UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Fotofísica de Enodionas

Eduardo Tedeschi

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Profa. Dra. Daisy de Brito Rezende

São Paulo

10 de Julho de 2006

"Fotofísica de enodionas"

EDUARDO TEDESCHI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Orgânica.

Aprovado(a) por:

Profa. Dra. DAISY DE BRITO REZENDE
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. PAULO ROBERTO HRIHOROVITSCH MORENO
IQ – USP

Prof. Dr. PEDRO BERCI FILHO
IQSC - USP

SÃO PAULO
5 DE OUTUBRO 2006

D
T
547.135
T256f

A Deus, por ter-me concedido obstáculos e

condições para ultrapassá-los...

... afinal, eu sou brasileiro e não desisto nunca

Aos meus pais, Ivanira e Eloi, pelo amor e

confiança durante todos os meus anos.

À minha irmã Eliana, pelo amor e admiração.

À minha noiva e futura esposa Carolina, pelo amor,

dedicação e pelo apoio nas horas mais difíceis.

Aos meus pais "químicos", Daisy e Ivan, pelo carinho, apoio e amizade ao longo destes fantásticos anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Daisy pela orientação segura e sempre presente. E também pelas excelentes discussões "filosóficas" sobre os mais variados assuntos, que me ensinaram a ser uma pessoa mais crítica e pronta para defender novas idéias. Agradeço ao Ivan, pela orientação informal, por dividir seu fascínio pela Química e seu conhecimento musical. Admiro muito vocês e me orgulho muito de tê-los encontrado. Este trabalho só foi possível graças ao apoio incondicional de vocês, não só como orientadores, mas como amigos. Muito obrigado por abrirem as portas da Química para mim, incentivando-me mais a cada passo conquistado neste laboratório.

À minha futura esposa Carolina, pelo amor e pela certeza de que um dia eu conseguiria conquistar meu objetivo. Pelo apoio, admiração e pela paciência nas horas em que eu mais precisei de uma pessoa amiga e pronta para ouvir. Obrigado por me entender e apoiar nestes anos. Eu te amo!

Ao Fernando Vieco, mais que um amigo, um verdadeiro "irmão". Companheiro nesta e em diversas aventuras que realizamos durante a universidade. Muito obrigado pelas centenas de horas agradáveis que passamos no laboratório, pelas caminhadas na USP e pelos incríveis ensaios com sódio metálico e nitrogênio liquido. Agradeço por toda a ajuda, na hora em que eu sempre mais precisava de ajuda.

A todos da minha família, que sempre confiaram e me apoiaram.

À Fernanda Ribeiro, pela paciência em descobrir e entender os bilhetes espalhados pelo laboratório, pela grande ajuda no dia-a-dia do laboratório. Obrigado pela admiração e confiança.

Ao Xud's e ao Lique, pelo apoio e uso de seus laboratórios e equipamentos durante todas as noites e madrugadas em que foram necessários.

A todos os amigos que conviveram no B12: Allan Chikhani Massa, Anali Gobetti Bagio, Claudia Rebelatto de Lima, Cristiane Mayumi Yagura, Daniela Mori Saito, Erica Oliveira Rocha, Fernando da S. H. Vieco, Nelson M. Hiramatsu, Renata Montovani Visconde, Scheilla C. F.

Almeida e Fernanda Santos Ribeiro e a todos aqueles de quem porventura eu possa ter-me esquecido.

Ao Stop pela companhia durante as longas madrugadas redigindo esta tese.

Ao pessoal da administração, em especial à Cibele e ao Milton, pela paciência em explicar, por diversas vezes, os prazos e as regras da pós-graduação.

A todos os amigos da Quintiles Brasil, pelo incentivo, flexibilidade e pela compreensão nos perídos mais críticos para a conclusão deste trabalho.

E a todos aqueles que, indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS i
ÍNDICE DE TABELAS iii
RESUMO iv
ABSTRACT v

I.INTRODUÇÃO 01
I.1 UMA BREVE HISTÓRIA DA FOTOQUÍMICA 01
I.2 PROCESSOS FOTOFÍSICOS E FOTOQUÍMICOS 05
I.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV/VIS 10
I.3.1 LEI DE LAMBERT-BEER 11
I.3.2 ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA 13
I.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 15

II. REAÇÕES DE DIELS-ALDER E DE FOTOCICLIZAÇÃO 16
II.1 A DESCOBERTA DOS ADUTOS ENTRE BENZOQUINONAS E CICLOPENTADIENO 16
II.2 UM MODELO PARA A FOTORREAÇÃO DOS ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE BENZOQUINONAS E CICLOPENTADIENO 19
II.3 UM MODELO PARA AS CICLO-ADIÇÕES E FOTOCICLIZAÇÕES: REAÇÕES [2+2] 25
II.4 FOTOCICLIZAÇÕES DE ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE CICLOPENTADIENO E BENZOQUINONAS 30
II.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 34

III. OBJETIVOS 36
III.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 36

IV.PARTE EXPERIMENTAL 37
IV.1 INSTRUMENTOS UTILIZADOS 37
IV.2 MATERIAIS, SOLVENTES E REAGENTES UTILIZADOS 37
IV.3 EXPERIMENTOS REALIZADOS 38
IV.3.1 PREPARAÇÃO DA BENZOQUINONA 38
IV.3.1.1 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA HIDROQUINONA 38
IV.3.2 SÍNTESE DO ADUTO 2-METÓXI-SUBSTITUÍDO 39
IV.3.2.1 PREPARAÇÃO DA 2-METÓXIBENZOQUINONA 39
IV.3.2.2 REAÇÃO ENTRE 2-METÓXIBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO 39
IV.3.3 SÍNTESE DO ADUTO 2-ANILINO-SUBSTITUÍDO 40
IV.3.3.1 PREPARAÇÃO DA 2-ANILINOBENZOQUINONA 40
IV.3.3.2 REAÇÃO ENTRE 2-ANILINOBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO 41
IV.3.4 SÍNTESE DO ADUTO 2-FENILTIO-SUBSTITUÍDO 41
IV.3.4.1 PREPARAÇÃO DA 2-FENILTIOBENZOQUINONA 41

IV.3.4.2 REAÇÃO ENTRE 2-FENILTIOBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO 42
IV.3.5 SÍNTESE DO ADUTO 2-CLORO-SUBSTITUÍDO 42
IV.3.5.1 PREPARAÇÃO DA 2-CLORO-HIDROQUINONA 43
IV.3.5.2 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA 2-CLORO-HIDROQUINONA 43
IV.3.5.3 REAÇÃO ENTRE 2-CLORO-BENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO 43
IV.3.6 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2-FENILSULFONIL-SUBSTITUÍDO. 44
IV.3.6.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO E BENZENOS-SULFINATO DE SÓDIO 44
IV.3.7 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2-METILTIO-SUBSTITUÍDO 45
IV.3.7.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO E METILMERCAPTETO DE SÓDIO 45
IV.3.8 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2-(*p*-METÓXI-FENILTIO)-SUBSTITUÍDO 45
IV.3.8.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO E *p*-METÓXIFENIL-MERCAPTETO DE SÓDIO 46
IV.3.9 SÍNTESE DO ADUTO 2-FENÓXI-SUBSTITUÍDO. 46
IV.3.9.1 PREPARAÇÃO DO O-FENÓXIANISOL 47
IV.3.9.2 PREPARAÇÃO DO O-FENÓXIFENOL 47
IV.3.9.3 PREPARAÇÃO DO 4-AMINO-2-FENÓXIFENOL 47
IV.3.9.4 PREPARAÇÃO DA 2-FENÓXIBENZOQUINONA 48
IV.3.9.5 REAÇÃO ENTRE 2-FENÓXIBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO 49
IV.3.10 SÍNTESE DO ADUTO 2,3-DIMETILTIO SUBSTITUÍDO 49
IV.3.10.1 PREPARAÇÃO DA 2,3-DICLORO-HIDROQUINONA 49
IV.3.10.2 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA 2,3-DICLORO-HIDROQUINONA 50
IV.3.10.3 REAÇÃO ENTRE 2,3-DICLORO-BENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO 50
IV.3.10.4 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2,3-DIMETILTIO SUBSTITUÍDO 51
IV.3.11 PREPARAÇÃO DO MONOADUTO NÃO-SUBSTITUÍDO 51
IV.3.12 PREPARAÇÃO DA ESPÉCIE AROMATIZADA 52
IV.3.13 PREPARAÇÃO DA ESPÉCIE FOTOCICLIZADA 52
IV.3.14 PREPARAÇÃO DA ESPÉCIE 4z 53

IV.4 ENSAIOS FOTOQUÍMICOS 54
IV.4.1 FOTORREAÇÃO DE 4n 54
IV.4.2 IRRADIAÇÕES DE 4n 54
IV.5 ENSAIOS FOTOFÍSICOS 55
IV.5.1 PROCEDIMENTO GERAL 55
IV.5.2 METODOLOGIA 57
IV.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 59

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO 61
V.1 ESTUDO DA FOTOISOMERIZAÇÃO 4n A 4x 61
V.2 OBTENÇÃO DOS ADUTOS DE DIELS-ALDER 67
V.3 DADOS FOTOFÍSICOS 68
V.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

VI. CONCLUSÕES 77
VI.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

VII. ANEXOS **78**

FIGURA VII.1: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VIS PARA O ADUTO 2-ANILINO-SUBSTITUÍDO A1

FIGURA VII.2: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VIS PARA O ADUTO 2,3-DIMETILTIO-SUBSTITUÍDO A2

FIGURA VII.3: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VIS PARA O ADUTO 2-FENÓXI-SUBSTITUÍDO A3

FIGURA VII.4: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VIS PARA O ADUTO 2-METÓXI-SUBSTITUÍDO A4

FIGURA VII.5: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VIS PARA O ADUTO 2-(P-METÓXIFENILTIO)-SUBSTITUÍDO A5

FIGURA VII.6: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VIS PARA O ADUTO 2-FENILTIO-SUBSTITUÍDO A6

FIGURA VII.7: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VISPARA O ADUTO 2-METILTIO-SUBSTITUÍDO A7

FIGURA VII.8: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE NO UV-VIS PARA O ADUTO 2-FENILSULFONIL-SUBSTITUÍDO A8

FIGURA VII.9: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV-VIS PARA O ADUTO 2-SELENOFENIL-SUBSTITUÍDO A9

FIGURA VII.10: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-ANILINO-SUBSTITUÍDO A10

FIGURA VII.11: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2,3-DIMETILTIO-SUBSTITUÍDO A11

FIGURA VII.12: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-FENÓXI-SUBSTITUÍDO A12

FIGURA VII.13: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-METÓXI-SUBSTITUÍDO A13

FIGURA VII.14: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-(P-METÓXIFENILTIO)-SUBSTITUÍDO A14

FIGURA VII.15: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-FENILTIO-SUBSTITUÍDO A15

FIGURA VII.16: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-METILTIO-SUBSTITUÍDO A16

FIGURA VII.17: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-FENILSULFONIL-SUBSTITUÍDO A17

FIGURA VII.18: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA SINGLETE 0-0 PARA O ADUTO 2-SELENOFENIL-SUBSTITUÍDO A18

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **79**

CURRICULUM VITAE

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Representações do deus sol, em peças do antigo Egito 02

FIGURA 2: Referências ao sol, em diversas culturas. 02

FIGURA 3: Eventos em uma fotorreação 04

FIGURA 4: Principais processos de interesse para o estudo de fotoquímica 05

FIGURA 5: Descrição esquemática de superfícies de energia, mostrando a relação entre processos fotofísicos não-radiativos e processos fotoquímicos 07

FIGURA 6: Diagrama de Jablonski. 08

FIGURA 7: Esquema genérico de um espectofotomêtro de feixe duplo. 10

FIGURA 8: Nível de energia dos orbitais moleculares e duas possíveis transições. 13

FIGURA 9: Esquema simplificado de um espectrofluorímetro. 14

FIGURA 10: Representação de orbitais moleculares para aduto de Diels-Alder entre benzoquinona e ciclopentadieno 19

FIGURA 11: Representação de orbitais moleculares para benzoquinona e ciclopentadieno 20

FIGURA 12: Plano bissector para a reação de Diels-Alder 21

FIGURA 13: Diagrama de correlação de orbitais 22

FIGURA 14: Diagrama de correlação de estados 23

FIGURA 15: Estabilização do estado de transição através da interação entre os orbitais dos reagentes 23

FIGURA 16: Energia relativa dos orbitais de fronteira e distribuição das densidades eletrônicas para uma benzoquinona com substituinte doador de elétrons 25

FIGURA 17: Ciclobutanação de etileno 26

FIGURA 18: Simetria dos orbitais para a ciclobutanação de etileno 26

FIGURA 19: Diagrama de correlação de orbitais para a ciclobutanação 27

FIGURA 20: Diagrama de correlação de estados para a ciclobutanação 28

FIGURA 21: Estado Fundamental (a) e os primeiros estados excitados, singlete (b) e triplete (c) de uma molécula orgânica hipotética 28

FIGURA 22: Intermediário na fotociclização de adutos de Diels-Alder a compostos-gaiola. ... 29

FIGURA 23: Espectro de absorção no UV/Vis para o aduto 2-anilino-substituído. 56

FIGURA 24: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência de EPA e PA. 57

FIGURA 25: Variação da intensidade do sinal devido à luminescência em função da rotação dos tubos de quartzo utilizados. 58

FIGURA 26: Espectro de emissão de fluorescência e fosforescência de furfural, obtido após travamento da posição do tubo 59

FIGURA 27: Espectros de RMN de ^1H dos produtos das diversas irradiações e dos padrões obtidos por via clássica 63

FIGURA 28: Espectros de absorção no UV-visível para 4n, nos solventes indicados. 64

FIGURA 29: Dimerização entre a enodiona 4n e seu ânion-radical levando a 4z 65

FIGURA 30: Determinação gráfica de E_{0-0} 68

FIGURA 31: Gráfico de E_{ox} versus E_{0-0} 73

FIGURA 32: Representação das Energias E_{ox} e E_{red} 73

FIGURA 33: Gráfico de Δ(Eox-Ered) versus E_{0-0} 74

FIGURA 34: Gráfico de Δ(Eox-Ered) versus E_{0-0} para NH-Fenil, Se-Fenil, S (p-OMe-Fenil) e S-Fenil 75

FIGURA 35: Mecanismo de desativação para o aduto 2-anilino-substituído 75

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Energia de um mol de fóton, nas regiões do visível e do ultra-violeta 06

TABELA 2: Dados de RMN de ^{13}C de literatura para alguns adutos 33

TABELA 3: Rendimentos relativos calculados dos espectros de RMN de 1H..... 62

TABELA 4: Máximos de absorção e de emissão obtidos para os adutos 12 70

TABELA 5: Máximos de absorção selecionados obtidos para os adutos 12..... 71

TABELA 6: Potenciais voltamétricos de oxidação e de redução para os adutos de interesse 72

TABELA 7: Energias singlete e triplete determinadas para os adutos 12 72

RESUMO

Em 1906, Albrecht obteve a primeira enodiona conhecida, ao reagir benzoquinona com ciclopentadieno. A estrutura desta enodiona somente foi elucidada em 1928, por Diels e Alder que, entretanto, perceberam ser possível existirem dois diferentes isômeros para o composto em questão: *endo* e *exo*. A descoberta, em 1958, da reação de fotocilização deste aduto de Diels-Alder, por Cookson e colaboradores, demonstrou que se tratava do isômero *endo* e esta reação passou a ser utilizada para se comprovar a configuração *endo* de vários compostos de estrutura análoga.

Porém, apesar de sua importância histórica como método para comprovar a configuração dos adutos de Diels-Alder, os dados disponíveis até hoje são insuficientes para o esclarecimento dos processos subjacentes à fotociclização desses compostos, especialmente porque hoje sabemos que existem adutos de configuração *endo* que não fotociclizam.

Visando aumentar o conhecimento sobre o comportamento destes adutos frente à reação de fotociclização, determinaram-se seus espectros de absorção (na região do UV/Visível) e de emissão de luminescência e concluiu-se, com base em nossos resultados e daqueles relatados na literatura, que o fato de não ocorrer a fotociclização de alguns adutos de configuração *endo* não depende exclusivamente da estabilidade dos estados excitados envolvidos, ainda que essa característica e a natureza destes certamente afete os rendimentos quânticos da reação. Antes, parece-nos que estruturas que permitam deslocalizar um dos elétrons do birradical intermediariamente formado neste processo propiciam a reversão deste intermediário ao reagente, ao invés de se formar o produto de fotociclização.

Alem disso, reinvestigamos a reação de fotoisomerização *endo* → *exo* do aduto de benzoquinona e ciclopentadieno, por irradiação em etanol/trietil-amina, relatada por Pandey e colaboradores em 1990, tendo verificado que tal isomerização não ocorre nas condições descritas na literatura, obtendo-se, ao invés disso, principalmente o tautômero aromático da enodiona e seu produto de fotociclização. Por outro lado, descobrimos que, deixar em repouso, no escuro, o aduto de benzoquinona e ciclopentadieno em etanol/trietil-amina conduz,a um dímero deste aduto, não descrito previamente.

ABSTRACT

In 1906, Albrecht obtained the first known enedione from the reaction of benzoquinone with cyclopentadiene. However, it was only in 1928 that Diels and Alder established the correct structure for this enedione, having, subsequently, realized that such a compound may exist as two different isomers: *endo* and *exo*. Cookson's and co-authors' discovery, in 1958, of the fotocyclization reaction for this Diels-Alder adduct did establish that Albrecht's enedione is the *endo* isomer, and has become the standard procedure to demonstrate *endo* configuration for many related compounds.

Despite its historical relevance as a configurational proof, the photocyclization reaction remains ill understood from a photophysical point-of-view, since all data available at this point in time does not suffice to explain its course satisfactorily, the more so as there are derivatives of Albrecht's enedione which are now known not to photocyclize, despite having *endo* configuration.

Wishing to expand the current knowledge about the behaviour of these adducts during the photocyclization reaction, we have measured their UV/Visible absorption and luminescence emission spectra, on the basis of which — coupled to the literature data — we have concluded that the non-photocyclization of some *endo*-adducts does not depend solely on the stability of the involved excited states, although this characteristic and their nature surely does affect the reaction's quantum yields. It now seems to us that structures leading to the delocalization of one of the electrons in the biradical intermediate formed in this process leads to the reversion to the reagent of this intermediate, instead of allowing it to become the photocyclization product.

We have also reinvestigated the *endo* → *exo* fotoisomerization reaction of the cyclopentadiene-benzoquinone adduct, under photoirradiation in ethanol/triethylamine solution, originally reported in 1990 by Pandey an coworkers, having shown that such a reaction does not take place as described in the literature, and that, instead of yielding the *exo*-isomer, it leads to the aromatic tautomer of the enedione, together with the photocyclization product. On the other hand, we have found out that letting Albrecht's enedione stand in the dark in ethanol/triethylamine solution produces a previously unreported dimer of this adduct.

I. INTRODUÇÃO

E Deus disse seja luz
E foi luz

E Deus viu que a luz era boa
E Deus dividiu
entre a luz e a treva

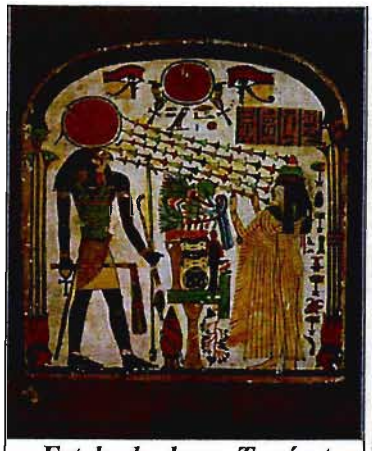
BERE'SHITH
A Cena da Origem
Haroldo de Campos

I.1 UMA BREVE HISTÓRIA DA FOTOQUÍMICA

Pode-se admitir que a primeira reação fotoquímica tenha ocorrido há bilhões de anos ao se formarem moléculas maiores, polímeros e, eventualmente, polipeptídeos pela ação de radiações solares de alta energia sobre a atmosfera da terra, constituída – naquela época – por metano, amônia, hidrogênio e vapor d'água. Alguns autores supõem que, nesta reação, houve, também, liberação de oxigênio, tornando possível dizer que, além do desenvolvimento dos seres vivos superiores relacionar-se, em um estágio inicial, a um evento fotoquímico, a própria sobrevivência destes organismos foi, e é, garantida pela fotossíntese, processo responsável pela conversão de CO_2 e H_2O em carboidratos, nas plantas.

O sol desempenhou diversos papéis durante a história, tendo ele e sua radiação luminosa conquistado a atenção dos homens desde os tempos mais remotos. De fato, o sol é símbolo de força desde desde o paleolítico, sendo utilizado como fonte de calor pelos homens há cerca de dois milhões de anos.

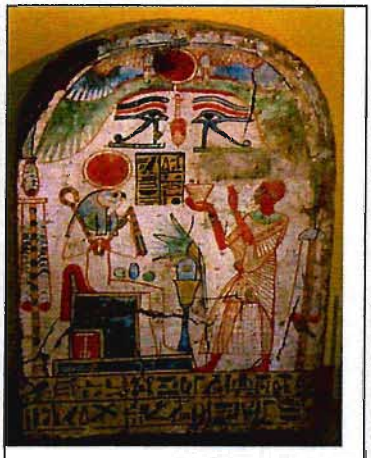
O termo radiação tem sua origem em Ra, um dos deuses do sol egípcios, sendo uma das doze divindades principais dentre os 2000 deuses e deusas venerados no Egito Antigo (Figura 1). Os persas também tiveram seu deus do sol (Mitra), enquanto os gregos destacaram sua presença através da lenda de Hélio (Hélios) e os druídas, sacerdotes celtas (ingleses e britânicos), o homenagearam pela construção de templos, sendo a roda do sol um símbolo comum para esses antigos sacerdotes (Figura 2).



Estela da dama Tapéret
(madeira pintada, h.: 31 cm;
l.: 29 cm; p.: 2,6 cm).
Terceiro Período Intermediário,
XXII[a] dinastia, século X ou IX aC:

associada ao ciclo eterno do sol - Ra-Horakhty - e à sua ressurreição cotidiana; os efeitos benéficos do sol são representados pelos raios compostos de flores que emanam do disco solar e iluminam o rosto da falecida.

© Musée du Louvre



Ra-Horakhty, representado com cabeça de falcão e sentado em um trono sobre uma plataforma

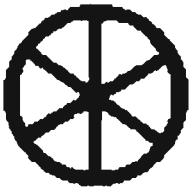
O Deus do sol egípcio Ra em sua barca solar

Estela do Harpista
(madeira pintada, h.: 29,5 cm;
l.: 22,4 cm; p.: 2 cm). típica do
Terceiro Período Intermediário
(1069-664 aC):
morto defronte ao deus Ra-Horakhty, representado com cabeça de falcão e sentado em um trono sobre uma plataforma. Sua originalidade reside em representar o harpista, ao invés de uma pessoa em pé, com os braços erguidos como o falecido

© Musée du Louvre

(a) **(c)**

Figura 1: (**a**) e (**c**) Representações do deus sol, em peças do antigo Egito (antiguidades egípcias, Museu do Louvre, Paris, França).



Roda do Sol
(ou roda de Taranis, o deus celta do Sol).
A roda é semelhante a outras rodas solares e representa o calendário solar.
Os motivos da cruz solar e da cruz celta derivam desse símbolo.

Símbolo na Alquimia:
um sol alado paira sobre um sepulcro cheio de água (de *Rosary of the Philosophers*)

Figura 2: Referências ao sol, em diversas culturas.

Na história do homem, além das inúmeras referências ao poder do sol, encontram-se, também, relatos sobre seus efeitos medicinais. Nos países do leste europeu, furocumarinas eram utilizadas para tingir a pele das pessoas albinas, protegendo-as do sol enquanto, na Índia antiga, os portadores de lepra eram tratados com pigmentos de plantas com atividade fotossensibilizante (NECKERS, 1992).

Surpreendentemente, embora as reações fotoquímicas tenham precedido o homem em vários bilhões de anos, sempre exercendo um papel fundamental em sua história, elas vieram a ser estudadas mais profundamente apenas no início do século XX. A primeira lei da Fotoquímica foi enunciada por Grotthus e Draper[1], no início do século XIX, a partir dos resultados de seus estudos quantitativos sobre mudanças químicas induzidas por luz (ROTHAGI–MUKHERIJI, 1978):

> *"Somente a luz que é absorvida por um sistema pode ser efetiva na produção de mudanças fotoquímicas neste sistema"*

Aparentemente, as primeiras observações sistemáticas sobre os efeitos da luz em substâncias puras foram feitas por Scheele[2], que percebeu o escurecimento de sais de haleto de prata quando expostos ao sol. Além de estudos com haletos de prata, Scheele estudou, qualitativamente, a fotodescoloração de materiais coloridos e a fotossíntese em plantas (NECKERS, 1992). O registro da fabricação da primeira fonte artificial de luz, uma lâmpada ressonante de mercúrio, foi relatado em uma patente publicada no London Times, em agosto de 1860 (NECKERS, 1992). Desde então, podemos associar a expansão dos estudos fotoquímicos ao desenvolvimento de fontes de luz de alta intensidade, mais eficientes e de uso conveniente. O desenvolvimento destas fontes libertou os pesquisadores dos humores do sol, permitindo a obtenção, em poucas horas, de quantidades de material suficientes para a caracterização dos compostos obtidos, mesmo em dias chuvosos, situação em que seriam necessárias semanas, ou mesmo meses, de irradiação com luz solar direta para obtenção de rendimentos semelhantes (OLIVERI-MANDALÀ *et alii*, 1939; OLIVERI-MANDALÀ & DELEO, 1940).

No início do século seguinte, Stark (em 1908) e Einstein (em 1912) enunciaram a segunda lei da Fotoquímica, conhecida como lei de estado de Stark-Einstein:

---

[1] John William (1811 – 1882, foi o primeiro presidente da American Chemical Society; Barão Christian Johann Dietrich von Grotthuss, mais conhecido como Theodor Grotthuss, nasceu em janeiro de 1785 em Leipzig. De família da nobreza lituana, desenvolveu a maior parte de seus estudos no estado de Geduchi (Geduchai), no nordeste da Lituânia.

[2] Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), químico sueco que é lembrado por ter descoberto um grande número de substâncias simples e compostas, além de ter desenvolvido várias reações.

"A absorção de luz por uma molécula é um processo de um quantum. Sendo assim, a soma dos rendimentos quânticos (Φ) dos processos primários deverá ser unitária".

Um estado eletronicamente excitado pode dar início a uma reação fotoquímica que termine com o aparecimento do produto primário em seu estado fundamental. Entretanto, os processos fotoquímicos primários que ocorrem inicialmente numa fotorreação nem sempre originam, diretamente, produtos estáveis, sendo mais comuns intermediários reativos (Figura 3), tais como radicais, bi-radicais ou íons, que desencadeiam os processos fotoquímicos secundários. Neste caso, o que se define como fotorreação envolve, além do passo de desativação do estado excitado (formado quando da absorção de luz), os subseqüentes passos térmicos, que conduzem aos fotoprodutos (LAMOLA & TURRO, 1977).

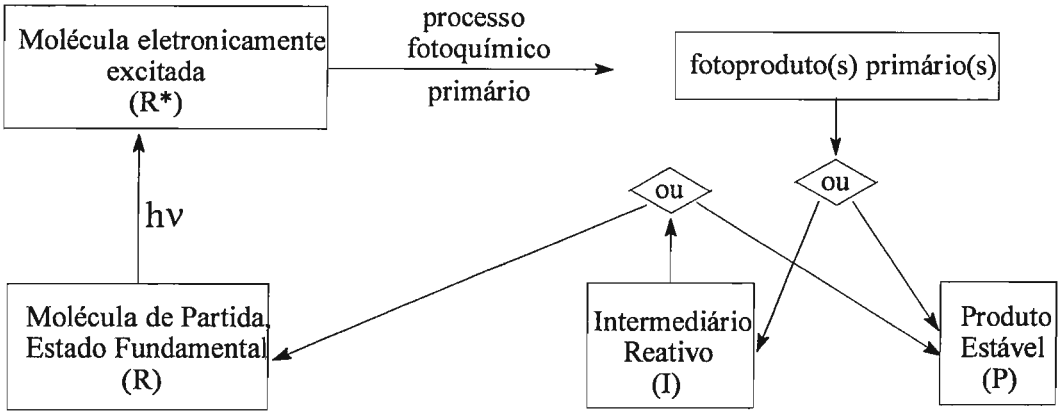


Figura 3: Eventos em uma fotorreação (LAMOLA & TURRO, 1977).

Dentre os processos primários, além da dissociação — que conduz a intermediários reativos — podem-se citar, a isomerização, a fluorescência, a fosforescência, as transições não-radiativas e as transformações químicas que levam à destruição ou à desativação da molécula excitada (ROTHAGI-MUKHERIJI, 1978), como sumariado no esquema apresentado na Figura 4, a seguir (p.5), e detalhado no Diagrama de Jablonski mostrado na Figura 6 (p.8).

O avanço seguinte na fotoquímica ocorreu graças ao desenvolvimento de novas técnicas de espectroscopia de absorção e emissão, durante a década de 60, quando os trabalhos passaram a abordar um campo de estudos bastante extenso, no qual o estudo dos processos fotofísicos — isto é, das transições, radiativas e não-radiativas, que interconvertem os estados excitados de uma mesma espécie entre si ou com o estado fundamental — tem auxiliado na compreensão mais

detalhada dos mecanismos de reação envolvidos nos processos fotoquímicos.

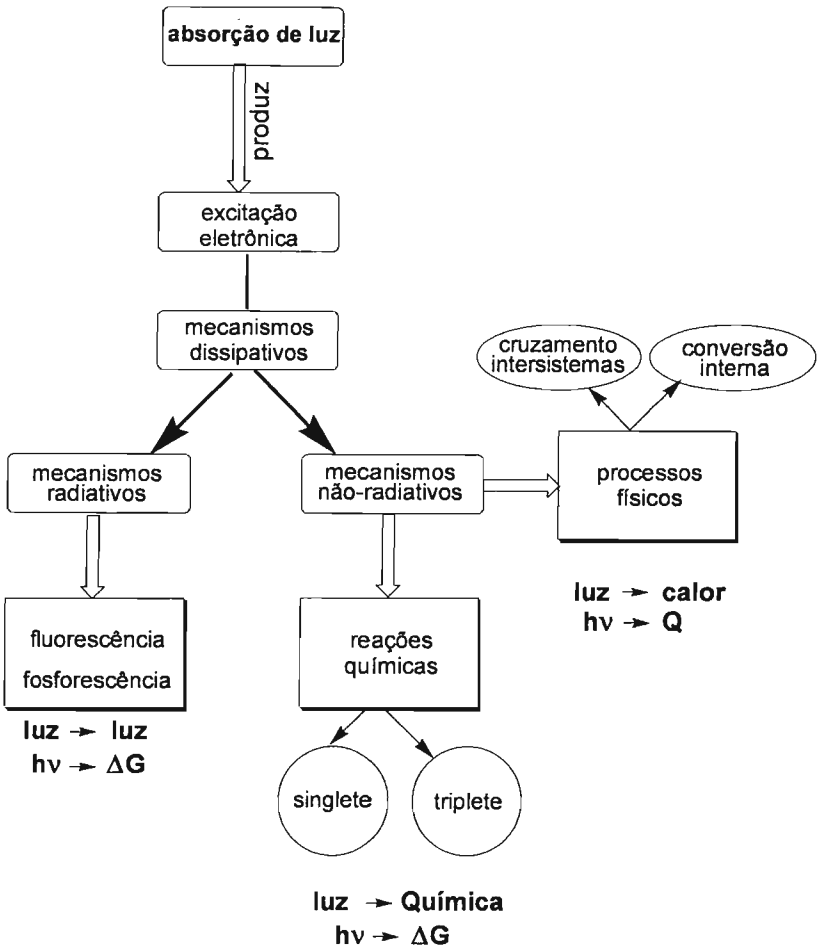


Figura 4 – Principais processos de interesse para o estudo de fotoquímica (adaptado de TURRO, 1978).

I.2 PROCESSOS FOTOFÍSICOS E FOTOQUÍMICOS

O primeiro passo de qualquer transformação fotoquímica consiste na absorção de um fóton por uma molécula, levando-a a um estado eletronicamente excitado. Uma molécula no estado eletronicamente excitado pode ter propriedades químicas completamente diferentes das espécies no estado fundamental e possuir funções de onda e geometria nucleares também diferentes. A distribuição de densidades de carga pode ser diferente da apresentada no estado fundamental, conferindo uma maior reatividade à molécula devido ao excesso de energia. Outras propriedades físicas como momento de dipolo, valores de pK e potenciais redox também diferem dos valores observados no estado fundamental (TURRO, 1978).

Estados excitados, em geral, possuem um mínimo relativo em suas superfícies de energia potencial, indicação de que existem ainda interações atrativas. Entretanto, usualmente, a excitação aumenta as distâncias internucleares e algum dos estados excitados pode ser completamente repulsivo levando, então, à dissociação.

Uma transição de um orbital ligante para um antiligante pode ser a causa de uma ligação tripla se tornar formalmente uma ligação dupla, uma dupla se tornar uma ligação simples e uma ligação simples se romper, viabilizando reações que não seriam possíveis no estado fundamental.

A fotólise é a mais geral das fotorreações pois, por definição, ela envolve a clivagem de uma ligação, induzida pela absorção de um fóton. Praticamente todas as moléculas podem sofrer a quebra de uma ligação se irradiadas em um comprimento de onda apropriado, uma vez que a energia da radiação utilizada (visível e UV) é da mesma ordem de magnitude das apresentadas pelas ligações covalentes mais comuns nos compostos orgânicos como mostram os valores para as energias das radiações na região do visível e do ultra-violeta apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Energia de um mol de fóton, nas regiões do visível e do ultra-violeta.

	$\frac{\lambda}{nm}$	$\frac{\nu}{cm^{-1}}$	$\frac{E}{kJ}$	$\frac{E}{kcal}$	$\frac{E}{eV}$
	200	50000	598	142,9	6,20
Ultravioleta					
	400	25000	299	71,4	3,10
Violeta					
	450	22222	266	63,5	2,76
Azul					
	590	20000	239	57,1	2,48
Verde					
	570	17544	209	49,9	2,16
Amarelo					
	500	16949	203	48,5	2,0
Laranja					
	620	16129	192	45,9	2,10
Vermelho					
	750	13333	159	38,0	1,60

A análise desses dados mostra que, nessa faixa do espectro eletromagnético, as energias disponíveis são as requeridas para transições eletrônicas em muitos átomos ou moléculas. Por exemplo, o comprimento de onda 365 nm corresponde ao máximo de uma das bandas de absorção de antraceno. Isto significa que um fóton desse compri-

mento de onda é absorvido por uma molécula de antraceno, promovendo-a de seu estado singlete fundamental, S_0, para o seu primeiro estado singlete eletronicamente excitado (S_1). As energias fornecidas pela absorção de fótons nesse mesmo intervalo de comprimentos de onda são, em geral, suficientes para a quebra de ligações da maior parte das moléculas orgânicas: por exemplo, $D_{(H\text{-}CH2Ph)}$ = 368 kJ/mol, que é a energia associada à radiação eletromagnética a *ca.* de 325 nm.

A ativação térmica difere da ativação fotoquímica, pois este último processo é mais específico. A luz deve ser absorvida por um cromóforo, ou seja, pela parte da molécula responsável pela absorção. Isto permite afirmar que um fóton, cujo comprimento de onda corresponde a uma determinada energia, somente poderá excitar uma molécula que contenha um cromóforo capaz de absorver naquele comprimento de onda.

Dependendo da forma pela qual encaramos os processos "fotofísicos" e "fotoquímicos", fica claro que não existe uma fronteira bem definida entre ambos. Generalizando, podemos dizer que a diferença entre estes processos está, essencialmente, no grau de alteração da geometria molecular (*vide* Figura 5).

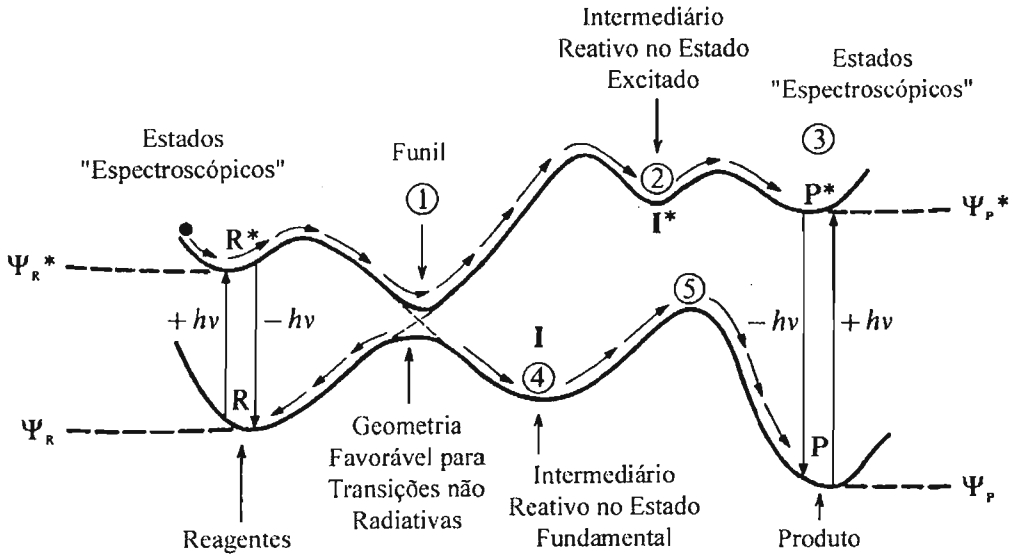


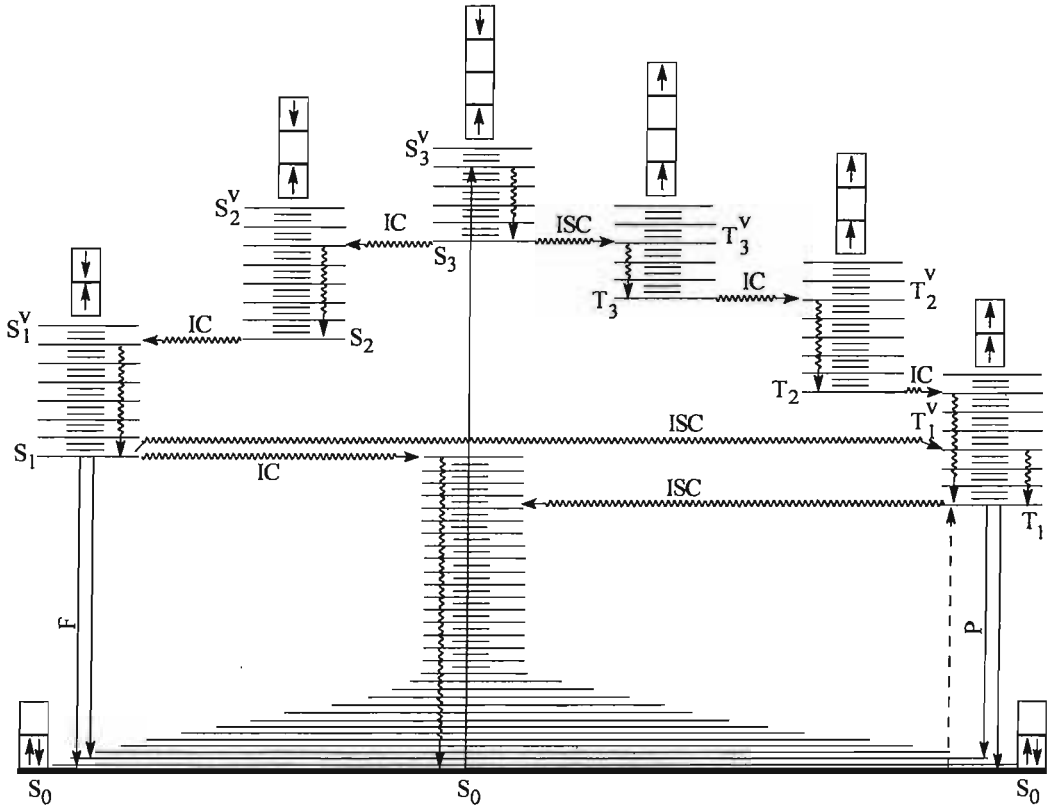
Figura 5: Descrição esquemática de superfícies de energia, mostrando a relação entre processos fotofísicos não-radiativos e processos fotoquímicos (adaptado de TURRO, 1978).

De fato, podemos descrever as transições não-radiativas, de maneira abrangente, como a conversão de energia eletrônica em movimento nuclear. Assim, se houver uma distorção na molécula e esta não for muito grande em relação ao estado fundamental, algumas moléculas podem passar para a superfície potencial do estado fundamental, ou seja, estabelecendo-se um retorno à geometria original, por decaimento não-radiativo — conversão interna ou relaxamento vibracional [ciclo

fotoquímico: R + hν → R* → R]. Por outro lado, pequenas alterações na conformação nuclear, que desloquem o "funil" para a direita, tendem a conduzir a molécula para o estado fundamental com uma configuração que facilite a formação dos produtos, como mostrado na Figura 4, à página 5 (TURRO, 1978).

Uma 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.

Uma vez excitada a um estado energético elevado, toda molécula retorna ao estado fundamental, seja envolvendo reações fotoquímicas, seja mantendo sua identidade anterior. Em sistemas condensados, isto é, soluções, líquidos e sólidos, em moléculas poliatômicas e em gases mantidos a pressões razoáveis há vários caminhos possíveis para a dissipação da energia de excitação (Figura 6).



S_n, S_n^v : estados energéticos singlete e estados excitados vibracionais
T_n, T_n^v : estados energéticos triplete e estados excitados vibracionais
IC : conversão interna **ISC** : cruzamento intersistema
F : emissão de fluorescência **P** : emissão de fosforescência
⟶ : transições radiativas ⇝ : transições não radiativas
- - ➤ : transição proibida

Figura 6: Diagrama de Jablonski.

INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Alguns dos caminhos para a desativação dos estados excitados envolvem processos unimoleculares e determinados pelas propriedades intrínsecas da molécula, enquanto outros dependem de perturbações externas, que podem ser colisões bimoleculares. O ato inicial da absorção promove a molécula para um estado energético de energia maior (S_2, S_3, etc.) ou para níveis vibracionais mais altos em energia do S_1 em um período de tempo de 10^{-15} s, obedecendo ao princípio de Franck-Condon. Todos os outros processos fotofísicos ocorrem comumente em um período de tempo entre 10^{-12}-10^{-3} s, sendo suas constantes de velocidade relativas o reflexo das prioridades estabelecidas entre todos estes processos competitivos. As moléculas eletronicamente excitadas, sejam elas singlete ($\mathbf{S_n}$) ou triplete ($\mathbf{T_n}$), sofrem relaxação não-radiativa, conversão interna e relaxação vibracional (**vr**), para os estados de mesma multiplicidade, com menor conteúdo energético e maior tempo de vida, $\mathbf{S_1}$ ou $\mathbf{T_1}$ (TURRO *et alii*, 1978; WIESENFELD & IPPEN, 1979; MORGANTE & STRUVE, 1979). Uma vez no nível vibracional zero do primeiro estado excitado singlete, a molécula pode retornar ao estado fundamental, em ausência de uma fotorreação, por caminhos radiativos como emissão de fluorescência, ou não-radiativos, como conversão interna. Conversões internas do S_1 para S_0 tem constantes de velocidade relativamente pequenas (10^8 s^{-1} ou menos), quando comparadas com aquelas referentes ao decaimento de estados superiores ao S_1, processos partindo deste mesmo mecanismo (constantes de 10^{12} s^{-1}). O cruzamento intersistemas envolve transições não-radiativas do singlete para o triplete, podendo este estado decair para S_0 por um processo radiativo envolvendo a emissão de fosforescência, ou por um processo não-radiativo, o cruzamento intersistema reverso e posterior conversão interna. As constantes de velocidade para cruzamento inter-sistemas podem ter valores em torno de 10^{12} s^{-1} mas, devido a fatores de restrição de spin, estas variam de 10^{11} para 10^7 s^{-1}. Ambos os processos não-radiativos podem efetivamente competir com a emissão de fluorescência que tem constantes de velocidade em torno de 10^9 s^{-1}. Estes diferentes caminhos e suas relações estão esquematizados no diagrama de Jablonski apresentado na Figura 6 (p.8).

A promoção de uma molécula para um estado eletronicamente excitado pode ser induzida por radiação eletromagnética na região do visível ou do ultra-violeta, por radição ionizante ou, ainda, através de reações químicas altamente exotérmicas. De acordo com a origem da excitação, as características do estado excitado podem variar, quanto à proporção singlete-triplete, à geometria e aos conteúdos de energia eletrônica e vibracional (QUINA, 1982). Entretanto, em fase condensada estas diferenças são eliminadas como resultado de um equilíbrio térmico rápido (da ordem de picossegundos) das espécies excitadas criadas inicialmente. Entre os

vários processos que envolvem os estados excitados e suas interações, tem sido amplamente estudados os mecanismos de desativação de estados S_1 e T_1 em diversas reações fotoquímicas, utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão de fluorescência e fosforêscencia, técnica também utilizada neste trabalho, no qual foram estudados os aspectos fotofísicos de uma série de adutos entre benzoquinonas mono e di-substituídas e ciclopentadieno.

I.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO NO UV/VIS

Numa análise espectrofotométrica na região do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético, a fonte de radiação utilizada emite todos os comprimentos de onda da luz, nessa faixa. Dessa radiação, selecionam-se comprimentos de onda definidos que constituem bandas, com largura menor do que 1 nm, em um espectrofotômetro, um equipamento óptico em que a radiação eletromagnética passa por um elemento dispersivo (prisma ou rede de difração) e um monocromador e é focalizada, antes de incidir na amostra, fazendo-se, assim, medidas da radiação transmitida a comprimentos de onda (λ) definidos. Em aparelhos de duplo feixe (Figura 7), detecta-se, com uma fotomultiplicadora, a razão entre a radiação transmitida pela cela de referência e a radiação transmitida pela amostra analisada, num determinado λ. O aparelho aqui descrito é similar ao utilizado nas medidas de absorção de UV/Vis realizadas neste trabalho.

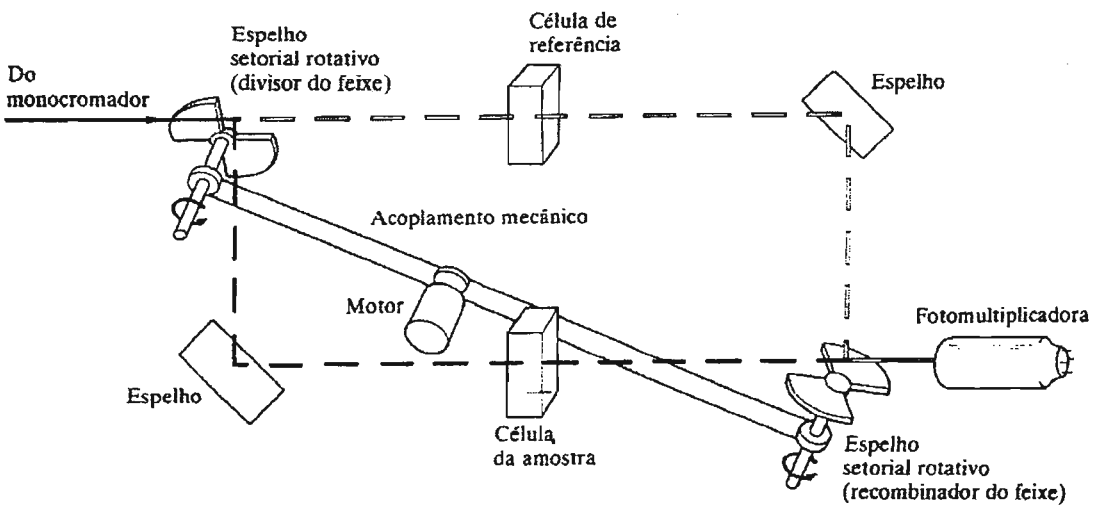


Figura 7: Esquema genérico de um espectofotomêtro de feixe duplo.

Quando a luz (monocromática ou heterogênea) incide sobre um meio homogêneo, uma parcela da luz incidente é refletida, outra é absorvida e o restante é transmitido. Se a radiação da luz incidente for representada por I_o, a da luz absorvida por I_a, a da luz transmitida por I_t e a da luz refletida por I_r, tem-se a expressão **1**:

$$I_o = I_a + I_t + I_r \qquad (1)$$

Embora cerca de 4% da luz incidente sejam refletidos em uma interface ar-vidro, sempre presente quando se usam celas de vidro, pode-se admitir que essa parcela (I_r) seja, usualmente, eliminada pelo uso de uma cela de referência, ou seja, uma cubeta contendo uma solução análoga à solução-problema, exceto pelo analito. Nessa situação, a expressão **1** pode ser reduzida à **2**:

$$I_o = I_a + I_t \qquad (2)$$

ou seja, a intensidade de luz incidente deve ser igual à soma das intensidades das radiações absorvida e transmitida.

I.3.1 Lei de Lambert-Beer

Ao investigar a absorção de luz em função da espessura do meio, Lambert observou que:

"quando a luz monocromática passa através de um meio transparente, a taxa de diminuição da intensidade com a espessura do meio é proporcional à intensidade de luz".

ou,

$$-\frac{dI}{dl} = kI \qquad \text{equação 1}$$

onde

I é a intensidade de luz incidente de comprimento de onda λ,
ℓ é a espessura do meio,
k é um fator de proporcionalidade.

Integrando-se a equação 1 e fazendo com que $I = I_o$ e $\ell = 0$, tem-se **2**:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kl} \qquad \text{equação 2}$$

A equação 2, convertida para a base 10, é expressa como mostrado em **3**:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0,4343ld} = I_0 \cdot 10^{-Kl} \qquad \text{equação 3}$$

onde

$$K = k/2{,}3026$$

A constante K, chamada de coeficiente de absorção, representa o valor inverso da espessura necessária para reduzir a luz a 1/10 da sua intensidade, como demonstrado a seguir (equação 4).

$$I_t / I_o = 0{,}1 = 10^{Kl} \rightarrow Kl = 1 \qquad \text{equação 4}$$

A razão I_t / I_o é a fração da luz incidente transmitida por um meio cujo caminho óptico seja ℓ e é designada por transmitância. A absorbância A do meio é dada por:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T} \qquad \text{equação 5}$$

A equação 5 mostra que um meio com absorbância 1, a um dado λ, transmite 10% da luz incidente.

Em um estudo independente acerca do efeito da concentração sobre a transmissão e absorção de luz, Beer obteve resultados semelhantes aos relatados por Lambert quanto à dependência entre a transmissão de luz e a espessura do meio absorvente. Beer concluiu que:

> *"a intensidade de um feixe de luz monocromática diminui exponencialmente com a concentração da substância absorvedora."*

Pode-se representar essa relação pela equação 6:

$$I_t = I_o e^{-k'c} = I_o 10^{-0{,}4343 k'c} 10^{-K'c} \qquad \text{equação 6}$$

onde c é a concentração e k' e K' são constantes.

Combinando-se as equações 3, 5 e 6 obtém-se a equação 7, uma expressão matemática conhecida como Lei de Lambert-Beer:

$$I_t = I_o.10^{-acl} \text{ ou } \log I_o / I_t = acl \qquad \text{equação 7}$$

Nessa equação (7), a depende das unidades de concentração utlizada. Quando a unidade de concentração utilizada é $mol.L^{-1}$ e o caminho óptico (l) é em centímetros, a recebe o símbolo ε, denominado coeficiente de absortividade molar, constante e específico para cada uma das bandas observadas, em cada comprimento de onda selecionado do analito; seu valor é proporcional à facilidade da tran-

sição: quanto maior o ε mais facilitada é a transição. Essa grandeza corresponde à absorção por unidade de espessura e de concentração.

Em síntese, a relação entre absorbância, ε e concentração de uma determinada solução é dada pela equação 8:

$$A = \varepsilon.c.l \qquad \text{equação 8}$$

I.3.2. Espectros de Emissão de Fluorescência e Fosforescência

A fluorescência é provocada pela absorção de energia radiante e reemissão de parte desta energia sob a forma de luz, emitida quase sempre em comprimento de onda (λ) maior do que o da luz absorvida (lei de Stokes). Na fluorescência, a absorção e a emissão de luz ocorrem em um curto intervalo de tempo, da ordem de 10^{-12} a 10^{-9} segundos. Se a luz for emitida com um retardo de tempo maior que 10^{-8} segundos, o fenômeno é conhecido como fosforescência, no qual esse retardo de tempo pode variar de uma fração de segundo a meses.

Quando uma molécula absorve um fóton, sofre transição para um estado eletrônico excitado, sendo um dos seus elétrons promovido para um orbital de energia mais elevada (Figura 8).

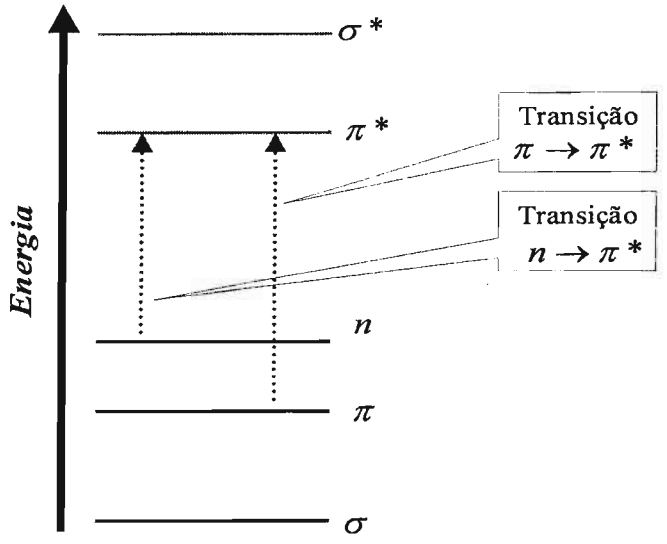


Figura 8: Nível de energia dos orbitais moleculares e duas possíveis transições entre eles.

Das possíveis transições (Figura 8), duas são consideradas as mais importantes em moléculas orgânicas:

- $n \rightarrow \pi^*$ na qual um elétron é promovido de um orbital não-ligante para um orbital π^* antiligante
- $\pi \rightarrow \pi^*$ na qual um elétron é promovido de um orbital π ligante para um orbital π^* antiligante

Em geral, o decaimento de estados excitados π, π^* está associado a emissão de fluorescência significativa, enquanto as transições $n \rightarrow \pi^*$ levam a uma intensidade de fluorescência fraca.

A absorção de energia na região do UV/Vis provoca, além da alteração na energia eletrônica da molécula, variações na energia vibracional (vide Figura 6, p.9). As moléculas orgânicas têm um número grande de vibrações e cada uma destas contribuí para uma série de níveis vibracionais, associados aos diversos estados eletrônicos. As bandas observadas nos espectros de emissão de fluorescência de compostos orgânicos em solução devem-se a estes níveis vibracionais, sendo a resolução da banda (estrutura fina) associada às diferenças de energia desses níveis.

Os aparelhos utilizados para a medição da fluorescência são conhecidos como fluorímetros ou espectrofluorímetros. Basicamente, eles são constituídos de uma lâmpada de vapor de mercúrio, filtros para selecionar o comprimento de onda da luz incidente, a cela com a amostra e filtros secundários, que filtram o comprimento de onda da radiação incidente e permitem a transmissão da fluorescência e fosforescência. A fim de se evitar a detecção da radiação primária (utililizada para excitar a molécula), a fotocélula utilizada para detectar a luz oriunda da emissão é posicionada em ângulo reto com a direção do feixe incidente (Figura 9).

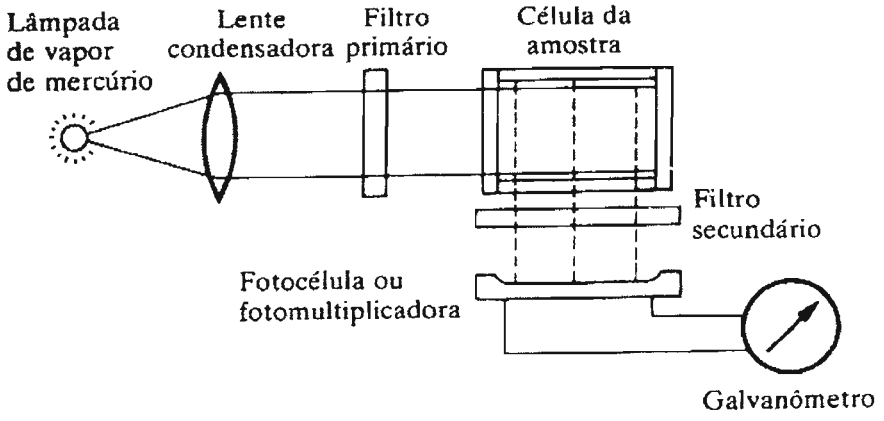


Figura 9: Esquema simplificado de um espectrofluorímetro:

I.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LAMOLA, A.A.; TURRO, N.J. In: SMITH, K.C. (Ed). *The Science of Photobiology*. New York (USA): Plenum/Roseta, 1977. p 65.

MORGANTE, C.G.; STRUVE, W.S., *Chem. Phys. Lett.*, **66**: 272 (1979).

NECKERS, D.J. *Introduction*. Disponível em <http://turmac13.chemcolumbia.edu/PDF_db/History/intro.pdf>, p.xvii-xxx. Acesso em: 10 jan. 2006.

OLIVERI-MANDALÃ, E.; DELEO, E., *Gazz. Chim. Ital.*, **70**: 186 (1940).

OLIVERI-MANDALÃ, E.; GIACALONE, A.; DELEO, E., *Gazz. Chim. Ital.*, **69**: 104 (1939).

QUINA, F.H. In ADAM, W; CILENTO, G. (Ed) *Chemical and biological generation of excited states*, New York: Academic Press, 1982. p.1.

ROTHAGI–MUKHERIJI, K.K. Fundamentals of photochemistry, New Delhi, India: Wiley–Eastern, 1978.

TURRO, N.J. *Modern molecular photochemistry;* Menlo Park, California: The Benjamin/Cummings Publishing Co., 1978.

TURRO, N.J.; RAMAMURTHY, V.; CHERRY, W.; FARNETH, W., *Chem. Rev.*, **78**: 125 (1978).

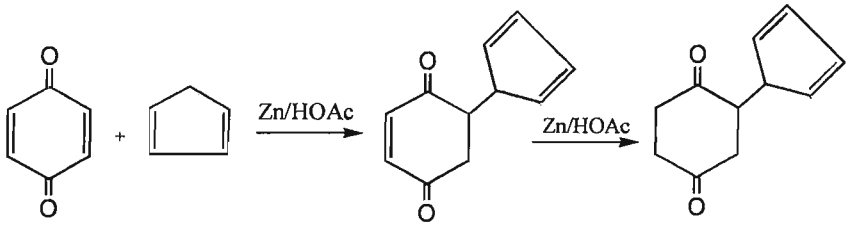
WIESENFIELD, J.M.; IPPEN, E.P., *Chem. Phys. Lett.*, **67**: 213 (1979).

II. REAÇÕES DE DIELS-ALDER E DE FOTOCICLIZAÇÃO

II.1 A DESCOBERTA DOS ADUTOS ENTRE BENZOQUINONAS E CICLOPENTADIENO

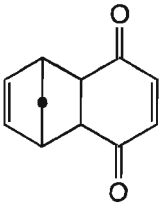
A reação entre benzoquinona (**1**) e ciclo-pentadieno, descrita por Albrecht em 1906 (ALBRECHT, 1906), é a primeira síntese diênica relatada na literatura. Albrecht, empregando quantidades equimolares dos reagentes, obteve um composto ao qual atribuiu a estrutura **2**. Esse composto, quando tratado com zinco em ácido acético, conduziu a um di-hidrogeno-derivado, cuja estrutura seria **3** (Esquema 1).

Esquema 1



1 **2** **3**

Em 1925, foi relatado (DIELS *et alii*, 1925) que o aduto entre benzoquinona e ciclo-pentadieno consumiu dois mols de hidrogênio por mol de aduto, quando submetido a hidrogenação catalítica, o que indica a presença de apenas duas ligações duplas na molécula, em contraste com a estrutura **2** proposta no estudo pioneiro anterior (ALBRECHT, 1906), em que há três ligações duplas. Com base nesses resultados — e em um estudo (VON EULER & JOSEPHSON, 1920) no qual se observou que, na adição de isopreno a benzoquinona, a relação molar dos reagentes é de 2:1 — Diels e co-laboradores (DIELS *et alii*, 1925) propuseram que o aduto entre benzoquinona e ciclo-pentadieno tivesse a estrutura **4**, ao invés da representada em **2**.

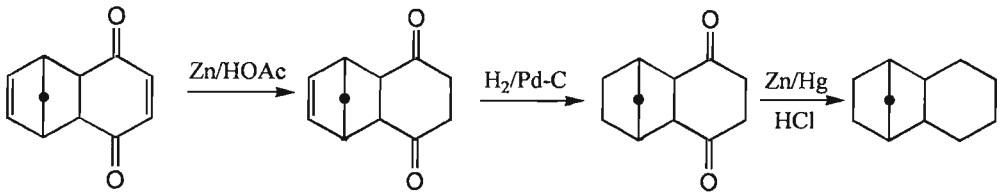


4

Três anos depois, esta proposta estrutural (**4**) foi validada (DIELS & ALDER, 1928) através de sucessivas reduções, que conduziram à 1,4-metano-*cis*-decalina (**7**;

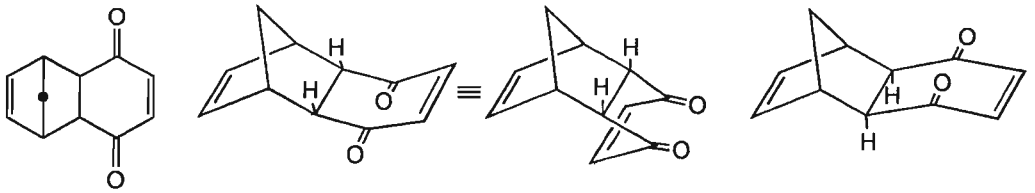
Esquema 2). A primeira das reduções dessa série conduz ao di-hidrogeno derivado já preparado por Albrecht em 1906, cuja estrutura foi, então, retificada de **3**, como proposto inicialmente (ALBRECHT, 1906; Esquema 1), para **5**.

Esquema 2



4 **5** **6** **7**

Logo a seguir, foram feitos os primeiros estudos (ALDER & STEIN, 1933; 1934a; b; c) sobre a estereoquímica da síntese diênica, tendo sido sugerida a possibilidade de se formarem dois isômeros [*endo* (**4n**) e *exo* (**4x**)] nessa reação, restando determinar se o produto obtido, desde Albrecht, seria uma das enodionas (**4n** ou **4x**) puras ou, alternativamente, uma mistura desses dois isômeros.

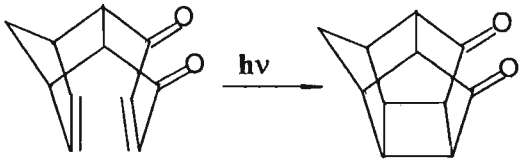


4 **4n** **4n** **4x**

Em 1935, foi demonstrado (WASSERMAN, 1935) que a reação entre benzoquinona e ciclopentadieno conduzia sempre a um único isômero do aduto **4**, quaisquer que fossem as condições experimentais empregadas. Wasserman também concluiu, por meio de modelos, estudos cinéticos e cálculos teóricos, que o aduto *endo* (**4n**) é cineticamente favorecido em relação ao aduto *exo* (**4x**), deduzindo que o isômero *endo* de **4** (**4n**) seria aquele sempre formado preferencialmente. Além disso, esse mesmo autor demonstrou (WASSERMAN, 1942), que a reação entre benzoquinona e ciclopentadieno não é radicalar.

A hipótese de Wasserman foi comprovada somente 23 anos depois, ao ser demonstrado, em 1958, (COOKSON *et alii*, 1958; 1964a; b) que a enodiona de Albrecht só poderia ser o isômero *endo*, através de sua fotociclização à correspondente pentacicloundecanodiona (PCUD, **8**, *vide* Esquema 3), pois apenas esse isômero teria possibilidade de se fotociclizar. Nesse conjunto de trabalhos, os autores sugeriram que a reação de fotociclização poderia ser empregada como critério geral para se decidir sobre a configuração de outros adutos análogos.

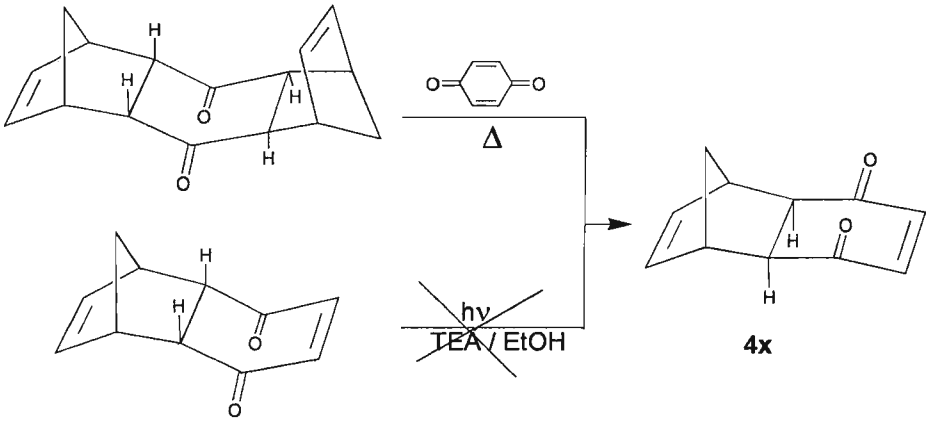
Esquema 3



4n **8**

A existência do isômero *exo* (**4x**) permaneceu hipotética até que, em 1990, esse composto foi obtido pela primeira vez, por Yates e Switlak (YATES & SWITLAK, 1990), através de rota térmica (Esquema 4) envolvendo equilibração a temperaturas superiores a 100 °C, com o baixo rendimento (6%) esperável para o produto termodinamicamente menos favorecido. Neste mesmo trabalho (YATES & SWITLAK, 1990) atribuíram-se, após correlação dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e de ^{13}C, os deslocamentos químicos para os sinais devidos a cada um dos hidrogênios e carbonos presentes nos isômeros *endo* e *exo*, com exceção dos carbonos C1/C4 e C4a/C8a, cuja elucidação só foi alcançada em 1993 (CADD *et alii*, 1993).

Esquema 4



4n **4x**

Um estudo contemporâneo ao de Yates e Switlak (PANDEY *et alii*, 1990) apresenta a isomerização fotoquímica da enodiona **4n** a **4x** (*endo* a *exo*), por irradiação em etanol/trietil-amina (EtOH/TEA), com rendimento excelente (η=96%), significativamente maior do que aquele relatado (η=6%; Esquema 4) por Yates e Switlak (YATES & SWITLAK, 1990). Porém, demonstramos (TEDESCHI *et alii*, 2006) que a isomerização *endo* → *exo* de **4n**, não ocorre nas condições da literatura (PANDEY *et alii*, 1990): em vez disso ocorrem, competitivamente, a tautomerização de parte de **4n** em sua correpondente hidroquinona e a fotociclização da outra parte de **4n**, em proporções variáveis, dependentes das condições experimentais empregadas.

II.2 UM MODELO PARA A FOTORREAÇÃO DOS ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE BENZOQUINONAS E CICLOPENTADIENO

A análise da ciclização do aduto de benzoquinona com ciclo-pentadieno segundo a abordagem dos orbitais de fronteira é relativamente simples e conduz a conclusões diretamente extrapoláveis à reação, análoga, para os adutos de benzoquinonas 2-mono-substituídas e ciclopentadieno, facilitando a compreensão dos fatores que regem este último processo. Assim, os orbitais moleculares para os adutos de Diels-Alder (Figura 10) foram gerados em analogia aos de ciclo-hexeno (WOODWARD & HOFFMANN, 1970), com o acréscimo dos orbitais relativos ao fragmento enodiona.

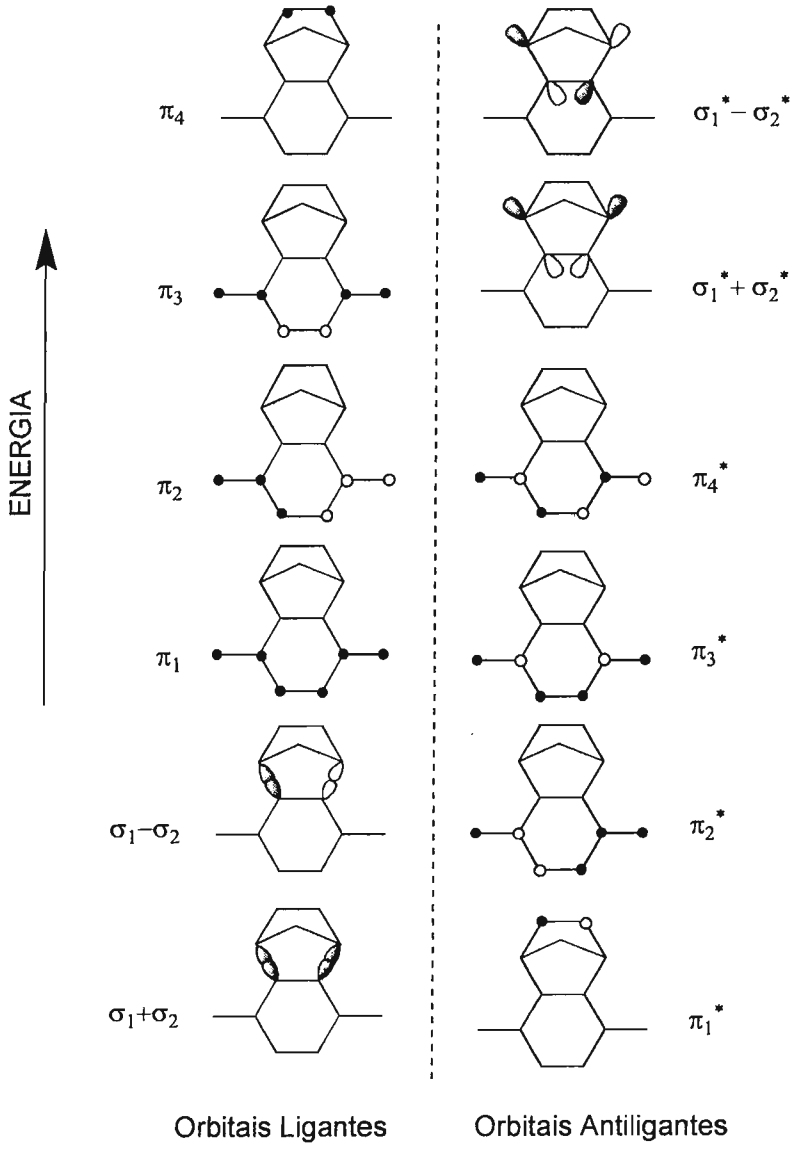


Figura 10:Representação de orbitais moleculares para aduto de Diels-Alder entre benzoquinona e ciclopentadieno.
(orbitais p vistos de cima; •; ∘ = diferentes fases da função de onda).

O conjunto de orbitais da Figura 10 (p.19) foi ordenado conforme suas energias relativas por um critério qualitativo segundo o qual: "o menor número de nós implica em menor energia" para orbitais moleculares do mesmo tipo. Admite-se, ainda, que orbitais σ ligantes sejam mais estáveis que orbitais π ligantes e *vice-versa* para os anti-ligantes .

Para a construção dos orbitais moleculares dos adutos de Diels-Alder entre benzoquinona e ciclopentadieno foi utilizada a descrição para os orbitais moleculares de benzoquinona relatados na literatura (BIGELOW, 1978; ROZEBOOM *et alii*, 1981; STANTON *et alii*, 2001), enquanto aqueles do ciclopentadieno foram propostos em analogia aos do butadieno (WOODWARD & HOFFMANN, 1970) como mostrado na Figura 11, a seguir.

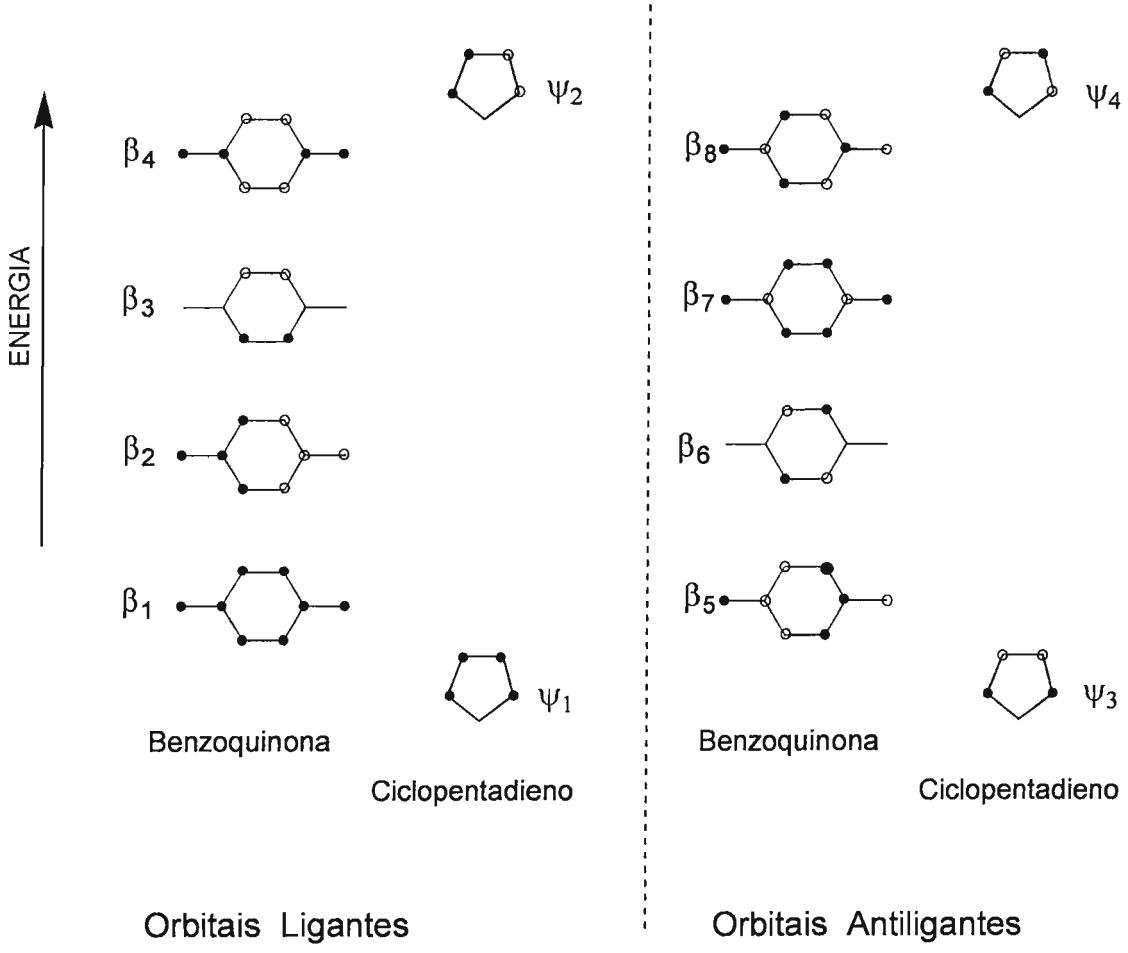


FIGURA 11: Representação de orbitais moleculares para benzoquinona e ciclopentadieno.
(orbitais p vistos de cima • ; ° = diferentes fases da função de onda).

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Admitindo-se que a geometria do estado de transição seja aquela representada na Figura 12, onde a aproximação de dieno e dienófilo se dá segundo planos paralelos, de forma que haja um plano de simetria perpendicular bissectando ambos os reagentes, podem-se classificar os orbitais de reagentes e produtos em simétricos e anti-simétricos em relação a esse plano bissector.

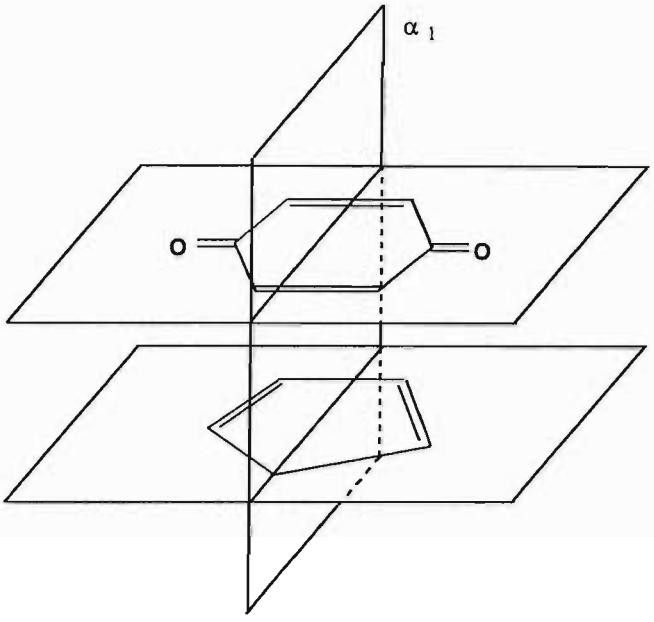


Figura 12: Plano bissector para a reação de Diels-Alder.

Determinada a simetria destes orbitais, pode-se traçar um diagrama tentativo de correlação de orbitais para a reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinona, como mostrado na Figura 13, a seguir (*vide* p.22). O diagrama obtido é, em si, indicativo de que a reação em questão deve ser permitida por via térmica (WOODWARD & HOFFMANN, 1970), pois não contém correlações entre os orbitais ligantes dos reagentes e os anti-ligantes do produto, ou vice-versa.

Esse raciocínio torna-se mais claro pela análise do diagrama de correlação de estados, onde estão representados qualitativamente os cortes transversais das superfícies de potencial para a transformação dos diferentes estados dos reagentes naqueles do produto (Figura 14, p.23). A análise do diagrama apresentado nessa última figura, obtido a partir das correlações entre os orbitais representados na Figura 13 (p.22) para os reagentes (ciclopentadieno e benzoquinona) e o produto obtido (aduto de Diels-Alder), mostra que a reação por via térmica deve ser permitida, pois os reagentes podem converter-se adiabaticamente nos produtos na superfície de potencial do estado fundamental, que não apresenta máximos, nem

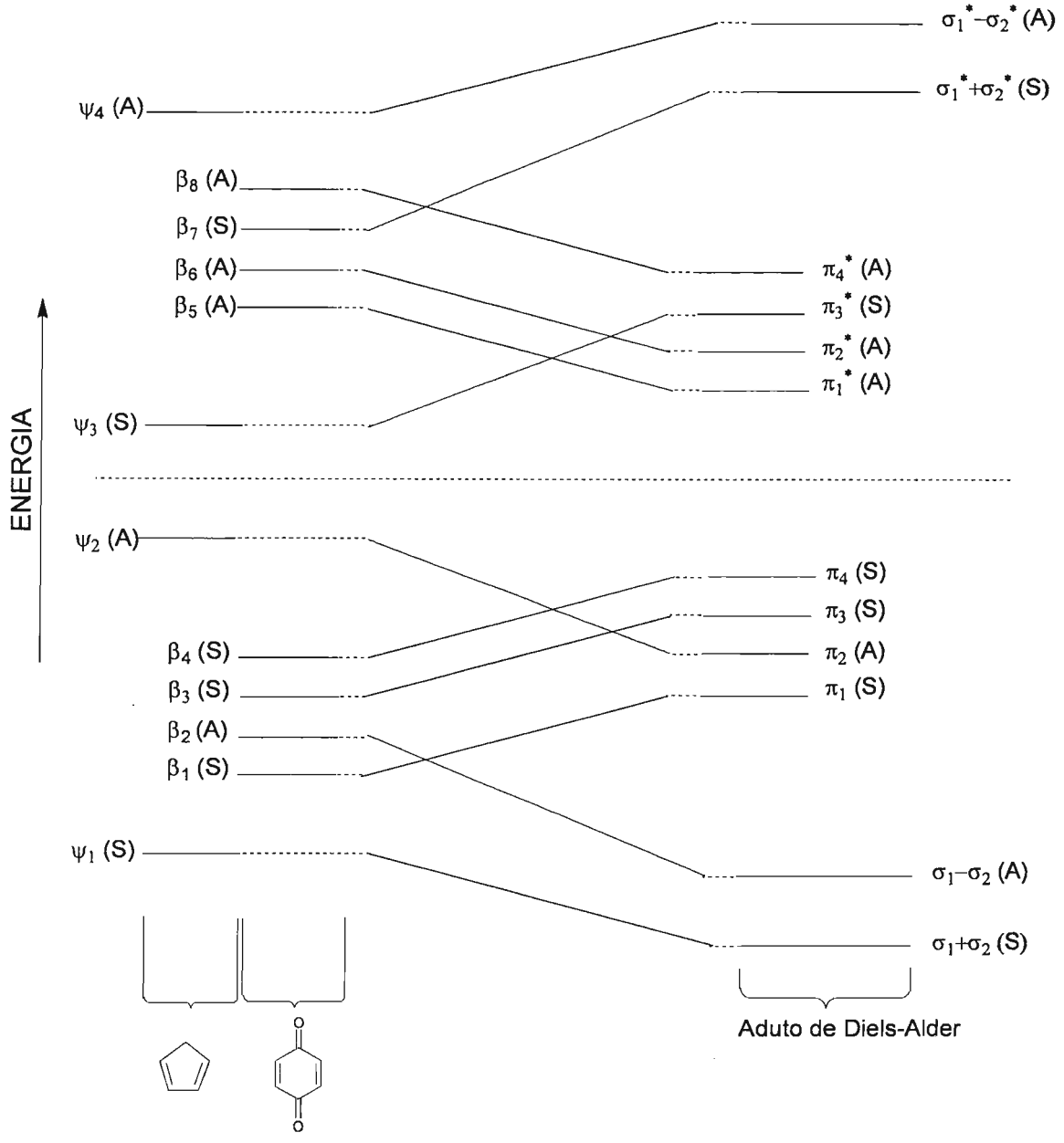


Figura 13: Diagrama de correlação de orbitais.

mínimos: a reação pode ser concertada. Por outro lado, considerando-se as possibilidades de reação no que se refere aos estados excitados das espécies, observa-se que, caso os reagentes se encontrassem no primeiro estado excitado (correspondente à excitação do dieno), a formação do produto em seu estado excitado de menor energia envolveria a ultrapassagem de uma barreira de potencial relativamente grande; já para os reagentes em seu segundo estado excitado (obtido pela excitação do cromóforo benzoquinona), a transformação em produto seria possível. Porém, caso a reação envolvesse esse estado excitado, a transformação não seria

concertada, pois o mínimo de energia na curva de correlação sugere a existência de um intermediário quando da transformação dos reagentes em produto.

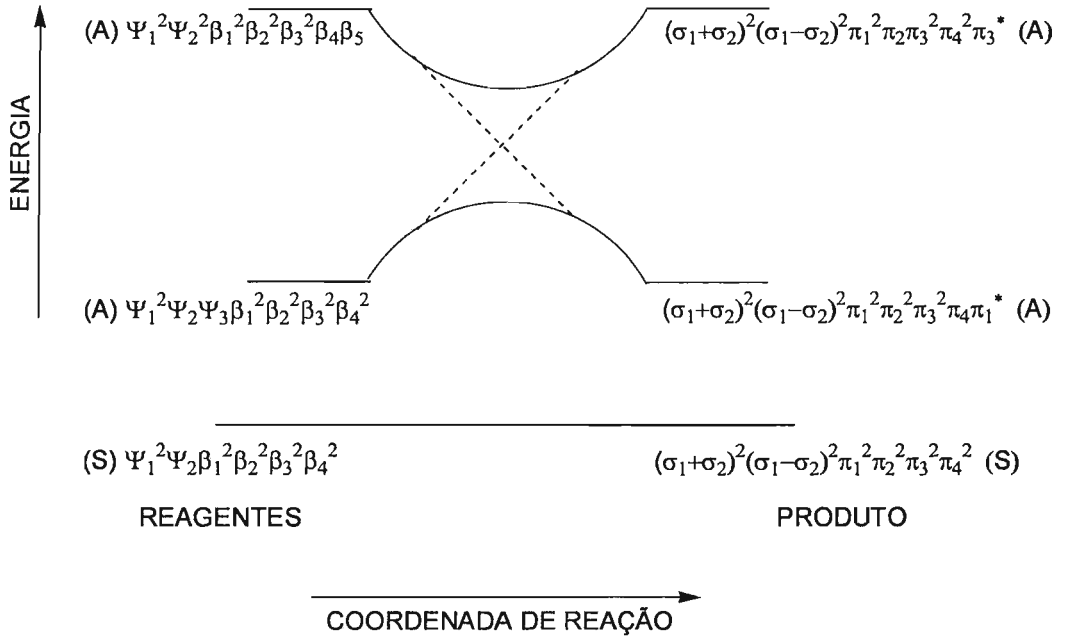
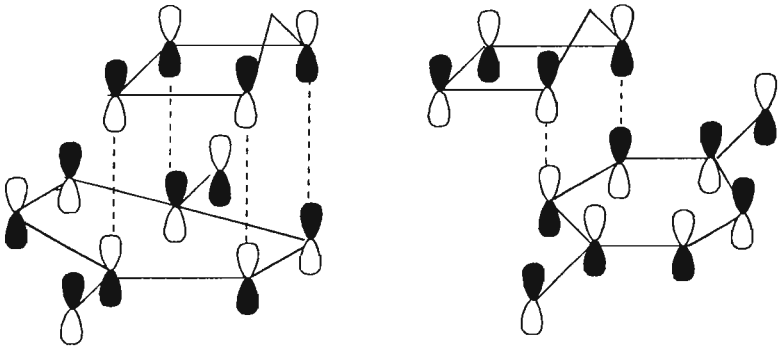


Figura 14: Diagrama de correlação de estados.

No que tange à estereosseletividade, a regra de Alder (ALDER & STEIN, 1937; CAREY & SUNDBERG, 1984) postula que os adutos de Diels-Alder são, preferencialmente, *endo*, ainda que estes isômeros tenham maior energia do que os *exo*, sendo desfavorecidos termodinamicamente. Uma explicação para esse fato seria a existência de interações ligantes secundárias entre as porções dos orbitais de fronteira dos reagentes no estado de transição, que corresponderiam, no produto *endo*, à dupla ligação ciclopentenílica e ao sistema enodiônico como mostrado na Figura 15 (HOFFMANN & WOODWARD, 1965).



Endo *Exo*

Figura 15: Estabilização do estado de transição através da interação entre os orbitais dos reagentes.

Embora as considerações feitas sobre a reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinona não-substituída sejam diretamente aplicáveis ao caso mais complexo das benzoquinonas 2-mono-substituídas, nessa última situação há um aspecto adicional a ser considerado: o da regiosseletividade da reação.

Tendo em vista que a introdução de um substituinte abaixa a simetria da benzoquinona, polariza a molécula e modifica as funções de onda, alterando a energia dos orbitais moleculares, Houk e colaboradores (ROZEBOOM *et alii*, 1981; HOUK, 1973) realizaram cálculos *ab initio* (STO-3G), com base na Teoria das Perturbações (LIBIT & HOFFMANN, 1974; HOUK, 1973), para investigar as quinonas substituídas. Para representar as funções de onda dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) da benzoquinona mono-substituída, os autores empregaram combinações lineares ponderadas das funções de onda dos orbitais de fronteira da benzoquinona não-substituída com as dos orbitais energeticamente adjacentes (SHOMO e SLUMO)[1] e as dos orbitais do substituinte. As características mais importante dos novos orbitais de fronteira obtidos encontram-se resumidas a seguir:

a) substituintes doadores de elétrons elevam a energia dos orbitais de fronteira e os polarizam, fazendo com que os maiores coeficientes do LUMO estejam concentrados nos carbonos da dupla ligação quinoídica não-substituída, enquanto os do HOMO se encontram na dupla substituída (Figura 16, p.25);
b) substituintes atraentes de elétrons abaixam a energia dos orbitais de fronteira e os polarizam de forma inversa, concentrando o LUMO na dupla substituída e, o HOMO, na não-substituída;
c) em ambos os casos, os novos orbitais de fronteira são "desconjugados", pois apresentam um nó (coeficiente de orbital igual a zero) sobre as carbonilas.

Uma vez que sejam conhecidas as magnitudes relativas dos coeficientes e as energias dos orbitais (ainda que de modo qualitativo), pode-se prever qual será o regio-isômero preferencial na reação de Diels-Alder, utilizando-se as seguintes generalizações (ROZEBOOM *et alii*, 1981; HOUK, 1973):

a) a principal estabilização do estado de transição será devida à interação entre o par HOMO-LUMO dos reagentes, cujas energias sejam mais próximas (no caso, entre o HOMO do ciclopentadieno e o LUMO da quinona subsituída; *vide* Figura 16, p.25);
b) as novas ligações serão formadas a partir das extremidades de cada reagente que possuam os maiores coeficientes de orbital.

Em resumo, pode-se afirmar que o produto esperado, do ponto de vista teórico, para a reação de Diels-Alder entre benzoquinonas 2-mono-substituídas por grupos doadores de elétrons e ciclopentadieno seria um aduto *endo*-2-substituído (isto é, com a junção dos anéis formada a partir da dupla não-substituída). No caso de

[1] SHOMO, Second Highest Occupied Molecular Orbital; SLUMO, Second Lowest Unoccupied Molecular Orbital

benzoquinonas contendo substituintes atraentes de elétrons, por outro lado, espera-se um produto contendo o substituinte na junção, isto é, um aduto 4a-substituído.

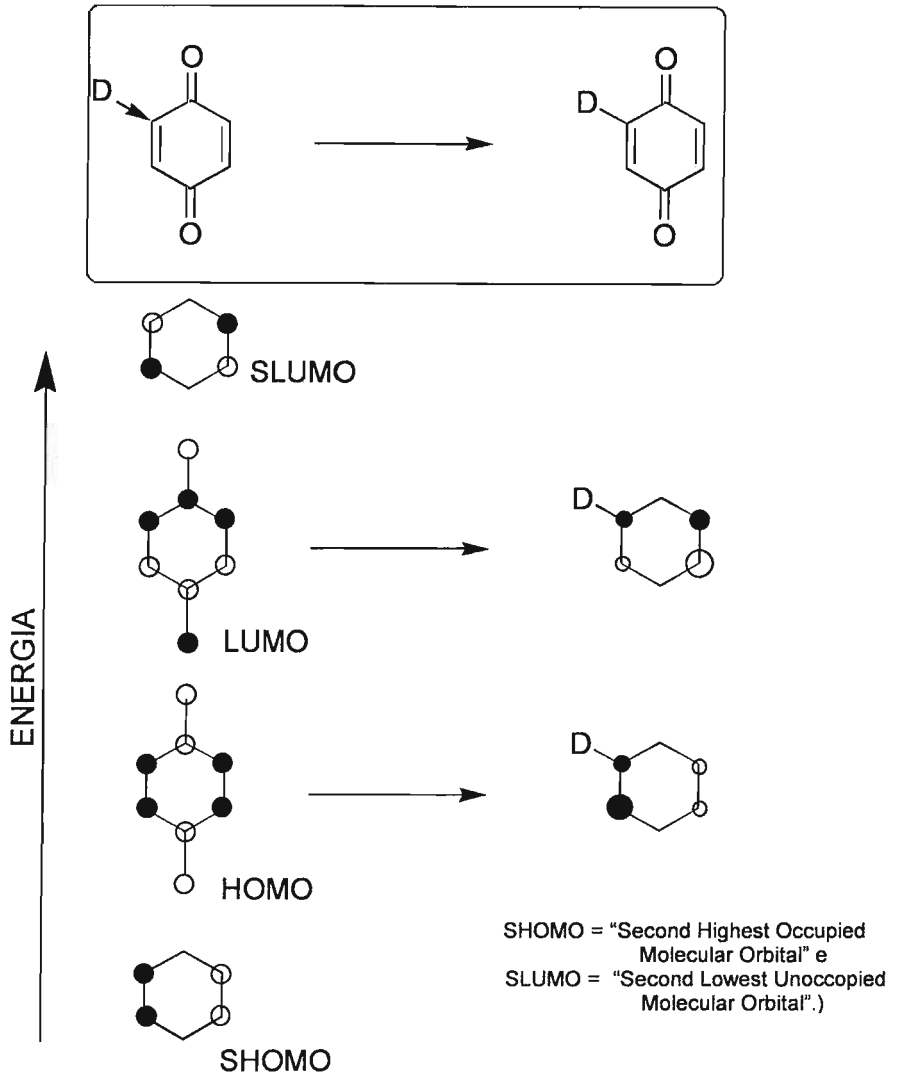


Figura 16: Energia relativa dos orbitais de fronteira e distribuição das densidades eletrônicas para uma benzoquinona com substituinte doador de elétrons.

II.3 UM MODELO PARA AS CICLO-ADIÇÕES E FOTOCICLIZAÇÕES: REAÇÕES [2+2]

Dentre as reações orgânicas escolhidas por Woodward e Hoffman para serem analisadas do ponto de vista da conservação de simetria de orbitais, são de especial interesse as reações de ciclo-adição [2+2]. Para a análise dessa classe de reações ([2+2]), Woodward e Hoffman selecionaram a ciclobutanação do etileno como exemplo (WOODWARD & HOFFMANN, 1970). A geometria proposta para o estado

de transição desse processo, assim como os respectivos elementos de simetria (planos α_1 e α_2), encontram-se representados na Figura 17, a seguir. Os orbitais moleculares do etileno foram classificados quanto à simetria em relação a esses planos e estão representados na Figura 18, logo abaixo.

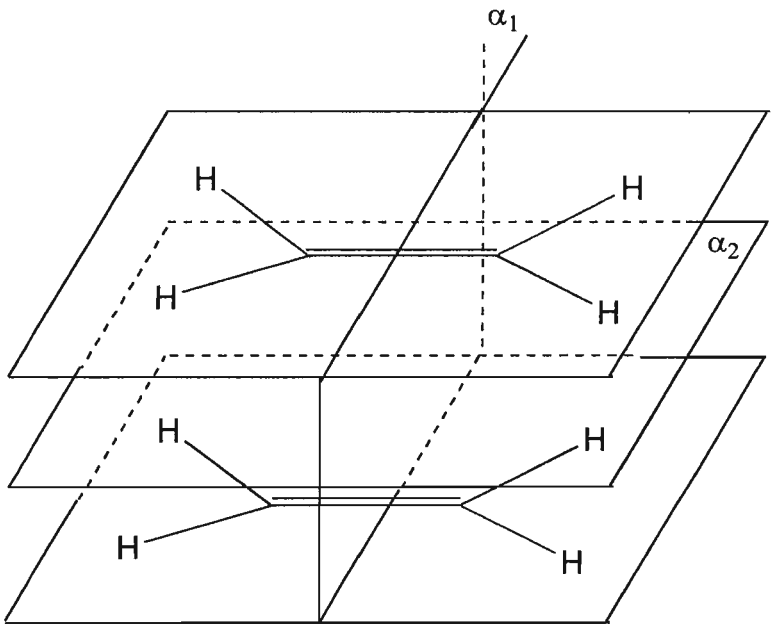


Figura 17: Ciclobutanação de etileno.

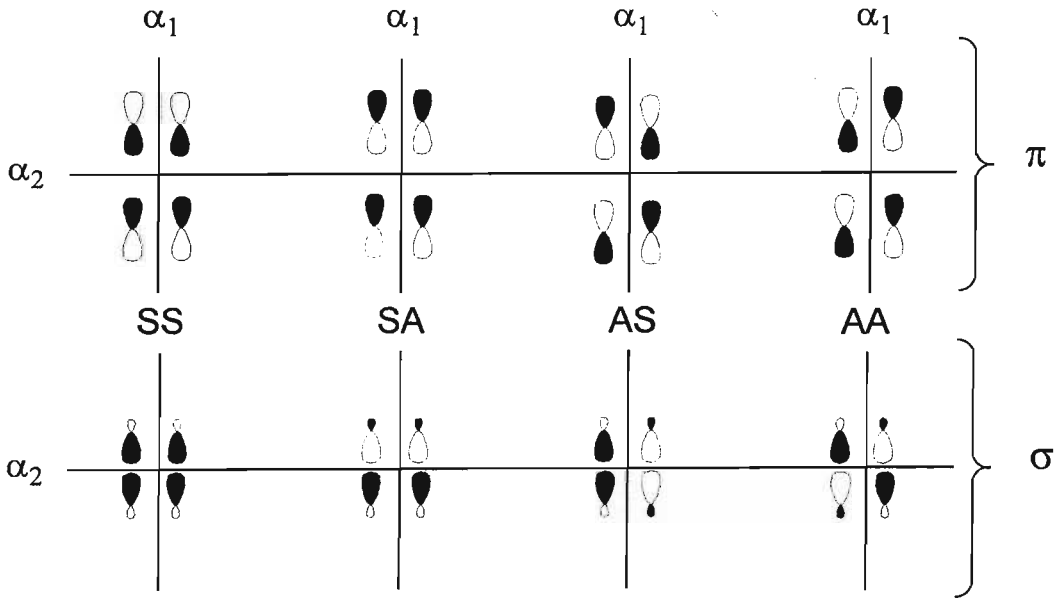


Figura 18: Simetria dos orbitais para a ciclobutanação de etileno.

Ao se analisar o Diagrama de Correlação de Orbitais apresentado na Figura 19, nota-se que há correlações entre os orbitais moleculares ligantes dos reagentes e os orbitais anti-ligantes do produto, e *vice-versa*.

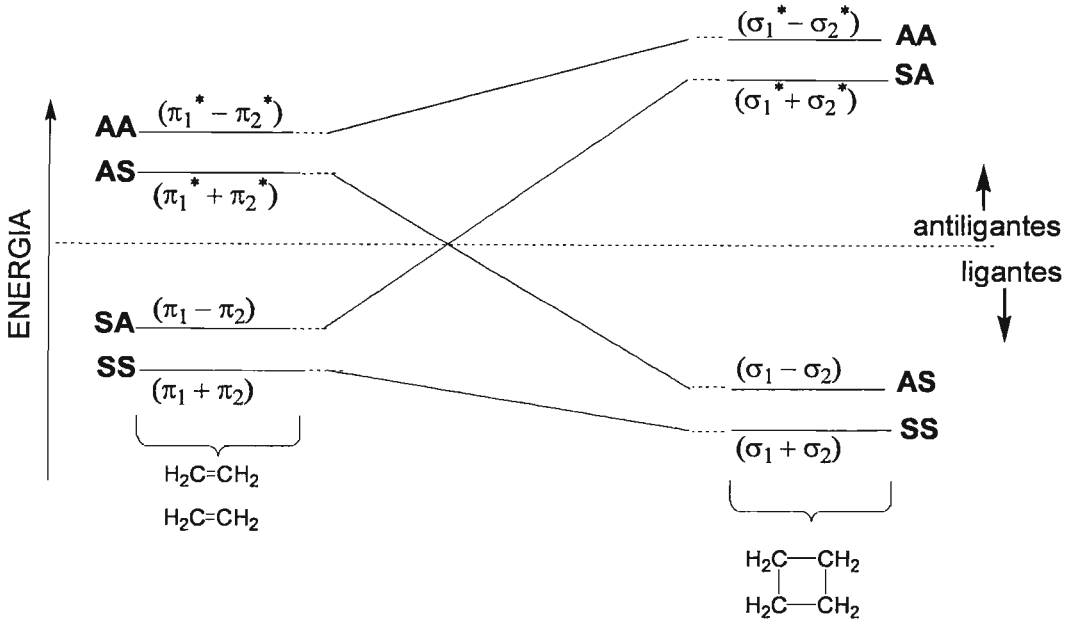


Figura 19: Diagrama de correlação de orbitais para a ciclobutanação.

Essas correlações indicam que, partindo-se dos reagentes no estado fundamental, chega-se ao produto em um estado excitado superior. Por outro lado, partindo-se de um dos reagentes no estado excitado e, do outro, no estado fundamental, alcança-se o primeiro estado excitado do produto. Os autores concluíram (WOODWARD & HOFFMANN, 1970) que esse tipo de diagrama é, genericamente, típico de processos permitidos por via fotoquímica, mas proibidos termicamente.

O Diagrama de Correlação de Estados mostrado na Figura 20 (p.28) é derivado facilmente das correlações de orbitais mostradas na Figura 19 A análise do diagrama apresentado na Figura 20 torna a conclusão de Woodward e Hoffmann ainda mais clara: nele, observa-se que a conseqüência da correlação entre orbitais ligantes de reagentes e anti-ligantes de produto (e *vice-versa*) é o aparecimento de uma respeitável barreira de energia potencial para a transformação do estado fundamental de reagentes em produto, ao passo que, caso a transformação envolva um etileno no estado excitado de menor energia e, outro, no estado fundamental ela conduz, de forma aproximadamente adiabática, ao estado excitado de menor energia do produto.

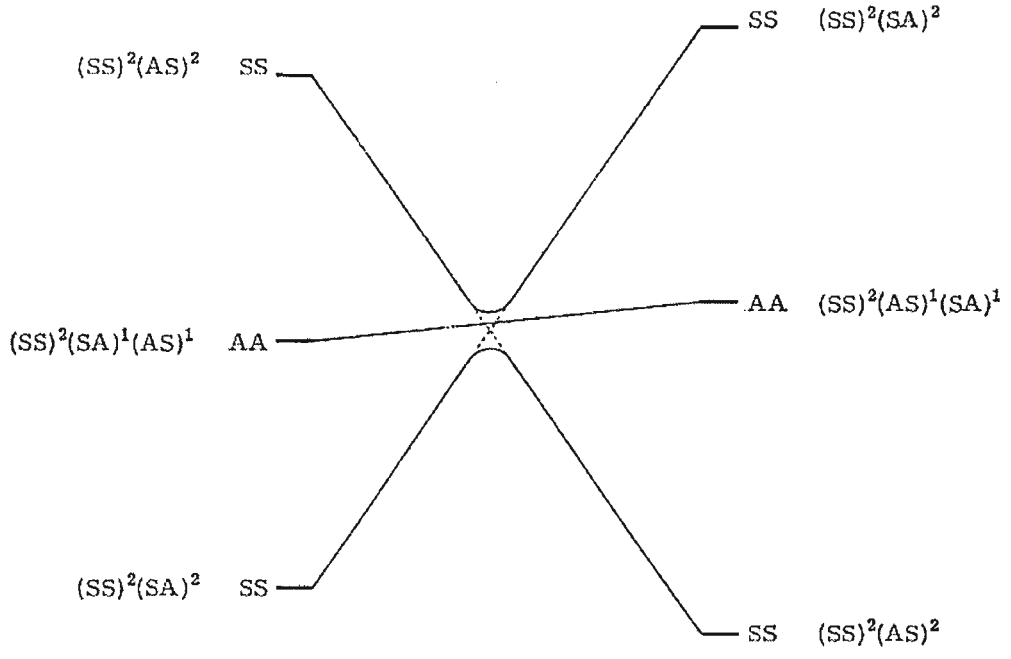


Figura 20: Diagrama de Correlação de Estados para a Ciclobutanação.

Em um processo fotoquímico pode-se dizer que um elétron é promovido para um estado mais energético por ação da absorção de luz, isto é, passa do HOMO para o LUMO. Os novos orbitais, agora semi-ocupados, passam a ser designados como SOMO-1 (antigo HOMO) e SOMO-2[2] (antigo LUMO; *vide* Figura 21).

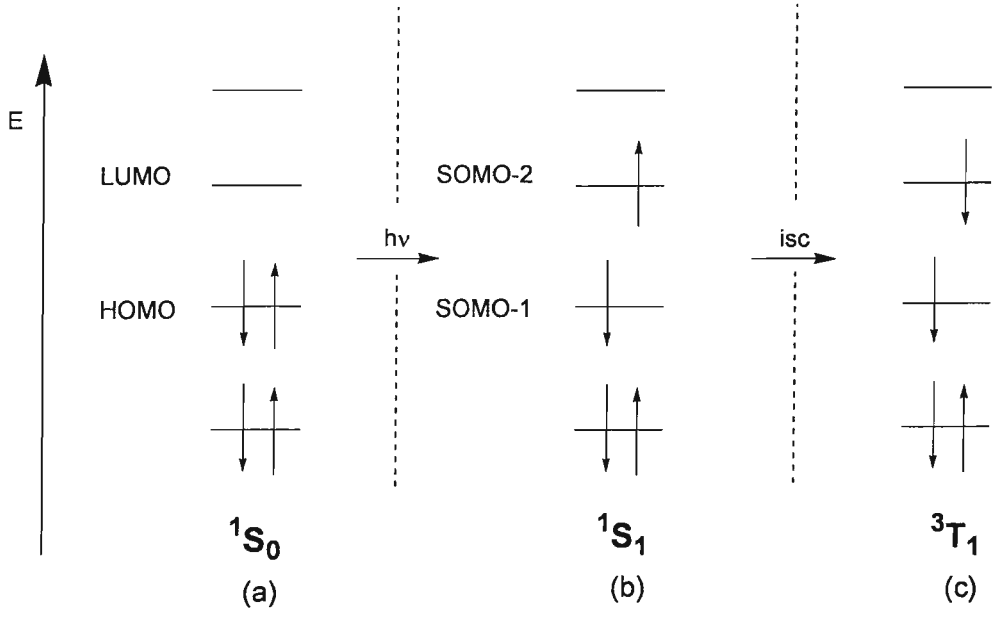


Figura21: Estado Fundamental (a) e os primeiros estados excitados, singlete (b) e triplete (c) de uma molécula orgânica hipotética.

[2] SOMO, Single Occupied Molecular Orbital

Caso os estados excitados gerados não sejam interceptados por uma reação química, revertem ao estado fundamental por perda de calor ou emissão de luz (*vide* Diagrama de Jablonski, p.8). No caso da dimerização do etileno, tem-se a desativação de uma molécula excitada de etileno por outra, no estado fundamental.

Interações desse 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 intermediário deveria ter geometria e energia próximas às dos estados de transição para a reação térmica correspondente, especialmente no caso de se tratar de uma reação proibida por via térmica, como pode ser deduzido observando-se a Figura 20 (*vide* p.28). Por outro lado, caso se trate de um estado triplete, seria pouco provável que o complexo formado alcançasse a geometria adequada para se dar o processo de ciclização, inclusive porque parte da energia necessária para se alcançar tal geometria terá sido gasta durante a conversão inter-sistemas, necessária para a obtenção inicial do estado triplete de um dos reagentes.

Em vista disso, a conversão inter-sistemas somente poderia conduzir a geometrias compatíveis com a formação de intermediários bi-radicalares. Dilling (DILLING, 1966), baseando-se no que então se sabia sobre a fotoquímica de enonas foi pioneiro ao propor a existência de um intermediário bi-radicalar no caso da fotociclização dos adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinona como mostrado na Figura 21 (p.28). Efetivamente, hoje sabe-se que as ciclo-adições de enodionas e olefinas envolvem estados triplete (BARLTROP & GILES, 1969; GALIN *et alii*, 1978; MEHTA *et alii*, 1989; CATALANI *et alii*, 1995) e, portanto, que a hipótese de Dilling era a correta.

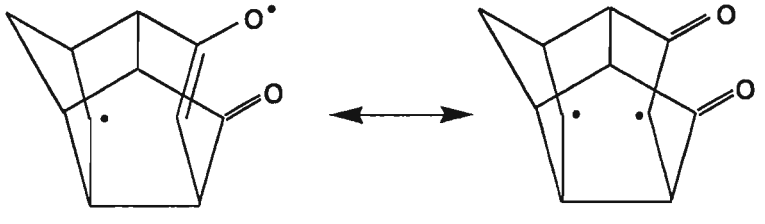


Figura 22: Intermediário na fotociclização de adutos de Diels-Alder a compostos-gaiola.

Em 1995, Catalani e colaboradores (CATALANI *et alii*, 1995) investigaram uma série de enodionas mono e policíclicas utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção eletrônica, emissão de luminescência e fotólise por pulso de laser, determi-

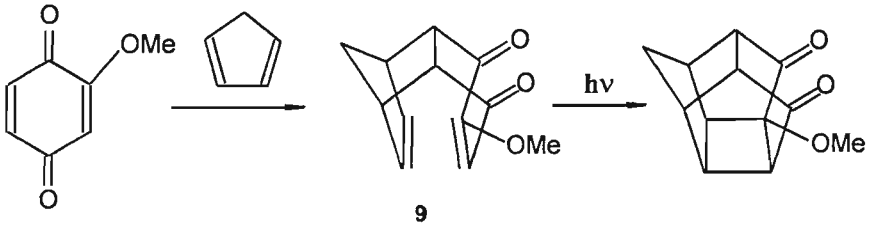
nando as energias dos estados excitados singlete e triplete de menor energia dos compostos investigados. Os autores concluíram que a fotociclização do aduto **4n** ao respectivo composto-gaiola deve ocorrer a partir do primeiro estado exitado triplete, envolvendo ainda, necessariamente, a interconversão do confôrmero "aberto" de **4n** para o "fechado", possivelmente já no estado excitado, pois esse confôrmero parece não se formar no estado fundamental. A existência necessária de várias etapas (formação do singlete, cruzamento inter-sistemas, relaxação conformacional), portanto, exclui a hipótese de que essa fotociclização fosse uma reação concertada. Como somente um transiente foi identificado para cada enodiona policíclica, os autores também concluíram que a desativação do estado triplete é a etapa limitante da velocidade da reação de fotociclização.

II.4 FOTOCICLIZAÇÕES DE ADUTOS DE DIELS-ALDER ENTRE CICLOPENTADIENO E BENZOQUINONAS

Desde a descoberta da reação de fotocilização dos adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas (COOKSON *et alii*, 1958), o emprego desta reação aparece diversas vezes na literatura, em geral com o objetivo de se comprovar a configuração *endo* de tais adutos, como sugerido por Cookson e colaboradores. Encontram-se enumerados, a seguir, alguns exemplos notáveis do uso desta reação.

Em 1969, Barltrop e Giles (BARLTROP & GILES, 1969) reagiram a metóxibenzoquinona com ciclopentadieno, obtendo o aduto **9**. No entanto, a prova de que o mesmo possui configuração *endo* só foi obtida em 1984, quando este composto foi fotociclizado (MEHTA *et alii*, 1984), conforme apresentado no Esquema 5.

Esquema 5



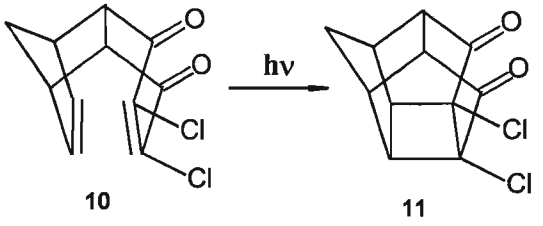
9

Em 1974, Bruce (BRUCE, 1974), em um artigo de revisão, relatou resultados inéditos sobre a reação entre benzoquinonas mono-substituídas e ciclopentadieno,

dos quais poucos foram posteriormente publicados (AL-HAMDANY *et alii*, 1985) com detalhes experimentais. Em resumo, as benzil, α-acetóxialquil e α-hidróxialquilbenzoquinonas conduziram aos adutos 2-substituídos correspondentes, de configuração *endo*. A 2-(trifluorometil)benzoquinona produziu uma mistura (3:1) dos adutos 2-(trifluorometil)- e 4a-(trifluorometil)-substituídos, ambos de configuração *endo*. As acetil, propionil, isobutiril e fenacetilbenzoquinonas deram origem aos adutos *endo*-4a-acil-substituídos, que foram transformados em seus isômeros *endo*-2-substituídos por meio de uma segunda adição de ciclopentadieno, seguida por pirólise do di-aduto formado. Finalmente, as quinonas pivaloíl- e benzoíl-substituídas produziram diretamente os adutos *endo*-2-substituídos. Em todos os casos, os autores utilizaram-se da reação de fotociclização para demonstrar a configuração *endo* dos adutos obtidos.

Subseqüentemente, o aduto diclorado (**10**; Esquema 6) foi fotociclizado ao composto-gaiola correspondente (**11**; MEHTA *et alii*, 1981). Nesse mesmo trabalho, os autores descrevem, ainda, a fotociclização de mais oito outros adutos contendo dois ou mais substituintes cloro, bromo, metila ou metoxila, em diversas posições.

Esquema 6



Há, na literatura, outros exemplos de fotociclização de adutos de Diels-Alder 2-substituídos, obtidos pela reação entre ciclopentadieno e diversas benzoquinonas substituídas, podendo-se citar, por exemplo, benzoquinonas tais como: 2-metiltio, 2-feniltio e 2-N-acetamido (OKAMOTO *et alii*, 1984); 2-(*p*-cianofenil) e 2-(*p*-metóxifenil) (MARCHAND *et alii*, 1989); 2-fenóxi, 2-fenilseleno e 2-(*p*-cloro-fenil)tio (WLADISLAW *et alii*, 1992). Já a reação de (S)-2-(*p*-tolueno-sulfinil)benzoquinona com ciclopentadieno levou a dois diastereoisômeros ativos (CARREÑO *et alii*, 1989). Em todos esses casos, a configuração *endo* do aduto foi comprovada por fotociclização.

Em 1984, Marchand e colaboradores (MARCHAND *et alii*, 1984) efetuaram a reação entre ciclopentadieno e nitrobenzoquinona e obtiveram uma mistura de isômeros *endo* e *exo* (25:7) do aduto 4a-substituído (ou seja, substituído na junção). Após submeter essa mistura à radiação ultravioleta, os autores obtiveram o "composto-

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

gaiola" correspondente ao aduto *endo*, recuperando o aduto *exo* inalterado. Este trabalho é notável por ser a primeira demonstração experimental efetiva da hipótese sugerida pelo grupo de Cookson (COOKSON *et alii*, 1958; 1964**a**; **b**), a saber, de que adutos de configuração *exo* de fato não sofrem reação de fotociclização.

Entretanto, logo se demonstrou que esse modelo era menos geral do que parecia de início: se é verdade que adutos *exo* não sofrem reação de fotociclização, demonstrou-se que (WLADISLAW *et alii*, 1985) também há adutos *endo* resistentes a essa reação, de forma que a observação de fotociclização pode ser considerada prova de configuração *endo*, mas a não fotociclização não demonstra, necessariamente, a configuração *exo*...

Assim, em 1985, o grupo de Wladislaw (WLADISLAW *et alii*, 1985) demonstrou que os adutos 2,3-di(metiltio)-, 2,3-di(benziltio)-substituídos, de configuração *endo* comprovada por RMN de ^{13}C (*vide* Tabela 2, p.33), surpreendentemente, não sofrem a reação de fotociclização, quando submetidos à luz ultravioleta.

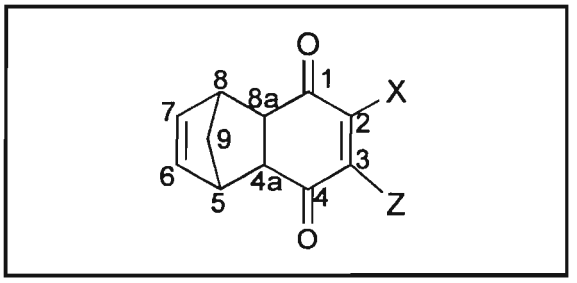
Esses autores sugeriram que os efeitos eletrônicos dos substituintes fossem os responsáveis pela falta de reatividade desses compostos e, naquele momento, não excluíram a hipótese alternativa de que o impedimento estérico, devido a um confôrmero preferencial distal (ou transóide) dos substituintes em 2 e 3, fosse o responsável pela não fotociclização desses adutos. Mas, o fato de que o aduto 2,3-dimetóxi-substituído fotocicliza sem problemas (OKAMOTO *et alii*, 1983; 1984) sugere a exclusão de impedimento estérico como hipótese explicativa para a não-fotociclização observada para alguns adutos *endo*.

Em 1992, esse mesmo grupo obteve adutos 2-substituídos ao reagir ciclopentadieno com as 2-(p-metóxifeniltio) e 2-anilinobenzoquinonas (WLADISLAW *et alii*, 1992**a**). Novamente, a configuração *endo* desses adutos, comprovada por RMN de ^{13}C, não foi suficiente para que sofressem fotociclização (WLADISLAW *et alii*, 1992**b**). Esse resultado indica que a ausência da fotorreatividade não é um fenômeno restrito aos adutos 2,3-di(organiltio)-substituídos, ocorrendo, também, no caso de adutos mono-substituídos, reforçando a hipótese de que a falta de reatividade desses compostos se deva a efeitos eletrônicos.

A espectroscopia de RMN de ^{13}C é um método para a verificação dos efeitos de blindagem (BROUWER *et alii*, 1977; SHASHKOV, 1980) induzidos pelos carbonos carbonílicos C1 e C4 que, no aduto *endo*, encontram-se em γ-*gauche* aos carbonos da dupla ligação da porção ciclopen-tênica (C6 e C7) e, no aduto *exo*, ao carbono

Tabela 2 - Dados de RMN de ^{13}C de literatura[1] para alguns adutos.

	Deslocamentos Químicos (δ)/ ppm		
Aduto	**C – 9**	**C - 6**	**C – 7**
Não-substituído *exo*	44,10	137,40	137,40
Não-substituído *endo*	48,60	133,10	133,10
2-Anilino	48,84	133,72	136,14
2-Feniltio	48,76	134,38	135,12
2-Metóxi	48,71	134,46	135,54
2-Cloro	48,91	134,93	135,74
2-Metiltio	48,83	134,68	135,67
2,3-Di(metiltio)	47,80	135,80	135,80
2,3-Dicloro	48,80	135,20	135,20
2-Fenilsulfonil	49,01	134,21	135,47
2-*p*-(Metóxifeniltio)	48,87	134,70	135,67
2-Fenóxi	48,94	134,62	135,76



[1].WLADISLAW *et alii*, 1985; 1990; 1992**a**; **b**; YATES & SWITLAK,1990; CAMPOS *et alii*, 2003.

da ponte metilênica (C9). Foi estabelecido (WLADISLAW, 1985; 1990; 1992**a**; **b**; YATES & SWITLAK, 1990; CAMPOS *et alii*, 2002), no caso dos adutos *endo*, que o sinal devido a C9 deve-se encontrar na região de 47,8 a 49,0 ppm, sendo blindado em cerca de 4 ppm, nos adutos *exo*, em virtude do efeito gama-gauche. Por outro lado, os carbonos C6 e C7 abosorvem, no caso do *endo*, entre 133,1 e 136,1 ppm, sendo desblindado em cerca de 4 ppm nos casos dos adutos *exo*. Como a identificação de C9

no espectro de RMN de ^{13}C ("noise decoupled") é difícil, os autores identificaram o sinal de C9, único metilênico presente nestes compostos, por APT ("attached próton test").

II.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRECHT, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **348**: 31 (1906).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **501**: 247 (1933).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **514**: 1 (1934**a**).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **514**: 211 (1934**b**).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **514**: 247 (1934**c**).

ALDER, K.; STEIN, G., *Angew. Chem.*, **50**: 510 (1937).

AL-HAMDANY, R.; BRUCE, J.M.; HEATLEY, F.; KHALAFY, J., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 1395 (1985).

BARLTROP, A.; GILES, D., *J. Chem. Soc.* (C), 105 (1969).

BIGELOW, R.W. *J. Chem. Phys.*, **68**: 5086, (1978).

BROUWER, H.; STOTHERS, J.B.; TAN, C.T., *Org. Magn. Reson.*, **9**: 360 (1977).

BRUCE, J.M. In: COFFEY, S. (Ed.). *Rodd's chemistry of carbon compounds.* 2.ed. Amsterdã: Elsevier, 1974. vol. IIIB, cap. 8, p. 65-69.

CADD, H.H.; FEAST, W.J.; KENWRIGHT, A.M.; SAY, J.M., *Magn. Reson. Chem.*, 31: 801 (1993).

CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. *Advanced organic chemistry.* 2. ed. New York: Plenum Press, 1984. p. 557-67.

CARREÑO, M.C.; RUANO, J.L.G.; UBALDO, A., *Tetrahedron Lett.*, **30**: 4003 (1989).

CATALANI, L.H.; TOSCANO, V.G.; CAMPOS, I.P. de A., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 1863 (1995).

COOKSON, R.C.; CRUNDWELL, E.; HUDEC, J., *Chem. Ind.*, 1002 (1958).

COOKSON, R.C.; CRUNDWELL, E.; HILL, R.R.; HUDEC, J., *J. Chem. Soc.*, 3062 (1964**a**).

COOKSON, R.C.; HILL, R.R.; HUDEC, J., *J. Chem. Soc.*, 3043 (1964**b**).

DIELS, O.; BLOM, J.H.; KOLL, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **443**: 242 (1925).

DIELS, O.; ALDER, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **460**: 98 (1928).

DILLING, K.N., *Chem. Rev.*, **66**: 373 (1966).

GALIN, F.Z..; AFONICHEV, D.D.; LEHRMAN, B.M.; KAZAKOV, V.P.; TOLSTIKOV, G.A., *Zh. Org. Khim.*, **14**: 2308 (1978).

HOFFMANN, R.; WOODWARD, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**: 4388 (1965).

HOUK, K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4092 (1973).

LIBIT, L.; HOFFMANN, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**: 1370 (1974).

MARCHAND, A.P.; SURI, S.C.; EARLYWINE, A.D.; POWELL, D.R.; VAN DER HELM, D., *J. Org. Chem.*, **49**: 670 (1984).

MARCHAND, A.P.; ANNAPURNA, P.; REDDY, S.P.; WATSON, W.H.; NAGI, A., *J. Org. Chem.*, **54**: 187 (1989).

MEHTA, G.; SRIKRISHNA, A.; REEDY, A.V.; NAIR, M.S., *Tetrahedron*, **37**: 4543 (1981).

MEHTA, G.; REEDY, D.S.; REEDY, A.V., *Tetrahedron Lett.*, **25**: 2275 (1984).

MEHTA, G.; PADMA, S.; KARRA, S.R.; GOPIDAS, K.R.; CYR, D.R.; DAS, P.K.; GEORGE, M.V., *J. Org. Chem.*, **54**: 1342 (1989).

OKAMOTO, Y.; KANEMATSU, K.; FUJIYOSHI, T.; OSAWA, E., *Tetrahedron Lett.*, **24**: 5645 (1983).

OKAMOTO, Y.; SENOKUCHI, K.; KANEMATSU, K., *Chem. Pharm. Bull.*, **32**: 4593 (1984).

PANDEY, B.; DALVI, P.V.; ATHAWALE, A. A.; PANT, B.G.; KEWALE, P.P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1505 (1990).

ROZEBOOM, M.D.; TEGMO-LARSSON, I.M.; HOUK, K.N., *J. Org. Chem.*, **46**: 2338 (1981).

SHASHKOV, A.S.; CHEREPANOVA, E.G.; KAS'YAN, L.J.; GNEDENKOV, L.Y.; BOMBUSHKAR, M.F., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., **3**: 564 (1980).

STANTON, J.F.; SATTELMEYER, K.W.; GAUSS, J.; ALLAN, M.; SKALICKY, T.; BALLY, T., *J. Chem. Phys.*, **115**:1 (2001).

TEDESCHI, E.; VIECO, F.H.S.; CAMPOS, I. P. DE A.; REZENDE, D. B., *em preparação* (2006).

VON EULER, H.; JOSEPHSON, K.O., *Chem. Ber.*, **53**: 822 (1920).

WASSERMAN, A., *J. Chem. Soc.*, 1511 (1935).

WASSERMAN, A., *J. Chem. Soc.*, 612 (1942).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; DI VITTA, C., *Phosphorus Sulfur*, **25**: 147 (1985).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; DI VITTA, C.; Campos, I.P. de A., *Phosphorus Sulfur Silicon*, **47**: 153 (1990).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L. & CAMPOS, I.P. DE A; *An. Acad. Bras. Ci.*, **64**: 225 (1992**a**).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A.; VIERTLER, H., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 475 (1992**b**).

WOODWARD, R.B.; HOFFMANN, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*. Weinheim, Bergstraße (Alemanha): Chemie/Academic, 1970.

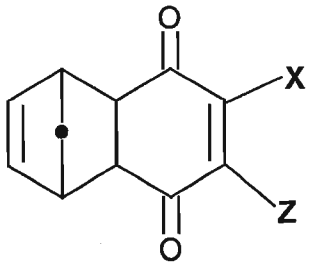
YATES, P.; SWITLAK, K., *Can. J. Chem*, **68**: 1894 (1990).

III. OBJETIVOS

A reação de fotociclização tem importância histórica como método para a comprovação da configuração *endo* dos adutos de Diels-Alder entre ciclopentadieno e benzoquinonas obtidos nos diversos estudos relatados na literatura. Por outro lado, os dados disponíveis até hoje são insuficientes para o esclarecimento dos processos responsáveis pela fotociclização desses compostos ser ou não bem sucedida. Em resumo, a configuração *endo* é uma condição necessária mas não suficiente para que ocorra a fotociclização desses adutos de Diels-Alder a compostos-gaiola, quando expostos à luz ultravioleta (WLADISLAW *et alii,* 1985; WLADISLAW *et alii,* 1992**b**).

Assim, pareceu-nos interessante continuar a investigação dos fatores que interferem na fotorreatividade dessa classe de compostos e decidimos estudar os adutos *endo* apresentados no Esquema 7 com o objetivo de determinar um conjunto de dados fotofísicos que contribua para a melhor compreensão dos fatores que afetam a fotociclização desses adutos de Diels-Alder.

Esquema 7



12

Onde:

X = H e **Z** = OCH_3, OC_6H_5, NHC_6H_5, SCH_3, SC_6H_5, SeC_6H_5, $SC_6H_4OCH_3$ e $SO_2C_6H_5$

ou

X = **Z** = SCH_3

III.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; DI VITTA, C., *Phosphorus Sulfur*, **25**: 147 (1985).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A.; VIERTLER, H., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 475 (1992**b**).

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 INSTRUMENTOS UTILIZADOS

- Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Varian UNITY INOVA 300 (^{1}H a 300 MHz e ^{13}C a 75 MHz), empregando-se tubos de Pyrex de 0,5 cm de diâmetro externo e 22 cm de altura Wilmad 535PP-7.
- Os espectros de absorção no ultravioleta foram obtidos em um espectrômetro HITACHI U-2000, empregando-se cubetas de quartzo de 1 cm.
- Para a determinação dos espectros de emissão de fluorescência e fosforescência foi utilizado um espectrômetro Spex Fluorolog 1681, utilizando-se tubos de quartzo de 0,5 cm de diâmetro e 22 cm de comprimento.
- As massas foram determinadas com o auxílio de uma balança Marte AM-5500, semi-analítica, ou de uma METTLER AE260, analítica.
- Os pontos de fusão, não corrigidos, foram determinados utilizando-se um microscópio dotado de bloco de Kopfler Dynamic Optics AHT.
- Um evaporador rotativo Buchler PTFE-1GN foi empregado para as evaporações de solvente, operando sobre pressão reduzida por trompa de água pressurizada.

IV.2 MATERIAIS, SOLVENTES E REAGENTES UTILIZADOS

A vidraria empregada no preparo das soluções utilizadas para as medidas de emissão de fluorescência e fosforescência foi lavado com água sendo, então, submerso em mistura sulfocrômica por 10 minutos. Após a imersão, o material foi lavado com água régia, diversas vezes com água destilada e, então, com metanol, sendo secado por passagem de gás argônio.

Os solventes de grau espectroscópico e os demais reagentes empregados neste trabalho, cuja purificação não esteja descrita a seguir, eram comerciais e foram utilizados sem tratamento prévio.

- ETÓXIDO DE SÓDIO: para a pré-lavagem das vidrarias utilizadas, preparou-se etóxido de sódio reagindo-se 1 litro de álcool etílico (96° GL) comercial com raspas de sódio até a solução tornar-se levemente amarelada.
- SULFOCRÔMICA: a solução sulfocrômica, cujos resíduos foram tratados adequadamente (LASSALI, 2004) antes de serem descartados, foi utilizada para as diversas lavagens da vidraria empregada no laboratório, sendo ela preparada a partir de 2 litros de ácido sulfúrico (MERCK P.A.; M = 98,02 g/mol; d = 1,84g/ mL) e 140 g de dicromato de sódio (LABSYNTH P.A; M = 294,19 g/mol).
- BENZENO ANIDRO: benzeno (P. A.) foi secado com sulfato de sódio anidro por uma noite. Filtrou-se e adicionaram-se fios de sódio repetindo-se o procedimento até não mais haver evolução de hidrogênio. A seguir, destilou-se a fração de ponto

de ebulição 81°C, de fios de sódio, armazenando-a em frasco ambar sob atmosfera de argônio anidro.

- ÉTER ANIDRO: Éter (P. A.) foi secado aravés da adição de fios de sódio repetindo-se o procedimento até não mais haver evolução de hidrogênio. A seguir, destilou-se a fração de ponto de ebulição 33-34°C, de fios de sódio, armazenando-a em freezer a -20°.

- ETANOL ANIDRO: preparado a partir de etanol P.A., segundo o método de Lund & Bjerrum (LUND & BJERRUM, 1931).

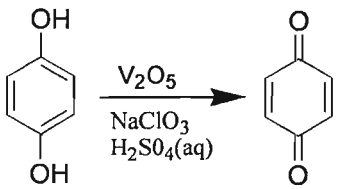
- CICLOPENTADIENO: o ciclopentadieno monômero utilizado foi resultado do craqueamento do dímero de ciclopentadieno (ALDRICH) disponível, empregando-e uma coluna Snyder. Após algumas tentativas, recolhemos o monômero ciclopentadieno com grau de pureza de 100%, por RMN de ^1H.

- EPA: o EPA (MUROV, 1973) é uma mistura de éter etílico, isopentano e etanol, todos anidros, na proporção 5:5:2(v/v). De posse de todos os reagentes, misturaram-se, em um erlenmeyer, éter e etanol anidros, recém-destilados, adicionando-se, a seguir, o isopentano. Após homogeneização, a mistura foi envasada e acondicionada a -10°C. para minimizar perdas por evaporação e/ou alteração de título.

- PA: o PA é uma mistura 5:2 v/v de éter etílico e isopentano anidros. Foi preparada e armazenada como descrito para o EPA (MUROV, 1973).

IV.3 EXPERIMENTOS REALIZADOS

IV.3.1 PREPARAÇÃO DA BENZOQUINONA



IV.3.1.1 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA HIDROQUINONA

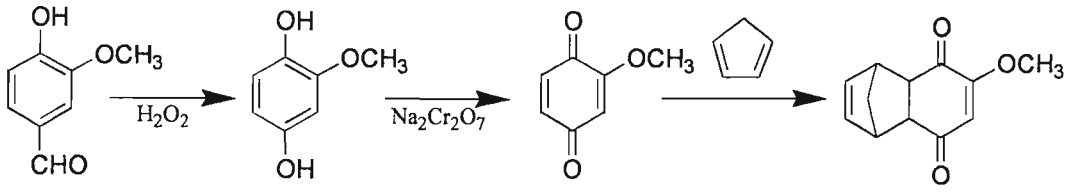
(UNDERWOOD & WALSH, 1936)

A uma suspensão de 5,5 g (0,05 mol) de hidroquinona em 50 mL de ácido sulfúrico a 2%, sob agitação, adicionaram-se 3,0 g (0,03 mol) de clorato de sódio e 0,050 g (3 x 10^{-4} mol) 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 20 mL de diclorometano. Secou-se esta solução com sulfato de magnésio anidro e filtrou-se. Após evaporar o solvente, obtiveram-se 4,0 g de uma massa de cristais amarelos de benzoquinona.

Rendimento: 74%

P.F.: 115°C [lit. (111-113)°C, UNGNADE & ZILCH, 1950]

IV.3.2 SÍNTESE DO ADUTO 2-METÓXI-SUBSTITUÍDO



IV.3.2.1 PREPARAÇÃO DA 2-METÓXIBENZOQUINONA

(IOFFE & SUKHINA, 1953; DAKIN, 1909)

A uma solução de 6,0 g (0,04 mol) de vanilina e 1,7 g (0,04 mol) de hidróxido de sódio em 40 mL de água, mantida sob intensa agitação, adicionaram-se 66 mL de solução aquosa a 3% de peróxido de hidrogênio, de uma só vez. Após uma hora, adicionaram-se 8 mL de solução de ácido sulfúrico a 20% e refrigerou-se o meio reacional a -3°C, mantendo-se a agitação. Em seguida, adicionou-se, durante duas horas, uma solução de 40 g (0,15 mol) de dicromato de potássio em 100 mL de ácido sulfúrico aquoso a 20%, mantendo-se a temperatura do meio reacional abaixo de 0°C. Deixou-se reagir, a frio e sem agitação por mais duas horas. 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 3,5 g (0,025 mol) da 2-metóxibenzoquinona como um pó microcristalino amarelo-esverdeado.

Rendimento	64%
P.F.:	(141-143)°C [lit. (143-144)°C, ERDTMANN, 1881]
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	5,95 (s, 1H); 6,70 (m, 2H); 3,83(s, 3H)

IV.3.2.2 REAÇÃO ENTRE 2-METÓXIBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO

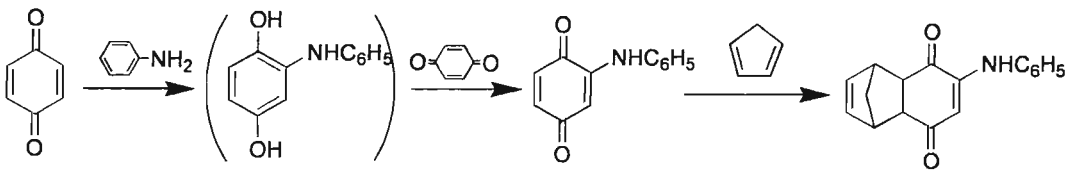
(BARLTROP & GILES, 1969; OKAMOTO *et alii*, 1984)

A uma solução de 1,8 g (0,01 mol) de 2-metóxibenzoquinona em 25 mL de metanol anidro, mantida sob agitação à temperatura ambiente, adicionaram-se 1,58 mL (0,02 mol) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 15 minutos e evaporou-se o solvente, sob pressão reduzida. O sólido obtido foi dissolvido em 4 mL de metanol anidro. Após 24 horas no freezer, formaram-se vários aglomerados cristalinos, os quais foram filtrados, recristalizados de metanol e

secados a vácuo. Obtiveram-se 2,3 g de pequenos cristais rosados, identificados como sendo o aduto 2-metóxi-substituído.

Rendimento	86%	
P.F.:	(98-99)°C [lit. (104-105)°C, BARLTROP & GILES, 1969; lit. (97-99,5)°C, OKAMOTO *et alii*, 1984]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H - 4a / H - 8a	3,15 (m,2H)
	H - 5 / H – 8	3,50 (m,2H)
	H - 6 / H -7	6,00 (m,2H)
	H - 9 / H - 9'	6,04 (m,2H)
	H – 3	5,76 (s,1H)
Onde X = OCH_3 e Z = H	Outros	3,70 (s, 3H)

IV.3.3 SÍNTESE DO ADUTO 2-ANILINO-SUBSTITUÍDO



IV.3.3.1 PREPARAÇÃO DA 2-ANILINOBENZOQUINONA

(SUIDA & SUIDA, 1918; BAKARAT *et alii*, 1958)

A uma solução de 4,0 g (0,04 mol) de benzoquinona em 450 mL de água, mantida sob intensa agitação e refrigerada em banho de gelo, adicionaram-se gota a gota, 1,72 g (0,02 mol) de anilina, dissolvidos em 10 mL de ácido acético glacial. Após três horas na geladeira, filtrou-se o precipitado marrom formado sob pressão reduzida e secou-o, a vácuo, sobre cloreto de cálcio anidro. O material marrom assim obtido foi extraído com cinco porções ferventes de nafta (fração 80-100°C). Evaporou-se a nafta sob pressão reduzida até que o volume restante fosse de aproximadamente 80 mL de solução, a qual, após uma noite no freezer, forneceu após a secagem a vácuo, 1,13 g de 2-anilinobenzoquinona na forma de um pó microcristalino marrom.

Rendimento:	31%
P.F.:	(139-140)°C [lit. (139°C-decomp.), BAKARAT *et alii*, 1958]
RMN de ^1H (δ; $CDCl_3$):	6,68 (m,2H); 1,20 (s,1H); 7,29 (m,5H); 6,00 (d,1H)

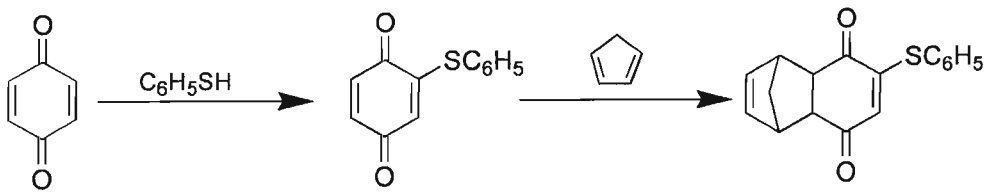
IV.3.3.2 REAÇÃO ENTRE 2-ANILINOBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO

(WLADISLAW *et alli*, 1992**a**)

A uma solução de 0,5 g (0,003 mol) de 2-anilinobenzoquinona em 5 mL de clorofórmio, mantida sob agitação à temperatura ambiente, adicionaram-se 1,58 mL (0,004 mol) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 15 minutos e evaporou-se o solvente, sob pressão reduzida. O sólido obtido foi dissolvido em 4 mL de metanol anidro. Após 24 horas no freezer, formaram-se vários aglomerados cristalinos, os quais foram filtrados, recristalizados de metanol e secados a vácuo. Obtiveram-se 0,63 g de um pó microcristalino marrom, identificado como sendo o aduto 2-anilino-substituído.

Rendimento	86%	
P.F.:	(153-155)°C [lit. (154-157)°C, WLADISLAW *et alii*, 1992**a**]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H - 4a / H - 8a	3,19 (m,2H)
	H - 5 / H – 8	3,50 (m,2H)
	H - 6 / H -7	6,00 (m,2H)
	H - 9 / H - 9'	1,53 (m,2H)
	H – 3	6,06 (s,1H)
Onde X = NHC_6H_5 e Z = H	Outros	2,00 (s, 1H)

IV.3.4 SÍNTESE DO ADUTO 2-FENILTIO-SUBSTITUÍDO



IV.3.4.1 PREPARAÇÃO DA 2-FENILTIOBENZOQUINONA

(SNELL & WEISSBERGER, 1939)

A uma suspensão de 3,7 g (0,04 mol) de benzoquinona em 20 mL de metanol anidro, mantida sob agitação e refrigerada em banho de gelo, adicionaram-se, gota a gota, 1,76 mL (0,017 mol) de tiofenol, dissolvidos em 10 mL de metanol anidro. Deixou-se agita por mais trinta minutos a 0°C e uma hora a temperatura ambiente. A seguir, verteu-se o meio reacional sobre 120 mL de água gelada. Filtrou-se, sob pressão reduzida e recristalizou-se o precipitado vermelho de etanol anidro. O ma-

terial vermelho foi recristalizado novamente de nafta (fração 80-100°C). Evaporou-se a nafta, sob pressão reduzida e, depois de secagem a vácuo, obtiveram-se 3,30g de 2-feniltiobenzoquinona na forma de um pó microcristalino vermelho-coral.

Rendimento	90%
P.F.:	110°C [lit. (110-112)°C, SNELL & WEISSBERGER, 1939]
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	5,80(d,1H); 6,67(dd, 1H); 6,72(d,1H) e 7,47(s,5H)

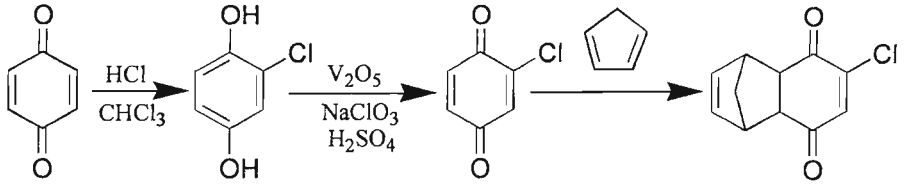
IV.3.4.2 REAÇÃO ENTRE 2-FENILTIOBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO

(OKAMOTO *et alii*, 1984)

A uma solução de 1,0 g (0,004 mol) de 2-feniltio-benzoquinona em 20 mL de clorofórmio, mantida sob agitação à temperatura ambiente, adicionaram-se 0,40 mL (0,005 mol) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por quatro horas e evaporou-se o solvente, sob pressão reduzida. O óleo vermelho obtido foi vigorosamente agitado sob pentano, dando origem a um pó amarelo cristalino, que se secou a vácuosobre pentóxido de fósforo e parafina, obtendo-se 0,93 g do aduto 2-feniltiosubstituído.

Rendimento	73%	
P.F.:	131-132°C [lit. (134,5-135)°C, OKAMOTO *et alii*, 1984]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H - 4a / H - 8a	3,18 (m,2H)
	H - 5 / H – 8	3,53 (m,2H)
	H - 6 / H -7	6,00 (m,2H)
	H - 9 / H - 9'	1,45 (m,2H)
	H – 3	5,71 (s,1H)
Onde X = SC_6H_5 e Z = H	Outros	7,02 (s,1H)

IV.3.5 SÍNTESE DO ADUTO 2-CLORO-SUBSTITUÍDO



IV.3.5.1 PREPARAÇÃO DA 2-CLORO-HIDROQUINONA

(CASON *et alii*, 1950)

Fez-se passar uma corrente lenta de cloreto de hidrogênio anidro através de uma solução de 8,8 g (0,081 mol) de benzoquinona em 100 mL de clorofórmio anidro, sob intensa agitação, até que a suspensão verde formada inicialmente se tornasse completamente branca. Filtrou-se o sólido obtido, o qual recristalizou de clorofórmio e se secou sobre parafina, a vácuo. Obtiveram-se 10,8 g de 2-cloro-hidroquinona como finas agulhas brancas.

Rendimento: 92%

P.F.: (99-100)°C [lit. (101-102)°C, CASON *et alii*, 1950]

IV.3.5.2 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA 2-CLORO-HIDROQUINONA

(CASON *et alii*, 1950)

A uma suspensão de 30,0 g (0,2 mol) de 2-cloro-hidroquinona em 27 mL de ácido sulfúrico aquoso a 2%, sob agitação, adicionaram-se 12,5 g (0,117 mol) de clorato de sódio e 0,1 g (0,055 mol) de pentóxido de vanádio, observando-se intensa efervescência no meio reacional. 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 200 mL de dicloro-metano. Secou-se esta solução com sulfato de magnésio anidro, adicionou-se 1,5 g de carvão ativado e filtrou-se. Após evaporar o solvente, obtiveram-se 25,8 g de uma massa cristalina amarela de 2-cloro-benzoquinona.

Rendimento: 88%

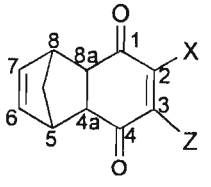
P.F.: (71 - 72)°C [lit. (70,7 - 71,5)°C, CASON *et alii*, 1950]

IV.3.5.3 REAÇÃO ENTRE 2-CLORO-BENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO

(RAKOFF & MILES, 1961)

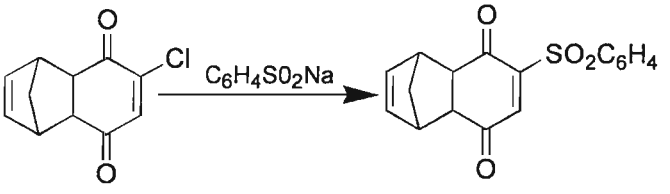
A uma solução de 25 g (0,175 mol) de 2-cloro-benzoquinona em 40 mL de metanol absoluto, mantida sob agitação à temperatura ambiente, adicionaram-se 16,6 mL (0,2 mol) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por trinta minutos. Resfriou-se a solução em banho de gelo seco/acetona, filtrando-se o sólido formado. Este foi recristalizado de metanol absoluto e secado a vácuo, sobre pentóxido de fósforo, obtendo-se 32 g do aduto clorado, na forma de um pó amarelo-claro microcristalino.

Rendimento	88%	
P.F.:	(60-62)°C [lit. (63-64)°C, RAKOFF & MILES, 1961]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H - 4a / H - 8a	3,29 (m,2H)
	H - 5 / H – 8	3,54 (m,2H)
	H - 6 / H -7	6,05 (m,2H)
	H - 9 / H - 9'	1,53 (m,2H)
	H – 3	6,75 (s,1H)



Onde X = Cl e Z = H

IV.3.6 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2-FENILSULFONIL-SUBSTITUÍDO



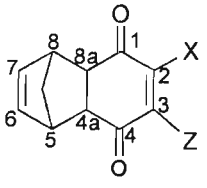
IV.3.6.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO E BENZENOS-SULFINATO DE SÓDIO

(WLADISLAW *et alii*, 1990)

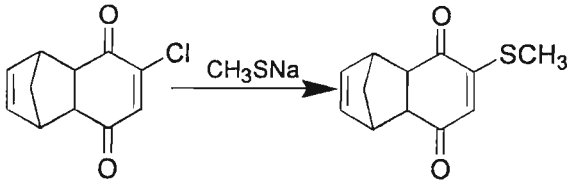
A uma solução de 1,00 g (0,005 mol) de aduto clorado em 5 mL de metanol absoluto, sob intensa agitação, adicionou-se, lentamente, 1,00 g (0,005 mol) de benzeno-sulfinato de sódio di-hidratado, sólido, o qual se dissolveu completamente no meio reacional.

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

Rendimento	66%	
P.F.:	(116-118)°C [Lit. (118-120)°C, WLADISLAW *et alii*, 1990]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H - 4a / H – 8a	3,28 (m, 2H)
	H - 5 / H – 8	3,49 (m, 2H)
	H - 6 / H -7	5,77 (dd, 1H)
	H - 9 / H - 9'	1,50 (m, 2H)
	H – 3	7.30 (s, 1H)
Onde X = $SO_2C_6H_4$ e Z = H	Outros	7.62 (m, 3H)



IV.3.7 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2-METILTIO-SUBSTITUÍDO



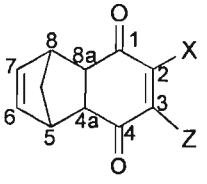
IV.3.7.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO E METILMERCAPTETO DE SÓDIO

(WLADISLAW *et alii*, 1990)

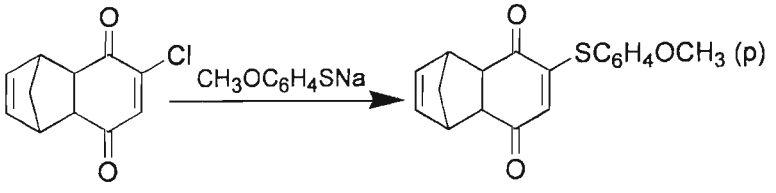
A uma suspensão de 1,00 g (0,005 mol) de aduto clorado em 5 mL de metanol absoluto, sob intensa agitação, gotejou-se, lentamente, uma solução de metil-mercapteto de sódio, a qual foi preparada pela dissolução de 0,11 g de sódio metálico em 5 mL de metanol absoluto, seguida pela adição de 0,30 mL (0,005 mol) de metilmercaptana.

Observou-se, pouco antes do final da reação, a formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado e lavado com pentano, recristalizado de metanol absoluto e secado sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo. Obtiveram-se 0,82 g de um pó microcristalino identificado como o aduto 2-metiltio-substituído.

Rendimento	78%	
P.F.:	153-154°C [lit. (146-148)°C, OKAMOTO *et alii*, 1984]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H - 4a / H - 8a	3,24 (m, 2H)
	H - 5 / H - 8	3,53 (m, 2H)
	H - 6 / H -7	6,00 (m, 2H)
	H - 9 / H - 9'	1,53 (m, 2H)
	H - 3	6,16 (s, 1H)
Onde X = SCH_3 e Z = H	Outros	2,23 (s, 3H)



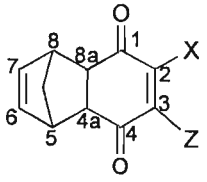
IV.3.8 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2-(*p*-METÓXI-FENILTIO)-SUBSTITUÍDO



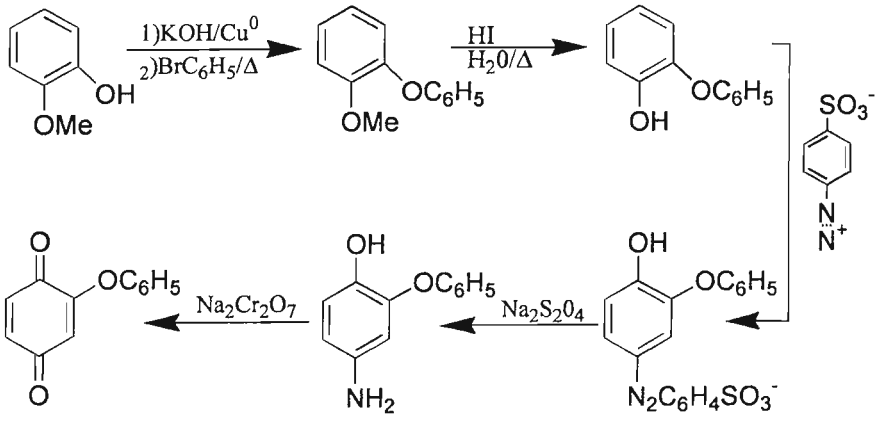
IV.3.8.1 REAÇÃO ENTRE O ADUTO CLORADO E *p*-METÓXIFENIL-MERCAPTETO DE SÓDIO

(WLADISLAW *et alii*, 1992a)

A uma solução de 1,00 g (0,005 mol) de aduto clorado em 5 mL de metanol absoluto, sob intensa agitação, gotejou-se, lentamente, uma solução de *p*-metóxifenilmercapteto de sódio, preparada pela dissolução de 0,11 g (0,005 mol) de sódio metálico em 5 mL de metanol absoluto, seguida da adição de 0,58 mL (0,005 mol) de *p*-metóxifenilmercaptana. Observou-se, pouco antes do final da adição, a formação de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado e lavado com pentano, recristalizado de metanol absoluto e secado sobre pentóxido de fósforo, sob vácuo. Obtiveram-se 1,05 g de um pó amarelo-canário, o qual foi identificado como o aduto 2-(*p*-metóxifeniltio) substituído.

Rendimento	70%	
P.F.:	(110-111)°C [Lit. (109-110)°C, WLADISLAW *et alii*, 1992a]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H – 4a / H – 8a	3,21 (m,2H)
	H – 5 / H – 8	3,48 (m,2H)
	H – 6 / H –7	6,07 (m,2H)
	H – 9 / H – 9'	1,49 (m,2H)
	H – 3	5,74 (s,1H)
Onde X = $SC_6H_4OCH_3$ e Z = H	Outros	3,82 (s,3H)

IV.3.9 SÍNTESE DO ADUTO 2-FENÓXI-SUBSTITUÍDO.



IV.3.9.1 PREPARAÇÃO DO O-FENÓXIANISOL

(UNGNADE, 1941)

A uma solução de 37,5 g (0,302 mol) de guaiacol em 50 mL de metanol, adicionaram-se 17,0 g (0,302 mol) 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, 0,35 g de cobre metálico em pó, 40,6 g (0,260 mol) de bromo-benzeno e 5 gotas de guaiacol. Refluxou-se a mistura durante três horas, sob agitação, deixou esfriar até cerca de 60°C e adicionaram-se 100 mL de água. Extraiu-se o produto com 400 mL 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 24,0 g de finas agulhas incolores, que foram identificadas como sendo o *o*-fenóxianisol.

Rendimento: 40%

P.F.: 78°C [lit. (77-78)°C, UNGNADE, 1941]

IV.3.9.2 PREPARAÇÃO DO *o*-FENÓXIFENOL

(UNGNADE & ORWOLL, 1946; SHASHKOV et alli, 1980)

Uma solução de 10,0 g (0,05 mol) de o-fenóxi-anisol em 136 mL de ácido iodídrico concentrado, em 136 mL ácido acético, foi feita refluxar por três horas e, a seguir, vertida sobre 500 g de gelo picado. Quando esta mistura alcançou a temperatura ambiente, filtrou-se o produto bruto. Esse material foi recristalizado de nafta (fração 80-100°C) e secado sobre parafina, dando origem a 7,8 g de longas agulhas incolores, que se identificaram como sendo o o-fenóxi-fenol.

Rendimento: 40%

P.F.: (103-104)°C [lit.(104-105)°C, UNGNADE & ORWOLL 1946]

IV.3.9.3 PREPARAÇÃO DO 4-AMINO-2-FENÓXIFENOL

(UNGNADE & ORWOLL, 1946)

A uma solução de 2,75 g (0,025 mol) de carbonato de sódio em 50 mL de água, adicionaram-se 10,5 g (0,05 mol) de ácido sulfanílico di-hidratado, sob agitação.

Refrigerou-se o meio reacional a 15°C e adicionou-se lentamente, uma solução de 3,7 g (0,054 mol) de nitrito de sódio em 10 mL de água. Terminada a adição, verteu-se esta mistura sobre 60 g de gelo e adicionaram-se 10,6 mL de ácido clorídrico concentrado. A suspensão obtida foi adicionada, lentamente, a uma solução de 7,0 g (0,035 mol) de o-fenóxifenol e 11,0 g (0,275 mol) de hidróxido de sódio em 60 mL água, sob agitação. Após uma noite, aqueceu-se o meio reacional a 65-80°C e adicionaram-se 23,0 g (0,130 mol) de ditionito de sódio. Deixou-se agitar por 2 horas e filtrou-se o precipitado. Este foi recristalizado de uma solução filtrada de 0,2 g de cloreto estanoso di-hidratado e 1 mL de ácido clorídrico concentrado em 100 mL de água. Obtiveram-se, após secagem a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro, 4,22 g de uma massa cristalina incolor, que foi identificada como sendo o cloridrato de 4-amino-2-fenóxifenol.

Rendimento: 51%

P.F.: Este composto se decompõe gradualmente sem apresentar fusão, quando aquecido até 250°C, como descrito na literatura (UNGNADE&ORWOLL, 1946)

IV.3.9.4 PREPARAÇÃO DA 2-FENÓXIBENZOQUINONA

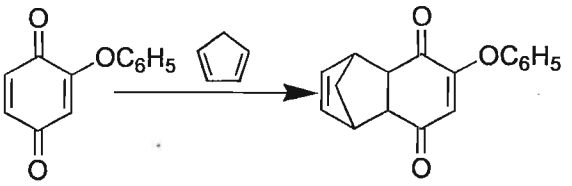
(UNGNADE & ORWOLL, 1946)

A uma solução de 1,4 g (0,006 mol) de cloridrato de 4-amino-2-fenóxifenol em 21 mL de água, adicionaram-se 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Aqueceu-se à ebulição e verteu-se a solução fervente sobre uma mistura de 80 mL de benzeno, 1,4 g (0,005 mol) de dicromato de sódio e 20 mL de água, sob agitação mecânica. Deixou-se agitar durante 40 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 0,57 g de finas agulhas amarelas, que foram identificadas como sendo a 2-fenóxibenzoquinona.

Rendimento	48%
P.F.:	(69-71)°C [lit. (70-71,8)°C, UNGNADE, 1941]
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	5,71 (d, 1H); 6,71 (dd, 1H); 6,80 (d, 1H); 7,27 (m, 5H)

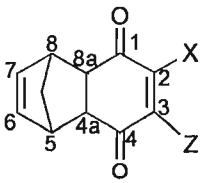
III.3.9.5 REAÇÃO ENTRE 2-FENÓXIBENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO

(WLADISLAW et alii, 1992a)

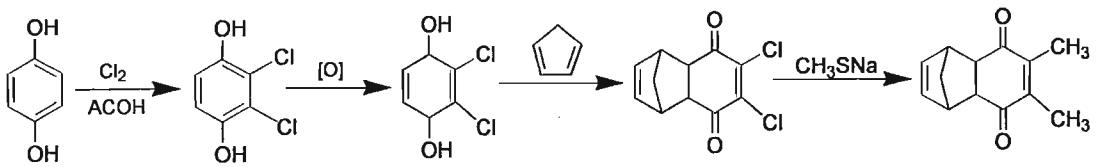


A uma solução de 0,57 g (0,003 mol) de 2-fenóxibenzoquinona em 10 mL de metanol anidro, mantida sob agitação, adicionaram-se 0,27 mL (0,003 mol) de ciclopentadieno recém-craqueado. Deixou-se agitar por 15 minutos. Após uma noite no freezer, observou-se que se haviam formado vários aglomerados cristalinos, os quais foram filtrados e recristalizados de metanol anidro. Após secagem a vácuo, sobre pentóxido de fósforo, obtiveram-se 0,48 g de pequenas agulhas rosadas, que se identificaram como sendo o aduto 2-fenóxi-substituído.

Rendimento	63%	
P.F.:	(97-99)°C [Lit. (98-99)°C, WLADISLAW *et alii*, 1992a]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H - 4a / H - 8a	3,29 (m,2H)
	H - 5 / H - 8	3,52 (m,2H)
	H - 6 / H -7	6,14 (m,2H)
	H - 9 / H - 9'	1,52 (m,2H)
	H - 3	5,67 (s,1H)
Onde X = OC_6H_5 e Z = H	Outros	7.20 (m,5H)



IV.3.10 SÍNTESE DO ADUTO 2,3-DIMETILTIO SUBSTITUÍDO



IV.3.10.1 PREPARAÇÃO DA 2,3-DICLORO-HIDROQUINONA

(CONANT & FIESER, 1923)

Fez-se passar uma corrente lenta de cloro seco através de uma solução de 40 g (0,36 mol) de hidroquinona em 200 mL de ácido acético glacial, sob intensa agitação à temperatura de 42°C, até que a massa absorvida fosse de 31 g (0,44 mol) . A

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

mistura foi concentrada a vácuo, a massa resultante foi dissolvida em 100 mL de água e a solução foi fervida com carvão ativo durante 5 minutos. A mistura foi filtrada e deixada em repouso durante uma noite na geladeira a 5°C, cristalizando um hidrato vermelho que foi filtrado a vácuo, sendo a água removida pela destilação do azeótropo com benzeno. O sólido amarelo obtido foi recristalizado de benzeno. Obtiveram-se 17,0 g de 2,3-dicloro-hidroquinona como finas agulhas brancas.

Rendimento:	26%
P.F.:	(137-141)°C [lit. (147-148)°C, CONANT & FIESER, 1923]

IV.3.10.2 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA 2,3-DICLORO-HIDROQUINONA

(PERATONER & GENCO, 1894)

A uma solução de 4,0 g (0,002 mol) de 2,3-cloro-hidroquinona em 20 mL de ácido acético 60%, resfriada em banho de gelo e água, adicionaram-se lentamente, uma solução de 3,2 g (0,003 mol) de trióxido de crômio em 80 mL de ácido acético 60%, de modo que a temperatura do meio reacional não se elevasse além de 10°C. Deixou-se agitar por uma hora em banho de gelo e água e filtrou-se o sólido amarelo formado, o qual recristalizou de nafta [fração (110-130)°C]. Obtiveram-se 3,4 g de cristais amarelos-brilhantes identificados como 2,3-diclorobenzoquinona.

Rendimento:	86%
P.F.:	95-97°C [lit. 96°C, PERATONER & GENCO, 1894]

IV.3.10.3 REAÇÃO ENTRE 2,3-DICLORO-BENZOQUINONA E CICLOPENTADIENO

(RAKOFF & MILES, 1961)

A uma solução de 6,5 g (0,037 mol) de 2,3-dicloro-benzoquinona em 18 mL de metanol anidro, mantida sob agitação em banho de gelo seco/acetona, adicionaram-se uma solução de 4,5 mL (0,054 mol) de ciclopentadieno recém-craqueado dissolvidos em 2,0 mL de metanol anidro. Deixou-se agitar por trinta minutos à temperatura ambiente. Desta solução, após refrigeração em banho de gelo seco/acetona, cristalizou-se o aduto bruto, na forma de cristais castanhos-claros. Após secagem a vácuo, obtiveram-se 8,7 g do aduto 2,3-dicloro substituído.

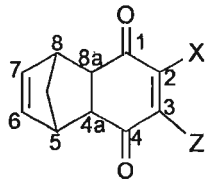
Rendimento	97%
P.F.:	(107-110)°C [lit. (109-110)°C, RAKOFF & MILES, 1961]
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	1,53 (m, 2H); 3,35 (m, 2H); 3,55 (m, 2H); 6,04 (m, 2H)

IV.3.10.4 PREPARAÇÃO DO ADUTO 2,3-DIMETILTIO-SUBSTITUÍDO

(WLADISLAW et al., 1985)

A uma suspensão de 12,0 g (0,005 mol) do aduto 2,3-dicloro-benzoquinona ciclopentadieno em 10 mL de metanol anidro; sob intensa agitação, gotejou-se, lentamente, uma solução de metilmercapteto de sódio, a qual foi preparada pela dissolução de 0,23 g (0,001 mol) de sódio metálico em 5,0 mL de metanol anidro, seguida pela adição de 1,0 mL (0,017 mol) de metilmercaptana. Ao término da adição, verteu-se a mistura sobre 20 mL de solução aquosa saturada de cloreto de amônio. Filtrou-se o sólido obtido, o qual recristalizou de metanol em cristais amarelos. Obtiveram-se 1,2 g do aduto 2,3-dimetiltio-substituído.

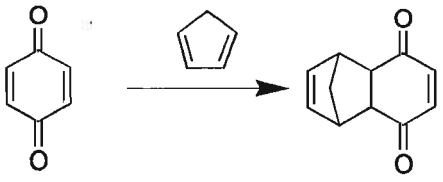
Rendimento	90%	
P.F.:	(112-113)°C [Lit. (113-115)°C, WLADISLAW *et alii*, 1985]	
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	H – 4a / H – 8a	3,32(m,2H)
	H – 5 / H - 8	3,45 (m,2H)
	H – 6 / H -7	6,08 (m,2H)
	H – 9 / H - 9'	1,49 (m,2H)
	Outros	2,46(s,3H)



Onde X = Z = SCH_3

IV.3.11 PREPARAÇÃO DO MONOADUTO NÃO-SUBSTITUÍDO

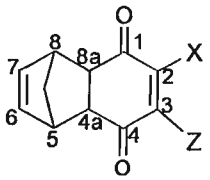
(MARCHAND & ALLEN, 1974)



A uma solução de 16,20 g (0,15 mol) de benzoquinona em 150 mL de metanol anidro, mantida sob agitação em banho de gelo, adicionaram-se uma solução de 8,11 mL (0,10 mol) de ciclopentadieno recém-craqueado dissolvidos em 20 mL de metanol anidro. Deixou-se agitar por trinta minutos à temperatura ambiente. Ao término da reação, o metanol foi totalmente roto-evaporado e o material obtido foi recristalizado de metanol, obtendo-se o monoaduto (**4n**) como um pó de coloração

amarelo-pálida, o qual, após secagem, apresentou massa igual a 13,2g. O produto foi caracterizado por RMN de ^1H.

Rendimento	75,8%	
P.F.:	(73-75)°C [Lit. (78-78,5)°C, MARCHAND & ALLEN, 1974]	
RMN de ^1H (δ; $CDCl_3$):	H – 4a / H – 8a	3,32(m,2H)
	H – 5 / H – 8	3,56 (m,2H)
	H – 6 / H -7	6,07 (m,2H)
	H – 9 / H - 9'	1,43 (m,2H)
	Outros	6.57 (s, 2H)



Onde X = Z = H

IV.3.12 PREPARAÇÃO DA ESPÉCIE AROMATIZADA

(MARCHAND *et alii*, 1998)

Com base no procedimento descrito na literatura, misturou-se uma solução de 0,50 g (0,0025 mol) de monoaduto em 25 mL de CH_2Cl_2 a 10 g de sílica-gel (60-200 mesh), mantendo-se a mistura resultante sob agitação, em temperatura ambiente, por 30 minutos. A suspensão resultante foi transferida para uma coluna de cromatografia (50 cm x 2 cm) e deixada em repouso por 24 horas, em temperatura ambiente e sob nitrogênio, sendo então eluída utilizando-se 100 mL de uma mistura de EtOAc e hexano (25:75 v/v). A solução resultante foi roto-evaporada e o resíduo recristalizado de clorofórmio, obtendo-se um sólido cristalino incolor, o qual foi analisado por RMN de ^1H.

Rendimento	90%
P.F.:	(140-141)°C [Lit. (143-144)°C, MARCHAND *et alii.*, 1998]
RMN de ^1H (δ; $CDCL_3$):	2.20 (dtt, 1H); 2.26 (dt, 1H); 4.09 (m, H1,4); 4.90 (sl, 2OH); 6.35 (s, 2H); 6.81 (t, 2H).

IV.3.13 PREPARAÇÃO DA ESPÉCIE FOTOCICLIZADA

(MARCHAND & ALLEN, 1974)

Seguindo-se o procedimento descrito na literatura, dissolveram-se em um balão de fundo redondo de vidro Pyrex, 0,50 g (0,0025 mol) de monoaduto em 100 mL de benzeno anidro. Irradiou-se esta solução por 4 horas com uma lâmpada de mercúrio de média pressão. Rotoevaporou-se o material obtido até a secura,

obtendo-se a pentaciclоundecanodiona (**8**) como um pó incolor, de massa 0,46 g, o qual foi analisado por RMN de ^{1}H.

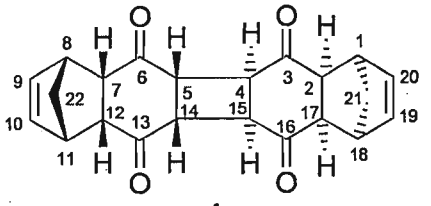
Rendimento	92%
RMN de ^{1}H (δ; $CDCL_3$):	1,90 (d, 1H), 2,08 (d, 1H); 2,70 (m, 2H); 2,80 (m, 2H); 2,95 (m, 2H); 3,18 (m, 2H)

IV.3.14 PREPARAÇÃO DA ESPÉCIE 4z

Dissolveram-se 1,0 g (0,0057 mol) de monoaduto em 100 mL de etanol anidro. Desaeramos tanto esta solução, como a trietilamina (**TEA**) anidra, por passagem de corrente de argônio durante 20 minutos, sob ultra-som. Após este período, adicionamos a trietilamina à solução de monoaduto/etanol, desaerando novamente por mais 10 minutos, sendo a solução resultante mantida no escuro por 6 horas. Ao fim do período, a **TEA** e o etanol eram eliminados, por rotoevaporação, em ausência de oxigênio. Adicionaram-se, então, 100 mL de uma solução metanólica de ácido clorídrico (15%), sendo esta mistura também rotoevaporada sob presão reduzida. Finalmente, foram adicionados 100 mL de clorofórmio para dissolução dos sólidos formados. Extraiu-se a fase orgânica, a qual foi secada com sulfato de magnésio anidro e filtrada. Após evaporação do solvente, o resíduo foi purificado através de cromatografia em placa preparativa eluída com hexano / acetato de etila (9:1 v/v), obtendo-se um óleo de cor marrom escura, que foi recristalizado de hexano fervente. Após a eliminação do solvente, obtiveram-se 0,5 g de **4z** como um pó branco, que foi analisado por RMN de ^{1}H e ^{13}C.

Rendimento 25%

RMN de ^{1}H (δ; $CDCl_3$):



4z

H – 1 / H – 8 / H - 11 / H - 18	3,31 (m, 4H)
H – 2 / H – 7 / H 12 / H - 17	3,45 (dd,4H)
H - 4 / H - 5 / H - 14 / H - 15	3.52 (s, 4H)
H - 9 / H - 10 / H - 19 / H - 20	6.05 (t, 4H)
H-21a / H-22a	1.27 (bd, 2H)
H – 21s / H -22s	1.48 (dt, 2H)

RMN de ^{13}C (δ; $CDCl_3$):

C - 1 / C - 8 / C - 11 / C - 18	43.38
C - 2 / C - 7 / C - 12 / C - 17	49.52
C - 3 / C - 6 / C - 13 / C - 16	204.02
C - 4 / C - 5 / C - 14 / C - 15	57.86
C - 9 / C - 10 / C - 19 / C -20	136.71
C - 21 / C - 22	46.40

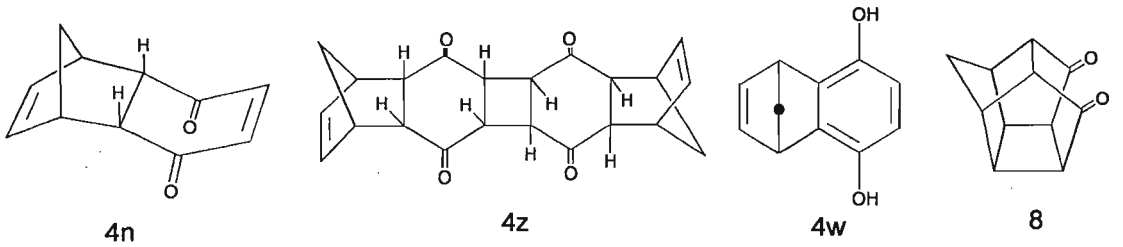
IV.4 ENSAIOS FOTOQUÍMICOS

IV.4.1 FOTORREAÇÃO DE 4n

Segundo o método proposto na literatura (PANDEY *et alii*, 1990), a reação foi feita dissolvendo-se 0,05 mol de monoaduto em 100 mL de etanol anidro. Desaeramos tanto esta solução, como a trietilamina (**TEA**), por passagem de corrente de argônio durante 20 minutos, sob ultra-som. Após este período, adicionamos a trietilamina à solução de monoaduto/etanol, desaerando novamente por mais 10 minutos, sendo a solução obtida irradiada por 6 horas, como descrito no item IV.4.2, abaixo.

Ao fim da irradiação, a **TEA** e o etanol eram eliminados, por rotoevaporação, em ausência de oxigênio, restando um óleo de cor marrom escura que foi analisado por RMN de ^{1}H. O óleo foi fracionado por cromatografia em placa preparativa, e uma vez recristalizados e purificados, os produtos foram analisados por RMN de ^{1}H e ^{13}C, sendo caracterizados como os isômeros cíclico (**8**) e aromatizado (**4w**) de **4n**, além de um composto-dímero inédito (**4z**) (*vide* Esquema 8).

Esquema 8



IV.4.2 IRRADIAÇÕES DE 4n

As diversas soluções irradiadas tiveram sempre a mesma concentração molar de monoaduto **4n** (0,05 mol/L), dissolvido em 100 mL de etanol anidro e 20 mL de trietilamina. As soluções foram desaeradas por passagem de corrente de argônio, utilizando-se agulhas de aço, enquanto eram sonicadas. A distância do balão às lâmpadas e sua geometria foram mantidas constantes nas diversas irradiações feitas como descrito a seguir:

(i) realizamos as irradiações em balões de fundo redondo, de vidro Pyrex. A lâmpada utilizada nas irradiações foi uma Hanovia (679A36) de média pressão e de potência elétrica nominal de 450W;

(ii) a irradiação com λ_{exc} = 254 nm foi realizada em um frasco de quartzo, utilizando-se um sistema de irradiação PCQ-X1 da Ultraviolet Products, no qual são empregadas 4 lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, tipo biscoito, de potência elétrica nominal total de 72W (18W por lâmpada);

(iii) na irradiação em que a fonte emitia na faixa entre 405 e 430 nm, utilizou-se uma lâmpada halógena OSRAM de 12V e 60W de potência, de amplo espectro, sendo as soluções mantidas em balões de fundo redondo, de vidro Pyrex;

(iv) deve-se ressaltar, ainda, que o preparo da solução-controle, mantida no escuro, foi realizado de maneira análoga à empregada para as soluções irradiadas.

IV.5 ENSAIOS FOTOFÍSICOS

IV.5.1 PROCEDIMENTO GERAL

Os espectros de UV foram obtidos a partir de soluções dos adutos em metanol de grau espectroscópico ou em **PA** e tiveram suas concentrações ajustadas de forma a atingir sempre a melhor faixa de trabalho do aparelho, ou seja, visando o intervalo entre 0,2 e 0,9 de absorbância. Os máximos medidos para as bandas de absorção de cada composto da série e os respectivos coeficientes de absortividade molar (ε) foram determinados dos espectros registrados à temperatura ambiente, em **PA** ou metanol. Quando os ε para as bandas diferiam em 3 ou 4 ordens de grandeza, impedindo seu registro a partir de uma única solução, prepararam-se soluções de concentrações diferentes que tivessem absorbância de, no máximo, 0,9 na banda sob análise, para a determinação dos ε de cada uma das bandas, como ilustrado na Figura 23 (p.56).

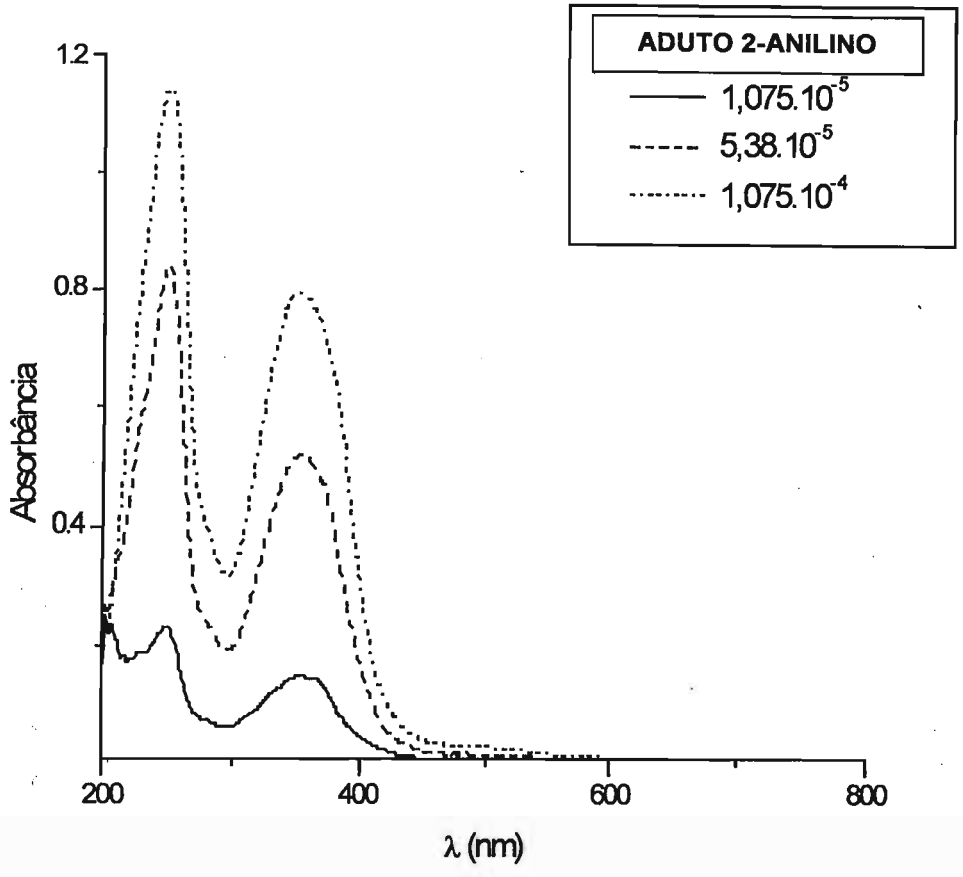


Figura 23: Espectro de Absorção no UV/Vis para o aduto 2-anilino-substituído.

Nas amostras preparadas para a obtenção dos espectros de fluorescência e fosforescência utilizamos, inicialmente, o **EPA** como solvente, uma vez que esta mistura forma um sólido transparente (vidro de **EPA**), quando resfriada em nitrogênio líquido. Porém, como o **EPA** utilizado no início do trabalho apresentava sinais relativos à emissão de fluorescência (posteriormente atribuídos à possível pregsença de furfural; *vide* Figura 24, p.57), que não foi possível eliminar, passamos a obter os espectros em **PA**, solvente com as mesmas propriedades de vitrificação do **EPA**, que não apresentava, contudo, quaisquer sinais devidos a emissão de fluorescência na faixa de interesse, como se pode observar na Figura 24 (p.57).

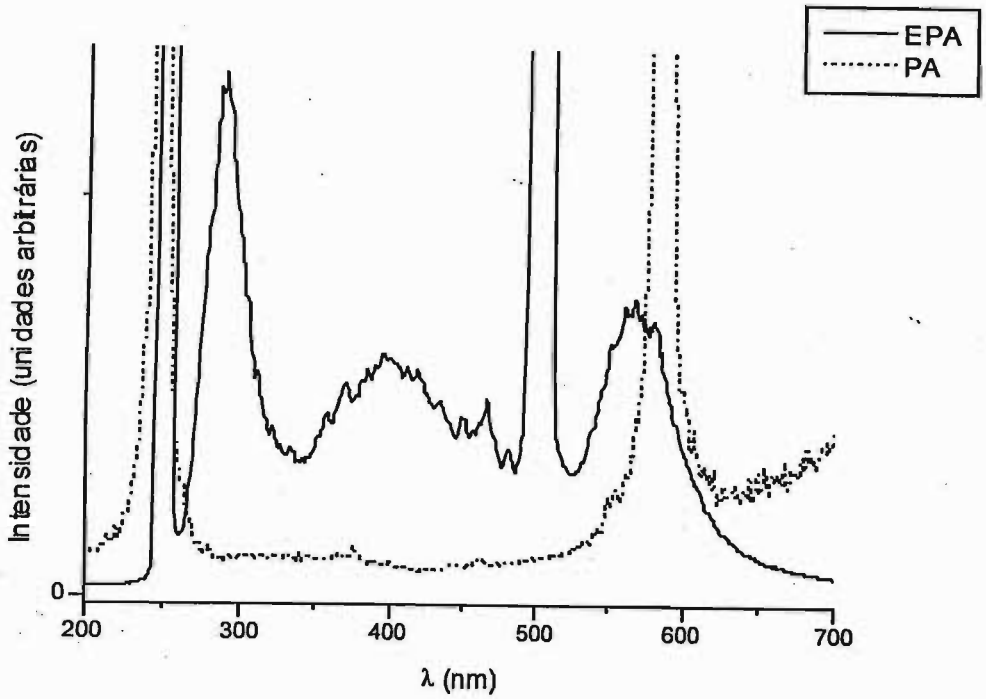


Figura 24: Espectro de Emissão de Fluorescência e Fosforescência de **EPA** e **PA**.

Nos ensaios de fosforescência, utilizamos fendas de 0,8 mm e tempo de espera variando entre 0,035 e 0,045 μs. Estes valores foram encontrados após várias repetições das medidas, em que se alteravam estas variáveis. A fenda de 0,8 mm resultou em uma relação sinal-ruído satisfatória, enquanto o tempo de espera foi suficiente para que se detectasse somente a fosforescência, após o término do decaimento da fluorescência. Nestas condições, a atribuição das bandas originárias de cada um dos processos de luminescência torna-se inequívoca (*vide* Figuras VII.1 a VII.18; no Capítulo VII).

IV.5.2 METODOLOGIA

As soluções utilizadas na determinação da energia do primeiro ou do segundo estados singlete foram preparadas pouco antes de serem utilizadas, evitando-se assim as eventuais decomposição do analito e/ou variação de concentração por evaporação do solvente.

Os espectros de emissão de fluorescência e fosforescência foram obtidos no mesmo período, a partir da mesma amostra, evitando-se assim a utilização de diferentes soluções na obtenção de um e de outro espectros de emissão. Todos os

espectros de absorção e emissão foram acumulados a partir de cinco repetições, visando a melhoria da relação sinal-ruído no espectro final (*vide* Figuras VII.1 a VII.18, p.A1-A18).

Após alguns ensaios, notou-se que os tubos de quartzo utilizados para a determinação dos espectros a baixa temperatura (77K) apresentavam efeitos ópticos, sendo necessária, portando, a padronização da posição de medida e a definição do próprio tubo empregado, pois verificou-se que a rotação dos tubos sobre o próprio eixo gerava alterações significativas na intensidade dos sinais observados (Figura 25), sendo necessário fixar a posição do tubo durante as medidas, mesmo se realizadas em um único dia, empregando-se um mesmo tubo, para que as medidas fossem reprodutíveis.

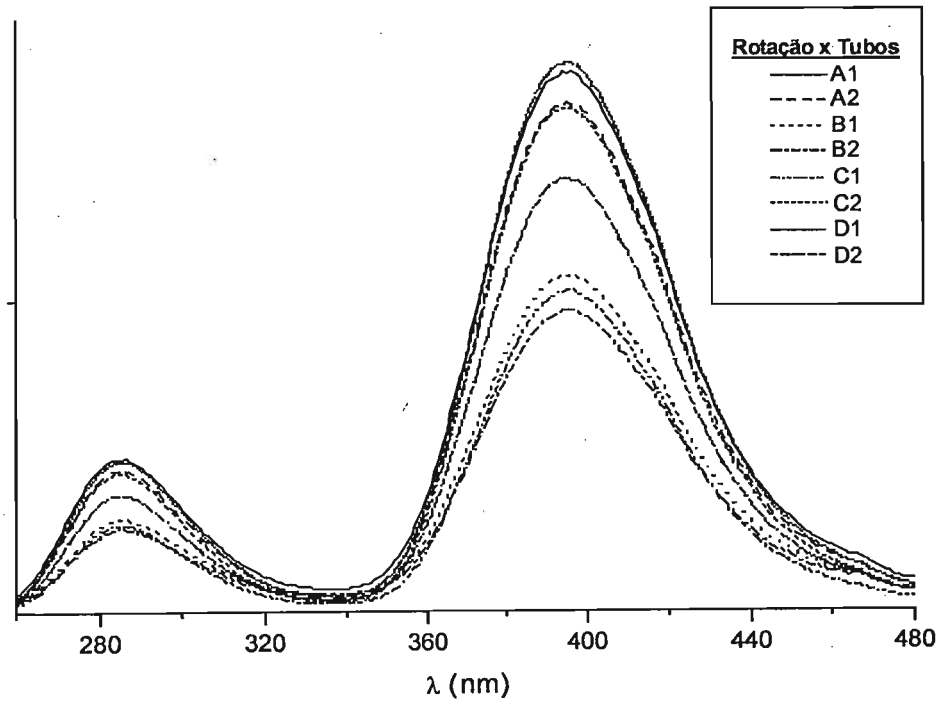


Figura 25: Variação da intensidade do sinal devido à luminescência em função da rotação dos tubos de quartzo utilizados.

Após diversas tentativas, solucionou-se o problema através do desenvolvimento de um sistema para o travamento dos tubos, utilizando-se duas guias e pontos de apoio, aos quais os tubos foram devidamente fixados; nessas condições obtiveram-se dados reprodutíveis (Figura 26, p.59) entre si, mesmo se obtidos em diferentes momentos ao longo do estudo.

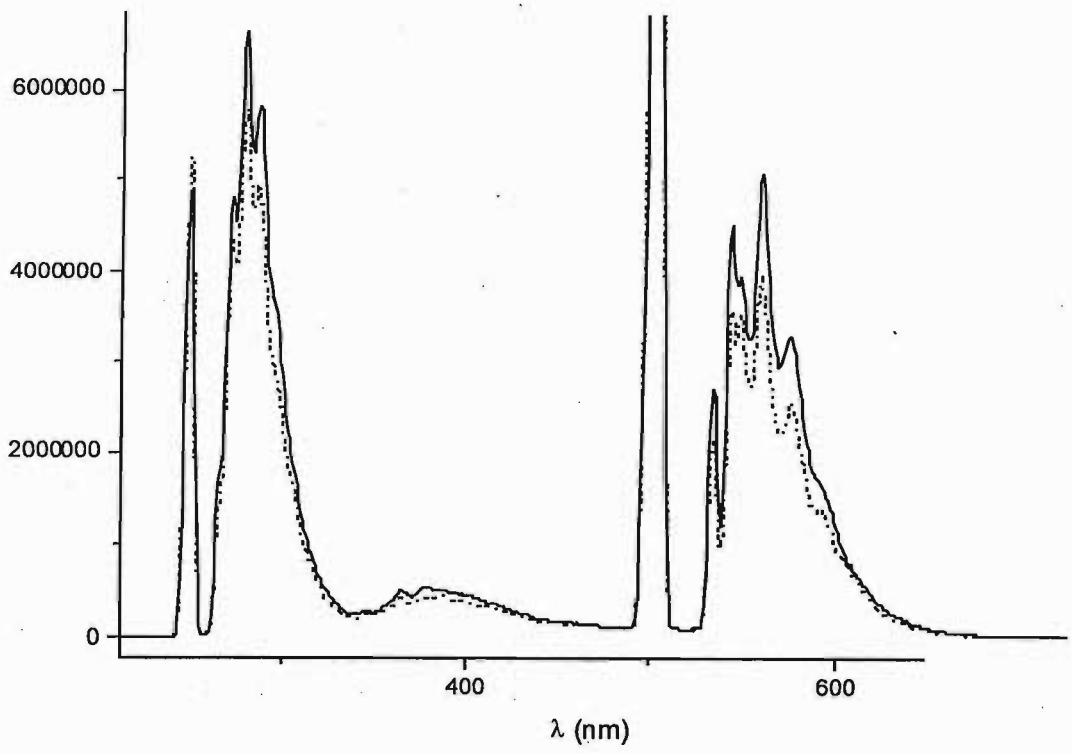


Figura 26: Espectros de emissão de fluorescência e fosforescência de furfural, obtidos após travamento da posição do tubo.

Após a determinação dos espectros de absorção e de emissão de luz no ultra-violeta/visível, trataram-se os dados obtidos através do programa ORIGIN 6.0, utilizando-se o filtro de FFT de 0,02 Hz e, quando necessário, foram realizadas deconvoluções de curvas utilizando-se o programa PEAKFIT 4.12, aproximando-se as curvas pelo modelo gaussiana+lorenziana. A seguir, foi realizada a sobreposição da região de menor energia do espectro de absorção com a de maior energia do espectro de emissão de fluorescência, como mostrado nas Figuras A1 a A18, no Capítulo VII, para a determinação das energias de transição 0-0 ($\Delta E_{0\text{-}0}$).

IV.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKARAT, M.Z., SHEHAB, S.K. & EL-SADR,M.M., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 901

BARLTROP, A.; GILES, D., *J. Chem. Soc.* (C), 105 (1969).

CASON, J.; HARMAN, R.E.; GOODWIN, S.; ALLEN, C.F., J. Org. Chem., 15: 860 (1950).

CONANT, J.B. & FIESER, L.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 2194 (1923)

DAKIN, H.D., *Am. Chem. J.*, **42**, 477 (1909)

ERDTMANN, H.G.H., *Proc. Royal Soc. (A)*, **143**, 191 (1881)

IOFFE, I.S. & SUKHINA, A.F.; *Zhur. Obshchei. Khim.*, **23**, 295 (1953)

LASSALI, T. A. F. *(2004)* in *"Gerenciamento de resíduos químicos, Normas e procedimentos* gerais", Instituto de Química de Ribeirão Preto, USP. Disponível em: <http://www.pcarp.usp.br/lrq/ main.html> Acesso em 30/01/2006.

LUND, H. & BJERRUM, J.; (1931), *Ber.*, **64**:210;

MARCHAND, A.P. & ALLEN, R.W., *J. Org. Chem,* **39**, 1596 (1974)

MARCHAND, A.P.; ALIHODZIC, S. & SHUKLA, R., *Synthetic Communications*, **28**, 541 (1998)

MUROV, S.L. Handbook of photochemistry , Marcel Dekker Inc. (ed), New York (1973) p.91 e 92.

OKAMOTO, Y.; SENOKUCHI, K.; KANEMATSU, K., *Chem. Pharm. Bull.*, **32**: 4593 (1984).

PANDEY, B.; DALVI, P. V.; ATHAWALE, A. A.; PANT B. G. & KEWALE, P. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1990**, 1505;

PERATONER, A. & GENCO, H., *Gazz. Chim. Ital., **24(2)**, 375 (1894)*

RAKOFF, H. & MILES, B. H., *J. Org. Chem.,* **26**, 2581 (1961)

SHASHKOV, A.S., CHEREPANOVA, E.G., KAS'YAN, L.J., GNEDENKOV, L. Y. & BOMBUSHKAR, M.F., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **3**, 564 (1980)-

SNELL, J.M. & WEISSBERGER, A., *J. Am. Chem. Soc.,**61**, 450 (1939)*

SUIDA, H. & SUIDA, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **416**, 113 (1918)

UNDERWOOD, H.W., WALSH, W.L., *J. Am. Chem. Soc.,* **58**, 646 (1936)

UNGNADE, H.E. & ORWOLL, E.F., *Org. Syntheses,* **26**, 50 (1946)

UNGNADE, H.E. & ZILCH, K.T., *J. Org. Chem.,* **15**, 1108 (1950)

UNGNADE, H.E., *J. Am. Chem. Soc.,* **63**, 2091 (1941)

WILGUS III, H.S.; FRAUENGLASS, E.; CHIESA, P.P.; NAWN, G.H.; EVANS, F.J. & GATES, J.W.; *Can. J. Chem.*, **44**, 603 (1966)

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L. & CAMPOS, I.P. DE A; *An. Acad. Bras. Ci.*, **64**: 225 (1992**a**).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L. & VITTA, C. D.; *Phosphorus Sulfur*, **25**, 147 *(1985)*

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A.; VIERTLER, H., *J. Chem. Soc.,* Perkin 2, 475 (1992**b**).

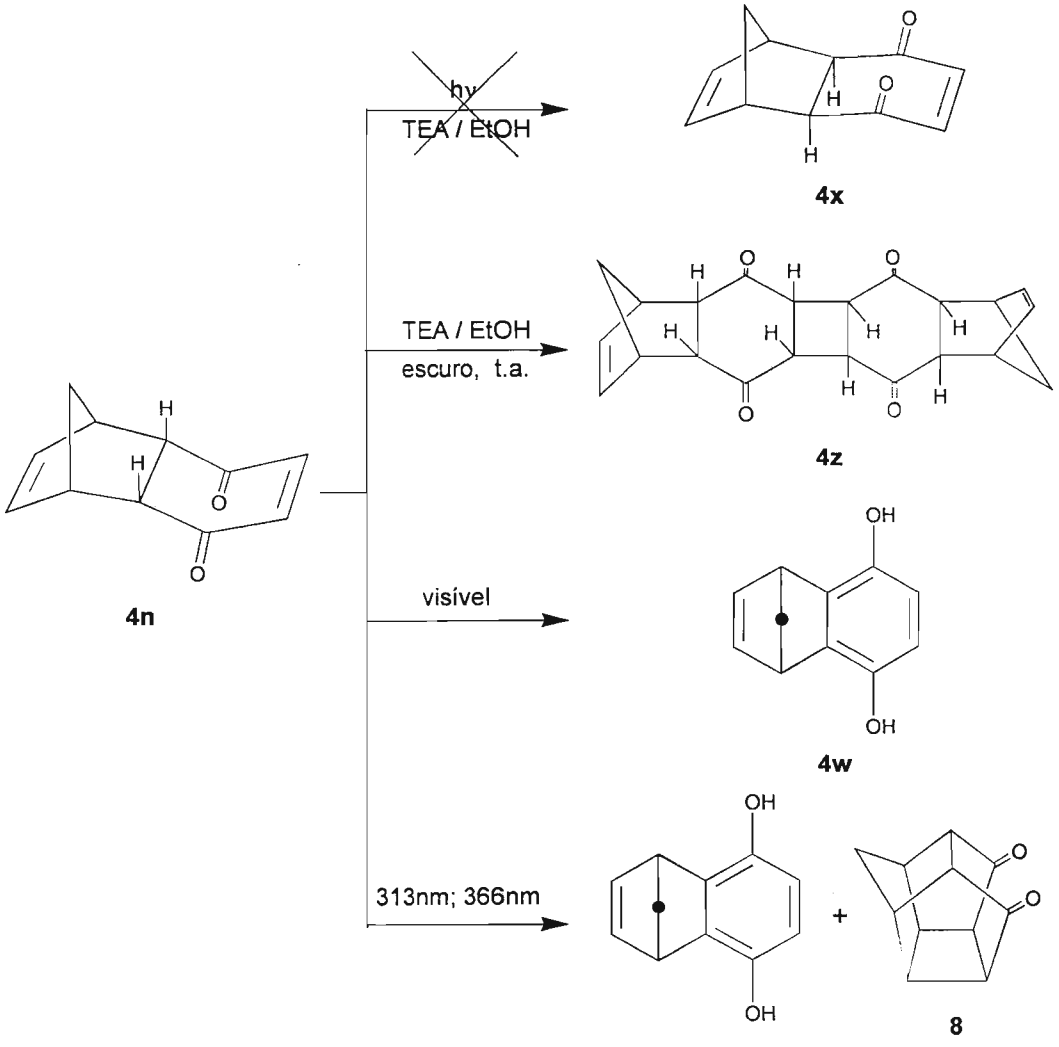
WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; DI VITTA, C.; Campos, I.P. de A., *Phosphorus Sulfur Silicon*, **47**: 153 (1990).

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Estudo da Fotoisomerização 4n a 4x

A isomerização fotoquímica da enodiona **4n** a **4x** (*endo* a *exo*), por irradiação de uma solução em etanol/trietilamina (EtOH/**TEA**), foi relatada no capítulo 2 (*vide* Esquema 4, p.18). Após vários ensaios, demonstramos inequivocamente que a isomerização *endo* → *exo* desse aduto não ocorre nas condições descritas na literatura (PANDEY *et alii,* 1990), mesmo quando todo o procedimento é realizado em ausência de oxigênio, cuidado que minimiza a possibilidade de oxidação catalizada por base. Observamos, ao invés da formação de **4x**, a formação de compostos resultantes da aromatização (**4w**) e fotociclização (**8**) do aduto **4n**, além de um composto inédito (**4z**), cuja caracterização será discutida a seguir (Esquema 9).

Esquema 9



Com o objetivo de elucidar o comportamento deste sistema, foi realizada uma série de ensaios em que se variou a energia da fonte de irradiação empregada (λ_{exc}=254nm; λ_{exc}=313/366nm; e λ_{exc}=405-430nm) para verificar se a distribuição dos eventuais fotoprodutos se devia a diferenças nos estados excitados primários gerados. As soluções foram preparadas de acordo com a metodologia descrita em IV.4 (p.54) e os λ de excitação empregados abrangiam a faixa relatada na literatura (λ_{exc}=300nm; PANDEY *et alii*, 1990).

Os produtos das irradiações foram analisados por RMN de ^{1}H e ^{13}C e concluiu-se (*vide* Esquema 9, p.61 e Figura 27, p. 63) que o isômero *exo* (**4x**) não é obtido em quaisquer das condições experimentais utilizadas, embora sua preparação houvesse sido relatada pelo grupo de Pandey, em bons rendimentos (η = 90%; PANDEY *et alii*, 1990). Em nosso estudo verificamos, através da atribuição dos sinais de RMN de ^{1}H (Figura 27, p.63) e de cálculos feitos a partir deles, que tanto os produtos como suas proporções relativas variam de acordo com a energia usada, como mostram os dados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Rendimentos relativos calculados dos espectros de RMN de ^{1}H.

ENSAIOS [a]:	4n	4w	6	4z	Outros
Escuro	-	3,9%	-	96,1%	-
Irradiação (λ_{exc}=313/ 366 nm)	4,1%	51,3%	34,9%	9,7%	-
Irradiação (λ_{exc}=405/ 430 nm)	6,25%	25,5%	-	12%	56,25%
Irradiação (λ_{exc}=254 nm)	-	57,5%	-	16,7%	25,8%

a. irradiação de soluções desaeradas de **4n** em etanol/TEA 17% (v/v).

Analisou-se, ainda, o comportamento do sistema quando mantido no escuro para controle, pois parte dos produtos poderia ser devida a reações térmicas e não à fotoquímica do sistema. Surpreendentemente, a análise do sistema-controle mostrou que, 6 horas após a adição de trietilamina (**TEA**) a uma solução de **4n** em metanol (17% (v/v), desaerada e mantida no escuro à temperatura ambiente, obtém-se o composto, inédito, **4z**, como produto majoritário (TEDESCHI *et alii*, 2006) formado, provavelmente, por dimerização térmica de **4n**, a partir da transferência de um elétron de **TEA** para o aduto **4n**, no estado fundamental, como mostrado no esquema apresentado na Figura 29 (p.65).

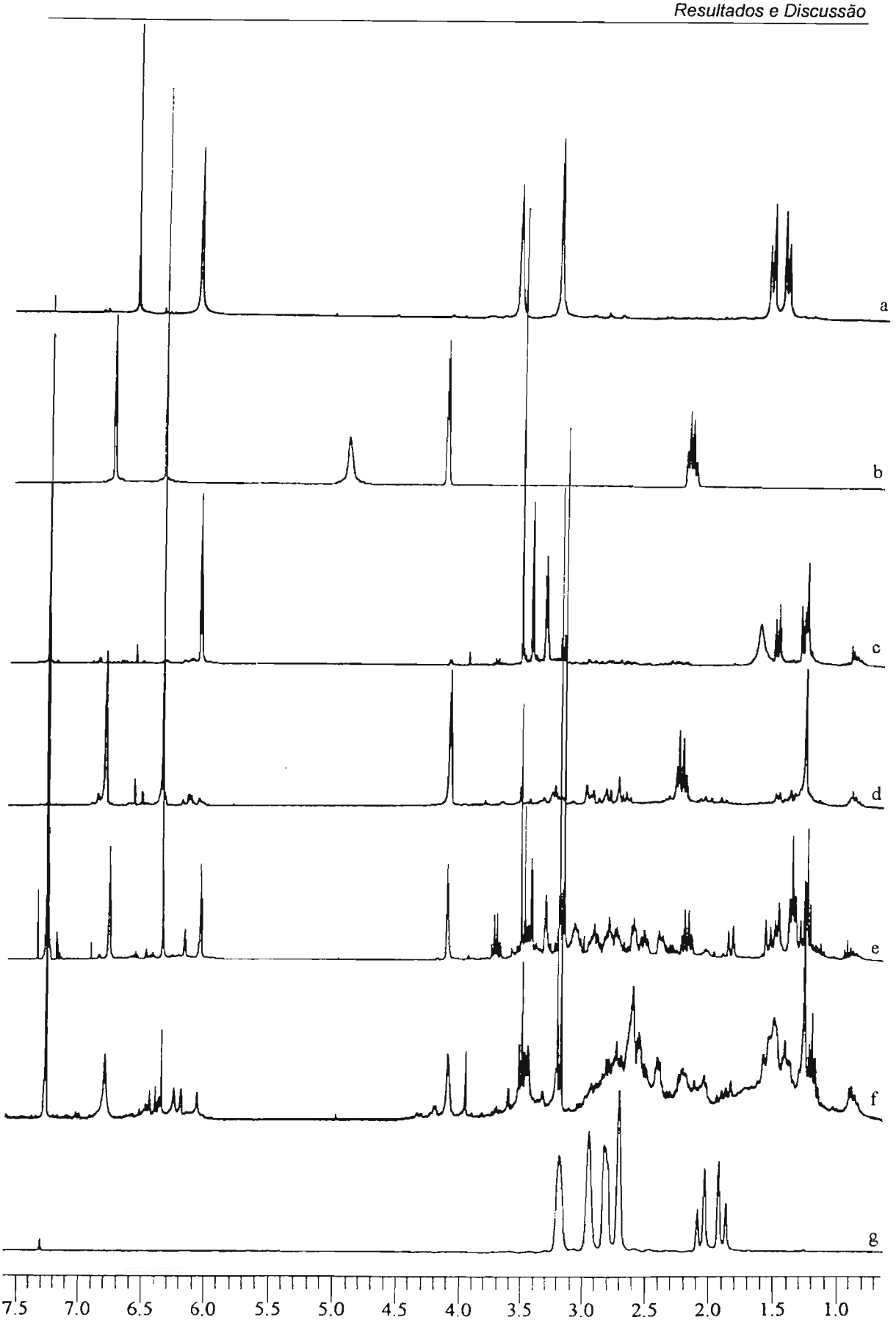


Figura 27: Espectros de RMN de ^{1}H dos produtos das diversas irradiações e dos padrões obtidos por via clássica: (**a**) **4n**; (**b**)**4w**; (**c**)escuro; (**d**) irradiação no visível; (**e**)irradiaçãoa 313 / 366 nm; (**f**) 254 nm; (**g**) **8**.

Comparando-se o espectro de absorção no UV de uma solução metanólica de **4n** com aquele determinado para **4n** em etanol / **TEA** 17% (v/v) (soluções recém-preparadas e desaeradas) observa-se que a diferença entre os espectros é marcante, sendo observada uma nova banda (λ_{max} = 294 nm), quando há presença de **TEA**, atribuível a uma nova espécie **A** (Figura 28). Essa nova espécie deve resultar de uma reação em equilíbrio, pois se a **TEA** é removida do meio alguns minutos depois de adicionada, o aduto **4n** é recuperado quase quantitativamente, enquanto em tempos maiores de reação tem-se a formação de **4z**, um comportamento que sugere ser a reação de dimerização — cuja proposta mecanística está apresentada no esquema mostrado na Figura 29 (p.65) — um processo lento.

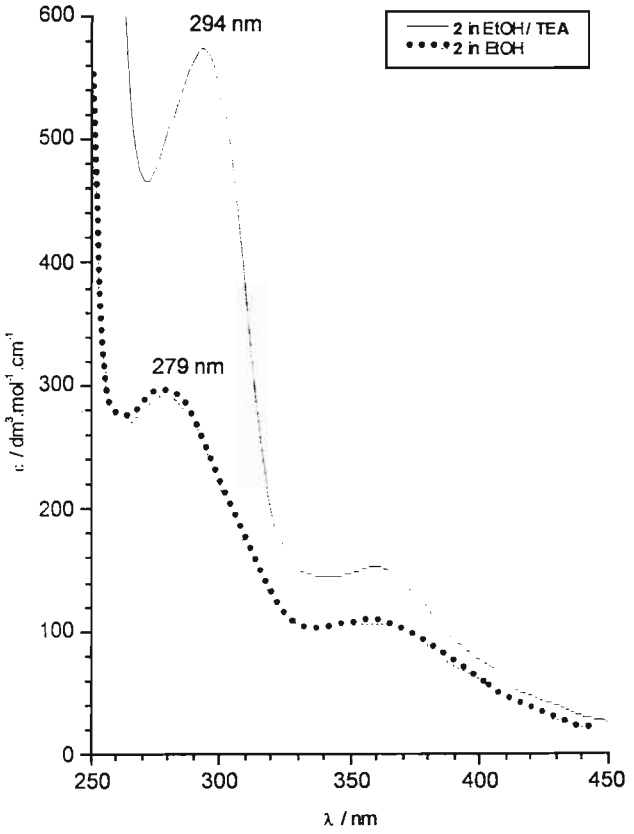


Figura 28: Espectros de absorção no UV-visível para **4n**, nos solventes indicados.

Em vista de nossos resultados, concluímos que, *no estado fundamental*, há transferência de um elétron da **TEA** para a enodiona e, portanto, a espécie **A** deve ser o ânion-radical derivado de **4n** por transferência de carga intermolecular com **TEA**. Pode-se imaginar que **4z** se forme pela reação entre **4n** e seu ânion-radical, como mostrado no esquema apresentado na Figura 29, para dois dos possíveis isômeros.

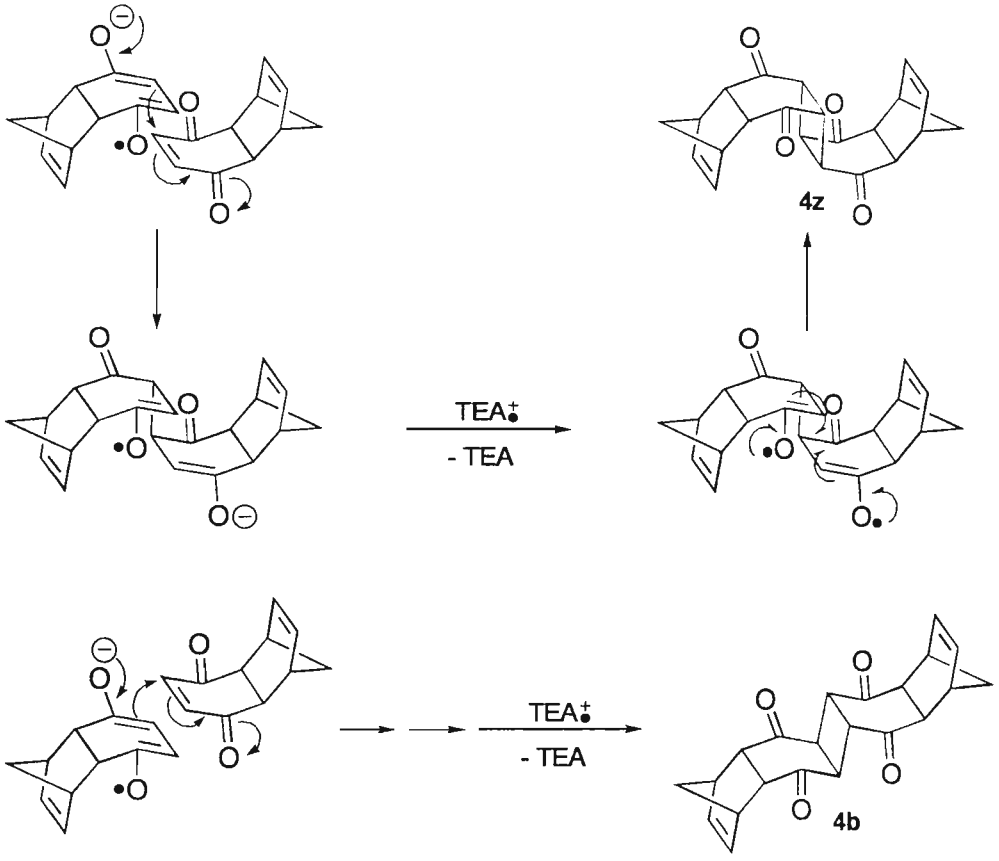
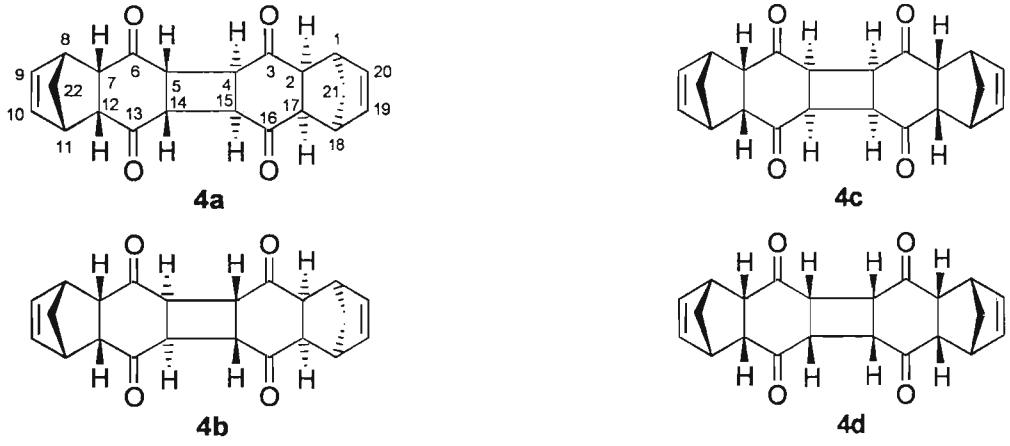


Figura 29: Dimerização entre a enodiona **4n** e seu ânion-radical levando a **4z**.

O dímero **4z** resulta da junção de duas moléculas de **4n** por cicloadição de suas duplas ligações enodiônicas, levando a um ciclobutano, podendo tratar-se de um dos isômeros *transóides* (**4a** ou **4b**) ou do isômero *cisóide* **4c**, estruturas compatíveis com o mecanismo mostrado na Figura 29 (*vide* Esquema 10).

ESQUEMA 10



A formação do outro isômero *cisóide* (**4d**) não deve ser possível, pois implica que os reagentes se encontrem em um arranjo impedido estericamente, enquanto **4c** seria relativamente menos impedido do que o dímero *cisóide* da naftoquinona, formado como produto minoritário (0,25%) na fotodimerização de 1,4-naftoquinona em solução (DEKKER *et alii*, 1968), em que se obteve o dímero *transóide* como produto majoritário.

O espectro de RMN de ^{1}H para **4z** contém somente um singlete a 3,52 ppm, devido aos quatro hidrogênios do anel ciclobutânico, enquanto o espectro de RMN de ^{13}C deste composto mostra um único sinal atribuível à carbonila, em 204,02 ppm. Este conjunto de dados implica que **4z** tenha um plano de simetria bilateral contendo os átomos da ponte e um eixo C_2 , apresentando simetria C_{2h} (**4a** ou **4b**) ou C_{2v} (**4c** ou **4d**; vide Esquema 10, p.65.

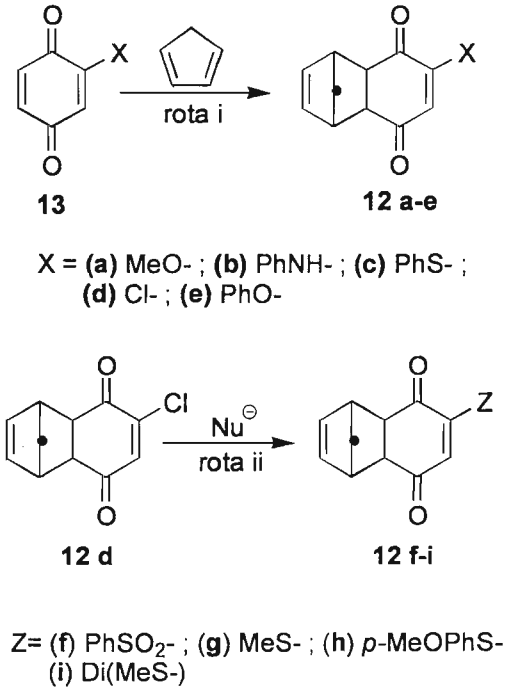
Scheffer e Dzakpasu (1978) prepararam o único dímero semelhante ao isômero **4b** relatado na literatura (compostos **27b** e **27c**, no artigo de referência). Os hidrogênios do anel ciclobutânico dos referidos compostos dão origem a um singlete em 3,64 ppm no RMN de ^{1}H, enquanto os hidrogênios equivalentes do composto que obtivemos dão origem a um sinal em 3,52 ppm. Este conjunto de dados nos leva a concluir que **4z** não é o isômero **4b**.

Por outro lado, os dados de RMN de ^{13}C apresentados Dekker *e* colaboradores (1968) para os vários diastereômeros dos bis-adutos de ciclopentadieno e benzoquinona (compostos **12-16** na referência citada) apresentam picos devidos aos carbonos de cabeça de ponte tanto a *ca.* 44 como a *ca.* 48 ppm, em função do isômero considerado. Com o auxílio de modelos moleculares, concluímos que, naqueles isômeros para os quais o ângulo diedro, definido pela carbonila e seus carbonos α e β (o carbono da ponte mais próximo é o β), pode assumir valores entre 0 and 180°, o sinal observado no espectro de RMN de ^{13}C está em *ca.* de 48 ppm. No caso dos isômeros para os quais a tensão de anel limita o valor do ângulo diedro a uma faixa entre 0 e 90°, o sinal é observado em *ca.* de 44 ppm (devido ao efeito γ-gauche exercido pelo oxigênio da carbonila sobre os carbonos da cabeça de ponte). Este efeito só é operativo no caso dos rotâmeros *sinclinal* ou *sinperiplanar.* Os isômeros **4b** e **4c** têm um grau de liberdade rotamérica quanto ao ângulo diedro semelhante ao relatada para esses bis-adutos. Por outro lado, o isômero **4a** é mais tenso, não podendo alcançar ângulos maiores do que 90° entre a carbonila e seus carbonos α e β durante o movimento rotamérico, originando o sinal a 43,38 ppm no espectro de RMN de ^{13}C, devido aos carbonos 1, 8, 11 and 18 do dímero, o que confirma ser **4z** o isômero **4a**.

V.2 OBTENÇÃO DOS ADUTOS DE DIELS-ALDER

Os adutos **12a-i** necessários para o presente estudo (*vide* Esquema 7, p.36) foram obtidos por duas estratégias sintéticas diferentes, a saber: (i) por reação de Diels-Alder do ciclopentadieno com a quinona devidamente substituída ou (ii) pela substituição do halogênio do aduto 2-cloro-substituído (**12d**) por diferentes nucleófilos, como descrito na literatura (WLADISLAW *et alii*, 1985; WLADISLAW *et alii* 1992**a**, 1992**b**) e sumariado no Esquema 11.

Esquema 11



Essa abordagem é necessária pois muitas das quinonas mono-substituídas **13**, que conduziriam aos adutos **12**, não são obtidas por adição direta de mercaptanas alquílicas a quinonas pois os produtos obtidos seriam as hidroquinonas 2,5-dis-substituídas. A utilização da alternativa sintética representada pela rota ii no Esquema 11 é justificada pela químio-seletividade dos adutos de Diels-Alder, nos quais substituintes atraentes de elétrons ativam a dupla ligação quinoídica, de forma que o produto da reação teria o substituinte na junção entre o dieno e dienófilo. Em particular, no caso do aduto 2-fenilsulfonil-substituído, obter-se-ia o aduto *endo*-4a-substituído.

Por outro lado, os adutos **12a** e **12b** (2-metóxi- e 2-anilino-substituídos) não podem ser preparados por substituição (adição/eliminação) direta do cloro presente no

aduto **12d**, pois se obtém o isômero aromatizado 2-cloro-substituído. Segundo os autores, utiliza-se o aduto de Diels-Alder clorado, ao invés do bromado, devido à sua maior reatividade frente à adição/eliminação nucleofílica.

Todos os compostos obtidos foram caracterizados por RMN de ^{1}H, ou de ^{13}C, e por comparação de seus pontos de fusão com aqueles descritos na literatura (WLADISLAW *et alii*, 1985; 1992a; 1992b), sendo que os dados de RMN de ^{13}C obtidos para os adutos de Diels-Alder preparados são compatíveis com os de literatura, mostrando que a configuração dos adutos **12** preparados é *endo*.

V.3 DADOS FOTOFÍSICOS

Uma vez que se sabe que a conformação dos adutos obtidos é *endo*, decidimos obter dados fotofísicos sobre estes compostos, determinando seus espectros de absorção na região do UV/Visível e de emissão de luminescência (fluorescência/fosforescência). A energia para a transição 0-0 ($\Delta E_{0,0}$) também foi determinada, visto que seus valores fornecem uma estimativa para a diferença de energia HOMO/LUMO do cromóforo enodiona dos adutos **12**. A determinação das energias para a transição 0-0 foi feita pela sobreposição da região de menor energia do espectro de absorção à de maior energia do espectro de emissão de fluorescência, como mostrado na Figura 30.

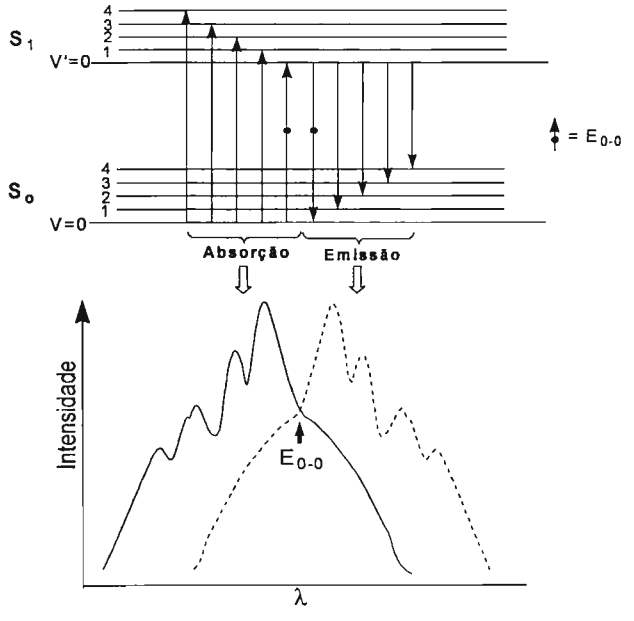


Figura 30: Determinação gráfica de E_{0-0}

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Para minimizar os erros associados à determinação do ponto de intersecção dos espectros de absorção e de emissão, a curva de fluorescência foi normalizada de forma a que as intensidades das duas curvas, nos λ máximos, fossem semelhantes, para as bandas de interesse. A partir do λ para o cruzamento dos espectros de absorção e emissão, calculamos (CHAO *et alii*, 1991) a energia (ΔE_{0-0}) do primeiro ou do segundo estado singlete excitado, utilizando a equação

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{hc}}{\lambda},$$

onde, **h**, é a constante de Planck (**h**=6,626.10^{-34} J.s) e

c, é a velocidade da luz no vácuo (**c**=3.10^{8} m.s^{-1})

A determinação das energias singlete para a transição 0-0 por esta metodologia está amplamente estabelecida e fornece bons dados quando as medidas são feitas para os compostos no estado gasoso, porque os efeitos de solvente são minimizados. Para mimetizar esta situação, determinamos os espectros de absorção e de luminescência em um mesmo solvente (**PA**), de polaridade baixa. Este último fator é importante, pois observamos alteração no perfil espectral e nos máximos de absorção quando alteramos o solvente de MeOH para hexano e **PA**. Admitindo-se que os efeitos de temperatura sejam negligenciáveis, pois os espectros de luminescência foram obtidos a 77 K, tem-se, com este procedimento, uma estimativa da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO da porção enodiônica da molécula (CAMPOS *et alii*, 1991) , a qual pode estar relacionada à eficiência da reação de fotociclização.

Todos os compostos foram excitados, primeiramente, na região da banda relativa à transição $S_1 \leftarrow S_0$ para verificar o estado de origem da emissão de fluorescência (S_1 ou outros estados excitados singlete, S_n), tendo sido observado que, em alguns casos, os compostos não fluorescem a partir deste estado excitado. Os compostos foram, então, excitados com energias que originassem fluorescência. Os dados obtidos do conjunto de espectros devido aos compostos **12** estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4: Máximos de absorção e de emissão obtidos para os adutos **12**

	Absorção		Emissão	
			Fluorescência	Fosforescência
Aduto:	λ / nm	ε / $10^3 L mol^{-1} cm^{-1}$	λ / nm	λ / nm
2-ANILINO	250[a] 359[a]	15,700[a] 9,471[a]	525[b] (intensa)	770[b] (fraca)
2,3-DIMETILTIO	223 266 356	3.983 3,426 5,601	340 (média)	586 (fraca)
2-FENÓXI	223[a] 263[a] 362[a]	3,549[a] 5,084[a] 0,236[a]	332[b] (fraca)	674 (média)
2-METÓXI	223[a] 298[a] 361[a]	3,550[a] 3,335[a] 0,173[a]	335[b] (intensa)	676[b] (intensa)
2-(*p*-METOXIFENILTIO)	238[a] 275[a] 323[a]	25,591[a] 9.551[a] 19,290[a]	410[b] (fraca)	660[b] (média)
2-FENILTIO	225[a] 252[a] 321[a]	8,810[a] 3,420[a] 7,040[a]	421[b] (intensa)	580[b] (intensa)
2-SULFONILFENIL	223[a] 248[a] 349[a]	7,715 6,125 0,548	379 (fraca) 573 (intensa)	(fraca)
2-METILTIO	236[a] 328[a]	4,800[a] 5,813[a]	418 – 573[b] (intensa)	(fraca)
2-SELENOFENIL	215[c] 252[c] 352[c]	17,128[c] 18,049[c] 4,692[c]	400[b] (fraca)	590[b] (intensa)

Medidas obtidas em **PA** a 293K **(a)**, **PA** a 77K **(b)** e em MeOH a 293K **(c)**.
A designação das intensidades das bandas é relativa, para cada composto.
O desvio padrão associado às medidas de E_{0-0} apresentadas é de +/- $0,46.10^{-19}$J.

Da análise do conjunto de valores mostrados na Tabela 4 conclui-se que, para os adutos fenóxi-, metóxi- e sulfonilfenil-2-substituídos, a banda referente à transição $S_1 \leftarrow S_0$ é devida à transição $\pi^* \leftarrow n$ das carbonilas do cromóforo enodiona de **12**, cujos elétrons são mais disponíveis do que aqueles do(s) oxigênio(s) presente(s) no grupo diretamente ligado ao aduto **12**, na posição 2. Esta atribuição é sugerida pelo fato dos comprimentos de onda dos máximos de absorção para esta banda serem muito próximos, considerados os erros experimentais, e ao valor de-

terminado para seus ε (menor do que 1000), indicar que se tratam de transições proibidas, como seria de se esperar, nesse caso.

Observa-se também que, quando nitrogênio, enxofre ou selênio são o átomo diretamente ligado ao aduto **12**, a transição $S_1 \leftarrow S_0$ está associada à promoção dos elétrons não-ligantes deste hetero-átomo, sendo o λ máximo de absorção maior do que aqueles devidos à transição $\pi^* \leftarrow n$ da carbonila da enodiona, ou seja, esta transição envolve menos energia do que a necessária no caso dos compostos aonde não há disponibilidade de elétrons do hetero-átomo do substituinte. Os ε destas bandas, todos acima de 5000, mostram claramente que a natureza do estado excitado varia para os compostos **12**, fazendo com que eles não se constituam em uma série sensível aos efeitos exercidos pelo grupo ligado ao heteroátomo, como mostrado na Tabela 4.

Em resumo, quanto maior a disponibilidade dos pares eletrônicos envolvidos, menor a energia envolvida no processo de transição. Assim, há uma relação inversa entre o deslocamento para energias maiores (para o azul; menores λ) dos máximos determinados para a banda $S_1 \leftarrow S_0$ e a diminuição da disponibilidade eletrônica dos átomos centrais dos substituintes. Quando há grupos aromáticos ligados ao átomo central, a energia da transição é maior do que aquela determinada para os grupos alquílicos, como seria de se esperar devido ao efeito indutivo (-I) exercido pelo anel aromático. Finalmente, o substituinte em *para* não exerce efeito significativo sobre a energia desta transição, como mostram os dados da Tabela 5.

TABELA 5: Máximos de absorção selecionados obtidos para os adutos **12**.

Substituinte:	$\frac{\lambda}{nm}$	E
S-Fenil	321	↑
S (*p*-MeO-Fenil)	323	

De acordo com os dados de literatura (WLADISLAW *et alii*, 1992b), a ocorrência ou não da reação de fotociclização poderia ser diretamente relacionada ao potencial de oxidação destes adutos, uma vez que existe um potencial-limite (1,36V) abaixo do qual não ocorreria sua fotociclização.

Desta forma, iniciamos a análise dos dados investigando uma possível correlação entre os potenciais de oxidação, apresentados na Tabela 6 (WLADISLAW *et alii*, 1992b), e os valores de E_{0-0} calculados para os adutos **12** (Tabela 7).

Tabela 6: Potenciais voltamétricos de oxidação (WLADISLAW *et alii*, 1992**b**) e de redução[1] para os adutos de interesse:

ADUTO:	$E^{p/2}_{ox}(V^{-1})$	$E^{p/2}_{red}(V^{-1})$	$\Delta(E_{ox}-E_{red})(V^{-1})$
NH-Fenil	1,07	-1,60	2,67
Di S-Metil	1,13	-1,45	2,58
S (*p*-OMe-Fenil)	1,25	-1,48	2,73
Se-Fenil	1,36	-1,32	2,68
S-Fenil	1,55	-1,34	2,89
S-Me	1,60	-1,51	3,11
O-Fenil	1,61	-1,49	3,10
O-Me	1,97	-1,60	3,57
SO_2-Fenil	2,09	-0,92	3,01

[1] Os voltamogramas foram cedidos pelo Prof. Ivan P. de Arruda Campos da Universidade Paulista.

Tabela 7: Energias singlete e triplete determinadas para os adutos **12**.

	$\frac{E_{0-0}}{10^{19}J}$		
ADUTO:	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$T_1 \leftarrow S_0$
2 - ANILINO	4,62	-	2,91
2,3 - DIMETILTIO	4,83	6,94	4,10
2 - METÓXI	4,98	6,29	3,15
2 - SULFONILFENIL	4,98	6,87	3,82
2 - FENÓXI	5,02	6,67	3,42
2 - SELENOFENIL	5,36	-	3,82
2 - METILTIO	5,41	-	3,88
2 - FENILTIO	5,49	-	3,91
2 - (*p*-METÓXIFENILTIO)	5,83	-	3,30

Analisando-se as energias dos estados excitados para os diversos adutos **12** investigados (Tabela 7), pudemos constatar que não há correlação entre $\Delta^1E^1_{0-0}$ (S_1), ou $\Delta^1E^2_{0-0}$ (S_2) ou $\Delta^3E^1_{0-0}$ (T_1) [nos casos em que se pôde determinar esta energia] com ΔE_{ox} (*vide* Figura 31).

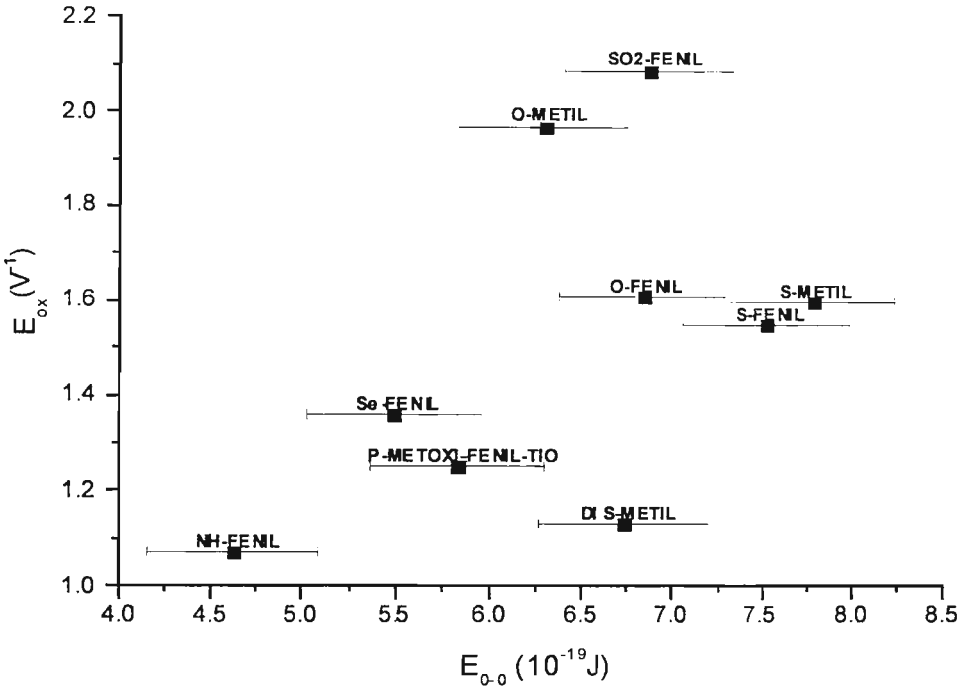


Figura 31: Gráfico de E_{ox} versus E_{0-0}

Como não houve correlação entre as grandezas mostradas no gráfico da Figura 31, decidimos verificar se os potenciais de redução dos adutos **12** (Tabela 6, p.72) seriam correlacionáveis aos valores das energias singlete ou triplete obtidas. Novamente obtiveram-se pontos dispersos.

Passamos, então, a utilizar os valores de $\Delta(E_{ox}-E_{red})$, uma vez que estes valores permitem estimar a distância entre os níveis de energia do HOMO e do LUMO dos adutos de interesse (Figura 32) .

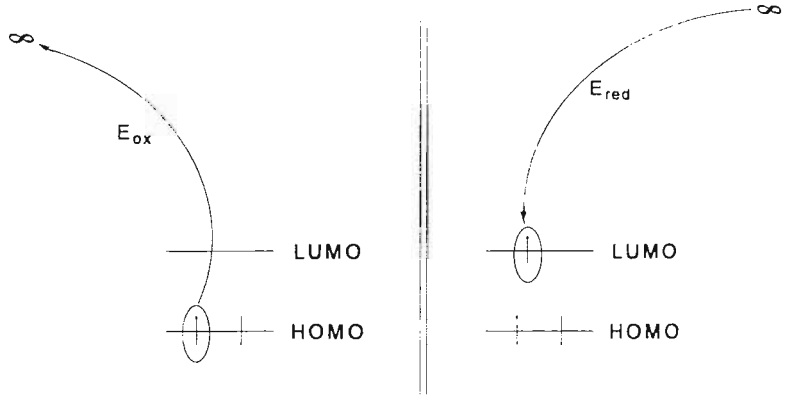


Figura 32: Representação das Energias E_{ox} e E_{red}.

Encontrou-se uma correlação razoável entre $\Delta(E_{ox}-E_{red})$ e ΔE^{1}_{0-0} de estado que fluoresce [S_1 para os adutos 2-anilino, 2-selenofenil, 2-metiltio, 2-feniltio e 2-(*p*-metóxifeniltio) e S_2 para os adutos 2,3-dimetiltio, 2-metóxi, 2-sulfonilfenil e 2-fenóxi],

especialmente caso se excluam os adutos metil-hetero-substituídos (*vide* Figuras 33 e 34). Isto parece indicar que, mesmo entre os compostos aril-hetero-substituídos, não se tem uma mas, pelo menos, duas séries diferentes de compostos, segundo o estado de onde ocorre a fluorescência. No caso daqueles compostos (2,3-dimetiltio, 2-metóxi, 2-sulfonilfenil e 2-fenóxi) que fluorescem de S_2, também a fotoquímica parece ser dominada por esse estado, possívelmente através de cruzamento para o estado triplete excitado T_2. Trata-se-iam, aqui, de mais exemplos de compostos que contradizem a regra de Kasha, o que não é usual, mas tem precedentes, inclusive entre enodionas (CATALANI *et alii*, 1995).

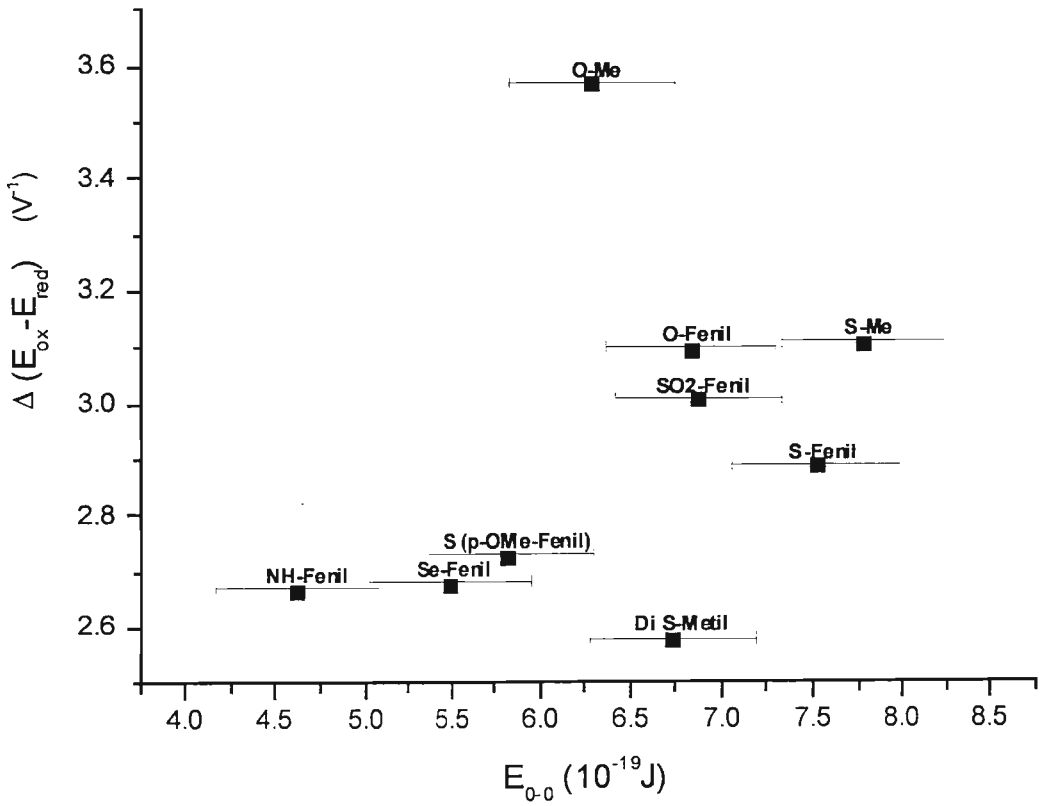


Figura 33: Gráfico de $\Delta(E_{ox}-E_{red})$ versus E_{0-0}

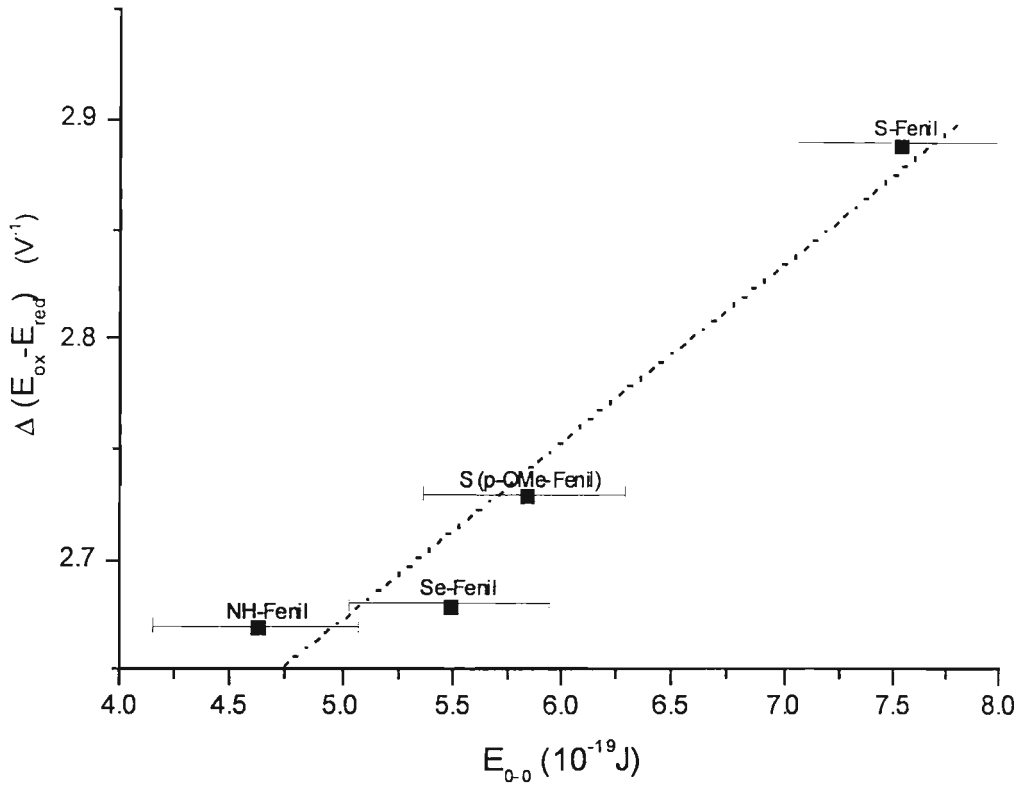


Figura 34: Gráfico de $\Delta(E_{ox}-E_{red})$ versus E_{0-0} para os adutos 2-anilino, 2-selenofenil, 2-(*p*-metóxifeniltio) e feniltio-substituídos. A equação da reta é Y=2.2683+0.08085X (R=0,96)

Considerados apenas os compostos que constam do gráfico mostrado na Figura 34, também se observa que há correlação entre o potencial de oxidação (E_{ox}) e as energias (ΔE^1_{0-0}) do estado singlete (S_1 ou S_2) de onde ocorre a emissão de fluorescência. Esta correlação é mais difícil de justificar, do ponto de vista teórico, mas corresponde à correlação análoga entre ϕ_{rel} e E_{ox} encontrada por Wladislaw e colaboradores (WLADISLAW *et alii*, 1992b), confirmando a existência de um valor limite de E_{ox}, além do qual não ocorre a fotociclização.

V.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROUWER, H.; STOTHERS, J. B.; TAN, C. T., *Org. Magn. Reson.*, **9:** 360 (1977).

CAMPOS, I. P. DE. A; REZENDE, D.B.; LUCCHINI, V.; Di VITTA, C., *Magn. Reson. Chem.*, **41**, 77-79, 2003.

CAMPOS, I. P. DE. A; REZENDE, D.B.; MARCONDES M.E.R.; TOSCANO, V.G., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 23 (1991).

CATALANI, L.H.; TOSCANO, V.G.; CAMPOS, I.P. de A., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 1863 (1995).

CHAO, Y. L.; CHENG, X.; JOHANSSON,C. I., *J. Photochem. Photobiol.* A: Chem., **57**: 247 (1991).

DEKKER, J.; VAN VUUREN, J.; VENTER, D. P. *J. Org. Chem.*, **33**, 464-466 (1968)

PANDEY, B.; DALVI, P. V.; ATHAWALE, A. A.; PANT B. G.; KEWALE, P. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1505 (1990).

SCHEFFER, J. R.; DZAKPASU, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**: 2163-2173 (1978).

TEDESCHI, E.; VIECO, F.H.S.; CAMPOS, I. P. DE A.; REZENDE, D.B., em preparação (2006).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A., *An. Acad. Bras. Ci.*, **64**: 225 (1992**a**).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A.; VIERTLER, H., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 475 (1992**b**).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; DI VITTA, C., *Phosphorus Sulfur*, **25**: 147 (1985).

VI. CONCLUSÕES

À vista de nossos resultados e daqueles relatados na literatura (WLADISLAW *et alii*, 1992**b**), concluí-se que a inexistência de fotociclização para alguns *endo*-adutos de Diels-Alder não dependa, exclusivamente, da estabilidade dos estados envolvidos na reação, embora este seja um dos fatores que certamente afetam os rendimentos quânticos da reação.

Uma das possíveis explicações para esta falta de reatividade é que estruturas que permitem deslocalizar aquele elétron que permanece no resíduo originalmente enodiônico no radical de Dilling (DILLING, 1966), afastando-o do elétron que se encontrava no resíduo originalmente norbornênico, propiciam a reversão do radical de Dilling, levando de volta ao reagente e não conduzindo ao produto. Este seria o caso tanto dos adutos 2-(*p*-metoxifeniltio), quanto dos 2,3-dimetiltio e 2,3-dibenziltio-substituídos.

Um mecanismo alternativo, envolvendo a transferência reversível do H ligado ao anilino-grupo no aduto 2-anilino-substituído (Figura 35) conduziria ao resultado análogo de evitar a formação do produto, neste caso em particular.

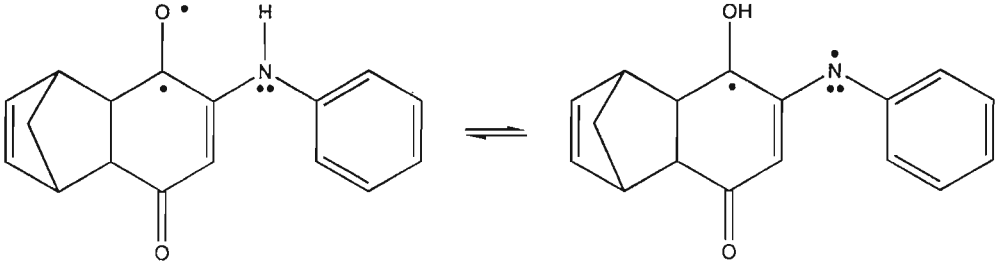


Figura 35: Mecanismo de desativação para o aduto 2-anilino-substituído.

Parece-nos, portanto, que estudos posteriores sejam ainda necessários para se poder elucidar completamente a fotoquímica e a fotofísica dos adutos de DielsAlder entre ciclopentadieno e benzoquinonas.

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A.; VIERTLER, H., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 475 (1992**b**).

DILLING, K.N., *Chem. Rev.*, **66**: 373 (1966).

VII. ANEXOS

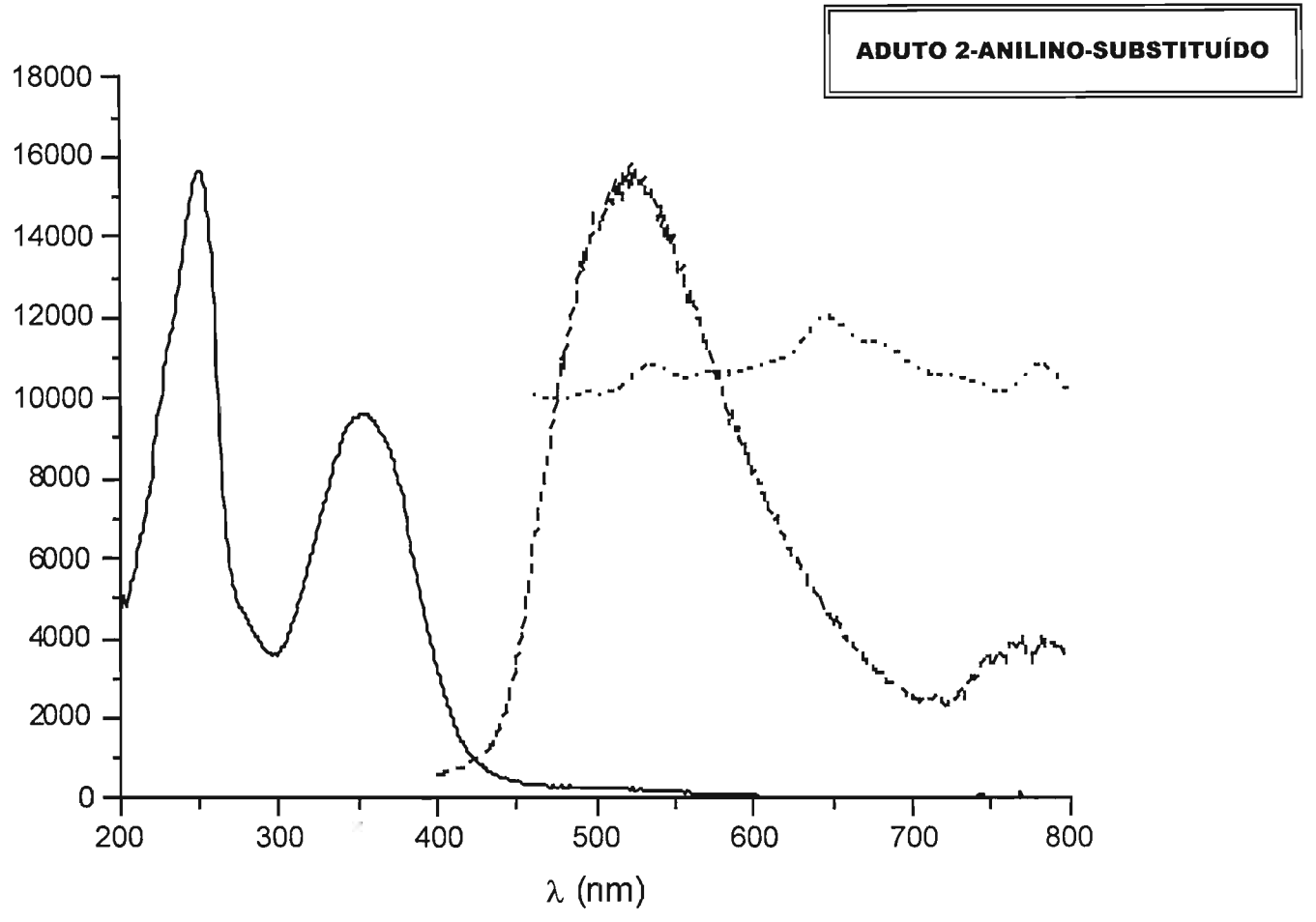


FIGURA VII.1: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=375nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=375nm; Tempo de indução=0,045ns)

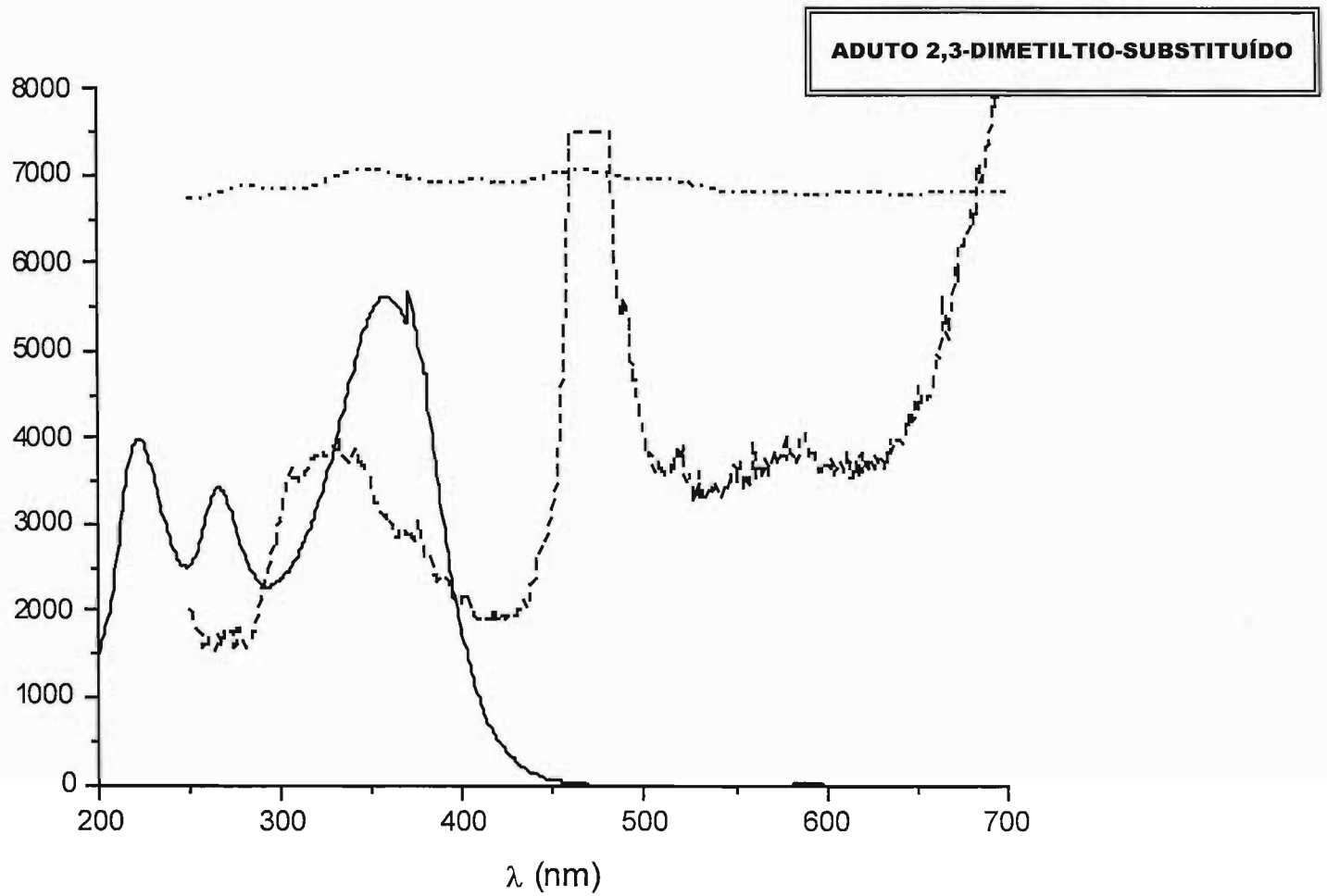


FIGURA VII.2: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=230nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=230nm; Tempo de indução=0,045ns)

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

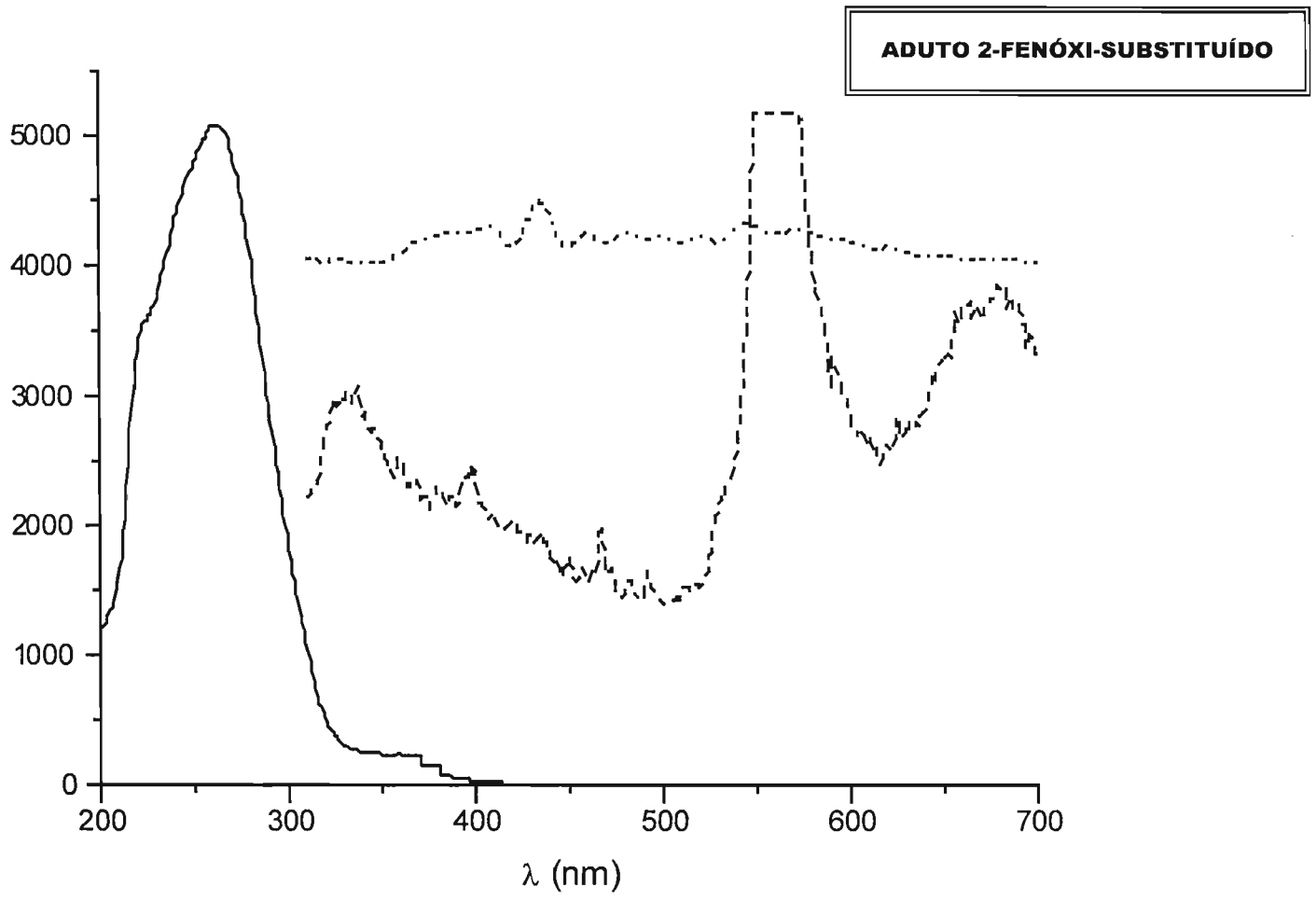


FIGURA VII.3: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=278nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=278nm; Tempo de indução=0,045ns)

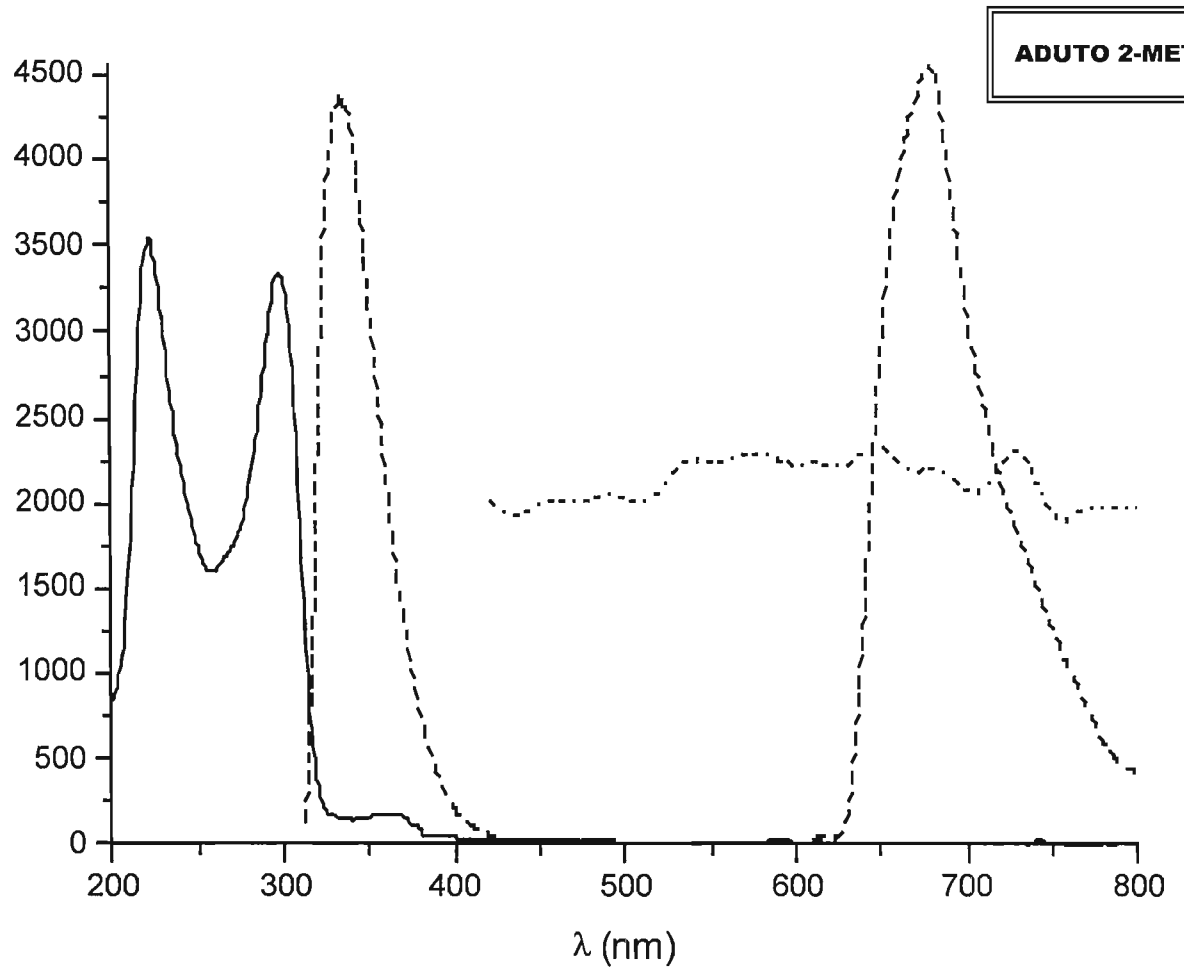


FIGURA VII.4: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=307 nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=307nm; Tempo de indução=0,045ns)

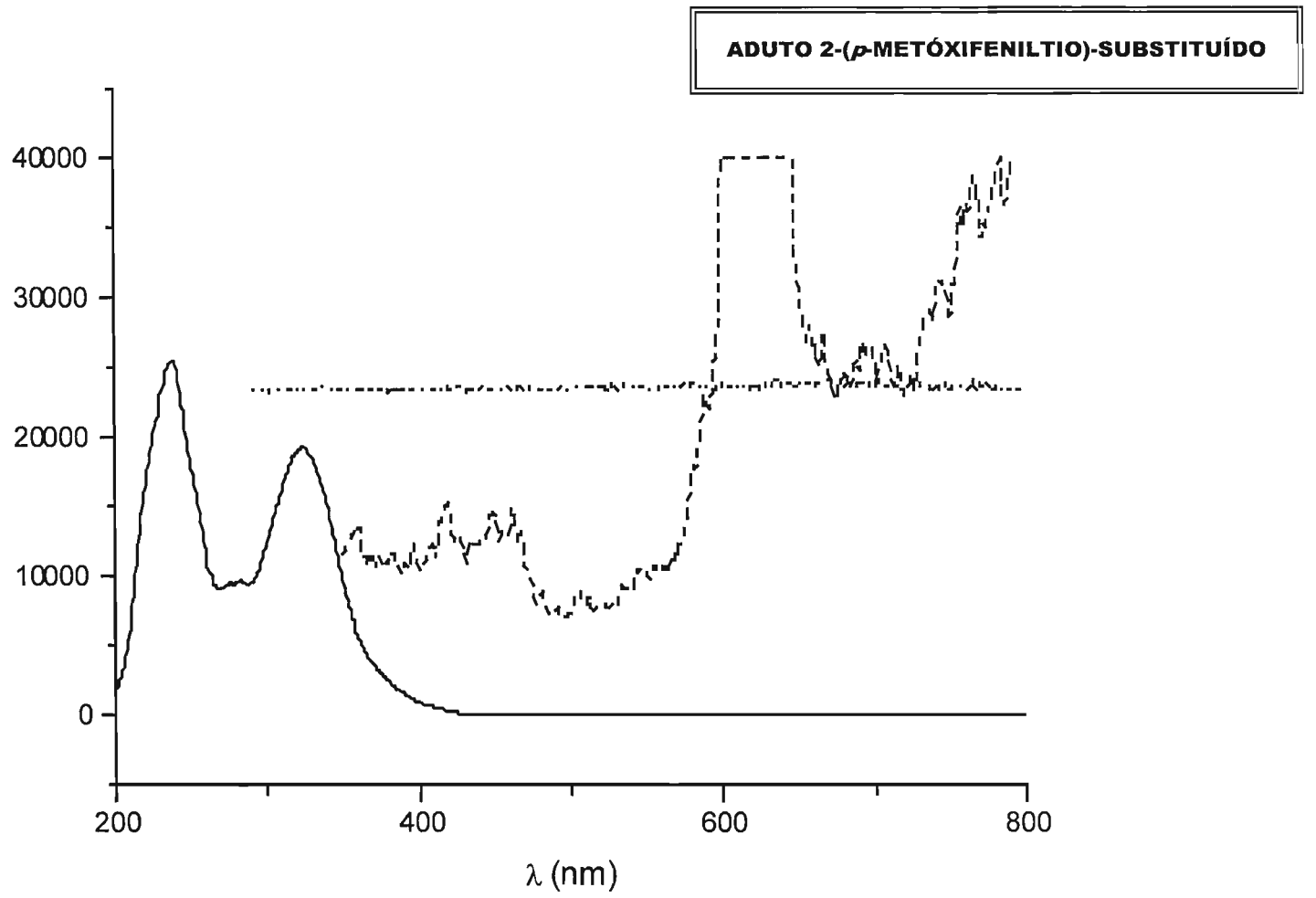


FIGURA VII.5: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=307 nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=307nm; Tempo de indução=0,045ns)

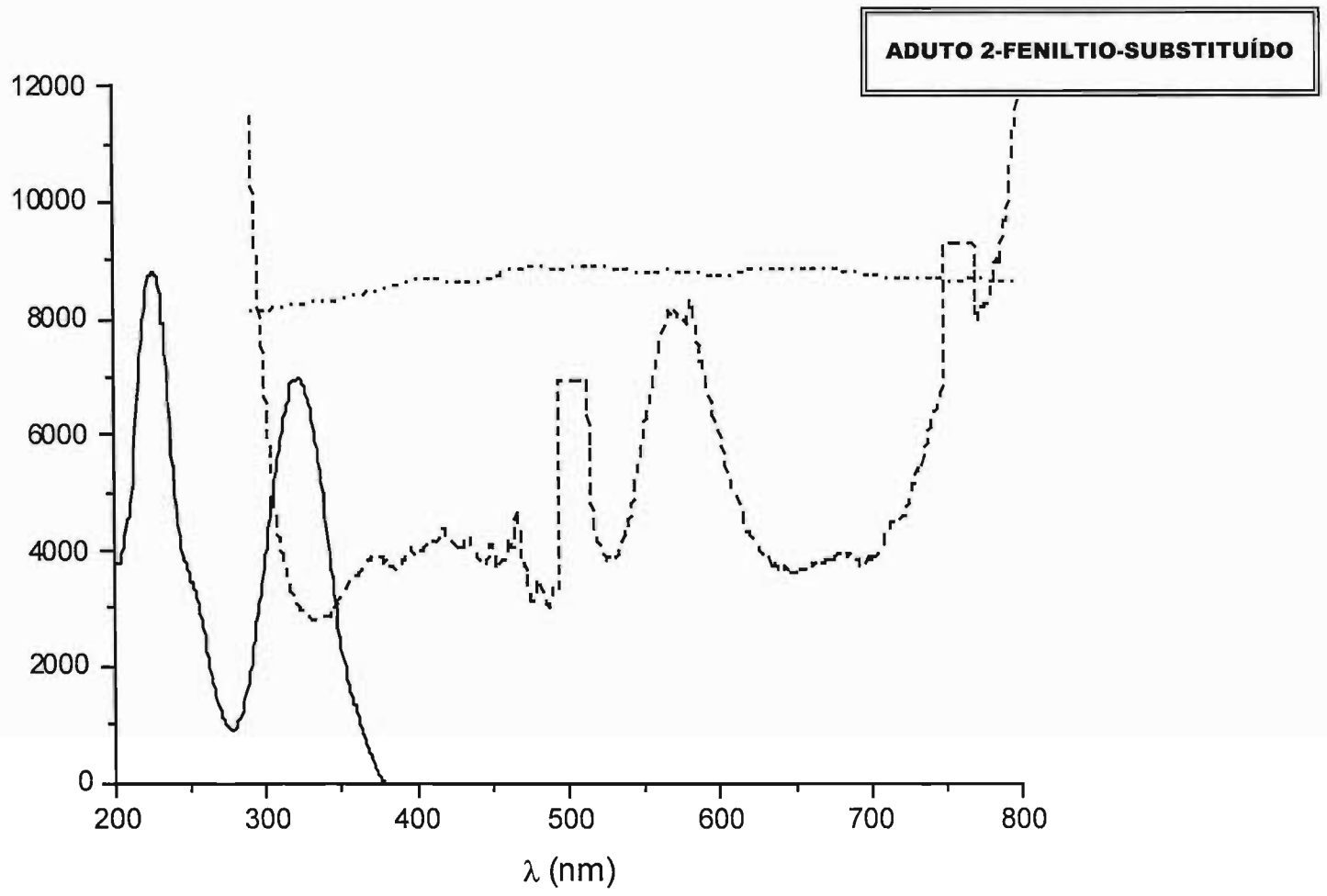


FIGURA VII.6: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=252nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=252nm; Tempo de indução=0,045ns)

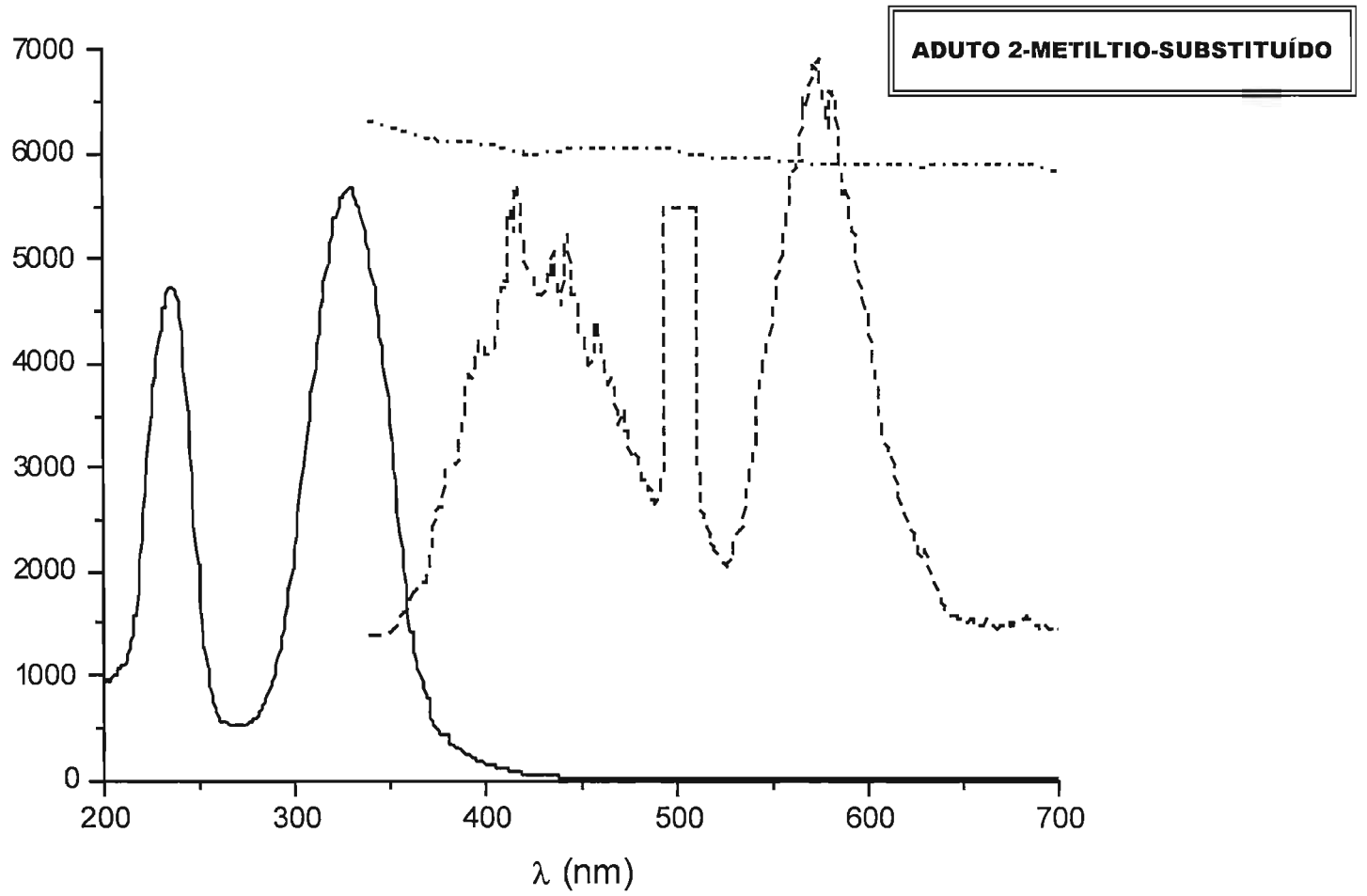


FIGURA VII.7: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=250 nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=250nm; Tempo de indução=0,045ns)

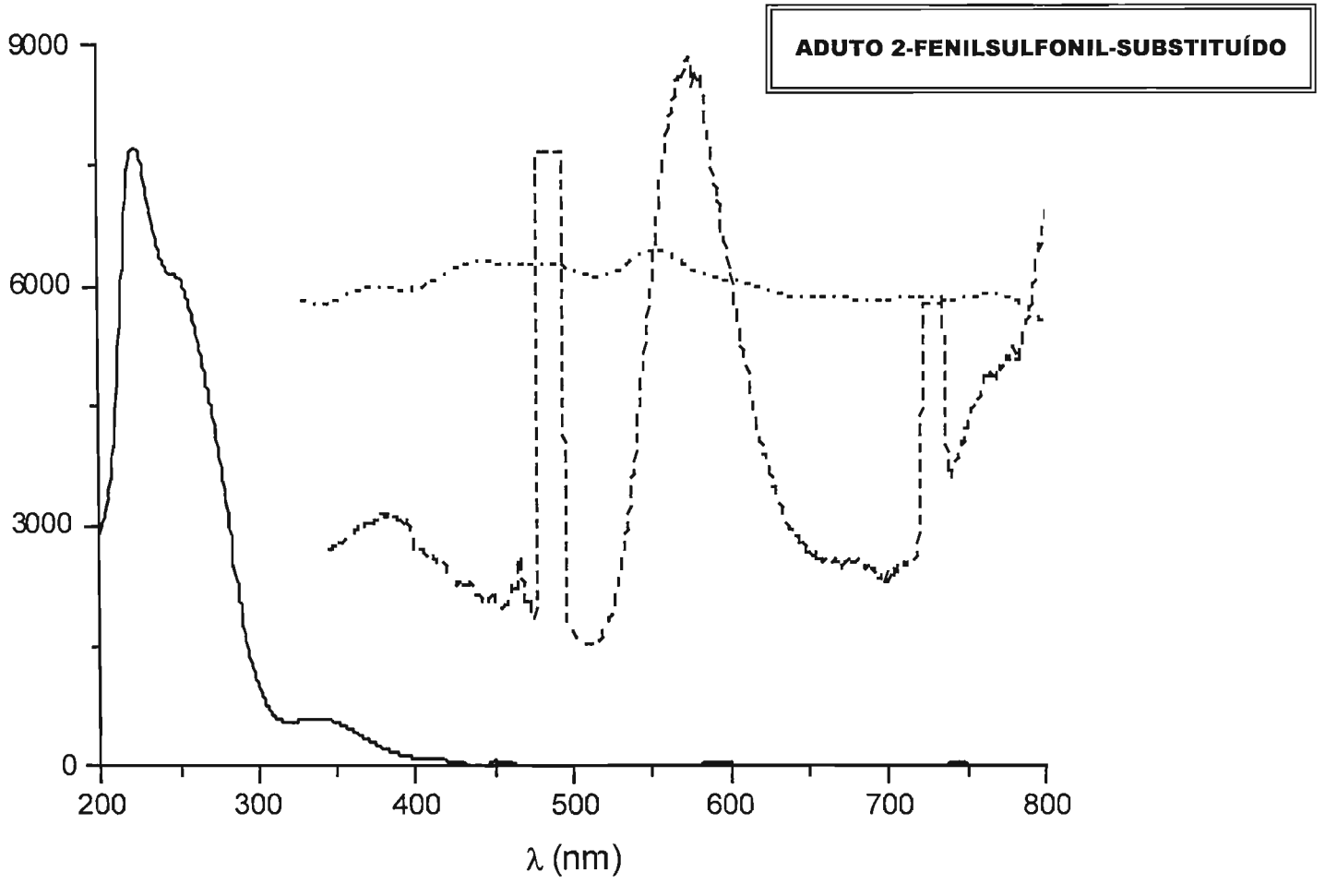


FIGURA VII.8: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em PA a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=242 nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=242nm; Tempo de indução=0,045ns)

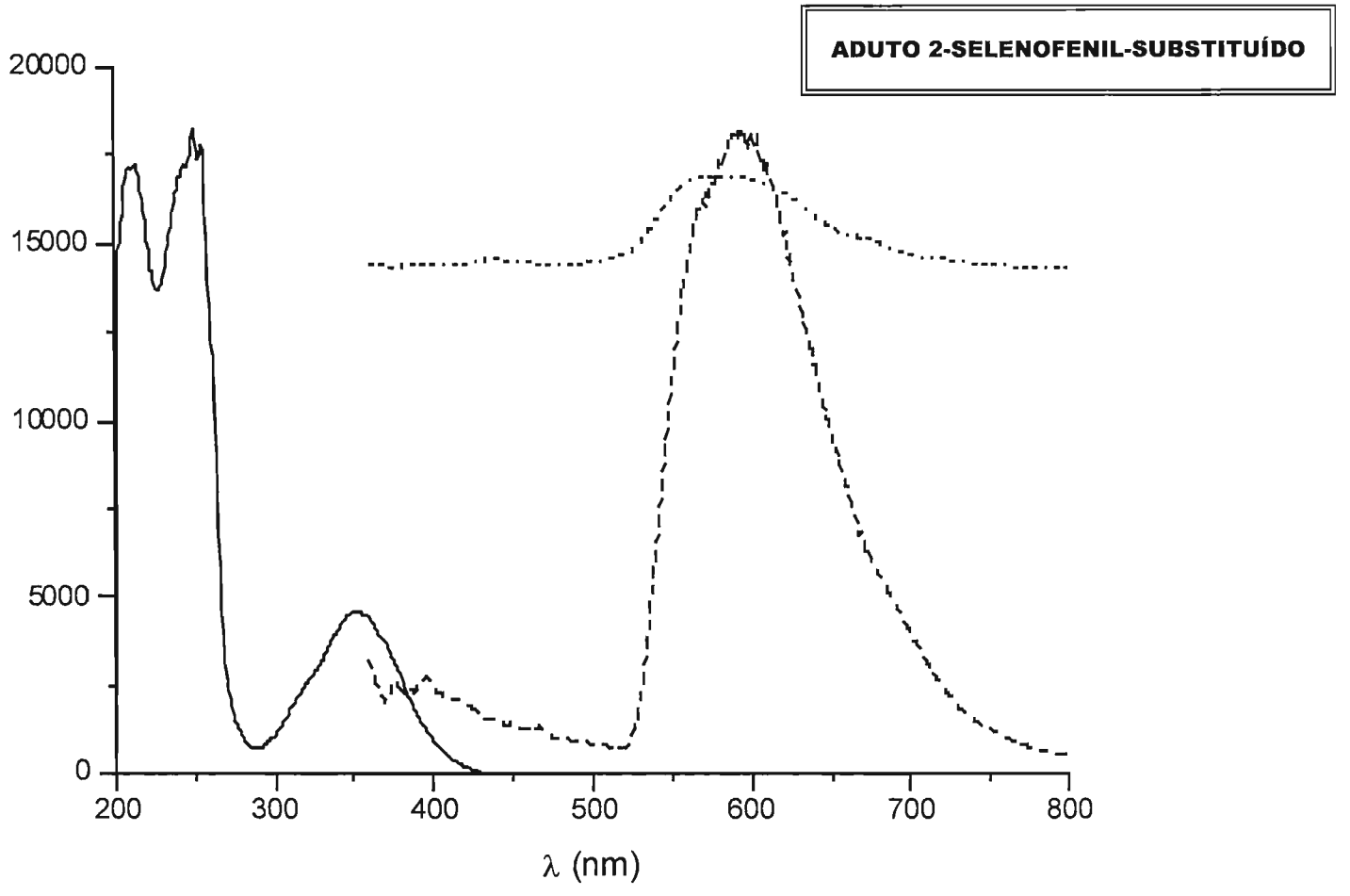


FIGURA VII.9: ***Linha Sólida***: Espectro de absorção UV-Vis em MeOH a 293K. A ordenada é $\varepsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$.
Linha Tracejada: Espectro de emissão de Fluorescência e Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=345 nm)
Linha Pontilhada: Espectro de emissão de Fosforescência em vidro de PA a 77K. A ordenada está em unidades arbitrárias. (λexc=345nm; Tempo de indução=0,035ns)

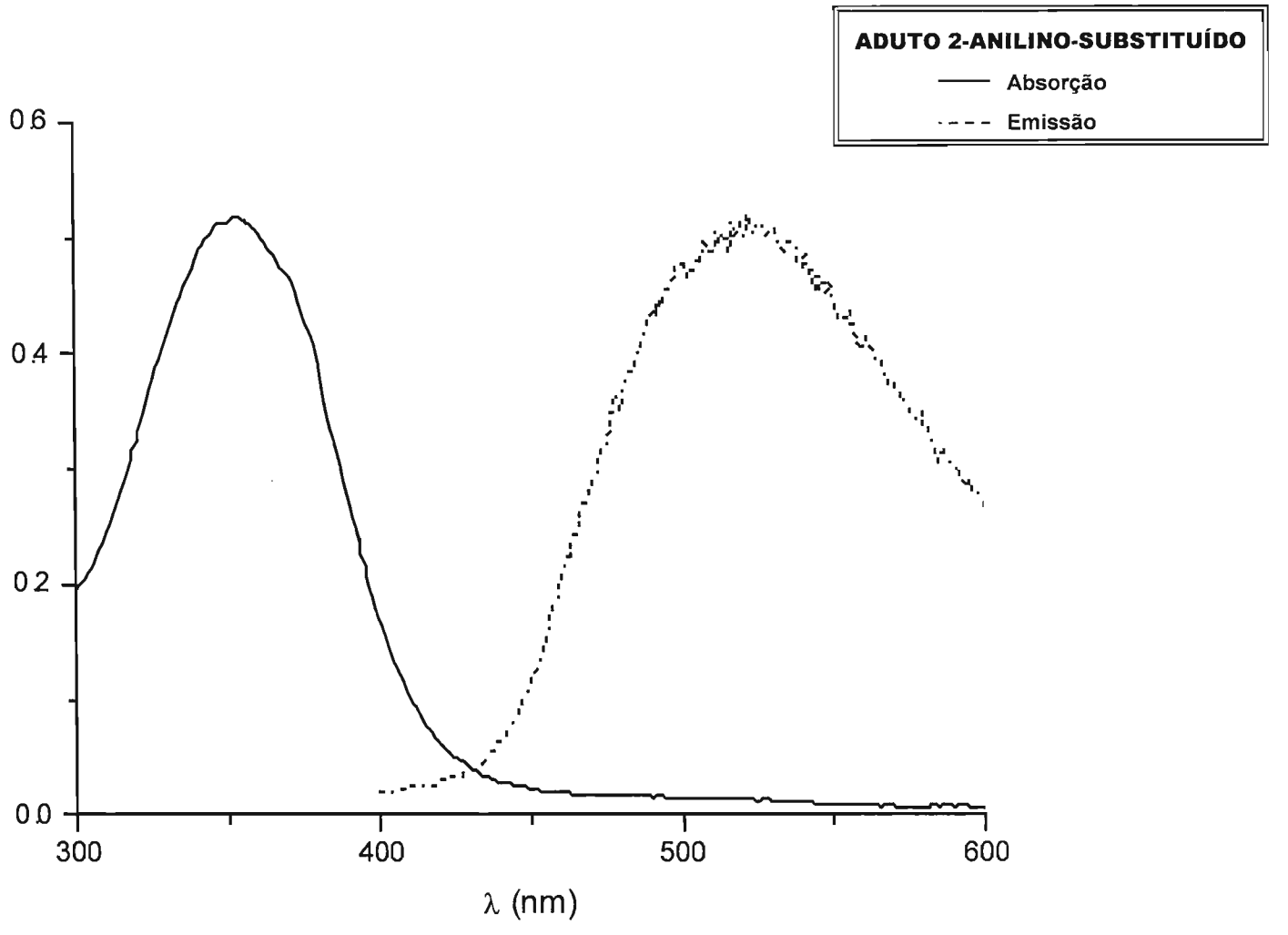


FIGURA VII.10: Determinação da energia singlete 0-0

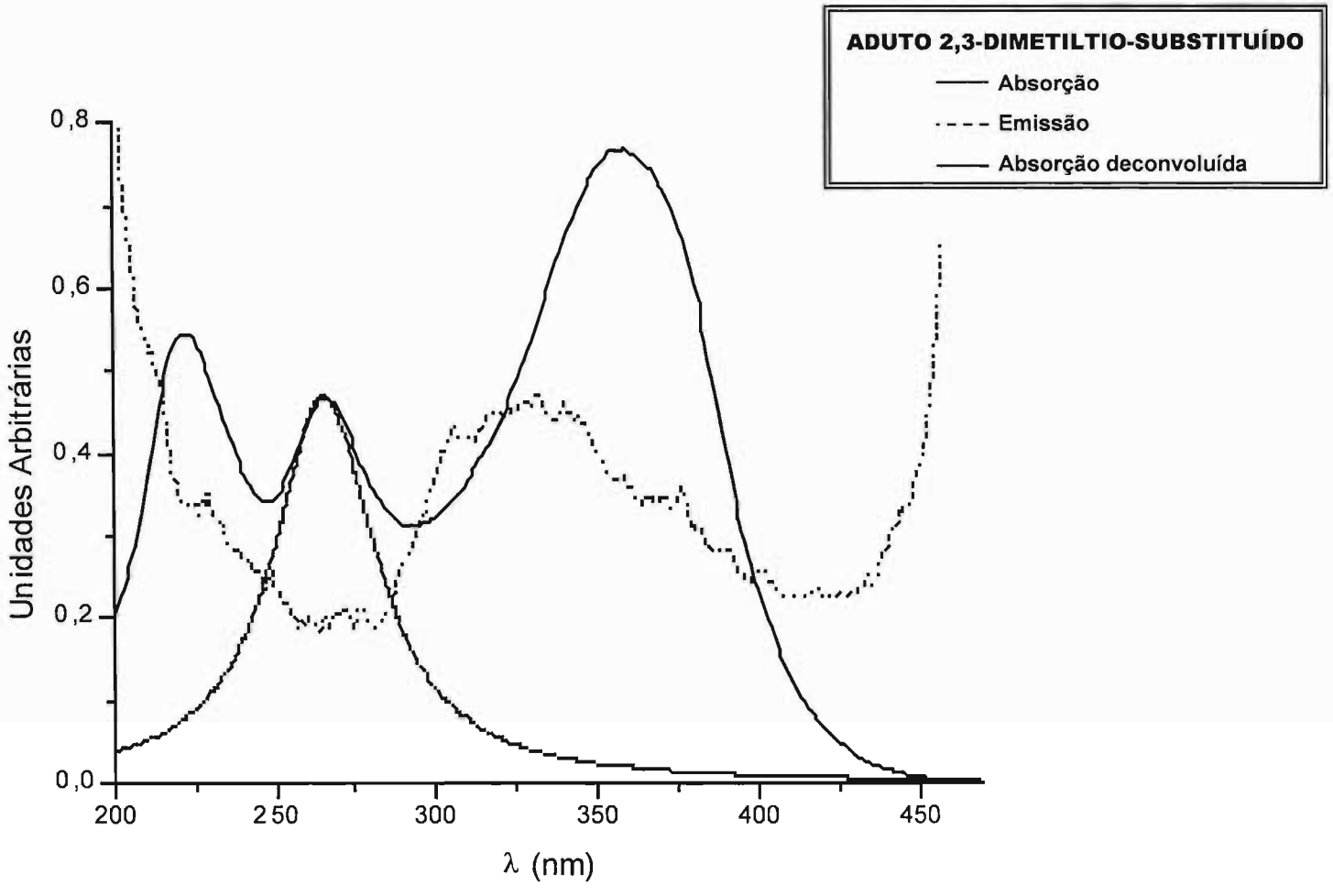


FIGURA VII.11: Determinação da energia singlete 0-0

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

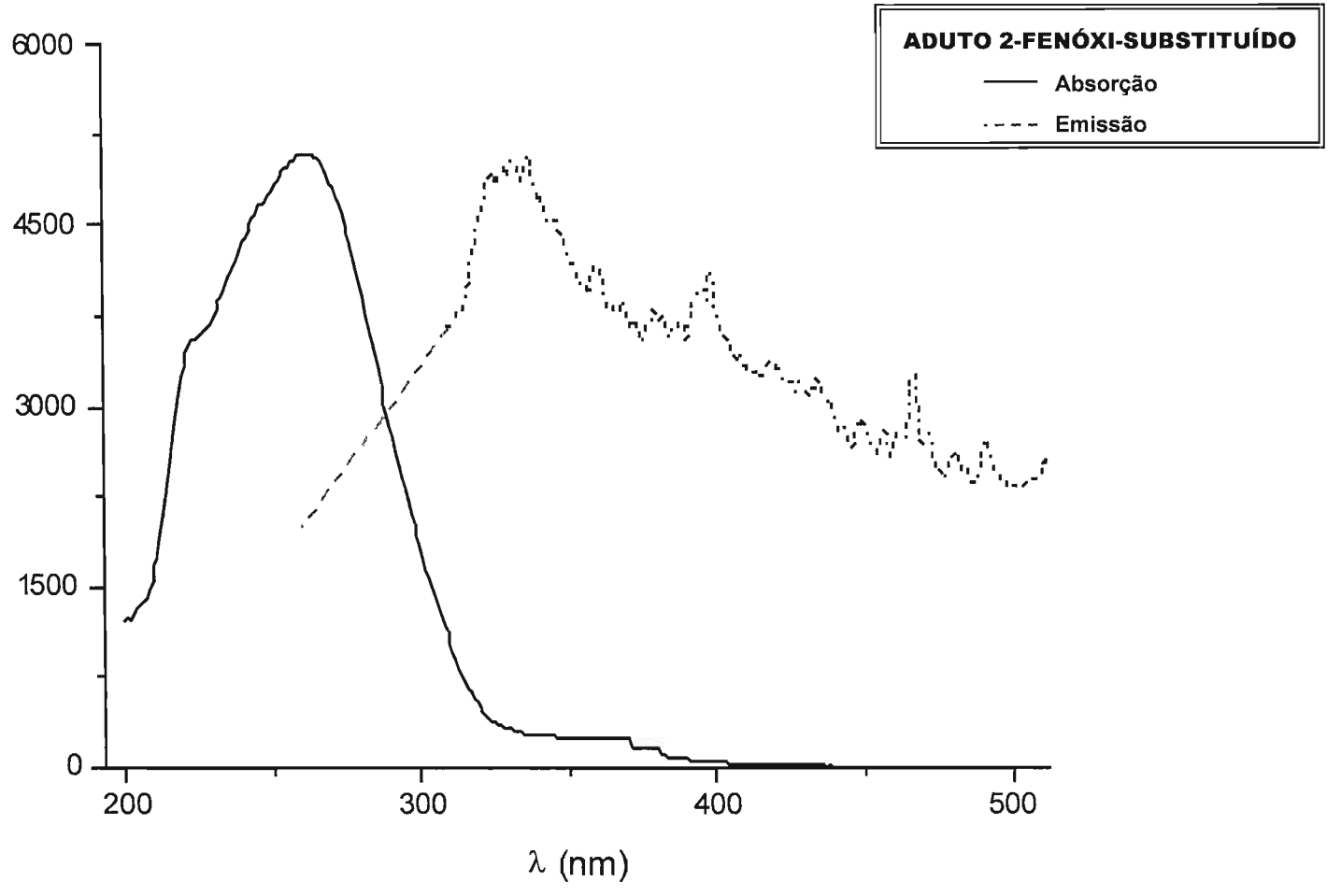


FIGURA VII.12: Determinação da energia singlete 0-0

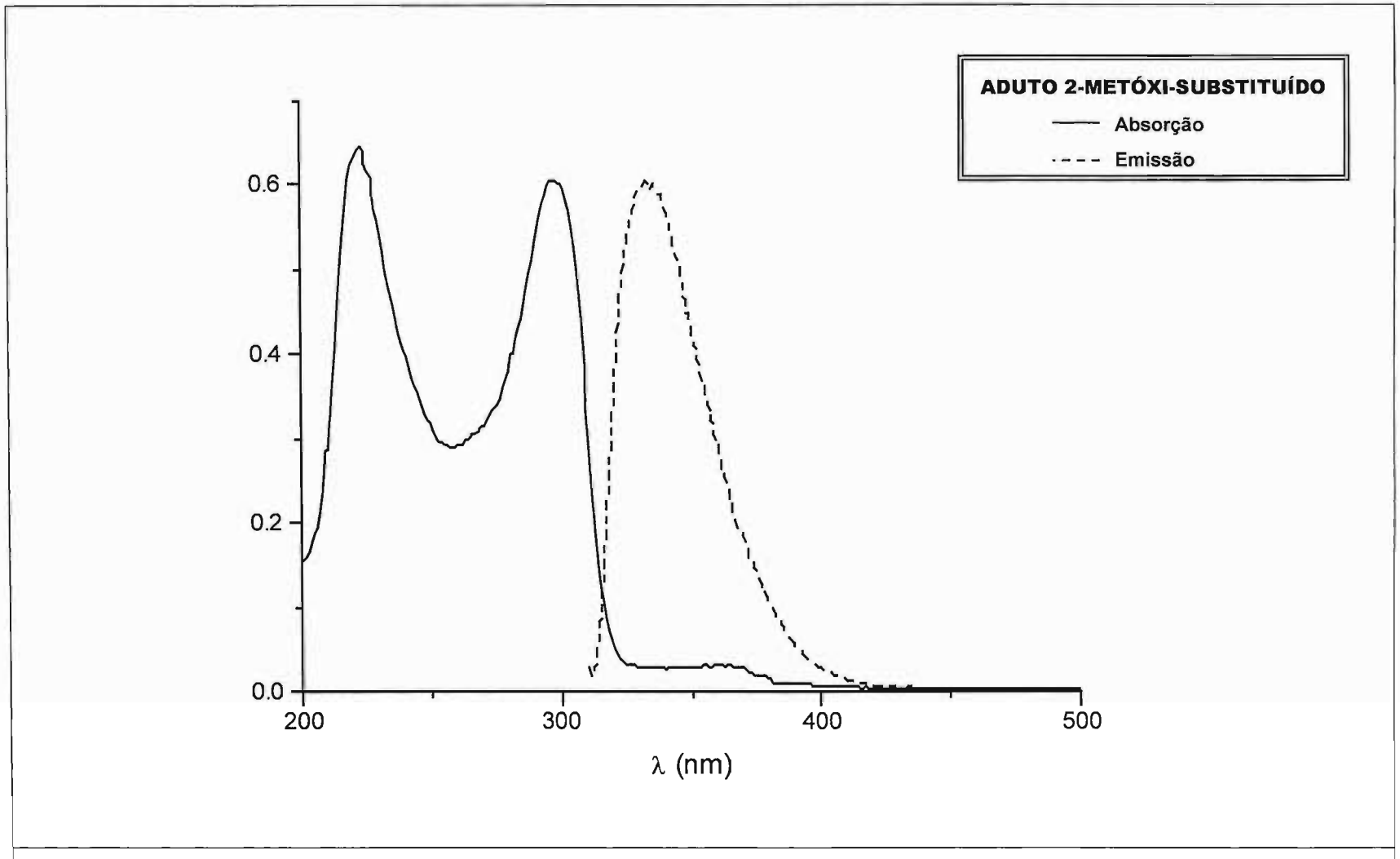


FIGURA VII.13: Determinação da energia singlete 0-0

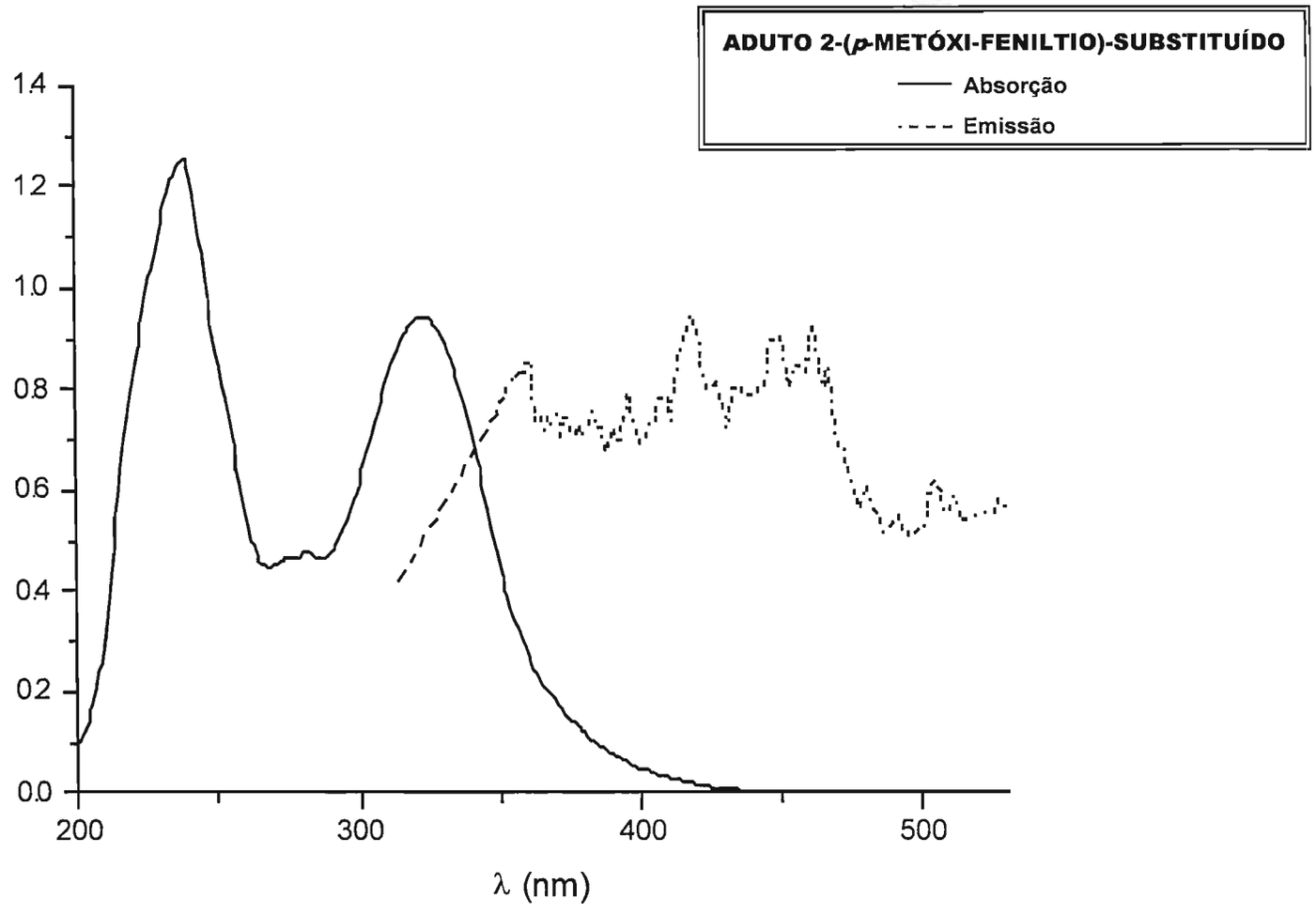


FIGURA VII.14: Determinação da energia singlete 0-0

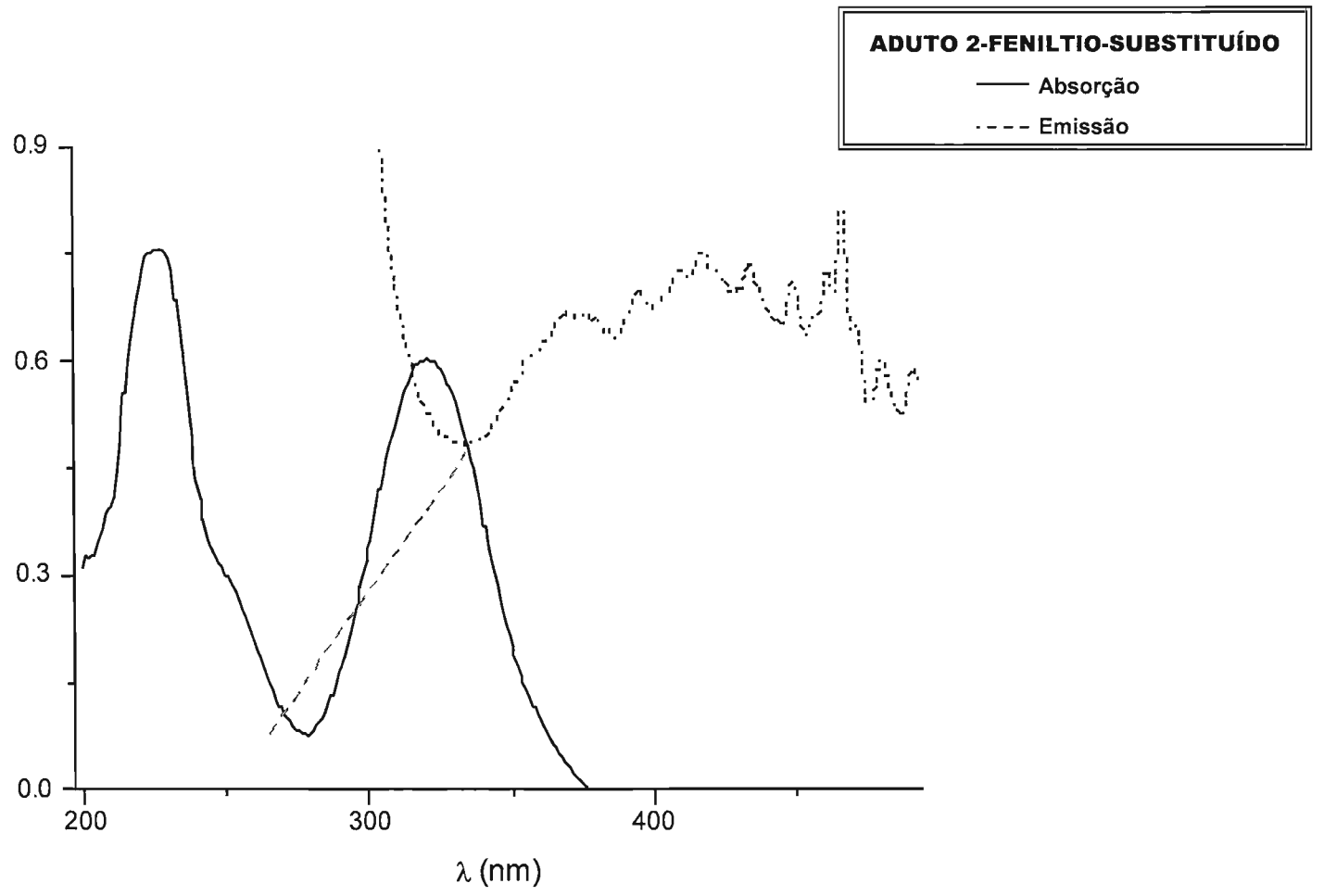


FIGURA VII.15: Determinação da energia singlete 0-0

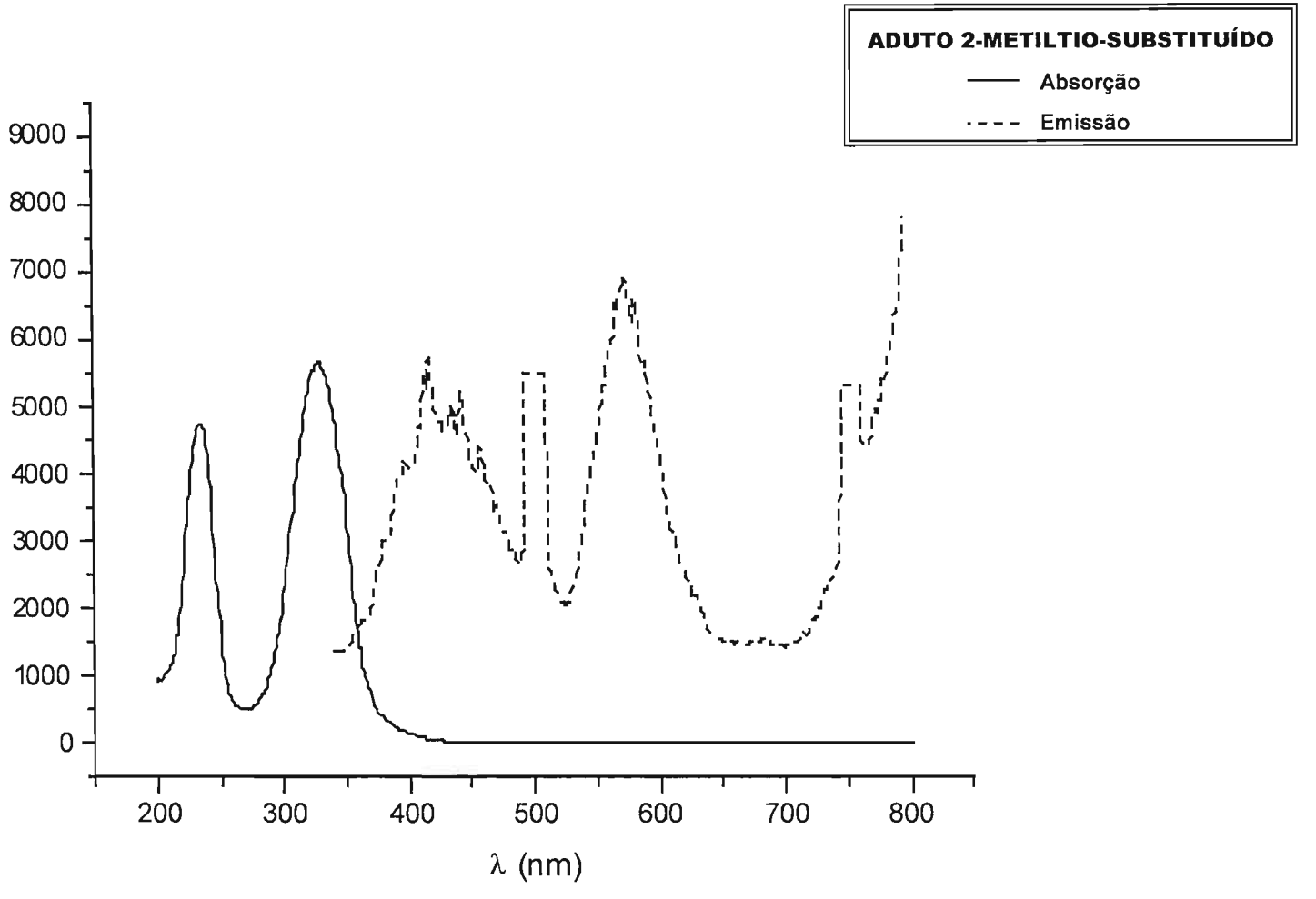


FIGURA VII.16: Determinação da energia singlete 0-0

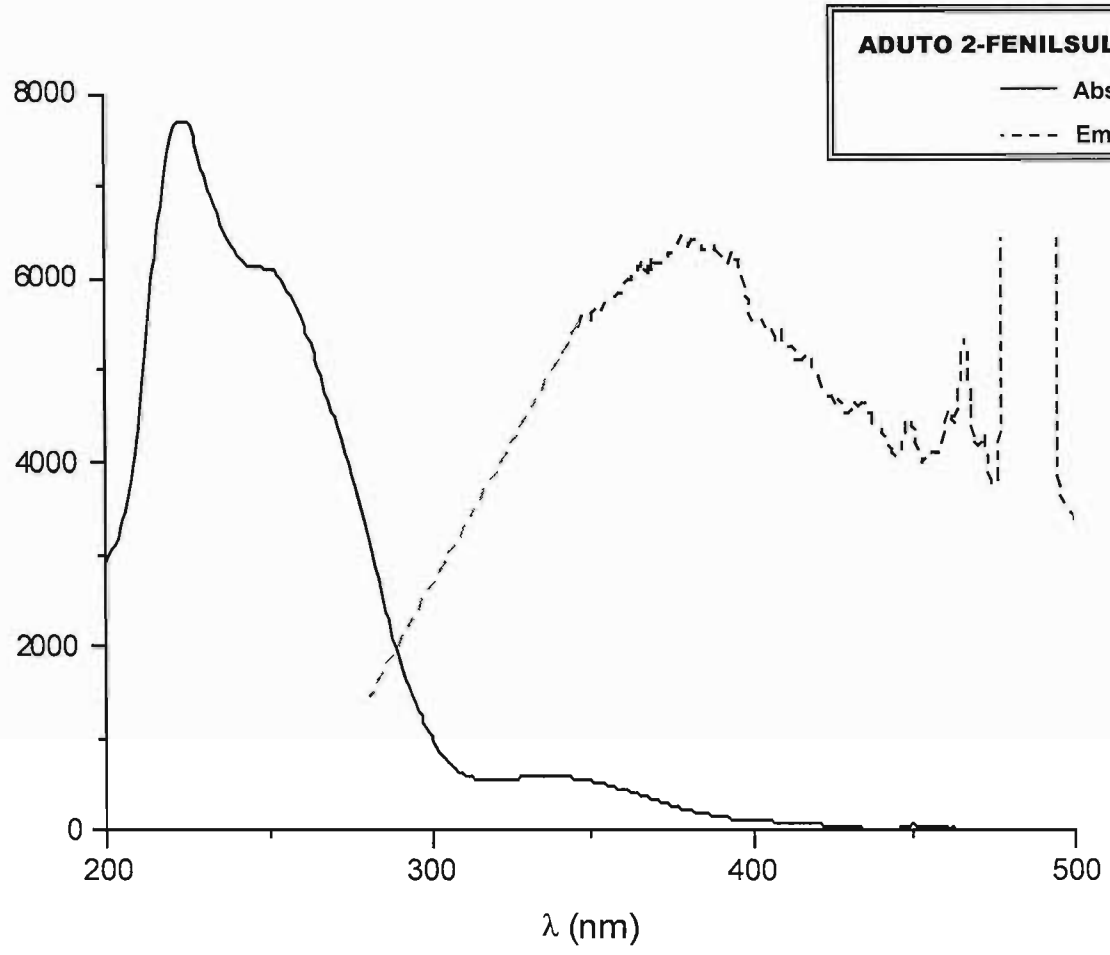


FIGURA VII.17: Determinação da energia singlete 0-0

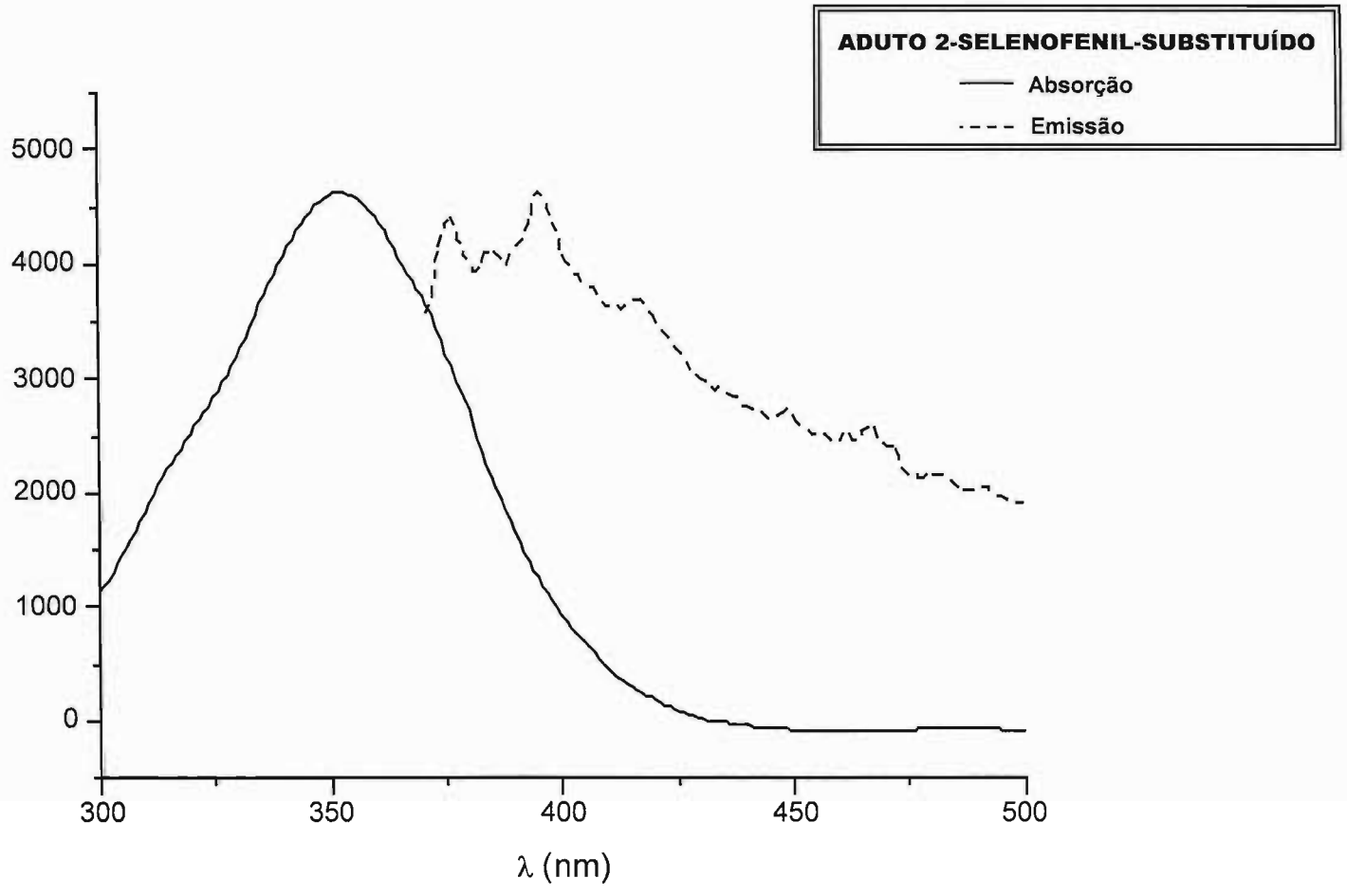


FIGURA VII.18: Determinação da energia singlete 0-0

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRECHT, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **348**: 31 (1906).

ALDER, K.; STEIN, G., *Angew. Chem.*, **50**: 510 (1937).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **501**: 247 (1933).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **514**: 1 (1934**a**).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **514**: 211 (1934**b**).

ALDER, K.; STEIN, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **514**: 247 (1934**c**).

AL-HAMDANY, R.; BRUCE, J.M.; HEATLEY, F.; KHALAFY, J., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 1395 (1985).

BARLTROP, A.; GILES, D., *J. Chem. Soc.* (C), 105 (1969).

BIGELOW, R.W. *J. Chem. Phys.*, **68**: 5086, (1978).

BROUWER, H.; STOTHERS, J.B.; TAN, C.T., *Org. Magn. Reson.*, **9**: 360 (1977).

BRUCE, J.M. In: COFFEY, S. (Ed.). *Rodd's chemistry of carbon compounds.* 2.ed. Amsterdã: Elsevier, 1974. vol. IIIB, cap. 8, p. 65-69.

CADD, H.H.; FEAST, W.J.; KENWRIGHT, A.M.; SAY, J.M., *Magn. Reson. Chem.*, 31: 801 (1993).

CAMPOS, I. P. DE. A; REZENDE, D.B.; LUCCHINI, V.; Di VITTA, C., *Magn. Reson. Chem.*, **41**: 77-79 (2003).

CAMPOS, I. P. DE. A; REZENDE, D.B.; MARCONDES M.E.R.; TOSCANO, V.G., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 23 (1991).

CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. *Advanced organic chemistry.* 2. ed. New York: Plenum Press, 1984. p. 557-67.

CARREÑO, M.C.; RUANO, J.L.G.; UBALDO, A., *Tetrahedron Lett.*, **30**: 4003 (1989).

CATALANI, L.H.; TOSCANO, V.G.; CAMPOS, I.P. de A., *J. Chem. Soc.*, Perkin 2, 1863 (1995).

CHAO, Y. L.; CHENG, X.& JOHANSSON,C. I., *J. Photochem. Photobiol.* A: Chem., **57**, 247 (1991).

CONANT, J.B.; FIESER, L.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**: 2194 (1923).

COOKSON, R.C.; CRUNDWELL, E.; HUDEC, J., *Chem. Ind.*, 1002 (1958).

COOKSON, R.C.; CRUNDWELL, E.; HILL, R.R.; HUDEC, J., *J. Chem. Soc.*, 3062 (1964**a**).

COOKSON, R.C.; HILL, R.R.; HUDEC, J., *J. Chem. Soc.*, 3043 (1964**b**).

DAKIN, H.D., *Am. Chem. J.*, **42**, 477 (1909)

DEKKER, J.; VAN VUUREN, J.; VENTER, D. P. *J. Org. Chem.*, **33**, 464-466 (1968)

DIELS, O.; ALDER, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **460**: 98 (1928).

DIELS, O.; BLOM, J.H.; KOLL, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **443**: 242 (1925).

DILLING, K.N., *Chem. Rev.*, **66**: 373 (1966).

GALIN, F.Z..; AFONICHEV, D.D.; LEHRMAN, B.M.; KAZAKOV, V.P.; TOLSTIKOV, G.A., *Zh. Org. Khim.*, **14**: 2308 (1978).

HOFFMANN, R.; WOODWARD, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**: 4388 (1965).

HOUK, K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4092 (1973).

LAMOLA, A.A.; TURRO, N.J. In: SMITH, K.C. (Ed). *The Science of Photobiology*. New York (USA): Plenum/Roseta, 1977. p 65.

LIBIT, L.; HOFFMANN, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**: 1370 (1974).

MARCHAND, A.P.; ANNAPURNA, P.; REDDY, S.P.; WATSON, W.H.; NAGI, A., *J. Org. Chem.*, **54**: 187 (1989).

MARCHAND, A.P.; SURI, S.C.; EARLYWINE, A.D.; POWELL, D.R.; VAN DER HELM, D., *J. Org. Chem.*, **49**: 670 (1984).

MEHTA, G.; SRIKRISHNA, A.; REEDY, A.V.; NAIR, M.S., *Tetrahedron*, **37**: 4543 (1981).

MEHTA, G.; REEDY, D.S.; REEDY, A.V., *Tetrahedron Lett.*, **25**: 2275 (1984).

MEHTA, G.; PADMA, S.; KARRA, S.R.; GOPIDAS, K.R.; CYR, D.R.; DAS, P.K.; GEORGE, M.V., *J. Org. Chem.*, **54**: 1342 (1989).

MORGANTE, C.G.; STRUVE, W.S., *Chem. Phys. Lett.*, **66**: 272 (1979).

NECKERS, D.J. *Introduction*. Disponível em <http://turmac13.chemcolumbia.edu/PDF_db/History/intro.pdf>, p.xvii-xxx. Acesso em: 10 jan. 2006.

OKAMOTO, Y.; KANEMATSU, K.; FUJIYOSHI, T.; OSAWA, E., *Tetrahedron Lett.*, **24**: 5645 (1983).

OKAMOTO, Y.; SENOKUCHI, K.; KANEMATSU, K., *Chem. Pharm. Bull.*, **32**: 4593 (1984).

OLIVERI-MANDALÃ, E.; DELEO, E., *Gazz. Chim. Ital.*, **70**: 186 (1940).

OLIVERI-MANDALÃ, E.; GIACALONE, A.; DELEO, E., *Gazz. Chim. Ital.*, **69**: 104 (1939).

PANDEY, B.; DALVI, P. V.; ATHAWALE, A. A.; PANT B. G.; KEWALE, P. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1505 (1990).

QUINA, F.H. In ADAM, W; CILENTO, G. (Ed) *Chemical and biological generation of excited states*, New York: Academic Press, 1982. p.1.

ROTHAGI–MUKHERIJI, K.K. Fundamentals of photochemistry, New Delhi, India: Wiley–Eastern, 1978.

ROZEBOOM, M.D.; TEGMO-LARSSON, I.M.; HOUK, K.N., *J. Org. Chem.*, **46**: 2338 (1981).

SCHEFFER, J. R.; DZAKPASU, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**: 2163-2173 (1978).

SCHEFFER, J. R.; DZAKPASU, A. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2163-2173.

SHASHKOV, A.S.; CHEREPANOVA, E.G.; KAS'YAN, L.J.; GNEDENKOV, L.Y.; BOMBUSHKAR, M.F., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., **3**: 564 (1980).

STANTON, J.F.; SATTELMEYER, K.W.; GAUSS, J.; ALLAN, M.; SKALICKY, T.; BALLY, T., *J. Chem. Phys.*, **115**:1 (2001).

TEDESCHI, E.; VIECO, F.H.S.; CAMPOS, I. P. DE A.; REZENDE, D. B., *em preparação* (2006).

TURRO, N.J. *Modern molecular photochemistry;* Menlo Park, California: The Benjamin/Cummings Publishing Co., 1978.

TURRO, N.J.; RAMAMURTHY, V.; CHERRY, W.; FARNETH, W., *Chem. Rev.*, **78**: 125 (1978).

UNDERWOOD, H.W.; WALSH, W.L., *J. Am. Chem. Soc.,* **58**: 646 (1936).

UNGNADE, H.E., *J. Am. Chem. Soc.,* **63**: 2091 (1941).

UNGNADE, H.E. ; ORWOLL, E.F., *Org. Syntheses,* **26**: 50 (1946).

UNGNADE, H.E. ; ZILCH, K.T., *J. Org. Chem.,* **15**: 1108 (1950).

VON EULER, H.; JOSEPHSON, K.O., *Chem. Ber.*, **53**: 822 (1920).

WASSERMAN, A., *J. Chem. Soc.*, 1511 (1935).

WASSERMAN, A., *J. Chem. Soc.*, 612 (1942).

WIESENFIELD, J.M.; IPPEN, E.P., *Chem. Phys. Lett.*, **67**: 213 (1979).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; DI VITTA, C., *Phosphorus Sulfur*, **25**: 147 (1985).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; DI VITTA, C.; Campos, I.P. de A., *Phosphorus Sulfur Silicon*, **47**: 153 (1990).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A., *An. Acad. Bras. Ci.*, **64**: 225 (1992**a**).

WLADISLAW, B.; MARZORATI, L.; CAMPOS, I.P. DE A.; VIERTLER, H., *J. Chem. Soc.,* Perkin 2, 475 (1992**b**).

WOODWARD, R.B.; HOFFMANN, R. *The Conservation of Orbital Symmetry.* Weinheim, Bergstraße (Alemanha): Chemie/Academic, 1970.

YATES, P.; SWITLAK, K., *Can. J. Chem*, **68**: 1894 (1990).