3).

ESQUEMA 3

Em 1963, Cookson e Hill¹⁸ investigaram a estereoquímica dos derivados hidrogenados do aduto 10 (isto é, do aduto 6) obtidos por Alder e Stein⁹, atribuindo aos mesmos a configuração endo (Esquema 2). No mesmo artigo, os autores relataram a isomerização, por álcali, da dicetona 9 endo em exo e verificaram que estes isômeros podiam ser diferenciados por meio de RMN protônica.

No ano seguinte, Cookson e col.¹⁹ efetuaram um estudo da fotoquímica dos adutos de benzoquinona com ciclopentadieno (10), ciclo-hexadieno (13) e butadieno. Enquanto a irradiação do aduto de butadieno conduziu apenas a materiais resinosos não identificados, a dos outros adutos (10 e 13) conduziu aos respectivos "compostos-gaiola" em altos rendimentos, tanto em solução, como no estado sólido, em presença do oxigênio do ar. Os autores concluíram que a existência da ponte metilênica ou etilênica é um fator estrutural importante para a

reação de fotociclização. No mesmo trabalho, Cookson e col. relataram os valores que obtiveram para as entalpias de isomerização correspondentes a ambas as fotociclizações, calculados a partir dos calores de combustão de reagentes e produtos (Esquema 4).

ESQUEMA 4

Em 1974, Bruce e col.^{20,21} propuseram uma convenção para representar, através de fórmulas planas, os isômeros endo (10) e exo (11) do aduto entre ciclopentadieno e benzoquinona, aos quais corresponderiam, respectivamente, as fórmulas A e B.

Finalmente, em 1985, Al-Hamdany e col.²² investigaram a conformação preferencial do anel contendo o grupo enodiona, no caso do aduto entre benzoquinona e ciclopentadieno (10) através de medidas de tempo de relaxação e de Efeito Nuclear de Overhauser em RMN de ^1H e de ^{13}C . Os autores propuseram duas conformações-limite para este composto: "aberta" (10a) e "fechada" (10f) (Esquema 5).

ESQUEMA 5

Os resultados obtidos por Al-Hamdany e col. indicam que, em solução e à temperatura ambiente, o aduto 10 assume preferencialmente a conformação "aberta", o que seria coerente com a medida de momento dipolar¹⁵ efetuada por Le Fèvre e Le Fèvre¹⁶, indicando que o anel contendo a enodiona não é planar.

1.2 Adutos de Diels-Alder entre Ciclopentadieno e Benzoquinonas Mono-substituídas

Em 1939, Bergman e Bergman²³ efetuaram a reação entre fenil-benzoquinona e ciclopentadieno, obtendo o primeiro aduto deste dieno com uma benzoquinona mono-substituída. Quatro anos depois, Koelsch e Lucht¹⁵ repetiram a mesma reação e propuseram a estrutura 15 para o produto obtido (Esquema 6).

ESQUEMA 6

A comprovação da configuração endo do aduto 15, no entanto, só ocorreu cinquenta anos depois, quando o mesmo foi fotociclizado por Marchand e col.²⁵ (Esquema 7).

ESQUEMA 7

Em 1968, Alder, Floch e Beumling²⁶ relataram a obtenção do aduto 16, entre ciclopentadieno e toluquinona. A configuração deste aduto, no entanto, só foi estabelecida quando Tolstikov e col.²⁷ efetuaram a fotociclização do mesmo, dezoito anos depois (Esquema 8).

ESQUEMA 8

Em 1961, Rakoff e Miles²⁸ efetuaram a reação entre cloro-benzo-quinona e ciclopentadieno, obtendo o aduto 2-cloro-substituído (17) (Esquema 9).

ESQUEMA 9

A primeira investigação sobre a quírmio-seletividade da reação de Diels-Alder envolvendo benzoquinonas substituídas foi publicada em 1963, por Ansell, Nash e Wilson²⁹. Estes autores utilizaram como dienos o butadieno e o 2,3-dimetil-butadieno e chegaram às seguintes conclusões:

a) na reação de Diels-Alder, substituintes atraentes de elétrons ativam a dupla ligação quínóica à qual se encontram ligados, ao passo que substituintes doadores de elétrons a desativam. Isto significa que, no primeiro caso, o produto da reação teria o substituinte na junção formada entre dieno e dienófilo, enquanto no segundo caso, esta junção seria formada a partir da dupla ligação não-substituída.

b) os substituintes apresentaram-se na seguinte ordem de efeito ativante: $\text{CN} > \text{COMe} > \text{CO}_2\text{Me} > \text{CF}_3 > \text{H-F} > \text{Cl} > \text{Me, OAc} > \text{NMe}\phi, \text{MeO, MeS}$.

c) em alguns casos, o impedimento estérico causado por um substituinte volumoso pode superar os efeitos eletrônicos, dificultando a formação do aduto substituído na junção.

Em 1981, Rozeboom, Tegmo-Lasson e Houk³⁰, por meio de cálculos *ab initio* (STO-3G), confirmaram as conclusões de Ansell e col. a respeito dos efeitos eletrônicos de substituinte na reação de Diels-Alder.

Em 1964, Gates, Jr. e col.³¹ fizeram reagir a 2-(1-fenil-5-mercapto-tetrazol)-benzoquinona (18) com ciclopentadieno, obtendo o aduto 19 (Esquema 10).

ESQUEMA 10

Em 1965, O'Brien e Gates, Jr.³² verificaram que o referido aduto 19 também se forma pela reação entre 1-fenil-5-mercapto-tetrazol e o 2,3-epóxido do aduto entre benzoquinona e ciclopentadieno (20). Os autores comprovaram a configuração endo do produto obtido por meio de fotociclização (Esquema 11).

ESQUEMA 11

Em 1966, Gates, Jr. e col.³³ verificaram que a reação do epóxido 20 com mercaptanas heterocíclicas, tais como 2-quinolinotiol e 2-mercapto-benzotiazol, conduz ao adutos 2-substituídos correspondentes (21a-b). No entanto, no caso de alquil- e aril-mercaptanas ocorreu tautomerização, sendo obtidas as hidroquinonas 2-substituídas correspondentes (22) (Esquema 12).

ESQUEMA 12

Ainda no mesmo trabalho, foi relatada a obtenção de alguns outros adutos mono-substituídos (23a-d), por reação de Diels-Alder entre 2-(p-toliltio)-, 2-isopropil-, 2-t-butil- e 2-p-tolil-benzoquinona (24a-d) e ciclopentadieno (Esquema 13).

ESQUEMA 13

onde: Z = Me- -S- (a) ; (b) ; (c) ; Me- - (d) .

No mesmo ano, Scribner³⁴ efetuou a reação entre 2,3-dimetil-1,3-butadieno e 2,3-diciano-6-fenil-sulfonil-benzoquinona (25), obtendo uma mistura de adutos epiméricos (3:2), ambos contendo o grupo fenil-sulfonila na junção (Esquema 14), e concluiu que este substituinte é mais fortemente ativante do que dois grupos ciano.

ESQUEMA 14

Em 1969, Barltrop e Giles³⁵ reagiram a metóxi-benzoquinona com ciclopentadieno, obtendo o aduto 26. No entanto, a prova de que o mesmo possui configuração endo foi obtida apenas em 1984, quando este composto foi fotociclizado por Mehta e col.³⁶ (Esquema 15).

ESQUEMA 15

Em 1974, Bruce³⁷, em um artigo de revisão, relatou resultados inéditos sobre a reação entre benzoquinonas mono-substituídas e ciclopentadieno, dos quais poucos foram posteriormente publicados²² com parte experimental. Assim, as benzil-, α -acetóxi-alkil- e α -hidróxi-alkil-benzoquinonas conduziram²² aos adutos 2-substituídos correspondentes 27a-g, de configuração endo. A 2-(trifluorometil)-benzoquinona produziu uma mistura (3:1) dos adutos 2-(trifluorometil)- (28) e 4a-(trifluorometil)-substituídos (29), ambos de configuração endo. As acetil-, propionil-, isobutiril- e fenacetil-benzoquinonas deram origem aos adutos endo-4a-acil-substituídos 30a-d. Estes reagiram novamente com ciclopentadieno, formando os respectivos bis-adutos 31a-d, cuja pirólise conduziu aos adutos endo-2-acil-substituídos 32a-d. Finalmente, as quinonas pivaloil- e benzoil-substituídas produziram exclusivamente os respectivos adutos endo-2-substituídos 32e-f, fato que os autores atribuíram ao efeito estérico do substituinte. Em todos os casos, Bruce e col.^{22,37} utilizaram-se da reação de fotociclização para determinar a configuração dos adutos obtidos (Esquema 16).

ESQUEMA 16

onde: Z = H, R = CH₂Ø (a); Z = OH, R = Me (b); Z = OH, R = *i*-Pr (c); Z = OH, R = *t*-Bu (d); Z = OH, R = CH₂Ø (e); Z = OH, R = Ø (f); Z = OAc, R = CH₂Ø (g).

onde: R = *t*-Bu (e); Ø (f).

ESQUEMA 16 (continuação)

onde: R = Me (a); Et (b); *i*-Pr (c); CH₂O (d).

Em 1977, Hayakawa e Schmid³⁸ fizeram reagir norbornadieno (33) com fenil-acetileno, em presença de luz ultravioleta e de pentacarbo-nilo de ferro e obtiveram, entre outros produtos, o aduto 2-fenil-substituído 34, com rendimento de 10% (Esquema 17). A configuração *exo* do mesmo (34) foi determinada por meio de RMN de ¹H, pelo método de O'Brien e Gates, Jr.^{32,39}, o qual havia sido inicialmente estabelecido para a investigação das configurações de adutos di-substituídos³². Deve-se ressaltar que o aduto 34 é o único exemplo conhecido, até o presente, de um aduto 2-substituído de configuração *exo*.

ESQUEMA 17

Em 1978, Ichihara e col.⁴⁰ prepararam os adutos 2-hidróxi-metil e 2-acetóxi-metil-substituídos (35a-b), a partir de ciclopentadieno e das quinonas correspondentes (Esquema 18). Os autores verificaram, pelo método de O'Brien e Gates, Jr.^{32,39}, que ambos os adutos obtidos possuíam a configuração endo.

ESQUEMA 18

Em 1984, Marchand e col.⁴¹ efetuaram a reação entre ciclopentadieno e nitro-benzoquinona (36) e obtiveram uma mistura de isômeros endo e exo (25:7) do aduto substituído na junção (Esquema 19). Deve-se ressaltar que, submetendo esta mistura à radiação ultravioleta, os autores obtiveram o "composto-gaiola" correspondente ao aduto endo, recuperando o aduto exo inalterado.

ESQUEMA 19

No mesmo ano, Okamoto e col.¹⁷ obtiveram, a partir de ciclopentadieno e das 2-metiltio-, 2-feniltio- e 2-N-acetamido-benzoquinonas, os adutos 2-substituídos correspondentes (37a-c), cuja configuração endo comprovaram por fotociclização (Esquema 20).

ESQUEMA 20

onde: Z = MeS (a); SØ (b); AcNH (c).

No ano seguinte, Marchand e Sivakumar Reedy¹³ prepararam o "composto-gaiola" 1-bromo-substituído 38, em diversas etapas, a partir do "composto-gaiola" não-substituído (Esquema 21). Deve-se ressaltar que este é o único caso que encontramos de "composto-gaiola" mono-substituído cuja síntese não foi feita por fotociclização de um aduto de Diels-Alder.

ESQUEMA 21

Em 1989, Marchand e col.²⁵ fizeram reagir ciclopentadieno e as 2-(p-ciano-fenil)- e 2-(p-metóxi-fenil)-benzoquinonas (39a-b), obtendo os adutos 2-substituídos correspondentes (40a-b), de configuração endo comprovada por fotociclização (Esquema 22).

ESQUEMA 22

onde: Z=CN (a); MeO (b).

No mesmo ano, Carreño, Garcia Ruano e Urbano¹¹ fizeram reagir a (S)-2-(p-tolueno-sulfinil)-benzoquinona com ciclopentadieno e obtiveram dois diastereômeros opticamente ativos (41a-b) do aduto 2-(S)-(p-tolueno-sulfinil)-substituído (Esquema 23), ambos de configuração endo comprovada por fotociclização.

ESQUEMA 23

CAPÍTULO 2

REAÇÕES DE CICLO-ADIÇÃO

Tendo em vista que a presente tese envolve a investigação tanto de reações de Diels-Alder como de fotociclizações, consideramos de interesse apresentar uma breve introdução aos mecanismos atualmente aceitos, para ambos os tipos de reação.

Estes mecanismos são, essencialmente, devidos a Woodward e Hoffman^{15,16} que, a partir de 1965, iniciaram a publicação de uma série de artigos, nos quais apresentaram suas idéias a respeito da conservação de simetria de orbitais em reações orgânicas. Essas idéias foram objeto de diversas monografias^{17,18} e são fundamentais para a compreensão do mecanismo de diversas reações, inclusive o das reações de ciclo-adição.

Há dois tipos principais de reações de ciclo-adição: as ciclobutações concertadas, que são do tipo $[2+2]$, e as reações de Diels-Alder, que são $[4+2]$.

2.1 Reações $[4+2]$

A reação de Diels-Alder entre butadieno e etileno constitui-se em um exemplo clássico deste tipo de reações, tendo sido escolhida por Woodward e Hoffman¹⁵ para ser analisada do ponto de vista da conservação de simetria de orbitais. Inicialmente, os autores propuseram que o estado de transição (Figura 1) seria formado pela aproximação dos reagentes segundo planos paralelos, de forma que haveria um plano bissector (σ_1), perpendicular aos dos reagentes, o qual seria o elemento de simetria do estado de transição.

Figura 1: O elemento de simetria do estado de transição.

A seguir, Woodward e Hoffmann classificaram os orbitais dos reagentes e do produto (Figura 2), dividindo-os em simétricos (S) ou anti-simétricos (A), em relação ao plano de simetria (σ_1). A partir destas informações, os autores construíram o diagrama de correlação de orbitais para a referida adição (Figura 3).

Como se pode observar pela análise da Figura 3, há apenas correlações entre orbitais ligantes de reagentes e de produtos, bem como entre os orbitais anti-ligantes dos mesmos, não havendo correlações cruzadas, o que indica que, neste caso, partindo-se dos reagentes no estado fundamental, chega-se ao produto também no estado fundamental. Woodward e Hoffmann, então, postularam que diagramas deste tipo (Figura 3) são típicos de processos termicamente permitidos.

Deve-se ressaltar que a conclusão de que ciclo-adições [4+2] são permitidas por via térmica é geral. Tanto os diagramas de correlação de orbitais para casos mais complexos, envolvendo moléculas maiores, construídos por métodos bem estabelecidos¹⁷⁻¹⁹, como resultados experimentais¹⁷⁻¹⁹, confirmam este fato.

Figura 2: Simetria dos orbitais de etileno, butadieno e ciclo-hexeno, para a reação de ciclo-adição.

Figura 3: Diagrama de correlação de orbitais para a reação de Diels-Alder entre etileno e butadieno.

Por outro lado, em casos mais complexos como, por exemplo, no da reação entre benzoquinona e ciclopentadieno, surge a questão da formação preferencial do isômero endo. Woodward e Hoffmann¹⁶ analisaram o caso análogo envolvendo anidrido maléico e ciclopentadieno chegando, novamente, a conclusões gerais^{17,18}. Cabe aqui definir-se os orbitais designados conjuntamente pela expressão "orbitais de fronteira" como sendo o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular não-ocupado de menor energia (LUMO). A explicação para a formação preferencial do isômero endo, proposta por Woodward e Hoffmann¹⁶, adaptada ao caso da reação entre ciclopentadieno e benzoquinona, é a seguinte:

a) a interação mais importante, no estado de transição, deve-se dar entre os orbitais de fronteira mais próximos em energia de cada reagente, isto é, entre o HOMO do dieno e o LUMO³⁰ da quinona (Figura 4).

Figura 4: Estados de transição para a formação dos adutos entre ciclopentadieno e benzoquinona.

b) a Figura 4 mostra que, em ambos os estados de transição, há interações ligantes entre os orbitais dos átomos que, no produto, farão parte da junção dos anéis. Entretanto, somente no caso do estado de transição endo há interações orbitais secundárias ligantes entre outros átomos, não ligados no produto, que seriam responsáveis pelo favorecimento da formação do isômero endo.

No caso da reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas mono-substituídas surge, ainda, mais um aspecto a ser considerado, o da quírmio-seletividade da reação. Houk e col.³⁰ demonstraram, em 1981, que também esta questão pode ser satisfatoriamente explicada no âmbito das idéias de Woodward e Hoffmann. Porém, neste caso, é necessário que se conheçam as magnitudes dos coeficientes dos orbitais de fronteira, além dos respectivos sinais.

Houk e col.³⁰ demonstraram, por meio de cálculos (STO-3G) que, para o LUMO de benzoquinonas 2-substituídas (Figura 5), as magnitudes dos coeficientes de orbital podem ser ordenadas da seguinte forma para substituintes doadores de elétrons: $C-5 > C-6 > C-3 > C-2$, enquanto que, para atraentes de elétrons, a ordem seria: $C-3 > C-6 > C-5 > C-2$.

onde: D representa um grupo doador de elétrons e
A um grupo aceptor de elétrons

Figura 5: LUMO de benzoquinonas mono-substituídas.

Os autores também demonstraram que, ao contrário do caso da benzoquinona não-substituída, os orbitais de fronteira daquelas mono-substituídas apresentam um nó sobre as carbonilas.

De acordo com Houk e col.³⁰, a reação de Diels-Alder deve ocorrer de modo que as novas ligações sejam formadas entre aqueles átomos terminais de cada reagente possuidores das maiores magnitudes de coeficientes de orbital.

2.2 Reações [2+2]

No caso das ciclo-adições [2+2], Woodward e Hoffmann¹⁵ selecionaram como exemplo a ciclobutanação do etileno. A geometria proposta por estes autores para o estado de transição, bem como os respectivos elementos de simetria, os planos α_1 e α_2 , encontram-se representados na Figura 6. Os orbitais moleculares, classificados por simetria, estão representados na Figura 7, enquanto a Figura 8 corresponde ao respectivo diagrama de correlação de orbitais.

Figura 6: Ciclobutanação do etileno.

Figura 7: Simetria dos orbitais, para a ciclobutanação do etileno.

Figura 8: Digrama de correlação de orbitais, para a ciclobutanação.

Pode-se notar que há correlações entre orbitais moleculares ligantes dos reagentes e orbitais anti-ligantes do produto, e vice-versa, o que indica que, partindo-se dos reagentes no estado fundamental, chega-se ao produto em um estado duplamente excitado. Por outro lado, partindo-se de um dos reagentes no primeiro estado excitado e, do outro, no fundamental, alcança-se o primeiro estado excitado do produto.

Woodward e Hoffmann postularam que diagramas deste tipo (vide Figura 8) são típicos de processos permitidos por via fotoquímica, mas proibidos termicamente. Deve-se, novamente, ressaltar a generalidade desta conclusão.

Entretanto, em um processo fotoquímico, quando uma molécula -- ou, mais especificamente, uma parte da molécula como, por exemplo, uma dupla ligação -- absorve luz, pode-se dizer que um elétron foi promovido, passando do HOMO para o LUMO. Estes orbitais, agora semi-ocupados, passam a ser designados por "HOMO" e "LUMO" (Figura 9).

Figura 9: Estado fundamental (a) e os primeiros singlete (b) e tripleto (c) excitados de uma molécula orgânica hipotética.

A molécula excitada possui dois elétrons desemparelhados, o que dá origem a dois possíveis estados eletrônicos: singlete, onde os elétrons têm spins contrários, e tripleto, no qual os spins são iguais. As relações existentes entre estes estados excitados encontram-se resumidas no Diagrama de Jablonski⁵⁸ (Figura 10).

Processo emissivo: —————→
 Processo não emissivo: ~~~~~→

a = absorção; p = fosforescência; f = fluorescência; vr = relaxação vibracional; ic = conversão interna; isc = cruzamento inter-sistemas.

Figura 10: Diagrama de Jablonski.

Observando-se a Figura 10, pode-se perceber que os estados excitados, caso não sejam interceptados por uma reação química, reverterem ao estado fundamental, com ou sem emissão de luz. No caso da dimerização do etileno, teríamos a interceptação de uma molécula excitada de etileno por outra, no estado fundamental.

Segundo Houk⁵¹, interações deste tipo tendem a formar complexos no estado excitado, mais estáveis do que ambas as espécies componentes em separado. No caso do complexo ser singlete, este deveria ter geometria e energia próximas às do estado de transição para a reação térmica correspondente, particularmente no caso de se tratar de uma reação proibida por via térmica. Em seguida, a conversão interna (IC), que é rápida, levaria o complexo ao estado fundamental, onde a relaxação vibracional (VR) o conduziria ao nível de menor energia vibracional do produto (Figuras 10 e 11). Um exemplo de ciclo-adição [2+2] concertada, envolvendo um estado singlete, é a formação de octametil-ciclobutano, pela irradiação do tetrametil-etileno, relatada por Arnold e Abraitys⁵².

Figura 11: Representação esquemática de superfícies de energia potencial, para uma fotociclo-adição.

Ainda de acordo com Houk⁵¹, caso se trate, inicialmente, de um estado tripleto, se bem que o processo concertado pudesse ocorrer, seria pouco provável que o complexo formado alcançasse uma geometria adequada para tal processo. Em vista disso, a conversão inter-sistemas (ISC, vide Figura 10) somente poderia ocorrer em geometrias compatíveis com a formação de intermediários bi-radicalares:

Sabendo que as ciclo-adições de enodionas a olefinas envolvem estados triplete^{25,53}, Dilling⁵⁴ propôs a existência de um intermediário bi-radicalar (Figura 12) no caso da fotociclização dos adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinona.

Figura 12: Intermediário proposto para a fotociclização de adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinona.

Yoshida, Kimura e Yoneda⁵⁵ forneceram uma evidência adicional da existência deste tipo de intermediário, ao irradiarem a trans-3-hexeno-2,5-diona (42) em presença de tetrametil-etileno obtendo, além do ciclobutano (43), um sub-produto acíclico (44), proveniente de um bi-radical (Esquema 24).

ESQUEMA 24

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados anteriores de nosso laboratório⁵⁶ demonstraram que o aduto 2,3-di(metiltio)- e 2,3-di(benziltio)-substituídos (15a-b), ambos de configuração endo, quando submetidos à luz ultravioleta, não sofrem a reação de fotociclização (Esquema 25).

ESQUEMA 25

onde: Z=SMe (a); SCH₂C₆H₅ (b).

Foi sugerido⁵⁶ que a provável causa desta surpreendente falta de reatividade dos adutos di(alquiltio)-substituídos (15a-b) seria o aumento da densidade eletrônica da enodiona, proveniente dos efeitos eletrônicos dos substituintes.

A possibilidade de que o impedimento estérico, causado pelos substituintes, no estado de transição, fosse o responsável por esta falta de reatividade parecia pouco provável, pois o aduto endo-2,3-dimetóxi-substituído (15c), fotociclizado por Kanematsu e col.⁵⁷, deveria possuir um impedimento estérico comparável ao do aduto 15a.

Em vista disso, consideramos de interesse investigar a relação entre os efeitos eletrônicos e a reatividade, na reação de fotociclicização.

Dada a dificuldade para a obtenção de adutos 2,3-di-substituídos⁵⁶, adequados para este fim, consideramos que conclusões equivalentes poderiam ser obtidas a partir de adutos mono-substituídos.

Assim, decidimos sintetizar uma série de adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas 2-substituídas, cujos substituintes fossem variados do ponto de vista dos efeitos eletrônicos, mas comparáveis quanto ao impedimento estérico.

O presente trabalho contém duas partes bem distintas, porém intimamente relacionadas, a primeira, tratando da obtenção de adutos de Diels-Alder mono-substituídos e, a segunda, das reações de fotociclicização dos mesmos.

3.1 ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE CICLOPENTADIENO E BENZOQUINONAS 2-SUBSTITUÍDAS

3.1.1 INTRODUÇÃO

Para a obtenção dos adutos **46**, substituídos por enxofre, nitrogênio, oxigênio, selênio ou halogênio, ligados ao sistema enodionico, utilizamos dois caminhos sintéticos, A e B (Esquemas 26 e 27).

ESQUEMA 26

Caminho A

onde: Z = OCH₃ (a); NHC₆H₅ (b); SC₆H₅ (c); Br (d); Cl (e);
OC₆H₅ (f); SC₆H₄Cl(p) (g);

ESQUEMA 27

Caminho B

onde: X = Br (d) ou Cl (e)
e Z = SCH₃ (h); SCH₂C₆H₅ (i); SeC₆H₅ (j);
SO₂C₆H₅ (k); SC₆H₄OCH₃(p) (l); SC₆H₄NO₂(p) (m).

Enquanto o Caminho A corresponde à reação de Diels-Alder, o Caminho B envolve a substituição do halogênio do aduto 2-cloro- ou 2-bromo-substituído por um nucleófilo.

O Caminho A permite a obtenção de adutos contendo diversos hetero-átomos, inclusive os derivados halogenados (16e e 16f), que seriam os precursores para as reações de substituição do Caminho B. Entretanto, o Caminho A (Esquema 26) nem sempre pode ser utilizado, pois não permite obter adutos 2-substituídos por grupos atraentes de elétrons como, por exemplo, nitro ou ciano (vide cap.1, páginas 10 e 11).

3.1.2 REAÇÕES DE DIELS-ALDER (CAMINHO A)

Inicialmente, foram por nós efetuadas as sínteses das benzoquinonas 2-substituídas (17a-g), reagentes de partida para a obtenção dos adutos correspondentes.

Obtivemos a 2-metóxi-benzoquinona (17a), em 64% de rendimento, pela oxidação⁵⁸ com dicromato de sódio da hidroquinona (18a) formada "in situ" por rearranjo de Dakin⁵⁹ da vanilina (19) (Esquema 28).

ESQUEMA 28

A 2-anilino-benzoquinona (47b) foi preparada em 31% de rendimento, pela adição de anilina à benzoquinona^{60,61}, tendo a 2-anilino-hidroquinona (48b) intermediária sofrido oxidação^{60,61} pelo excesso de benzoquinona presente (Esquema 29).

ESQUEMA 29

Analogamente, a 2-feniltio-benzoquinona (47c) foi obtida em rendimento de 73%, pela adição de tiofenol à benzoquinona^{33,62} em excesso (Esquema 30).

ESQUEMA 30

A 2-(p-cloro-feniltio)-benzoquinona (47g), inédita, foi por nós obtida em 42% de rendimento, pelo mesmo procedimento, utilizando p-cloro-tiofenol (Esquema 31).

ESQUEMA 31

As 2-cloro- (18e) e 2-bromo-hidroquinonas (18d) foram obtidas em rendimentos de 92 e 98%, respectivamente, pela adição à benzoquinona do haleto de hidrogênio anidro correspondente⁶³. Estas, quando submetidas à oxidação catalítica por pentóxido de vanádio⁶⁴, forneceram as 2-cloro- (17e) e 2-bromo-benzoquinhonas (17d), em rendimentos de 84 e 86%, respectivamente (Esquema 32).

ESQUEMA 32

onde: X = Br (d); Cl (e).

Finalmente, a 2-fenóxi-benzoquinona (17f) foi obtida em 4 etapas, a partir do guaiacol (50), segundo o método de Ungnade e col.⁶⁵⁻⁶⁷ (Esquema 33).

ESQUEMA 33

As benzoquinonas (47a-f) foram identificadas por métodos espectroscópicos (RMN de ¹H e I.V.) e por ponto de fusão, enquanto a 2-(p-cloro-feniltio)-benzoquinona (47g), inédita, foi, também, caracterizada por análise elementar.

A adição de ciclopentadieno às benzoquinonas (47a-g), à temperatura ambiente e na ausência de catalizadores, conduziu aos adutos de Diels-Alder correspondentes (46a-g), com rendimento médio de 80% (Esquema 34).

Todos estes adutos foram caracterizados por análise elementar e por métodos espectroscópicos (RMN de ¹H, de ¹³C e I.V.).

ESQUEMA 31

3.1.3 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO POR NUCLEÓFIOS, NO ADUTO HALOGENADO (CAMINHO B)

Para decidirmos qual aduto halogenado seria o reagente de partida a ser utilizado, julgamos de interesse comparar qualitativamente a reatividade dos adutos bromado (46d) e clorado (46e), frente ao mesmo nucleófilo, o metil-mercapteto de sódio (Esquema 35). A Tabela 1 indica os rendimentos dos produtos isolados obtidos, ao variarmos o substrato e o solvente.

ESQUEMA 35

TABELA 1. Comparação entre os adutos halogenados:

Aduto	X	Solvente	Tempo	Rendimento
46e	Cl	metanol	5 min	78%
46e	Cl	metanol + dicloro-metano	5 min	80%
46d	Br	metanol	5 min	24%
46d	Br	metanol + dicloro-metano	5 min	47%

A maior reatividade do cloro-, em relação ao bromo-derivado, apesar de inesperada, será explicada pelas considerações mecanísticas a página 42.

Sendo o uso do aduto clorado (**46e**) mais vantajoso, passou-se a utilizá-lo como precursor para a síntese de outros adutos 2-mono-substituídos (**46**).

Inicialmente, foram empregados nucleófilos de enxofre e de selênio. Os resultados, por nós obtidos, encontram-se indicados no Esquema 36, sendo que todos os adutos (**46h-m**) inéditos foram caracterizados através de análise elementar e de métodos espectroscópicos (I.V., RMN de ^1H e ^{13}C).

ESQUEMA 36

O mecanismo da reação do aduto clorado com nucleófilos é análogo àquele proposto para a reação correspondente do aduto diclorado⁵⁶, consistindo em uma adição-eliminação (Esquema 37).

ESQUEMA 37

A estabilidade do intermediário aniónico formado, seria tanto maior, quanto maior a eletronegatividade do halogênio presente.

Procurando-se estender a reação de adição-eliminação (Caminho B) a nucleófilos de carbono, fez-se reagir o aduto clorado (16e) com os carbânions do ester malônico e da acetil-acetona (Esquema 38). Entretanto, verificou-se que, em ambos os casos, em lugar da substituição do cloro, ocorreu a aromatização do aduto clorado (16e), demonstrando que os carbânions se comportaram como bases.

ESQUEMA 38

O mecanismo da aromatização, apresentado no Esquema 39, corresponde à enolização das carbonilas, em meio básico.

ESQUEMA 39

Concluimos, portanto, que o Caminho B também apresenta uma limitação, pois a reação de substituição é aplicável apenas a nucleófilos que sejam bases moles (derivados de enxofre e de selênio), falhando, porém, com nucleófilos mais duros (carbânions), dentro de uma mesma faixa de pK_a . Este fato concorda com resultados anteriores de nosso laboratório⁵⁶, onde o aduto diclorado (lb) sofreu aromatização por ação de nucleófilos de nitrogênio e de oxigênio.

3.1.4 DETERMINAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DOS ADUTOS 2-SUBSTITUÍDOS

Se bem que as reações de Diels-Alder envolvendo quinonas conduzam, usualmente, a adutos endo (produtos cinéticos) e não aos isômeros exo correspondentes (termodinamicamente mais estáveis), era necessário determinar a configuração dos compostos por nós obtidos, antes de podermos passar aos estudos de fotociclização. Para este fim, utilizou-se RMN ^{13}C , como fora feito anteriormente em nosso laboratório para o caso análogo de adutos 2,3-di-substituídos⁵⁶. Este método^{68,69} baseia-se em efeitos de blindagem, induzidos pelos carbonos carbonílicos C1 e C4 (vide Figura 13) que, no aduto endo, se encontram em gama-gauche aos carbonos da dupla ligação da porção ciclopentênica (C-6 e C-7) e, no aduto exo, ao carbono da ponte metilênica (C-9).

Figura 13: Isômeros configuracionais dos adutos 2-substituídos.

No caso dos adutos endo, havia sido estabelecido que o sinal devido a C-9 deve-se encontrar na região de 47,3 a 48,8 ppm, sendo blindado em cerca de 8 ppm, nos adutos exo, em virtude do efeito gama-gauche. Por outro lado, os carbonos C-6 e C-7 absorvem, no caso do endo, entre 135,0 e 136,6 ppm, sendo desblindados em cerca de 3 ppm nos adutos exo.

Entretanto, a identificação do sinal correspondente a C-9, no espectro de RMN ^{13}C ("noise decoupled"), é bastante difícil, devido à assimetria de nossos adutos. Decidiu-se, portanto, realizar o experimento denominado APT ("Attached Proton Test"), que permitiu a identificação inequívoca do sinal de C-9, único metileno presente nestes compostos.

Os resultados obtidos (Tabela 2) indicaram configuração endo para todos os adutos estudados, independentemente do caminho sintético utilizado para sua obtenção (vide Esquemas 26 e 27).

TABELA 2. RMN ^{13}C de Adutos Mono-Substituídos:

<u>Z</u>	<u>C-9</u>	<u>C-6/7</u>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	48,84	133,72
16b	=	136,14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$	48,76	134,38
16c	=	135,12
MeO	48,73	134,28
16a	=	135,36
Cl	48,85	134,69
16e	=	135,47
MeS	48,83	134,68
16h	=	135,67
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$	49,08	134,55
16i	=	135,52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	49,01	134,21
16k	=	135,47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$	48,92	134,83
16j	=	135,71
$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}$	48,98	134,80
16m	=	135,86
$\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{S}$	48,87	134,70
16l	=	135,67
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	48,94	134,62
16f	=	135,76
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}$	48,55	134,36
16g	=	135,35
Br	48,54	134,71
16d	=	135,44

A configuração endo do aduto 2-fenil-sulfonil-substituído (16k) foi por nós comprovada, através de RMN ^1H de 200 MHz, pelo método de O'Brien e Gates, Jr.³². Este método consiste na análise das constantes de acoplamento próton-próton, em comparação aos valores de literatura para sistemas análogos, contendo o esqueleto norbornânico^{32,70-73}.

O'Brien e Gates, Jr.³² utilizaram esta metodologia para analisar o caso, mais simples do ponto de vista espectroscópico, dos adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas 2,5- ou 2,6- disubstituídas, os quais possuíam um grupo metila ligado ao carbono na posição 1a. Nestes compostos, o sinal devido ao próton 8a é um doublete, cuja constante de acoplamento ($J_{8a,8}$) pôde ser medida diretamente de um espectro obtido a 60MHz. A magnitude desta constante de acoplamento depende marcadamente da geometria local, permitindo assim deduzirem-se as configurações dos adutos em questão.

No caso dos nossos adutos mono-substituídos (16), que possuem um próton em 1a, em lugar do grupo metila dos compostos de O'Brien e Gates, Jr.³², observam-se os sinais devidos aos prótons 1a e 8a como um multiplete a 60MHz, que se resolve, a 200MHz, no sub-espectro AB de um sistema ABMN, onde $J_{M,N} = 0$ Hz, $J_{M,A} = 0$ Hz e $J_{N,B} = 0$ Hz.

O espectro de RMN ^1H (200MHz) do aduto 2-fenil-sulfonil-substituído (16k) foi analisado (Espectro 1). Com os dados obtidos, realizou-se uma simulação espectral⁷³, obtendo-se excelente concordância entre os sub-espectros experimental e simulado (Espectros 2 e 3).

Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 3, confirmando a configuração endo do aduto 2-fenil-sulfonil-substituído (16k), quando comparados com os valores de literatura^{32b,70-73}, para ambas as configurações (Tabela 4).

TABELA 3. Constantes de acoplamento próton-próton, para o aduto **46k**:

		ADUTO J(em Hz)
J _{4a,5}	e J _{8,8a}	3,78 e 3,69
J _{4a,9a}	- J _{8a,9a}	0,00
J _{4a,9s}	- J _{8a,9s}	0,00
J _{4a,8a}		8,96

TABELA 4. Valores típicos de constantes de acoplamento, para compostos de esqueleto norbonânico^{32b,70-73}:

(J em Hz)	ADUTO <u>ENDO</u> H _{4a} e H _{8a} <u>exo</u>	ADUTO <u>EXO</u> H _{4a} e H _{8a} <u>endo</u>
J _{4a,5} - J _{8,8a}	1,00	0,00
J _{4a,9a} - J _{8a,9a}	0,00	0,00
J _{4a,9s} - J _{8a,9s}	0,00	2,00 - 3,00
J _{4a,8a}	7,40 - 9,30	6,00 - 9,00

PROTON
DATE 17-8-88
TIME 17:21

SOLVENT C6Cl6
SF 200.132
SF0 200.130
SF02 200.130
SF2 200.132

SY 00.1300000
O1 3200.000
SI 32700
TD 27832
SM 1800.786
HZ/PT .120
VD 0.0

PW 1.0
RO 1.000.
AO 7.123
RO 40
NS 21
TE 207

DE 310.0
DR 12
DM 255
FW 2500
O2 -10000.000
OP 14L P0

LO .300
OB 0.0
NC -1
CX 35.00
CY 10.00
F1 9.109P
F2 -.008P

MI .01
DC 1.000
HZ/CM 90.010
PPM/CM 1.200
IS 1
SR 2342.04

ESPECTRO 1

RMN ¹H (200MHz) do aduto
2-fenil-sulfonil-substi-
tuído (46k).

ESPECTRO 2

Experimental (Ampliação)

657,1 $\pm$ 0,3 647,9 $\pm$ 0,3 ESPECTRO 3

Simulado com o programa
RACCOON (de autoria de
P.F. Schatz)

3.2 REAÇÕES DE FOTOCICLIZAÇÃO DOS ADUTOS DE DIELS-ALDER 2-SUBSTITUÍDOS

Tendo em mãos os adutos 16a-c,e-m, iniciamos o estudo das reações de fotociclização, com a finalidade de obter os correspondentes compostos-gaiola (Esquema 41).

ESQUEMA 41

onde: Z = OCH₃ (a); NHC₆H₅ (b); SC₆H₅ (c); Cl (e); OC₆H₅ (f); SC₆H₄Cl(p) (g); SCH₃ (h); SCH₂C₆H₅ (i); SeC₆H₅ (j); SO₂C₆H₅ (k); SC₆H₄OCH₃(p) (l); SC₆H₄NO₂(p) (m).

Os adutos foram submetidos à luz ultravioleta de uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão. Utilizou-se um filtro de vidro Pyrex, que é opaco abaixo de 280nm, com o objetivo de se evitar a absorção de luz pelos fotoprodutos (52). As irradiações foram interrompidas quando se verificou, por meio de RMN ¹H ou C.G., o total desaparecimento do reagente de partida, ou após seis horas, caso a concentração do reagente de partida permanecesse inalterada. A Tabela 5 indica o tempo necessário para as irradiações efetuadas, assim como os rendimentos químicos (48 a 88%) dos produtos por nós obtidos (52), que foram caracterizados por análise elementar e por métodos espectroscópicos (RMN de ¹H, de ¹³C e I.V.).

TABELA 5. Tempos de irradiação e rendimentos, para as fotociclizações dos adutos 16:

Adutos (<u>16</u>)	Tempo de irradiação (minutos)	Rendimentos isolados (%)
a	161	88
b	360	NF*
c	360	85
e	941	85
f	382	85
g	253	63
h	163	76
i	139	76
j	1227	60
k	140	55
l	360	NF*
m	236	48

* NF = não fotocicliza.

Pode-se observar que os adutos 2-(p-metóxi-feniltio)- e 2-anilino-substituídos (16l e 16b), ambos de configuração endo, surpreendentemente não sofreram fotociclização. Este fato indica que a ausência de fotorreatividade não é um fenômeno restrito aos adutos 2,3-di-sulfurados (15a-b), ocorrendo, também, no caso dos adutos mono-substituídos (16). Portanto, concluímos que a configuração endo é uma condição necessária, mas não suficiente, para que ocorra a fotociclização.

Como os rendimentos químicos não permitiram que se tirassem conclusões a respeito do efeito do substituinte na reação de fotociclização, consideramos de interesse medir os rendimentos quânticos desta reação, que deveriam possibilitar uma avaliação quantitativa do efeito do substituinte na referida reação.

Cabe esclarecer que rendimento quântico é definido⁷⁵ como a razão entre o número de moléculas que sofrem um determinado processo, a partir de um estado excitado, e o número de fótons absorvidos. Em outras palavras, o rendimento quântico é a razão entre a constante de velocidade do mesmo processo e a somatória de todos os processos de desativação envolvidos. Isto é ilustrado no Esquema 12.

ESQUEMA 12

$$\Phi_r = k_r / (k_r + k_d) \quad (1)$$

Portanto, de acordo com a Equação 1, quanto mais eficiente for a formação do produto P, mais Φ_r tenderá à unidade.

Para se avaliar o significado cinético do rendimento quântico no caso da fotociclização dos adutos de Diels-Alder é necessário definir, inicialmente, o mecanismo desta reação. Pareceu-nos que o mecanismo proposto por Margaretha⁷⁶ para a foto-ciclobutanação de olefinas e enonas (Esquema 13) seria adequado às fotociclizações, por nós investigadas.

ESQUEMA 13

onde, E = enodiona; O = olefina; P = produto.

Como o rendimento quântico observado (ϕ_{obs}) é o produto dos rendimentos quânticos de cada passo individual, e como o rendimento quântico de cruzamento inter-sistemas do primeiro estado singlete excitado para o primeiro estado tripleto excitado pode ser considerado unitário⁷⁶, teremos:

$$\phi_{obs} = \phi_{isc1} \cdot \phi_r \cdot \phi_p = k_r \cdot k_p / [(k_{isc2} + k_r) \cdot (k_p + k_d)] \quad (II).$$

Isto significa que o rendimento quântico observado, que é o de desaparecimento de reagente de partida, está relacionado à cinética de formação e de decomposição do intermediário bi-radicalar.

Entretanto, para a medida experimental do rendimento quântico observado (ϕ_{obs}) é necessário que se determinem tanto a variação do número de moles do reagente de partida com o tempo ($k_{exp} \cdot V$), a volume constante (V), como a intensidade (I) da lâmpada utilizada, isto é o número de einsteins ("moles de fótons") por minuto fornecidos pela lâmpada:

$$\phi_{obs} = (k_{exp} \cdot V) / I \quad (III).$$

Nas condições usuais de trabalho, como o fator limitante é a quantidade de luz disponível, a variação da concentração do reagente de partida $[E]$ com o tempo segue uma lei cinética de ordem zero, portanto:

$$k_{exp} = [E] / t \quad (IV).$$

Uma alternativa que elimina a necessidade de se conhecer a intensidade da lâmpada seria utilizar rendimentos quânticos relativos, escolhendo-se um composto de referência adequado. Assim, de acordo com a Equação III, se $V = V_{ref}$, teremos:

$$\phi_{rel} = \phi_{obs} / \phi_{ref} = k_{exp} / k_{ref} \quad (V).$$

Este procedimento é particularmente interessante para o caso de se desejar medir rendimentos quânticos policromáticos, isto é, sem que se selecione uma raia em particular, o que reproduz de forma mais fiel as condições empregadas em experimentos de fotoquímica sintética clássica.

Em vista disso, decidimos medir os rendimentos quânticos de fotociclicização (Φ_{rel}) de nossos adutos, relativos ao do aduto não-substituído (10), cujo rendimento quântico (Φ_{ref}) consideramos como unitário⁷⁷, nas condições experimentais empregadas.

As determinações dos rendimentos quânticos foram efetuadas em condições análogas às utilizadas para as irradiações preparativas, acompanhando-se a diminuição da concentração de aduto pelo RMN-¹H, em função do tempo de irradiação, e determinando-se as constantes de ordem zero (k_{exp} ou k_{ref}) por meio de regressões lineares.

Os resultados por nós obtidos (Tabela 6) mostram claramente que os valores de Φ_{rel} variam, segundo o substituinte, desde unitário para o aduto não-substituído, até zero para os adutos que não sofreram fotociclicização (46l e 46b), passando-se pelo aduto 2-seleno-fenil-substituído (46j), cuja fotorreação é muito lenta.

Tabela 6. Rendimentos quânticos de fotociclicização:

Aduto	Substituinte Z	Φ_{rel}
<u>46a</u>	OMe	0,71
<u>46b</u>	NHC ₆ H ₅	0,00
<u>46c</u>	SC ₆ H ₅	0,44
<u>46f</u>	OC ₆ H ₅	0,39
<u>46g</u>	SC ₆ H ₄ Cl	0,35
<u>46h</u>	SMe	0,45
<u>46j</u>	SeC ₆ H ₅	0,06
<u>46l</u>	SC ₆ H ₄ OMe	0,00
<u>46m</u>	SC ₆ H ₄ NO ₂	0,51
<u>10</u>	-	1,00
<u>45a</u>	SMe	0,00

A procura de um fator responsável pela ocorrência, ou não, da fotociclicização, recorreremos a medidas de voltametria cíclica dos adutos em questão, visto que os potenciais de semi-pico de oxidação e de redução deveriam nos fornecer informações valiosas sobre as energias⁷⁸ de HOMO e LUMO, respectivamente, dos cromóforos enodiona dos adutos, por nós investigados.

Os dados voltamétricos obtidos^{*}, encontram-se indicados na Tabela 7, juntamente com os valores⁷⁹ de ΔE , os quais são as diferenças entre o $E_{p/2}^{ox}$ do aduto não-substituído (10), representando a dupla ligação olefínica, e os dos demais adutos. Os valores de ΔE devem ser proporcionais às diferenças de energia entre o HOMO da olefina e o HOMO dos diversos cromóforos enodiona substituídos.

Tabela 7. Resultados das voltametrias cíclicas:

Aduto	Substituinte Z	$E_{p/2}^{ox}$ (V) ^a	$E_{p/2}^{red}$ (V) ^a	ΔE (V) ^b
46a	OMe	1,97	-1,60	0,06
46b	NHC ₆ H ₅	1,07	-1,60	0,96
46c	SC ₆ H ₅	1,55	-1,34	0,48
46f	OC ₆ H ₅	1,61	-1,49	0,42
46g	SC ₆ H ₄ Cl	1,54	-1,36	0,49
46h	SMe	1,60	-1,51	0,43
46j	SeC ₆ H ₅	1,36	-1,32	0,67
46l	SC ₆ H ₄ OMe	1,25	-1,48	0,78
46m	SC ₆ H ₄ NO ₂	1,71	-1,23	0,32
10	-	2,03	-1,43	0,00
45a	SMe	1,13	-1,45	0,90

^aPotenciais voltamétricos de semi-pico medidos com eletrodo de pérola de Pt, eletrodo auxiliar de Pt e eletrodo de referência de Ag⁰/Ag⁺, em MeCN (contendo Et₄NClO₄), à temperatura ambiente.

^b $\Delta E = E_{p/2}^{ox}(10) - E_{p/2}^{ox}(\text{aduto})$.

* Os voltamogramas foram obtidos pelo Prof. Dr. Hans Vientler.

Tendo em vista que, em uma reação fotoquímica⁸⁰, a interação mais importante deve ser HOMO/"HOMO" ou LUMO/"LUMO" (vide Capítulo 2), não nos surpreendeu o fato de não observarmos nenhuma correlação entre os valores de $E_{p/2}^{red}$ e de Φ_{rel} .

Porém, os dados de $E_{p/2}^{ox}$ e de Φ_{rel} , quando submetidos a uma regressão linear, apresentam uma clara tendência ao incremento paralelo e dão origem à reta $\Phi_{rel} = 1,16 E_{p/2}^{ox} - 1,46$; $r=0,972$ (Figura 14), cujo coeficiente de correlação linear, no entanto, é insuficiente para demonstrar uma efetiva inter-dependência das variáveis em questão.

Figura 14: Gráfico de Φ_{rel} versus $E_{p/2}^{ox}$.

A comparação entre os valores de ΔE e de Φ_{rel} mostra claramente que, acima de 0,67 eV não ocorre fotociclicização. Desta forma, a viabilidade de ocorrência desta reação pode ser prevista a partir de dados voltamétricos.

Pode-se, também, concluir que o fator determinante para a fotociclização é a diferença entre os níveis de energia dos orbitais que interagem nesta reação. Os resultados obtidos são sugestivos de que a fotociclização ocorra através de uma interação HOMO/"HOMO", provavelmente iniciada por meio de uma "Transferência de Elétron Foto-induzida" (PET⁸¹ ; Esquema 11), o que estaria de acordo com a hipótese do envolvimento de um intermediário bi-radicalar.

ESQUEMA 11

onde: a representa a excitação; b, o cruzamento inter-sistemas; c a PET e d, a formação do bi-radical.

Parece razoável admitir que o aumento dos valores de ΔE , responsável pela ausência de fotociclização, seja devido à predominância do efeito mesomérico sobre o efeito indutivo, dos substituintes.

De fato, uma regressão linear realizada entre $E_{p/2}^{ox}$ dos adutos e os poucos valores de σ^+ disponíveis na literatura⁸², dá origem à reta $E_{p/2}^{ox} = 0,622 \sigma^+ + 1,93$; $r = 0,972$. Novamente, a reta obtida demonstra uma tendência à variação em paralelo destas grandezas, ainda que o coeficiente de correlação linear seja insuficiente para que o estabelecimento de uma relação quantitativa entre elas ($r = 0,972$; Figura 15).

Figura 15: Gráfico de $E_{P/2}^{ox}$ de alguns adutos 16 versus σ^+ .

No caso do substituinte metoxila, há um forte desvio da linearidade, o qual provavelmente se deve ao fato de que, também neste caso, o $E_{P/2}^{ox}$ medido não represente o sistema enodiônico, mas sim a dupla ligação olefínica, como no caso do aduto não substituído (10). Uma hipótese alternativa seria a de que este desvio da linearidade fosse proveniente da não-coplanaridade entre o substituinte metoxila e o sistema enodiônico⁸³, o que levaria à diminuição do efeito mesomérico e conseqüente predominância do efeito indutivo. Entretanto, esta hipótese foi por nós abandonada, em vista de resultados preliminares de medidas de Efeito Nuclear de Overhauser próton-próton, as quais demonstraram que os adutos 2-metóxi- (16a) e 2-metilíio- (16h) substituídos apresentam a mesma conformação preferencial em solução.

CAPÍTULO 1

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTOS .

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se os espectrômetros Bruker AC-200 (^1H a 200MHz e ^{13}C a 50MHz) ou AC-80 (^1H a 80MHz e ^{13}C a 20MHz) e Varian FT-80-A (^{13}C a 20MHz) ou T-60 (^1H a 60MHz).

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos utilizando-se os espectrômetros Perkin-Elmer 180, 283-A ou 1750FT e Nicolet 510FT-IR.

Os espectros de absorção no ultravioleta foram obtidos em um BECKMAN DU-70, ou em um Hitachi U-2000.

As micro-análises foram efetuadas em um analisador elementar Perkin-Elmer 240-B.

As massas foram determinadas com o auxílio de uma balança Marte AM 5500, semi-analítica, ou de uma Mettler H34, analítica.

Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo a gás Van Den (Hewlett-Packard) 5790A, dotado de detector de ionização de chama e de um registrador/integrador Hewlett-Packard HP-3396A. Utilizou-se uma coluna capilar de quartzo com 5,0 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro externo, contendo um camada de HP-1 (poli-dimetil-silicone) de $2,65 \times 10^{-3}$ mm de espessura, com nitrogênio como gás de arraste (5ml/min) e um divisor de amostra ajustado para 1/25.

Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um microscópio dotado de bloco de Kofler Dynamic Optics AHT.

Um evaporador rotativo Buchler PTFE-1GN foi empregado para as evaporações de solvente, operando sob pressão reduzida por trompa de água pressurizada.

4.2 EXPERIMENTOS REALIZADOS

4.2.1 SÍNTESE DOS ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE CICLOPENTADIENO E BENZOQUINONAS 2-SUBSTITUÍDAS

4.2.1.1 ADUTO 2-METÓXI-SUBSTITUÍDO (46a)

4.2.1.1.1 PREPARAÇÃO DA 2-METÓXI-BENZOQUINONA (47a)^{58,59}

A uma solução de 6,0g (39,5mmol) de vanilina (19) e 1,7g (12,5mmol) de hidróxido de sódio em 40ml de água, mantida sob intensa agitação, adicionaram-se, de uma só vez, 66ml (55mmol) de solução aquosa a 3% de peróxido de hidrogênio. Após uma hora, adicionaram-se 8ml de solução aquosa a 20% de ácido sulfúrico e refrigerou-se o meio reacional a -3°C, continuando-se a agitá-lo. Em seguida, adicionou-se uma solução de 40g (152,7mmol) de dicromato de potássio em 100ml de ácido sulfúrico aquoso a 20%, ao longo de duas horas, mantendo-se a temperatura do meio reacional abaixo de 0°C. Deixou-se reagir, a frio e sem agitação, por mais duas horas. A seguir, o precipitado formado foi filtrado, sob pressão reduzida, secado sobre cloreto de cálcio anidro, recristalizado de nafta (fração 100-120°C) e secado sobre parafina, a vácuo. Obtiveram-se 3,5g (25,3mmol) da 2-metóxi-benzoquinona (47a), como um pó microcristalino amarelo-esverdeado. Rendimento: 64%.

P. F.: 141-143°C (lit.⁸⁴ 143-144°C);

RMN de ¹H : vide tabela 8;

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1675 e 1645 cm⁻¹ (KBr).

4.2.1.1.2 REAÇÃO ENTRE A 2-METÓXI-BENZOQUINONA (17a)
E CICLOPENTADIENO^{35,42}

A uma solução de 1,8g (13mmol) de 2-metóxi-benzoquinona (17a) em 25ml de metanol anidro, mantida sob agitação à temperatura ambiente, adicionaram-se 1,58ml (19mmol; 1,25g) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 15 minutos. Evaporou-se o solvente, sob pressão reduzida, e o sólido obtido foi dissolvido em 4ml de metanol anidro. Após uma noite no "freezer", formaram-se vários aglomerados cristalinos, os quais foram filtrados, recristalizados de nafta (fração 80-100°C) e secados a vácuo, sobre parafina e pentóxido de fósforo. Obtiveram-se 2,3g de pequenas agulhas rosadas, que foram identificadas como sendo o aduto 2-metóxi-substituído (46a). Rendimento: 86%

P. F.: 98-99°C (lit.³⁵ 104-105°C; lit.⁴² 97-99,5°C);

Análise Elementar:

70,59%C ; 5,88%H (calculada para C₁₂H₁₂O₃);

70,81%C ; 5,94%H (obtida) ;

RMN de ¹H : vide tabela 9;

RMN de ¹³C : vide tabela 11;

I.V. : (ν_{C=O}) 1695 e 1645 cm⁻¹ (KBr);

U.V. : λ_{máx.} = 267,5 nm ; log ε = 4,07 (MeCN);

C.G.: t.r. = 5,95 min (coluna isotérmica a 230°C, injetor a 240°C e detector a 250°C).

4.2.1.2 ADUTO 2-ANILINO-SUBSTITUÍDO (46b)

4.2.1.2.1 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA HIDROQUINONA⁶⁵

A uma suspensão de 5,5g (50mmol) de hidroquinona em 50ml de ácido sulfúrico aquoso a 2%, sob agitação, adicionaram-se 3,0g (28mmol) de clorato de sódio e 0,050g (0,274mmol) de pentóxido de vanádio. Deixou-se agitar por cinco horas, mantendo-se a temperatura em cerca de 40°C. Obteve-se um óleo marrom que se solidificou ao atingir a temperatura ambiente, sendo, então, filtrado e dissolvido em 20ml de diclorometano. Secou-se esta solução com sulfato de magnésio anidro, adicionaram-se 0,5g de carvão ativo, agitou-se durante 1 minuto e filtrou-se. Após evaporar-se o solvente, obtiveram-se 4,0g de uma massa de cristais amarelos de benzoquinona. Rendimento: 74%.

P.F.: 115°C (lit.⁶⁵: 111-113°C).

4.2.1.2.2 PREPARAÇÃO DA 2-ANILINO-BENZOQUINONA (47b)^{60,61}

A uma solução de 4,0g (37mmol) de benzoquinona em 450ml de água, mantida sob agitação e refrigerada em banho de gelo, adicionaram-se, gota a gota, 1,72g (18,5mmol) de anilina, dissolvidos em 10ml de ácido acético glacial. Após três horas na geladeira, filtrou-se, sob pressão reduzida, o precipitado marrom formado e secou-se, a vácuo, sobre cloreto de cálcio anidro. O material marrom assim obtido foi submetido a extração com cinco porções ferventes de nafta (fração 80-100°C). Evaporou-se a nafta, sob pressão reduzida, até restarem cerca de 80ml de solução, a qual, após uma noite no "freezer", forneceu, depois de secagem a vácuo sobre parafina, 1,13g de 2-anilino-benzoquinona (47b), na forma de um pó microcristalino marrom. Rendimento: 31%.

P. F.: 139-140°C (lit.⁶¹ 139°C, decomp.)

RMN de ¹H : vide tabela 8;

I.V. : (ν_{N-H}) 3225 cm⁻¹, ($\nu_{C=O}$) 1670 e 1627 cm⁻¹ (KBr).

4.2.1.2.3 REAÇÃO ENTRE A 2-ANILINO-BENZOQUINONA (17b) E CICLOPENTADIENO

A uma solução de 0,5g (2,8mmol) de 2-anilino-benzoquinona (17b) em 5ml de clorofórmio, mantida sob agitação à temperatura ambiente, adicionaram-se 0,30ml (4mmol; 0,26g) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 30 minutos e adicionaram-se 30ml de pentano. Filtrou-se o precipitado marrom formado, que se recristalizou de nafta (fração 80-100°C) e se secou a vácuo, sobre pentóxido de fósforo e parafina. Obtiveram-se 0,63g do aduto 2-anilino-substituído (16b), um pó microcristalino marrom. Rendimento: 86%

P. F.: 154-157°C;

Análise Elementar:

76,98%C ; 5,66%H ; 5,28%N (calculada para C₁₇H₁₅NO₂);
76,86%C ; 5,85%H ; 5,10%N (obtida) ;

RMN de ¹H : vide tabela 9;

RMN de ¹³C : vide tabela 11;

I.V. : (ν_{N-H}) 3280 cm⁻¹, (ν_{C=O}) 1680, 1615 e 1605 cm⁻¹ (KBr);

U.V. : λ_{máx.} = 358,3 nm ; log ε = 3,92 (MeCN);

C.G.: t.r. = 2,54 min (coluna isotérmica a 200°C, injetor a 210°C e detector a 250°C).

4.2.1.3 ADUTO 2-FENILTIO-SUBSTITUÍDO (46c)

4.2.1.3.1 PREPARAÇÃO DA 2-FENILTIO-BENZOQUINONA (47c)^{33,62}

A uma suspensão de 3,7g (34mmol) de benzoquinona em 20ml de metanol anidro, mantida sob agitação e refrigerada em banho de gelo, adicionaram-se, gota a gota, 1,76ml (17mmol, 1,89g) de tiofenol, dissolvidos em 10ml de metanol anidro. Deixou-se agitar por mais 30 min a 0°C e uma hora à temperatura ambiente. A seguir, verteu-se o meio reacional sobre 120ml de água gelada. Filtrou-se, sob pressão reduzida, o precipitado vermelho formado, recristalizou-se de etanol absoluto e secou-se, a vácuo, sobre cloreto de cálcio anidro. O material vermelho assim obtido foi recristalizado novamente, desta vez de nafta (fração 80-100°C). Evaporou-se a nafta, sob pressão reduzida e, depois de secagem a vácuo sobre parafina, obtiveram-se 3,30g de 2-feniltio-benzoquinona (47c), na forma de um pó microcristalino vermelho-coral. Rendimento: 90%.

P. F.: 110-112°C (lit.⁶² 110-112°C)

RMN de ¹H : vide tabela 8;

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1675 e 1650 cm^{-1} (KBr).

4.2.1.3.2 REAÇÃO ENTRE A 2-FENILTIO-BENZOQUINONA (47c) E CICLOPENTADIENO⁴²

A uma solução de 1,0g (4,6mmol) de 2-feniltio-benzoquinona (47c) em 20ml de clorofórmio, mantida sob agitação e à temperatura ambiente, adicionaram-se 0,40ml (5,3mmol; 0,35g) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por quatro horas e, a seguir, evaporou-se o solvente, sob pressão reduzida. Obteve-se um óleo vermelho o qual, após ser vigorosamente agitado sob dois volumes de pentano, deu origem a um pó amarelo microcristalino, que se secou a vácuo, sobre pentóxido de fósforo e parafina, obtendo-se 0,93g do aduto 2-feniltio-substituído (46c). Rendimento: 73%

P. F.: 131-133°C (lit.⁴²: 134,5-135°C);

Análise Elementar:

72,31%C ; 5,01%H (calculada para C₁₇H₁₄SO₂);

72,47%C ; 5,05%H (obtida) ;

RMN de ¹H : vide tabela 9;

RMN de ¹³C : vide tabela 11;

I.V. : (ν_{C=O}) 1670 e 1645 cm⁻¹ (KBr);

U.V. : λ_{máx.} = 325,5 nm ; log ε = 3,74 (MeCN);

C.G.: t.r. = 4,89 min (coluna 170°C-7min; 30°C/min; 200°C-13min, injetor a 210°C e detector a 250°C).

1.2.1.4 ADUTO 2-(p-CLORO-FENILTIO)-SUBSTITUÍDO (46g)

1.2.1.4.1 PREPARAÇÃO DA 2-(p-CLORO-FENILTIO)-BENZOQUINONA (47g)

A uma suspensão de 3,7g (34mmol) de benzoquinona em 20ml de metanol anidro, mantida a 0°C e sob agitação, adicionaram-se 2,5g (17mmol) de p-cloro-tiofenol, dissolvidos em 20ml de metanol absoluto. Deixou-se agitar por 30 minutos, a 0°C, e por mais uma hora, à temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se mais 25ml de metanol anidro e aqueceu-se à ebulição por um minuto. A seguir, verteu-se o meio reacional sobre 200ml de água gelada. Filtrou-se o precipitado, o qual foi recristalizado de 150ml de etanol. Obtiveram-se 3,4g de um pó microcristalino marrom, o qual foi, a seguir, submetido a uma recristalização fracionada de nafta (fração 80-100°C). Inicialmente, ocorreu a formação de pequenos cristais negros, de difícil caracterização, que foram separados por filtração. Após uma noite no "freezer", recristalizaram das "águas-mães" 1,8g de 2-p-cloro-feniltio-benzoquinona (47g), na forma de um pó microcristalino vermelho. Rendimento: 42%

P.F.: 105-107°C.

Análise Elementar:

57,49%C ; 2,81%H ; 12,79%S (calculada para $C_{12}H_7O_2SCl$);
57,47%C ; 2,91%H ; 12,40%S (obtida) ;

RMN de 1H : vide tabela 8;

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1660 e 1639 cm^{-1} (KBr).

**1.2.1.4.2 REAÇÃO ENTRE A 2-(p-CLORO-FENILTIO)-BENZOQUINONA (47g)
E CICLOPENTADIENO**

A uma suspensão fervente de 0,71g (2,85mmol) de 2-(p-cloro-feniltio)-benzoquinona (47g), em 20ml de metanol anidro, mantida sob agitação, adicionaram-se 0,27ml (3,26mmol; 0,21g) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 15 minutos. Filtrou-se para remover qualquer material não dissolvido. Após uma noite no "freezer", o precipitado formado foi filtrado, recristalizado de metanol anidro e secado a vácuo, sobre pentóxido de fósforo. Obtiveram-se 0,70g de um pó microcristalino amarelo, que se identificou como sendo o aduto 2-(p-cloro-feniltio)-substituído (46g). Rendimento: 78%

P.F.: 144-146°C.

Análise Elementar:

64,45%C ; 4,14%H ; 10,12%S (calculada para C₁₇H₁₃O₂SCl);

64,30%C ; 4,24%H ; 10,21%S (obtida) ;

RMN de ¹H : vide tabela 9;

RMN de ¹³C : vide tabela 11;

I.V. : (ν_{C=O}) 1677 e 1647 cm⁻¹ (KBr);

U.V. : λ_{máx.} = 323,5 nm ; log ε = 3,86 (MeCN).

4.2.1.5 ADUTO 2-BROMO-SUBSTITUÍDO (46d)

4.2.1.5.1 PREPARAÇÃO DA 2-BROMO-HIDROQUINONA (48d)⁶⁴

Fez-se passar uma corrente lenta de brometo de hidrogênio anidro através de uma solução de 3,0g (27mmol) de benzoquinona em 35ml de clorofórmio anidro, sob intensa agitação, até que a suspensão verde formada inicialmente se tornasse completamente branca. Filtrou-se o sólido obtido, o qual se recristalizou de clorofórmio e se secou sobre parafina, a vácuo. Obtiveram-se 5,0g de 2-bromo-hidroquinona (48d), como finas agulhas brancas. Rendimento: 98%.

P.F.: 108-110°C (lit.⁸⁵: 110-111°C).

4.2.1.5.2 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA 2-BROMO-HIDROQUINONA (48d)⁶⁵

A uma suspensão de 5,0g (27mmol) de 2-bromo-hidroquinona (48d) em 27ml de ácido sulfúrico aquoso a 2%, sob agitação, adicionaram-se 1,6g (15mmol) de clorato de sódio e 0,027g (0,148mmol) de pentóxido de vanádio, observando-se intensa efervescência no meio reacional. Deixou-se agitar por uma hora, mantendo-se a temperatura em cerca de 45°C. Obteve-se um óleo marrom que se solidificou ao atingir a temperatura ambiente, sendo, então, filtrado e dissolvido em 20ml de dicloro-metano. Secou-se esta solução com sulfato de magnésio anidro, adicionou-se 0,5g de carvão ativo, agitou-se durante um minuto e filtrou-se. Após evaporar-se o solvente, obtiveram-se 4,1g de uma massa cristalina amarela de 2-bromo-benzoquinona (47d). Rendimento: 84%.

P.F.: 54-55°C (lit.⁶⁵: 55-56°C).

RMN de ¹H : vide tabela 8;

4.2.1.5.3 REAÇÃO ENTRE 2-BROMO-BENZOQUINONA (17d)

E CICLOPENTADIENO

A uma solução de 3,9g (21mmol) de 2-bromo-benzoquinona (17d), em 15ml de benzeno anidro, mantida sob agitação, adicionaram-se 2,1ml (1,7g; 23mmol) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 30 minutos. Evaporou-se o solvente, sob pressão reduzida. Obteve-se um óleo marrom-avermelhado, que se dissolveu em igual volume de metanol absoluto. Desta solução, após refrigeração em banho de gelo-seco/acetona, cristalizou-se o aduto (16d) bruto, na forma de um pó esverdeado. Este foi inicialmente recristalizado de metanol absoluto e, a seguir, de nafta (fração 80-100°C). Após secagem a vácuo, sobre parafina e pentóxido de fósforo, obtiveram-se 1,7g do aduto bromado (16d), na forma de um pó branco microcristalino. Rendimento: 88%.

P.F.: 60-62°C ;

Análise Elementar:

C = 52,17% ; H = 3,56% (calculada para $C_{11}H_9O_2Br$);

C = 52,11% ; H = 3,67%;

RMN de 1H : vide tabela 9;

RMN de ^{13}C : vide tabela 11;

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1690 e 1670 cm^{-1} (KBr);

U.V. : λ_{max} = 262,5 nm ; log ϵ = 4,15 (MeCN).

4.2.1.6 ADUTO 2-CLORO-SUBSTITUÍDO (46e)

4.2.1.6.1 PREPARAÇÃO DA 2-CLORO-HIDROQUINONA (48e)⁶⁴

Fez-se passar uma corrente lenta de cloreto de hidrogênio anidro através de uma solução de 8,8g (81mmol) de benzoquinona em 100ml de clorofórmio anidro, sob intensa agitação, até que a suspensão verde formada inicialmente se tornasse completamente branca. Filtrou-se o sólido obtido, o qual se recristalizou de clorofórmio e se secou sobre parafina, a vácuo. Obtiveram-se 10,8g de 2-cloro-hidroquinona (48e), como finas agulhas brancas. Rendimento: 92%.

P.F.: 99-100°C (lit.⁶⁴: 101-102°C).

4.2.1.6.2 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA 2-CLORO-HIDROQUINONA (48e)⁶⁵

A uma suspensão de 30,0g (207mmol) de 2-cloro-hidroquinona (48e) em 27ml de ácido sulfúrico aquoso a 2%, sob agitação, adicionaram-se 12,5g (117mmol) de clorato de sódio e 0,1g (0,55mmol) de pentóxido de vanádio. Deixou-se agitar por três horas, mantendo-se a temperatura em cerca de 40°C. Obteve-se um óleo vermelho que se solidificou ao atingir a temperatura ambiente, sendo, então, filtrado e dissolvido em 200ml de dicloro-metano. Secou-se esta solução com sulfato de magnésio anidro, adicionou-se 1,5g de carvão ativo, agitou-se durante um minuto e filtrou-se. Após evaporar-se o solvente, obtiveram-se 25,8g de uma massa cristalina amarela de 2-cloro-benzoquinona (47e).

Rendimento: 88%.

P.F.: 54-57°C (lit.⁶⁴: 57°C).

RMN de ¹H : vide tabela 8;

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1680 e 1655 cm⁻¹ (KBr).

4.2.1.6.3 REAÇÃO ENTRE 2-CLORO-BENZOQUINONA (17e)

E CICLOPENTADIENO²⁸

A uma solução de 25,0g (175mmol) de 2-cloro-benzoquinona (17d), em 10ml de metanol absoluto, mantida sob agitação, adicionaram-se 16,6ml (14,2g; 200mmol) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 30 minutos. Resfriou-se a solução em banho de gelo-seco/acetona, filtrando-se o sólido formado. Este foi recristalizado de metanol absoluto e secado a vácuo, sobre pentóxido de fósforo, obtendo-se 32g do aduto clorado (16e), na forma de um pó amarelo-claro microcristalino. Rendimento: 88%.

P.F.: 60-62°C (lit.²⁸: 63-64°C);

RMN de ¹H : vide tabela 9;

RMN de ¹³C : vide tabela 11;

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1690 e 1660 cm^{-1} (KBr);

U.V. : $\lambda_{\text{máx.}}$ = 250,5 nm ; log ϵ = 4,27 (MeCN).

4.2.1.7 ADUTO 2-FENÓXI-SUBSTITUÍDO (46f)

4.2.1.7.1 PREPARAÇÃO DO o-FENÓXI-ANISOL⁶⁷

A uma solução de 37,5g (302mmol) de guaiacol (50) em 50ml de metanol, adicionaram-se 17,0g (302mmol) de hidróxido de potássio e refluxou-se a mistura por 30 minutos, sob agitação. Evaporou-se o metanol e secou-se o produto por aquecimento em banho-maria durante três horas, sob vácuo de 10 mmHg. Quando anidro, o sal potássico do guaiacol foi fragmentado com uma espátula. Adicionaram-se, a seguir, 0,35g (6mmol) de cobre metálico em pó, 10,6g (258mmol) de bromo-benzeno e 5 gotas de guaiacol. Refluxou-se a mistura durante 3 horas, sob agitação, deixou-se esfriar até cerca de 60°C e adicionaram-se 100ml de água. Extraíu-se o produto com 100ml de éter etílico e filtrou-se o extrato, que se secou com sulfato de sódio anidro, durante uma noite. Evaporou-se o solvente e recristalizou-se o resíduo de etanol. Obtiveram-se 21,0g de finas agulhas incolores, que foram identificadas como sendo o o-fenóxi-anisol. Rendimento: 10%

P.F.: 78°C (lit.^{4b}: 77-78°C);

RMN de ¹H (δ em p.p.m.; CDCl₃/TMS): 3,77 (s,3H), 6,82-7,26 (m,9H);

I.V. : (ν_{C-H}, grupo MeO) 2952 e 2845 cm⁻¹ (KBr).

4.2.1.7.2 PREPARAÇÃO DO o-FENÓXI-FENOL^{66,68}

Uma solução de 10,0g (50mmol) de o-fenóxi-anisol e 136ml de ácido iodídrico concentrado, em 136ml de ácido acético, foi feita refluxar por três horas e, a seguir, vertida sobre 500g de gelo picado. Quando esta mistura alcançou a temperatura ambiente, filtrou-se o produto bruto. Este material foi recristalizado de nafta (fração 80-100°C) e secado sobre parafina, dando origem a 7,8g de longas agulhas incolores, que se identificaram como sendo o o-fenóxi-fenol. Rendimento: 84%

RMN de ¹H (δ em p.p.m.; CDCl₃/TMS): 5,51 (s,1H), 6,77-7,32 (m,9H); o sinal em 5,51 p.p.m. desapareceu após adição de D₂O;

P.F.: 103-104°C (lit.⁶⁶: 104-105°C; I.V. : (ν_{O-H}) 3414 cm⁻¹ (KBr).

4.2.1.7.3 PREPARAÇÃO DO 4-AMINO-2-FENÓXI-FENOL⁶⁶

A uma solução de 2,75g (25mmol) de carbonato de sódio em 50ml de água, adicionaram-se 10,5g (50mmol) de ácido sulfanílico di-hidratado, sob agitação. Refrigerou-se o meio reacional a 15°C e adicionou-se, lentamente, uma solução de 3,7g (54mmol) de nitrito de sódio em 10ml de água. Terminada a adição, verteu-se esta mistura sobre 60g de gelo e adicionaram-se 10,6ml de ácido clorídrico concentrado. A suspensão obtida foi adicionada, lentamente, a uma solução de 7,0g (35mmol) de o-fenóxi-fenol e 11,0g (275mmol) de hidróxido de sódio em 60ml de água, sob agitação. Após uma noite, aqueceu-se o meio reacional a 65-80°C e adicionaram-se 23,0g (132mmol) de ditionito de sódio. Deixou-se agitar por 2 horas e filtrou-se o precipitado. Este foi re-cristalizado de uma solução filtrada de 0,2g de cloreto estânico di-hidratado e 1ml de ácido clorídrico concentrado em 100ml de água. Obtiveram-se, após secagem a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro, 4,22g de uma massa cristalina incolor, que foi identificada como sendo o cloridrato do 4-amino-2-fenóxi-fenol. Este composto se decompõe gradualmente sem apresentar fusão, quando aquecido até 250°C, como descrito na literatura⁶⁶. Rendimento: 51%

RMN de ¹H (δ em p.p.m.; CDCl₃/TMS): 6,03 (s, 1H), 6,20 (d, J=2,0Hz, 1H), 6,50 (s, 1,2H), 6,67-7,17 (m, 7H); os sinais em 6,03 e 6,50 p.p.m. desapareceram após adição de D₂O; I.V. : (ν_{O-H}) 3350 cm⁻¹, (ν_{N-H}) 3053 cm⁻¹ (KBr).

4.2.1.7.4 PREPARAÇÃO DA 2-FENÓXI-BENZOQUINONA (47f)⁶⁶

A uma solução de 1,4g (5,9mmol) de cloridrato de 4-amino-2-fenóxi-fenol em 21ml de água, adicionaram-se 2ml de ácido sulfúrico concentrado. Aqueceu-se à ebulição e verteu-se a solução fervente sobre uma mistura de 80ml de benzeno, 1,4g (5,3mmol) de dicromato de sódio e 20ml de água, sob agitação mecânica. Deixou-se agitar durante 10 minutos. A seguir, separou-se a fase benzênica, a qual se lavou com água e

se secou com sulfato de magnésio anidro. Evaporou-se o solvente, e o resíduo foi recristalizado de hexano. Obtiveram-se 0,57g de finas agulhas amarelas, que foram identificadas como sendo a 2-fenóxi-benzoquinona (47f). Rendimento: 48%

P.F.: 69-71°C (lit.⁶⁷: 70-71,8°C).

RMN ¹H: Vide tabela 8;

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1682 e 1650 cm^{-1} (KBr).

4.2.1.7.5 REAÇÃO ENTRE 2-FENÓXI-BENZOQUINONA (47f)

E CICLOPENTADIENO

A uma solução de 0,57g (2,85mmol) de 2-fenóxi-benzoquinona (47f) em 10ml de metanol anidro, mantida sob agitação, adicionaram-se 0,27ml (3,26mmol; 0,21g) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 15 minutos. Após uma noite no "freezer", observou-se que se haviam formado vários aglomerados cristalinos, os quais foram filtrados e recristalizados de metanol anidro. Após secagem a vácuo, sobre pentóxido de fósforo, obtiveram-se 0,48g de pequenas agulhas rosadas, que se identificaram como sendo o aduto 2-fenóxi-substituído (46f). Rendimento: 63%.

P.F.: 98-99°C.

Análise Elementar:

76,68%C ; 5,30%H (calculada para $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$);

76,40%C ; 5,38%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 9;

RMN ¹³C: Vide tabela 11.

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1690 e 1650 cm^{-1} (KBr);

U.V. : $\lambda_{\text{máx.}}$ = 263,5 nm ; log ϵ = 3,82 (MeCN).

4.2.2 REAÇÕES DOS ADUTOS HALOGENADOS (46d e 46e) COM NUCLEÓFILOS DE ENXOFRE E SELÊNIO

4.2.2.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO BROMADO (46d) E METIL-MERCAPTETO DE SÓDIO

4.2.2.1.1 EM METANOL

A uma suspensão de 1,21g (4,8mmol) de aduto bromado (46d), em 5ml de metanol absoluto, sob intensa agitação, gotejou-se, lentamente, uma solução de metil-mercapteto de sódio, a qual foi preparada pela dissolução de 0,11g (4,7mmol) de sódio metálico em 5ml de metanol absoluto, seguida pela adição de 0,30ml (0,24g; 5,0mmol) de metil-mercaptana.

Observou-se, pouco antes do final da adição, a formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado, lavado exaustivamente com pentano, recristalizado de metanol absoluto e secado sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo. Este produto (0,25g) foi identificado como o aduto 2-metiltio-substituído (46h). Rendimento: 24%.

P.F.: 153-154°C (lit.¹²: 146-148°C);

Análise Elementar:

65,45%C ; 5,45%H (calculada para $C_{12}H_{12}O_2S$);

65,34%C ; 5,48%H (obtida) ;

RMN 1H : Vide tabela 9;

RMN ^{13}C : Vide tabela 11.

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1675 e 1635 cm^{-1} (KBr);

U.V. : λ_{max} = 327,5 nm ; log ϵ = 3,74 (MeCN).

4.2.2.1.2 EM METANOL E DICLORO-METANO

A uma solução de 1,21g (4,8mmol) de aduto bromado (46d) em 3,3ml de metanol absoluto e 1,7ml de dicloro-metano, sob intensa agitação, gotejou-se, lentamente, uma solução de metil-mercapteto de sódio, a qual foi preparada da maneira descrita no procedimento 4.2.2.1.1. Terminada a adição, evaporou-se o dicloro-metano à temperatura ambiente, sob pressão reduzida (cerca de 25mmHg). O precipitado amarelo obtido foi filtrado, lavado exaustivamente com pentano, recristalizado de metanol absoluto e secado sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo. Este produto (0,50g) foi identificado como o aduto 2-metiltio-substituído (46h). Rendimento: 47%. P.F., Análise Elementar e Dados Espectroscópicos: Vide procedimento 4.2.2.1.1 .

4.2.2.2 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO (46e) E METIL-MERCAPTETO DE SÓDIO

4.2.2.2.1 EM METANOL

Uma solução de 1,00g (4,8mmol) de aduto clorado (46e), em 5ml de metanol absoluto, foi tratada como descrito no procedimento 4.2.2.1.1.

Obtiveram-se 0,82g de um pó microcristalino amarelo, o qual foi identificado como o aduto 2-metiltio-substituído (46h). Rendimento: 78%. P.F., Análise Elementar e Dados Espectroscópicos: Vide procedimento 4.2.2.1.1 .

4.2.2.2.2 EM METANOL E DICLORO-METANO

Uma solução de 1,00g (4,8mmol) de aduto clorado (46e) em 3,3ml de metanol absoluto e 1,7ml de dicloro-metano, foi tratada como descrito no procedimento 4.2.2.1.2 . Obtiveram-se 0,85g de um pó microcristalino amarelo, o qual foi identificado como o aduto 2-metiltio-substituído (46h). Rendimento: 80%. P.F., Análise Elementar e Dados Espectroscópicos: Vide procedimento 4.2.2.1.1 .

4.2.2.3 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO (46e) E BENZIL-MERCAPTETO DE SÓDIO

A uma solução de 1,00g (1,8mmol) de aduto clorado (46e) em 5ml de metanol absoluto, sob intensa agitação, gotejou-se, lentamente, uma solução de benzil-mercapteto de sódio, a qual fora preparada pela dissolução de 0,11g (1,7mmol) de sódio metálico em 5ml de metanol absoluto, seguida de adição de 0,60ml (0,64g; 5,1mmol) de benzil-mercaptana.

Observou-se, pouco antes do final da adição, a formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado, lavado exaustivamente com pentano, recristalizado de metanol absoluto e secado sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo. Este produto (1,00g) foi identificado como sendo o aduto 2-benziltio-substituído (46i). Rendimento : 72%

P.F.: 138-140°C;

Análise Elementar:

72,97%C ; 5,40%H (calculada para C₁₈H₁₆O₂S);

72,72%C ; 5,47%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 9;

RMN ¹³C: Vide tabela 11.

I.V. : (ν_{C=O}) 1670 e 1640 cm⁻¹ (KBr);

U.V. : λ_{máx.} = 326,5 nm ; log ε = 3,56 (MeCN).

4.2.2.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO (16e) E FENIL-SELENOLATO DE SÓDIO

A uma solução de 1,00g (1,8mmol) de aduto clorado (16e) em 5ml de metanol absoluto, sob intensa agitação e mantida sob atmosfera inerte de nitrogênio, gotejou-se, lentamente, uma solução de fenil-selenolato de sódio^{56,86}, a qual fora preparada pela dissolução de 0,18g (1,7mmol) de boro-hidreto de sódio em 15ml de etanol absoluto, sob nitrogênio, seguida pela adição de 0,70g (2,3mmol) de difenil-di-seleneto.

Ao final da adição, evaporaram-se cerca de 15ml do solvente a 40°C, sob pressão reduzida, observando-se a formação de um precipitado marrom, o qual foi filtrado, lavado exaustivamente com pentano, recristalizado de metanol absoluto e, a seguir, de nafta (fração 80-100°C). Secou-se o pó amarelo assim obtido sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo, obtendo-se 0,70g do aduto 2-seleno-fenil-substituído (16j). Rendimento : 47%

P.F.: 120-122°C;

Análise Elementar:

62,01%C ; 4,29%H (calculada para C₁₇H₁₄O₂Se);

62,14%C ; 4,16%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 9;

RMN ¹³C: Vide tabela 11.

I.V. : (ν_{C=O}) 1665 cm⁻¹ (KBr);

U.V. : λ_{max}. = 348,5 nm ; log ε = 3,76 (MeCN).

4.2.2.5 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO (46e) E BENZENO-SULFINATO DE SÓDIO

A uma solução de 1,00g (4,8mmol) de aduto clorado (46e) em 5ml de metanol absoluto, sob intensa agitação, adicionou-se, lentamente, 1,00g (5,0mmol) de benzeno-sulfinato de sódio di-hidratado, sólido, o qual se dissolveu completamente no meio reacional.

Observou-se, cerca de 15 segundos após o final da adição, a formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado, recristalizado de metanol absoluto e secado sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo. Este produto (1,00g) foi identificado como o aduto 2-fenil-sulfinil-substituído (46k). Rendimento : 66%

P.F.: 118-120°C;

Análise Elementar:

64,97%C ; 4,46%H (calculada para C₁₇H₁₄O₄S);

65,22%C ; 4,44%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 9;

RMN ¹³C: Vide tabela 11.

I.V. : (ν_{C=O}) 1675 cm⁻¹; (ν_{SO₂}) 1310 e 1155 cm⁻¹ (KBr).

4.2.2.6 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO (46e) E p-METÓXI-FENIL-MERCAPTETO DE SÓDIO

A uma solução de 1,00g (4,8mmol) de aduto clorado (46e) em 5ml de metanol absoluto, sob intensa agitação, gotejou-se, lentamente, uma solução de p-metóxi-fenil-mercapteto de sódio, a qual fora preparada pela dissolução de 0,11g (4,7mmol) de sódio metálico em 5ml de metanol absoluto, seguida de adição de 0,58ml (0,66g; 4,7mmol) de p-metóxi-fenil-mercaptana. Observou-se, pouco antes do final da adição, a formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado, lavado exaustivamente com pentano, recristalizado de metanol absoluto e secado sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo. Obtiveram-se 1,05g de um pó amarelo-canário, o qual foi identificado como o aduto 2-(p-metóxi-feniltio)-substituído (461). Rendimento : 70%.

P.F.: 109-110 °C;

Análise Elementar:

69,23%C ; 5,13%H (calculada para $C_{18}H_{16}O_3S$);

69,47%C ; 5,48%H (obtida) ;

RMN 1H : Vide tabela 9;

RMN ^{13}C : Vide tabela 11.

I.V. : ($\nu_{C=O}$) 1660 cm^{-1} (KBr);

U.V. : λ_{max} . = 327,2 nm ; log ϵ = 3,81 (MeCN).

4.2.2.7 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO (46e) E p-NITRO-FENIL-MERCAPTETO DE SÓDIO

A uma solução de 0,45g (2,2mmol) de aduto clorado (46e) em 5ml de metanol absoluto, sob intensa agitação, adicionaram-se, de uma só vez, 0,36g (2,0mmol) de p-nitro-fenil-mercapteto de sódio, sólido, o qual fora preparado pelo procedimento de Waldron e Reid⁸⁷ (que consiste em dissolver a mercaptana impurificada com di-sulfeto em excesso de solução de hidróxido de sódio, filtrar o dissulfeto, precipitar o p-nitro-fenil-mercapteto de sódio com solução saturada de hidróxido de sódio, recristalizá-lo desta mesma solução e secá-lo em estufa a vácuo, a 60°C).

Após cinco segundos de reação, filtrou-se, rapidamente, o precipitado marrom-claro obtido, o qual se lavou exaustivamente com pentano. Recristalizou-se de metanol absoluto e secou-se sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo, obtendo-se 0,28g de um pó marrom-amarelado, que se identificou como sendo o aduto 2-(p-nitro-feniltio)-substituído (46m).

Rendimento : 43%

P.F.: 134-136 °C;

Análise Elementar:

62,39%C ; 3,97%H (calculada para C₁₇H₁₃O₄NS);

62,10%C ; 4,28%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 9;

RMN ¹³C: Vide tabela 11.

I.V.: (ν_{C=O}) 1675 e 1645 cm⁻¹; (ν_{NO₂}) 1525 e 1340 cm⁻¹ (KBr);

U.V. : λ_{máx.} = 311,0 nm ; log ε = 3,94 (MeCN).

4.2.3 REAÇÕES DO ADUTO CLORADO (46e) COM CARBANIONS

4.2.3.1 COM ACETIL-ACETONATO DE SÓDIO

Gotejou-se, lentamente, sobre uma solução de 1,00g (4,80mmol) de aduto clorado (46e) em 5,0ml de metanol absoluto, sob intensa agitação, uma solução de acetil-acetonato de sódio, a qual foi preparada pela dissolução de 0,11g (4,7mmol) de sódio metálico em 5,0ml de metanol absoluto, seguida pela adição de 0,51ml (0,50g; 5,0mmol) de acetil-acetona.

A seguir, adicionaram-se 60,0ml de solução-tampão pH7 (ácido cítrico/fosfato di-sódico), filtrou-se uma pequena quantidade de material resinoso verde e, após adicionarem-se 10,00g de perclorato de sódio, extraiu-se o filtrado com dicloro-metano. Secaram-se os extratos com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente. Obtiveram-se 0,90g de um óleo de cor marrom-avermelhada, de difícil purificação, identificado como sendo o aduto clorado aromatizado (51) por RMN protônica e infra-vermelho.

RMN de ^1H (δ em p.p.m.; CDCl_3/TMS):

2,10 (m,2H), 4,15 (m,2H), 5,25 (m,2H),

6,75 (m,2H), 7,40 (s,1H).

O sinal em 5,25 p.p.m. desapareceu por adição de D_2O .

I.V. : ($\nu_{\text{O-H}}$) 3300 cm^{-1} (filme líquido puro).

4.2.3.2 COM DIETIL-MALONATO DE SÓDIO

A uma solução de 1,00g (4,80mmol) de aduto clorado (16e) em 10,0ml de benzeno anidro, sob intensa agitação, adicionou-se, lentamente, uma suspensão de dietil-malonato de sódio, a qual foi preparada pela dissolução de 0,73ml (0,77g; 4,8mmol) de éster malônico em 5,0ml de benzeno absoluto, seguida pela adição, sob agitação, de 0,19g (4,7mmol) de hidreto de sódio a 60% em óleo mineral.

Após alguns segundos, observou-se a formação de um precipitado de cor vermelha, o qual foi filtrado e, ao entrar em contacto com o ar, deu origem a 1,10g de um óleo de cor marrom, de difícil purificação, identificado como sendo o aduto clorado aromatizado (51) por RMN protônica e infra-vermelho.

Um outro experimento, realizado de maneira análoga ao procedimento acima, porém utilizando-se 1,4-dioxano anidro como solvente, conduziu a um produto oleoso semelhante ao anterior.

RMN de ^1H e I.V. : Vide procedimento 4.2.3.1 .

4.2.4 REAÇÕES DE FOTOCICLIZAÇÃO

4.2.4.1 PROCEDIMENTO GERAL

Soluções de (0,5-5,0mmol) de aduto 2-substituído (16) em 50-100ml de acetonitrila (P.A.), contidas em tubos de quartzo (15x3,5cm), sob intensa agitação, foram submetidas à radiação de uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio Hanovia 679A36 (450W), instalada em um poço de quartzo refrigerado a água e dotado de um filtro de vidro Pyrex (1 mm de espessura), durante 2-21 horas, ou seja, até o desaparecimento completo do produto de partida (acompanhado por meio de RMN

¹H ou de CG). A evaporação do solvente forneceu produtos oleosos de cor amarelada (ou marrom). Estes foram purificados por cromatografia "flash" (coluna de sílica-gel de 230-400 malhas, eluente: clorofórmio, vazão: 80ml/min) e recristalizados de clorofórmio fornecendo, após 1 a 12 dias, sólidos microcristalinos incolores, que se secaram sobre pentóxido de fósforo, sob pressão reduzida.

4.2.4.1.1 ADUTO 2-METÓXI-SUBSTITUÍDO (16a)

Uma solução de 0,50g (2,45mmol) do aduto 2-metóxi-substituído (16a) em 100ml de acetonitrila, foi irradiada durante 2 horas e 41 minutos e, em seguida, purificada, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto obtido (0,44g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-metóxi-substituído (52a). Rendimento: 88%.

P.F. = 74-76°C (lit.⁴²: 72-74°C; lit.³⁶: 85°C);

Análise Elementar:

70,59%C ; 5,88%H (calculada para C₁₂H₁₂O₃);

70,30%C ; 5,90%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 10;

RMN ¹³C: Vide tabela 12;

I.V.: (ν_{C=O}) 1754 e 1731 cm⁻¹ (KBr);

C.G.: t.r. = 4,00 min (coluna isotérmica a 230°C, injetor a 240°C e detector a 250°C).

4.2.4.1.2 ADUTO 2-ANILINO-SUBSTITUÍDO (16b)

Uma solução de 0,25g (0,94mmol) do aduto 2-anilino-substituído (16b) em 100ml de acetonitrila (P.A.), foi irradiada durante 6 horas, segundo o procedimento geral 4.2.4.1. A seguir, evaporou-se o solvente e obtiveram-se 0,25g de um pó marrom microcristalino, que foi identificado como sendo o reagente de partida (16b).

P.F., Análise Elementar, Dados Espectroscópicos e C.G.:
Vide procedimento 4.2.1.2.3 .

4.2.4.1.3 ADUTO 2-FENILTIO-SUBSTITUÍDO (46c)

Uma solução de 0,87g (3,08mmol) do aduto 2-feniltio-substituído (46c) em 50ml de acetonitrila, foi irradiada durante 2 horas e 41 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto obtido (0,44g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-feniltio-substituído (52c). Rendimento: 88%.

P.F. = 106-108°C (lit.⁴²: 99-101°C);

Análise Elementar:

72,31%C ; 5,01%H (calculada para C₁₇H₁₄O₂S);

72,61%C ; 5,13%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 10;

RMN ¹³C: Vide tabela 12;

I.V.: (ν_{C=O}) 1757 e 1740 cm⁻¹ (KBr);

C.G.: t.r. = 16,93 min (coluna 170°C-7min; 30°C/min;
200°C-13min, injetor a 210°C e detector a 250°C).

4.2.4.1.4 ADUTO 2-CLORO-SUBSTITUÍDO (46e)

Uma solução de 1,00g (4,80mmol) do aduto 2-feniltio-substituído (46e) em 100 ml de acetonitrila, foi irradiada durante 15 horas e 41 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto obtido (0,44g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-feniltio-substituído (52e). Rendimento: 88%.

P.F. = 120-122°C;

Análise Elementar:

63,32%C ; 4,35%H (calculada para C₁₁H₉O₂Cl);

63,05%C ; 4,83%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 10;

RMN ¹³C: Vide tabela 12;

I.V.: (ν_{C=O}) 1720 cm⁻¹ (KBr);

4.2.4.1.5 ADUTO 2-FENÓXI-SUBSTITUÍDO (46f)

Uma solução de 0,41g (1,54mmol) do aduto 2-fenóxi-substituído (46f) em 100ml de acetonitrila, foi irradiada durante 6 horas e 22 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto obtido (0,30g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-fenóxi-substituído (52f). Rendimento: 85%.

P.F. = 136-138°C;

Análise Elementar:

76,68%C ; 5,30%H (calculada para $C_{17}H_{14}O_3$);

76,57%C ; 5,62%H (obtida) ;

RMN 1H : Vide tabela 10;

RMN ^{13}C : Vide tabela 12;

I.V.: ($\nu_{C=O}$) 1757 e 1736 cm^{-1} (KBr).

4.2.4.1.6 ADUTO 2-(p-CLORO-FENILTIO)-SUBSTITUÍDO (46g)

Uma solução de 0,35g (1,10mmol) do aduto 2-(p-cloro-feniltio)-substituído (46g) em 100ml de acetonitrila, foi irradiada durante 1 hora e 13 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto oleoso amarelo obtido (0,22g) não se cristalizou e foi identificado como o "composto-gaiola" 1-(p-cloro-feniltio)-substituído (52g). Rendimento: 63%.

Análise Elementar:

64,45%C ; 4,14%H ; 11,19%Cl (calculada para $C_{17}H_{13}O_2SCl$);

64,77%C ; 4,43%H ; 11,29%Cl (obtida) ;

RMN 1H : Vide tabela 10;

RMN ^{13}C : Vide tabela 12;

I.V.: ($\nu_{C=O}$) 1758 e 1741 cm^{-1} (KBr);

4.2.4.1.7 ADUTO 2-METILTIO-SUBSTITUÍDO (16h)

Uma solução de 0,25g (1,13mmol) do aduto 2-metiltio-substituído (16h) em 50ml de acetonitrila, foi irradiada durante 2 horas e 43 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto obtido (0,19g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-metiltio-substituído (52h). Rendimento: 76%.

P.F. = 91-92°C (lit.⁴²: 91-91,5°C);

Análise Elementar:

65,45%C ; 5,45%H (calculada para C₁₇H₁₄O₂S);

65,15%C ; 5,54%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 10;

RMN ¹³C: Vide tabela 12;

I.V.: (ν_{C=O}) 1751 e 1734 cm⁻¹ (KBr).

4.2.4.1.8 ADUTO 2-BENZILTIO-SUBSTITUÍDO (16i)

Uma solução de 0,25g (0,84mmol) do aduto 2-benziltio-substituído (16i) em 100ml de acetonitrila, foi irradiada durante 2 horas e 19 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto obtido (0,19g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-benziltio-substituído (52g). Rendimento: 76%.

P.F. = 62-64°C;

Análise Elementar:

72,95%C ; 5,44%H (calculada para C₁₈H₁₆O₂S);

72,64%C ; 5,60%H (obtida) ;

RMN ¹H: Vide tabela 10;

RMN ¹³C: Vide tabela 12;

I.V.: (ν_{C=O}) 1754 e 1739 cm⁻¹ (KBr).

4.2.4.1.9 ADUTO 2-SELENO-FENIL-SUBSTITUÍDO (46j)

Uma solução de 0,15g (0,46mmol) do aduto 2-seleno-fenil-substituído (46j) em 25ml de acetonitrila, foi irradiada durante 20 horas e 27 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O produto obtido (0,09g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-seleno-fenil-substituído (52j). Rendimento: 60%.

P.F. = 106-108°C;

Análise Elementar:

62,01%C ; 4,29%H (calculada para $C_{17}H_{14}O_2Se$);

62,18%C ; 4,60%H (obtida) ;

RMN 1H : Vide tabela 10;

RMN ^{13}C : Vide tabela 12;

I.V.: ($\nu_{C=O}$) 1755 e 1745 cm^{-1} (KBr).

4.2.4.1.10 ADUTO 2-FENIL-SULFONIL-SUBSTITUÍDO (46k)

Uma solução de 0,89g (2,83mmol) do aduto 2-fenil-sulfonil-substituído (46k) em 100ml de acetonitrila, foi irradiada como descrito no procedimento geral 4.2.4.1, durante 2 horas e 20 minutos. A seguir, evaporou-se o solvente e obtiveram-se 0,83g de um óleo amarelo, o qual se dissolveu em igual volume de acetonitrila, dando origem (após 15 dias) a grandes cristais cúbicos incolores, que se filtrou e re-cristalizou de acetonitrila/clorofórmio (1:1), por adição de hexano. Obtiveram-se 0,52g de um pó microcristalino incolor, que foi identificado como o mono-hidrato do "composto-gaiola" 1-fenil-sulfonil-substituído (52k). Rendimento: 55%

P.F. = 107-108°C

Análise Elementar:

61,43%C ; 4,85%H (calculada para $C_{17}H_{14}SO_4 \cdot H_2O$);

61,22%C ; 4,83%H (obtida);

RMN 1H : Vide tabela 10;

RMN ^{13}C : Vide tabela 12;

I.V.: ($\nu_{\text{O-H}}$) 3352 e 3295 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C=O}}$) 1757 cm^{-1} ;
(ν_{SO_2}) 1307, 1291, 1148 e 1131 cm^{-1} (KBr).

Para se obter o "composto-gaiola" 1-fenil-sulfonil-substituído (51k) anidro, tratou-se uma solução de 0,33g (1,00mmol) do mono-hidrato em 50ml de benzeno anidro com 0,5g de pentóxido de fósforo, durante 30 segundos, filtrando-se a seguir. Após se evaporar o solvente, obtiveram-se 0,31g do "composto-gaiola" (51k) anidro. Rendimento: 99%.

P.F. = 165°C

Análise Elementar:

64,95%C ; 4,49%H (calculada para $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{SO}_4$);
64,99%C ; 4,64%H (obtida);

RMN ^1H : Vide tabela 10;

RMN ^{13}C : Vide tabela 12;

I.V.: ($\nu_{\text{C=O}}$) 1760 cm^{-1} ;
(ν_{SO_2}) 1308 e 1151 cm^{-1} (KBr).

4.2.4.1.11 ADUTO 2-(p-METÓXI-FENILTIO)-SUBSTITUÍDO (461)

Uma solução de 0,50g (1,60mmol) do aduto 2-(p-metóxi-feniltio)-substituído (461) em 100ml de acetonitrila, foi irradiada durante 6 horas, segundo o procedimento geral 4.2.4.1. A seguir, evaporou-se o solvente e obtiveram-se 0,50g de um pó amarelo microcristalino, que foi identificado como sendo o reagente de partida (461).

P.F., Análise Elementar e Dados Espectroscópicos:
Vide procedimento 4.2.2.6 .

4.2.4.1.12 ADUTO 2-(p-NITRO-FENILTIO)-SUBSTITUÍDO (46m)

Uma solução de 0,25g (0,76mmol) do aduto 2-(p-nitro-feniltio)-substituído (46g) em 100ml de acetonitrila, foi irradiada durante 3 horas e 56 minutos, de acordo com o procedimento geral 4.2.4.1. O pó microcristalino amarelo obtido (0,12g) foi identificado como o "composto-gaiola" 1-(p-nitro-feniltio)-substituído (52m).

Rendimento: 48%

P.F.: 132-134°C;

Análise Elementar:

62,37%C ; 4,00%H ; 4,28%N (calculada para $C_{17}H_{13}O_4NS$);

62,44%C ; 4,45%H ; 3,91%N (obtida) ;

RMN 1H : Vide tabela 10;

RMN ^{13}C : Vide tabela 12;

I.V.: ($\nu_{C=O}$) 1755 e 1741 cm^{-1} ; (ν_{NO_2}) 1511 e 1336 cm^{-1} (KBr).

4.2.4.2 PROCEDIMENTO GERAL PARA A DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS QUÂNTICOS RELATIVOS

Soluções ($4,0 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹) de aduto 2-substituído (46) em 0,5 ml de benzeno-d₆, contidas em tubos de RMN (5mm), foram submetidas à radiação de uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio Hanovia 679A36 (450W), instalada em um poço de quartzo refrigerado a água e dotado de um filtro de vidro Pyrex (1 mm de espessura). As fotorreacções foram acompanhadas pela determinação das intensidades integradas do sinal correspondente aos prótons olefínicos (ca. 6 p.p.m.) em seis diferentes tempos. As constantes de ordem zero, k_{obs} , foram obtidas por meio de regressões lineares entre as intensidades integradas e os tempos respectivos. Os rendimentos quânticos relativos ϕ_{rel} correspondem aos quocientes entre k_{obs} , devidos a cada aduto e k_{obs} do aduto não-substituído (10), determinado pelo mesmo método. Considerou-se k_{obs} igual a zero, nos casos em que não ocorreu fotociclização (adutos 46b, 46l e 45a). O valor de k_{obs} do aduto não-substituído (10) foi normalizado por meio da Equação III (vide pág.53), considerando-se ϕ_{obs} unitário.

4.2.4.2.1 ADUTO NÃO-SUBSTITUÍDO (10)

áreas (tempos/min): 6,40 (0,0); 5,80 (6,0); 5,30 (15,3);
 4,60 (23,3); 4,00 (32,3); 3,40 (41,5).
 Reta: área = -0,0715.tempo + 6,33; r = 0,998.
 quando área = 6,40 → concentração = 0,335 mol.l⁻¹, portanto
 $k_{obs} = 3,75 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹.s⁻¹

4.2.4.2.2 ADUTO 2-METÓXI-SUBSTITUÍDO (46a)

áreas (tempos/min): 7,00 (0,0); 6,80 (7,0); 6,50 (17,0);
 5,92 (28,0); 5,90 (37,5); 5,55 (42,5).
 Reta: área = -0,0334.tempo + 7,01; r = 0,985.
 quando área = 7,00 → concentração = 0,560 mol.l⁻¹, portanto
 $k_{obs} = 2,67 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹.s⁻¹

4.2.4.2.3 ADUTO 2-FENILTIO-SUBSTITURDO (46c)

áreas (tempos/min): 2,40 (0,0); 2,20 (5,0); 2,07 (10,5);
1,85 (20,0); 1,65 (30,0); 1,35 (40,0).

Reta: área = -0,0248.tempo + 2,36; r = 0,996.

quando área = 2,40 → concentração = 0,159 mol.l⁻¹, portanto
k_{obs} = 1,65.10⁻³ mol.l⁻¹.s⁻¹

4.2.4.2.4 ADUTO 2-FENÓXI-SUBSTITURDO (46e)

áreas (tempos/min): 3,30 (0,0); 2,90 (6,0); 2,75 (12,0);
2,65 (18,0); 2,40 (24,0); 2,27 (30,0).

Reta: área = -0,0321.tempo + 3,19; r = 0,979.

quando área = 3,30 → concentração = 0,151 mol.l⁻¹, portanto
k_{obs} = 1,47.10⁻³ mol.l⁻¹.s⁻¹

4.2.4.2.5 ADUTO 2-(p-CLORO-FENILTIO)-SUBSTITURDO (46g)

áreas (tempos/min): 19,30 (0,0); 16,80 (6,0); 13,80 (12,0);
13,30 (18,0); 11,60 (24,0); 6,70 (36,0).

Reta: área = -0,0332.tempo + 18,89; r = 0,989.

quando área = 19,30 → concentração = 0,0764 mol.l⁻¹, portanto
k_{obs} = 1,31.10⁻³ mol.l⁻¹.s⁻¹

4.2.4.2.6 ADUTO 2-METILTIO-SUBSTITURDO (46h)

áreas (tempos/min): 4,05 (0,0); 3,90 (7,0); 3,70 (14,0);
3,40 (21,0); 3,15 (29,0); 2,60 (39,0).

Reta: área = -0,0369.tempo + 4,14; r = 0,989.

quando área = 4,05 → concentração = 0,186 mol.l⁻¹, portanto
k_{obs} = 1,69.10⁻³ mol.l⁻¹.s⁻¹

4.2.4.2.7 ADUTO 2-SELENO-FENIL-SUBSTITURDO (46j)

áreas (tempos/min): 1,69 (0,0); 1,58 (30,0); 1,51 (66,0);
1,43 (97,0); 1,33 (128,0); 1,27 (158,0).

Reta: área = -0,00263.tempo + 1,68; r = 0,996.

quando área = 1,69 → concentração = 0,138 mol.l⁻¹, portanto
k_{obs} = 0,214.10⁻³ mol.l⁻¹.s⁻¹

4.2.4.2.8 ADUTO 2-(p-NITRO-FENILTIO)-SUBSTITURDO (46m)

áreas (tempos/min): 2,20 (0,0); 2,00 (6,0); 1,67 (12,0);
1,55 (18,0); 1,25 (25,0); 0,97 (31,0).

Reta: área = -0,0391.tempo + 2,21; r = 0,995.

quando área = 2,20 → concentração = 0,107 mol.l⁻¹, portanto
k_{obs} = 1,90.10⁻³ mol.l⁻¹.s⁻¹

Tabela 8. RMN ^1H (60 MHz) de Benzoquinonas 2-Mono-Substituídas:
(δ em ppm, TMS = 0,00; J em Hz; soluções ~ 10% v/v em CDCl_3)

Quinona	Substituinte Z	H - 3	H - 5	H - 6	Outros
47a	OMe	5,95 (sl;1H)		6,70 (m;2H)	3,83 (s;3H)
47b*	NHC ₆ H ₅	6,00 (d;J = 2,0;1H)		6,68 (m;2H)	1,20 (sl;1H) 7,29 (m;5H)
47c	SC ₆ H ₅	5,80 (d;J = 2,0;1H)	6,67 (dd; J = 10,0;2,0;1H)	6,72 (d;J = 10,0;1H)	7,47 (s;5H)
47d	Br	7,28 (d;J = 2,6;1H)	6,80 (dd; J = 10,5;2,6; 1H)	6,88 (d;J = 10,5;1H)	
47e	Cl	6,93 (m;1H)		6,79 (m;2H)	
47g	SC ₆ H ₄ Cl	5,65 (d;J = 2,3;1H)	6,69 (dd; J = 10,0; 2,3;1H)	6,82 (d;J = 10,0;1H)	7,45 (d; J = 9,1; 2H) 7,47 (d; J = 9,1; 2H)
47f	OC ₆ H ₅	5,71 (d;J = 2,2;1H)	6,71 (dd; J = 12,2; 2,2;1H)	6,80 (d;J = 12,2;1H)	7,27 (ml;5H)

* em acetona- d_6

Tabela 2. RMN ^1H (60 ou 80MHz) dos Adutos 2-Mono-Substituídos:
(δ em ppm, TMS = 0,00; J em Hz; soluções ~ 10% v/v em CDCl_3)

Aduto	Substituinte Z	H - 4a / H - 8a	H - 5 / H - 8	H - 6 / H - 7	H - 9 / H - 9'	H - 3	Outros
46a	OMe	3,15(m;2H)	3,50(m;2H)	6,00(m;2H)	1,50(m;2H)	5,76(s;1H)	3,70(s;3H)
46b	NHC_6H_5	3,19(m;2H)	3,50(m;2H)	6,00(m;2H)	1,53(m;2H)	6,06(s;1H)	2,00(sl;1H) 7,14(ml;5H)
46c	SC_6H_5	3,18(m;2H)	3,53(m;2H)	6,00(m;2H)	1,45(m;2H)	5,71(s;1H)	7,02(s;5H)
46d	Br	3,34(m;2H)	3,55(m;2H)	6,07(m;2H)	1,50(m;2H)	7,12(s;1H)	
46e	Cl	3,29(m;2H)	3,54(m;2H)	6,05(m;2H)	1,53(m;2H)	6,75(s;1H)	
46f	OC_6H_5	3,29(m;2H)	3,52(m;2H)	6,14(m;2H)	1,52(m;2H)	5,67(s;1H)	7,20(ml;5H)
46g	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	3,01(m;2H)	3,27(m;2H)	6,13(m;2H)	1,63(m;2H)	5,88(s;1H)	7,43(m;4H)
46h	SMe	3,24(m;2H)	3,53(m;2H)	6,00(m;2H)	1,53(m;2H)	6,16(s;1H)	2,23(s;3H)
46i	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3,20(m;2H)	3,44(m;2H)	5,99(m;2H)	1,45(m;2H)	6,32(s;1H)	3,85(sl;2H) 7,27(sl;5H)
46j	SeC_6H_5	3,22(m;2H)	3,48(m;2H)	6,08(sl;2H)	1,51(m;2H)	6,08(s;1H)	7,50(m;5H)
46k	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3,28(m;2H)	3,49(m;2H)	5,77(*) 6,06(*)	1,50(m;2H)	7,30(s;1H)	7,62(m;3H) 7,98(dd;J = 6,8;3,5;2H)
46l	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{OMe}$	3,21(m;2H)	3,48(m;2H)	6,07(m;2H)	1,49(m;2H)	5,74(s;1H)	3,82(s;3H) 6,93(d;J = 8,8;2H) 7,30(d;J = 8,8;2H) 7,60(d;J = 9,0;2H) 8,24(d;J = 9,0;2H)
46m	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	3,28(m;2H)	3,56(m;2H)	6,08(m;2H)	1,56(m;2H)	5,80(s;1H)	

(*) = (dd;J = 6,0;2,1;1H)

Tabela 10. RMN ^1H (200MHz) dos "Compostos-Gaiola" 1-Mono-Substituídos:
(δ em ppm, TMS = 0,00; J em Hz; soluções ~ 10% v/v em CDCl_3)

Compos- to-Gaiola	Substituente Z	H - 4 / H - 4'	H - 9 / H - 10	H - 3 / H - 5	H - 7	H - 2	H - 6	Outros
52a	OMe	1,93(d;J = 11,3;1H) 2,01(d;J = 11,3;1H)	2,69(m;2H)	2,96(m;2H)	2,90(dt;J = 6,8;2,2;1H)	3,10(ddd;J = 6,5;5,5;1,9;1H)	3,27(m;1H)	3,46(s;3H)
52c	SC_6H_5	1,87(d;J = 11,3;1H) 2,02(d;J = 11,3;1H)	2,73(m;2H)	2,91(m;3H)		3,13(m;2H)		7,33(ml;5H)
52e	Cl	1,97(d;J = 11,6;1H) 2,09(d;J = 11,6;1H)		2,92(ml;5H)		3,34(m;2H)		
52f	OC_6H_5	2,00(d;J = 11,5;1H) 2,08(d;J = 11,5;1H)	2,80(sl;2H)	3,04(m;3H)		3,31(m;2H)		6,70(d;J = 7,8;2H) 6,97(t;J = 7,4;1H) 7,25(ddd;J = 7,8;7,4;2H)
52g	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	1,90(d;J = 11,4;1H) 2,05(d;J = 11,4;1H)		2,87(m;6H)			3,22(m;1H)	7,26(d;J = 8,5;2H) 7,31(d;J = 8,5;2H)
52h	SMe	1,87(d;J = 11,4;1H) 1,96(d;J = 11,4;1H)	2,77(m;2H)	2,99(ml;4H)			3,30(m;1H)	2,03(s;3H)
52i	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1,80(d;J = 11,4;1H) 1,97(d;J = 11,4;1H)	2,77(m;4H)	2,58(d;J = 5,2;1H)		2,88(m;1H)	3,15(m;1H)	3,77(d;J = 12,7;1H) 3,93(d;J = 12,7;1H) 7,30(m;5H)
52j	SeC_6H_5	1,86(d;J = 11,5;1H) 2,03(d;J = 11,5;1H)	2,75(m;2H)	2,88(m;3H)		3,09(m;2H)		7,30(m;3H) 7,58(d;J = 9,3;2H)
52k	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1,99(d;J = 11,5;1H) 2,08(d;J = 11,5;1H)	2,80(m;2H)	2,99(m;2H)	3,20(dt;J = 6,7;1,6;1H)	3,78(ddd;J = 8,9; 6,1;1,4;1H)	3,39(m;1H)	7,47(m;3H) 8,03(d;J = 7,0;2H) [1,59(sl;1H), apenas no hemi-hidrato]
52m	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	1,99(d;J = 11,7;1H) 2,14(d;J = 11,7;1H)		3,00(ml;6H)			3,41(m;1H)	7,25(d;J = 8,9;2H) 8,12(d;J = 8,9;2H)

Tabela 11. RMN ^{13}C (20MHz) dos Adutos 2-Mono-Substituídos*:
(δ em ppm, $\text{CDCl}_3 = 77,7$; soluções ~ 50% v/v em CDCl_3)

Aduto	Substituinte Z	C - 9	C - 4a / C - 5 C - 8 / C - 8a	C - 2	C - 3	C - 6 C - 7	C - 1 C - 4	Outros
46a	OMe	48,7	47,2; 48,0 48,5; 48,7	162,2	114,3	134,3 135,4	193,3 197,8	55,9
46b	NHC ₆ H ₅	48,8	47,7; 47,9 48,1; 49,4	147,1	108,7	133,7 136,1	195,9 197,2	122,5; 129,4 125,4; 137,2
46c	SC ₆ H ₅	48,8	48,1; 48,2 48,5	158,4	129,9	134,4 135,1	194,4 195,2	132,0; 130,0 127,6; 135,4
46d	Br	48,5	47,5; 49,1 49,2	143,5	143,8	134,7 135,4	190,8 195,5	
46e	Cl	48,9	48,1; 48,9 49,1; 49,4	149,4	139,4	134,7 135,5	190,9 195,9	
46f	OC ₆ H ₅	48,9	48,5; 49,2 49,3	163,0	118,2	134,6 135,8	193,2 198,2	120,8; 126,3 130,2; 152,8
46g	SC ₆ H ₄ Cl	48,6	48,2; 48,3 48,9	159,2	130,2	134,4 135,4	195,4 195,4	132,1; 136,4 136,7; 143,6
46h	SMe	48,8	48,4; 48,5 49,2	159,2	131,0	134,7 135,7	194,8 195,7	13,7
46i	SCH ₂ C ₆ H ₅	49,1	48,2; 48,3 48,4; 48,7	157,4	128,8	134,6 135,5	194,8 195,9	127,7; 128,8; 35,3 134,1; 131,8
46j	SeC ₆ H ₅	48,9	48,3; 48,5 48,7; 49,2	160,4	130,3	134,8 135,7	195,2 195,2	136,9; 130,0 136,9; 125,0
46k	SO ₂ C ₆ H ₅	49,0	49,3; 49,5 50,2	150,5	128,9	134,2 135,5	192,4 197,7	142,0; 129,2 135,1; 138,7
46l	SC ₆ H ₄ OMe	48,9	48,4; 48,7 48,8; 49,1	161,4	116,0	134,7 135,7	195,5 195,9	136,4; 136,9; 55,4 160,7; 132,4
46m	SC ₆ H ₄ NO ₂	49,0	48,6; 48,7 49,3	157,7	124,9	134,8 135,9	195,1 195,1	136,8; 136,1 133,2; 149,5

* Atribuições baseadas em experimentos de APT.

52

Tabela 12. RMN ^{13}C (20MHz) dos "Compostos-Gaiola" 1-Mono-Substituídos*:
(δ em ppm, CDCl_3 = 77,7; soluções ~ 50% v/v em CDCl_3)

Compos- to-Gaiola	Substituente Z	C - 8 / C - 11	C - 1	C - 9	C - 10	C - 7	C - 5	C - 3	C - 2	C - 4	C - 6	Outros
52a	OMe	209,8 210,7	82,1	53,2	50,7	48,5	43,9	43,9	43,0	41,9	36,3	54,7
52c	SC_6H_5	209,6 207,5	56,8	56,7	50,4	53,8	46,0	44,0	43,5	40,5	37,0	131,4; 127,9 129,0; 132,9
52e	Cl	207,7 204,0	64,7	54,5	51,4	54,2	44,0	43,7	49,8	41,0	37,0	
52f	OC_6H_5	209,4 208,3	80,5	54,6	50,9	49,2	43,9	43,6	44,4	41,6	36,9	154,5; 121,9 129,8; 129,1
52g	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	209,4 207,3	56,7	53,0	50,3	48,1	45,8	44,1	43,4	40,5	37,1	130,0; 129,2 129,1; 134,0
52h	SMe	209,8 207,8	54,9	54,7	50,4	53,9	45,2	44,2	43,5	40,6	37,0	11,9
52i	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	209,7 208,2	54,5	54,6	50,7	53,8	46,0	44,0	43,5	40,3	37,0	137,2; 128,9 128,3; 127,1 33,8
52j	SeC_6H_5	209,9 208,2	52,5	54,7	51,5	53,6	47,2	44,1	44,0	40,5	37,4	126,4; 128,6 129,1; 135,8
52k**	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	207,2 201,1	67,9	55,7	55,1	46,6	43,8	43,0	42,5	40,2	37,3	136,2; 134,2 129,8; 129,1
52m	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	209,2 206,1	55,2	54,7	50,6	53,8	45,6	44,4	43,5	40,5	37,8	128,8; 142,8 124,1; 146,0

* Atribuições baseadas em resultados de experimentos HETCOR 2D (a 50MHz) e DEPT.

** Os espectros devidos ao composto anidro e ao hemi-hidrato são idênticos.

ESPECTRO 5: RMN ^1H do Aduto 2-Fenóxi-Substituído (46f) em CDCl_3 (80 MHz).

ESPECTRO 7: RMN ^{13}C (20, MHz) - Experimento de APT do
Aduto 2-Fenóxi-Substituído (46f) em CDCl_3

ESPECTRO 8: Infravermelho do "Composto-Gaiola" 1-Fenóxi-Substituído (52f) em KBr.

ESPECTRO 9: RMN ^1H (60 MHz) do "Composto-Gaiola" 1-Fenóxi-Substituído (52f) em CDCl_3/TMS .

34.653
50.937
49.222
48.117
43.397
43.623
42.222
37.594

37.491
37.626
37.991
36.353

122.510
121.928
118.421

154.533

269.311
269.311

ESPECTRO 11: RMN ^{13}C (20 MHz)
com desacoplamento total (NOISE)
de prótons do "Composto-Gaiola"
1-Fenóxi-Substituído (52f) em CDCl_3 .

1. W. ALBRECHT, Justus Liebigs Ann. Chem., 348, 31 (1906).
2. H. VON EULER e K. O. JOSEPHSON, Chem. Ber., 53, 822 (1920).
3. O. DIELS, J. H. BLOM e W. KOLL, Justus Liebigs Ann. Chem., 443, 242 (1925).
4. O. DIELS e K. ALDER, Justus Liebigs Ann. Chem., 460, 98 (1928).
5. K. ALDER e G. STEIN, Justus Liebigs Ann. Chem., 501, 247 (1933).
6. K. ALDER e G. STEIN, Justus Liebigs Ann. Chem., 514, 247 (1934).
7. K. ALDER e G. STEIN, Justus Liebigs Ann. Chem., 514, 1 (1934).
8. K. ALDER e G. STEIN, Justus Liebigs Ann. Chem., 514, 211 (1934).
9. K. ALDER e G. STEIN, Justus Liebigs Ann. Chem., 525, 247 (1936).
10. K. ALDER e G. STEIN, Angew. Chem., 50, 510 (1937).
11. A. WASSERMAN, Chem. Ber., 66, 1392 (1933).
12. A. WASSERMAN, J. Chem. Soc., 1935, 826.
13. A. WASSERMAN, J. Chem. Soc., 1935, 1511.
14. A. WASSERMAN, J. Chem. Soc., 1936, 432.
15. A. WASSERMAN, J. Chem. Soc., 1942, 612.
16. C. G. LE FEVRE e R. J. W. LE FEVRE, J. Chem. Soc., 1935, 696.
17. R. C. COOKSON, E. CRUNDWELL e J. HUDEC, Chem. Ind. (London), 1958, 1002.
18. R. C. COOKSON e R. R. HILL, J. Chem. Soc., 1963, 2023.
19. R. C. COOKSON, E. CRUNDWELL, R. R. HILL e J. HUDEC, J. Chem. Soc., 1964, 3062.
20. J. M. BRUCE, in "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", 2ª ed., Elsevier, Amsterdam, vol. IIIB (editor: S. COFFEY), 1974, cap. 8, págs. 60-61.
21. R. BROWN, J. M. BRUCE, D. W. HUDSON e O. S. MILLS, J. Chem. Soc., Perkin 2, 1974, 132.
22. R. AL-HAMDANY, J. M. BRUCE, F. HEATLEY e J. KHALAFY, J. Chem. Soc., Perkin 2, 1985, 1395.
23. E. BERGMAN e F. BERGMAN, J. Org. Chem., 3, 125 (1939).
24. C. F. KOELSCH e F. J. LUCHT, J. Am. Chem. Soc., 65, 1240 (1943).

25. A. P. MARCHAND, P. ANNAPURNA, S. PULLA REDDY, W. H. WATSON e A. NAGI, J. Org. Chem., 54, 187 (1989).
26. K. ALDER, F. H. FLOCH e H. BEUMLING, Chem. Ber., 93, 1896 (1960).
27. G. A. TOLSTIKOV, B. M. LERMAN, F. Z. GALIN, YU. T. STRUCHKOV e V. G. ADRIANOV, Tetrahedron Lett., 4145 (1978)
28. H. RAKOFF e B. H. MILES, J. Org. Chem., 26, 2581 (1961).
29. M. F. ANSELL, B. W. NASH e D. A. WILSON, J. Chem. Soc., 1963, 3012.
30. M. D. ROZEBOOM, I. M. TEGMO-LARSSON e K. N. HOUK, J. Org. Chem., 46, 2338 (1981).
31. R. F. PORTER, W. W. REES, E. FRAUENGLASS, H. S. WILGUS III, G. H. NAWN, P. P. CHIESA e J. W. GATES, JR., J. Org. Chem., 29, 588 (1964).
32. D. F. O'BRIEN e J. W. GATES, JR., J. Org. Chem., 30, 2593 (1965).
33. H. S. WILGUS III, E. FRAUENGLASS, P. P. CHIESA, G. H. NAWN, F. J. EVANS e J. W. GATES, JR., Can. J. Chem., 44, 603 (1966).
34. R. M. SCRIBNER, J. Org. Chem., 31, 3671 (1966).
35. J. A. BARLTROP e D. GILES, J. Chem. Soc.(C), 1969, 105.
36. G. MEHTA, D. SIVAKUMAR REEDY e A. VEERA REEDY, Tetrahedron Lett., 25, 2275 (1984)
37. J. M. BRUCE, in "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", 2^a ed., Elsevier, Amsterdam, vol. IIIB (editor: S. COFFEY), 1974, cap. 8, págs. 65-69.
38. K. HAYAKAWA e H. SCHMID, Helv. Chim. Acta, 60, 2160 (1977).
39. M. J. YOUNGQUIST, D. F. O'BRIEN e J. W. GATES, JR., J. Am. Chem. Soc., 88, 4960 (1966).
40. A. ICHIHARA, M. KOBAYASHI, K. ODA e S. SAKAMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 826 (1978).
41. A. P. MARCHAND, S. C. SURI, A. D. EARLYWINE, D. R. POWELL, e D. VAN DER HELM, J. Org. Chem., 49, 670 (1984).
42. Y. OKAMOTO, K. SENOKUCHI e K. KANEMATSU, Chem. Pharm. Bull., 32, 4593 (1984)
43. A. P. MARCHAND e D. SIVAKUMAR REEDY, J. Org. Chem., 50, 724 (1985)
44. M. C. CARREÑO, J. L. GARCIA RUANO e A. UBALDO, Tetrahedron Lett., 30, 4003 (1989).
45. R. B. WOODWARD e R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc., 87, 2046 (1965).

- 111
46. R. B. WOODWARD e R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4388 (1965).
 47. N. T. ANH, "Las Reglas de Woodward-Hoffman", Reverté, Barcelona, 1974.
 48. I. FLEMING, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Willey, Nova Iorque, 1985.
 49. N. J. TURRO, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings, Menlo Park, California, 1978, cap. 7.
 50. N. S. ISAACS, "Physical Organic Chemistry", Longman/Wiley, Belfast, 1987, cap. 16, pág. 777.
 51. K. N. HOUK, Pure Appl. Chem., **54**, 1633 (1982).
 52. D. R. ARNOLD e V. Y. ABRAITYS, Chem. Comm., **1967**, 1053.
 53. F. Z. GALIN, D. D. AFONICHEV, B. M. LEHRMAN, V. P. KAZAKOV e G. A. TOLSTIKOV, Zhur. Org. Khim., **14**, 187 (1978).
 54. W. L. DILLING, Chem. Rev., **66**, 373 (1966).
 55. Z. YOSHIDA, M. KIMURA e S. YONEDA, Chem. Lett., **1975**, 519.
 56. B. WLADISLAW, L. MARZORATI e C. DI VITTA, Phosphorus Sulfur, **25**, 147 (1985).
 57. Y. OKAMOTO, K. KANEMATSU, T. FUJIYOSHI e E. OSAWA, Tetrahedron Lett., **24**, 5645 (1983).
 58. I. S. IOFFE e A. F. SUKHINA, Zhur. Obshchei. Khim., **23**, 295 (1953).
 59. H. D. DAKIN, Am. Chem. J., **42**, 477 (1909).
 60. H. SUIDA e W. SUIDA, Justus Liebigs Ann. Chem., **416**, 113 (1918).
 61. M. Z. BARAKAT, S. K. SHEHAB e M. M. EL-SADR, J. Chem. Soc., **1958**, 901.
 62. J. M. SNELL e A. WEISSBERGER, J. Am. Chem. Soc., **61**, 450 (1939).
 63. J. B. CONNANT e L. F. FIESER, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2194 (1923).
 64. H. W. UNDERWOOD, JR. e W. L. WALSH, J. Am. Chem. Soc., **58**, 646 (1936).
 65. H. E. UNGNADE e K. T. ZILCH, J. Org. Chem., **15**, 1108 (1950).
 66. H. E. UNGNADE e E. F. ORWOLL, Org. Syntheses, **26**, 50 (1946).
 67. H. E. UNGNADE, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2091 (1941).
 68. A. S. SHASHKOV, E. G. CHEREPANOVA, L. J. KAS'YAN, L. Yu. GNEDENKOV e M. F. BOMBUSHKAR, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., **3**, 564 (1980).
 69. H. BROUWER, J. B. STOTHERS e C. T. TAN, Org. Magn. Reson., **9**, 360 (1977).

70. W. D. KUMLER, J. N. SHOOLERY e F. V. BUTCHER, Jr., J. Am. Chem. Soc., 80, 2533 (1958).
71. E. J. COREY, M. OHNO, S. W. CHOW e R. A. SCHERRER, J. Am. Chem. Soc., 81, 6305 (1959).
72. P. LASZLO, P. VON R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 86, 1171 (1963).
73. A. P. MARCHAND, Methods in Stereochemical Analysis, 1, 112 (1982).
74. P. F. SCHATZ, "RACCOON (Really Awesome Computer Calculation Of Observed Nmr spectra)", Versão 2.00, Project Seraphim, NSF Development in Science Education, Disco 3, setembro 1983.
75. P. MARGARETHA, Top. Curr. Chem., 103, 5 (1982).
76. P. MARGARETHA, Chimia, 29, 203 (1975).
77. S. LAZARE, P. DE MAYO e W. R. WARE, Photochem. Photobiol., 34, 187 (1981).
78. M. A. FOX, K. CAMPBELL, G. MAIER e L. H. FRANZ, J. Org. Chem., 48, 1762 (1983).
79. I. R. GOULD, D. EGE, J. E. MOSER e S. FARID, J. Am. Chem. Soc., 112, 4290 (1990).
80. I. FLEMING, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Willey, Nova Iorque, 1985, pág. 208.
81. J. MATTAY, Synthesis, 1989, 233.
82. C. HANSCH, A. LEO e R. W. TAFT, Chem. Rev., 91, 165 (1991).
83. R. C. PRINCE, P. L. DUTTON e J. M. BRUCE, FEBS Lett., 160, 155 (1983).
84. H. G. H. ERDTMANN, Proc. Royal Soc.(A), 143, 191 (1933).
85. E. SARAW, Justus Liebigs Ann. Chem., 209, 93 (1881).
86. R. S. SHARPLESS e R. F. LAUER, J. Am. Chem. Soc., 95, 2697 (1973).
87. W. R. WALDRON e E. E. REID, J. Am. Chem. Soc., 45, 2399 (1923).

RESUMO

A presente tese apresenta:

I - Uma revisão bibliográfica sobre os adutos de Diels-Alder entre benzoquinonas 2-mono-substituídas ou benzoquinona não-substituída e ciclopentadieno;

II - Uma visão mecanística, de literatura, sobre as reações de ciclo-adição;

III - A síntese, por nós efetuada, de uma série de adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas 2-mono-substituídas por cloro, bromo, ou ainda, substituintes contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre ou selênio;

IV - O estudo que empreendemos sobre a fotociclicização dos adutos acima mencionados.

Na obtenção dos adutos, foram empregados dois métodos distintos: a reação de Diels-Alder e a substituição do halogênio por nucleófilos, nos adutos halogenados. Nove adutos inéditos foram isolados e caracterizados. A estereoquímica dos treze adutos preparados foi esclarecida por RMN de ^{13}C e de ^1H .

O estudo da fotociclicização dos adutos visava dois aspectos: sintético, para a obtenção de "compostos-gaiola", e mecanístico.

Foram isolados e caracterizados sete novos "compostos-gaiola".

Foi sugerido o mecanismo das referidas fotociclicações, através das determinações dos rendimentos quânticos e dos resultados de voltametria cíclica. Foi, também, fornecida uma possível explicação para a falta de reatividade fotoquímica de alguns adutos.

ABSTRACT

This thesis contains:

- I - A literature review about cyclopentadiene Diels-Alder adducts of benzoquinone and its 2-mono-substituted derivatives;
- II - A mechanistic overview of cycloaddition reactions;
- III - The synthesis of a series of Diels-Alder adducts of cyclopentadiene and 2-mono-substituted (by chloro-, bromo- or groups containing nitrogen, oxygen, sulfur or selenium) benzoquinones;
- IV - The investigation about the photocyclization of the same adducts.

Two different methods were employed for the obtention of these adducts: either the Diels-Alder reaction, or the substitution of the halogen by nucleophiles, in the halo-containing adducts. Nine previously unreported adducts were isolated and characterized. The stereochemistry of the thirteen adducts prepared was determined through ^{13}C and ^1H NMR.

The investigation about the photocyclization of the adducts had two main objectives: the synthesis of the corresponding cage-compounds and the elucidation of the photocyclization's mechanism.

Seven new cage-compounds, previously unreported, were obtained and characterized. Quantum yield determinations and cyclic voltammetry data led to the proposition of a mechanism for the photocyclization reactions. An explanation for the lack of photoreactivity presented by some adducts was also furnished.