INSTITUTO DE QUÍMICA Universidade de São Paulo £: 13.626 A Prove March

1.1 1 1 1 1 2



# **Tese de Doutorado**

Fotoquímica de Derivados de Azuleno: Estudo Mecanístico de Derivados 4-Halometil Substituídos em Solventes Apolares e Polares.

# **Carlos Alberto Alves Ruiz**

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo 2000



Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

.

Ruiz, Carlos Alberto Alves
R934f Fotoquímica de derivados de azuleno: estudo mecanístico de derivados 4 - halometil substituídos em solventes apolares e polares / Carlos Alberto Alves Ruiz. -- São Paulo, 2001. 144p.
Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Baader, Josef Wilhelm
1. Fotoquímica: Físico-química: Orgânica I. T. II. Baader, Josef Wilhelm, orientador.

# "Fotoquímica de Derivados de Azuleno: Estudo Mecanístico de Derivados 4-Halometil Substituídos em Solventes Apolares e Polares".

# CARLOS ALBERTO ALVES RUIZ

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

Aprovado por:

Prof. Dr. JOSEF WILHELM BAADER IQ - USP (Orientador e Presidente)

Profa. Dra. VERA LÚCIA PARDINI IQ - USP

#### Prof. Dr. PAULO ROBERTO HRIHOROWITSCH MORENO IQ - USP

#### Prof. Dr. AURÉLIO BAIRD BUARQUE FERREIRA UFRRJ

Prof. Dr. DAVID ERNEST NICODEM UFRJ

> SÃO PAULO 03 DE FEVEREIRO DE 2000.

Aos meus pais, Diva e Mário, pelo amor, apoio e confiança durante todo este trajeto, à minha querida irmã Izabel, pelo amor e admiração e a minha esposa Evelin pelo amor, dedicação e pela força nas horas mais difíceis.

# Salmo 27

**1** O Senhor é a minha luz e a minha salvação; a quem temerei? O Senhor é a força da minha vida; de quem me recearei?

2 Quando os malvados, meus adversários e meus inimigos investiram contra mim, bara comerem as minhas carnes, tropeçaram e caíram.

3 Ainda que um exército se acampe contra mim, não se atemorizará o meu coração; e, se estourar contra mim a guerra, ainda assim conservarei a minha confiança.

4 Uma coisa peço ao Senhor, e a buscarei: que eu possa morar na casa do Senhor todos os dias da minha vida, para contemplar a formosura do Senhor, e inquirir no seu templo.

5 Pois, no dia da adversidade, me ocultará no seu pavilhão; no recôndito do seu tabernáculo, me acolherá; elevar-me-á sobre uma rocha.

6 Então minha cabeça será exaltada acima dos meus inimigos que estão ao redor de mim; e no seu tabernáculo oferecerei sacrifícios de júbilo; cantarei, sim, cantarei louvores ao Senhor.

7 Ouve, ó Senhor, a minha voz quando clamo; compadece-te de mim e responde-me.

8 Quando disseste: Buscai o meu rosto; o meu coração te disse a ti: O teu rosto, Senhor, buscarei.

9 Não escondas de mim a tua face, e não rejeites com ira o teu servo, tu que tens sido a minha ajuda. Não me enjeites nem me desampares, ó Deus da minha salvação.

10 Ainda que meu pai e minha mãe me desamparassem, o Senhor me acolheria.

11 Ensina-me, ó Senhor, o teu caminho, e guia-me por uma vereda plana, por causa dos que me espreitam.

12 Não me entregues à vontade dos meus adversários; pois contra mim se levantaram falsas testemunhas e os que só respiram violência.

13 Creio que hei de ver a bondade do Senhor na terra dos viventes.

14 Espera tu pelo Senhor; tem bom ânimo, e fortalece o teu coração; espera, pois, pelo Senhor.

#### Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Willi pela orientação sempre certa nas horas certas. E também pelos vários puxões de orelha absolutamente corretos nos momentos mais delicados. Muito obrigado por mostrar acima de tudo humildade, uma de suas qualidades (na minha opinião). Admiro muito você, não só como orientador, mas como o amigo que sempre foi.

À minha esposa Evelin, pelo amor e pela confiança de que um dia eu conseguiria atingir meu objetivo. Pelo apoio não só nas horas em que eu mais precisei de uma pessoa amiga, como também nas horas alegres em que sempre esteve comigo. Obrigado por me suportar durante todos esses anos. Eu te amo demais.

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

Ao Cassius, pelas várias pirâmides que matamos juntos no bar do Zé e pelas horas agradáveis de boas discussões (às vezes não!) que passamos no laboratório. Agradeço ainda pela grande ajuda, na hora em que eu mais precisava de ajuda. Obrigado pela admiração e confiança. Eu também te admiro bastante.

Ao Erick, pela ajuda que foi fundamental no design desta tese. Muito obrigado e continue sendo este cara bom e sempre disposto a ajudar a quem quer que seja. E pelo seu modo sempre gentil de tratar as pessoas.

Ao Ivan, pelas várias dicas de síntese, na tentativa de preparação dos (embaçados) compostos e pelas discussões sobre os mais variados assuntos e à Daisy pelo bom convívio e pela elucidação de várias dúvidas de fotoquímica.

À Sarah, pela grande ajuda durante uma boa parte deste trabalho, sem a qual eu iria demorar um pouco mais para terminar.

Ao Jaime, pelos vários truques indígenas que tive a oportunidade de aprender e pelas várias esticadas ao Portela (Bela Vista) para saborearmos aquele acarajé. Obrigado também por ter sido um grande amigo não só nas horas alegres, mas também nas horas mais difíceis.

Ao Zé, pelas horas agradáveis em que tivemos a chance de estarmos juntos, nas rodas de samba e nas trucadas nas quais pudemos ganhar várias cervejas dos marrecos. Agradeço também à sua família por ter me acolhido como a um filho.

Ao Ivan, pela ajuda que me deu no início da redação desta tese, deixando-me usar o seu computador e a Lígia pelos bons momentos e pela confiança.

Ao Rory (Roger) e a Marly (D. Maria), pela amizade e confiança que eu seria um doutor. Gosto muito de vocês.

Ao Xud's e ao Lique, pelo apoio e pelas discussões científicas (ou não) durante todo este tempo em que estive por aqui.

Ao Prof. F. Quina, pela sua colaboração nas medidas de fotólise de relâmpago.

Ao Zé Mário, Miguel, Agda, Beth, Joaquim e Ênio, pelo apoio técnico e pela paciência em suportar minha encheção de saco.

A todos do B12 e do B10: Analí, Ana Luíza, Eduardo, Edvaldo, Eliane, Fernando, Hellen, Janaína, Lílian, Luis (lolo), Luis Geraldo, Luis Gustavo, Magali, Maurício, Patrícia, Sandra, Serginho, Tiago, Valdecir, Davi, Fábio, Flávio, Idélcio (pi), Márcia, Marcos, Tereza Cristina, Virgínia e a todos aqueles de quem por ventura eu possa ter-me esquecido.

Ao Décio, pela ajuda sempre oportuna nas minhas inúmeras dúvidas de informática.

À Central Analítica, pelos serviços prestados durante todo este trabalho.

Atodos os meus amigos do IQ, que foram conquistados durante o tempo em que estive aqui. Não vou citar nomes para não correr o risco de esquecer alguém.

A todo pessoal da administração, em especial à Cibele, pela paciência e pelo bom humor em todas as festas em que nos encontrávamos; ao meu amigo Rodolfo pelas várias partidas de bilhar e cervejas no clube dos funcionários; ao Jaílton e ao Chico pela educação, bom humor com todos e rapidez nos serviços prestados, além da qualidade é claro.

Aos professores V. G. Toscano e K. Hafner pela amostra do 4,6,8-trimetil-azuleno que foi utilizada neste projeto.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, enquanto durou.

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

# Índice

AGRADECIMENTOS	IV
ÍNDICE	VI
ESQUEMAS	vm
FIGURAS	IX
TABELAS	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	.XV
1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Processos Fotofísicos e Fotoouímicos	1
1.2- REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DE COMPOSTOS DO TIPO AR-CH2-X:	8
1.3- PROPRIEDADES DE AZULENO E DERIVADOS	21
1.3.1- Considerações Gerais	21
1.3.2- Fotofisica de Azuleno	25
1.3.3- Fotoquímica de Azuleno	29
2- OBJETIVOS	33
3- PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1. Matediais	34
3.2 Métodos de $\Delta$ nái ise Utiti izados e Condições	34
3.2. PREPARACÃO DA N-METILADOS E CONDIÇÕES	35
3.5- Τ ΚΕΙ ΑΚΑÇÃO DA IV-METTI - ANILIDA DE SODIO (+)	36
3.5- PREPARAÇÃO DO USO DIVIDILE TO DE 6.8-DIMETIL AZOLENO (O)	30
$3.5^{-1}$ I KLI AKAÇÃO DO ILIKA I DOMINIKA I ODE 0,0 DIVETIL - VILLI I DIVO (5.5.5 DIVETIL) AZOLENO (7) $3.6^{-1}$ PREPARAÇÃO DO LO I OPOMETIL - 6.8-DIMETIL - 6.77 II ENO (1)	38
3.7. PREPARACÃO DO 4-RECOMMENTI-6, 8-DIMETTI-62012NO (1)	39
3.8. PREPARACÃO DO 4-HIDRÓXIMETIL -6.8-DIMETIL -4ZULENO (2). $(8)$ F 4-FORMIL -6.8-DIMETIL -4ZULENO (9)	
REACTORE KORNELIM	40
3.9. PREPARACÃO DO 1.2-RIS-14.6-DIMETTI AZU ENTLA (8)-ETANOI (10)	41
3.10 - <b>PREPARACÃO DO 4.</b> METÓXIMETIL -6 <b>8</b> -DIMETIL -471 II FNO(11)	42
3 11. PREPARACÃO DO 4-ETÓXIMETIL-6 8-DIMETIL-AZULENO (12)	43
3.12 PREPARACÃO DO 4-CI OROMETTI -1-METTI -7-ISOPROPIL-AZULI ENO (3)	44
3 13. PREPARAÇÃO DO 4 ELECTOROMENTE -1-METTE -7-ISOPROPEL-AZUERNO (3)	45
3 14. PREPARAÇÃO DO 1-CI ORO-4 6 8-TRIMETIL -AZULI FNO (14)	46
3.15. PREPARACÃO DO $(6.8-DIMETTI - 471 II EN 4-II) - 4-METÓXI-FENII METANO (15)$	47
3 16- <b>PREPARACÃO DO (6,0 DIMETIL AZULEN 4 IL) 4 METOAL METANO (15)</b>	48
3 17- PREPARAÇÃO DO (6,5 DIMETIL - AZULEN VIED VIED METANOL (18)	49
3.17.1- Preparação do 4-formil-6.8-dimetil-azuleno (9)	_ 49
3.17.2- Preparação do (6.8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetanol (18)	50
3 18- PREPARAÇÃO DO $(6.8 - DIMETTI - AZLILEN - 4.11) - FENTI METANOL (19)$	51
3.19- TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $(6.8-DIMETTI - AZUTEN-4-TI)$ -FENTI CLOROMETANO $(20)$ A DAPTIR C	0
(6.8-DIMETTI -4-AZULEN-4-IL)-FENILMETANO(16)	52
3 20)- TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO $(6.8-DIMETTI - AZI II EN-A-II) - (4-METO XI-FENII) PROMOMETANO (2)$	1)
A PARTIR DO (6,8-DIMETIL-4-AZULEN-4-IL)-4-METÓXI-FENILMETANOL	. 52

3.21- TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO (6,8-DIMETIL-AZULEN-4-IL)-(4-METÓXI-FENIL)CLOROMETA	NO
(22)COM HCL E SIMILARES	53
3.22- TENTATIVA DE PREPARAÇÃO DO TOSILATO DE (6,8-DIMETIL-AZULEN-4-IL)-(4-METÓXI-FENIL	)METANO
(23) COM CLORETO DE TOSILA E DE MESILA)	54
3.23- PREPARAÇÃO DO ACETATO DE (6,8-DIMETIL-AZULEN-4-IL)-4-METÓXI-FENILMETILA (24)	54
3.24- TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO (6,8-DIMETIL-AZULEN-4-IL)-(SMETIL)-CLOROMETANO (25)	55
3.24.1- Com dimetil di-sulfeto (CH <sub>3</sub> -S-S-CH <sub>3</sub> )	55
3.24.2- Com metanotio-sulfonato de metila (CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> -S-Me)	56
3.24.3- Com hexacloro-etano (Cl <sub>3</sub> C-CCl <sub>3</sub> )	57
3.25- FOTÓLISES DOS DERIVADOS 1 E 2 EM SOLVENTES POLARES:	57
3.26- FOTÓLISE DOS DERIVADOS 1, 2 E 3 EM SOLVENTES APOLARES	58
3.27- DETERMINAÇÃO DO FATOR RESPOSTA DOS FOTOPRODUTOS DAS FOTÓLISES DOS DERIVADOS	DE
AZULENO 59	
3.28- ACTINOMETRIA	
3.29- FOTÓLISE-RELÂMPAGO	64
4- RESULTADOS	65
4.1- PREPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS PADRÕES CROMATOGRÁFICOS E DOS DERIVADOS DE AZU	JLENO 65
4.1.1- Sintese dos Derivados 1 a 3:	65
4.1.2- Preparação dos Padrões Cromatográficos:	65
4.1.3- Preparação do 1-cloro-4,6,8-trimetilazuleno (14):	66
4.2- FOTÓLISES DE 4-CLOROMETIL-6,8-DIMETIL-AZULENO (1) E 4-BROMOMETIL-6,8-DIMETIL-AZUL	ENO (2)
EM SOLVENTES POLARES	68
4.3- FOTÓLISES DOS DERIVADOS 1, 2 E 3 EM SOLVENTES APOLARES:	76
5- DISCUSSÃO	89
5.1- Fotólises Convencionais	89
5.1.1- Em Solventes Apolares	89
5.1.2- Efeito de Doadores de Hidrogênio	
5.2- SOLVENTES POLARES	
5.3- FOTÓLISE-RELÂMPAGO	100
6- CONCLUSÃO	103
7- ANEXOS	104
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

## Esquemas

Esquema 1	9
Esquema 2	10
Esquema 3	11
Esquema 4	14
Esquema 5	14
Esquema 6	15
Esquema 7	16
Esquema 8	17
Esquema 9	19
Esquema 10	19
Esquema 11	20
Esquema 12	21
Esquema 13	30
Esquema 14	31
Esquema 15	65
Esquema 16	66
Esquema 17	67
Esquema 18	69
Esquema 19	77
Esquema 20	81
Esquema 21	
Esquema 22	91
Esquema 23	92
Esquema 24	95
Esquema 25	99
Esquema 26	100

## Figuras

•	Figura 1: Processos de interesse ao estudo de fotoquímica.
•	Figura 2: Diagrama de Jablonski para os diversos caminhos fotofísicos.
	Figura 3: Descrição esquemática de superfícies de energia, mostrando a relação entre
pro	cessos fotofísicos não-radiativos e processos fotoquímicos (TURRO, 1978).
•	Figura 4: Eventos em uma foto-reação (LAMOLA & TURRO, 1977)
•	Figura 5: Estrutura dos derivados do biciclo-(0.3.5)-decapentaeno mais comuns, sendo
que	e os dois primeiros foram utilizados neste projeto.
•	Figura 6: Iso-superfícies de naftaleno (1) e azuleno (2) mostrando a distribuição de
car	ga nas mesmas (vermelho: carga negativa, azul: carga positiva).
	Figura 7: Desativação do azuleno do $S_1$ para o $S_0$ , ocorrendo por uma intersecção
côr	nica calculada por CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) e MMVB
(M	olecular Mechanics Valence Bond).
	Figura 8: Espectro de absorção do composto 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno (1).
	Figura 9: Espectro de absorção do composto 4-bromometil-6,8-dimetil-azuleno (2). 4
•	Figura 10: Espectro de absorção do composto 4-clorometil-1-metil-7-isopropil-azuleno
(3).	45
•	Figura 11: Diversos padrões cromatográficos derivados de azuleno usados para a
det	erminação dos Fatores de Resposta6
•	Figura 12: Gráfico de I <sub>integrado</sub> em função do tempo de irradiação da solução de
act	inômetro6
•	Figura 13: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol. $L^{-1}$ ) em H <sub>3</sub> CCN/H <sub>2</sub> O (2%), a 313
nm	. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: $1, r = 0,995; 8, r$
= (	<b>9,997)</b> 7
•	Figura 14: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol. $L^{-1}$ ) em H <sub>3</sub> CCN/H <sub>2</sub> O (5%), a 313
nm	. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: $1, r = 0,999; 8, r$
= (	7,983)7
•	Figura 15: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol. $L^{-1}$ ) em $H_3CCN/H_2O$ (10%), a 313
nm	. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: $1, r = 0,993; 8, r$
= (	<b>),995)</b> 7
•	Figura 16: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol. $L^{-1}$ ) em H <sub>3</sub> CCN/H <sub>2</sub> O (20%), a 313
nm	. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0,997;$ 8, r
= (	<b>),990)</b> 7
•	Figura 17: Perfil cinético da fotólise de 1 (4,2 mmol. $L^{-1}$ ) em H <sub>3</sub> COH/H <sub>2</sub> O (20%), a 313
nm	. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0,995$ ; 11,
= <b>(</b>	<b>7,984)</b> 7
•	Figura 18: Perfil cinético da fotólise de 1 (4,25 mmol. $L^{-1}$ ) em H <sub>3</sub> COH/H <sub>2</sub> O (50%), a 31.
nm	. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0,996$ ; 8, r
= <b>(</b>	0,987; 11, r = 0,981).
•	Figura 19: Perfil cinético da fotólise de 1 (3,3 mmol. $L^{-1}$ ) em $C_2H_5OH/H_2O$ (20%), a 313
nm	. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0,994$ ; 12,
= (	<b>),993)</b> 7

• Figura 20: Perfil cinético da fotólise de 1 em ciclo-hexano. irradiada a 254 nm.
Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0.997$ : 5, $r =$
0,992; 14, r = 0,996; 27, r = 0,996). 79
• <b>Figura 21</b> : Perfil cinético da fotólise de 1 em ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol. $L^{-1}$ ), irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0,999$ ; 5, $r = 0,997$ ; 14, $r = 0,998$ ; 27, $r = 0,991$ ). 80
• Figura 22: Perfil cinético da fotólise de 1 em ciclo-hexano/iso-propanol (1,0 mol.L <sup>-1</sup> )
irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0.992$ ; 5, $r = 0.998$ ; 14, $r = 0.992$ ; 27, $r = 0.992$ ).
• Figura 23: Perfil cinético da fotólise de 1 em benzeno a 254 nm. Consumo de reagente e
formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,998; 14, r = 0,997)81
• Figura 24: Perfil cinético da fotólise de 1 em benzeno/1,4-ciclo-hexadieno a 254 nm.
Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0,994$ ; 5, $r =$
<i>0,990; 14, r = 0,988) 82</i>
• Figura 25: Perfil cinético da fotólise de 1 em iso-octano a 254 nm. Consumo de reagente
<i>e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,994; 5, r = 0,995; 14, r = 0,994; 27, r = 0,980).</i>
• Figura 26: Perfil cinético da fotólise de 1 em iso-octano/1,4-ciclohexadieno a 254 nm.
Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, $r = 0.996$ ; 5, $r =$
0,992; 14, r = 0,997). 83
• Figura 27: Perfil cinético da fotólise de 2 em ciclo-hexano irradiada a 254 nm. Consumo
de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 2, $r = 0,999$ ; 5, $r = 0,995$ ; 26, $r = 0,993$ ).
• Figura 28: Perfil cinético da fotólise de 2 em ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 2, $r = 0,995$ ; 5, $r = 0,996$ ; 14, $r = 0,992$ ). 85
• Figura 29: Perfil cinético da fotólise do derivado 3 em ciclo-hexano irradiada a 254 nm.
Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 3, $r = 0,998$ ; 29, $r =$
0,996; <b>30</b> , <i>r</i> = 0,995; <b>32</b> , <i>r</i> = 0,998)87
• Figura 30: Perfil cinético da fotólise de derivado 3 em ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno
$(1,0 \text{ mol.}L^{-1})$ a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação
<i>linear:</i> 3, $r = 0,999$ ; 29, $r = 0,994$ ; 32, $r = 0,995$ )87
• Figura 31: Perfil cinético da fotólise de 3 em benzeno/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol.L <sup>-1</sup> ) a
254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 3, $r = 0,993$ ;
<b>29</b> , <i>r</i> = 0.994; <b>32</b> , <i>r</i> = 0.997).

## Tabelas

<ul> <li>Tabela I: Energia de um mol de fóton, nas regiões do visível e do ultra-</li> </ul>	violeta 3
• Tabela II: Cálculo de densidades de carga calculadas para alguns esta	dos eletrônicos da
azuleno	30
• Tabela III: Fotoprodutos encontrados na fotólise de azuleno em alguns	s solventes
clorados.	32
• Tabela IV: Relações entre as áreas e as concentrações de padrão-inter	no e dos diversos
padrões cromatográficos preparados por via térmica, para o cálculo dos fa 60	tores de resposta.
• Tabela V: Actinometria para as lâmpadas de mercúrio de baixa pressã	o com emissão em
254 nm.	63
• Tabela VI: Influência da [H <sub>2</sub> O] sobre a fotólise de 1 em acetonitrila, a	pós 60 minutos de
irradiação a 313 nm.	70
• Tabela VII: Distribuição de fotoprodutos da fotólise do derivado 1 em	álcoois e misturas
álcool/água após 60 minutos de irradiação a 313 nm.	76
• Tabela VIII: Distribuição de fotoprodutos da fotólise de 1 em vários so	lventes apolares
após 60 minutos de irradiação a 254 nm.	- 78
• Tabela IX: Distribuição de fotoprodutos da fotólise de 2 em ciclo-hexa	no puro e mistura
após 60 minutos de irradiação a 254 nm.	- 84
• Tabela X: Distribuição de fotoprodutos da fotólise de 3 em solventes ap	olares após 60
minutos de irradiação a 254 nm.	- 86

### Lista dos compostos citados neste trabalho



### Lista dos compostos citados neste trabalho (cont.)



#### Resumo

Este trabalho relata um estudo da fotólise de 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno (1), 4-bromometil-6,8-dimetil-azuleno (2) e 4-clorometil-1-metil-7-isopropilazuleno (3), em solventes polares e apolares. Os fotoprodutos foram analisados e identificados ou por cromatografia a gás, comparando-se com padrões autênticos, ou por espectrometria de massas. Em solventes polares, foram obtidos somente produtos provenientes de clivagem heterolítica da ligação C-halogênio, enquanto, em solventes apolares foi observada somente a presença de fotoprodutos de origem radicalar.

O produto majoritário na fotólise de 1 em solventes apolares, em todas as condições experimentais, foi identificado como 1-cloro-4,6,8-trimetil-azuleno, um isômero do reagente, cuja formação não é afetada pela presença de doadores de hidrogênio. Entretanto, este isômero não foi observado em solventes polares, em nenhuma condição experimental. Resultados similares foram obtidos nas fotólises de 2 e de 3.

Com base nestas observações, foi possível formular um mecanismo geral para a fotólise dos derivados de azuleno estudados. Em solventes apolares ocorre clivagem homolítica, levando exclusivamente a produtos provenientes de reações radicalares. Em solventes polares, ao contrário dos mecanismos propostos na maioria dos trabalhos de literatura, ocorre clivagem heterolítica *direta*, sem o envolvimento de um par radicalar inicial que levaria à formação do carbocátion via transferência de elétron.

Foram feitos, ainda, estudos de fotólise por pulso de laser utilizando-se soluções do derivado 1 em solventes apolares e polares. Entretanto, em nenhuma condição experimental foi possível detectar absorção transiente.

#### Abstract

This work reports a study on the photolysis of 4-chloromethyl-6,8dimethylazulene (1), 4-bromomethyl-6,8-dimethylazulene (2) and 4-chloromethyl-1-methyl-7-isopropylazulene (3) in polar and apolar solvents. The obtained photoproducts were analyzed and identified by gas chromatography, in comparison to authentic standards or by mass spectrometric analysis. In polar solvents, only products formed by the heterolytic cleavage of the C-X (X = Cl and Br) bond are obtained, whilst, in apolar solvents, only photoproducts originated from radical reactions are observed.

The major product in apolar solvents in the photolysis of **1**, in all experimental conditions, was identified as 1-chloro-4,6,8-trimethylazulene, an isomer of the reagent, whose formation is not affected by the presence of hydrogen donors. However, this isomer is not observed in polar solvents in any experimental conditions. Similar results are obtained in the photolysis of **2** and **3**.

These observations allowed us to formulate a general mechanism for the photolysis of the azulene derivatives studied. In apolar solvents, homolytic bond cleavage occurs leading exclusively to the formation of products originated from radical reactions. However, in polar solvents direct heterolytic bond cleavage occurs, without the involvement of an initial radical par which would lead to carbocation formation by electron transfer, in oposition to the mechanism proposed in most of the literature works.

Flash photolysis studies with **1** in apolar and polar solvents were also performed. However, it was not possible to detect any transient absorption in all experimental conditions used.

#### 1- Introdução

#### 1.1- Processos Fotofísicos e Fotoquímicos

Tendo o Sol como figura central, a fotoquímica é básica para o mundo em que vivemos. Os processos fotoquímicos têm sido intimamente relacionados ao desenvolvimento do homem e seu meio ambiente. Acredita-se que a evolução do processo de fotossíntese, convertendo-se  $CO_2$  e  $H_2O$  em carboidratos, tornou a presença de vida na Terra, possível.

Antes de 1817, mudanças fotoquímicas tais como a foto-descoloração de materiais coloridos, a fotossíntese em plantas e o escurecimento de haletos de prata foram observadas e estudadas apenas qualitativamente. Uma abordagem quantitativa para a fotoquímica foi iniciada por Grotthus e Draper, no começo do século XIX, a partir de suas observações utilizando luz para induzir mudanças químicas. Tendo em vista os resultados obtidos, os autores enunciaram a primeira lei da Fotoquímica: "Somente a luz que é absorvida por um sistema pode ser efetiva na produção de mudanças fotoquímicas neste sistema" (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

A partir daí, o estudo da química utilizando luz tornou-se fundamental, até que Stark (em 1908) e Einstein (em 1912) enunciaram a segunda lei, conhecida como lei de estado de Stark-Einstein: "A absorção de luz por uma molécula é um processo de um quantum. Se assim for, a soma dos rendimentos quânticos dos processos primários (\$) deverá ser a unidade". Nestes processos primários podem ser incluídos a dissociação, a isomerização, a fluorescência, a fosforescência, as transições não-radiativas e as transformações químicas que levam à destruição ou à desativação da molécula excitada (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

Reações fotoquímicas são conhecidas nos laboratórios há quase tanto tempo quanto se estuda a Química. Muitas observações foram acidentais e permaneceram sem explicação, sendo empregada uma abordagem sistemática para o estudo destes eventos somente no final do século XIX.

O primeiro passo de qualquer transformação fotoquímica consiste na absorção de um fóton por uma molécula, levando esta a um estado eletronicamente excitado, no qual esta molécula possui propriedades físicas e químicas diferentes daquela no estado fundamental. A fotólise é a mais geral das foto-reações pois, por definição, ela envolve a clivagem de uma ligação, induzida pela absorção de um fóton. Virtualmente, todos os tipos de moléculas poderão sofrer a quebra de uma ligação se irradiadas em um comprimento de onda apropriado, uma vez que as energias da radiação visível e UV são da mesma ordem de magnitude das apresentadas pelas ligações covalentes mais comuns nos compostos orgânicos (C-H = 397 kJ/mol cerca de 300 nm; C-O = 368 kJ/mol cerca de 325 nm). A energia de dissociação por mol para muitas moléculas, se situa entre 150kJ e 600 kJ. Alguns valores para as energias das radiações na região do visível e do ultra-violeta são apresentados na Tabela I. Verifica-se facilmente que as energias disponíveis nessa faixa são suficientes para a dissociação da maior parte das moléculas orgânicas. O mesmo intervalo de energias é requerido para transições eletrônicas em muitos átomos ou moléculas. Por exemplo, antraceno tem uma banda de absorção que apresenta um máximo a um comprimento de onda de 365 nm. Isto significa que um fóton deste comprimento de onda é absorvido por uma molécula de antraceno, para promovê-la do estado fundamental So, para o seu primeiro estado eletronicamente excitado (S1).

A ativação térmica difere da ativação fotoquímica, pois este último processo é mais específico. A luz é absorvida por um cromóforo, que corresponde a parte de uma molécula que pode ser bem maior. Isto nos leva a afirmar que um fóton de determinada energia, correspondente a um comprimento de onda específico, somente poderá excitar uma molécula capaz de absorver naquele comprimento de onda. Isto é estritamente verdadeiro para uma fonte de luz normal, contudo pode requerer modificações para processos bifotônicos com fontes intensas de luz (lasers).

<u></u>	Comprimento de onda (λ) aproximado (nm)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	kJ	<b>kcal/mol</b>	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

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

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 p*K e* potenciais de 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 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. As distâncias de equilíbrio entre as ligações podem aumentar cerca de 15% ou mais. Os ângulos entre as ligações podem mudar por mais de 80<sup>o</sup> devido às mudanças no grau de hibridização *s-p*. Para moléculas poliatômicas com a mesma configuração eletrônica, mas que diferem na multiplicidade de spin, estas

podem, em termos de repulsão elétron-elétron nos estados singlete e triplete, induzir um aumento das diferenças de geometria e comprimento de ligação. Estas mudanças na geometria são refletidas nas respectivas bandas de absorção na forma de mudanças vibracionais e de intensidade (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

O estudo dos processos fotofísicos, ou seja, das transições radiativas e não-radiativas que interconvertem os estados excitados de uma mesma espécie entre si, ou com o estado fundamental (S<sub>0</sub>), auxiliam na compreensão dos mecanismos de reação envolvidos nos processos fotoquímicos. Estes últimos são processos onde, a partir de um estado eletronicamente excitado, são formados produtos, geralmente no estado fundamental, possuindo estruturas químicas diferentes do reagente. A **Figura 1** apresenta o esquema que resume os principais processos fotofísicos e fotoquímicos (TURRO, 1978).



#### • Figura 1: Processos de interesse ao estudo de fotoquímica.

Uma molécula excitada a um elevado estado energético sempre 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. Alguns são processos unimoleculares e determinados pelas propriedades intrínsecas da molécula, enquanto outros dependem de perturbações externas as quais podem envolver colisões bimoleculares. O ato inicial da absorção promove a molécula para um elevado estado energético (S2, S3, etc.) ou para níveis vibracionais elevados do S1 em um período de tempo de 10<sup>-15</sup> s, obedecendo ao princípio de Franck-Condon. Todos os outros processos fotofísicos ocorrem comumente em um período de tempo entre 10<sup>-12</sup>-10<sup>-3</sup> s e as prioridades entre todos estes processos competitivos são estabelecidas por suas constantes de velocidade relativas. As moléculas eletronicamente excitadas, sejam elas singlete (S<sub>n</sub>) ou triplete (T<sub>n</sub>), 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, S<sub>1</sub> ou T<sub>1</sub> (TURRO, et al., 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 foto-reação, por caminhos radiativos como emissão de fluorescência, ou não-radiativos, como conversão interna. Conversões internas do S<sub>1</sub> para S<sub>0</sub> tem constantes de velocidade relativamente pequenas (10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup> ou menos), quando comparadas com aquelas referentes aos mesmos processos partindo de estados energéticos superiores que decaem ao  $S_1$  (constantes de 10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup>). O cruzamento intersistema envolve transições não-radiativas do singlete para o triplete, podendo este decair para So por um processo radiativo que seria emissão de fosforescência, ou processo não-radiativo, que envolveria o cruzamento intersistema reverso e conversão interna. As constantes de velocidade para cruzamento inter-sistema podem ter valores em torno de 10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup> mas, devido a fatores de restrição de spin, estas variam de 10<sup>11</sup> para 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>. Ambos os processos não-radiativos podem efetivamente competir com a emissão de fluorescência que tem constantes de velocidade em torno de 10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>. Estes diferentes caminhos estão esquematizados no diagrama apresentado à Figura 2.

A fronteira que difere um processo fotoquímico de um fotofísico, dependendo da maneira pela qual se encarem estes processos, não está efetivamente definida. Uma maneira particularmente efetiva de compreender estes processos seria considerar as superfícies de energia potencial. É sabido que uma curva de energia potencial descreve, por assim dizer, o movimento nuclear da molécula; assim, cada ponto na curva representa uma geometria nuclear específica (eixo horizontal) e uma energia específica (eixo vertical). Para uma dada geometria nuclear, a energia da molécula é determinada, principalmente, por sua configuração eletrônica.





• Figura 2: Diagrama de Jablonski para os diversos caminhos fotofísicos.

De fato, podem-se descrever as transições não-radiativas, de maneira abrangente, como 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, resultando no ciclo fotoquímico (R +  $h_V \rightarrow R^* \rightarrow R$ ), ou seja, por decaimento não-radiativo *– conversão interna* ou *relaxamento vibracional*, elas podem retornar à geometria original. Entretanto, pequenas alterações na geometria nuclear podem conduzir a molécula a uma geometria no estado fundamental que facilite a formação dos produtos, como é mostrado na figura abaixo (TURRO, 1978).



• Figura 3: Descrição esquemática de superfícies de energia, mostrando a relação entre processos fotofísicos não-radiativos e processos fotoquímicos (TURRO, 1978).

Um estado eletronicamente excitado pode dar início a uma reação fotoquímica que termina com o aparecimento do produto primário em seu estado fundamental. Os processos fotoquímicos primários que ocorrem inicialmente numa fotorreação nem sempre originam, diretamente, produtos estáveis, sendo mais comuns intermediários reativos (**Figura 4**), 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 ao fotoprodutos (LAMOLA & TURRO, 1977).



Figura 4: Eventos em uma foto-reação (LAMOLA & TURRO, 1977)

As reações fotoquímicas podem ser classificadas em dois tipos: (1) reações unimoleculares que envolvem essencialmente o cromóforo em seu estado excitado; e (2) reações bimoleculares, onde participam espécies no estado fundamental. Como exemplos de reações unimoleculares podemos citar a fotólise, os rearranjos moleculares e as isomerizações *cis-trans*. Como exemplos de reações bimoleculares temos a cicloadição, a abstração de hidrogênio, a adição a sistemas insaturados e a transferência de elétrons (TURRO, 1978).

#### 1.2- Reações Fotoquímicas de Compostos do Tipo Ar-CH<sub>2</sub>-X:

Reações fotoquímicas de compostos do tipo Ar-CH<sub>2</sub>-X devem ocorrer através da clivagem da ligação C-X. Dependendo da natureza do grupo Ar e do grupo de partida X, assim como do solvente utilizado e da natureza do estado excitado responsável pela transformação, podem ser observados fotoprodutos cuja formação seria proveniente de clivagem heterolítica da ligação, com o envolvimento de um carbocátion ou, por outro lado, de uma clivagem homolítica, envolvendo reações radicalares (CRISTOL & BINDEL, 1983). A fotólise destes compostos, quando efetuada em um álcool do tipo (R<sub>2</sub>HCOH), pode levar à formação dos fotoprodutos mostrados no **Esquema 1**, resultado de clivagem homolítica e heterolítica da ligação C-X de compostos Ar-CH<sub>2</sub>-X em R<sub>2</sub>HCOH.

O aparecimento do fotoproduto **B** pode ser explicado por uma quebra heterolítica, enquanto os fotoprodutos **C** a **E** resultam da clivagem homolítica da ligação C-X, envolvendo reações radicalares como dimerização, abstração de hidrogênio e recombinação com radicais do solvente (**Esquema 1**).

Esquema 1

$$\begin{array}{c|c} \text{ArCH}_{2}X & \xrightarrow{\mathbb{R}_{2}\text{HCOH}} & \text{ArCH}_{2}\text{OCHR}_{2} & + & \text{ArCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{Ar}\\ \hline \text{(A)} & & (B) & & (C) \\ & & \text{ArCH}_{3} & + & \text{ArCH}_{2}\text{CR}_{2}\text{OH}\\ & & (D) & & (E) \end{array}$$

Os fatores que influenciam a distribuição entre os diferentes fotoprodutos de solvólise e os fotoprodutos radicalares não se encontram completamente estabelecidos na literatura (CRISTOL & BINDEL,1983 e PINCOCK, 1997), além da observação trivial de que solventes próticos como álcoois favorecem a heterólise, enquanto solventes apolares como ciclo-hexano facilitam a obtenção de fotoprodutos radicalares. Entretanto, resultados contraditórios a esta observação constam da literatura (SLOCUM & SCHUSTER, 1984): por exemplo, para compostos 1-naftilmetil-X (X = CI e SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), sendo a fotólise feita em metanol, foi observada uma predominância de compostos provenientes de clivagem homolítica (ARNOLD *et al.*, 1985; SLOCUM & SCHUSTER, 1984).

A irradiação direta de vários derivados clorometilados e bromometilados de hidrocarbonetos aromáticos em água/álcool leva à formação dos carbinóis correspondentes com altos rendimentos químicos. O fato do oxigênio dissolvido não suprimir a reação foi tomado como evidência de que a solvólise se dê através de clivagem heterolítica, diretamente do estado excitado singlete (IVANOV *et al.*, 1973).

Por outro lado, em resultado que discorda desse modelo, Cristol e Greenwald (CRISTOL & GREENWALD, 1976), estudando a fotólise de cloreto de benzila em solventes próticos, observaram que a irradiação direta deste em metanol não resultou na formação do produto de solvólise, o éter benzil metílico, sendo observados apenas os produtos radicalares enquanto, na irradiação sensibilizada por tripletes, foi obtido exclusivamente o produto de solvólise. Com base em tais resultados, estes autores propuseram que o estado excitado singlete cliva homoliticamente e que um estado triplete é o responsável pela heterólise.

9

Hyomaki e Koskikalio (HYOMAKI & KOSKIKALIO, 1977), ao estudarem a irradiação de cloreto de benzila em misturas de metanol/água observaram a formação de fotoprodutos de solvólise (álcool e éter) assim como de produtos radicalares. Com base nos resultados obtidos pela utilização de misturas de diferentes proporções de álcool/éter, foi sugerido um mecanismo envolvendo uma clivagem homolítica inicial a partir do estado excitado singlete, seguida pela competição entre a transferência de elétron dentro da gaiola de solvente (resultando no cátion benzílico e, portanto, em produtos de solvólise) e a difusão dos radicais para fora da gaiola (resultando em produtos radicalares), como sumariados no **Esquema 2**.

#### Esquema 2



Na fotólise direta de haletos de benzila e sais de amônio correspondentes, os mesmos produtos de solvólise e de clivagem homolítica foram observados por vários pesquisadores (APPLETON *et al.*, 1974; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON, BLOCKLEHURST *et al.*, 1980; APPLETON *et al.*, 1980; LILLIS *et al.*, 1980). Entretanto, na fotólise sensibilizada por triplete apenas haletos de benzila formam o produto de solvólise (APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON, BROCKLEHURST *et al.*, 1980), enquanto os sais de amônio correspondentes formam exclusivamente produtos radicalares (APPLETON *et al.*, 1974; APPLETON *et al.*, 1974;

Em função dos resultados obtidos nas fotólises direta e sensibilizada de haletos e acetatos de benzila (APPLETON, BROCKLEHURST *et al.*, 1980; APPLETON *et al.*, 1977) e dos sais de amônio correspondentes (APPLETON *et al.*, 1974; APPLETON *et al.*, 1980; LILLIS *et al.*, 1980), McKenna e colaboradores propuseram um mecanismo que envolve a clivagem homolítica a partir do estado singlete como também do estado triplete (**Esquema 3**). O par de radicais singlete seria o responsável pela formação de produtos iônicos através

da transferência de elétron dentro da gaiola de solvente, enquanto o par de radicais triplete promoveria a formação dos produtos radicalares quando estes radicais abandonassem a gaiola. Além disso, o par de radicais triplete poderia cruzar para o singlete (ISC) e assim também resultar na formação de produtos de solvólise (APPLETON *et al.*, 1974; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON, BROCKLEHURST *et al.*, 1980; APPLETON *et al.*, 1980; LILLIS *et al.*,1980). A ocorrência do ISC entre o par de radicais triplete e singlete depende crucialmente da natureza do grupo X.

#### Esquema 3



Um detalhado estudo da fotólise de cloretos de benzila substituídos, em *t*-butanol, mostrou que reações sensibilizadas por triplete favorecem a heterólise enquanto, na irradiação direta, o caminho preferido é a clivagem homolítica da ligação C-X. Entretanto, estes resultados não são tão claros, visto não haver uma preferência significativa por um dos caminhos em particular, pois em todos os casos encontrou-se mistura de compostos tanto de origem radicalar como proveniente de clivagem heterolítica (CRISTOL & BINDEL, 1980). Tal resultado discorda frontalmente do mecanismo proposto por McKenna (**Esquema 3**), embora concorde com outros trabalhos (CRISTOL & GREENWALD, 1976). Adicionalmente, os resultados obtidos mostraram que não existe correlação entre os rendimentos quânticos de foto-solvólise e as constantes  $\sigma$  de Hammett ou  $\sigma$ + de Brown. Um fato não muito surpreendente, tendo em vista que este rendimento quântico não é determinado por uma constante de velocidade, mas por vários fatores, como, por exemplo, tempo de vida do intermediário formado e viscosidade do solvente.

Em trabalhos posteriores, ainda referentes a cloretos de benzila em *t*-butanol, ao estudar a irradiação sensibilizada por triplete (CRISTOL & BINDEL, 1980; CRISTOL & BINDEL, 1981), os autores propuseram que os produtos iônicos seriam formados a partir do estado excitado triplete T<sub>2</sub> de tempo de vida curto. Na irradiação direta, o estado triplete T<sub>2</sub> seria populado por um estado excitado singlete superior, através de ISC. O estado T<sub>2</sub> seria o principal responsável pela formação dos produtos de solvólise, enquanto que o primeiro estado excitado triplete (T<sub>1</sub>) não levaria à formação de produtos. O que encontra suporte na literatura, visto que foto-reações a partir de estados excitados superiores foram descritas por vários pesquisadores, para os mais variados compostos (MIRBACH *et al.*, 1978; HENNE *et al.*, 1979; ULLMAN & BAUMANN, 1970; CHAPMAN *et al.*, 1968; DE MAYO *et al.*, 1967; WAGNER & BUCHECK, 1969; DE MAYO *et al.*, 1970; WAGNER *et al.*, 1976; WAGNER *et al.*, 1979).

O mecanismo de dissociação de halo-aromáticos, especificamente halonaftalenos e halo-metil-naftalenos, foi verificado como sendo dependente do estado eletrônico de excitação e da natureza dos substituintes no anel (ARNOLD *et al.* 1985). A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que a clivagem homolítica ocorre do segundo estado triplete (T<sub>2</sub>), alcançado por ISC a partir do segundo estado singlete (S<sub>2</sub>), e que o primeiro estado singlete (S<sub>1</sub>) não leva à formação de fotoprodutos, o que encontra analogia em trabalhos de outros autores (GRIESER & THOMAS, 1980).

Em estudos similares, Slocum e Schuster (SLOCUM & SCHUSTER, 1984), investigando a fotoquímica de haletos de naftil-metila, identificaram o estado singlete como sendo o responsável tanto pela heterólise quanto pela homólise. Também neste caso foi observado que o primeiro estado triplete não é reativo. Na fotólise sensibilizada por triplete, há o envolvimento de um exciplex entre o sensibilizador e o reagente, na formação de produtos de solvólise, assim como de produtos radicalares (SLOCUM & SCHUSTER, 1984).

Huang e Wan (HUANG & WAN, 1991), estudando o comportamento fotoquímico de álcool o-fenóxi-benzílico em metanol, acetonitrila e soluções aquosas. observaram que estes fomecem OS correspondentes 6H-dibenzo[b,d]piranos (Esquema 4), via um mecanismo que envolve uma homólise inicial da ligação carbono arílico-oxigênio, por dois caminhos diferentes (a e b). No caminho a, o acoplamento do radical fenila com o radical fenoxila nas posições orto e para leva a dois bifenilos isoméricos. O produto do acoplamento orto, o álcool 2-(2'-hidróxi-fenil) benzílico, sofre subseqüentemente uma reação de fotociclização e fornece o correspondente 6H-dibenzo[b,d]pirano como fotoproduto principal. No caminho b, o acoplamento do radical fenila poderia ocorrer em qualquer posição do anel contendo ambas as hidroxilas, fornecendo como fotoprodutos bifenilas nas quais ambos os grupos hidroxilas encontram-se no mesmo anel. Não se observou a formação do xanteno pelo caminho c, proposta inicial dos autores, envolvendo a foto-des-hidroxilação do álcool e formação do carbocátion correspondente, seguida por uma reação de alquilação de Friedel-Crafts intramolecular.

O passo de foto-deshidroxilação, em alguns casos, pode ser auxiliado pelo íon hidroxônio, onde provavelmente ocorreria a protonação do grupo OH e subseqüente saída de água (TURRO & WAN, 1985; WAN & CHAK, 1986; WAN et al., 1989; HALL & WAN, 1991; KROG & WAN, 1991) como mostrado no **Esquema 5**.

Arnold e colaboradores (ARNOLD *et al.*, 1985) examinaram a fotoquímica do derivado 1-naftilmetila em função do grupo de partida X, utilizando irradiação direta e sensibilizada por triplete. O objetivo era poder distinguir entre uma clivagem direta para um par de radicais ou um par de íons e um processo envolvendo unicamente a clivagem homolítica inicial, com a conseqüente formação do par de radicais na gaiola, seguida de transferência de elétron em competição com a difusão dos radicais para fora da gaiola. Entretanto, em estudos envolvendo derivados com diferentes substituintes X não foram observadas tendências sistemáticas que pudessem ser utilizadas para distinguir entre os dois mecanismos possíveis.

13



De fato, somente alguns derivados são reativos na irradiação sensibilizada por triplete; nestes casos, foi sugerido o envolvimento de um exciplex triplete na formação dos produtos. Interessantemente, o derivado 1-naftil-metil-amônio (X =  $^{+}N(CH_3)_3)$  não é reativo frente à irradiação sensibilizada por triplete, em concordância com os resultados obtidos para o derivado benzila correspondente

(APPLETON *et al.*, 1974; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON, BROCKLEHURST *et al.*, 1980; APPLETON *et al.*, 1980; LILLIS *et al.*, 1980).

Hall e Wan (HALL & WAN, 1991) investigaram a foto-solvólise de aril-metanóis em álcool/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aquoso (**Esquema 6**). O uso do ácido sulfúrico foi necessário, no sentido de promover catálise ácida, devido ao fato destes aril-metanóis serem foto-estáveis em meio neutro. O fato de haver supressão de fluorescência pelo ácido adicionado foi tomado como evidência de que a reação ocorre via um estado excitado singlete. Foi também observado que álcoois benzílicos metóxi-substituídos são foto-solvolizados sem presença de ácido e tornam-se mais reativos quando em presença deste. Isto seria devido ao fato de o poder doador de elétron de um grupo arila simples não ser suficiente para favorecer a solvólise envolvendo o íon hidróxido, um grupo de partida fraco. Não foi observada a formação do derivado de naftaleno com cadeia lateral insaturada, ou seja, o produto de eliminação, mas somente o fotoproduto de substituição nucleofílica.

#### Esquema 6



Pollard e Zhang (POLLARD *et al.*, 1993; ZHANG *et al.*, 1994) investigaram o comportamento de dimetóxi-benzenos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aquoso. Os resultados mostraram que a foto-solvólise ocorreu apenas no caso de 1,2-dimetóxi-benzeno e que, ainda assim, era necessária a presença de um ácido forte, no sentido de promover catálise ácida, devido ao fraco grupo de partida. Puderam observar, ainda, a substituição do próton por deutério, apenas no anel do derivado 1,3-dimetóxi substituído (**Esquema 7**). Esta substituição ocorreria via um ataque eletrofílico inicial do deutério ao anel aromático o que representa em suma, uma reação de substituição eletrofílica aromática. Substituição esta que ocorre

preferencialmente na posição 2 e, em muito menor escala, na posição 5, em contraste a reações por via térmica que ocorrem preferencialmente na posição 4. Estes resultados demonstram o forte caráter básico apresentado pelos metóxibenzenos no estado excitado ( $pK_{BH+} = 1 \text{ a } -2$ ), o que não se verifica no estado fundamental.

#### Esquema 7



Shizuka e Tobita ( SHIZUKA & TOBITA, 1982; SHIZUKA 1985) relataram que 1-metóxi-naftalenos no estado excitado substituem hidrogênio por deutério em meio fracamente ácido ( $\phi$  = 0,24 em D<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>CN 4:1, [D<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 0,1 M). A substituição foi regio-seletiva na posição 5, conforme determinado por RMN-<sup>1</sup>H. Entretanto, o 2-metóxi-naftaleno mostrou-se totalmente não reativo nas mesmas condições. Usando os cálculos do ciclo de Förster, Mason e Smith (MASON & SMITH, 1969) estimaram que os pK<sub>BH+</sub> de vários compostos aromáticos simples (benzeno, tolueno e naftaleno) estão no intervalo de +5 a +10, indicando que estes compostos se tornam bases muito fortes no S<sub>1</sub>.

O mecanismo de formação de intermediários, neste caso o carbocátion e o radical, que controlam a distribuição de produtos na fotoquímica de compostos benzílicos contendo bons grupos de partida, tem sido objeto de grande interesse (DeCOSTA & PINCOCK, 1989; GIVENS et al., 1974; CRISTOL & BINDEL, 1983; ARNOLD et al., 1985). Pincock e colaboradores (HILBORN & PINCOCK, 1991; DE COSTA & PINCOCK, 1989) estudaram a foto-clivagem de ésteres de 1-naftil-metila substituídos. Para os ésteres estudados, os autores propõem a clivagem a partir do estado excitado singlete exclusivamente para o par radicalar pelo rompimento inicial homolítico da ligação C-O. A subseqüente formação dos fotoprodutos envolveria dois caminhos competitivos: (i) transferência de elétron no par radicalar resultando em um par iônico que conduziria aos produtos de foto-solvólise e (ii) descarboxilação do radical acilóxi, levando a produtos de

recombinação radicalar (**Esquema 8**). A formação de fotoprodutos de recombinação radicalar, proveniente da des-carboxilação, seria dependente da formação destes radicais que, por conseguinte, obedece à seqüência de reatividade em função de R, como sendo CH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> < (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C de acordo com as energias de dissociação das ligações. Pincock, numa revisão mais detalhada da fotoquímica de aril-metil ésteres substituídos, em solventes nucleofílicos, mostrou todos os resultados que obteve em seus vários estudos utilizando esta classe de compostos (PINCOCK, 1997).

#### Esquema 8



A fotólise de 9-fluorenol e compostos relacionados foi objeto de estudo de vários trabalhos publicados (GAILLARD *et al.*, 1989; WAN *et al.*, 1989; McCLELLAND *et al.*, 1990). A partir da análise de fotoprodutos e de estudos cinéticos com fotólise relâmpago, os autores propõem que a fotólise em metanol ou metanol/água leva à produção do radical fluorenila, bem como do cátion fluorenila. Ambas as espécies são formadas a partir do estado excitado singlete. A predominância da formação de uma destas espécies depende grandemente da constante dielétrica. Os autores concluíram que o aumento da concentração do cátion, com o aumento da porcentagem de água no solvente, pode ser atribuído a uma diminuição da energia livre necessária para a solvatação do íon formado. O mecanismo por eles proposto envolve a clivagem direta para um par iônico (heterólise) ou um par radicalar (homólise). O estado

triplete foi considerado não reativo e a transferência de elétron dentro da gaiola contendo o par radicalar, como sendo de menor importância, apesar de não poder ser totalmente descartada.

Zhang (ZHANG, 1993) calculou as energias de dissociação das ligações carbono-halogênio em intermediários ânions-radicais de haletos de benzila formados nas reações de substituição nucleofílica radicalares e relata que a ligação C-CI no PhCH<sub>2</sub>CI (ânion-radical) é termodinamicamente instável por cerca de 27,2 kJ/mol frente à clivagem para fornecer o radical Ph-CH<sub>2</sub>\* e o íon Cl<sup>-</sup> e que a clivagem da ligação C-Br no Ph-CH<sub>2</sub>Br (ânion-radical) é endoenergética (necessita de energia) em cerca de 14,7 kJ/mol para uma clivagem semelhante. Clark e Wayne (CLARK & WAYNE, 1991) verificaram, ainda, que os valores das energias de dissociação C-Br apresentam uma correlação linear com as constantes de Hammett ( $\rho$  = -5,5; R = 0,958). A inclinação negativa da correlação de Hammett mostra que grupos atraentes de elétrons enfraquecem o caráter polar da ligação C-Br, enquanto grupos doadores o tomam mais acentuado.

Griffin e Kaufman (GRIFFIN & KAUFMAN, 1965), investigando a fotoquímica de sais de fosfônio de compostos aromáticos do tipo benzílico, propuseram um mecanismo segundo o gual ocorreria, inicialmente, uma clivagem homolítica que levaria à formação de produtos radicalares. Por outro lado, para a fotólise direta de sais de fosfônio de 2-pirenil-metila e 1-naftil-metila, Dias et al. (DIAS REAL OLIVEIRA et al., 1985) propuseram a clivagem heterolítica direta da ligação C-P. Os autores propõem o primeiro estado excitado singlete (S1) como o estado reativo e, a partir de evidências indiretas, sugerem que não haja envolvimento de um estado triplete na foto-reação, embora a fotólise sensibilizada por triplete não tenha sido investigada. Alonso et al. (ALONSO, 1987; ALONSO et al., 1990; ALONSO, et. al., 1992) estudaram a foto-reatividade de sais de fosfônio do tipo Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>PPh<sub>3</sub>Y<sup>\*</sup> com Ar = 1-naftila, 2-naftila; n = 0,1,2,3 e Y = Cl<sup>\*</sup>, Br<sup>\*</sup> e BF<sub>4</sub><sup>\*</sup>. O mecanismo proposto (Esquema 9) envolveu uma clivagem homolítica inicial, seguida por transferência de elétron, que levou aos fotoprodutos iônicos. Além disso, os resultados permitiram concluir que a foto-reatividade deve-se, provavelmente, ao estado excitado singlete e que a quebra homolítica aparentemente não envolve a participação do contra-íon (Y). Em estudos

utilizando-se fotólise de relâmpago, foi possível determinar diretamente a reatividade do carbocátion intermediário frente a vários nucleófilos.

#### Esquema 9

Mais recentemente, Alvaro e colaboradores estudaram a fotólise de cloreto de benzila em benzeno e em ciclo-hexano (ALVARO *et al.*, 1993), adsorvidos em zeólito NaY, e relataram que o comportamento fotoquímico deste é fortemente alterado por esta inclusão no zeólito (**Esquema 10**). Os resultados por eles apresentados mostram evidências de que um caminho iônico é preferido, o que não ocorre na fotólise em fase líquido normal.

#### Esquema 10



Esta preferência por um caminho ou por outro pode ser alterada em função do tamanho do poro do zeólito. A adsorção em zeólito aumenta drasticamente a
seletividade de formação de produtos de solvólise. Os resultados observados podem ser explicados com base nos seguintes fatos: (i) o átomo de cloro, formado pela homólise da ligação C-Cl juntamente com o radical benzila, possui alta afinidade eletrônica; (ii) o microambiente do zeólito leva a um substancial efeito de gaiola e gera um campo eletrostático. Estes fatores associados favoreceriam uma subseqüente transferência de elétron.

Ishiguro e colaboradores (ISHIGURO et al., 1996) estudaram a obtenção de carbocátions e carbânions benzílicos, gerados por uma transferência de elétron a partir de cátion e ânion radicais fotogerados. Reações de oxi-redução de radicais do tipo benzila foram induzidas pela irradiação de um par de compostos aromáticos doador/aceptor de elétrons (naftaleno/dicianobenzeno), utilizando-se a 1,1,3,3-tetrafenilacetona como precursor do radical benzila em MeOH-MeCN. A oxidação do radical benzila pela doação de um elétron para o cátion-radical de naftaleno fornece o carbocátion benzílico. A redução do radical benzila pela doação de um elétron do ânion-radical do diciano-benzeno fornece o carbânion benzílico. A formação intermediária do carbocátion e do carbânion benzílicos foi pelos produtos de seqüestro com metanol. éter comprovada 0 difenil-metil-metilico e o difenil-metano, respectivamente (Esquema 11).

## Esquema 11



A ocorrência da óxi-redução do radical benzílico é evidenciada pelos fatos que se seguem: (i) a irradiação da 1,1,3,3-tetrafenilacetona simétrica, sem a presença do par doador/aceptor ou em presença de apenas um deles, forneceu

apenas o dímero, (ii) quando em presença de CH<sub>3</sub>OD, o fotoproduto de redução foi obtido com alto grau de pureza isotópica, indicando claramente que este fotoproduto foi obtido pela protonação do carbânion e não por abstração de H pelo radical benzílico formado.

A foto-solvólise de álcoois amino-benzílicos em soluções aquosas, variando-se o pH de 1 até 12, foi estudada por Yang e Wan (YANG & WAN, 1994). Os autores observaram que mesmo em pHs baixos (abaixo de 3,5, pK<sub>a</sub> do composto), a amina é reativa no estado excitado, o que não ocorre em reações térmicas. Foi proposto que o intermediário reativo seria a *o*-quinona metidoimina (o-QMI). Apesar deste eficiente método de fotogeração de o-QMI, não é possível trapeá-la via uma cicloadição [4+2], devido a sua instabilidade em meio ácido (**Esquema 12**).

## Esquema 12



#### 1.3- Propriedades de Azuleno e Derivados

#### 1.3.1- Considerações Gerais

A camomila (Matricaria chamomilla L) é uma das plantas cujas propriedades curativas se conhece há quase 2500 anos. Ela é oriunda da Europa Central e Meridional, assim como da Ásia Ocidental, Japão, Congo e Argentina e vem sendo utilizada pelos povos antigos há muito tempo. Dados indicam que desde meados do século XV já era conhecido o extrato etéreo, de coloração azul chamativa, que era obtido por destilação a arraste de vapor das flores de camomila.

Piesse (PIESSE, S., 1863) foi um dos primeiros a isolar a parte azul do extrato de camomila e deu ao produto o nome de azuleno, devido à cor, atribuindo este nome também a outros extratos florais.

Pfau e Plattner (PFAU & PLATTNER, 1936) determinaram a estrutura do esqueleto básico e, a partir daí, se utilizou definitivamente a expressão azuleno. Entende-se por azuleno os hidrocarbonetos cíclicos, de coloração fortemente azul ou azul-violácea, derivados do biciclo-(0.3.5)-decapentaeno e que pertencem ao grupo dos compostos aromáticos não-benzenóides (**Figura 5**).

Na natureza se tem comprovado a existência do chamazuleno nos óleos essenciais de camomila, de camomila romana e de absinto. O guaiazuleno se encontra entre outros, nos óleos essenciais de cânfora, gerânio, eucalipto, cubeba e guaiaco, de onde se originou seu nome.



4,6,8-trimetil-azuleno



1,4-dimetil-7-isopropil-azuleno

(guaiazuleno)

Š

1,5-dimetil-8-isopropil-azuleno (chamazuleno)

• Figura 5: Estrutura dos derivados do biciclo-(0.3.5)-decapentaeno mais comuns, sendo que os dois primeiros foram utilizados neste projeto.

Heubner e Grabe (HEUBNER & GRABE, 1933), com o descobrimento, em 1933, da eficácia antiflogística do chamazuleno no extrato de camomila, iniciaram uma intensa investigação dos azulenos naturais e de vários outros derivados sintéticos. A base das investigações farmacológicas e as comprovações clínicas confirmaram o modo de atuar do azuleno em três aspectos: antiflogístico, antialérgico e reparador. Os resultados favoráveis das investigações farmacológicas e clínicas realizadas nos últimos 35 anos motivaram a aceitação de uma série de preparações com base em azulenos no acervo terapêutico da medicina.

Bons resultados foram obtidos no tratamento de gastrite, tanto aguda como crônica, em que se obtiveram resultados animadores em até 80% dos casos tratados, com uma cura espontânea em poucas semanas. Foram utilizados também com bom êxito os efeitos antialérgicos dos azulenos para combater a asma bronquial, asma infantil e eczemas alérgicos.

Kristen (KRISTEN, 1958) e igualmente Kristen e Schimdt (KRISTEN & SCHIMDT, 1957; KRISTEN & SCHIMDT, 1958) informaram de maneira conclusiva seus resultados acerca das extensas experiências clínicas realizadas com azuleno. A eficácia dos preparados de azuleno foi reconhecida pela medicina, tendo em vista as características antiflogísticas, antialérgicas e reparativas sendo inclusive aproveitada pela cosmética científica. O alvo principal destas preparações tem sido a pele humana, no sentido de conservá-la sadia e preservá-la das enfermidades próprias dela. A pele humana, assim como também as mucosas, estão expostas cotidianamente aos ataques do meio ambiente que se manifestam muitas vezes como pequenas lesões. Se empregarmos para o cuidado diário da pele produtos contendo azuleno, prevenimos eficazmente o aparecimento de inflamações que podem ser originadas como conseqüência de lesões aparentemente insignificantes.

Vários pesquisadores (BUCHTALA *et al.*, 1954; BUCHTALA *et al.*, 1955; SCHMIDT, 1954; SCHMIDT, 1955; VERAGUTH, 1957; VERAGUTH, 1958; NÖCKER & SCHLEUSING, 1958; NÖCKER & SCHLEUSING, 1959) descreveram a eficácia do 1,4-dimetil-7-isopropil-azuleno (guaiazuleno) no combate ao eritema causado sobre a pele por radiações ultravioleta. Um trabalho de Ritschel (RITSCHEL, 1959; RITSCHEL, 1960) refere-se a este mesmo problema. Uma patente checa (TSCHECH. Pat. nº 98951) descreve uma combinação de éteres alquílicos do alfa-naftol com azuleno, especialmente guaiazuleno, como preparado para a proteção cutânea contra os raios UV.

Segundo Reumele (REUMELE, 1959; REUMELE, 1959) 0,25% de guaiazuleno nos depilatórios, evitam imitações na pele de forma eficaz, segura e rápida, conforme tem-se demonstrado em ensaios em diferentes partes epidérmicas (braços, pernas e rosto). Uma patente britânica (BRITISH Pat. nº 830833) protege depilatórios que contêm azuleno.

Ao contrário do chamazuleno, a obtenção do guaiazuleno é muito mais fácil e, por hora, é o único destes produtos que se fabrica em maiores quantidades, sobretudo porque resultados de trabalhos farmacológicos e clínicos mostraram que guaiazuleno é praticamente tão eficaz quanto o chamazuleno obtido da camomila.

Há vários produtos em que se pode empregar azuleno, dentre os quais podemos citar: sabões para crianças, sabões medicinais, de toucador e líquidos, shampoos líquidos, cremes dentrifícios, óleos para pele, cremes para pele, cremes para crianças, creme para assaduras, cremes e óleos contra eritemas solares, óleo para bebês, lápis para os lábios, etc. As concentrações nos mais variados produtos normalmente variam de 0,2 a 0,5 % e, dependendo da utilização do produto, podendo até ser usados em concentrações de 0,1 a 0,2 %, quando o objetivo for apenas conservar sãs a pele e as mucosas.

Mais recentemente, Mansilla e Salinas (MANSILLA & SALINAS, 1994) investigaram a influência de condições fisico-químicas na formação de complexos de malonaldeído-azuleno, com o objetivo de quantificar este aldeído, em amostras de plasma humano, devido a este ser um dos produtos de degradação de peroxidação de lipídios. A quantificação deste aldeído é de essencial interesse, pois os resultados mostraram que azuleno tem potencial valor nesta aplicação, podendo competir com métodos já existentes (reação de maloaldeído-ácido tiobarbitúrico), porém levando ligeira vantagem no que diz respeito ao tempo do ensaio. A peroxidação de lipídios está ligada a vários males patológicos, incluindo enfermidades reumáticas, lesões térmicas e toxidez de diversas drogas.

Kourounakis e colaboradores (KOUROUNAKIS *et al.*, 1996) investigaram o efeito antioxidante dos derivados de azuleno (chamazuleno e guaiazuleno)

constituintes dos óleos essenciais da *Matricaria Chamomilla e Guaiacum Officinalle*, respectivamente. Eles descobriram que ambos inibem muito significativamente a peroxidação da membrana lipídica microssomal hepática de ratos. Em adição, num trabalho posterior (KOUROUNAKIS *et al.*, 1997), os mesmos autores verificaram que o guaiazuleno proporcionava uma significativa proteção contra intoxicação por paracetamol, isto devido a uma inibição do CYP1A2 e do CYP2B1, que são duas formas específicas do citocromo P450, envolvidas na ativação do metabolismo do paracetamol formando o metabólito tóxico N-acetil-*p*-benzoquinona imina. O guaiazuleno competiria pela ocupação do sítio ativo da enzima. Kourounakis *et al.* observaram que, pelos resultados obtidos, guaiazuleno parece ser um bom ligante para as enzimas CYP2B. Considerando que CYP1A2 e CYP2B1 participam na ativação do metabolismo de vários compostos tóxicos e carcinogênicos, pode-se inferir uma potencial aplicação dos derivados do azuleno.

#### 1.3.2- Fotofísica de Azuleno

A estrutura básica do azuleno é constituída por dois anéis fundidos, um de cinco membros e, outro, de sete membros; pertence à classe de aromáticos não-benzenóides com dez elétrons  $\pi$  e estrutura planar, sendo isômero do naftaleno. Ambos compostos apresentam espectros de UV similares, resultado de transições eletrônicas  $\pi - \pi^*$  (MANN et al., 1949). Entretanto, naftaleno é apolar, devido à sua estrutura simétrica, enquanto azuleno, por apresentar uma estrutura assimétrica, tem um momento de dipolo de (0,80 ± 0,02 D), com o resíduo negativo localizado no anel de cinco membros. Como resultado deste dipolo permanente, o azuleno possui uma transição eletrônica no visível em 690 nm, resultado de uma transferência intramolecular de carga, que lhe confere uma coloração azul muito intensa (MANN et al., 1949). A Figura 6 apresenta as isosuperfícies das densidades de elétrons, usando os potenciais eletrostáticos computados ponto a ponto na superfície. A iso-superfície vermelha é a região negativa enquanto a iso-superfície azul é positiva. Este tipo de imagem mostra a diferença de distribuição de carga no azuleno e no naftaleno (SALTER & FORESMAN, 1998).



• Figura 6: Iso-superfícies de naftaleno (1) e azuleno (2) mostrando a distribuição de carga nas mesmas (vermelho: carga negativa, azul: carga positiva).

O azuleno é provavelmente o exemplo mais conhecido de uma molécula que contraria a regra de Kasha, onde se afirma que "a maior intensidade na emissão de uma molécula deve ser do seu estado excitado mais baixo, ou seja, do S1 ou do T<sub>1</sub>" (KASHA, 1950; TURRO, 1978). No azuleno, o rendimento quântico de fluorescência do primeiro estado excitado singlete S<sub>1</sub> é < 10<sup>-6</sup> (GILLESPIE & LIM, 1978), o que também foi confirmado por Rentzepis (RENTZEPIS, 1968; RENTZEPIS, 1969; RENTZEPIS, 1971), enquanto para o S<sub>2</sub> é de 0,02 (TURRO, 1978). Rentzepis também mediu diretamente o tempo de vida do  $S_1$  (7,5 ps) do azuleno em solução (RENTZEPIS, 1968; RENTZEPIS, 1969; RENTZEPIS, 1971), além de detectar a fraca fluorescência de S<sub>1</sub> ( $\phi_f$  da ordem de 10<sup>-6</sup>), confirmando resultados anteriores e verificando ser este resultado da mesma ordem de grandeza da fluorescência de  $S_2 \rightarrow S_1$ . Devido a este excepcional comportamento, o azuleno foi motivo de substancial interesse por décadas (BEER & LONGUEST-HIGGINS, 1955; VISWANATH & KASHA, 1956; SIDMAN & McCLURE, 1956; BINSCH et al., 1967; GILLESPIE & LIM, 1978; MANN et al., 1949; LAWRANCE et al., 1990; RENTZEPIS, 1969; HUNT. & ROSS, I.G., 1962; MURATA et al., 1972; GILLESPIE & LIM, 1976; HOCHSTRASSER & NYI, 1979; FRIEDMAN & HOCHSTRASSER, 1974).

A anômala emissão de fluorescência de azuleno do S<sub>2</sub>, preferivelmente à do S<sub>1</sub>, foi verificada primeiramente por Beer e Longuet-Higgins (BEER & LONGUEST-HIGGINS, 1955), quase 50 anos atrás. Em estudos mais atuais, utilizando-se lasers na escala de femto-segundos e medidas espectroscópicas, estabeleceu-se que o decaimento do S<sub>1</sub> para o S<sub>0</sub> leva menos que 1 ps

Marine La Coloradore de Coloradores de Coloradores de Coloradores de Coloradores de Coloradores de Coloradores

(*BEARPARK et al., 1996*). Originalmente, Beer e Longuest-Higgins (BEER & LONGUEST-HIGGINS, 1955) sugeriram que uma intersecção entre as superfícies potenciais de energia de  $S_0$  e de  $S_1$  levaria a uma rápida conversão interna preferencialmente à desativação por emissão de fluorescência. (**Figura 7**)



 Figura 7: Desativação do azuleno do S<sub>1</sub> para o S<sub>0</sub>, ocorrendo por uma intersecção cônica calculada por CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) e MMVB (Molecular Mechanics Valence Bond).

Mais recentemente, Bearpark e colaboradores (*BEARPARK et al., 1996*) mostraram, através de cálculos por CASSCF e MMVB, que os decaimentos ultra-rápidos do S<sub>1</sub> para o S<sub>0</sub>, preditos por estes cálculos, ocorrem devido à existência de uma intersecção cônica (que seria um ponto em comum entre as superfícies de energia potencial do S<sub>0</sub> e do S<sub>1</sub>) existente entre estes dois estados do azuleno e que este seria o caminho preferido para desativação do azuleno no estado excitado (**Figura 7**), confirmando a proposta inicial de Beer e Longuest-Higgins (BEER & LONGUEST-HIGGINS, 1955). A diferença de energia entre a intersecção cônica  $S_1/S_0$  e o mínimo do  $S_1$  é de cerca de 7,3 kcal/mol. Este comportamento foi observado em outros sistemas, incluindo moléculas biológicas (SCHOENLEIN *et al.*, 1991), mas, no caso do azuleno, esta proposta ainda requer confirmação experimental.

Ippen e Shank (IPPEN *et. al.*, 1977; SHANK *et. al.*, 1978) verificaram que a completa desativação do estado S<sub>1</sub> do azuleno ocorre em (1,9 ± 0,2) ps, não sendo afetada, quer pela presença de átomos pesados no solvente, quer por deuteração, o que foi confirmado por Schwartzer, Troe e Schroeder (SCHWARTZER,TROE & SCHROEDER, 1991) e por Wagner e Steer (WAGNER & STEER, 1993). Visto que o tempo de repopulação do estado fundamental foi o mesmo que o tempo de decaimento do S<sub>1</sub> (v = 0) (SHANK, 1978), os autores concluíram que a relaxação vibracional para o S<sub>1</sub> (v = 0) é rápida em solução quando comparada com a da conversão interna para o S<sub>0</sub>. No entanto, no estado sólido (azuleno em cristais de naftaleno a temperaturas < 4,2 K), a conversão interna e a relaxação vibracional foram verificadas como sendo competitivas (FRIEDMAN & HOCHSTRASSER, 1974; HOCHSTRASSER, 1979) e a emissão do S<sub>1</sub> é diminuída em cerca de 25% (HOCHSTRASSER, 1972).

Görner e Schulte-Frohlinde (GÖRNER & SCHULT-FROHLINDE, 1981) relataram a observação de estados triplete de azuleno gerados por transferência de energia, utilizando-se vários doadores de energia triplete. Os autores observaram a absorção devida a um transiente produzido por fotólise relâmpago na região de 340 a 400 nm ( $\lambda$ máx. = 360 nm). O tempo de vida deste transiente à temperatura ambiente (3-5µs) é essencialmente independente das propriedades do solvente e da natureza do doador triplete. O transiente não pôde ser observado por irradiação direta, ou seja, sem o doador triplete, sugerindo que a k<sub>isc</sub> do azuleno é muito baixa. A atribuição desta absorção do transiente a uma transição triplete-triplete foi baseada nas seguintes observações: (i) idênticos tempos de vida foram observados para o transiente utilizando-se diferentes doadores triplete, excluindo a hipótese de que se tratasse de uma espécie formada pela adição do sensibilizador ao azuleno; (ii) há supressão por oxigênio; (iii) a polaridade do solvente teve somente pequena influência nos tempos de vida deste transiente, em concordância com as propriedades de outros estados triplete aromáticos; (iv) a observação de uma constante de decaimento de

primeira ordem e a baixa intensidade da fonte de excitação utilizada, exclui um processo bimolecular de decaimento de dois transientes. Portanto, este transiente não pode realisticamente ser designado como um radical livre, que deve decair por uma reação bimolecular com outro radical. Uma outra observação é que ocorre fluorescência durante o pulso do laser. Esta fluorescência é originária do estado  $S_2$  do azuleno, populado por irradiação direta a 353 nm.

Souza e colaboradores (REIS E SOUZA *et al.*, 1994) estudaram a auto-supressão de azuleno em ciclo-hexano. À temperatura ambiente, esta supressão ocorre pelo choque entre uma molécula excitada de azuleno e uma molécula no estado fundamental, levando a uma transferência de energia do S<sub>2</sub> para o S<sub>1</sub>, devido à sobreposição substancial dos espectro de fluorescência de S<sub>2</sub>W S<sub>1</sub> e de absorção do azuleno S<sub>0</sub>WS<sub>1</sub>. Conseqüentemente, o rendimento quântico de fluorescência do S<sub>2</sub> diminui com o aumento da concentração de azuleno.

A foto-isomerização de azuleno para naftaleno, na fase gasosa, é um método possível para a determinação das constantes de decaimento radiativo. Olmsted (OLMSTED, 1969) determinou os rendimentos quânticos de foto-isomerização a partir do estado S<sub>1</sub> de azuleno à temperatura de  $150^{\circ}$ C e 35 Torr e observou que para a faixa de 700-250 nm, os valores de  $\Phi$  são da ordem de  $10^{-5}$  ou menores. A energia de ativação de 41,1 kcal/mol para a isomerização térmica é igual à energia do estado excitado S<sub>1</sub>. Por outro lado, Contet e Mettee estudaram a fotoisomerização de azuleno a  $26^{\circ}$ C e 0,01 Torr e confirmaram a ordem de grandeza do rendimento quântico para o azuleno, em diferentes condições (CONTET & METTEE, 1970).

#### 1.3.3- Fotoquímica de Azuleno

As foto-substituições de 1-nitro-azuleno e de 1-nitro-azulenos 3-substituídos, utilizando-se diferentes nucleófilos (MeO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>), foram investigadas por Lok e colaboradores (LOK *et al.*, 1970; LOK *et al.*, 1973) (**Esquema 13**). Neste tipo de composto de azuleno, a posição 1 mostrou ser a mais reativa, de acordo com cálculos de densidade de carga. Esta foto-reação envolve, segundo os autores, um estado excitado triplete, sendo que o rendimento quântico parece ser

dependente do comprimento de onda de irradiação, indicando que o ISC poderia ocorrer de estados excitados singlete elevados.

## Esquema 13



Parisier calculou as densidades de carga da molécula de azuleno no estado fundamental e em vários estados excitados singlete e triplete (PARISIER, 1956). A Tabela II apresenta alguns destes resultados, concordantemente com os resultados apresentados em literatura para reações, tanto por via térmica como por via fotoquímica (LOK *et al.*, 1970; LOK *et al.*, 1973; SELCO *et al.*, 1994).

• Tabela II: Cálculo de densidades de carga calculadas para alguns estados eletrônicos do azuleno.

átomo по.	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	T
1,3	-0,096	+0,145	+0,138
2	+0,021	-0,118	-0,126
4,8	+0,122	-0,080	-0,067
5,7	-0,049	+0,072	+0,092
6	+0,052	-0,108	+0,128

Em trabalho mais recente, Selco e colaboradores relataram a fotoquímica de azuleno em alguns solventes clorados (diclorometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono) e observaram que, quando expostas à luz ultravioleta, soluções de azuleno sofrem mudanças de coloração. Todos os fotoprodutos por eles encontrados são coloridos, o que facilitou a separação por cromatografia em camada delgada. Os experimentos por eles descritos mostram que o mecanismo destas reações é de natureza bimolecular. Foi comprovado, ainda, que as posições 1 e 3, no anel de cinco membros, são as mais reativas frente a foto-reações radicalares de substituição no anel (SELCO *et al.*, 1994). Estas reações forneceram, em todos os casos, misturas complexas de fotoprodutos; entretanto, a deuteração utilizando-se D<sub>2</sub>O foi um processo bastante limpo, produzindo somente o 1,3-d<sub>2</sub>-azuleno. A análise do (**Esquema 14**), onde se

apresenta os resultados obtidos na fotólise do azuleno em diclorometano, mostra claramente que os fotoprodutos principais encontrados são provenientes da substituição ou adição nas posições 1 e 3 do anel de 5 membros (SELCO *et al.*, 1994). Em todos os solventes clorados utilizados, verificou-se tanto a formação de fotoprodutos de substituição como de adição (**Tabela III**).

Esquema 14



Foi proposta, ainda, a formação de um fotoproduto polimérico em diclorometano e em clorofórmio, o qual, aliás, já havia sido descrito anteriormente por Ferguson e colaboradores (FERGUSON *et al.*, 1974). Este polímero foi identificado devido a uma absorção muito forte que aparece no visível em 700 nm e mudança de coloração de azul para verde. Neste estudo não se observou naftaleno como fotoproduto de isomerização, de acordo com dados de literatura que mostram que este se forma somente em fase gasosa (OLMSTED, 1969; CONTET & METTEE, 1970; DAMM *et al.*, 1991; FROCHTENICHT *et al.*, 1989).

Ware e colaboradores (WARE *et al.*, 1972) verificaram que, para a reação de azuleno em clorofórmio, irradiando-se a vários comprimentos de onda, a foto-reação só ocorreu a partir de (27956 ± 8) cm<sup>-1</sup> [(357,7 ± 0,1) nm)]. Esta freqüência corresponde exatamente à transição do S<sub>2</sub> do azuleno em soluções de clorofórmio. Isto é um forte indício de que reações fotoquímicas envolvendo azuleno não ocorreriam abaixo da absorção do S<sub>2</sub> do azuleno, ou seja, não haveria foto-reações a partir do S<sub>1</sub>.

	Solvente		
Produto	$CH_2CI_2$	CHCl <sub>3</sub>	CCI4
I-cloro-azuleno	x	Х	х
.3-dicloro-azuleno			Х
-clorometil-azuleno	х		
.3-diclorometil-azuleno		Х	
riclorometil-azuleno			Х
olímero	Х	Х	
,2-(diclorometil)clorodi-hidro	Х		
loro(triclorometil)di-hidro-azu		Х	
dicloro(triclorometil)di-hidro-azuleno			х

• Tabela III: Fotoprodutos encontrados na fotólise de azuleno em alguns solventes clorados.

# 2- Objetivos

Os estudos descritos em literatura, para compostos aromáticos do tipo Ar-CH<sub>2</sub>-X, mostram que os mecanismos envolvidos na fotólise destes compostos não estão totalmente esclarecidos. Além da controvérsia entre os resultados de vários pesquisadores para um mesmo tipo de composto (CRISTOL & BINDEL, 1983; ARNOLD et al., 1985; SLOCUM & SCHUSTER, 1984; IVANOV et al., 1973), muitos autores propõem que, a formação de fotoprodutos pode ocorrer via dois caminhos distintos, a partir do estado excitado singlete. O primeiro deles, através de uma clivagem heterolítica direta que leva aos produtos de origem iônica. Por outro lado, a partir do reagente no estado excitado haveria uma clivagem homolítica e formação do par radicalar, que leva ou à formação dos produtos de origem radicalar; ou por transferência de elétron produz íons, levando a produtos de solvólise. Neste sentido, decidiu-se investigar o comportamento fotoquímico de 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno (1), 4-bromometil-6,8-dimetil-azuleno (2) e 4-clorometil-1-metil-7-isopropil-azuleno (3), que são derivados de azuleno, um composto aromático não-benzenóide e isômero do naftaleno. Este interesse surgiu por ser o azuleno um composto que apresenta algumas características bastante interessantes. Uma delas, sua intensa coloração azul, resultado de uma transição eletrônica na região do visível. Outra razão, é a de ser um exemplo de compostos, que contrariam a lei de Kasha, ou seja, a intensidade de emissão de fluorescência é maior a partir do segundo estado excitado singlete. Por este motivo, pode-se supor que reações fotoquímicas devam ocorrer a partir do segundo estado excitado singlete

Este trabalho apresenta dois objetivos principais: (i) Contribuir para elucidar aspectos mecanísticos da fotólise dos derivados **1**, **2** e **3**, relacionados a este tipo de sistema aromático, cujo comportamento fotoquímico é muito pouco descrito na literatura. Estes estudos fotoquímicos serão efetuados tanto em solventes polares como em solventes apolares. A partir da identificação e quantificação dos fotoprodutos formados em diferentes condições experimentais espera-se contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na fotólises de derivados Ar-CH<sub>2</sub>-X. (ii) Utilizando-se métodos rápidos (fotólise-relâmpago) tendo por objetivo a detecção e caracterização dos intermediários reativos.

33

# **3- Parte Experimental**

#### 3.1- Materiais

Os solventes utilizados nas preparações, extrações e irradiações não sofreram tratamento prévio: acetonitrila (Merck p.a.), diclorometano (CAAL p.a.), hexano (Grupo Química p.a.), *iso*-octano (Aldrich grau espectroscópico), benzeno (Merck grau espectroscópico), ciclo-hexano (Merck grau espectroscópico), metanol (Merck p.a.), etanol (p.a.), *iso*-propanol (p.a.), 1,4-ciclo-hexadieno (Fluka p.a.). Éter etílico (Grupo Química p.a.) foi refluxado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (100 mL/L), destilado, tratado com fios de sódio, redestilado e guardado sobre fios de sódio.

Os reagentes empregados nas preparações dos derivados de azuleno, assim como as amostras de 4,6,8-trimetil-azuleno (cedida pelo Prof. Klaus Häfner) e de 1,4-dimetil-7-isopropil-azuleno (Aldrich), dimetil di-sulfeto (CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub> Aldrich p.a.), NaBF<sub>4</sub> (Cromato p.a.), LiCl e LiBr (Aldrich p.a.) não sofreram tratamento.

A N-metil-anilina foi previamente refluxada com KOH e depois destilada. O dimetil-sulfato (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> foi primeiramente lavado com uma solução de NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M e, em seguida, lavado com água até pH neutro, secado com MgSO<sub>4</sub> e destilado à pressão reduzida.

Para a cromatografia em coluna utilizou-se alumina 90 neutra e básica (100-230 mesh ASTM Merck). As placas para cromatografia em camada delgada comparativas (CCDC) utilizadas foram Aldrich com indicador de fluorescência 254.

Para as determinações quantitativas foram utilizados os seguintes reagentes e solventes, sem tratamento prévio: sulfato de amônio e ferro III (Baker p.a.), oxalato de potássio (Baker p.a.), 1,10-fenantrolina (BDH 98%), acetato de sódio (Baker p.a.).

#### 3.2- Métodos de Análise Utilizados e Condições

**#RMN:** Os espectros foram obtidos em um aparelho Bruker modelo AC-200F de 4,71T (<sup>1</sup>H, a 200MHz e <sup>13</sup>C a 50MHz).

**#MS:** Os espectros de massas foram obtidos nos seguintes espectrômetros: (1) Finnigan MAT de captura de íons, modelo ITD 800 e Finnigan MAT, quadrupolar, INCOS 50, ambos acoplados a cromatógrafos a gás (Finnigan MAT e VARIAN, modelo 3400) dotados com coluna capilar DB-5 (5% fenil-, 95% polidimetilsilicone de 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m); (2) Hewlett Packard, quadrupolar, modelo 5988 A, acoplado a um cromatógrafo a gás HP, modelo 5890, dotado com uma coluna capilar HP-1 (polidimetilsilicone de 12 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m). O espectro de massas de alta resolução foi obtido em um espectrofotômetro Finnigan MAT, modelo MAT 90, dotado de um analisador magnético e um quadrupolar, em geometria reversa, utilizando-se injeção direta da amostra no "probe".

**#UV/Visível:** Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi U-2000.

**#CG:** As análises quantitativas por cromatografia a gás foram feitas utilizando-se um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-14A, dotado de uma coluna capilar CBP-1 (polidimetilsilicone, 50 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) e detector de ionização de chama, acoplado a um integrador/registrador computadorizado Shimadzu Chromatopac C-R4A, empregando-se hélio como gás de arraste (fluxo: 2.4 mL/min.).

Todos os cromatogramas foram obtidos nas seguintes condições: injetor 300°C; detector 350°C; coluna a temperatura programada (230°C durante 5 minutos, 10°/minuto até 270°C, 270°C durante 1 minuto, 8°/minuto até 300°C, 300°C por 15 minutos).

## 3.3- Preparação da N-metil-anilida de sódio (4)



Uma mistura contendo 11,5 mL (0,11mmols) de N-metil-anilina, 2,5 g (0,11 mmols) de sódio metálico, 151 mL de éter anidro e 6,67 g de naftaleno foi levada a refluxo por cerca de 4 horas sob agitação e fluxo constante de nitrogênio, até desaparecimento do sódio. A anilida de sódio formada foi guardada sob atmosfera de nitrogênio.

# 3.4 Preparação do 6,8-dimetil-4-metileno(S-metil)-azuleno (6)



A preparação dos derivados de azuleno foi feita de acordo com rota sintética descrita por Muller e Hünig (MÜLLER, 1980; HÜNIG, 1986). 10,4 mmols (19,6 mL) de uma solução 0,64 M de N-metil-anilida de sódio (4) em éter foram resfriados até 0°C. Foi adicionado lentamente em cerca de 5 minutos, 10 mmols de 4,6,8-trimetil-azuleno (1,7 g) (Anexo 1) previamente dissolvido em éter anidro. Após 1 hora de reação, a agitação foi desligada e o precipitado marrom avermelhado, o sal de sódio de azuleno (5a), foi deixado decantar. Foi retirada a fase líquida e adicionados mais 20 mL de éter anidro. Este sal sódico de azuleno foi adicionado lentamente a 11 mmols (1,2 mL) de CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub> (dimetil di-sulfeto) dissolvidos em éter anidro. A coloração do composto mudou de marrom para azul violáceo novamente. Deixou-se sob agitação por mais 1 hora à temperatura ambiente. A mistura reacional foi filtrada, lavada com HCl 2 N para a extração da N-metil-anilina, até fase aquosa incolor. Foi lavada com água até pH neutro, secada com MgSO<sub>4</sub> , filtrada e roto-evaporado todo solvente. A

purificação foi feita por cromatografia em coluna, utilizando-se alumina básica (100-230 mesh ASTM) com atividade entre II-III (80 g alumina + 2 g de H<sub>2</sub>O) e hexano como eluente. As amostras com mesmo R<sub>f</sub>, determinado por CCDC, foram reunidas, roto-evaporado o solvente, obtendo-se um óleo de coloração azul intensa. A análise foi feita por CG/MS e RMN-<sup>1</sup>H (**Anexos 2 e 3**).

Rendimento: 70%.

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 2,04 (s, 3H,-SCH<sub>3</sub>); 2,62 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,85 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 4,19 (s, 2H,-CH<sub>2</sub>-); 7,16, 7,06 (br. s, 2H, H-5, 7); 7,43, 7,38 (dd, J = 4Hz. J = 1,4Hz, 2H, H-1, 3); 7,68 (t, J = 4Hz, 1H, H-2).

**#TLC/hexano - 5**:  $R_f = 0.64$ ; **2**:  $R_f = 0.46$ .

# 3.5- Preparação do tetraflúorborato de 6,8-dimetil-4-metileno-(S-S-dimetil)azuleno (7)



O composto 6,8-dimetil-4-metileno(S-metil)-azuleno (6), foi transferido para um balão e foi rotoevaporado todo solvente. Foram adicionados 15 mmols (1,6 mL) de dimetil-sulfato (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Sob agitação constante, após 30 minutos de reação, formou-se um composto sólido azul intenso, o sal de sulfônio de azuleno (7), impossibilitando a agitação. A mistura reacional foi deixada em repouso por mais 3h e foi então dissolvida em 50 mL de metanol e adicionada a 200 mL de éter anidro para purificação do sal de azuleno formado. O sólido azul que precipitou foi filtrado, dissolvido em H<sub>2</sub>O destilada e foram adicionados a este sal 15 mmols (2,2 g) de NaBF<sub>4</sub> para troca do contra-íon. Manteve-se sob agitação por 30 minutos e, então, procedeu-se a uma extração com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, até a fase orgânica ficar incolor. O solvente foi roto-evaporado, obtendo-se um sólido azul

Rendimento: 72%.

**#RMN-<sup>1</sup>H (D<sub>6</sub>-Acetona):** 2,70 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,93 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 3,16 (s, 6H, -S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5,39 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 7,50, 7,38 (br. s, 2H, H-5, 7); 7,55 (dd, J = 3,8Hz, J= 2Hz, 1H, H-1 ou H-3); 7,88-7,71 (m, 2H, H-2: H-1 ou H-3) (MÜLLER, 1980; HÜNIG, 1986).

## 3.6- Preparação do 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno (1)



O derivado clorado 1 foi preparado reagindo-se 0,3 g (1 mmol) de tetraflúorborato do 6,8-dimetil-4-metileno-S-S-dimetil-azuleno 7, previamente dissolvido em acetonitrila com 0,1 g (3 mmols) de LiCl mantendo-se refluxo por 2 horas. A mistura reacional foi filtrada e o solvente foi roto-evaporado. Foi dissolvido em hexano e foi feita a cromatografia em alumina básica (100-230 mesh ASTM) atividade entre II-III, usando hexano como eluente. As amostras que apresentaram mesmo  $R_f$ , determinado por CCDC, foram reunidas e roto-evaporado o solvente, obtendo-se um óleo viscoso azul intenso. As análises foram feitas por RMN-<sup>1</sup>H e CG/MS (Anexos 4 e 5).

Rendimento: 55%

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 2,63 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,87 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 5,06 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 7,19, 7,13 (s, 2H, H-5, 7); 7,48, 7,42 (dd, J = 4 Hz, J = 1,8 Hz, 2H, H-1, 3); 7,76 (t, J = 4 Hz, 1H, H-2).

**#MS (70eV):** m/z = 204 (100%, M<sup>+</sup>), 189 (35,5%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>); 169 (94,9%, M<sup>+</sup> - Cl); 153 (79,1%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>Cl); 141 (M<sup>+</sup> - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl).



• Figura 8: Espectro de absorção do composto 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno (1).

# 3.7- Preparação do 4-bromometil-6,8-dimetil-azuleno (2)



Reagiu-se 0,3 g (1 mmol) do sal de sulfônio de azuleno 7 e 0,24 g (3 mmols) de LiBr previamente dissolvidos em acetonitrila. A mistura foi mantida a refluxo por 2 horas. O solvente foi roto-evaporado e a mistura reacional foi dissolvida em hexano, lavada com água destilada e secada com MgSO<sub>4</sub>, sendo separada por cromatografia em coluna com alumina básica atividade III, usando hexano como eluente. Frações com mesmo R<sub>f</sub>, determinado por CCDC foram reunidas, roto-evaporado todo o solvente e obteve-se um óleo viscoso de intensa coloração azul. A análise foi feita por RMN-<sup>1</sup>H e CG/MS (**Anexo 6**).

Rendimento: 50%

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 2,61 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,86 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 4,95 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 7,10, 7,15 (s, 2H, H-7, 5); 7,41, 7,50 (dd, *J*= 1,8Hz, *J*= 4Hz, 2H, H-3,1); 7,68 (t, *J*= 3,9 Hz, 1H, H-2).

**#MS (70eV):** m/z = 250 (66,7%, M<sup>+</sup>), 169 (100%, M<sup>+</sup> - Br), 153 (72,0%, M<sup>+</sup> - BrCH<sub>3</sub>).

#TLC/hexano-éter (20:1) - 5: Rf. 0,57; 2: Rf. 0,46.



• Figura 9: Espectro de absorção do composto 4-bromometil-6,8-dimetil-azuleno (2).

# 3.8- Preparação do 4-hidróximetil-6,8-dimetil-azuleno (8) e 4-formil-6,8-dimetilazuleno (9) (Reação de KORNBLUM)



Uma mistura contendo 20 mL de DMSO e 6,7 g de NaHCO<sub>3</sub> foi adicionada a um balão de 50 mL de duas bocas. Em seguida, foram adicionados 2,14 g (10 mmols) de 1. A mistura foi aquecida a 160°C, deixando-se reagir por 1 hora, sob fluxo contínuo de nitrogênio. O desaparecimento do reagente de partida e aparecimento de produtos foi acompanhado por CCDC. Após 1 hora de reação, a mistura foi vertida em 100 g de gelo. Os produtos foram extraídos com éter e secados com MgSO<sub>4</sub>. O solvente foi roto-evaporado e a separação dos produtos foi feita por cromatografia de coluna em alumina neutra atividade III, usando primeiramente, hexano/éter (20:1) e depois, hexano/éter (4:1). As amostras com mesmo R<sub>f</sub> foram reunidas e analisadas por CG/MS e RMN-<sup>1</sup>H (**Anexos 7 a 11**), tendo sido identificados a formação de três compostos, o 4-hidróximetil-6,8-

dimetil-azuleno (8), um óleo de coloração azul violáceo, o 4-formil-6,8-dimetilazuleno (9), um óleo azul turquesa e o 6,8-dimetil-4-metileno(S-metil)-azuleno 6, um óleo azul violáceo.

Rendimento: 90% (mistura de produtos)

4-hidróximetil-6,8-dimetil-azuleno:

**#RMN-**<sup>1</sup>**H (CDCl<sub>3</sub>):** 2,67 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,90 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 5,23 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 7,13 (s, 1H, H-5 ou H-7); 7,27-7,44 (m, 3H); 7,61-7,78 (m, 1H, H-2).

**#MS (70eV) injeção direta:** m/z= 186,1 (100%, M<sup>+</sup>), 171 (7,25%, M<sup>+</sup> - OH), 157 (29,8%, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>-OH).

**#TLC/ hexano-éter(1:1)** - 1: R<sub>f</sub> =0,73; 8: R<sub>f</sub> =0,51.

4-formil-6,8-dimetil-azuleno:

**#MS (70eV):** m/z= 184 (34,8%, M<sup>+</sup>); 183 (35%, M<sup>+</sup> - H); 155 (30%, M<sup>+</sup> - CHO); 141 (100%, M<sup>+</sup> -CHO + CH<sub>3</sub>).

**#TLC/ hexano-éter (1:1)** – 1:  $R_f = 0,73$ ; 9:  $R_f = 0,65$ .

#### 3.9- Preparação do 1,2-bis-[4,6-dimetilazulenil-(8)-etano] (10)



Prepararam-se 10 mmols (1,92 g) do sal de sódio de azuleno **5a**. A mistura reacional foi deixada em repouso por 30 minutos sendo, então, retirado o sobrenadante. Adicionaram-se 20 mL de éter anidro e, sob agitação, adicionaram-se, lentamente, 2,14 g (10 mmols) de **1**. Deixou-se reagir por 2 horas à temperatura ambiente até desaparecimento do reagente de partida. A mistura foi filtrada em alumina, roto-evaporado o solvente e dissolvida em hexano, sendo cromatografada através de uma coluna de alumina atividade IV utilizando-se hexano/éter (20:1) como eluente. As frações com mesmo R<sub>f</sub>,

determinado por CCDC foram reunidas. Obteve-se um óleo de coloração azul intenso. As análises foram feitas por RMN-<sup>1</sup>H e CG/MS (**Anexos 12 e 13**).

Rendimento: 70%

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 2,59 (s, 6H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,85 (s, 6H, 8-CH<sub>3</sub>); 3,61 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 7,03 a 7,69 (10H, prótons aromáticos).

**#MS (70eV):** injeção direta m/z= 339,1 (100%, M<sup>+</sup>); 171,1 (9,96%, M<sup>+</sup>/2).

**#TLC/hexano-éter (20:1)** – 5: Rf = 0,68; 1: Rf = 0,56; 10: Rf = 0,40.

## 3.10- Preparação do 4-metóximetil-6,8-dimetil-azuleno (11)



A obtenção do derivado 4-metóximetil-6,8-dimetil-azuleno (11) foi feito reagindo-se 204 mg (1 mmol) de 1 e 108 mg (2 mmols) de MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>/MeOH, sob agitação, a 70<sup>o</sup>C, com o auxílio de manta de aquecimento, por 1 hora e meia. A reação foi acompanhada por CCDC até desaparecimento do reagente de partida. Aumentou-se o volume da solução com água destilada e foi feita a extração com  $CH_2Cl_2$  até fase orgânica incolor. A mistura foi lavada com água destilada até pH neutro, secada com  $MgSO_4$  e roto-evaporado todo solvente. A mistura foi, então, dissolvida em hexano e cromatografada através de uma coluna de alumina neutra atividade V usando hexano/éter (20:1) como eluente. As frações puras (acima de 95%) determinado por CG foram reunidas e obteve-se um óleo viscoso de coloração azul violáceo intenso após roto-evaporação do solvente. Foi analisada por RMN-<sup>1</sup>H e CG/MS (**Anexos 14 e 15**).

Rendimento: 90%

**#RMN-**<sup>1</sup>**H (CDCl**<sub>3</sub>): 2,67 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,89 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 3,51 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5,04 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 7,13 a 7,68 (5H, prótons aromáticos).

**#MS (70eV):** m/z= 200 (71,0%, M<sup>+</sup>); 185 (11,4%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>); 170 (100%, M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>); 155 (79,8%, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>).

**#TLC/hexano-éter (20:1)** - 5:  $R_f = 0,68$ ; 1:  $R_f = 0,55$ ; 11:  $R_f = 0,36$ .

# 3.11- Preparação do 4-etóximetil-6,8-dimetil-azuleno (12)



Aqueceu-se, até 70<sup>o</sup>C, uma mistura de 204 mg (1 mmol) de **1** e 112 mg (2 mmols) de EtO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>/EtOH durante 1 hora e meia. Aumentou-se o volume da solução com água destilada e foi feita uma extração com  $CH_2Cl_2$  até fase orgânica incolor. A fase orgânica foi lavada com água destilada até pH neutro, secada com MgSO<sub>4</sub>, e rotoevaporando-se o solvente. A purificação de (**12**) foi feita por cromatografia de coluna utilizando-se alumina neutra atividade V e hexano/éter (20:1) como eluente. As frações de mesmo R<sub>f</sub>, determinado por CCDC, foram reunidas e roto-evaporado o solvente. Obteve-se um óleo azul escuro. A amostra foi analisada por RMN-<sup>1</sup>H e CG/MS (**Anexos 16 e 17**).

Rendimento: 88%

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 1,29 (t, 3H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,67 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,89 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 3,66 (q, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 5,09 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 7,13 a 7,68 (5H, prótons aromáticos).

**#MS (70eV) m/z=** 214 (39,4%, M<sup>+</sup>); 170 (100%, M<sup>+</sup> - OEt); 155 (84%, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>OEt).

**#TLC/hexano-éter (20:1):** - **5**:  $R_f = 0,70$ ; **1**:  $R_f = 0,57$ ; **12**:  $R_f = 0,32$ .

#### 3.12- Preparação do 4-clorometil-1-metil-7-isopropil-azuleno (3)



O derivado (3) foi obtido pela mesma rota sintética usada na preparação do derivado 1. Partindo-se de 5 mmols (1,1 g) do sal de sódio de guaiazuleno, ao qual foram adicionados 15 mmols (1,5 mL) de CCl<sub>4</sub> em éter à temperatura ambiente. A mistura foi deixada sob agitação por 2 horas e em seguida foi filtrada, lavada com HCl 2 N para separação da N-metil-anilina, lavada com água até pH neutro e seca com MgSO<sub>4</sub>. O derivado 4-clorometil-1-metil-7-isopropil-azuleno **3** foi purificado por cromatografia de coluna, usando alumina neutra atividade II e hexano como eluente. Foi obtido um óleo de coloração azul esverdeado. As frações com mesmo R<sub>f</sub> foram analisadas por CG/MS RMN-<sup>1</sup>H (Anexos 18 a 22).

Rendimento: 30%

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 1,36 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>-); 1,39 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>); 2,68 (s, 3H, 1-CH<sub>3</sub>); 3,11 (m, 1H, 7-isopropil); 5,05 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 7,14 a 8,22 (5H, prótons aromáticos).

**#MS (70eV) m/z=** 232 (72%, M<sup>+</sup>); 217 (100%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>); 196 (18%, M<sup>+</sup> - CI); 181 (31%, M<sup>+</sup> -CH<sub>3</sub>CI); 167 (48%, M<sup>+</sup> -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CI); 165 (48%, M<sup>+</sup> -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CI); 141 (13%, M<sup>+</sup> -Isop + CH<sub>3</sub>CI); 128 (11%, M<sup>+</sup> -Isop + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CI).



• Figura 10: Espectro de absorção do composto 4-clorometil-1-metil-7-isopropil-azuleno (3).

## 3.13- Preparação do 4-bromometil-1-metil-7-isopropil-azuleno (13)



A preparação do sal de sulfônio do 1,4-dimetil-7-isopropil-azuleno (**32**) foi feita de acordo com a rota sintética descrita por Hünig e Müller (HÜNIG *et al.*, 1961; MÜLLER *et al.*, 1980) para o 4,6,8-trimetil-azuleno **5**. A 3 mmols (1,05 g) do sal de sulfônio de guaiazuleno foram adicionados 9 mmols (0,78 g) de LiBr previamente dissolvidos em acetonitrila. A mistura reacional foi aquecida até refluxo por 2h, sendo, em seguida, filtrada e roto-evaporado todo o solvente. A mistura foi suspensa em hexano. A purificação do 4-bromometil-1-metil-7-isopropil-azuleno (**13**) foi feita por cromatografia de coluna usando alumina neutra atividade IV e hexano como eluente. Obteve-se um produto de coloração azul esverdeado.

Rendimento: 20%

## 3.14 Preparação do 1-cloro-4,6,8-trimetil-azuleno (14)



Foram preparados 2 mmols (0,4 g) do sal de **5**a de acordo com Hünig e Müller (HÜNIG *et al.*, 1961; MÜLLER *et al.*, 1980). Em seguida foram adicionados lentamente 2,2 mmols (0,3 g) de N-cloro-succinimida, previamente dissolvidos em éter anidro, a 0°C. A mistura foi deixada sob agitação constante por 2 horas. Em seguida, foi filtrada, lavada com HCl 2N e com com água até pH neutro sendo secada com MgSO<sub>4</sub>. Foi roto-evaporado todo solvente e ressuspenso o resíduo em hexano. A purificação do derivado 1-cloro-4,6,8-trimetil-azuleno (**14**) foi feita por cromatografia em coluna, usando-se alumina neutra atividade III e hexano/éter (5%) como eluente. Obteve-se um óleo de coloração azul. As análises foram feitas por RMN-<sup>1</sup>H (**Anexo 23**)

Rendimento: 35%

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 2,57 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,80 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 3,16 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>); 7,02 (s, 1H, H-7); 7,04 (s, 1H, H-5); 7,23 (d, 1H, H-1); 7,49 (d, 1H, H-2).

**#MS (70eV) m/z=** 204 (100%, M<sup>+</sup>); 189 (16,9%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>); 169 (60%, M<sup>+</sup> - CI); 153 (59,2%, M<sup>+</sup> -CH<sub>3</sub>CI); 141 (30,7%, M<sup>+</sup> -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CI).

BIBLIOTECA INSTITUTO DE QUÍMICA Universidade de São Paulo

#### 3.15- Preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetano (15)



Mediram-se 10,4 mmols (19,6 mL) de uma solução 0,64 M de N-metil-anilida de sódio 4. Esta solução foi transferida para um balão de 125 mL e resfriada até  $0^{\circ}$ C. Em seguida, foram adicionados 10 mmols (1,7 g) de 5 dissolvidos em éter anidro, durante cerca de 5 minutos. Após uma hora de reação, a agitação foi desligada e o precipitado marrom 5a foi deixado em repouso para decantar. O sobrenadante foi separado e foram adicionados, ao balão, mais 20 mL de éter anidro. Esta suspensão foi adicionada a 20 mmols (4,73 g) de hexacloro-etano dissolvidos em éter anidro. A coloração da mistura reacional mudou de marrom para azul e o composto resultante tomou-se solúvel em éter. Deixou-se sob agitação por mais uma hora. Em seguida, foram adicionados 50 mL de éter e a solução foi lavada com HCl 2N até fase aquosa incolor e com água destilada até pH neutro. A solução foi secada com MgSO<sub>4</sub> e foi roto-evaporado todo solvente. A purificação de 1 foi feita por cromatografia em coluna, utilizando-se alumina neutra (100-230 mesh) atividade IV (água: 7 %) como fase fixa e hexano como eluente. As frações com mesmo R<sub>f</sub>, determinado por CCDC, foram reunidas. Em paralelo, preparou-se o brometo de 4-metóxi-fenilmagnésio.

5 mmols (1,02 g) de 1 dissolvidos em THF anidro, foram adicionados a 30 mmols (6,03 g) do reagente de Grignard, após filtração do mesmo para separação do excesso de magnésio. Após a adição, aqueceu-se a mistura reacional a refluxo por 1 hora. Foi desligado o aquecimento e continuou-se a agitação até a temperatura atingir cerca de 40ºC. A mistura reacional foi vertida

em um banho de gelo e, em seguida, lavada com água até completa remoção do sal de magnésio, sendo secada com MgSO<sub>4</sub> e, então, foi roto-evaporado todo o solvente. A purificação do (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetano (**15**) foi feita em coluna preenchida com alumina neutra (100-230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %), utilizando-se hexano/éter (10:1) como eluente. Obteve-se um óleo azul violáceo.

Rendimento: 50%.

# 3.16- Preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-fenilmetano (16)



Adicionaram-se 5 mmols (1,02 g) de 1 a 30 mmols (5,40 g) do reagente de Grignard, o brometo de fenilmagnésio, que foi preparado em paralelo. A mistura foi mantida a refluxo por 1 hora, sendo, então desligado o aquecimento e continuou-se agitação até cerca de 40°C. Então, verteu-se a mistura em um banho de gelo. O derivado de azuleno formado (16) foi lavado com água destilada até completa remoção do sal de magnésio, sendo secado com MgSO<sub>4</sub> e roto-evaporado todo o solvente. A purificação do (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-fenilmetano 16 foi feita por separação cromatográfica em coluna preenchida com alumina neutra (100-230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %), usando hexano/éter (10:1) como eluente. Um óleo de coloração azul intenso foi obtido.

Rendimento: 50%

#### 3.17- Preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetanol (18)



3.17.1- Preparação do 4-formil-6,8-dimetil-azuleno (9)

A preparação de 6 (10 mmols) foi feita de acordo com procedimento descrito no ítem 3.4. Após purificação de 6, este foi adicionado a 10,4 mmols (19,6 mL) de uma solução 0,64 M de 4, dissolvido em éter anidro, a 0ºC. Formou-se um precipitado marrom-avermelhado de 6a. O meio reacional foi deixado sob agitação por 30 minutos. Desligou-se a agitação e separou-se a fase líquida, após decantação do precipitado, e adicionaram-se mais 20 mL de éter anidro. Este sal sódico de azuleno 6a foi adicionado lentamente a 11 mmols (1,2 mL) de CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>, dissolvido em 20 mL de éter anidro à temperatura ambiente. O sistema foi deixado sob agitação por 30 minutos e, em seguida, foi filtrado. Em seguida, foi lavado com HCl 2 N até fase aquosa incolor e com água até pH neutro. A solução etérea foi secada com MgSO<sub>4</sub> e roto-evaporado todo solvente. A purificação do 6,8-dimetil-4-metinodi-(S-metil)<sub>2</sub>azuleno (17) foi feita por cromatografia de coluna em alumina neutra (100-230 mesh) atividade IV (teor de água: 7 %), por eluição com hexano. As amostras com mesmo R<sub>f</sub>, determinado por CCDC foram reunidas.

Em seguida, 10 mmols (2,62 g) do 6,8-dimetil-4-metinodi-(S-metil)<sub>2</sub>azuleno **17** foram dissolvidos em uma solução de acetonitrila/água (80:20). Foram adicionados 20 mmols de HgBr<sub>2</sub> (7,16 g) dissolvidos em acetonitrila/água (80:20). A mistura reacional foi mantida a refluxo por 2 horas. Em seguida, esta mistura foi vertida em água gelada e o 4-formil-6,8-dimetil-azuleno (9) foi extraído com hexano/éter (1:1) até a fase orgânica ficar incolor. A separação foi feita por cromatografia de coluna utilizando-se alumina neutra (100-230 mesh) atividade V (água: 12 %) com hexano/éter (10:1) como eluente. Obteve-se um óleo viscoso de coloração azul. As frações com mesmo  $R_f$  foram reunidas e analisadas por CG/MS e RMN-<sup>1</sup>H (**Anexos 9 a 11**).

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 2,69 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,90 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 7,13 a 7,78 prótons aromáticos.

#RMN-<sup>13</sup>C (CDCI<sub>3</sub>): 194,92 ppm carbono aldeídico.

Rendimento: 65%.

**#MS (70eV):** m/z= 184 (34,8%, M<sup>+</sup>); 183 (35%, M<sup>+</sup> - H); 155 (30%, M<sup>+</sup> - CHO); 141 (100%, M<sup>+</sup> -CHO+CH<sub>3</sub>).

3.17.2- Preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetanol (18)



Dissolveram-se 5 mmols (0,92 g) de 9 em THF anidro. Em paralelo, foram preparados 15 mmols (3,02 g) de brometo de 4-metóxi-fenilmagnésio. O reagente 9 foi adicionado lentamente ao reagente de Grignard. Elevou-se a temperatura até ebulição e manteve-se sob refluxo e agitação por 1 hora e meia. Em seguida, a mistura reacional foi vertida em um banho de gelo e lavada com água destilada até completa remoção do sal de magnésio. A mistura foi secada com MgSO<sub>4</sub>. A purificação do (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetanol (18) foi feita por cromatografia de coluna em alumina neutra (100-230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %), sendo usados como eluente, primeiramente,

hexano/éter (10:1) e, depois, éter/hexano (3:1). Obteve-se um óleo viscoso de intensa coloração azul violáceo.

Rendimento: 80%.

## 3.18- Preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-fenilmetanol (19)



Dissolveram-se 5 mmols (0,92 g) de **9**, preparado de acordo com o método descrito anteriormente, em 20 mL de THF anidro. Em paralelo, foram preparados 15 mmols (2,70 g) do brometo de fenilmagnésio. Após o reagente de Grignard ser filtrado para retirada do excesso de magnésio, adicionou-se, aos poucos, o derivado aldeídico de azuleno previamente dissolvido em THF anidro. Elevou-se a temperatura até refluxo e deixou-se reagir por 1 hora e meia. Após este tempo, a mistura foi vertida em um banho de gelo e lavada com água destilada até remoção completa do sal de magnésio do meio. Secou-se a mistura com MgSO<sub>4</sub> e foi roto-evaporado todo o solvente. A purificação do composto (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-fenilmetano (**19**) foi feita por cromatografia de coluna, utilizando-se alumina neutra (100-230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %) eluindo, primeiro, com hexano e, depois, com hexano/éter (4:1). Obteve-se um óleo viscoso de coloração azul violáceo.

Rendimento: 83%.

# 3.19- Tentativa de preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-fenilclorometano (20) a partir do (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-fenilmetano(16)



Resfriaram-se 5,2 mmols (9,8 mL) de uma solução 0,64 M de N-metil-anilida de sódio (4) em éter até 0ºC. Em seguida, adicionaram-se lentamente em cerca de 5 minutos 5 mmols (1,23 g) do derivado (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-fenilmetano 16 previamente dissolvido em éter anidro. Deixou-se sob agitação e fluxo de argônio por 1 hora. A um outro balão, foram adicionados 15 mmols de CIC3-CCI3 (3,55 g) dissolvidos em éter anidro. Adicionou-se lentamente a mistura contendo o sal de azuleno formado (precipitado marrom escuro) ao hexacloro-etano. Deixou-se sob agitação por 1 hora. Em seguida, roto-evaporou-se todo solvente e suspendeu-se o resíduo em hexano/éter (5:1). A análise imediata por CCDC (cromatografia em camada delgada comparativa) mostrou uma mistura reacional complexa, com formação de vários compostos, e as tentativas de se conseguir uma condição de separação de todos os componentes foram infrutíferas. Este mesmo procedimento foi tentado utilizando-se CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub>, N-cloro-succinimida e N-bromo-succinimida. Em todas as tentativas, houve a formação de vários compostos, de difícil separação. Decidiu-se, então, abandonar esta rota de preparação.

# 3.20- Tentativa de preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-(4-metóxifenil)bromometano (21) a partir do (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-4-metóxifenilmetanol



Primeiramente, preparou-se o complexo (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S-Br<sub>2</sub> dissolvendo-se 7,5 mmols (0,44 g) do sulfeto de dimetila (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S em dicloro-metano anidro. Em seguida, sob fluxo de argônio, adicionaram-se 7 mmols (0,36 mL) de bromo previamente dissolvidos em diclorometano anidro, a -20ºC. A formação do complexo de cor creme se dá quase que imediatamente. Em seguida, sob agitação constante, adicionaram-se durante cerca de 5 minutos 5 mmols (1,46 g) (6,8-dimetil-4-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetanol 18 dissolvidos do em diclorometano anidro, a  $-20^{\circ}$ C. A temperatura foi mantida a  $-20^{\circ}$ C por meia hora. Em seguida, foi aumentada para 0ºC por mais meia hora e, depois, para temperatura ambiente por 1 hora, sempre se acompanhando a reação por CCDC. Os resultados por CCDC mostraram a formação de vários compostos de difícil separação. Decidiu-se descartar esta rota para a preparação do composto desejado. Este procedimento foi ainda tentado com os complexos (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S-NCS e Ph<sub>3</sub>P-Br<sub>2</sub>, porém, com todos eles, foi observado o mesmo perfil de formação de compostos, quando analisados por CCDC.

**Obs:** O mesmo procedimento geral foi utilizado para o derivado (6,8-dimetil-4azulen-4-il)-feniletanol **19** com o complexo de dimetilsulfeto-.bromo (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S-Br<sub>2</sub>, porém, a mesma mistura de compostos foi obtida.

# 3.21- Tentativa de preparação do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-(4-metóxifenil)clorometano (22)com HCl e similares



A um balão de 50 mL adicionaram-se 5 mmols (1,46 g) de **18** que foi dissolvido em acetonitrila. Em seguida, previamente dissolvidos em acetonitrila, foram adicionados, gota a gota, 10 mL (5 mmols) de uma solução 0,5 N de HCI a 0°C. A adição do HCI levou à perda de coloração do derivado de azuleno, formando-se uma mistura marrom-escura, sugerindo que a ressonância do sistema azuleno foi destruída, provavelmente devido à adição deste ácido ao

anel de cinco membros, formando um sal de azuleno. O mesmo ocorreu quando se tentou a preparação utilizando-se ácido triflúoroacético. Em vista dos resultados obtidos, decidiu-se descartar também esta rota de preparação visto que, em meio ácido, não deve ser possível se obter o composto desejado.

# 3.22- Tentativa de preparação do tosilato de (6,8-dimetil-azulen-4-il)-(4-metóxifenil)metano (23)com cloreto de Tosila e de Mesila)



Dissolveram-se 5 mmols (1,46 g) de **18** em clorofórmio e abaixou-se a temperatura até 0°C. Adicionaram-se a esta mistura, 10 mmols (0,81 mL) de piridina anidra. Em seguida, acrescentou-se aos poucos, o cloreto de tosila (30 mmols; 5,12 g) dissolvidos em 15 mL de clorofórmio anidro. A temperatura foi mantida a 0°C por 1 hora. Através de análise por CCDC, verificou-se que nada havia ocorrido com o reagente. A temperatura foi elevada até 25°C e mantida por mais meia hora. Como nada ocorreu, elevou-se a temperatura até refluxo e manteve-se por mais 1 hora. Após análise por CCDC, verificou-se que o composto de partida permanecia intacto. O mesmo procedimento foi feito para o cloreto de mesila, obtendo-se o mesmo resultado. Este procedimento foi abandonado.

## 3.23- Preparação do acetato de (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetila (24)



Na obtenção do acetato de (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetila (24) primeiramente reagiram-se 5 mmols (1,46 g) de 18 dissolvidos em hexano/éter (10:1) a -20°C com 15 mmols (2,30 g) (16 mL) de uma solução 0,9 M de hexametil-di-silasil-lítio. A mistura foi mantida a -20°C por 1 hora. Em seguida, adicionaram-se 25 mmols (2,55 g; 1,84 mL) de anidrido acético. Elevou-se a temperatura até 25°C e manteve-a por mais uma hora. Em seguida, adicionaram-se mais 50 mL de hexano e lavou-se a mistura com água destilada até pH neutro. A mistura foi secada com MgSO<sub>4</sub> e roto-evaporado todo o solvente. A purificação do derivado 24 foi feita por cromatografia de coluna utilizando-se alumina neutra (100-230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %) eluindo primeiramente com hexano e depois com hexano/éter (10:1). Obteve-se um óleo azul violáceo. O derivado foi analisado por RMN-<sup>1</sup>H (Anexos 24 a 26).

**#RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):** 1,54 (s, 1H, 4-CH); 2,12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>COO); 2,59 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 2,81 (s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>); 3,67 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 6,65 a 7,70 prótons aromáticos.

Rendimento: 70%.

#### 3.24 Tentativa de obtenção do (6,8-dimetil-azulen-4-il)-(Smetil)-clorometano (25)

#### 3.24.1- Com dimetil di-sulfeto (CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>)



Em um balão de 125 mL, 5,2 mmols (9,8 mL) de uma solução 0,64 M de anilida de sódio em éter anidro, foi resfriada até 0°C. Em seguida, adicionaram-se 5 mmols (1,02 g) de 1 dissolvidos em éter anidro, em cerca de 5 minutos. A mistura foi deixada sob agitação por 40 minutos. Desligou-se a agitação e o precipitado marrom-avermelhado foi deixado em repouso para decantar. Retirou-se a fase líquida e foram adicionados mais 10 mL de éter anidro. Num outro balão, adicionaram-se 5,2 mmols (0,49 g; 0,5 mL) de dimetil di-sulfeto previamente dissolvido em éter anidro. Acrescentou-se, lentamente, o
sal sódico de azuleno sob agitação constante e fluxo de argônio, à temperatura ambiente. Manteve-se o meio sob agitação por 1 hora. Em seguida, filtrou-se e roto-evaporou-se todo o solvente. O resíduo foi suspenso em hexano. A purificação foi feita por cromatografia em coluna, utilizando-se alumina neutra (100 – 230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %) e eluindo-se com hexano. Após análise verificou-se que o composto obtido era o derivado **17**, como um óleo viscoso de coloração azul intenso. A análise do derivado foi feita por CG/MS.

Rendimento: 40%.

### 3.24.2- Com metanotio-sulfonato de metila (CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-S-Me)



Esta preparação foi feita segundo o procedimento descrito em (3.24.1), entretanto, ao invés de se utilizar dimetil di-sulfeto, foram utilizados 5 mmols (0,631 g; 0,5 mL) de metanotio-sulfonato de metila (CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-S-Me). Numa primeira tentativa de purificação, utilizou-se alumina neutra (100 – 230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %) e eluição com hexano. Conseguiu-se separar somente uma mistura contendo quatro compostos de coloração azul, dos quais um deve ser o composto desejado. Entretanto, não foram feitas novas purificações, visto que a separação desta mistura se mostrou ser muito difícil.

Rendimento: 55% (mistura de compostos de coloração azul).

#### 3.24.3- Com hexacloro-etano (Cl<sub>3</sub>C-CCl<sub>3</sub>)



Em um balão foram adicionados 5,1 mmols (9,8 mL) de 4 e abaixou-se a temperatura até 0°C, utilizando-se para isso um banho de gelo. Em seguida, adicionaram-se, aos poucos, 5 mmols (1,08 g) de 6 (vide 3.4-) dissolvidos em éter anidro, sob agitação constante e fluxo de argônio. Deixou-se reagir por 1 hora. Desligou-se a agitação, retirou-se o banho de gelo e deixou-se decantar o sal de azuleno formado. Retirou-se a fase líquida e adicionaram-se mais 10 mL de éter anidro e, então, acrescentaram-se 15 mmols (3,55 g) de hexacloro-etano previamente dissolvidos em éter anidro. Manteve-se a agitação, à temperatura ambiente, por uma hora. Filtrou-se a mistura reacional e rotoevaporou-se todo o solvente. A mistura foi suspensa em hexano. Uma pré-purificação foi feita por cromatografia de coluna utilizando-se alumina neutra (100 – 230 mesh) atividade V (teor de água: 12 %) e eluindo-se com hexano. Com isso, conseguiu-se separar uma mistura de compostos de coloração azul. Devido à difícil separação destes compostos, não foi feita nova tentativa de separação e esta rota foi descartada.

Rendimento: 42% (mistura de compostos de coloração azul).

## 3.25- Fotólises dos Derivados 1 e 2 em Solventes Polares:

Foram preparadas soluções de **1**, **2** e **3** com concentrações variando entre (3,0 - 6,0)x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Foram utilizados solventes polares puros e misturas de solventes, tais como: metanol, etanol, isopropanol, metanol/água, etanol/água, acetonitrila/água e metanol/1,4-ciclo-hexadieno.

As amostras foram colocadas em um frasco de Pirex com capacidade para 50mL e degaseadas com argônio por 30 minutos para eliminação de oxigênio, sendo posteriormente, irradiadas a 313 nm. Como fonte de luz, utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, Hanovia de 450W, tipo imersão, colocada dentro de uma camisa de refrigeração à água. Manteve-se fluxo de argônio constante durante todo o tempo de irradiação.

Foram retiradas, periodicamente, alíquotas de 1 mL para análise. Os fotoprodutos obtidos foram analisados por cromatografia a gás, comparando-os com padrões cromatográficos, sintetizados por via térmica; alternativamente, os fotoprodutos foram caracterizados por espectrometria de massas. As fotólises foram acompanhadas durante 2 horas de irradiação, até cerca de 30% de conversão.

O fluxo da lâmpada utilizada foi determinado por meio de um actinômetro de ferrioxalato de potássio (HATCHARD e PARKER, 1956; BUNCE, 1987).

#### 3.26- Fotólise dos Derivados 1, 2 e 3 em Solventes Apolares

As irradiações dos derivados de azuleno 1, 2 e 3 foram feitas, utilizando-se um sistema de irradiação PCQ-XI da Ultraviolet Products, no qual se utilizou três lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (tipo "biscoito"), de potência nominal total 54W (18W por lâmpada) e  $\lambda_{emissão}$ = 254 nm.

Foram preparadas soluções de concentração entre 5,0 e 10,0 mmol.L<sup>-1</sup> dos derivados acima. Os solventes utilizados nas fotólises, todos com grau espectroscópico e sem tratamento prévio, foram: ciclo-hexano, benzeno e *iso*-octano. As soluções foram acondicionadas em um frasco de quartzo com capacidade para 25 mL. Foram desoxigenadas com argônio por 30 minutos antes da irradiação e durante toda a irradiação. As cinéticas de formação de fotoprodutos e desaparecimento de reagente foram acompanhadas por cromatografia a gás, retirando-se amostras de 1 mL em tempos regulares.

As amostras foram acondicionadas em um frasco de quartzo com capacidade para 40 mL e degaseadas com argônio por 30 minutos, antes do início da irradiação, mantendo-se um fluxo de argônio saturado de solvente durante toda a irradiação. A formação dos fotoprodutos foi acompanhada por cromatografia a gás, pela análise de amostras de 1 mL coletadas a tempos regulares. Em todas as fotólises, os derivados foram irradiados até conversões

entre 30 e 45% do reagente de partida. Todas as fotólises foram feitas mantendo-se as mesmas condições experimentais. O fluxo da lâmpada foi determinado por meio de um actinômetro de femioxalato de potássio (HATCHARD e PARKER, 1956; BUNCE, 1987).

As análises dos fotoprodutos formados foram feitas por comparação com padrões cromatográficos sintetizados por via térmica, e quando não, por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas, a partir de fotólises preparativas e purificação dos fotoprodutos. Foi utilizado antraceno como padrão intemo.

# 3.27- Determinação do Fator Resposta dos Fotoprodutos das Fotólises dos derivados de Azuleno

Para a quantificação dos possíveis fotoprodutos formados nas fotólises, se fez necessária a determinação do fator de resposta do detector de ionização de chama para cada um dos fotoprodutos em estudo. O antraceno foi escolhido como padrão interno visto que, nas condições de análise, este composto se apresenta como um pico bem definido e com tempo de retenção próximo ao dos fotoprodutos.

Para a determinação do fator de resposta foram preparadas, por diluição, a partir de soluções-estoque, seis soluções benzênicas contendo todos os padrões cromatográficos preparados por via térmica, mantendo-se constante a concentração do padrão-interno e aumentando-se, gradativamente, a concentração destes padrões. Foram feitas injeções em triplicata de cada uma das seis misturas preparadas. Os dados obtidos são mostrados na Tabela IV e na Figura 8, tendo sido calculados os fatores de resposta através da equação:

$$Y = \frac{Area_{composto}}{Area_{padrão}} = k \frac{n_{composto}}{n_{padrão}}$$

• Tabela IV: Relações entre as áreas e as concentrações de padrão-interno e dos diversos padrões cromatográficos preparados por via térmica, para o cálculo dos fatores de resposta.

	Área <sub>composto</sub> /Área <sub>padrão</sub> interno							
N <sub>composto</sub> /N <sub>padrão-</sub> interno	Az ( <b>5</b> )	AzCHO (9)	AzOMe (11)	AzCl (1)	AzOEt ( <b>12</b> )	Az-cic-hex ( <b>27</b> )		
0.5	0,38	0,14	0,29	0,29	0,34	0,30		
0,75	0,77	0,36	0,57	0,61	0,66	0,64		
1,00	1,04	0,52	0,87	0,94	1,02	0,97		
1,50	1,45	0,78	1,36	1,28	1,44	1,25		
2,00	1,97	1,02	1,81	1,78	1,88	1,73		
Fatores de Resp	osta dos P	adrões Cror	natográficos	S				
	1,018	0,571	1,012	0,952	1,012	0,931		
Coeficiente de Correlação ®	0,996	0,992	0,996	0,994	0,994	0,994		



• Figura 11: Diversos padrões cromatográficos derivados de azuleno usados para a determinação dos Fatores de Resposta.

## 3.28- Actinometria

Podemos definir rendimento quântico de um processo fotoquímico como sendo o quociente entre o número de moléculas de reagente R que sofrem o processo e o número de fótons absorvidos por R. Considerando um processo fotoquímico do tipo  $R \xrightarrow{h_v} P$  onde R é o reagente e P o fotoproduto, o rendimento quântico de formação de um determinado fotoproduto ( $\phi_p$ ) seria o quociente entre o número de moléculas (ou mols) de P formado e o número de fótons absorvidos por R:

$$\Phi_{P} = \frac{\text{número de mols de P formado}}{\text{número de mols de fótons absorvidos por R}} \bullet \text{Eq. 2}$$

Para o caso de reações em solução, as concentrações do reagente devem ser tais que toda a luz emitida pela fonte luminosa seja absorvida pelo reagente de partida, ou seja, a absorbância da solução no  $\lambda$  de irradiação deve ser maior que 3. Se R for a única espécie a absorver a luz emitida, a intensidade de luz absorvida (l<sub>abs</sub>) deverá ser igual a luz incidente (l<sub>o</sub>), então, o  $\phi_R$  pode ser definido como:

$$\Phi_{R}I_{abs} = \Phi_{R}I_{0} = \frac{dn_{R}}{dt} \qquad \text{ou, se } n_{R} = [R]V \qquad \bullet \text{Eq. 3}$$

$$-\frac{Vd[R]}{dt} = \Phi_R I_{abs} = \Phi_R I_0 \qquad \text{e, se } t_0 = 0 \qquad \bullet \text{Eq. 4}$$

$$V([R]_0 - [R]_t) = -V\Delta[R] = \Phi_R I_0 t \qquad \therefore \qquad \Phi_R = \frac{-V\Delta[R]}{I_0 t} \qquad \bullet Eq. 5$$

onde,

n <sub>R</sub> =	número de mols de R, em mol;
V =	volume de solução irradiada, em L;
[ <b>R</b> ] <sub>t</sub> =	concentração molar do substrato no tempo t, em mol.L <sup>-1</sup> ;
[R]₀=	concentração molar do substrato no tempo zero, em mol.L <sup>-1</sup> ;
l <sub>0</sub> =	intensidade luz incidente, em einstein.s <sup>-1</sup> ;
l <sub>abs</sub> =	instensidade de luz absorvida, em einstein.s <sup>-1</sup> .

Para a determinação do rendimento quântico  $\phi_R$ , levando-se em conta as definições acima, é necessária a determinação de duas grandezas, isto é, a quantidade de luz absorvida (por actinometria convencional) e a quantidade de substrato que reagiu, ou quantidade de fotoproduto formado, que pode ser determinada por algum método analítico, por exemplo cromatografia.

Para a determinação da quantidade de luz emitida pela fonte luminosa, pode-se usar um actinômetro químico, que é um sistema para a determinação da luz de excitação baseado em um processo químico induzido por luz, cujo rendimento quântico no comprimento de onda emitido seja conhecido.

Neste estudo, utilizou-se como actiinômetro químico, o ferrioxalato de potássio (HATCHARD e PARKER, 1956; BUNCE, 1987), que apresenta a reação descrita pela seguinte equação:

$$Fe(III)(C_2O_4)_3 \xrightarrow{h_V} Fe(II)(C_2O_4)_2 + 2CO_2 \bullet Eq. 6$$

O Fe<sup>2+</sup> produzido nesta reação forma um complexo com a 1,10-fenantrolina, o qual absorve na região do visível com comprimento de onda igual a 510 nm. Para a determinação de l₀ seguiu-se o procedimento descrito na literatura (MUROV, 1993).

$$I(\text{einstein /min}) = \frac{\text{AfV}}{\epsilon \Phi at\ell}$$
 • Eq. 7

Onde:

A: absorbância a 510 nm (Tabela V);

f: fator de diluição (volume da solução após diluição/volume de amostragem da solução irradiada (10 mL/1 mL));

V: volume total da solução irradiada (2 x10<sup>-3</sup> L);

 $\epsilon$  : absortividade molar do complexo de Fe(II)-1,10-fenantrolina (1,11 x 10<sup>4</sup> L/mol . cm);

a: fração de luz absorvida pelo actinômetro (1);

t: tempo de irradiação (Tabela V);

*l*: caminho ótico da cela de absorção (1,0 cm).

Substituindo-se  $\frac{A f V}{\epsilon \Phi a \ell}$  por l<sub>integrado</sub> na equação acima, temos:

$$I(\text{einsteins / min}) = \frac{I_{\text{integrado}}}{t} \qquad \bullet \text{Eq. 8}$$

Tempo de irradiação da solução de ferrioxalato de potássio <sup>a</sup> (seg)	A (510 nm)	
0	0	
10	0,166	
20	0,316	
30	0,411	
40	0,576	
50	0,696	
60	0,843	

 Tabela V: Actinometria para as lâmpadas de mercúrio de baixa pressão com emissão em 254 nm.

Volume da solução irradiada =  $2 \times 10^3$  L; absorbância medida a  $\lambda$  = 510 nm; **a** =  $6 \times 10^3$  mol/L.

Assim, substituindo-se os valores na equação 7, é possível obter a curva que relaciona o tempo de irradiação com a absorbância encontrada e determinar, a partir do coeficiente da reta,  $I_o$  (figura 9).



• Figura 12: Gráfico de l<sub>integrado</sub> em função do tempo de irradiação da solução de actinômetro.

Inclinação x 10 <sup>-7</sup>	Desvio Padrão (s)	Coeficiente de Correlação (R)
0,198	0,198 ± 0,005	0,9998

O valor de lo calculado para nosso sistema de irradiação foi de :

 $I_o = 1.98 \times 10^{-8}$  einstein/seg ou  $1.19 \times 10^{-6}$  einstein/min

### 3.29- Fotólise-Relâmpago

Foram utilizados, como reagentes, os derivados de azuleno 1, 2 e 3, empregando-se, como fonte, um laser de Nd/YAG com comprimentos de onda de excitação de 266 nm e 355 nm.

Foram preparadas soluções na concentração de 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> (absorbância entre 0,5 e 0,7 no comprimento de onda de excitação utilizado). Como solventes foram utilizados ciclo-hexano, para a tentativa de detecção do radical, e acetonitrila, acetonitrila/água e 2,2,2-trifluoroetanol para a tentativa de detecção e caracterização do carbocátion formado.

Estas soluções foram colocadas em cubetas de quartzo transparentes nas quatro faces, providas de tomeiras. Foram desaeradas por 30 minutos com argônio saturado com o solvente e, em seguida, fechadas, para serem feitos os experimentos. Numa outra tentativa, as amostras foram desaeradas em bomba de alto-vácuo (10<sup>-6</sup> mm Hg) por 4 ciclos congelamento-degaseamento-fusão-congelamento. No entanto, estes experimentos não possibilitaram a detecção de absorção de nenhum dos transientes procurados.

As irradiações forma feitas em comprimentos de onda de excitação de 266 nm e 355 nm. A resolução temporal do aparelho usado foi de 10 ns.

# 4 Resultados

# 4.1- Preparação e Identificação dos Padrões Cromatográficos e dos Derivados de Azuleno

### 4.1.1- Síntese dos Derivados 1 a 3:

Os derivados de azuleno de 1 a 3 foram preparados de acordo com a rota sintética descrita por M"ller e Hünig (MÜLLER, 1980; HÜNIG, 1986) (Esquema 15).

## Esquema 15



O rendimento total da preparação destes derivados ficou entre 25 e 30%. A análise dos produtos foi feita por CG/MS e por RMN-<sup>1</sup>H (**Anexos 2-6 e 19-22**).

### 4.1.2- Preparação dos Padrões Cromatográficos:

A preparação de alguns dos padrões cromatográficos utilizados para comparação com os fotoprodutos formados nas fotólises foi feito a partir do derivado 1. Os rendimentos de cada uma destas reações estão nos itens 3.8-, 3.9-, 3.10-, 3.11-. No Esquema 16 são mostradas todas as reações para

obtenção dos padrões por via térmica. As análises destes compostos foram feitas por CG/MS e por RMN<sup>1</sup>-H (**Anexos 7-17**).



Esquema 16

#### 4.1.3- Preparação do 1-cloro-4,6,8-trimetilazuleno (14):

A preparação do composto 1-cloro-4,6,8-trimetil-azuleno **14** foi feita por via térmica, pela reação do sal de sódio de azuleno com N-cloro-succinimida (**Esquema 17**). O rendimento para esta reação foi de 35%. A análise do composto **14** foi feita por RMN-<sup>1</sup>H (**Anexo 23**). Além da obtenção por via térmica, este produto foi obtido via fotólise preparativa. A separação e purificação dos fotoprodutos foram feitas por cromatografia de coluna utilizando-se alumina básica (100-230 mesh ASTM) com atividade entre II-III (80g alumina + 2 g de H<sub>2</sub>O) e hexano/éter (20:1) como eluente. Este mesmo procedimento pode ser

usado para obtenção do 3-cloro-1,4-dimetil-7-isopropilazuleno (29), obtido via fotólise preparativa.

#### Esquema 17



A confirmação e a diferença nas estruturas moleculares dos derivados 1 e 14, podem ser vista nos espectros de RMN-<sup>1</sup>H pelo aparecimento da metila em 3,08 ppm no composto 14 (Anexo 23), que aparece como um grupo metileno no composto 1 em 5,06 ppm (Anexos 4 e 5). Na região dos prótons aromáticos pode-se observar o desaparecimento de um dublete em 7,39-7,40 ppm (anexo 4), que é o deslocamento do próton que foi substituído pelo átomo de cloro e não aparece no anexo 23.

Nota: Acrescentar 0,16 ppm nos deslocamentos dos prótons no espectro do anexo 23. Comparar com os deslocamentos dos singletes das metilas do anexo
4. O zero corresponde a – 0,1641 ppm.

Para a confirmação da caracterização dos derivados **3** e **29** foram feitas análises por CG/MS. Os espectrogramas de ambos compostos mostram bastantes semelhanças tanto para os fragmentos quanto para as intensidades relativas dos picos. A diferença fundamental observada nos espectros de massas desses compostos reside nas intensidades dos fragmentos de m/z 165 e 167. No derivado **3**, obtido pela rota descrita por Hafner e colaboradores (MÜLLER, 1980; HÜNIG, 1986), a relação entre estes fragmentos é de 52:32, enquanto que para o composto obtido pela reação com N-cloro-succinimida e por fotólise preparativa foi de 30:37 (Anexos 27 a 29).

### Preparação dos derivados de azuleno 4-metil-di-substituídos:

Foram feitas tentativas de preparação de um derivado de azuleno contendo dois substituintes na metila da posição 4 do anel de sete membros. A obtenção deste composto teria como objetivo, a geração de um carbocátion mais estável, visto que não foi possível a observação de absorção transiente nos experimentos de fotólise-relâmpago, utilizando-se os derivados **1** a **3**. A introdução de um grupo fenila ou *p-metóxi-*fenila foi conseguida de modo relativamente simples (*vide parte experimental*), entretanto a obtenção de um haleto ou de um outro composto com um bom grupo de partida, a partir do derivado hidroxilado, não foi muito fácil. Muitas vezes, pela infinidade de compostos secundários e outras vezes, por não ocorrer reação nas condições experimentais utilizadas. O único composto que se obteve foi o acetato de (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetila **24**, contendo um grupo acetato e um grupo *p-metoxi*-fenila na metila em posição 4. Entretanto, mesmo para este composto não foi possível a detecção de absorção transiente nos experimentos de fotólise-relâmpago, nas condições experimentais empregadas.

# 4.2- Fotólises de 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno (1) e 4-bromometil-6,8-dimetilazuleno (2) em Solventes Polares

Foram realizadas fotólises quantitativas dos derivados **1** e **2** em vários solventes polares, dentre os quais metanol, etanol, *iso*-propanol e misturas destes com H<sub>2</sub>O, além de misturas H<sub>3</sub>CCN/H<sub>2</sub>O, com concentrações crescentes de H<sub>2</sub>O. As cinéticas foram acompanhadas por cromatografia a gás, até conversão entre 30 - 50% do reagente de partida. O recipiente contendo as amostras foi colocado a uma distância de 15 cm da fonte de luz, obedecendo sempre a mesma geometria para todos as fotólises em solventes polares. (Esquema 18)

### Esquema 18



Primeiramente, foram efetuados experimentos em acetonitrila contendo diferentes concentrações de água. Para isso, foram preparadas soluções com concentrações crescentes de H<sub>2</sub>O {0,55 (1%); 1,11 (2%); 1,66 (3%); 2,78 (5%); 5,55 (10%) e 11,1 M (20%)}. Foram observados como produtos, traços de **5** e o fotoproduto de solvólise, o derivado **8**. Verificou-se que, com o aumento da porcentagem de H<sub>2</sub>O, obtiveram-se maiores concentrações deste fotoproduto. Uma maior velocidade de conversão também foi observada, devido à maior concentração de nucleófilo no meio reacional. Em contrapartida, o balanço de massa é inversamente proporcional à concentração de água. A formação do fotoproduto de redução **5** é independente da porcentagem de H<sub>2</sub>O. Em todos os casos ele se forma apenas como traços (concentrações abaixo de 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Na **Tabela VI** estão mostrados os resultados destas fotólises em acetonitrila com porcentagens crescentes de água, onde se podem verificar os baixos balanços de massa e um aumento na velocidade de conversão com a [H<sub>2</sub>O], para um mesmo tempo de exposição.

Rendimento de Fotoproduto <sup>a</sup> (%)						
H <sub>2</sub> O/%	(8) OH	Balanço de Massa <sup>b</sup> /%	Conversão <sup>c</sup> /%			
	/10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup>					
1	0,05	26	17			
2	0,08	20	32			
3	1,4	20	30			
5	1,7	19	42			
10	1,5	18	42			
20	2,4	16	50			

## • Tabela VI: Influência da [H<sub>2</sub>O] sobre a fotólise de 1 em acetonitrila, após 60 minutos de irradiação a 313 nm.

\*  $[1]_i = 2,6x10^3$  mol.L<sup>-1</sup>; **a** = em porcentagem de produto detectado; **b** = porcentagem de fotoproduto detectado por CG em relação à conversão do reagente; **c** = porcentagem de reagente consumido.

Os perfis cinéticos da fotólise de 1 para várias concentrações de nucleófilo estão mostrados a seguir (Figuras 10 a 13). Pode-se perceber que, em nenhuma das condições, detectaram-se traços de fotoprodutos provenientes de clivagem homolítica, observando-se apenas produtos de solvólise. Além disso, deve-se destacar que, mesmo para conversões relativamente altas (até 60%), o comportamento é linear, indicando a esperada cinética de ordem zero desta fotorreação.



• Figura 13: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol.L<sup>-1</sup>) em H<sub>3</sub>CCN/H<sub>2</sub>O (2%), a 313 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,995; 8, r = 0,997).



• Figura 14: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol.L<sup>-1</sup>) em H<sub>3</sub>CCN/H<sub>2</sub>O (5%), a 313 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,999; 8, r = 0,983).



• Figura 15: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol.L<sup>-1</sup>) em H<sub>3</sub>CCN/H<sub>2</sub>O (10%), a 313 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,993; 8, r = 0,995).



• Figura 16: Perfil cinético da fotólise de 1 (2,6 mmol.L<sup>-1</sup>) em H<sub>3</sub>CCN/H<sub>2</sub>O (20%), a 313 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,997; 8, r = 0,990).

Nas irradiações utilizando-se álcoois, foram observados apenas fotoprodutos provenientes de clivagem heterolítica, ou seja, apenas os respectivos éteres (Tabela VII). Mesmo em presença de quantidades crescentes de H<sub>2</sub>O (até 35% de H<sub>2</sub>O) o derivado 8 não foi detectado. A presença do composto 8 só foi observada para concentrações de H<sub>2</sub>O acima de 35%, mesmo assim apenas em tracos (< 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>), e só pode ser quantificado para concentrações acima de 45% de H<sub>2</sub>O. Este fato sugere que o reagente poderia estar sendo solvatado preferencialmente pelo álcool, em detrimento da água (CHATTERJEE, 1991). Em todas as fotólises, o 4,6,8-trimetil-azuleno 5 foi observado apenas em concentrações < 10<sup>5</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Na tentativa de aumentar a concentração deste fotoproduto e de verificar o comportamento da fotólise frente a um doador de hidrogênio, irradiou-se o derivado 1 (concentração 1,00 mmol.L<sup>-1</sup>) em uma mistura contendo metanol e 1,4-ciclo-hexadieno (1,00 mol.L-1). Irradiou-se até que fossem consumidos 50% do reagente de partida, entretanto não foi observado qualquer aumento significativo na concentração de 5, sugerindo, com isso, a possibilidade de estar havendo uma clivagem heterolítica direta, ao invés de formação do radical de azuleno como fotoproduto primário. A seguir, estão mostrados os perfis cinéticos das fotólises do derivado 1, em solução alcoólica de  $H_3COH$  e de  $C_2H_5OH$  (Figuras 14 a 16):

> BIBLIOTECA INSTITUTO DE QUÍMICA Universidade de São Paulo



• Figura 17: Perfil cinético da fotólise de 1 (4,2 mmol.L<sup>-1</sup>) em H<sub>3</sub>COH/H<sub>2</sub>O (20%), a 313 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,995; 11, r = 0,984).



• Figura 18: Perfil cinético da fotólise de 1 (4,25 mmol.L<sup>-1</sup>) em H<sub>3</sub>COH/H<sub>2</sub>O (50%), a 313 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,996; 8, r = 0,987; 11, r = 0,981).



• Figura 19: Perfil cinético da fotólise de 1 (3,3 mmol.L<sup>-1</sup>) em C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O (20%), a 313 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,994; 12, r = 0,993).

Utilizou-se *iso*-propanol com o objetivo de se verificar se, além do fotoproduto de solvólise, poderia se formar o fotoproduto de redução **5**, por abstração do hidrogênio do carbono secundário do isopropanol. Mais uma vez, este produto foi observado apenas como traços (< 10<sup>-5</sup> mmol.L<sup>-1</sup>). O balanço de massa para a formação do fotoproduto de solvólise foi idêntico aos determinados para os outros álcoois utilizados (59,4 %) para conversão de 40% do reagente de partida.

Foram feitas fotólises do derivado 1 em misturas contendo benzeno/metanol, com o intuito de investigar o comportamento do derivado em meio apolar, em função de concentrações crescentes de nucleófilo. Foram feitas soluções contendo concentrações crescentes de metanol 1,6; 3,1; 6,3 e 15,6 mol.L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos mostraram a formação de fotoprodutos de origem radicalar, como o isômero 14 e traços do dímero. A formação do produto proveniente de clivagem heterolítica, o derivado 11, foi detectada apenas como traços quando se utilizou uma solução de metanol 6,3 mol.L<sup>-1</sup>, sendo possível a quantificação apenas no caso de concentrações maiores deste solvente (15,6 mol.L<sup>-1</sup>).

Também foi feita a fotólise do derivado **1** em uma mistura de *iso*-propanol/ciclo-hexano (4 mol.L<sup>-1</sup>), na tentativa de se verificar a formação do produto isomérico **14**, agora em meio bastante polar. Um único produto foi detectado por cromatografia a gás, o composto proveniente de clivagem heterolítica, o derivado **11**. Não foi detectada a presença do produto isomérico **14**, nem como traços. Isto pode ser uma evidência de que estaria ocorrendo clivagem heterolítica *direta* na formação dos intermediários reacionais. Em todos os casos em que se utilizou álcool como nucleófilo, o balanço de massa foi ligeiramente superior quando comparado a ensaios em acetonitrila/água (**Tabelas VI e VII**).

Na irradiação de 1, sensibilizada por triplete em uma mistura contendo MeOH/H<sub>2</sub>O/acetofenona, observou-se, além da formação do éter, a formação de 8 (Tabela VII), resultado do ataque nucleofílico da água.

Com o objetivo de verificar foto-reações secundárias foram feitas fotólises-controle para 4-hidroximetil-6,8-dimetil-azuleno 8, 4-metóximetil-6,8-dimetil-azuleno 11 e 4-etóximetil-6,8-dimetil-azuleno 12, produtos formados nas

fotólises do derivado 1 em metanol, etanol e com H<sub>3</sub>CCN/H<sub>2</sub>O. Tanto os éteres 11 e 12 quanto o álcool 8, se mostraram estáveis nas condições experimentais empregadas para as fotólises de 1, mantendo-se o mesmo tempo de exposição à luz constante.

Em experimentos iniciais, tanto em álcoois guanto em misturas H<sub>3</sub>CCN/H<sub>2</sub>O, as amostras eram acondicionadas em tubos de ensaio de Pyrex, borbulhadas com argônio por 20 minutos, e em seguida, os tubos eram vedados com rolhas ou septos. Observou-se, neste caso, a formação de mais um fotoproduto, o 4-formil-6,8-dimetil-azuleno 9, que deve ser formado pela reação do radical azulenila com o O2 dissolvido no solvente, mostrando que este tipo de des-oxigenação é pouco eficiente. A confirmação da natureza deste fotoproduto foi feita da seguinte maneira: colocou-se solução do derivado 1 em duas ampolas de Pyrex, sendo uma delas borbulhado com oxigênio e, a outra degaseada por três ciclos congelamento-degaseamento-fusão-congelamento. Foram irradiadas ambas as ampolas e a análise dos fotoprodutos formados foi feita por CG/MS e por RMN-<sup>1</sup>H. A formação de 9 se deu apenas na amostra borbulhada com oxigênio. A partir daí, decidiu-se efetuar as fotólises em frascos de Pyrex com capacidade para 30 mL, borbulhando-se argônio por 30 minutos antes da irradiação e mantendo-se um fluxo constante deste gás durante toda a irradiação. Com este procedimento, a formação do aldeído 9 não mais foi observada. Uma comparação entre todas as fotólises do derivado 1, tanto em álcoois puros como em misturas com água é mostrada na Tabela VII.

Rendimento de Fotoprodutos <sup>a</sup> (%)							
Solvente	(11) OMe	(12) OEt	(8)	Balanço de Massa/%	Conversão/%		
MeOH	58,6	-	T⁵	58,6	31		
(0,321) <sup>c</sup>	(0,22) <sup>d</sup>						
MeOH/H2O (10%)	44,7	-	т	44,7	34		
(0,321) <sup>c</sup>	(0,16) <sup>d</sup>						
MeOH/H2O (20%)	32,3	-	Т	32,3	36		
(0,321) <sup>c</sup>	(0,065) <sup>d</sup>						
MeOH/H <sub>2</sub> O (50%)	25,3	-	6,8	25,3	45		
(0,481) <sup>°</sup>	(0,107) <sup>d</sup>		(0,04) <sup>d</sup>				
	26,2	-	6,1	32,3	51		
(0,481) <sup>c</sup>	(0,107) <sup>d</sup>		(0,032) <sup>d</sup>				
EtOH	-	52,6	т	52,6	28		
(0,321) <sup>c</sup>		(0,16) <sup>d</sup>					
EtOH/H <sub>2</sub> O (10%)	-	42,5	т	42,5	35		
(0,321) <sup>c</sup>		(0,16) <sup>d</sup>					
EtOH/H2O (20%)	-	38,2	Т	38,2	41		
(0,321) <sup>c</sup>		(0,134) <sup>d</sup>					

 Tabela VII: Distribuição de fotoprodutos da fotólise do derivado 1 em álcoois e misturas álcool/água após 60 minutos de irradiação a 313 nm.

MeOH: metanol; EtOH: etanol; ACF: acetofenona. a = em porcentagem de reagente convertido;  $b = [8] < 10^5$  mol.L<sup>-1</sup> correspondendo a < 0,1%. c = rendimento quântico de consumo de reagente (1). d = rendimento quântico de formação de produto.

## 4.3- Fotólises dos Derivados 1, 2 e 3 em Solventes Apolares:

As irradiações dos derivados de azuleno 1, 2 e 3 foram feitas de acordo com procedimento descrito na parte experimental (ítens 3.25 e 3.26).

As análises dos fotoprodutos formados foram feitas por comparação com padrões cromatográficos sintetizados por via térmica, e quando não, por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas, a partir de fotólises preparativas e purificação dos fotoprodutos. Todas as fotólises foram feitas mantendo-se as mesmas condições experimentais.

Na fotólise do derivado 1 em ciclo-hexano (Esquema 19), foram observados quatro fotoprodutos: 5, que é o produto de redução; 1-cloro-4,6,8-trimetil-azuleno 14, um isômero de posição do reagente de partida, no qual o cloro está ligado diretamente ao anel de cinco membros; 4-ciclohexilmetil-6,8-dimetil-azuleno (27) mostrado no (Anexo 30), um aduto formado pela recombinação de radicais do azuleno com radicais do solvente e traços do dímero 10, que é formado pela recombinação de radicais azulenila como mostra o espectro de massas apresentado no Anexo 13. Além disso, foi observado, em alguns casos, um composto trimérico, contendo três unidades de 5, o qual foi identificado tentativamente por CG-MS.





De forma similar ao observado para o caso das irradiações feitas em solventes apolares, verificamos que a desaeração deficiente do sistema conduz à formação de 4-formil-6,8-dimetil-azuleno 9, que é formado pela recombinação do radical azulenil com oxigênio em concentrações ainda suficientes no meio reacional, foi borbulhado argônio por 30 minutos antes da irradiação e, durante toda a fotólise.

Rendimento de Fotoprodutos <sup>a</sup> (%)							
Solvente	(6)	Ci (4)	R		Balanço de Massa/%	Conversão/%	
CHX	3,6	27,8	25,2	Т	56,4	38,6	
(0,101) <sup>e</sup>	(0,007) <sup>d</sup>	(0,051)	(0,051)				
CHX/CHD	4,7	26,3	13,7	т	44,7	44,5	
(0,051) <sup>e</sup>	(0,005)	(0,025)	(0,021)				
CHX/ACF	4,2	36,9	5,2	Т	46,3	46,2	
(0,202) <sup>e</sup>	(0,005)	(0,051)	(0,050)				
CHX/isop	4,6	9,6	13,6°	Т	27,8	25,5	
(0,101) <sup>e</sup>	(0,005)	(0,001)	(0,012)				
Bzn	Т	72,2	-	Т	72,2	18,5	
(0,051)*		(0,025)					
Bzn/CHD	11,0 <sup>b</sup>	22,5 <sup>b</sup>	-	Т	33,5 <sup>b</sup>	40,0 <sup>b</sup>	
(0,051) <sup>e</sup>	(0,003)	(0,011)					
Isooct	12,2	45,0	11,1	-	67,3	24,4	
(0,101) <sup>•</sup>	(0,019)	(0,049)	(0,001)				
Isooct/CHD	21,7	47,8	-	-	69,5	26,7	
(0,051) <sup>e</sup>	(0,016)	(0,019)					

 Tabela VIII: Distribuição de fotoprodutos da fotólise de 1 em vários solventes apolares após 60 minutos de irradiação a 254 nm.

CHX = ciclo-hexano; Bzn = benzeno; Isooct = *iso*-octano; Isop = isopropanol; CHD = 1,4-ciclo-hexadieno; ACF = acetofenona; a = em porcentagem de reagente convertido; b) após 80 minutos de irradiação; c) ciclo-hexil derivado; d) rendimento quântico de formação produto ( $\phi_P$ ); e = rendimento quântico de desaparecimento de reagente **1**.

Com o objetivo de se verificar o efeito de doadores de hidrogênio, foi feita, nas mesmas condições experimentais, a fotólise de 1, utilizando-se uma mistura de ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno (1mol.L<sup>-1</sup>). Não foi observado um aumento significativo na concentração do fotoproduto 5, sugerindo que o processo de formação do radical azulenila poderia estar ocorrendo dentro de uma gaiola de solvente e a sua difusão para fora da gaiola, poderia ser influenciada pela viscosidade do ciclo-hexano. Os balanços de massa das fotólises feitas em

vários solventes apolares estão entre 30 e 70%, sendo estes balanços calculados a partir da soma das concentrações dos fotoprodutos detectados por cromatografia a gás corrigidas para os fatores de resposta. O balanço de massa é menor para quando as fotólises feitas na presença de um doador de hidrogênio (1,4-ciclo-hexadieno) vide (**Tabela VIII**).

Na fotólise de **1** (1,00 x 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) em ciclo-hexano, utilizando-se como sensibilizador triplete a acetofenona (2 mol.L<sup>-1</sup>), observou-se que a concentração do aduto **27** diminuiu, eriquanto a concentração de **14** aumentou. A concentração do fotoproduto de redução **5** permaneceu inalterada, considerando o erro intrínseco do método analítico.

Pode-se, também, observar que a cinética de formação de fotoprodutos e de desaparecimento de reagente apresenta linearidade para um tempo relativamente alto de irradiação (conversões de até 70%). Nas **Figuras 17 e 18**, estão mostradas, as cinéticas para as fotólises do derivado **1** em ciclo-hexano e ciclo-hexano com 1,4-ciclo-hexadieno.



Figura 20: Perfil cinético da fotólise de 1 em ciclo-hexano, irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,997; 5, r = 0,992; 14, r = 0,996; 27, r = 0,996).



• Figura 21: Perfil cinético da fotólise de 1 em ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol.L<sup>-1</sup>), irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,999; 5, r = 0,997; 14, r = 0,998; 27, r = 0,991).

Foi feita a fotólise de 1 em ciclo-hexano contendo *iso*-propanol (1,0 mol.L<sup>-1</sup>), com o intuito de verificar se, nestas condições seria possível observar produtos de solvólise. Comparando-se com aquela irradiação feita em ciclo-hexano, pôde-se verificar que houve uma diminuição na formação de 14 e de 27, não havendo uma alteração apreciável na formação de 5. Não foi detectada a formação do fotoproduto de solvólise (**Tabela VIII**). Foi observado, ainda, que a taxa de consumo de reagente foi maior para um mesmo tempo de exposição à luz. O balanço de massa também sofreu uma diminuição considerável. Na figura 19 são mostrados os perfis cinéticos dos fotoprodutos para este ensaio.



• Figura 22: Perfil cinético da fotólise de 1 em ciclo-hexano/iso-propanol (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,992; 5, r = 0,998; 14, r = 0,992; 27, r = 0,992).

Na fotólise de 1 em benzeno, foram observados dois fotoprodutos: 4,6,8-trimetil-azuleno 5 em traços e o composto 14 isômero do reagente de

partida com o cloro diretamente ligado ao anel de cinco membros (vide **Esquema 20**). Traços de **10** também foram observados.

## Esquema 20



Na fotólise de 1 em presença de 1,4-ciclo-hexadieno não foram observadas mudanças significativas nos perfis cinéticos dos fotoprodutos. Os balanços de massa para estas fotólises foram ligeiramente inferiores, entre 30 e 70%, quando comparados à fotólise em ciclo-hexano. Nas **Figuras 20 e 21** são mostrados os perfis cinéticos destas fotólises. Nestes casos também foi observado que o sistema apresenta uma cinética de ordem zero para todo período de observação, correspondendo a conversões máximas de 70%.



• Figura 23: Perfil cinético da fotólise de 1 em benzeno a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,998; 14, r = 0,997).



• Figura 24: Perfil cinético da fotólise de 1 em benzeno/1,4-ciclo-hexadieno a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,994; 5, r = 0,990; 14, r = 0,988).

Foi feita também a fotólise de 1 em *iso*-octano, com dois objetivos: primeiramente, a utilização de um solvente apolar com viscosidade mais baixa do que ciclo-hexano [a 20<sup>o</sup>C, ciclo-hexano:  $\eta = 0,975$  cP, CRC (1978-1979); *iso*-octano:  $\eta = 0,504$  cP, BEILSTEIN (EIV1, 439)] com o intuito de verificar se há um maior escape de radicais azulenila da gaiola de solvente; e, em segundo lugar, verificar o comportamento de 1 em presença de um solvente que pode atuar como fonte de hidrogênio, por possuir um hidrogênio ligado a um carbono terciário, o qual pode ser facilmente abstraído.

Os mesmos fotoprodutos que foram observados em ciclo-hexano, ou seja, 4,6,8-trimetil-azuleno 5, 1-cloro-4,6,8-trimetilazuleno 14, o aduto de recombinação com radicais de azuleno (28) (vide Anexo 31) e traços do dímero 10. A diferença, porém, está na razão entre as quantidades de fotoprodutos formados. O isômero 14 continuou sendo o fotoproduto principal, porém, interessantemente, a concentração de 5 foi maior do que a concentração de 28, resultado que ainda não havia sido observado em qualquer das fotólises anteriores.

Quando a fotólise foi feita na presença de 1,4-ciclohexadieno, observou-se o desaparecimento total do aduto 28 e um aumento na concentração do fotoproduto 5, como seria de se esperar devido à presença no meio, de um doador de hidrogênio. A concentração de 14 permaneceu praticamente inalterada. Para estas fotólises em *iso*-octano, os balanços de massa foram

ligeiramente superiores em relação ao ciclo-hexano puro. No solvente puro o balanço foi ligeiramente menor do que quando se utilizou o doador de hidrogênio. Mas, apesar desta diferença, os balanços ficaram entre 60 e 70%, em fotoprodutos detectados. As cinéticas destas fotólises estão apresentadas nas **Figuras 22 e 23**.



• Figura 25: Perfil cinético da fotólise de 1 em *iso*-octano a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,994; 5, r = 0,995; 14, r = 0,994; 27, r = 0,980).



• Figura 26: Perfil cinético da fotólise de 1 em iso-octano/1,4-ciclohexadieno a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 1, r = 0,996; 5, r = 0,992; 14, r = 0,997).

A fotólise de 4-bromometil-6,8-dimetil-azuleno 2 também foi feita utilizando-se ciclo-hexano puro e em mistura deste solvente com 1,4-ciclo-hexadieno. Quando foi utilizado ciclo-hexano puro, observou-se a formação de 5 em maior

concentração do que em qualquer das fotólises do composto **1**. A concentração de **5** chegou a mais de 20% enquanto, para as fotólises de **1**, se conseguiu, no máximo, 12% de **5**, para a fotólise em presença de um doador de hidrogênio (**Tabela IX**)

Quando se utilizou ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) verificou-se um aumento ainda maior na concentração do fotoproduto **5** (de 22% para 55%), fazendo com que este fosse, agora, o fotoproduto principal. Foi verificada, ainda, a formação de **27** e de **10**, mas apenas como traços (< 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Observou-se uma diminuição significativa na concentração de **26** quando a fotólise de **2** foi feita em uma mistura de ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol.L<sup>-1</sup>): sendo a concentração de **26** reduzida a menos da metade, comparando-se com aquela, determinada para a fotólise em ciclo-hexano puro (**Tabela IX**).

• Tabela IX: Distribuição de fotoprodutos da fotólise de 2 em ciclo-hexano puro e mistura após 60 minutos de irradiação a 254 nm.

Rendimento de Fotoprodutos <sup>a</sup> (%)						
Solvente	(6)	Br (26)	(27)	(10)	Balanço de Massa/%	Conversão/%
CHX	25,0 <sup>b</sup>	35,7 <sup>b</sup>	-	-	60,7 °	49,1 °
(0,051) <sup>d</sup>	(0,025) <sup>°</sup>	(0,012) <sup>c</sup>				
CHX/CHD	58,8	16,4	-	-	75,2	37,5
(0,101) <sup>d</sup>	(0,051) <sup>c</sup>	(0,025) <sup>c</sup>				

CHX = ciclo-hexano; CHD = 1,4-ciclo-hexadieno; a = em porcentagem de reagente convertido; b = após 66 minutos de irradiação; c = rendimento quântico de formação de produto; d = rendimento quântico de desaparecimento de reagente.

A seguir, nas **Figuras 24 e 25** estão mostrados os perfis cinéticos das fotólises de **2** em ciclo-hexano puro e em mistura deste solvente com 1,4-ciclo-hexadieno.



Figura 27: Perfil cinético da fotólise de 2 em ciclo-hexano irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 2, r = 0,999; 5, r = 0,995; 26, r = 0,993).



• Figura 28: Perfil cinético da fotólise de 2 em ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 2, r = 0,995; 5, r = 0,996; 14, r = 0,992).

Para o 4-clorometil-1-metil-7-isopropil-azuleno 3, foram feitas fotólises em ciclo-hexano puro, em ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno e em benzeno/1,4-ciclo-hexadieno, já que o comportamento de 3 mostrou-se idêntico àquele dos derivados 1 e 2.

O que se observou nestas fotólises só veio a reforçar os dados sobre o comportamento do sistema azuleno frente a solventes apolares, que mostrou-se independente do derivado de azuleno utilizado. Os fotoprodutos observados foram análogos aos detectados para o caso dos derivados 1 e 2. Na fotólise de 3 em ciclo-hexano, os fotoprodutos foram: 1,4-dimetil-7-isopropil-azuleno (32), o 3-cloro-1,4-dimetil-7-isopropil-azuleno 29, isômero de posição do reagente de partida, com o átomo de cloro também alojado no anel de cinco membros (vide Anexo 29). Chegou-se a esta conclusão em analogia aos resultados obtidos para o derivado 1. A reação para a obtenção de 14 por via témica, foi feita com NCS e a análise do produto por RMN-1H mostrou o sinal de três metilas e o desaparecimento do sinal do próton da posição 1 do anel de cinco membros. A mesma reação foi feita para a obtenção do produto 29, entretanto, a análise feita foi por espectrometria de massas (Anexo 28), que mostrou um resultado idêntico ao produto obtido por via fotoquímica e que difere do composto 3 na análise do espectrograma nas proporções dos fragmentos m/z = 165 e 167 (vide Anexos 27 a 29). Foi encontrado traços de um composto dimérico (31) e o aduto 4-ciclohexilmetil-1-metil-7-isopropil-azuleno (30), o resultante de recombinação de radicais azulenila com radicais do solvente (Tabela X). Quando se utilizou um doador de hidrogênio (1,4-ciclohexadieno (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) em ciclo-hexano), houve um aumento razoável na concentração de 1,4-dimetil-7-isopropil-azuleno 32, enquanto a concentração de 29 se manteve praticamente inalterada e os produtos 30 e 31 foram observados apenas como traços.

Rendimento de Fotoprodutos <sup>a</sup> (%)							
Solvente	(32)	(29)	(30) R		Balanço de Massa/%	Conversão/%	
CHX	10,0	41,7	20,8	-	72,5	19,4	
(0,051) <sup>c</sup>	(0,005) <sup>b</sup>	(0,016) <sup>b</sup>	(0,008) <sup>b</sup>				
CHX/CHD	15,3	42,0	-	-	57,3	20,3	
(0,051) <sup>c</sup>	(0,012) <sup>b</sup>	(0,021) <sup>b</sup>					
Bzn/CHD	15,3	15,9	-	-	31,2	28,3	
(0,076) <sup>c</sup>	(0,011) <sup>⊳</sup>	(0,011) <sup>b</sup>					

 Tabela X: Distribuição de fotoprodutos da fotólise de 3 em solventes apolares após 60 minutos de irradiação a 254 nm.

CHX = ciclo-hexano; Bzn = benzeno; CHD = 1,4-ciclo-hexadieno; a = em porcentagem de reagente convertido; b = rendimento quântico de formação de produto; c = rendimento quântico de desaparecimento de reagente.

Em benzeno/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) os resultados foram idênticos, tendo-se observado a formação do fotoproduto de redução **32** e a formação do isômero do reagente de partida **29**, além de traços do dímero **31**.

Em termos de balanço de massa, os resultados observados também foram similares aos resultados anteriores, ou seja, balanço acima de 65% em solvente puro, sendo ligeiramente menor quando em presença do 1,4-ciclo-hexadieno. Os perfis cinéticos destas fotólises são mostrados nas **Figuras 29, 30 e 31**.



• Figura 29: Perfil cinético da fotólise do derivado 3 em ciclo-hexano irradiada a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 3, r = 0,998; 29, r = 0,996; 30, r = 0,995; 32, r = 0,998).



• Figura 30: Perfil cinético da fotólise de derivado 3 em ciclo-hexano/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: 3, r = 0,999; 29, r = 0,994; 32, r = 0,995).



**Figura 31:** Perfil cinético da fotólise de **3** em benzeno/1,4-ciclo-hexadieno (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) a 254 nm. Consumo de reagente e formação de fotoprodutos. (Correlação linear: **3**, r = 0,993; **29**, r = 0,994; **32**, r = 0,997).

Foram feitas, ainda, fotólises-controle para todos os fotoprodutos obtidos nas irradiações em solventes apolares, com o objetivo de se verificar a estabilidade dos mesmos nas condições experimentais empregadas. Todos os fotoprodutos se mostraram estáveis, ou seja, não houve variação de suas concentrações durante o tempo de exposição à luz, pelo método analítico empregado (cromatografia a gás), o que mostra serem os fotoprodutos estáveis, nas condições de irradiação.

# 5- Discussão

#### 5.1- Fotólises Convencionais

#### 5.1.1- Em Solventes Apolares

No início dos nossos estudos, foi utilizado benzeno como solvente na irradiação de **1**, **2** e **3**. O benzeno não é uma fonte de hidrogênio, visto que a energia necessária para romper uma das ligações C-H é muito alta ( $C_6H_5$ -H = 461kJ/mol, MUROV *et al.*, 1993). Portanto, os únicos caminhos de desativação dos radicais azulenila formados seriam a abstração de hidrogênio do próprio reagente, isomerização e recombinação entre os radicais azulenila formecendo dímeros.

Foram feitas irradiações variando-se a concentração do reagente de partida, com o objetivo de se verificar a influência da concentração na formação dos fotoprodutos. Nestes experimentos não se observou nenhuma modificação nas relações entre os fotoprodutos. O **Esquema 21** apresenta o mecanismo proposto para a fotólise dos derivados de azuleno em benzeno.



#### Esquema 21

Os resultados mostraram que a formação de 5, que seria devida a abstração de hidrogênio do reagente de partida, não é um processo muito favorável, assim como a formação do dímero, que seria devida à recombinação dos radicais azulenila. Isto nos leva a pensar que o tempo de vida dos radicais formados como foto-produtos primários é muito baixo e que poderia haver envolvimento de um processo competitivo de aniquilação destes radicais, mais rápido. A formação de 14, um isômero de posição do reagente de partida 1, no qual houve migração do átomo de cloro da metila ligada na posição 4 do anel de sete membros do azuleno, para a posição 1 no anel de cinco membros, explicaria estes resultados. Esta isomerização, de acordo com os resultados obtidos, parece ser um processo muito rápido, visto que em todas as fotólises, utilizando-se os mais variados solventes apolares, este isômero aparece como fotoproduto principal (tabelas VIII, IX e X). De acordo com o mecanismo proposto, esta isomerização estaria ocorrendo ainda, a partir de um par radicalar íntimo, com uma velocidade que deve ser maior do que a velocidade de difusão dos radicais para o meio (Esquema 21).

Um dos solventes apolares empregado nas fotólises dos derivados 1, 2 e 3 foi ciclo-hexano. As fotólises foram feitas nas mesmas condições das fotólises em benzeno, tendo como objetivo verificar o comportamento do sistema azuleno em presença de um solvente que, além de ser um hidrocarboneto, poderia agir como um doador de hidrogênio de eficiência média, devido ao fato de possuir somente carbonos secundários. Por outro lado, este solvente poderia atuar como fonte de radical alguila.

Nas fotólises dos derivados 1, 2 e 3 foram encontrados os seguintes fotoprodutos: o derivado 5, formado pela abstração de hidrogênio do solvente por radicais azulenila; o derivado 27 formado pela recombinação de radicais azulenila e radicais ciclohexila, provenientes do solvente além de traços do dímero 10. Somente em ciclo-hexano foram detectados traços de um composto trimérico (< 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Novamente, foi detectado o fotoproduto 14, como produto principal.

Iso-octano também foi utilizado para estudar-se, ainda, o comportamento do sistema azuleno, irradiando-se soluções de 1, 2 e 3 neste solvente. este solvente

foi selecionado devido a algumas de suas características: primeiro por ser este um solvente bastante similar ao benzeno no que se refere à sua viscosidade [a 20°C: 0,652 cP e 0,507 cP, para benzeno (CRC, 1973) e *iso*-octano (BEILSTEIN, EIV: 1, 439), respectivamente], além de ser transparente na região de trabalho; em segundo lugar, pelo fato do *iso*-octano apresentar um átomo de hidrogênio ligado a um carbono terciário, o que faz do *iso*-octano um bom doador de hidrogênio, devido à formação de um radical bastante estável, como mostram resultados já descritos na literatura (REZENDE, 1994; REZENDE *et al.*, 1995; PONCE, 1997). Esta última característica proporciona um outro meio alternativo de desativação para o radical azulenila formado, além da foto-isomerização. O **Esquema 22** apresenta o mecanismo proposto para a fotólise dos derivados de azuleno em solventes apolares além de mostrar os fotoprodutos obtidos na fotólise em *iso*-octano.

## Esquema 22



Os resultados obtidos mostraram que a eficiência deste solvente como doador de hidrogênio foi um pouco maior do que a observada para o
ciclo-hexano, como era de se esperar. De fato, a formação do fotoproduto de redução **5** totalizou cerca de 20% dos produtos detectados, enquanto que no caso de ciclo-hexano para o mesmo produto, a concentração não passou de 6%. O aduto de recombinação de radicais azulenila com radicais do solvente **28**, totalizou cerca 16% do total de fotoprodutos detectados, enquanto que no caso de ciclo-hexano o aduto similar foi formado de 45%.

O composto 14, que totalizou cerca de 50% do total de produtos detectados, é formado por um processo muito rápido pois, mesmo com a utilização de doadores de hidrogênio em concentrações elevadas (1000 vezes a concentração do reagente de partida), não foi observada nenhuma variação significativa na sua formação (vide **tabela VIII**). A sua formação deve ocorrer a partir do par radicalar íntimo gerado por foto-homólise, seguida por um processo muito rápido de isomerização térmica (**Esquema 23**).

#### Esquema 23



Esta isomerização pode ser explicada considerando-se as estruturas de ressonância do radical metileno-azulenila (1a) e a recombinação entre o átomo de cloro, levando à formação da ligação C-CI no anel de cinco membros na posição 1 ou 3. O composto 1b sofre rearomatização através de um deslocamento 1,9 de hidrogênio, permitido termicamente de maneira suprafacial, levando ao isômero 14. Uma explicação alternativa poderia ser a de um deslocamento sigmatrópico 1,5 ou 1,7 a partir do estado excitado, sem o

envolvimento de um par radicalar, levando também a **1b**. Neste caso, o deslocamento 1,7 parece o mais viável, sendo que este é permitido de maneira suprafacial no estado excitado.

Nas fotólises de 2 em ciclo-hexano, o fotoproduto de isomerização, é, novamente o principal. Entretanto, algumas mudanças foram observadas quanto à formação de 5. Nas fotólises utilizando-se o derivado 1, que contém em sua estrutura cloro, a formação de 5 foi observada apenas em concentrações baixas, se comparadas às de 14. Já nas fotólises em ciclo-hexano, utilizando-se o derivado 2, que apresenta bromo-metila como substituinte, a quantidade de 5 formada totalizou cerca de 41% do total de produtos detectados. Na fotólise deste derivado 2, não foi detectado o fotoproduto proveniente de recombinação com radicais do solvente. De alguma maneira, a presença de bromo favoreceu a formação de 5, ou, por outro lado, desfavoreceu a formação de 14.

Na fotólise de 3 em ciclo-hexano, os resultados obtidos foram similares aos observados na fotólise de 2. Obtiveram-se apenas dois produtos em quantidade significativa: o composto 29, proveniente da isomerização de 3, como produto principal e 32, gerado pela redução de 3, em concentrações mais altas do que as determinadas para 5, nas fotólises de 1. Estes resultados podem ser explicados do seguinte modo: no caso do radical 1a, a densidade de carga devida ao elétron não emparelhado deve ser igual nas posições 1 e 3 (Esquema 23), possibilitando a recombinação do radical CI na posição 3, a qual é genericamente favorecida no par radicalar íntimo. Além disso, em 1b (vide Esquema 23) o deslocamento 1,9 de H deve ser facilitado devido à proximidade entre o H a ser transferido e o carbono metilênico. O derivado de guaiazuleno 3, por outro lado, possui um substituinte metila na posição 1 do anel de cinco membros. Sendo assim, a estrutura de ressonância com o centro radicalar na posição 1 deve contribuir mais para o híbrido do que aquela com o centro radicalar na posição 3, devido ao fato de o radical encontrar-se em um carbono terciário, neste caso, consequentemente, a densidade de carga do elétron não emparelhado é menor na posição 3, no caso do derivado 3, dificultando a recombinação do CI nesta posição, que seria espacialmente favorecida. A maior dificuldade para a recombinação do par radicalar íntimo dentro da gaiola de

solvente favorece a difusão dos radicais para o meio, contribuindo para tomar mais eficiente, relativamente, a formação do produto de redução **32**.

#### 5.1.2- Efeito de Doadores de Hidrogênio

A fotólise do derivado 1 utilizando-se misturas de solventes com o doador de hidrogênio 1,4-ciclo-hexadieno foi feita nas mesmas condições das fotólises feitas em solventes puros. O principal objetivo destes experimentos foi verificar se, com a adição de um doador de hidrogênio, seria induzida alguma alteração na formação de 14, obtendo-se, conseqüentemente, uma concentração maior do foto-produto proveniente de abstração de hidrogênio 5, já que, em todas as fotólises, sua concentração foi muito baixa. Um segundo objetivo da utilização de doadores de hidrogênio foi o de verificar se 14 seria proveniente do escape dos radicais da gaiola de solventes, com subseqüente rearranjo do radical azulenila formado para uma forma mais estável seguida da recombinação com radicais de cloro disponíveis no meio. As alternativas a este mecanismo seriam ou (i) a isomerização rápida a partir do estado excitado reativo criado ou (ii) o envolvimento do par radicalar íntimo gerado por foto-homólise (*vide* **Esquema 23**).

Embora as fotólises de 1 tenham sido feitas para diferentes concentrações de doador de hidrogênio [(1,00 e 2,00) mol.L<sup>-1</sup>], em *iso*-octano e ciclo-hexano, não se observaram variações na concentração de 14. Assim, foi possível concluir que o doador de hidrogênio não desempenha um papel de tal importância que venha a acarretar em uma variação detectável na concentração de 14, o que seria de se imaginar caso o radical azulenila gerado por irradiação fosse desativado significativamente na presença de um doador de hidrogênio eficiente. Entretanto, observou-se, sim, um aumento na concentração de 5 e uma concomitante diminuição na concentração dos adutos 27 e 28, formados pela recombinação entre o radical azulenila e os radicais ciclo-hexila e iso-octila, respectivamente.

Este conjunto de dados sugere que o processo de formação do isômero **14** deve envolver o par radicalar íntimo gerado na etapa fotoquímica primária e que este processo deve ser mais rápido do que a difusão dos foto-radicais do meio. Os dados para os outros compostos (**5**, **27** e **28**) podem ser compreendidos caso

se admita que os radicais azulenila e cloro, que por ventura tenham se difundido para o meio, abstraiam hidrogênio, competitivamente, do ciclo-hexadieno (preferencial) ou do solvente (*iso*-octano ou ciclo-hexano). A recombinação entre os radicais ciclo-hexila e iso-octila gerados neste processo e os radicais azulenila ainda disponíveis no meio, formando **27** e **28**, é claramente desfavorecida, em se admitindo o mecanismo geral que estamos sugerindo.

O mecanismo proposto a partir dos resultados experimentais observados para a fotólise de 1 em presença de 1,4-ciclo-hexadieno, em solventes apolares, está apresentado no Esquema 24, a seguir.



Esquema 24

Entretanto, quando as fotólises foram feitas utilizando-se os derivados 2 e 3, pode-se perceber resultados variados. Na fotólise do derivado 2 em ausência de doadores de hidrogênio, a concentração de 5 foi muito maior do que a observada no caso da a fotólise de 1. Com a utilização do doador de hidrogênio, observou-se a formação majoritária do fotoproduto de redução 5, comportamento este que até então não fora observado na fotólise de 1. Uma possível explicação para estes resultados pode estar na diferença de massa e volume dos substituintes. Visto que o átomo de bromo é bem maior do que o átomo de cloro, esta migração para o anel de cinco membros parece não ser tão rápida, permitindo a difusão dos radicais para o meio e, conseqüentemente, a competição entre os processos de aniquilação do radical azulenil formado.

Na fotólise de 3, a adição de doador de hidrogênio acarretou uma competição entre o processo de formação do isômero 29 e o processo de formação do produto de redução 32. Pode-se perceber que neste caso, não houve predominância de qualquer dos caminhos. Este fato pode ser explicado pela menor velocidade de formação do isômero 29 devido à presença do grupo metila na posição 1, permitindo assim a difusão dos radicais e a formação do derivado 32.

#### **5.2- Solventes Polares**

O comportamento do sistema azuleno também foi verificado em solventes polares: álcoois e acetonitrila puros e em misturas com diferentes porcentagens de água. Para este estudo, foram utilizados os derivados 1 e 2. As irradiações foram feitas a 313 nm e não a 254 nm, como fora feito nos solventes apolares, pois a 254 nm a velocidade de conversão do reagente em fotoprodutos é alta, cerca de 60% em menos de 40 minutos, dificultando o acompanhamento da cinética de formação de foto-produtos.

As irradiações em misturas acetonitrila/água aumentando-se a concentração de água, foram feitas com o intuito de verificar se o aumento da concentração de nucleófilo conduz à formação de maiores quantidades relativas do foto-produto de solvólise. O que se pôde observar é que, com o aumento da concentração de nucleófilo (água) no meio reacional, a velocidade de conversão do reagente em foto-produto de solvólise aumentou e o balanço de massa sofreu um decréscimo bastante acentuado, como mostram os dados na **Tabela VI**. Os resultados obtidos sugerem que o aumento da concentração de nucleófilo no meio estaria favorecendo não só a formação do fotoproduto de solvólise, mas principalmente

a formação de fotoprodutos oligoméricos e poliméricos, de acordo com dados de literatura (SELCO *et al.*, 1996).

Os resultados das fotólises dos derivados 1 e 2 em metanol, etanol e *iso*-propanol puros e em misturas com água mostraram a formação exclusiva de fotoprodutos de origem iônica. Estes resultados não parecem concordar com resultados da literatura para outros hidrocarbonetos aromáticos (ALONSO *et al.*, 1987; APPLETON, BROCKLEHURST *et al.*, 1980; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON *et al.*, 1974; APPLETON *et al.*, 1980; LILLIS *et al.*, 1980) pois, em todos os casos, os autores encontraram produtos provenientes de heterólise e de homólise. Para os azulenos deste estudo, não se detectou a presença de **14**, em qualquer fotólises, para os vários álcoois utilizados ou em acetonitrila pura (**Tabela VI**). Isto é um forte indício de que, para os azulenos, a formação do carbocátion ocorra por clivagem heterolítica direta e não via uma clivagem homolítica seguida por transferência de elétron, como proposto na literatura para vários outros sistemas (ALONSO *et al.*, 1987; APPLETON, BROCKLEHURST *et al.*, 1980; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON *et al.*, 1976; APPLETON *et al.*, 1976, APPLETON *et al.*, 1976; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON, BROCKLEHURST *et al.*, 1980; APPLETON *et al.*, 1977; APPLETON *et al.*, 1974; APPLETON *et al.*, 1980; JILLIS *et al.*, 1980; PINCOCK & HILBORN, 1991).

As fotólises do derivado 1 em misturas de álcoois em água mostraram que a formação do fotoproduto 8 ocorre somente para concentrações elevadas de água (a partir de 11 mol.L<sup>-1</sup>). Este resultado experimental pode ser explicado, de acordo com Chatterjee e colaboradores (CHATTERJEE *et al.*, 1991) por um processo que os autores chamaram de solvatação preferencial, pelo qual moléculas de metanol solvatariam muito melhor as moléculas do reagente de partida do que água, favorecendo a formação do éter. Este processo pode estar operando também no caso deste estudo, visto que a formação do álcool 8 só foi detectada em concentrações elevadas de água.

Em nossa proposta anterior, afirmamos que na fotólise em solventes apolares só se formam produtos de origem radicalar. Entretanto, como podemos afirmar que não há formação de carbocátion se não temos nucleófilo no meio? Por este motivo, foi feita a fotólise do derivado 1 em misturas de solventes contendo benzeno/metanol com concentrações crescentes de metanol, com o intuito de verificar a formação do fotoproduto de solvólise 11, o qual só poderia ocorrer através do ataque nucleofílico do metanol ao carbocátion. Os resultados mostram que o fotoproduto de solvólise só pode ser detectado em traços na mistura contendo 6,3 mol.L<sup>-1</sup> (20%) de metanol sendo quantificável a partir de uma concentração de 15,6 mol.L<sup>-1</sup> (50%) deste álcool. Estes resultados mostram que a formação do foto-produto de solvólise não é devida à presença do nucleófilo, mas sim devida ao efeito de solvente do metanol.

Diante de tais resultados, podemos esboçar uma proposta mecanística na qual, após absorção de luz pelo cromóforo, a formação dos intermediários iônicos se daria a partir de clivagem heterolítica direta. Um mecanismo para a foto-solvólise que envolve a clivagem heterolítica direta foi proposto na literatura somente para caso de 9-fluorenol (GAILLARD et al., 1989; WAN & KROGH, 1989 e McCLELLAND, 1990), enquanto a grande maioria dos autores propõe uma clivagem homolítica inicial, seguida por uma transferência de elétrons no par radicalar formado (ALONSO et al., 1987; APPLETON, BROCKLEHURST et al., 1980; APPLETON et al., 1977; APPLETON et al., 1974; APPLETON et al., 1980; LILLIS et al., 1980; PINCOCK & HILBORN, 1991). Entretanto, as evidências que apóiam este mecanismo são na sua maioria, indiretas. No caso da fotólise dos derivados 1 a 3 há uma evidência clara para a ocorrência da clivagem heterolítica direta: a não observação do isômero 14 na fotólise em solventes polares. No mecanismo envolvendo a clivagem homolítica inicial esperar-se-ia a formação do isômero 14 pelo menos em traços, a partir do par radicalar formado também na fotólise em solventes polares. De acordo com os resultados encontrados nas fotólises em solventes apolares (vide Tabelas VIII, IX e X), a isomerização é um processo muito rápido, visto que em todas as fotólises este foi o fotoproduto principal e sua formação não é influenciada, ao menos no caso do derivado 1, pela presença de doadores de hidrogênio.

Com base no conjunto de resultados obtido foi possível propor um esquema mecanístico geral para a fotólise dos derivados 4-halometil substituídos de azuleno como apresentado no **Esquema 25**.

Em solventes apolares, ocorre a clivagem homolítica, formando o par radicalar íntimo, o qual leva à formação principal do produto de isomerização 14. O escape dos radicais da gaiola de solvente leva à formação de produtos de

redução, de recombinação com radicais do solvente e de dimerização. Em solventes de baixa polaridade não ocorre a formação de um carbocátion, o que é indicado pelo fato de não se observar a formação de produtos iônicos mesmo na presença de concentrações elevadas de nucleófilos. Em solventes polares, ocorre a clivagem heterolítica direta, sem o envolvimento de um par radicalar inicial, como se conclui pela não observação do isômero **14**.



Esquema 25

Nos experimentos de fotólise-relâmpago dos derivados 1 e 3 feitos em 2,2,2-trifluoro-etanol não se detectou nenhuma absorção, nas mais variadas condições experimentais. Este fato sugere que a formação dos fotoprodutos de solvólise poderia estar ocorrendo não via um mecanismo  $S_N1$ , com formação do intermediário catiônico, seguido por ataque nucleofílico, mas sim via um mecanismo  $S_N2$ , o que poderia explicar a não detecção de absorção transiente.

Uma proposta mecanística alternativa para estes resultados é mostrada no **Esquema 26**, apesar de não haver indícios diretos para ela.

#### Esquema 26



### 5.3- Fotólise-Relâmpago

Com o objetivo de se detectarem os possíveis radicais e carbocátions intermediários, nas fotólises dos derivados de azuleno, foram efetuados experimentos de fotólise-relâmpago.

Primeiramente, os experimentos foram executados utilizando-se soluções dos derivados 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno 1 e 4-clorometil-1-metil-7-isopropilazuleno 3 em acetonitrila anidra e mistura com H<sub>2</sub>O. Estas soluções foram submetidas à ação de um laser de Nd:YAG ( $\lambda_{exc}$ = 266 e 355 nm). Infelizmente, apesar de todos os esforços, variando-se a potência do laser e fendas, não foi detectada absorção transiente na região compreendida entre 300 e 700 nm.

Mudou-se o solvente para 2,2,2-trifluoro-etanol, o qual é um dos melhores para a geração de carbocátions, por ser bastante polar e pouco nucleofílico. Mesmo tendo utilizado este solvente nas mesmas condições experimentais, não foi possível a detecção de absorção transiente no mesmo intervalo de 300 a 700 nm.

A obtenção e caracterização por via espectroscópica de diversos tipos de carbocátions relativamente estáveis, em meios fortemente ácidos e não nucleofílicos, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, superácidos, etc., já foram muito bem estabelecidos e, atualmente estes estudos se encontram em um estágio bem

mais avançado do que o estudo de carbocátions instáveis ou muito reativos. Embora algumas reações de cátions relativamente estáveis possam ser acompanhadas por espectroscopia convencional ou por técnicas de fluxo detido (RICHIE, 1972, 1979, 1986; RITCHIE et al., 1977; PROSS, 1976), a maioria das informações disponíveis referente à reatividade de carbocátions menos estáveis se baseia em medidas indiretas. Neste sentido, decidiu-se primeiramente investigar a formação e a caracterização de carbocátions dos derivados de azuleno.

Dados da literatura mostram claramente que compostos de azuleno formam carbocátions muito mais estáveis, quando comparados com compostos contendo o anel benzênico (ITO *et al.*, 1994; ITO *et al.*, 1994; ITO *et al.*, 1994; ITO *et al.*, 1994; ITO *et al.*, 1995; ITO *et al.*, 1995; ITO *et al.*, 1995; ITO *et al.*, 1995; ITO *et al.*, 1996; ITO *et al.*, 1996).

Entretanto, como pode ser observado em todas as referências citadas, para que se formem carbocátions estáveis, o carbono no qual irá se formar o carbocátion deve estar ligado ao anel de cinco membros (ITO & MORITA, 1991; ITO & MORITA, 1992). O que faz sentido, visto que o azuleno, por possuir uma estrutura assimétrica, comparando-se com, seu isômero, o naftaleno, é uma molécula polarizada apresentando um dipolo permanente de 0,4 D com a carga negativa alojada no anel de cinco membros e a carga positiva no anel de sete membros. Desta maneira, o tempo de vida do carbocátion formado deve ser muito maior quando ligado ao anel de cinco membros, pois haveria uma melhor estabilização da carga positiva formada.

Os compostos utilizados provavelmente não devem gerar carbocátions tão estáveis, visto que esta espécie seria formada a partir da metila ligada ao anel de sete membros, na posição 4 (**ítem 3.6, 3.7 e 3.12**). Apesar destas evidências, que são bastante claras, decidimos investir na tentativa de detecção e caracterização do carbocátion. Infelizmente isto não foi possível, provavelmente devido ao tempo de vida do transiente formado ser demasiadamente curto.

Ainda na tentativa de se conseguir um composto com um substituinte que pudesse estabilizar o carbocátion formado, tentou-se, através de inúmeras reações por via térmica (*vide parte experimental*), introduzir no carbono contendo o grupo de partida Cl, onde se formaria o carbocátion, um grupo que pudesse estabilizar o carbocátion formado. Como o grupo *p*-metóxi-fenila. Este tipo de comportamento já foi anteriormente observado para o caso do naftaleno, isômero do azuleno, no qual também não foi possível a detecção de absorção transiente para compostos naftilmetila substituídos (ALONSO, 1987), até que se introduzisse um substituinte *p*-metóxi-fenila na metila ligada ao anel naftalênico.

A introdução do grupo 4-metóxi-fenila foi relativamente fácil, via acoplamento do reagente de Grignard ao 4-formil-6,8-dimetil-azuleno. Entretanto, a conversão do álcool formado em outro composto, com um melhor grupo de partida, não o foi. O único composto que se conseguiu sintetizar foi o acetato de (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetila (*vide ítem 3.23*) mas, infelizmente, com este composto também não foi possível a detecção de absorção transiente. Sendo assim, levando-se em conta dados de literatura, podemos concluir que o sistema azuleno apresente carbocátions bastante estáveis quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros, quando este é formado na metila ligada ao anel de cinco membros de vida se torna significativamente menor.

## 6- Conclusão

Neste trabalho foi investigado o comportamento fotoquímico dos derivados 1, 2 e 3 de azuleno. Na fotólise destes derivados em solventes apolares foram detectados fotoprodutos formados por abstração de hidrogênio, um aduto de recombinação do radical de azuleno com radicais do solvente e em alguns casos traços de compostos diméricos e triméricos. Como produto majoritário foi detectado, em todos os solventes apolares utilizados, um fotoisômero do reagente de partida com o halogênio ligado na posição 1 do sistema azuleno, cuja formação não é afetada pela presença de doadores de hidrogênio. Na fotólise do derivado 1 em solventes apolares contendo altas concentrações de álcoois nucleofílicos, entretanto, não foi detectado o fotoproduto de solvólise nas condições experimentais.

Na fotólise em solventes polares foram observados apenas fotoprodutos de origem iônica. O fotoproduto de isomerização 14 não foi detectado em nenhuma das fotólises. Com bases nestes resultados foi proposto um mecanismo (Esquema 25) no qual a formação do carbocátion estaria ocorrendo via uma clivagem heterolítica *direta*, e não por transferência de elétron a partir dos radicais formados inicialmente por uma clivagem homolítica.

# 7- Anexos



• Anexo 1: Espectro de RMN-1H de 4,6,8-trimetil-azuleno (5), 200 MHz em DCCl3.







• Anexo 3: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 6,8-dimetil-4-metileno(S-metil)azuleno (6), a 70 eV.







• Anexo 5: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 4-clorometil-6,8-dimetil-azuleno (1), a 70 eV.



• Anexo 6: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 4-bromometil-6,8-dimetil-azuleno (2), a 70 eV.



• Anexo 7: Espectro de RMN-1H de 4-hidróximetil-6,8-dimetil-azuleno (8), 200 MHz em DCCl<sub>3</sub>.







• Anexo 9: Espectro de RMN-13C de 4-formil-6,8-dimetil-azuleno (9), 200 MHz em DCCl3.



• Anexo 10: Espectro de RMN-1H de 4-formil-6,8-dimetil-azuleno (9), 200 MHz em DCCl3.



















• Anexo 15: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 4-metóximetil-6,8-dimetilazuleno (11), a 70 eV.







• Anexo 17: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 4-etóximetil-6,8-dimetil-azuleno (12), a 70 eV.







• Anexo 19: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 1-metil-7-isopropil-4-metileno(Smetil)-azuleno (33), 200 MHz em DCCl<sub>3</sub>.


























• Anexo 26: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (6,8-dimetil-azulen-4-il)-4-metóxi-fenilmetila (24), 300 MHz em DCCl<sub>3</sub>, expandido na região entre 6,50 e 7,90 ppm.











• Anexo 29: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 3-cloro-1,4-dimetil-7-isopropilazuleno (29), a 70 eV, obtido via fotólise preparativa em ciclohexano.



• Anexo 30: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 4-ciclohexilmetil-6,8-dimetil-azuleno (27), a 70 eV.



• Anexo 31: Espectro de Massas (Finnigan MAT, quadrupolar) de 4-iso-octilmetil-6,8-dimetilazuleno (27), a 70 eV.

## 8- Referências Bibliográficas

ALONSO, E.O. (1987), Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo.

ALONSO, E.O.; JOHNSTON, L.J.; Scaiano, J.C. & TOSCANO, V.G. (1990), J. Am. Chem. Soc., **112**: 1270.

ALONSO, E.O.; JOHNSTON, L.J.; Scaiano, J.C. & TOSCANO, V.G. (1992), Can. J. Chem., **70**: 1784.

ALVARO, M.; CORMA, A.; GARCIA, H.; MIRANDA, M.A. & PRIMO, J. (1993), J. Chem. Soc., Chem. Commum., **13**: 1041.

ARNOLD, B.; DONALD, L.; JURGENS, A. & PINCOCK, J.A. (1985), Can. J. Chem., **63**: 3140.

APPLETON, D.C.; BULL, D.C.; GIVENS, R.S.; LILLIS, V.; McKENNA, J.; McKENNA, J.M. & WALLEY, A.R. (1974), J. Chem. Soc., Chem. Commum., 473.

APPLETON, D.C.; BROCKLEHURST, B.; MCKENNA, J.; MCKENNA, J.M.; SMITH, M.J.; TAYLOR, P.S.; THACKERAY, S. & WALLEY, A.R. (1977), J. Chem. Soc., Chem. Commum., 108.

APPLETON, D.C.; BROCKLEHURST, B.; MCKENNA, J.; MCKENNA, J.M.; THACKERAY, S. & WALLEY, A.R. (1980), J. Chem. Soc., Perkin II, 87.

APPLETON, D.C.; BULL,D.C.; GIVENS, R.S.; LILLIS, V.; McKENNA, J.; McKENNA, J.M.; THACKERAY, S. WALLEY, A.R. (1980), J. Chem. Soc., Perkin II, 77.

ASAO, T. & ITO, S. (1996), J. Synth. Org. Chem., 54: 2.

BEARPARK, M.J.; BERNARDI, F.; CLIFFORD, S.; OLIVUCCI, M.; ROBB, M.A.; SMITH, B.R.; VREVEN, T. (1996), J. Am. Chem. Soc., **118**: 169.

BEER, M. & LONGUET-HIGGINS, H.C. (1955), J. Chem. Phys., 23: 1390.

BINSCH, G.; HEILBRONNER, E.; KANKOW, R. & SCHIMDT, D. (1967), Chem. Phys. Lett., 1: 135.

BUCHTALA, V.; GOES, M.; VIEHWEGER, G. (1954), Die Medizinische, 1014.

BUCHTALA, V.; GOES, M.; VIEHWEGER, G. (1955), Chem. Zbl., 6555.

BUNCE, N.J. (1987), J. Photochemistry, 38: 99.

CHAPMAN, O.L.; KOCK, T.H.; KLEIN, F.; NELSON, P.J.; BROWN, E.L. (1968), J. Am. Chem. Soc., **90**: 1657.

CHATTERJEE, P.; MEDDA, K.; BAGCHI, S. (1991), J. Sol. Chem., 20(2): 249.

CLARK, K.B. & WAYNE, D.D.M. (1991), J. Am. Chem. Soc., 113: 9363.

COMTET, M. & METTEE, H.D. (1970), Mol. Photochem., 2(1): 63.

CRISTOL, S.J. & GREENWALD, B.E. (1976), Tetrahedron Lett., 2105.

CRISTOL, S.J. & BINDEL, T.H. (1980), J. Org. Chem., 45: 951.

CRISTOL, S.J. & BINDEL, T.H. (1981), J. Am. Chem. Soc., 103: 7287.

CRISTOL, S.J. & BINDEL, T.H. (1983), Org. Photochem., 6: 327.

DAMM, M.; DECKERT, F.; HIPPLER, H. & TROE, J. (1991), J. Phys. Chem., **95**: 2005.

DE COSTA, D.P. & PINCOCK, J.A. (1989), J. Am. Chem. Soc., 111: 8948.

DE MAYO, P.; PETER, J.-P.; TCHIR, M.F. (1967), J. Am. Chem. Soc., 89: 5712.

DE MAYO, P.; NICHOLSON, A.A.; TCHIR, M.F. (1970), Can. J. Chem., 48: 225.

DEWAR, M.J.S. & MERZ, K.M. (1985), J. Am. Chem. Soc., 107: 6111.

DIAS REAL OLIVEIRA, M.E.C.; PEREIRA, L.C.; THOMAS, E.W.; BISBY, R.H. & CUNDALL, R.B. (1985), J. Photochem., **31**: 373.

FERGUSON, J.; MAU, A.W.-M.; MORRIS, J.M. (1974), Aust. J. Chem., 27: 713.

FRIEDMAN, J.M. & HOCHSTRASSER, R.M. (1974), Chem. Phys., 6: 145.

FROCHTENICHT, M.; RUBAHN, H.-G. & TOENNIES, J.P. (1989), Chem. Phys. Lett., **162**: 269.

GAILLARD, E.; FOX, M.A. & WAN, P. (1989), J. Am. Chem. Soc., 111: 2180.

GILLESPIE, G.D. & LIM, E.C. (1976), J. Chem. Phys., 65: 4314.

GILLESPIE, G.D. & LIM, E.C. (1978), J. Chem. Phys., 68: 4578.

GIVENS, R.S.; MATRISZEWSKI, B.; NEYWICK, C.V. (1974), J. Am. Chem. Soc., 96: 5547.

GÖRNER, H. & SCHULT-FROHLINDE, D. (1981), J. Photochem., 16: 169.

GRIESER, F. & THOMAS, J.K. (1980), J. Chem. Phys., 73: 2115.

GRIFFIN, C.E. & KAUFMAN, M.L. (1965), Tetrahedron Lett., 773.

HALL, B. & WAN, P. (1991), J. Photochem. Photobiol. A, 56: 35.

HATCHARD, C.G. & PARKER, C.A., (1956), Proceedings of the Royal Society of London, **235**: 518.

HENNE, A.; SIEW, N.P.Y.; SCHAFFNER, K. (1979), J. Am. Chem. Soc., 101: 3671.

HEUBNER, W. & GROBE, F. (1933), Naunym-Schmiedebergs Arch. Exper. Path., **171**: 329.

HILBORN, J.W. & PINCOCK, J.A. (1991), J. Am. Chem. Soc., 113: 2683.

HOCHSTRASSER, R.M.; LI, T.-Y. (1972), J. Mol. Spectrosc., 41: 297.

HOCHSTRASSER, R.M.; NYI, C.A. (1979), J. Chem. Phys., 70: 1112.

HUANG, C.-G. & WAN, P. (1991), J. Org. Chem., 56: 4846.

HÜNIG, S.; HAFNER,K.; ORT, B.; MÜLLER, M. (1986), Liebigs Ann. Chem., 1222-1240.

HUNT, G.R. & ROSS, I.G. (1962), J. Mol. Spectrosc., 9: 50.

HYOMAKI, J. & KOSKIKALIO, J. (1977), Acta Chem. Scand., A31: 321.

IPPEN, E.P.; SHANK, C.V.; WOERNER, R.L. (1977), Chem. Phys. Lett., 46: 20.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1991), Tetrahedron Lett., 32: 773.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1992), Tetrahedron Lett., 33: 3773.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1994), Tetrahedron Lett., 35(5): 751.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1994), Tetrahedron Lett., 35(5): 755.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1994), Tetrahedron Lett., 35: 3723.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1995), Bull. Chem. Soc. Jpn., 68: 2639.

ITO, S.; FUJITA, M.; MORITA, N.; ASAO, T. (1995), Chem. Lett., 475.

ITO, S.; FUJITA, M.; MORITA, N.; ASAO, T. (1995), Bull. Chem. Soc. Jpn., **68**: 3611.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1995), Bull. Chem. Soc. Jpn., 68(7): 2011.

ITO, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1995), Bull. Chem. Soc. Jpn., 68(5): 1409.

ITO, S.; KIKUCHI, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1996), Chem. Lett., 175.

ITO, S.; KOBAYASHI, H.; KIKUCHI, S.; MORITA, N.; ASAO, T. (1996), Bull. Chem. Soc. Jpn., **69**: 3225.

IVANOV, V.B.; IVANOV, V.L. & KUZ'MIN, M.G. (1973), J. Org. Chem., 9: 345.

ISHIGURO, K.; NAKANO, T.; SHIBATA, H. & SAWAKI, Y. (1996), J. Am. Chem. Soc., **118**: 7255.

KASHA, M. (1950), Disc. Faraday Soc., 9: 14.

KRISTEN, G. & SCHMIDT, W. (1957), Mitl. Dtsch. Pharmaz.Ge., 27: 105.

KRISTEN, G. & SCHMIDT, W. (1958), Anhang z. Arch. Pharmaz., 290: 62.

KRISTEN, G. & SCHMIDT, W. (1959), Chem. Zbl., 12323.

KRISTEN, G. (1958), Praxis, 47: 639.

KROGH, E. & WAN, P. (1990), Can. J. Chem., 68: 1725.

KOUROUNAKIS, A.P.; REKKA, E.A.; KOUROUNAKIS, P.N. (1997), Arch. Pharm. Med. Chem., **330**: 7.

LAMOLA, A.A. & TURRO, N.J. (1977) in the Science of Photobiology, p 65, (K. C. Smith, ed), Plenum/Roseta, New York, 1<sup>a</sup> ed.

LAWRANCE, W.D.; KNIGHT, A.E.W. (1990), J. Chem. Phys., 94: 1249.

LILLIS, V.; MCKENNA, J.; MCKENNA, J.M.; SMITH, M.J.; TAYLOR, P.S. & WILLIAMS, I.H. (1980), J. Chem. Soc., Perkin II, 83.

LOK, C.M.; LUGTENBURG, CORNELISSE, J. & HAVINGA, E. (1970), Tetrahedron Lett., **54**: 4701.

LOK, C.M.; DEN BOER, M.E.; CORNELISSE, J. & HAVINGA, E. (1972), Tetrahedron, **29**: 867.

MANSILLA, A.E. & SALINAS, F. (1994), Anal. Biochem., 222: 396.

MANN, D.E.; PLATT, J.R. & KLEVINS, H.B. (1949), J. Chem. Phys., 17: 481.

MASON, S.F. & SMITH, B.E. (1969), J. Chem. Soc. A, 325.

McCLELLAN, R.A.; MATHIVANAN, N. & STEENKEN, S. (1990), J. Am. Chem. Soc., **112**: 4857.

MIRBACH, M.J.; HENNE, A.; SCHAFFNER, K. (1979), J. Am. Chem. Soc., **100**: 7127.

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

MÜLLER, M.; BRAUN, S.; HAFNER, K. (1980), Angew. Int. Ed. Engl., 19(8): 621.

MURATA, S.; IWANAGA, C.; TODA, I.& KOKOBUN, H. (1972), Chem. Phys. Lett., **15**: 152.

MUROV, S.L.; CARMICHAEL, I.; HUG, G.L., (1993), Handbook of Photochemistry 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA.

NÖCKER, I. & SCHLEUSING, G. (1958), Münch. Med. Wsch., 100: 495.

NÖCKER, I. & SCHLEUSING, G. (1959), Chem. Zbl., 3259.

OLMSTED III, J. (1969), Mol. Photochem., 1(3):331.

PFAU, A.S. & PLATTNER, P. (1936), Helv. Chim. Acta, 19: 858.

PIESSE, S. (1863), Cosmet. Rend., 57: 1016.

PINCOCK, J.A. (1997), Acc. Chem. Res., 30: 43.

POLLARD, R.; WU, S.; ZHANG, G. & WAN, P. (1993), J. Org. Chem., 58: 2605.

PONCE, P. (1997), Dissertação de Mestrado, Universidadade de São Paulo.

PROSS, A. (1976), J. Am. Chem. Soc., 98: 776.

REIS E SOUSA, A.T.; MARTINHO, J.M.G.: BAROS, F. & ANDRÉ, J.C. (1994), J. Photochem. Photobiol., 83: 199.

REUMELE, T.A. (1959), Mig. Chemist, 30: 68.

REUMELE, T.A. (1959), C. A 56: 9599.

RENTZEPIS, P.M. (1968), Chem. Phys. Lett., 2: 117.

RENTZEPIS, P.M. (1968), Photochem. Photobiol., 8: 579.

RENTZEPIS, P.M. (1969), Chem. Phys. Lett., 3: 717.

RENTZEPIS, P.M.; (1971), Chem. Phys. Lett., 10: 193.

REZENDE, D.B. (1994), Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.

REZENDE, D.B.; CAMPOS, I.P.A; TOSCANO, V.G.; CATALANI, L.H. (1995), J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **10**: 1863.

RITCHIE, C.D. (1972), Acc. Chem. Res., 5: 348.

RITCHIE, C.D. (1979), Pure Appl. Chem., 51: 153.

RITCHIE, C.D. (1986), Can. J. Chem., 64: 2239.

RITCHIE, C.D.; MINASZ, R.J.; KAMEGO, R.A.; SAWADA, M. (1977), J. Am. Chem. Soc., **99**: 3747.

RITSCHEL, W. (1959), Pharmac. Acta Helv., 34: 162.

RITSCHEL, W. (1960), Chem. Zbl., 12766.

ROTHAGI-MUKHERJE, K.K. (1978) FUNDAMENTALS OF PHOTOCHEMISTRY, Wiley, c 1978, New Delhi, India.

SALTER, C. & FORESMAN, J.B. (1998), J. Chem. Educ., 75: 1341.

SCHMIDT, K.L. (1954), Strahlentherapie, 94: 270.

SCHMIDT, K.L. (1955), Chem. Zbl., 7958.

SCHOENLEIN, R.W.; PETEANU, L.A.; MATHIES, R.A.; SHANK, C.V. (1991), Science, **254**: 412.

SCHWARTZER, D.; TROE, J.; SCHROEDER, J. (1991), Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., **95**: 933.

SHANK, C.V.; IPPEN, E.P.; TESCHKE, O.; FORK, R.L. (1978), Chem. Phys. Lett., **57**: 433.

SHIZUKA, H. & TOBITA, S. (1982), J. Am. Chem. Soc., 104: 6919.

SHIZUKA, H. (1985), Acc. Chem. Res., 18: 141.

SIDMAN, J.W. & McCLURE, D.S. (1956), J. Chem. Phys., 24: 757.

SLOCUM, G.H. & SCHUSTER, G.B. (1984), J. Org. Chem., 49: 2177.

TSCHECH. Pat. 98951 vom 15.12.1959; C. A. (1962), 56: 15619.

TURRO, N.J. (1978), Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc, Menlo Park, California.

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

TURRO, N.J. & WAN, P. (1985), J. Photochem., 28: 93.

ULLMAN, E.F. & BAUMANN, N. (1970), J. Am. Chem. Soc., 92: 5892.

VERAGUTH, P. (1957), Radiol. Chim. (Based), 26: 323.

VERAGUTH, P. (1958), Chem. Zbl., 8399.

VISWANATH, G. & KASHA, M. (1956), J. Chem. Phys., 24: 574.

WAGNER, B.D.; SZYMANSKI, M.; STEER, R.P. (1993), 98: 301.

WAGNER, P.J.; BUCHECK, D.J. (1969), J. Am. Chem. Soc., 91: 5090.

WAGNER, P.J.; CHEN, C.-P. (1976), J. Am. Chem. Soc., 98: 239.

WAGNER, P.J.; SCHEYE, B.J. (1979), J. Am. Chem. Soc., 99: 1858.

WAN, P. & CHAK, B. (1986), J. Chem. Soc., Perkin II, 1751.

WAN, P.; CHAK, B. & KROGH, E. (1989), J. Photochem. Photobiol. A, 46: 49.

WAN, P. & KROGH, E. (1989), J. Am. Chem. Soc., 111: 4887.

WARE, W.R. & LEWIS, C. (1972), J. Chem. Phys., 57: 3546.

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

YANG, C. & WAN, P. (1994), J. Photochem. Photobiol. A, 80: 227.

ZHANG, G.; SHI, Y.; MOSI, R.; HO, T. & WAN, P. (1994), Can. J. Chem., **72**: 2388.

ZHANG, X.-M. (1993), J. Chem. Soc., Perkin II, 2275.