

**FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS DI- E TRICARBONILADOS
VICINAIS CÍCLICOS EM PRESENÇA DE OLEFINAS**

Monica Teixeira da Silva

1999

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS DI- E TRICARBONILADOS VICINAIS
CÍCLICOS EM PRESENÇA DE OLEFINAS

Monica Teixeira da Silva

Sob a orientação do professor

Dr. José Carlos Netto Ferreira

Tese submetida como requisito
parcial para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências na
área de Química Orgânica.

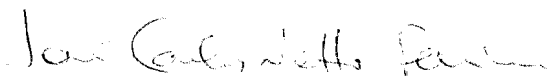
Rio de Janeiro

Julho de 1999

FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS DI- E TRICARBONILADOS VICINAIS CÍCLICOS EM PRESENÇA DE OLEFINAS

MONICA TEIXEIRA DA SILVA

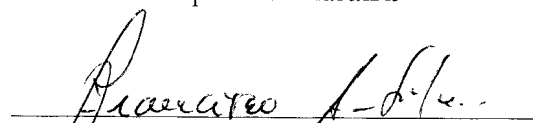
Aprovada em 30 de julho de 1999.



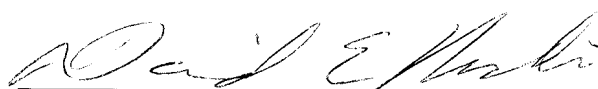
Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira
(Presidente da banca examinadora)
Dequim-UFRuralRJ



Prof. Dr. Silas Varella Fraiz Júnior
Dequim-UFRuralRJ



Prof. Dr. Francisco de Assis da Silva
Dequim-UFRuralRJ



Prof. Dr. David Ernest Nicodem
IQ-UFRJ



Prof. Dr. Marcelo Gehlen
IQ-USP-São Carlos

Prof. Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira
Dequim-UFRuralRJ (suplente)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo Professor José Carlos Netto Ferreira, cuja orientação, estímulo e paciência tornaram possível a realização desta tese.

Ao Professor Raimundo Braz Filho pela amizade, incentivo e colaboração na elaboração deste trabalho.

Agradeço especialmente aos dois por tudo o que eles me ensinaram ao longo destes anos de convivência.

Ao Gilberto e à Nanci pelas instruções no uso do sistema de fotólise com pulso de laser.

À minha amiga Fran pelo carinho e companheirismo e pelos espectros de RMN.

Ao meu amigo Dari pelo auxílio durante o trabalho experimental e pelos questionamentos, que são de extrema importância para o crescimento do nosso grupo de pesquisa.

À Andrezza e a Aline pela amizade e colaboração no trabalho experimental.

À professora Rosane pelos espectros de massas e ao professor Joel pelos espectros de RMN.

Aos amigos do grupo de Físico-Química da UFRRJ pelo incentivo.

Ao Marcelo e aos meus pais pelo incentivo.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e à CAPES pela oportunidade concedida.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xix
RESUMO	xxiv
ABSTRACT	xxv
1. Introdução	1
1.1. Objetivo	28
2. Experimental	
2.1. Aparelhos	30
2.2. Reagentes	32
2.3. Sínteses	
2.3.1. Síntese de 1,2,3-indanotriona	33
2.3.2. Síntese do aloxano, 5-metoxi- 1,2,3-indanotriona e 1 <i>H</i> - benz[<i>f</i>]-1,2,3-indanotriona	33
2.4. Fotoquímica de 1,2,3-indanotriona, aloxano e acenaftenoquinona na presença de olefinas	33
2.5. Fotólise com pulso de laser de nano-segundo	36
3. Resultados	
3.1. Estudo dos produtos	
3.1.1. Fotólise de acenaftenoquinona (6) em presença de olefinas, em diclorometano	42

3.1.2. Fotólise de 1,2,3-indanotriona (18) em presença de olefinas, em diclorometano	46
3.1.3. Fotólise de aloxano (14) em presença de olefinas, em acetona	49
3.2. Fotólise com pulso de laser	
3.2.1. Fotólise com pulso de laser de acenaftenoquinona (6)	84
3.2.2. Fotólise com pulso de laser de aceantrenoquinona (35)	91
3.2.3. Fotólise com pulso de laser de 1,2,3-indanotriona (18)	95
3.2.4. Fotólise com pulso de laser de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (22)	101
3.2.5. Fotólise com pulso de laser de 1H- benz[<i>f</i>]-1,2,3-indanotriona (23)	108
3.2.6. Fotólise com pulso de laser de aloxano (14)	118
3.2.7. Fotólise com pulso de laser do ácido deidroascórbico (36)	119
4. Discussão	
4.1. Fotoquímica de compostos dicarbonilados vicinais cíclicos em presença de olefinas	
4.1.1. Fotólise de acenaftenoquinona em presença de olefinas	123

4.1.2. Reatividade de acenaftenoquinona e aceantrenoquinona	137
4.2. Fotoquímica de compostos tricarbonilados vicinais cíclicos em presença de olefinas	
4.2.1. Fotólise de 1,2,3-indanotriona em presença de olefinas	142
4.2.2. Reatividade de 1,2,3-indanotriona, 5-metoxi-1,2,3- indanotriona e 1 <i>H</i> - benz[<i>ff</i>]-1,2,3-indanotriona	153
4 2 3 Fotólise de aloxano em presença de olefinas	158
5. Conclusão	168
6. Referências Bibliográficas	

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Produtos obtidos após a irradiação de acenaftenoquinona (6) em presença de olefinas.	54
Tabela 3.2	Dados de infravermelho e espectrometria de massas dos produtos 6-I e 6-II .	55
Tabela 3.3	Dados de RMN para os compostos 6-Ia em CDCl_3 .	56
Tabela 3.4	Dados de RMN para o composto 6-Ib em CDCl_3 .	57
Tabela 3.5	Dados de RMN para os compostos 6-Ic em CDCl_3 e 6-IIa em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	58
Tabela 3.6a	Dados de RMN para os compostos 6-I d em CDCl_3 (mistura de diastereoisômeros).	59
Tabela 3.6b	Dados de RMN para os compostos 6-I e (mistura de diastereoisômeros) e 6-II b em CDCl_3 .	60
Tabela 3.7	Dados de RMN para os compostos 6-I f e 6-I g em CDCl_3 .	61
Tabela 3.8	Dados de RMN para os compostos 6-I h em CDCl_3 (mistura de diastereoisômeros).	62
Tabela 3.9	Dados de RMN para os compostos 6-I i e 6-II c em CDCl_3 .	63
Tabela 3.10	Dados de RMN para o composto 6-II d em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	64
Tabela 3.11	Produtos obtidos após a irradiação de 1,2,3-indanotriona (18) em presença de olefinas.	65
Tabela 3.1 2	Dados de infravermelho e espectrometria de massas dos produtos 18-I , 18-II e 18-III .	66

Tabela 3.13	Dados de RMN para os compostos 18-la e 18-lb em CDCl_3 .	67
Tabela 3.14	Dados de RMN para os compostos 18-lc , 18-ld e 18-le em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	68
Tabela 3.15	Dados de RMN para o composto 18-lf em CDCl_3 .	69
Tabela 3.16	Dados de RMN para os compostos 18-lg e 18-lh em CDCl_3 .	70
Tabela 3.17a	Dados de RMN para os compostos 18-li e 18-lj em CDCl_3 .	71
Tabela 3.17b	Dados de RMN para os compostos 18-lle em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e 18-lll em CDCl_3 .	72
Tabela 3.18	Dados de RMN para o composto 18-llb em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	73
Tabela 3.19	Produtos obtidos após a irradiação de aloxano (14) em presença de olefinas.	74
Tabela 3.20	Dados de infravermelho e espectrometria de massas dos produtos 14-I , 14-II e 14-III .	75
Tabela 3.21	Dados de RMN para os compostos 14-la e 14-lb em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	76
Tabela 3.22	Dados de RMN para o composto 14-lc em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	77
Tabela 3.23a	Dados de RMN para os compostos 14-1d e 14-1e em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	78
Tabela 3.23b	Dados de RMN para os compostos 14-lf , 14-lg e 14-lh em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.	79

Tabela 3.24	Dados de RMN para os compostos 14-lf , 14-lg , 14-lh e 14-li em $(CD_3)_2CO$.	80
Tabela 3.25a	Dados de RMN para os compostos 14-lj , 14-lk e 14-lL em $(CD_3)_2CO$.	81
Tabela 3.25b	Dados de RMN para os compostos 14-lm e 14-ln em $(CD_3)_2CO$.	82
Tabela 3.26	Dados de RMN para os compostos 14-ll , 14-llla e 14-lllb em $(CD_3)_2CO$.	83
Tabela 3.27	Constantes de velocidade de 2ª ordem (k_q) para a reação entre acenaftenoquinona triplete e olefinas em benzeno.	90
Tabela 3.28	Constantes de velocidade de 2ª ordem (k_q) para as reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e olefinas em benzeno.	100
Tabela 3.29	Constantes de velocidade de 2ª ordem (k_q) para a reação entre 5-metoxi1,2,3-indanotriona triplete e olefinas em benzeno.	107
Tabela 3.30	Constantes de velocidade de 2ª ordem (k_q) para a reação entre 1H- benz[<i>f</i>]-1,2,3-indanotriona triplete e olefinas em benzeno.	117
Tabela 4.1	Distribuição dos produtos na fotólise de 18 em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico em função da substituição na olefina.	149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Interação dos orbitais para adição de carbonilas n,π^* a olefinas. (a) Interação $\pi - n$. (b) Interação $\pi^*-\pi^*$.	3
Figura 1.2	Modelo cinético para a diastereosseletividade da reação de Paternò-Büchi.	10
Figura 1.3	Efeito estérico para a formação dos produtos da fotólise de 18 em presença de 2-metil-2-buteno. (a) Aproximação mais impedida. (b) Aproximação menos impedida.	27
Figura 2.1	Esquema geral de um sistema de fotólise com pulso de laser.	38
Figura 3.1	Representação dos produtos <i>R, R</i> - 6-1d , <i>R,S</i> - 6-1d , <i>R,R</i> - 6-1e e <i>R,S</i> - 6-1e .	46
Figura 3.2	Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de acenaftenoquinona (6) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm.	84
Figura 3.3	Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre 6 e as olefinas cicloexeno, 1,5-hexadieno e 2,4,4-trimetil-1-penteno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de 6 antes e depois da adição de 2,4,4-trimetil-1-penteno ($7,5 \times 10^{-2}$ M).	86
Figura 3.4	Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre 6 e as olefinas 1,4-cicloexadieno, 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm	

- após a excitação de **6** antes e depois da adição de 2-metil-1-buteno ($3,7 \times 10^{-2}$ M). 87
- Figura 3.5 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **6** e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição da olefina ($4,2 \times 10^{-4}$ M). 87
- Figura 3.6 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, *cis*-estilbeno e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de *cis*-estilbeno ($5,4 \times 10^{-4}$ M). 88
- Figura 3.7 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno, *trans*- β -metilestireno, *trans*-estilbeno, éter etil vinílico e éter *n*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de *trans*- β -metilestireno ($3,1 \times 10^{-3}$ M). 88
- Figura 3.8 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas cicloexeno, 2-metil-1-buteno e *trans*-piperileno, em acetonitrila. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de *trans*-piperileno ($6,7 \times 10^{-3}$ M). 89
- Figura 3.9 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas 2-metil-2-buteno e 2,3-dimetil-2-buteno, em

	acetonitrila em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de 6 antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno ($3,1 \times 10^{-3}$ M).	89
Figura 3.10	Espectro de absorção de 35 em benzeno	92
Figura 3.11	Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de aceantrenoquinona (35) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 455 nm.	92
Figura 3.12	Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de aceantrenoquinona (35) em acetonitrila. Em anexo, decaimento monitorado a 455 nm.	93
Figura 3.13	Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de aceantrenoquinona (35) em presença de 4×10^{-3} M de β -caroteno, em benzeno. Em anexo, crescimento monitorado a 490 nm.	93
Figura 3.14	Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre 35 e éter <i>n</i> -butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 455 nm após a excitação de 35 antes e depois da adição de 0,7 M do supressor.	94
Figura 3.15	Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 1,2,3-indanotriona (18) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm.	95
Figura 3.16	Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre 18 e as olefinas cicloexeno, β -pineno e <i>trans</i> - β -metilestireno. Em	

anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de cicloexeno (0,66 M).

96

Figura 3.17 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 1,4-cicloexadieno, 1-metil-1-ciclopenteno, éter etil vinílico e éter *n*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 1-metil-1-ciclopenteno ($7,5 \times 10^{-2}$ M).

96

Figura 3.18 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 1,5-ciclooctadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 1,5-ciclooctadieno (0,60 M).

97

Figura 3.19 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de *trans*-piperileno ($1,0 \times 10^{-2}$ M).

97

Figura 3.20 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 1,5-hexadieno, 3-careno e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 3-careno ($7,5 \times 10^{-2}$ M).

98

- Figura 3.21 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 2,4,4-trimetil-1-penteno e 2-careno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 2-careno ($1,3 \times 10^{-2}$ M). 98
- Figura 3.22 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno e éter etil 1-propenílico. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de éter etil 1-propenílico ($1,8 \times 10^{-3}$ M). 99
- Figura 3.23 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de *trans*-estilbeno ($1,4 \times 10^{-2}$ M). 99
- Figura 3.24 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (**22**) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm. 101
- Figura 3.25 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (**22**) em presença de 6×10^{-4} M de β -caroteno, em benzeno. Em anexo, crescimento monitorado a 535 nm. 102
- Figura 3.26 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas cicloexeno, 1,5-hexadieno e *cis*-estilbeno. Em

anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 1,5-hexadieno (0,98 M).

103

Figura 3.27 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 1,3-cicloexadieno e 1-metil-1-ciclopenteno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 1-metil-1-ciclopenteno ($1,3 \times 10^{-2}$ M).

103

Figura 3.28 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 1,5-ciclooctadieno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-2-buteno, β -pineno e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 1,5-ciclooctadieno (0,31 M).

104

Figura 3.29 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno e *trans*- β -metilestireno. Como exemplo, em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de *trans*- β -metilestireno ($3,1 \times 10^{-2}$ M).

104

Figura 3.30 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2,5-dimetil-1,5-hexadieno e 2-metil-1-buteno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 2-metil-1-buteno (1,74 M).

105

- Figura 3.31 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e *trans*-estilbeno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de *trans*-estilbeno ($8,5 \times 10^{-3}$ M). 105
- Figura 3.32 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2-careno, éter etil vinílico e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de éter *iso*-butil vinílico ($5,0 \times 10^{-2}$ M). 106
- Figura 3.33 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 3-careno, éter *n*-butil vinílico e éter etil 1-propenílico. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de éter etil 1-propenílico ($1,8 \times 10^{-3}$ M). 106
- Figura 3.34 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) 1 *H*-benz[*f*]-1,2,3-indanotriona (**23**) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm. 108
- Figura 3.35 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 1 *H*-benz[*f*]-1,2,3-indanotriona (**23**) em presença de 2×10^{-4} M de β -caroteno, em benzeno. Em anexo, crescimento monitorado a 535 nm. 109
- Figura 3.36 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas cicloexeno e 2,4,4-trimetil-1-penteno. Em anexo,

- decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de cicloexeno (0,14 M). 109
- Figura 3.37 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 1,4-cicloexadieno e *trans*- β -metilestireno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de *trans*- β -metilestireno ($2,6 \times 10^{-2}$ M). 110
- Figura 3.38 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 1,3-cicloexadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de *cis*-estilbeno ($2,6 \times 10^{-4}$ M). 110
- Figura 3.39 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 1,5-ciclooctadieno, 2-metil-1-buteno e β -pineno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 1,5-ciclooctadieno (1,5 M). 111
- Figura 3.40 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno e 1,5-hexadieno. Como exemplo, em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 1,5-hexadieno (1,5 M). 111
- Figura 3.41 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **23** e 2,5-dimetil-1,5-hexadieno. Em anexo, decaimento

- monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2,5-dimetil-1,5-hexadieno (0,38 M). 112
- Figura 3.42 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **23** e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de *trans*-piperileno ($7,7 \times 10^{-3}$ M). 112
- Figura 3.43 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 2-careno, 3-careno e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2-careno ($5,0 \times 10^{-2}$ M). 113
- Figura 3.44 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas éter etil vinílico, éter *n*-butil vinílico e éter etil 1-propenílico. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de éter etil vinílico (0,28 M). 113
- Figura 3.45 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **23** e 2-metil-2-buteno entre $1,9 \times 10^{-3}$ e 2 M. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno ($3,0 \times 10^{-2}$ M). 115
- Figura 3.46 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e 2-metil-2-buteno entre $9,4 \times 10^{-3}$ e 0,3 M. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23**

	antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno (0,29 M).	115
Figura 3.47	Espectro de absorção para o transiente obtido após excitação (355 nm) de 1 <i>H</i> -benz[<i>ff</i>]-1,2,3-indanotriona (23) em presença de $7,5 \times 10^{-3}$ M de 2-metil-2-buteno, em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de 23 antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno ($7,5 \times 10^{-3}$ M).	116
Figura 3.48	Decaimento para o transiente monitorado a 460 nm após a excitação de 23 antes e depois da adição de 2,3-dimetil-2-buteno ($4,8 \times 10^{-3}$ M).	116
Figura 3.49	Espectro de absorção de 14 em acetonitrila.	118
Figura 3.50	Espectro de absorção de 36 em acetonitrila.	119
Figura 3.51	Espectro de emissão a 77 K de 36 em butironitrila: acetato de <i>n</i> -butila (95:5 v/v).	120
Figura 3.52	Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) do ácido deidroascórbico (36) em acetonitrila. Em anexo, decaimento monitorado a 610nm.	120
Figura 3.53	Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) ácido deidroascórbico (36) em presença de 8×10^{-4} M de β -caroteno, em acetonitrila. Em anexo, crescimento monitorado a 535 nm.	121
Figura 4.1	Aproximações perpendiculares possíveis entre o triplete de 6 e 2-metil-1-buteno para a formação de (a) 6-ld e (b) 6-le .	132

- Figura 4.2 Aproximações perpendiculares possíveis entre o triplete de **6** e 2-metil-2-buteno para a formação de (a) **6-1c** e (b) do produto derivado de um birradical-1,4 secundário (não observado). 132
- Figura 4.3 Aproximações perpendiculares possíveis entre o triplete de **6** e 2-metil-1-buteno para a formação de (a) **6-1d** e (b) **6-1e**. Apenas o orbital o responsável pela formação da ligação C-O está representado. 133
- Figura 4.4 Aproximações perpendiculares possíveis entre o triplete de **6** e e 2-metil-2-buteno para a formação de (a) **6-1c** e (b) do produto derivado de um birradical-1,4 secundário (não observado). Apenas o orbital o responsável pela formação da ligação C-O está representado. 133
- Figura 4.5 Dependência das constantes de velocidade de supressão do triplete de **6** com o potencial de ionização das olefinas. 138
- Figura 4.6 Aproximações perpendiculares possíveis entre o triplete de **18** e éter *n*-butil vinílico para a formação de (a) **18-11b** e (b) do produto derivado de um birradical-1,4 secundário (não observado). 50
- Figura 4.7 Dependência das constantes de velocidade de supressão do triplete de **18** com o potencial de ionização das olefinas. 56
- Figura 4.8 Dependência das constantes de velocidade de supressão

do triplete de 22 com o potencial de ionização das olefinas.

157

Figura 4.9 Aproximações perpendiculares possíveis entre o triplete de 14 e 1-metil-1-ciclopenteno para a formação de (a) 14-lj, 14-lm e 14-ln e (b) 14-1k e 14-1L.

165

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1	Reação de abstração de hidrogênio para o estado excitado n, π^* de cetonas.	
Esquema 1.2	Mecanismo de formação de oxetanas em presença de olefinas ricas em elétrons.	4
Esquema 1.3	Reação de fotocicloadição [2+2] entre acetona e 2,3-dimetil-2-buteno.	5
Esquema 1.4	Reações de fotocicloadição [2+2] entre acetona e cianoetilenos.	7
Esquema 1.5	Fotocicloadição [2+2] de α -cetoésteres quirais a olefinas ricas em elétrons.	8
Esquema 1.6	Reação do estado excitado triplete de 1,1,4,4-tetrametil-1,4-diidro-2,3-naftalenodiona (2) com olefinas.	11
Esquema 1.7	Reação do estado excitado triplete de 3,3,6,6-tetrametil-1,2-cicloexenodiona (3) com cicloexeno.	11
Esquema 1.8	Reação do estado excitado triplete de 3,3-dimetil-1,2-indanodiona (4) com olefinas.	12
Esquema 1.9	Reação do estado excitado triplete de canforquinona (5) com 1,3-butadieno.	12
Esquema 1.10	Reação entre acenaftenoquinona (6) triplete e olefinas.	14
Esquema 1.11	Mecanismo da reação entre <i>orto</i> -quinonas triplete e olefinas.	15

Esquema 1.12	Fotoquímica de 9,10-fenantrenoquinona em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico.	16
Esquema 1.13	Fotoquímica de aloxano (14) em etanol.	17
Esquema 1.14	Fotoquímica de nínidrina IR = H (17a) ou de seus hemicetais [R = <i>iso</i> -Pr (17b); R = <i>terc</i> -Bu (17c)].	18
Esquema 1.15	Fotoquímica de oxomalonato de dietila em cicloexano.	18
Esquema 1.16	Fotoquímica de 1,3-difenilpropanotriona (21a) e 1,3-di- <i>terc</i> -butilpropanotriona (21b) em presença de doadores de elétrons.	19
Esquema 1.17	Fotoquímica de 1,3-difenilpropanotriona e 1,3-di- <i>terc</i> -butilpropanotriona em presença de doadores de hidrogênio.	20
Esquema 1.18	Fotólise no estado estacionário e com <i>laser-jet</i> de 1,2,3-indanotriona em benzeno.	23
Esquema 1.19	Formação do radical cetila 29 por abstração de hidrogênio por 1,2,3-indanotriona do 1,4-cicloexadieno ou pela quebra homolítica da ligação C-OH em ninidrina.	24
Esquema 1.20	Reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e olefinas contendo hidrogênio alílico.	26
Esquema 1.21	Reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e 2-metil-2-buteno.	26
Esquema 1.22	Reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e 2,3-difenil-1,4-dioxeno.	28

Esquema 3.1	Proposta mecanística para a reação de condensação do hidrato do aloxano com acetona.	50
Esquema 4.1	Proposta mecanística para a reação entre acenaftenoquinona excitada e olefinas.	123
Esquema 4.2	Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a cicloexeno.	124
Esquema 4.3	Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.	124
Esquema 4.4	Reação de fotocicloadição [2+2] e [4+2] de acenaftenoquinona a 2-metil-2-buteno.	124
Esquema 4.5	Reação de fotocicloadição [2+2] e [4+2] de acenaftenoquinona a 2-metil-1-buteno.	125
Esquema 4.6	Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a <i>cis</i> -ou <i>trans</i> -piperileno.	126
Esquema 4.7	Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a <i>cis</i> - ou <i>trans</i> -estilbeno.	126
Esquema 4.8	Reação de fotocicloadição [2+2] e [4+2] de acenaftenoquinona a éter etil vinílico.	127
Esquema 4.9	Reação de fotocicloadição [4+2] de acenaftenoquinona a 2,3-difenil-1,4-dioxeno.	127
Esquema 4.10	Reação de fotocicloadição [4+2] entre 1,2-naftoquinona e olefinas.	130
Esquema 4.11	Proposta mecanística para a fotocicloadição [2+2] de acetona a éteres enólicos.	136

Esquema 4.12	Fotocicloadição de benzaldeído a furano e 2,3-diidrofurano em benzeno e acetonitrila.	136
Esquema 4.13	Proposta mecanística para a reação entre 1,2,3-indanotriona excitada e olefinas.	142
Esquema 4.14	Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.	143
Esquema 4.15	Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2,5-dimetil-1,5-hexadieno.	143
Esquema 4.16	Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 1,5-hexadieno.	144
Esquema 4.17	Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2-metil-1-buteno.	144
Esquema 4.18	Reação de abstração de hidrogênio e de fotocicloadição [4+2] e [2+2] de 1,2,3-indanotriona a 2,3-dimetil-2-buteno.	145
Esquema 4.19	Reação de fotocicloadição [2+2] de 1,2,3-indanotriona a éter <i>n</i> -butil vinílico.	145
Esquema 4.20	Proposta mecanística para a reação entre aloxano excitado e olefinas.	158
Esquema 4.21	Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.	159
Esquema 4.22	Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2,4, 4-trimetil-1-penteno.	159

Esquema 4.23	Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2-metil-2-buteno.	160
Esquema 4.24	Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2-metil-1-buteno.	160
Esquema 4.25	Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 1-metil-1-ciclopenteno.	161
Esquema 4.26	Reação de fotocícloadição [2+2] e [4+2] de aloxano a éter etil 1-propenílico.	162

RESUMO

Foram feitos estudos espectrocópicos, cinéticos e de produtos de compostos di- e tricarbonilados vicinais cíclicos, tais como: acenaftenoquinona (**6**) aceantrenoquinona (**35**) 2,3-indanotriona (**18**), 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (**22**), 1H - benz[f]- 1,2,3-indanotriona (**23**), aloxan (**14**) e ácido deidroasórbico (**36**), em presença de olefinas.

A supressão do triplete de **6**, **35**, **18**, **22** e **23** por olefinas em solução foi medida por fotólise com pulso de laser. Os supressores estudados incluem alquenos cíclicos e acíclicos, dienos conjugados e isolados, e éteres enólicos. Para o triplete de **6** as constantes de velocidade de supressão (k_q) variam entre $2,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (para o 1,5-hexadieno) e $6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (para o 2,3-dimetil-2-buteno). Um gráfico do $\log k_q$ versus os potenciais de ionização das olefinas foi linear ($r=0,98$) com uma inclinação de $-2,1/\text{eV}$. Por outro lado, as constantes de velocidade de supressão de **35** por olefinas é extremamente baixa ($<10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) o que está de acordo com a natureza $\pi\pi^*$ do estado excitado. O estado excitado das tricetonas **18**, **22** e **23** é suprimido por olefinas, entretanto com constantes de velocidade menores do que àquelas encontradas para a supressão do triplete de **6**.

A fotólise no estado estacionário de **6** em presença de olefinas levou apenas à formação de produtos de fotocicloadição [2+2] e [4+2]. Entretanto, para as tricetonas **18** e **14**, as olefinas contendo hidrogênio alílico levaram à, produtos derivados do processo de fotocicloadição [2+2] e [4+2] e da abstração de hidrogênio alílico. Em todos os casos, os efeitos estéticos e eletrônicos são responsáveis pela distribuição dos produtos.

ABSTRACT

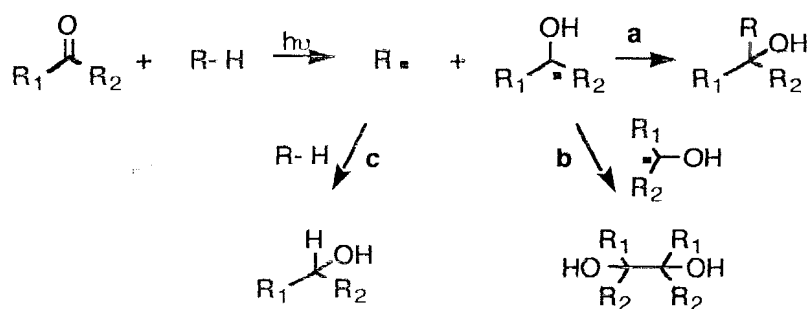
Spectroscopic, kinetic and product studies were performed with several cyclic vicinal di- and tricarbonyl compounds, such as acenaphthenequinone (**6**), aceanthrenequinone (**35**), 1,2,3-indanetrione (**18**), 5-methoxy-1,2,3-indanetrione (**22**), 1*H*-benz[*f*]indene-1,2,3-trione (**23**), alloxan (**14**) and dehydroascorbic acid (**36**), in the presence of olefins.

The quenching of **6**, **35**, **18**, **22** and **23** triplets by olefins in degassed benzene solution has been measured by laser flash photolysis. The alkenes studied included cyclic, acyclic, isolated and conjugated dienes, and enol ethers. For **6** the quenching rate constant (k_q) ranges from $2.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (for 1,5-hexadiene) to $6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ (for L,3-dimethyl-2-butene). A plot of $\log k_q$ versus the ionization potential of the olefin is linear ($r = 0.98$) with a slope of $-2.1/\text{eV}$. On the other hand, the quenching rate constant for the triplet of **35** by olefins is extremely low ($<10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), which is in accord with the $\pi\pi^*$ nature of its triplet state. The triplet state of the cyclic vicinal triketones **18**, **22** and **23** is also quenched by olefins, however they are less reactive than diketone **6**.

Steady state photolysis of **6** in the presence of several olefins led only to [2+2] and [4+2] photocycloaddition products. For **18** and **14**, products derived from hydrogen abstraction and photocycloaddition processes were obtained, in all cases, electronic and steric effects are clearly responsible for the observed product distribution.

1. Introdução

O estado excitado n,π^* das cetonas, por possuir comportamento radicalar, abstrai hidrogênio com grande facilidade. O par de radicais inicialmente formado pode se combinar para dar um produto de fotoadição (a); o radical cetila, derivado da cetona, pode dimerizar formando um pinacol (b); ou abstrair um segundo átomo de hidrogênio, resultando em uma fotorredução do composto carbonílico (c) (esquema 1.1).¹



Esquema 1.1 Reação de abstração de hidrogênio para o estado excitado n,π^* de cetonas.

O doador de hidrogênio pode ser um hidrocarboneto saturado, apesar de a reação não ser eficiente. Os álcoois primários e secundários ou éteres com C-H adjacente ao oxigênio, os alquil benzenos ou os alquenos com hidrogênio alílico são bons doadores de hidrogênio por formarem radicais que são estabilizados por ressonância.

Os efeitos que influenciam a cinética das reações de abstração de hidrogênio são: a energia de dissociação da ligação R-H, a energia de

formação da ligação O-H, efeitos polares ou de transferência de carga na energia do estado de transição em relação à energia dos reagentes, efeitos estéricos na aproximação entre o reagente e o substrato e efeito do solvente no reagente, no substrato e no estado de transição.²

As constantes de velocidade para abstração de hidrogênio alílico refletem o tipo do hidrogênio envolvido (primário < secundário < terciário), o grau de conjugação (duplo alílico, como por exemplo 1,4-cicloexadieno > alílico), o tipo de hidrocarboneto (cíclico > acíclico) e o grau de substituição da dupla ligação.³

A reação da carbonila excitada triplete com alquenos pode envolver, por outro lado, a interação com o sistema π , levando à formação de um birradical-1,4, possivelmente via um processo de transferência de carga.⁴⁻⁹ Este birradical, depois de um cruzamento intersistemas, pode ciclizar, levando à formação de oxetanas via uma reação de fotocicloadição [$2\pi + 2\pi$],^{10,11} conhecida como reação de Paternò-Büchi, ou regenerar os materiais de partida com a consequente isomerização *cis-trans*, nos casos em que isto é possível, ou a dimerização da olefina.^{8, 9}

Oxetanas são compostos orgânicos extremamente importantes devido às suas propriedades farmacológicas¹² e à ampla utilização como intermediários na síntese tanto de produtos naturais¹³⁻¹⁵ quanto de polímeros de interesse comercial¹⁶, sendo a reação de Paternò-Büchi o método mais empregado na sua síntese. Uma vez que existe uma grande variedade de reações para a abertura do anel da oxetana, as quais têm sido largamente empregadas na síntese de compostos heterocíclicos 3-substituídos^{15,17}, a

reação de Paterno-Büchi é de grande importância sintética.

Esta reação de fotocicloadição $[2\pi + 2\pi]$ pode ocorrer via um ataque eletrofílico iniciado pelo orbital n semi-ocupado da cetona aos elétrons π da oletina (π - n), definido como "aproximação perpendicular" (figura 1.1a); ou por um ataque nucleofílico iniciado pelo orbital π^* semiocupado da carbonila ao orbital π^* vazio da olefina (π^* - π^*), o qual e definido como "aproximação paralela" (figura 1.1 b).¹⁸

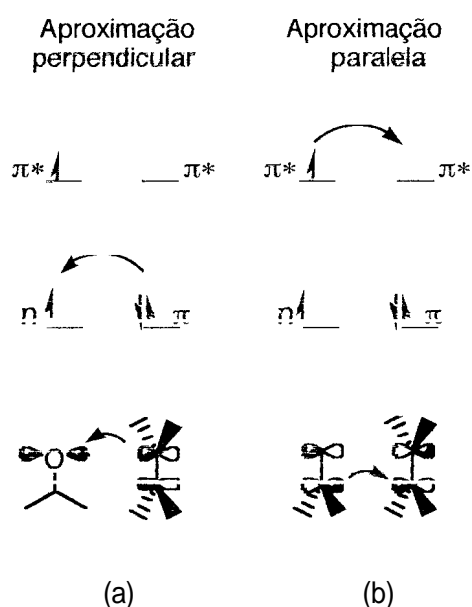
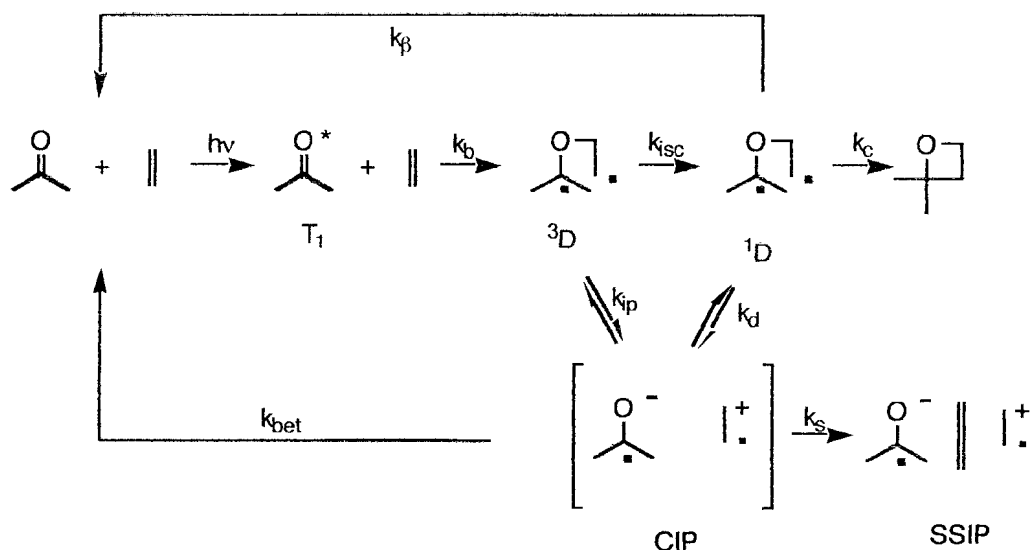


Figura 1.1 interação dos orbitais para adição de carbonilas n, π^* a oletina (a) Interação π - n (b) Interação $\pi^* \pi^*$.

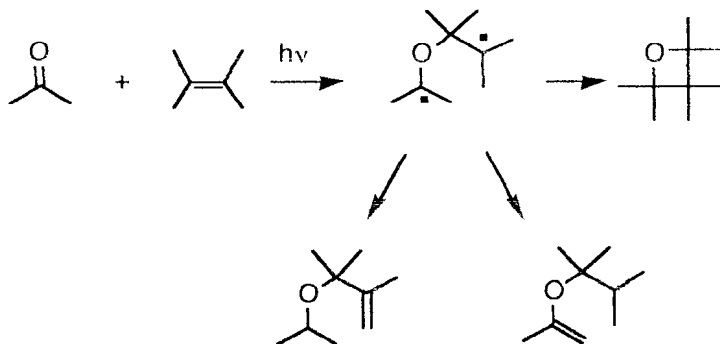
A fotocicloadição de cetonas a etilenos ricos em elétrons ocorre preferencialmente por uma aproximação perpendicular. A excitação da cetona leva à formação de um estado excitado singlete que sofre um cruzamento intersistemas rápido para o estado tripleto T_1 . Este reage com a olefina (k_b) formando o birradical-1,4 tripleto (3D), que não pode ciclar para formar a

oxetana (k_c) ou sofrer uma retroclivagem homolítica, regenerando os materiais de partida no estado fundamental (k_β), antes de ser convertido ao birradical singlete (1D) pelo cruzamento intersistemas (k_{isc}) (esquema 1.2). Ambos os birradicais podem, entretanto, sofrer uma retroclivagem heterolítica formando um par de íons radicalares (CIP) (k_d , k_{ip}), que podem estar separados pelo solvente (k_s), ou decair para o estado fundamental por um segundo processo de transferência de elétrons (k_{bet}).¹⁹



Esquema 1.2 Mecanismo de formação de oxetanas em presença de olefinas ricas em elétrons.

A maior evidência para a formação do intermediário birradical vem da observação da formação de um éter vinílico e de um éter alílico como co-produtos na reação de acetona com 2,3-dimetil-2-buteno, os quais resultam de um desproporcionamento intramolecular deste intermediário (esquema 1.3).²⁰



Esquema 1.3 Reação de fotocicloadição [2+2] entre acetona e 2,3-dimetil-2-buteno.

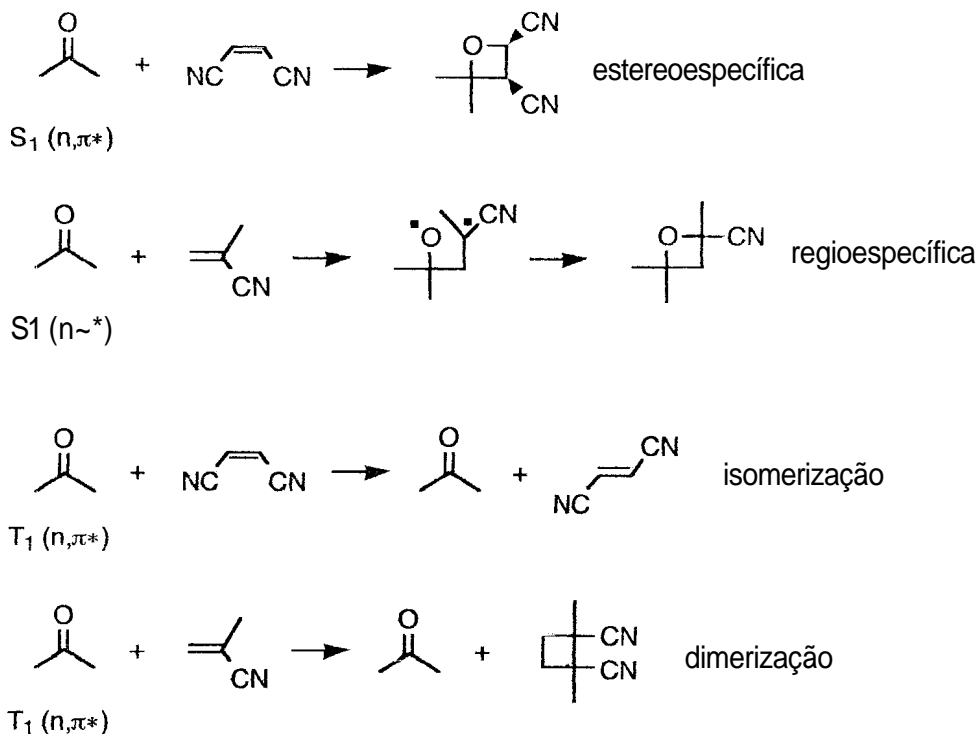
Um outro mecanismo proposto sugere que o par de íons radicalares, confirmado por espectroscopia de ressonância eletrônica do spin (ESR),²¹ e/ou um exciplexo precede o birradical na formação da oxetana.²² Entretanto, o estudo da dinâmica das reações de benzofenona, 4-fenilbenzofenona, xantona e fluoreno com olefinas em diferentes solventes, utilizando fotólise com pulso de laser de pico-segundo, mostra que a supressão do estado excitado envolve a formação direta do birradical-1,4 e que um dos modos de decaimento deste birradical envolve a formação do par de íons radicalares, como apresentado no esquema 1.2. Exceto na irradiação de 4-fenilbenzofenona, em todos os casos foi observada a formação de um transiente com tempos de vida variando entre 30 e 760 ps, dependendo da natureza da olefina e da cetona, e que foi atribuído ao birradical. Se o intermediário com característica de transferência de carga fosse o precursor do birradical, a supressão do tripleto de 4-fenilbenzofenona, que possui caráter- $\pi\pi^*$, por olefinas deveria ocorrer com constantes de velocidade comparáveis àquelas medidas para a supressão por

transferência de elétrons em presença de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e, conseqüentemente, o par de íons radicalares poderia ser detectado, como ocorre com as outras cetonas. No entanto, a supressão do triplete de 4-fenilbenzofenona não é observada, indicando que a reação de Paternò-Büchi deve envolver um estado de transição polar, não ocorrendo, entretanto, a formação direta de um intermediário por transferência de elétrons.^{19,23}

O ataque C-C (interação $\pi^*\pi^*$), mecanismo favorecido por uma aproximação paralela, deve ocorrer tanto pela formação do birradical-1,4 para os estados excitados triplete e singlete, quanto, em parte, como uma reação concertada para o singlete n,π^* .²⁴

Esta interação é favorecida em presença de grupos retiradores de elétrons e a orientação da fotocicloadição é oposta à encontrada com alquenos ricos em elétrons. Neste caso, somente o estado excitado singlete forma oxetanas, em rendimentos baixos, e a reação é altamente regio- e estereoespecífica,^{25,26} enquanto que ambos, singlete e triplete, formam oxetanas com etilenos ricos em elétrons. A supressão de S_1 por olefinas não produz a isomerização *cis-trans* como um dos caminhos da reação, enquanto que a supressão de T_1 sensibiliza reações de isomerização ou dimerização de cianoetilenos, mas não leva à formação de oxetanas. Por outro lado, a formação de oxetanas substituídas com grupos ciano a partir de S_1 é completamente estereoespecífica, enquanto que a reação de S_1 é pouco estereosseletiva com etilenos ricos em elétrons. A formação de oxetanas a partir de S_1 é regioespecífica, mas o produto não está em acordo com o

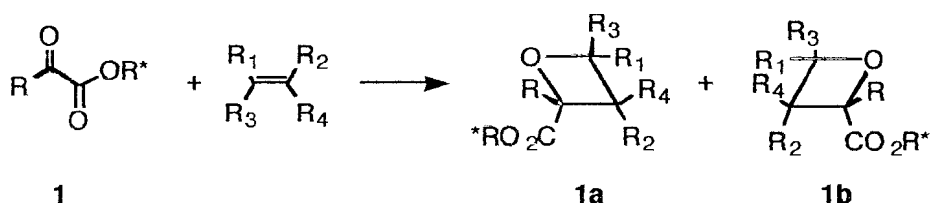
envolvimento do birradical mais estável formado pela interação $n-\pi$ (esquema 1.4).



Esquema 1.4 Reação de fotocicloadição [2+2] entre acetona e cianoetilenos.

Apesar do estado excitado triplete apresentar, de uma maneira geral, baixa estereosseletividade, estudos detalhados da dependência da temperatura na reação de Paternò-Büchi mostraram que, em certas condições experimentais, o triplete pode ser mais estereosseletivo do que o singlete.²⁷ Estes estudos levaram à descoberta do Princípio da Isoinversão, um modelo dinâmico que considera todos os componentes da seletividade global de uma reação.

A adição do triplete $\pi\pi^*$ de α -cetoésteres quirais (**1**) a olefinas ricas em elétrons leva à formação das oxetanas diastereoisoméricas **1a** e **1b** em altos rendimentos (esquema 1.5). Como o tempo de irradiação, a taxa de conversão e a concentração dos reagentes não altera a razão de produtos obtidos, a estereosseletividade desta reação depende do auxiliar quiral (R^*), da natureza da olefina, da natureza do substituinte R e das condições de reação (temperatura e solvente). Foi observado que a estereosseletividade da reação não exibe um comportamento uniforme com a variação da temperatura e que a natureza da olefina ou dos substituintes R e R^* nem sempre é capaz de justificar os resultados encontrados.



Esquema 1.5 Fotocicloadição [2+2] de α -cetoésteres quirais a olefinas ricas em elétrons.

Segundo Eyring a seletividade de uma reação pode ser definida por:

$$\ln(k/k') = -\frac{\Delta\Delta H^*}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta\Delta S^*}{R} \quad \text{Equação 1.1}$$

onde: k e k' são as constantes de velocidade para a formação dos estereoisômeros presentes em maior e em menor quantidade, respectivamente, e $\Delta\Delta H^\ddagger$ e $\Delta\Delta S^\ddagger$ são as diferenças dos parâmetros de ativação para os mesmos.

Os diagramas de Eyring para a reação no esquema 1.5 são lineares e, em todos os casos, surgem pontos de inversão, demonstrando que ocorre uma mudança nos parâmetros de ativação em diferentes faixas de temperatura. Isto ocorre porque a seletividade desta reação dá-se em duas etapas diferentes. A primeira etapa envolve a formação do birradical-1,4, gerando um centro quiral, quando possível, e pode ser influenciada por um grupo auxiliar quiral, enquanto que a segunda etapa envolve a ciclização preferencial de um dos birradicais formados para formar o produto (figura 1.2). Como existe uma relação comum entre os parâmetros de ativação e as etapas seletivas da reação, independentemente dos valores de excesso estereoisomérico e dos fatores que o influenciam, os estudos levaram à conclusão de que existe uma temperatura em que se obtém os melhores valores de excesso estereoisomérico. Esta temperatura é obtida através de um gráfico da variação de $\Delta\Delta H^\ddagger$ versus $\Delta\Delta S^\ddagger$ nas duas regiões de temperatura, e que se mostra linear. O coeficiente angular da reta obtida, que tem dimensões de temperatura, é definido como Temperatura de Isoinversão. Para a reação de Paternò-Büchi o valor desta temperatura é de 231 K. ^{13,28-31}

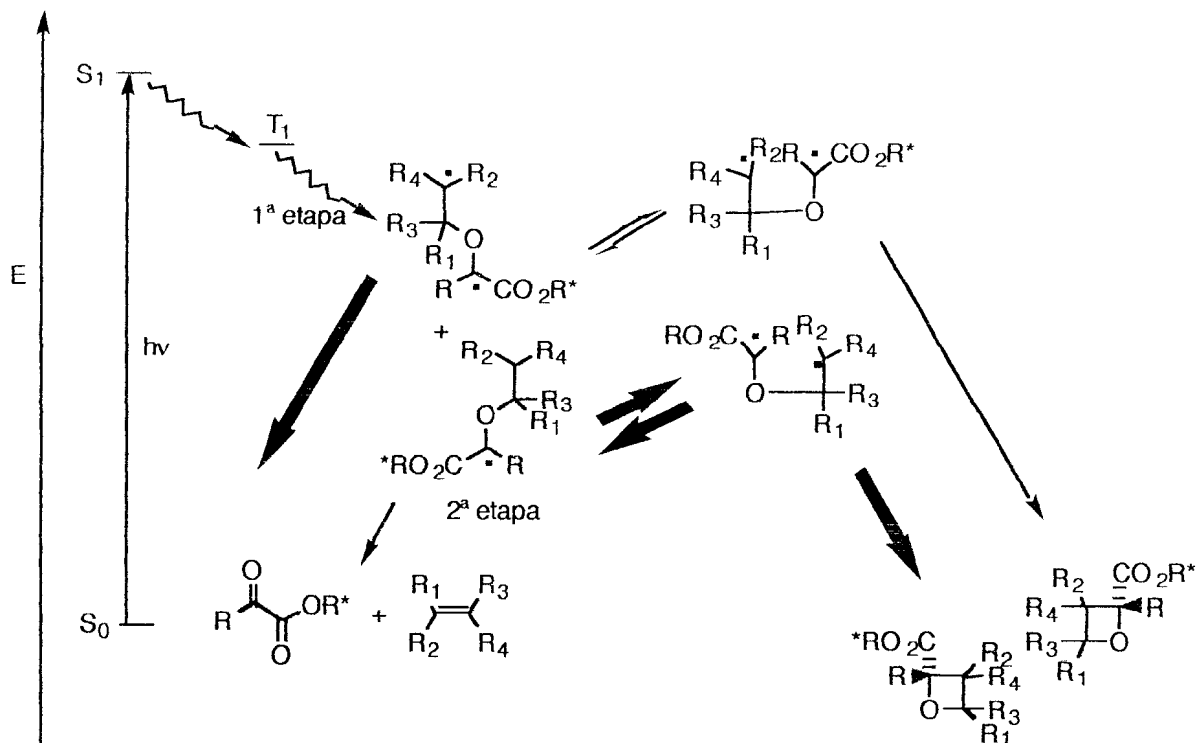
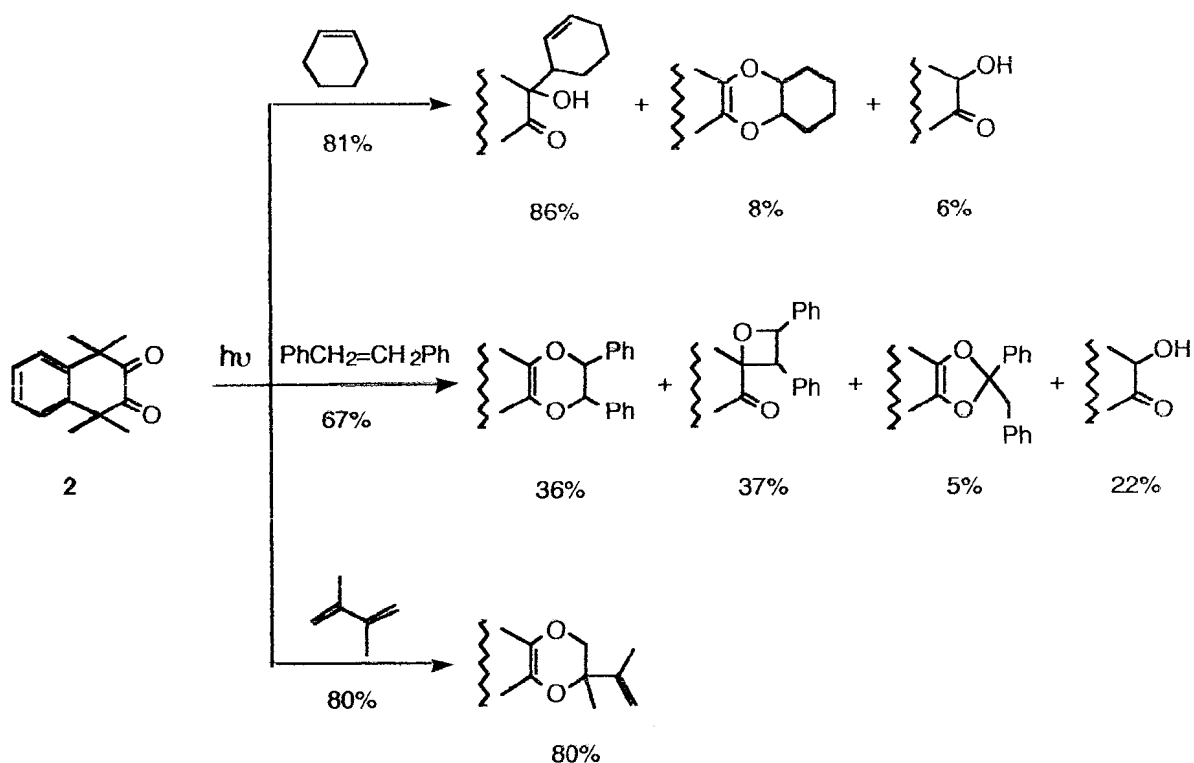


Figura 1.2 Modelo cinético para a diastereosseletividade da reação de Paternò-Büchi.

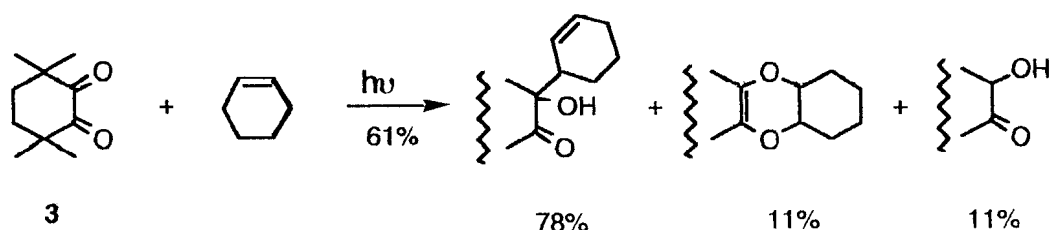
Os resultados iniciais obtidos para a reação de Paternò-Büchi se aplicam a qualquer tipo reação no estado excitado ou no estado fundamental, pois é um modelo dinâmico e considera todos os componentes da reação.³⁰

As reações fotoquímicas de α -dicetonas cíclicas com olefinas ocorrem geralmente pelo estado excitado triplete e envolvem a competição entre os processos de abstração de um hidrogênio alílico, quando possível, e a adição para formar um birradical-1,4. O birradical pode se combinar formando uma cetooxetana ou dioxenos, derivados do processo de fotocicloadição [2+2] ou [4+2], respectivamente. Os produtos freqüentemente são estereoisômeros e a sua composição é dependente da temperatura e do solvente da reação.³² Assim, estas cetonas podem levar a uma grande variedade de produtos, como

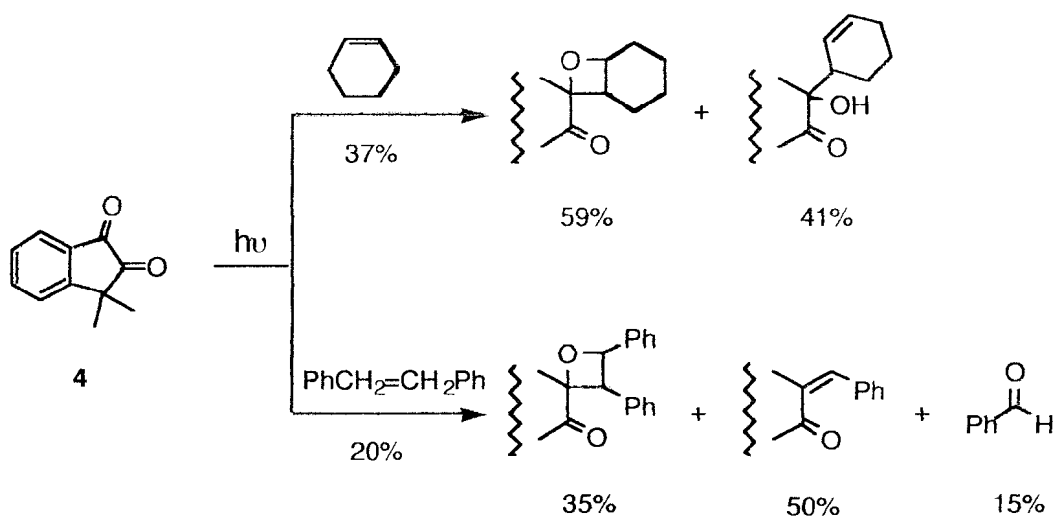
mostrado nos esquemas 1.6-1.9 para 1,1,4,4-tetrametil-1,4-diidro-2,3-naftalenodiona (**2**),³³ 3,3,6,6-tetrametil-1,2-cicloexenodiona (**3**),³³ 3,3-dimetil-1,2-indanodiona (**4**)³³ e canforquinona (**5**).³⁴



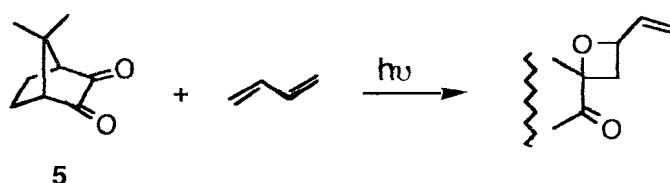
Esquema 1.6. Reação do estado excitado triplete de 1,1,4,4-tetrametil-1,4-diidro-2,3-naftalenodiona (**2**) com olefinas.



Esquema 1.7 Reação do estado excitado triplete de 3,3,6,6-tetrametil-1,2-cicloexenodiona (**3**) com cicloexeno.



Esquema 1.8 Reação do estado excitado triplete de 3,3-dimetil-1,2-indanodiona (**4**) com olefinas.



Esquema 1.9 Reação do estado excitado triplete de canforquinona (**5**) com 1,3-butadieno.

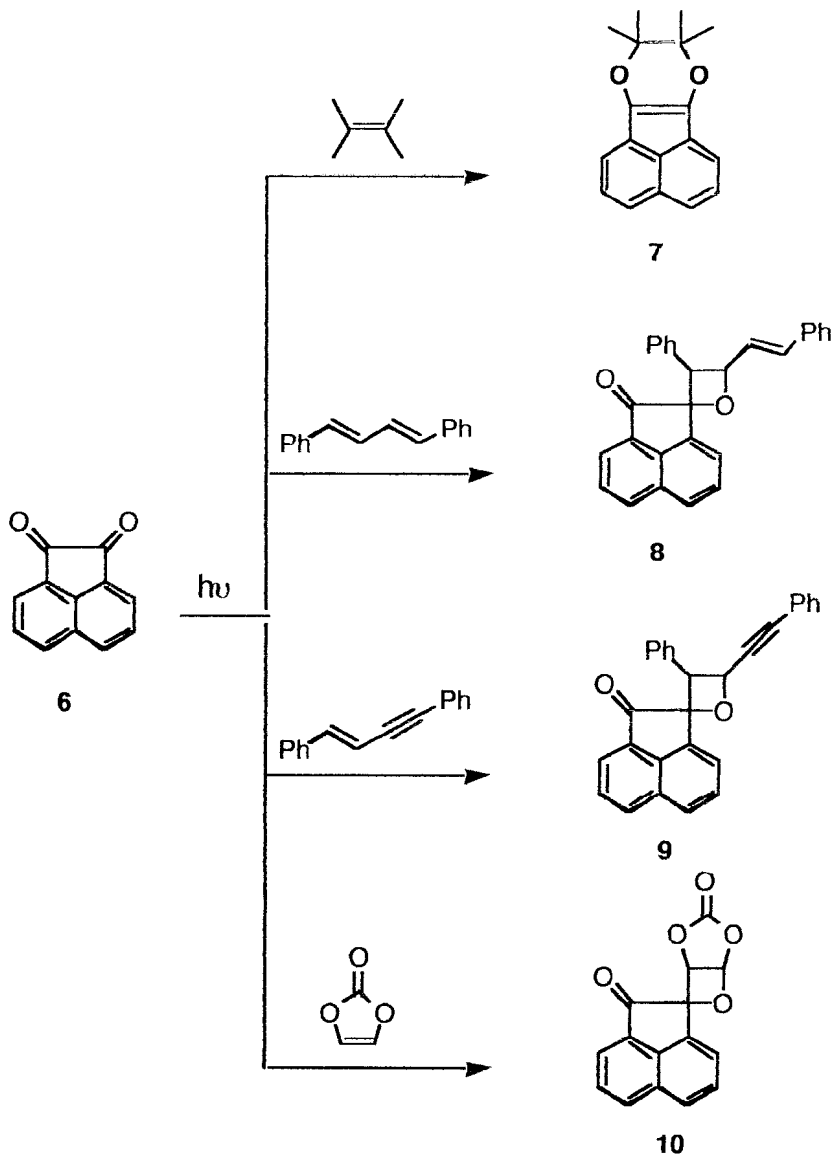
O espectro de absorção de acenaftenoquinona (**6**) em etanol mostra máximos a 337 e 480 nm correspondentes às transições $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ ($\epsilon=1950$ e $9 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), respectivamente. A absorção de baixa intensidade em 480 nm mostra uma dependência considerável da polaridade do solvente.³⁵

A excitação com laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) de **6** em acetonitrila leva à formação de um transiente que mostra absorções intensas a 570 e 610 nm. A este transiente, que decai com uma cinética mista de 1ª e 2ª ordem, e com um

tempo de vida em torno de 1,5 μ s, foi atribuído o triplete de **6** ($E_T = 50$ kcal/mol³⁶), devido ao fato de ser suprimido por supressores do estado excitado triplete com constantes de velocidade próximas à de difusão.³⁷ Em presença de β -caroteno este transiente é suprimido com constante de velocidade igual à de difusão e, monitorando-se o sinal a 535 nm, observa-se a formação do triplete do β -caroteno. As contribuições de 2ª ordem no decaimento de **6** foram atribuídas à aniquilação triplete-triplete.³⁷

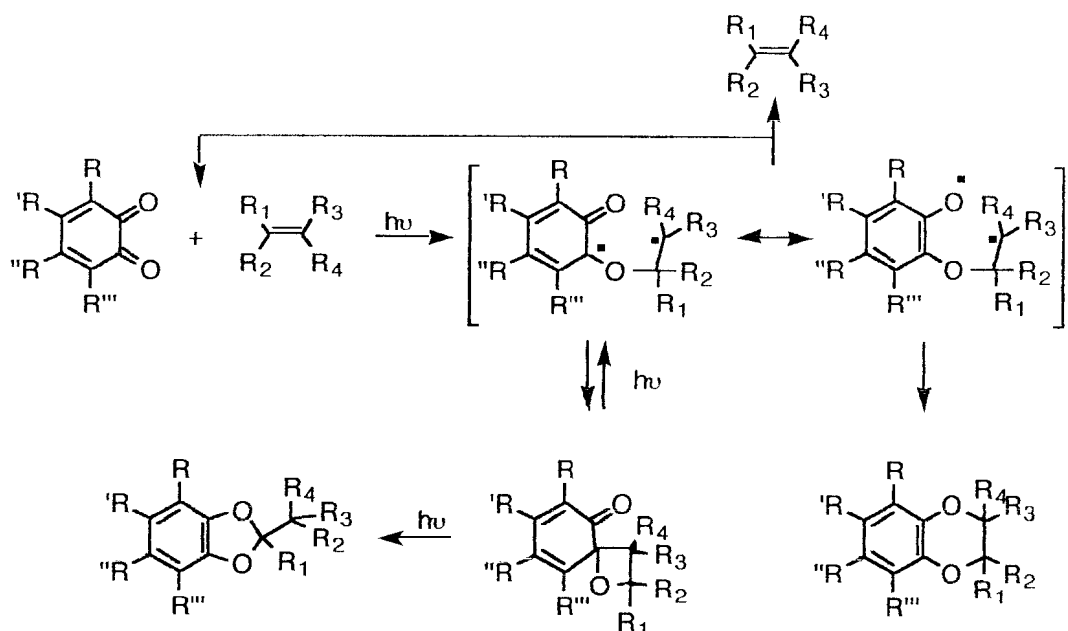
A adição de doadores de hidrogênio, como 2-propanol, 1,4-cicloexadieno e uma série de fenóis, em acetonitrila, leva a uma redução do tempo de vida do triplete de **6** que, em presença do supressor, segue claramente uma cinética de 1ª ordem com constantes de velocidade variando entre 10^5 - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$.³⁷

A irradiação de uma solução degasada de acenaftenoquinona em benzeno, em presença de 2,3-dimetil-2-buteno, leva à formação de um produto de fotocicloadição [4+2], isto é **7**, com rendimentos quânticos de 0,44 e 0,15 a 366 e 313 nm, respectivamente (esquema 1.10). Experimentos de supressão com antraceno ($E_s = 76,3$, $E_T = 42,0$ kcal/mol)³⁸ para esta reação confirmaram que o produto é formado a partir do estado excitado triplete $m\pi^*$ da dicetona.³⁹ Por outro lado, a reação em presença de *trans*, *trans*-1,4-difenil-1,3-butadieno, 1,4-difenil-1-buten-3-ino ou 1,3-dioxol-2-ona leva exclusivamente a formação das cetooxetas **8**, **9** e **10** (esquema 1.10).⁴⁰⁻⁴²



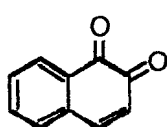
Esquema 1.10 Reação entre acenafteñoquina (6) triplete e olefinas.

A interação de orto-quinonas com olefinas ocorre preferencialmente pela formação de um birradical que leva a produtos de cicloadição [4+2] e/ou [2+2] e/ou regenera a quinona com isomerização da olefina (esquema 1.11).⁴³ O mesmo comportamento foi observado em presença de alquinos,⁴¹ tendo sido sugerido que a cetooxetana é fotoquimicamente instável,^{44,45} sendo convertida aos reagentes⁴² e, em menor quantidade, ao dioxol.⁴⁶

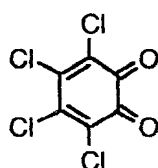


Esquema 1.11 Mecanismo da reação entre *orto*-quinonas triplete e olefinas.

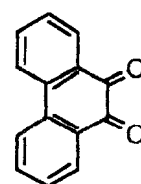
Em geral, as reações de *orto*-quinonas tais como 1,2-naftoquinona (**11**),^{47,48} tetracloro-*orto*-benzoquinona (**12**)^{49,50} e 9,10-fenantrenoquinona (**13**)⁴³ com olefinas levam preferencialmente a produtos de fotocicloadição [4+2] a partir de um birradical-1,6, mais estável do que o birradical-1,4 devido à formação de um anel aromático.



11

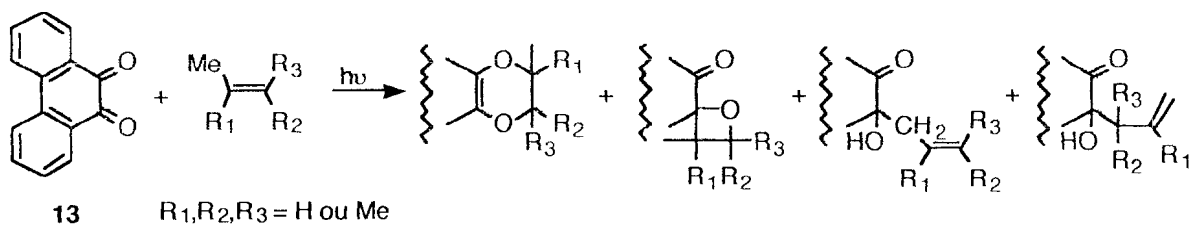


12



13

Na reação de **13** com olefinas que apresentam hidrogênio alílico a reação de abstração de hidrogênio compete com a de fotocicloadição. O aumento do rendimento quântico da reação, bem como da quantidade de produto derivado da abstração de hidrogênio, é dependente do número de substituintes metila na ligação dupla (esquema 1.12).⁵¹



Esquema 1.12 Fotoquímica de 9,10-fenantrenoquinona em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico.

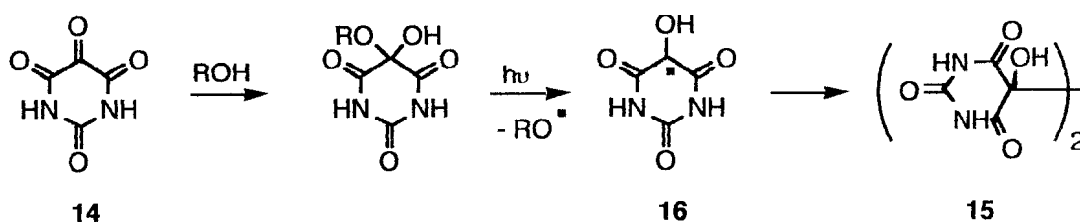
Vários estudos envolvendo a irradiação do biacetil em presença de olefinas, levando à formação de oxetanas, sugerem que a interação da carbonila triplete com o sistema π envolve a formação de um exciplexo, uma vez que a regioseletividade das reações é maior do que a observada para monocetonas.⁵² O processo de transferência de elétrons na reação com tetrametil-1,3-dioxol foi confirmado por espectroscopia de ressonância eletrônica do spin (ESR), tendo sido sugerido que neste caso o estado excitado singlete do biacetil reage com a olefina formando um exciplexo que decai a um par de íons radicalares.⁵³⁻⁵⁵

A formação de oxetanas é o principal processo nas reações de α -dicetonas acíclicas.^{33,44,56-58} Entretanto, a irradiação de benzil em presença de estilbeno, 1,1-difenil-1-propeno e 2,3-dimetil-2-butenos leva também à formação de dioxenos, uma reação característica de *orto*-quinonas e α -dicetonas cíclicas não enolizáveis.^{33,59-61}

As reações fotoquímicas de compostos tricarbonilados vicinais envolvem grupos carbonila de alta reatividade devido às interações eletrostáticas que os desestabilizam. Os compostos cíclicos, nos quais os grupos carbonila estão eclipsados, são particularmente mais reativos uma vez

que não é possível a existência de conformações estreladas como nos compostos de cadeia aberta. Assim, o grupo carbonila central destes compostos é mais reativo porque a formação de produtos leva a uma diminuição das interações eletrostáticas entre os grupos vicinais.⁶²

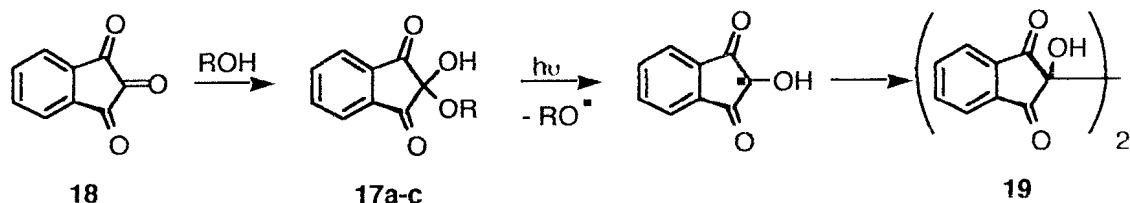
O primeiro estudo fotoquímico de um composto tricarbônico vicinal foi feito por Ciamician e Silber em 1903.⁶³ A exposição à luz solar de uma solução de aloxano (**14**) em etanol forneceu acetaldeído e o pinacol aloxantina **15**. O mesmo resultado foi obtido em álcool isopropílico.⁶⁴ Inicialmente foi sugerido que esta reação era análoga à fotopinacolização de outras cetonas como a benzofenona, que envolve abstração de um átomo de hidrogênio pelo estado excitado triplete da cetona, seguido da dimerização dos radicais cetila. Entretanto, como o aloxano existe praticamente como um hemiacetal em solução alcoólica, a analogia mecanística pode não ser válida. Estudos mais recentes sugeriram que o pinacol resulta da dimerização dos radicais cetila (**16**) formados pela clivagem β do hidrato do hemiacetal (esquema 1.13).⁶⁵



Esquema 1.13 Fotoquímica de aloxano (**14**) em etanol.

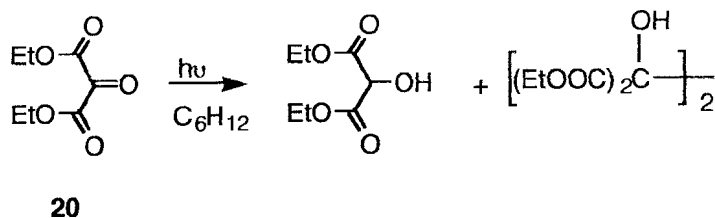
Um estudo detalhado da fotopinacolização da ninidrina⁶⁶ (**17a**, R=H) e dos seus hemiacetais **17b** e **17c**^{66,67} (R = *iso*-Pr e *terc*-Bu, respectivamente) sugere um mecanismo similar. Estas espécies, **17a-c**, são formadas pela

reação de 1,2,3-indanotriona (**18**) no estado fundamental com compostos hidroxílicos, água ou álcoois e, quando irradiadas, dão o pinacol hidrindantina (**19**) como o produto principal (esquema 1.14).



Esquema 1.14 Fotoquímica de ninidrina [R = H (**17a**)] ou de seus hemicetais [R = *iso*-Pr (**17b**); R = *terc*-Bu (**17c**)].

Por outro lado, na irradiação de oxomalonato de dietila (**20**) em cicloexano a reação de pinacolização deve envolver um mecanismo de abstração de hidrogênio, uma vez que também foi observada a formação do produto de fotorredução da carbonila cetônica (esquema 1.15)⁵⁷

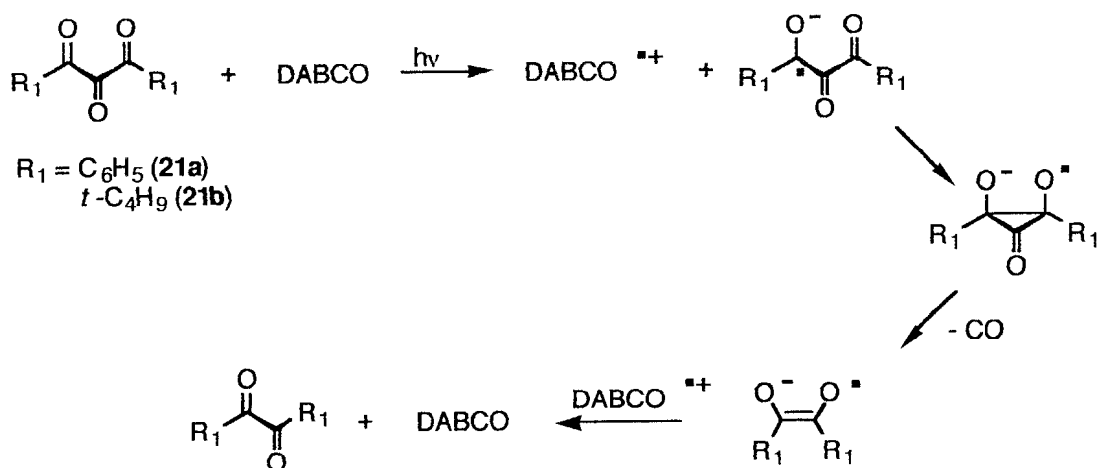


Esquema 1.15 Fotoquímica de oxomalonato de dietila em cicloexano.

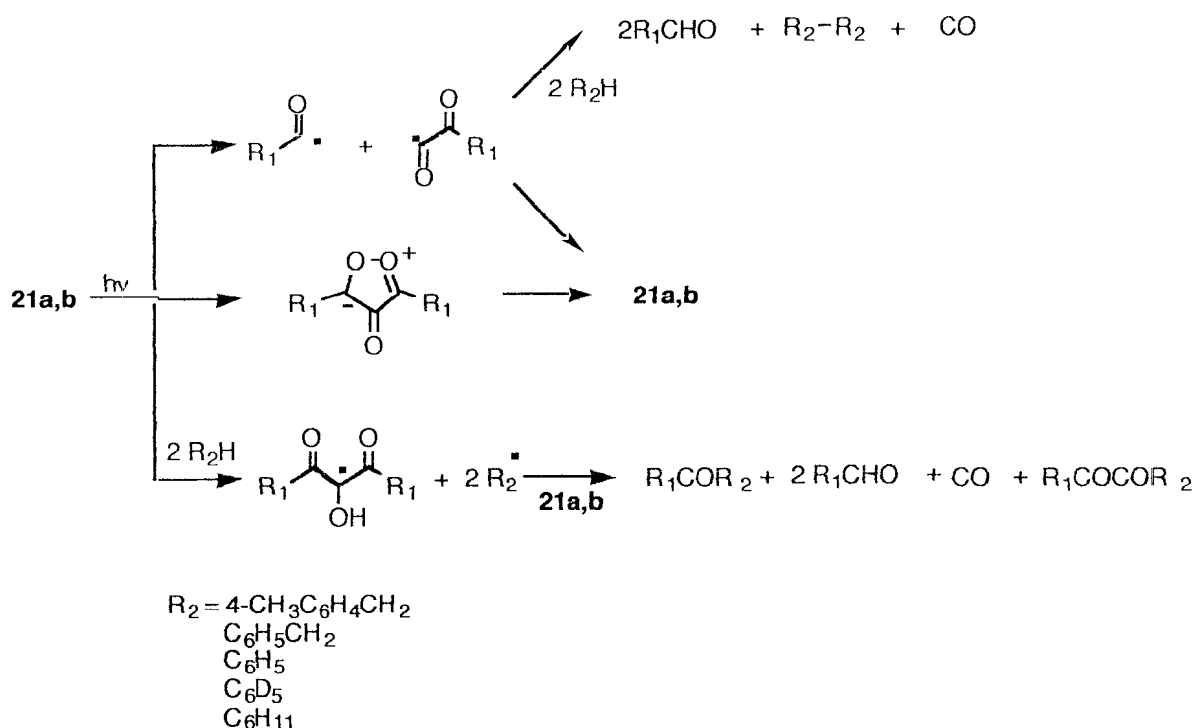
O oxomalonato de dietila possui energia tripleto de 54 kcal/mol e as suas reações fotoquímicas (irradiação a 366 nm), quando em presença de olefinas, levam à formação de oxetanas com rendimento quântico de 0,3, de maneira análoga à reação de Paternò-Büchi de monocetonas, inclusive quanto

à regioespecificidade.⁵⁷

A irradiação de amostras deaeradas de 1,3-difenilpropanotriona (**21a**) na presença de doadores de elétrons, tais como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) ou 1,4-dimetoxibenzeno, leva à formação das α -dicetonas correspondentes (esquema 1.16).⁶⁸ Entretanto, a fotólise de **21a** em solução de tolueno, *para*-xileno, cicloexano ou benzeno fornece uma mistura complexa de produtos com rendimento quântico extremamente baixo. Resultados análogos foram obtidos para 1,3-di-*tert*-butilpropanotriona (**21b**), sugerindo que o processo primário de formação destes produtos consiste na clivagem a da triona excitada ou da abstração de um átomo de hidrogênio do solvente. Foi sugerido que a desativação do estado excitado destas tricetonas vicinais acíclicas ocorre principalmente pela formação de um intermediário zwitteriônico cíclico ou pela clivagem α à carbonila, regenerando rapidamente os materiais de partida (esquema 1.17).⁶⁸



Esquema 1.16 Fotoquímica de 1,3-difenilpropanotriona (**21a**) e 1,3-di-*tert*-butilpropanotriona (**21b**) em presença de doadores de elétrons.

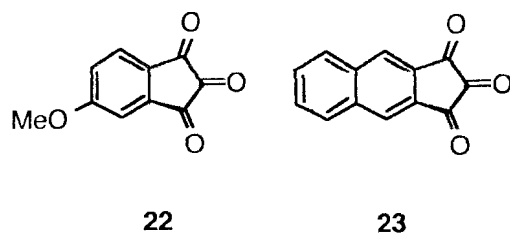


Esquema 1.17 Fotoquímica de 1,3-difenilpropanotriona e 1,3-di-*terc*-butilpropanotriona em presença de doadores de hidrogênio.

O espectro de absorção no estado fundamental de uma solução de 1,2,3-indanotriona (18) em benzeno mostra máximos a 300 nm (com uma forte absorção com máximo abaixo de 300 nm) e a 610 nm (absorção fraca).⁶⁹ O mesmo comportamento é encontrado em outros solventes, tais como acetonitrila seca,⁶⁹ diclorometano,^{69,70} acetona ou 2-metiltetraidrofurano.⁷⁰ O seu estado tripleto ($E_T=42$ kcal/mol; $\tau=6,5$ μs ; $\lambda=360$ e 570 nm em acetonitrila seca) reage preferencialmente via um processo primário de clivagem α , seguido por uma perda considerável de monóxido de carbono.⁶⁹ A temperatura ambiente, este composto fluoresce em solução ou no estado sólido,⁷¹⁻⁷³

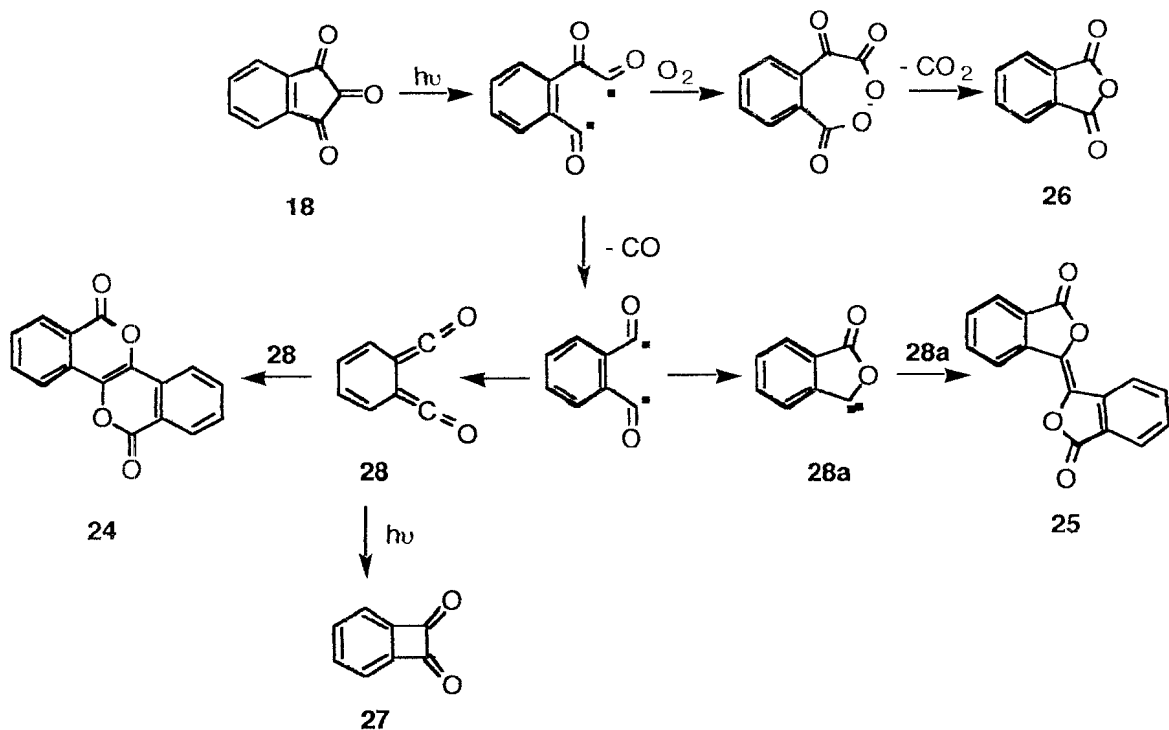
apresentando emissão de fosforescência em solução de vidro rígido (butironitrila:acetato de *n*-butila 95:5) a 77 K ⁶⁹ ou quando incorporado em uma matriz de anidrido ftálico. ⁷⁴ Para este último caso, este comportamento foi atribuído à existência de uma forte interação entre **18** e o anidrido ftálico, diminuindo a velocidade do decaimento do estado excitado triplete para o estado fundamental. ⁷⁴

O estudo da natureza dos estados excitados de 1,2,3-indanotriona (**18**), 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (**22**) e 1 H- benz[*ff*]-1,2,3-indanotriona (**23**), através de espectroscopia de absorção e emissão e de cálculos teóricos, mostrou que esta classe de compostos aromáticos, contendo três grupos carbonila vicinais coplanares exibe comportamento semelhante em diversos solventes. Devido à grande diferença de energia entre os seus estados excitados $n\pi^*$ e $n\pi^*$, estes compostos apresentam emissão tanto do estado singlete, quanto do estado triplete $n\pi^*$. Foi observada a formação de complexos de transferência de carga com compostos aromáticos polinucleares e a interação da carbonila no estado fundamental com solventes contendo grupos C=O e CN e com éteres cíclicos alifáticos. Era esperado que o estado excitado de mais baixa energia de 23 fosse o $n\pi^*$ devido ao grupo naftaleno presente nesta molécula. Entretanto, o seu estado triplete de mais baixa energia é o $n\pi^*$ ($E_T=40$ kcal/mol, em 2-metiltetraidofurano) e este grupo age como um doador de elétrons para a carbonila excitada, surgindo no espectro de emissão a 300 K uma banda característica de um estado excitado de transferência de carga em 413 nm. ⁷⁰



Embora os espectros de absorção no estado fundamental para os compostos tricarbonilados **18**, **22** e **23** sejam bastante semelhantes, uma comparação entre eles em diversos solventes mostra que há um deslocamento hipsocrômico no espectro de **22** e batocrômico no espectro de **23**, em relação ao composto **18**, das bandas de menor energia correspondentes ao estado excitado $n\pi^*$. Isto mostra que a presença do grupo doador de elétrons em **22** desestabiliza o orbital π^* , enquanto que a deslocalização do orbital π em **23** promove a estabilização do estado excitado.⁷⁰

A irradiação de uma solução degasada de 1,2,3-indanotriona (**18**) em tctetonitrila ou benzeno⁶⁹ leva à formação de dois produtos, a diisocumarina **24** e *trans*-biftalila (**25**), enquanto que, em presença de oxigênio, o único produto formado é o anidrido ftálico (**26**).⁶⁹ Por outro lado, irradiando-se sob condições de alta intensidade de fótons (*laser-jet*), além dos produtos **24** e **25**, forma-se também 1,2-benzociclobutanodiona (**27**) como um outro produto da reação (esquema 1.18). A formação da diisocumarina (**24**) em ambas as condições de reação sugere o envolvimento de um intermediário bisceteno (**28**), derivado de um processo de clivagem α seguido da perda de CO. Devido à alta intensidade de fótons, **28** absorve um segundo fóton formando **27**.⁷⁵

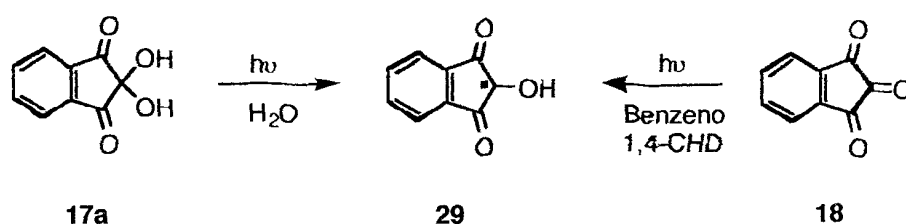


Esquema 1.18 Fotólise no estado estacionário e com *laser-jet* de 1,2,3-indanotriona em benzeno.

A excitação com laser (308 nm) da triona **18** em acetonitrila seca leva à formação de um transiente que é suprimido por oxigênio ($1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e por β -caroteno ($2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Usando ($E_T = 52,4 \text{ kcal/mol}$)³⁸ a constante de velocidade de supressão é de $4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em benzeno, que é um valor inesperado, uma vez que um processo de transferência de energia entre **18** e esse dieno deveria ser endotérmico. Dois mecanismos foram sugeridos para explicar o porque desta alta constante de velocidade: o mecanismo pode não envolver transferência de energia, mas refletir interações de transferência de carga; ou o processo pode envolver uma pequena concentração de ninidrina triplete produzida através de um equilíbrio no estado estacionário.⁶⁹

O decaimento do estado excitado triplete da triona na presença de

doadores de hidrogênio como 1,4-cicloexadieno ou tolueno, leva à formação do radical 2-hidroxi-1,3-indanodiona-2-ila (**29**) com uma constante de velocidade de $1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, medida por fotólise com pulso de laser de nano-segundo. Este radical mostra absorção máxima abaixo de 320 nm e tempo de vida acima de 10 μs . O mesmo transiente é obtido quando da fotólise de ninidrina em água (esquema 1.19). No primeiro caso, o mecanismo envolve abstração de hidrogênio alílico do 1,4-cicloexadieno e, no segundo, foi proposto⁶⁶ que o processo fotoquímico envolvesse uma quebra homolítica da ligação C-OH, formando **29**, que depois dimeriza, fornecendo hidrindantina (**19**).⁶⁵

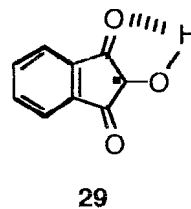
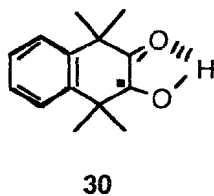
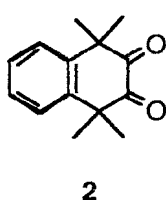


Esquema 1.19 Formação do radical cetila **29** por abstração de hidrogênio por 1,2,3-indanotriona do 1,4-cicloexadieno ou pela quebra homolítica da ligação C-OH em ninidrina.

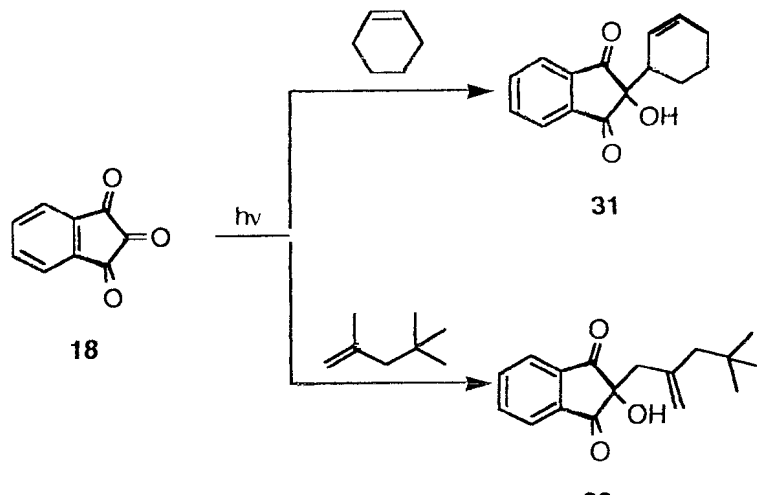
Apesar da sua baixa energia triplete, **18** mostra uma alta reatividade para abstração de hidrogênio do 1,4-cicloexadieno, como medido pela fotólise com pulso de laser.⁶⁹ Sabe-se que a reatividade de cetonas n,π^* frente a doadores de hidrogênio é influenciada pela entalpia da reação.^{76,77} Assim, as constantes de velocidade para abstração de hidrogênio observadas para o biacetil ($E_T = 56 \text{ kcal/mol}$) e para a benzofenona ($E_T = 69 \text{ kcal/mol}$), em

presença de 2-propanol, são de $3,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $3,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.^{78,79}

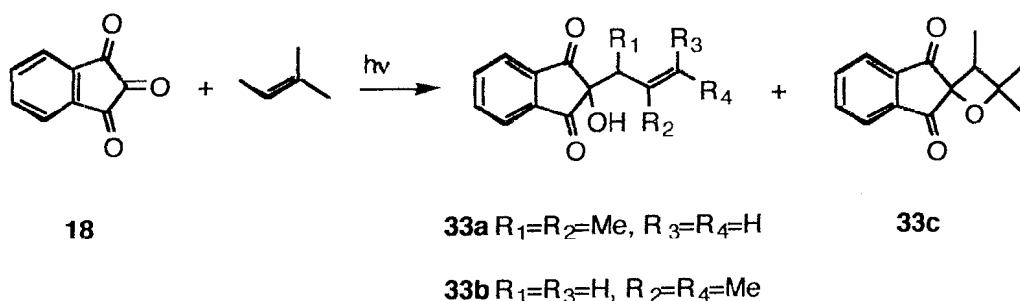
O triplete 1,1,4,4-tetrametil-1,4-diidro-2,3-naftalenodiona (**2**) ($E_T = 55 \text{ kcal/mol}$) pode abstrair hidrogênio tão ou mais rapidamente do que o triplete de benzofenona, e isto ocorre devido à habilidade do segundo grupo carbonila da dicetona em estabilizar o estado de transição (**30**), por ponte de hidrogênio, levando à formação de produtos.⁸⁰ A mesma explicação pode ser usada para justificar a rápida abstração de hidrogênio observada por **18** na reação com 1,4-cicloexadieno. Assim, a presença de dois grupos carbonilas vicinais e coplanares ao centro radicalar em **29** pode resultar em uma estabilização extra.⁶⁹



A irradiação de **18** em presença olefinas contendo hidrogênio alílico, tais como cicloexeno e 2,4,4-trimetil-1-penteno leva à formação dos produtos **31** e **32**, respectivamente, derivados do processo de abstração do hidrogênio alílico (esquema 1.20).⁸¹ No entanto, em presença de 2-metil-2-buteno observa-se, além dos produtos de abstração de hidrogênio (**33a** e **33b**), a formação da oxetana **33c** (reação de Paternò-Büchi, esquema 1.21).⁸²



Esquema 1.20 Reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e olefinas contendo hidrogênio alílico.



Esquema 1.21 Reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e 2-metil-2-buteno.

É esperado que os radicais alílicos formados nas reações de abstração de hidrogênio sejam aqueles de maior estabilidade. Entretanto, nenhum produto de abstração de hidrogênio do sítio alílico secundário do 2,4,4-trimetil-1-penteno foi observado. O mesmo resultado foi encontrado quando em presença de 2-metil-2-buteno, onde não houve formação de produtos derivados da abstração do hidrogênio do carbono 4 que forneceria, por ressonância, um radical terciário mais estável. Isto sugere a existência de

algum fator estérico que impede a aproximação entre estes carbonos e o oxigênio da carbonila (figura 1.3a). Outra evidência vem da natureza do produto de fotocicloadição **33c**, o qual é derivado de um birradical-1,4 menos estável, o que confirma que aproximação entre a triona e a oletina deveria ser aquela na qual haja menos impedimento estérico (figura 1.3b).^{81,82}

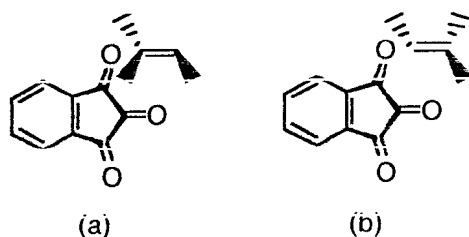
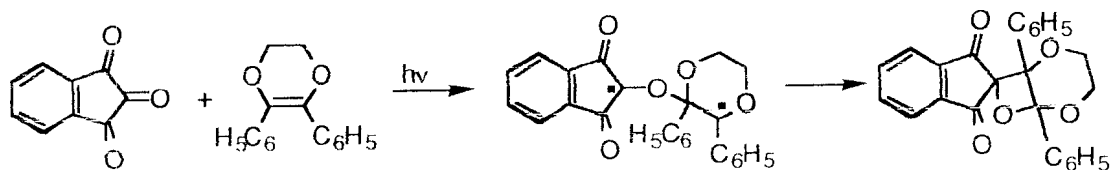


Figura 1.3 Efeito estérico para a formação dos produtos da fotólise de **18** em presença de 2-metil-2-buteno. (a) Aproximação mais impedida. (b) Aproximação menos impedida.

Uma alternativa mecanística seria que ambos os processos ocorrem via um excíplexo, que se divide entre produtos de adição e de cicloadição, não excluindo a possibilidade de um intermediário comum para os dois processos, uma vez que a natureza topológica das superfícies na aproximação perpendicular (ataque C-O) é a mesma que para a abstração de hidrogênio.²

O estado excitado triplete de **18** em presença de 2,3-difenil-1,4-dioxeno também leva à formação da oxetana **34** (esquema 1.22). Neste caso, é possível que o par de íons radicalares seja formado por um processo de transferência de elétrons, pois será estabilizado pelos oxigênios e pelos grupos fenílicos vizinhos aos centros catiônico e radicalar.⁸²



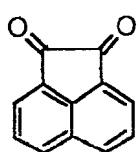
Esquema 1.22 Reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e 2,3-difenil-1,4-dioxeno.

Olefinas que não apresentam hidrogênio alílico e com grupos fracamente doadores ou deficientes em elétrons, tais como acenaftileno, 1,1-difenileteno ou 4-metilestireno, e fumarato de metila ou chalcona, respectivamente, não formam produtos com 1,2,3-indanotriona excitada. Como esta tricetona possui um cruzamento intersistemas eficiente, o estado excitado singlete, responsável pelas reações de cetonas com olefinas contendo grupos retiradores de elétrons, decai rapidamente para o estado triplete, não reagindo fotoquimicamente com estes substratos.⁸¹

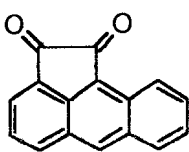
1.1. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é o de caracterizar e identificar os produtos da reação fotoquímica de compostos policarbonilados vicinais cíclicos, tais como acenaftenoquinona (**6**), aloxano (**14**) e 1,2,3-indanotriona (**18**) com compostos com ligações múltiplas carbono-carbono, assim como os possíveis mecanismos envolvidos, os quais podem ocorrer por abstração de hidrogênio (para o caso de olefinas contendo hidrogênio alílico) ou por formação de birradicais-1,4, fornecendo produtos de fotocicloadição [2+2] ou [4+2]. Também será estudada a natureza dos estados excitados destes

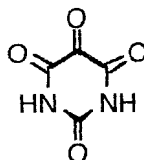
compostos e de aceantrenoquinona (**35**), 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (**22**), 1-*H*-benz[*ff*]-1,2,3-indanotriona (**23**) e ácido deidroascórbico (**36**), bem como a sua reatividade em presença de olefinas apresentando diferentes padrões de substituição, utilizando-se o sistema de fotólise com pulso de laser de nano-segundo.



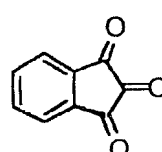
6



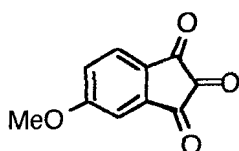
35



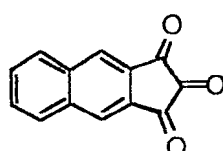
14



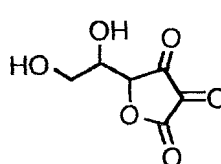
18



22



23



36

2. Experimental

2.1. Aparelhos

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H), Carbono 13 (RMN¹³C) e Correlação Homo e Heteronuclear (HOMOCOSY e HETCOSY) foram obtidos em espectrômetros Bruker modelo AC 200 (¹H: 200 MHz; ¹³C: 50.3 MHz) e modelo Avance DRX-300 (¹H: 300 MHz; ¹³C: 75,5 MHz). Como referência interna foi usado tetrametilsilano em CDCl₃ ou (CD₃)₂CO como solvente, conforme indicado, com os deslocamentos químicos dados em ppm (δ) e as constantes de acoplamento (J) dadas em Hertz (Hz).

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo Varian, modelo 2400, usando uma coluna capilar HP-5 de sílica fundida, de 15 metros de comprimento (J & W Scientific). Alternativamente, utilizou-se uma coluna FFAP de sílica, de 15 metros (J & W), com o objetivo de se conseguir a separação dos produtos, o que não foi observado. As seguintes condições foram utilizadas: a temperatura da coluna variou entre 50 e 300 °C, a 10 °C/ minuto, a temperatura do injetor foi de 300 °C e a temperatura do detector foi de 350 °C.

As análises por cromatografia líquida de alta resolução foram feitas em um cromatógrafo Perkin-Elmer com bomba série LC-410, detector de diodos LC-235, registrador/integrador LCI-100, utilizando uma coluna reversa C18 de 10 centímetros de comprimento.

Os espectros de massas foram obtidos através do acoplamento da cromatografia de gás-espectrometria de massas computadorizada (CG-EM)

em um espectrômetro de massas Hewlett Packard modelo 5970/5890 empregando uma coluna capilar HP 54, de sílica fundida, de 50 m, adquirida à J & W. Os picos principais foram obtidos por impacto eletrônico com o espectrômetro operando a 70 eV.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1605, série FTIR-1600, tendo sido utilizada pastilhas de KBr ou NaCl, conforme indicado. Os valores das absorções foram medidos em unidades de número de onda (cm^{-1}) e os espectros foram calibrados com filme de poliestireno de 0,5 mm de espessura, utilizando a absorção em 1601 cm^{-1} como referência.

Espectros na região ultravioleta foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 3E.

Os espectros de emissão de fosforescência foram obtidos em um espectrometrômetro Hitachi-Perkin Elmer modelo MPF-2A, a 77 K, utilizando um "chopper" rodando a 2000 rpm. As soluções das amostras em butironitrila : acetato de *n*-butila (95:5 v/v) foram exaustivamente deareadas pela passagem de nitrogênio livre de oxigênio.

As reações fotoquímicas foram feitas em um reator Rayonet New England Inc. com 9 lâmpadas RPR-2500 ($\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$) para as reações de **14**, RPR-3000 ($\lambda_{\text{irr}} - 300 \text{ nm}$) para **18**, e RPR-3500 ($\lambda_{\text{irr}} - 350 \text{ nm}$) na irradiação de **6**.

Os experimentos de fotólise com pulso de laser de nanossegundo foram realizados utilizando um sistema Edinburgh Analytical Instruments modelo LP900. As amostras foram irradiadas com um laser Nd/YAG Surelite, utilizando

o terceiro harmônico ($\lambda = 355$ nm; ~ 5 ns; ~ 20 mJ/pulso).

2.2. Reagentes

Nínidrina, 2,2-diidroxi-5-metoxi-1,3-indanodiona, 2,2-diidroxi-1H-benz[*ff*]indano-1,3(2H)-diona, aloxano monohidratado, ácido deidroascórbico, acenaftenoquinona, aceantrenoquinona, cicloexeno, 1,4-cicloexadieno, 1,3-cicloexadieno, 1-metil-1-ciclopenteno, 1,5-ciclooctadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2-careno, 3-careno, β pineno, *cis*-piperileno, *trans*-piperileno, acenaftileno, *trans*- β -metilestireno, *cis*-estilbeno, *trans*-*estilbeno*, 4-metilestireno, 1,1-difeniletileno, éter etil vinílico, éter *n*-butil vinílico, éter *iso*-butil vinílico, éter etil 1-propenílico, β -caroteno, 4,5-difenil-1,3-dioxo-1,2-ona, acetileno dicarboxilato de dimetila, fumarato de metila e maleato de metila foram adquiridos à Aldrich Chemical. 1,3-Cicloexadieno, 2,4,4-trimetil-1-penteno e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno foram destilados antes de sua utilização e os demais reagentes foram usados como recebidos.

Cloreto de tionila e os solventes diclorometano, benzeno, acetonitrila e acetona, com grau espectrofotométrico, foram adquiridos ao Grupo Química.

Clorofórmio e acetona P.A. foram adquiridos à Merck e destilados antes de sua utilização.

2,3-Difenil-1,4-dioxeno foi sintetizado segundo a referência 83.

A sílica usada na separação dos produtos por cromatografia em camada fina preparativa foi adquirida à Aldrich Chemical.

2.3. Sínteses

2.3.1. Síntese de 1,2,3-indanotriona⁸⁴

A um balão de 500 ml, acoplado a uma cabeça de destilação para refluxo total, com saída para vácuo, foram adicionados 5 g (28 mmoles) de ninidrina e 150 ml de cloreto de tionila, os quais foram mantidos em refluxo por 1 hora à temperatura de 70 °C.

O cloreto de tionila foi então destilado à pressão reduzida e o produto, de coloração violeta intensa, com ponto de fusão de 254-255 °C [lit. (Schonberg & Moubacher, 1943)⁸⁴ 255 °C], depois de permanecer sob vácuo por 6 horas, foi armazenado em ampolas seladas a vácuo.

2.3.2. Síntese do aloxano, 5-metoxi-1,2,3-indanotriona e 1H- benz[f]-1,2,3-indanotriona

Um balão de 250 ml contendo os hidratos correspondentes foi aquecido a 150 °C sobre vácuo por 3 horas. Os produtos tricarbonilados de coloração laranja, vermelho e verde, obtidos a partir do aloxano monohidratado, 2,2-diidroxí-5-metoxi-1,3-indanodiona e 2,2-diidroxí-1H-benz[f]indano-1,3(2H)-diona, respectivamente, foram armazenados em ampolas seladas a vácuo.

2.4. Fotoquímica de 1,2,3-indanotriona, aloxano e acenaftenoquinona na presença de olefinas

As soluções deaeradas de acenaftenoquinona em diclorometano foram irradiadas por uma hora a uma concentração de 5,45 mg/ml em presença de cicloexeno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, cis-

piperileno, *trans*-piperileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, éter etil vinílico e 2,3-difenil-1,4-dioxeno. Na irradiação em presença de acetileno dicarboxilato de dimetila, fumarato de metila ou maleato de metila, não foi observada a formação de produtos após 90 horas de irradiação.

Foram preparados 100 ml de soluções saturadas de 1,2,3-indanotriona em diclorometano (com uma concentração de 2,9 mg/ml, aproximadamente) com 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno e éter *n*-butil vinílico em excesso que, após degasadas, foram irradiadas a temperatura ambiente por uma hora até a completa descoloração da solução verde inicial para uma solução amarela. O mesmo procedimento foi utilizado para as reações envolvendo o aloxano em acetona, observando-se a descoloração da solução amarela para uma solução transparente após a irradiação por uma hora, em presença de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno e 1-metil-1-ciclopenteno. Quando a irradiação foi feita com *cis*-piperileno, *trans*-piperileno, acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, 4-metilestireno, 1,1-difeniletileno, 4,5-difenil-1,3-dioxol-2-ona, acetileno dicarboxilato de dimetila, fumarato de metila ou maleato de metila, não foi observada a formação de produtos após 90 horas de irradiação. Em presença de éter *n*-butil vinílico ou éter etil vinílico não foi possível observar a formação de produtos devido a polimerização dos éteres no comprimento de onda da irradiação.

Os produtos da irradiação de **6**, **14** e **18** foram purificados por cromatografia em camada fina preparativa de sílica, usando como eluente clorofórmio:acetona (9:1), clorofórmio:acetona (8:2) e hexano:acetona (2:1),

respectivamente, e analisados por RMN¹H, RMN¹³C e CG-EM (figuras em anexo).

As reações foram acompanhadas em intervalos de tempo de 15 minutos por cromatografia em camada fina e em fase gasosa e nenhuma modificação quanto à natureza dos produtos formados foi observada até a completa descoloração das soluções.

No momento em que as soluções de **14** com olefinas que apresentam hidrogênio alílico estavam sendo degasadas, ocorreu uma pequena perda na intensidade da cor da solução amarela inicial. A análise por cromatografia em camada fina mostrou a presença de pequena quantidade dos produtos. Para cada olefina preparou-se, então, duas soluções que foram degasadas no escuro (cobertas com papel alumínio), para que se pudesse confirmar se a reação se passava devido à presença de luz natural que estaria sendo absorvida pela amostra, ou se a reação estaria ocorrendo termicamente. No escuro, nenhuma mudança ocorreu na coloração, fato este confirmado pela análise por cromatografia em camada fina, onde foi detectada somente a presença dos reagentes. As soluções foram então colocados no Rayonet, uma coberta com papel alumínio e outra não, a fim de ficarem na mesma temperatura, e observou-se que na amostra irradiada houve uma completa descoloração da solução após 1 hora e na outra a coloração permaneceu a mesma. A análise por cromatografia em camada fina confirmou que no segundo caso não houve formação de produtos. A segunda amostra permaneceu no Rayonet por 72 horas sem que ocorresse a reação. Comportamento semelhante já havia sido observado nas reações de 1,2,3-

indanotriona.⁸¹

Não foi possível determinar os rendimentos quânticos para as reações porque ao se analisar as amostras por cromatografia com fase gasosa após a irradiação de **14** e **18** por 30 segundos e de **6** por 2 minutos já se tinha uma conversão de 90% dos reagentes, independente do solvente utilizado. Neste caso, foram utilizadas 2 ml de soluções saturadas das cetonas com as olefinas que, ao serem analisadas antes da irradiação, já apresentavam 20% de conversão devido à absorção de luz durante o processo de preparação das amostras. As amostras contendo as tricetonas após a irradiação por um período de 30 segundos apresentava uma conversão de 90% e, exposta à luz solar pelo mesmo período, uma conversão de 40%, fatos estes que inviabilizaram os cálculos para a determinação dos rendimentos quânticos, que são normalmente feitos a uma conversão entre 10 e 20%. Todos os experimentos foram feitos em acetonitrila, diclorometano e benzeno. Entretanto, não foi observada a mudança na taxa de conversão com a polaridade do solvente.

2.5. Fotólise com pulso de laser de nano-segundo

Em todos os experimentos foram utilizados uma cela de quartzo estática 10x10 mm² contendo 5 ml de solução do composto carbonílico deaerados com nitrogênio por 30 minutos.

A concentração da cetona foi escolhida de forma a fornecer uma absorção no comprimento de onda de excitação (355 nm) de 0,6 para **6**, 0,3 e 0,7 (em acetonitrila e benzeno, respectivamente) para **35**, 0,8 para **18**, 0,9 para

22, 0,3 para **23**, 1,5 para **14** e 0,03 para **36**. Os espectros de absorção triplete-triplete de **6**, **18**, **22** e **23** foram feitos em benzeno, de **36** em acetonitrila e de **35** em ambos os solventes.

Os experimentos de supressão de **35** foram realizados em acetonitrila por apresentar um sinal de maior intensidade e de **6** em acetonitrila e em benzeno. Para as outras cetonas utilizou-se benzeno como solvente e em todos os casos manteve-se constante a concentração da cetona, variando-se a concentração do supressor.

A técnica de fotólise com pulso de laser fornece uma medida direta dos tempos de vida das espécies eletronicamente excitadas e se aplica ao estudo mecanístico das reações. Ela consiste no uso de um espectrofotômetro que apresenta uma resolução temporal muito rápida acoplado a um sistema de excitação que produz uma alta concentração de espécies de tempos de vida curto (estados eletronicamente excitados ou intermediários químicos) a partir de um precursor fotossensível. Usando um pulso de luz intenso de curta duração, o sistema é monitorado pela emissão ou absorção de luz do estado excitado ou da espécie química. A utilização de uma lâmpada de monitoramento permite a absorção de um segundo fóton pelo estado excitado singlete ou triplete, o que fornece informações importantes sobre a sua natureza e reatividade, pois cada estado excitado possui um espectro de absorção característico, como ocorre com as espécies no estado fundamental.

Quando o estado excitado é monitorado pela emissão ou absorção de luz, o decaimento do sinal fornece uma medida direta do tempo de vida da espécie excitada. Assim, os tempos de vida de estados não-luminescentes e

dos estados tripletes podem ser obtidos diretamente em solução a temperatura ambiente, enquanto que pelas técnicas convencionais as medidas dos tempos de vida para o estado triplete são normalmente feitas em vidro a 77 K. Por outro lado, as constantes de velocidade de reação podem ser medidas diretamente para um sistema contendo um supressor. Da mesma forma, a técnica se aplica a intermediários de reação e, em condições favoráveis, uma seqüência de intermediários pode ser monitorada e interrelacionada.

A figura 2.1 mostra um esquema geral da técnica de fotólise com pulso de laser.

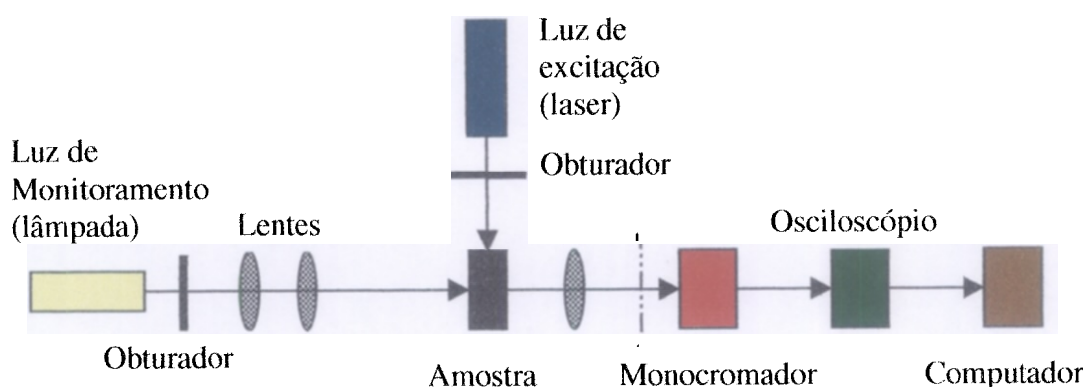


Figura 2.1 Esquema geral de um sistema de fotólise com pulso de laser.

A fonte de luz de excitação deve produzir feixes de luz de alta intensidade, com pulsos reproduzíveis de curta duração, e atravessa o compartimento da amostra incidindo a 90° da luz de monitoramento. O sistema de detecção consiste de uma lâmpada de monitoramento, de um monocromador de alta intensidade e de uma fotomultiplicadora. A luz de monitoramento é focalizada na amostra através de uma fenda de 1 a 2 mm e a

luz que é transmitida antes, durante e após o pulso de excitação é focalizada no monocromador, o qual seleciona o comprimento de onda da luz a ser monitorada. O osciloscópio converte a intensidade da luz em sinais elétricos (voltagem) proporcionais à intensidade da luz e, segundo a Lei de Lambert-Beer, à concentração do transiente. O sinal elétrico é convertido em densidade ótica através da equação 2.1, onde I_T é o sinal da fotomultiplicadora no tempo t e I_0 é o sinal antes da amostra ser excitada.

$$\Delta DO = -\log (1 - I_T / I_0)$$

Equação 2.1

Como a concentração e o coeficiente de extinção molar das espécies absorventes não são conhecidos e apenas a diferença de densidade ótica (ΔDO) pode ser medida, um sinal negativo significa a formação de um transiente com uma absorvidade molar menor do que a do precursor neste comprimento de onda.

Como fonte de excitação foi utilizado um laser Nd/YAG Surelite que produzia pulsos de aproximadamente 5 ns com energia de até 20 mJ/pulso a 355 nm e 1 mJ/pulso a 266 nm. O feixe é concentrado, porém não focalizado, no compartimento da amostra por uma combinação de lentes e prismas. O laser é pulsado continuamente a uma frequência entre 0,05 e 1 Hz, ajustada pelo programa de controle do instrumento, a fim de reproduzir a energia dos feixes.

No sistema de monitoramento foram usados uma lâmpada de xenônio de 150 W como fonte de luz, um monocromador Bentham, modelo M300 e

uma fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo R955. Os sinais da fotomultiplicadora foram digitalizados em um osciloscópio Tektronix TDS520A (resistência de 50Ω na entrada). O osciloscópio usado tem capacidade de fazer uma leitura a cada dois nanossegundos e memória para armazenar até 15000 pontos, embora o programa utilize 2000. Estes dados lidos pelo osciloscópio são transmitidos para o computador por meio de uma interface GPIB. A lâmpada de xenônio que pode ter a sua intensidade atenuada através de recursos do aparelho, não foi pulsada.

A aquisição, processamento e armazenamento dos dados, bem como a frequência do pulso do laser, os obturadores do laser e da luz de monitoramento (Uniblitz, modelo D122), são controlados pelo computador (Pentium 100 MHz) através do programa LP900S, que utiliza o sistema operacional GEM fabricado pela Edinburgh Instruments. O programa pode fazer diversos disparos no laser e tira uma média dos sinais obtidos a fim de minimizar os ruídos contidos neles. Foram utilizados dez disparos para cada análise. Um controlador (Edinburgh Instruments), ligado ao computador por uma interface GPIB, dispara o laser através de um cabo coaxial.

No estudo cinético das reações, selecionou-se o comprimento de onda adequado para a observação da espécie e a escala de tempo pôde ser ajustada para selecionar espécies com tempos de vida entre 40 ns e 2 ms. Como resposta do sistema de laser computadorizado, obteve-se um gráfico do decaimento ou crescimento do sinal do transiente, medido pela variação da densidade ótica, em função do tempo. A representação semi-logarítima fornece a ordem deste traço cinético, sua constante de velocidade, o tempo de vida do

transiente e a densidade ótica no máximo de absorção.

O espectro de absorção dos transientes foi feito pela seleção de intervalos de tempo após o pulso do laser em diferentes comprimentos de onda. O valor médio da densidade ótica nestes intervalos de tempo versus o comprimento de onda fornece o espectro de absorção em intervalos de tempo diferentes.

3. Resultados

3.1. Estudo dos produtos

3.1.1. Fotólise de acenaftenoquinona (6) em presença de olefinas, em diclorometano

A fotólise de acenaftenoquinona em diclorometano ($\lambda=350$ nm) em presença de cicloexeno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, *cis*-piperileno, *trans*-piperileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, éter etil vinílico e 2,3-difenil-1,4-dioxeno, levou à formação dos produtos caracterizados pelos espectros das figuras A. 1 a A.67, em anexo (tabela 3.1).

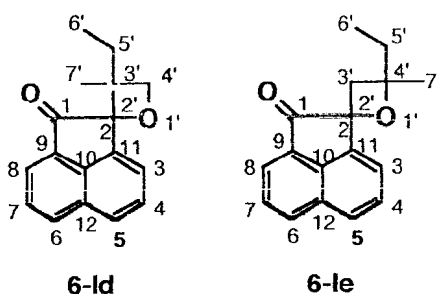
Na tabela 3.2 encontram-se listados os principais picos obtidos nos espectros de massas e os dados de infravermelho para as bandas de absorção do grupo carbonila, da ligação dupla olefínica e do grupo hidroxila ou do grupo éter, conforme o caso, para os compostos **6-I** e **6-II**.

Nas tabelas 3.3-3.10 estão os dados de RMN¹H, RMN¹³C, bem como os dados de HOMOCOSY e HETCOSY [ⁿJ_{CH} (n=1, 2 e 3)] para os compostos **6-I** e **6-II**. Alguns produtos não puderam ser separados por cromatografia em camada fina preparativa ou por cromatografia líquida de alta eficiência por apresentarem características semelhantes, e foram identificados pelos espectros de RMN¹H, RMN¹³C-HBBD (Hydrogen Broad Band Decoupled) e RMN¹³C-DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), com $\Theta=90^\circ$ (somente sinal de CH) e $\Theta=135^\circ$ (sinais de CH e CH₃ em fase oposta a de CH₂), e confirmados pelos espectros de Correlação Homo e Heteronuclear [HOMOCOSY e HETCOSY, ⁿJ_{CH} (n=1, 2 e 3)], bem como pelos espectros de

massas e infravermelho. Este foi o caso dos produtos **6-ld** e **6-le** obtidos da reação da dicetona **6** com 2-metil-1-buteno e dos produtos **6-lf** e **6-lg**, formados em presença de *cis*- ou *trans*-piperileno. O mesmo ocorreu na identificação do produto **6-lld**, onde 44% da mistura corresponde ao reagente 2,3-difenil-1,4-dioxeno. A partir da integração dos prótons assinalados em negrito nas tabelas 3.6, 3.7 e 3.10 foi possível determinar os rendimentos dos produtos não isolados.

Para alguns produtos, tais como **6l-d** e **6-le**, a estereoquímica foi facilmente identificada porque os espectros apresentaram boa resolução. Os espectros de RMN¹³C-HBBD e RMN¹³C-DEPT da mistura destes produtos mostraram sinais de carbono sp² correspondentes aos carbonos aromáticos entre 120 e 142 ppm e às carbonilas em 203,71 ppm; aos carbonos quaternários: C-2 em δ 94,60 e δ 94,40, e C-3' em δ 48,59 e δ 47,74 dos diastereoisômeros *S,R* (*R,S*) e *R,R* (*S,S*) do produto **6-ld**, respectivamente, C-2 em δ 80,86 e C-4' em δ 82,94 de ambos diastereoisômeros do produto **6-le**; aos CH₂: C-4' em δ 81,18 e δ 80,42, e C-5' em δ 27,78 e δ 30,06 para **6-ld** (*S,R/R,S* e *R,R/S,S*, respectivamente), C-3' em δ 41,00 (*S,R/R,S* e *R,R/S,S*) e C-5' em δ 36,25 (*S,R/R,S*) e δ 33,99 (*R,R/S,S*) para **6-le**; e aos CH₃: C-6' em δ 7,84 e δ 8,64, e C-7' em δ 21,64 e δ 18,24 para **6-ld** (*S,R/R,S* e *R,R/S,S*, respectivamente), C-5' em δ 36,25 e δ 33,99, e C-7' em δ 24,94 e δ 26,73 para **6-le** (*S,R/R,S* e *R,R/S,S*, respectivamente). Os deslocamentos químicos mostrados nas tabelas 3.6a e 3.6b foram inequivocamente assinalados através da observação dos espectros de correlação heteronuclear, onde se observa a interação a uma ligação entre os carbonos em δ 81,18 e os hidrogênios em

δ 4,93 (d, $J=9,8$) e δ 4,38 (d, $J=9,8$), δ 27, 78 e δ 1,97-1,70 (m), δ 7,84 e δ 0,44 (m), δ 21,64 e δ 1,32 (s) para o produto *S,R/R,S*-**6-ld**; δ 80,42 e δ 4,80 (d, $J=10,0$) e δ 4,48 (δ , $J=10,0$), δ 30,06 e δ 1,97-1,70 (m), δ 8,64 e δ 0,47 (m), δ 18,24 e δ 1,51 (s) para o produto *R,R/S,S*-**6-ld**; δ 41,00 e δ 2,85-2,64 (m), δ 36,25 e δ 2,20-2,10 (m), δ 7,84 e δ 0,99 (m), δ 24,94 e δ 1,87 (s) para o produto *S,R/R,S*-**6-le**; δ 41,00 e δ 2,85-2,64 (m), δ 33,99 e δ 1,90-1,70 (m), δ 8,68 e δ 0,47 (m), e δ 26,73 e δ 1,68 (s) para o produto *R,R/S,S*-**6-le**.



Os sinais para os estereoisômeros de **6-ld** correspondentes aos hidrogênios 4', 5', 6' e 7', bem como suas devidas atribuições, foram confirmados pela observação do acoplamento a duas ligações entre os carbonos C-5' e os hidrogênios H-6' e entre C-6' e H-5'; e a três ligações entre C-2 e H-5' e H-7', C-3' e H-6', C-4' e H-7', C-5' e H-7' e C-7' e H-5'. Para os carbonos 3' observa-se acoplamento a longa distância com os hidrogênios 6' ($^3J_{CH}$) e 7' ($^2J_{CH}$) para os enantiômeros *S,R* e *R,S* e com os hidrogênios 4' e 5' ($^2J_{CH}$) para os enantiômeros *R,R* e *S,S*. A mesma análise foi feita na identificação de **6-le**, onde se tem a interação de H-3' com C-1, C-2, C-11, C-4' e C-7', H-5' com C-4', H-6' com C-4', H-7' com C-4' e C-3', em ambos diastereoisômeros, e H-3' com C-5', H-5' com C-6' e C-7' e H-7' com C-5', para os enantiômeros *S,R* e *R,S*. Os sinais correspondentes à parte aromática dos

produtos **6-ld** e **6-le** foram assinalados pela observação dos acoplamentos previstos para as estruturas propostas.

A diferenciação entre os diastereoisômeros é possível comparando-se os deslocamentos químicos dos carbonos 5', 6' e 7' dos produtos **6-ld** e **6-le**. A proximidade espacial entre a carbonila e os carbonos 5' e 6' diminui os deslocamentos químicos devido aos efeitos *gamma* e *delta* da carbonila, respectivamente, nos diastereoisômeros *R,S/S,R-6-ld*, assim como exerce um efeito protetor sobre o carbono 7' no isômero *R,R/S,S*. Na análise dos produtos **6-le** pode-se observar que o efeito *delta* da carbonila desloca os carbonos 5' no isômero *R,R/S,S* e 7' no *R,S/S,R* para maior campo. Na figura 3.1 (CSC Chem3D Plus 3.1.2, Cambridge Scientific Computing) encontram-se representadas as estruturas dos pares de diastereoisômeros *R,R-6-1d* e *R,S-6-1d*, e *R,R-6-1e* e *R,S-6-1e*, que mostram estes efeitos.

Todos os demais produtos das reações fotoquímicas de 6 foram identificados através da mesma análise feita para os produtos obtidos a partir do 2-metil-1-buteno.

Para o produto **6-lh** obteve-se uma mistura 1:1 dos estereoisômeros *cis* e *trans*, quantificados pela integração dos sinais dos prótons assinalados em negrito na tabela 3.8, enquanto que para **6-ld** somente o isômero *cis* foi obtido. Em **6-la** não foi possível determinar a estereoquímica do anel oxetânico devido à multiplicidade do sinal no espectro de RMN¹H. Os demais produtos da irradiação se encontram como mistura de diastereoisômeros que, devido à sobreposição dos sinais no espectro de RMN¹H, não puderam ser quantificados.

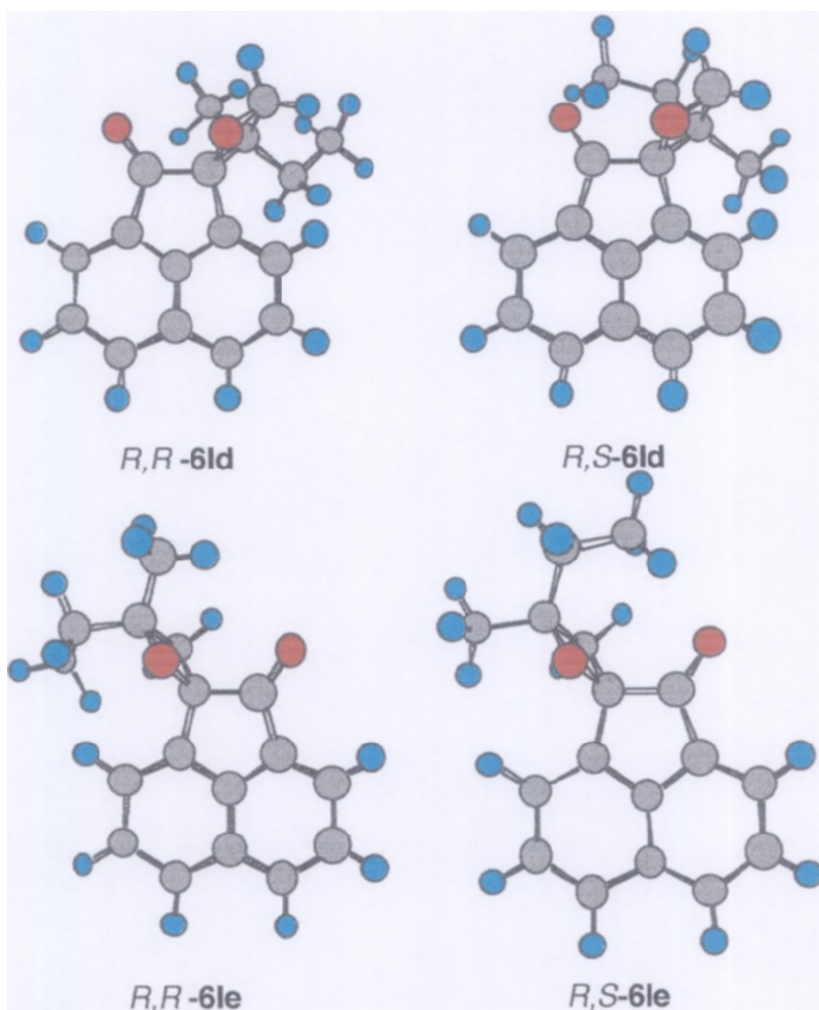


Figura 3.1 Representação dos produtos *R,R*-6ld, *R,S*-6ld, *R,R*-6le e *R,S*-6le.

3.1.2. Fotólise de 1,2,3-indanotriona (18) em presença de olefinas, em diclorometano

A fotólise de 1,2,3-indanotriona em diclorometano ($\lambda=300$ nm) em presença de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno e éter *n*-butil vinílico levou à formação dos produtos caracterizados pelos espectros das figuras A.68-A.129 em anexo (tabela 3.11).

Os principais picos obtidos nos espectros de massas e as principais

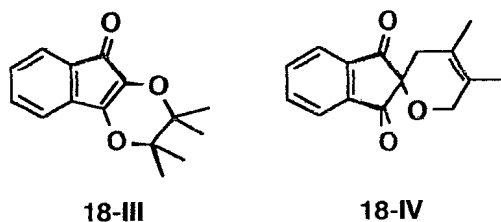
bandas de absorção no infravermelho para os compostos **18-I**, **18-II** e **18-III** encontram-se listados na tabela 3.12.

Nas tabelas 3.13-3.18 estão os dados de RMN¹H e RMN¹³C, bem como os dados de HOMOCOSY e HETCOSY [ⁿJ_{CH} (n=1, 2 e 3)] para os compostos **18-I**, **18-II** e **18-III**, que foram caracterizados e quantificados através das mesmas técnicas utilizadas na fotólise de **6**.

Pode-se citar como exemplo a análise feita na identificação do produto **18-Ij**. A comparação dos espectros de RMN¹³C-HBBD e RMN¹³C-DEPT permitiu o assinalamento dos carbonos sp² quaternários C-8,9 (δ 140,52), C-2' (δ 120,14, deslocado para alto campo devido ao efeito γ do grupo hidroxila) e C-3' (δ 132,31) e metínicos CH-4/CH-7 (δ 123,54) e CH-5/CH-6 (δ 136,29). Além disso, foram observados sinais correspondentes à carbonila conjugada em 200,02 ppm, aos carbonos sp³ C-2 em 78,84, CH₂-1' em 42,51 e aos CH₃-4', 5' e 6' em 20,80, 20,34 e 21,15 ppm, respectivamente. Os carbonos CH-4/CH-7 estão mais protegidos do que os carbonos CH-5/CH-6 devido ao efeito γ do átomo de oxigênio. O assinalamento destes deslocamentos químicos foi confirmado pelos espectros bidimensionais de correlação heteronuclear a uma ligação (¹Hx¹³C-COSY- ¹J_{CH}), onde se observa a interação dos carbonos CH-4/CH-7 com os prótons em δ 7,99-7,95 (m), CH-5/CH-6 com 7,89-7,86 (m), CH₂-1' com δ 2,75 (m), e CH₃-4', 5' e 6' com δ 1,47 (s), δ 1,43 (s) e δ 1,61 (s), respectivamente; e a duas ligações e três ligações [¹Hx¹³C-COSY- ⁿJ_{CH}(n=2 e 3)], com interações entre os hidrogênios 2H-1' (δ 2,75) e os carbonos C-1/C-3 (³J_{CH}), C-2 (²J_{CH}), C-2' (²J_{CH}), C-3' (³J_{CH}) e CH₃-5' (³J_{CH}); 3H-4' e C-3' (²J_{CH}), C-2' (³J_{CH}) e CH₃-6' (³J_{CH}); 3H-5' e CH₂-1' (³J_{CH}), 0-2' (²J_{CH}) e C-3' (³J_{CH}); 3H-6' e C-2'

($^3J_{CH}$), C-3' ($^2J_{CH}$) e CH₃-4' ($^3J_{CH}$).

Além dos produtos mostrados na tabela 3.11, a reação com 2,3-dimetil-2-buteno levou à formação do produto **18-III** (53%). Misturado a este produto, foi observada a presença do produto **18-IV**, que foi formado a partir de uma reação de cicloadição [4+2] (reação de Diels-Alder) entre **18** no estado fundamental e 2,3-dimetilbutadieno, uma impureza do 2,3-dimetil-2-buteno. O espectro de RMN¹H da olefina mostrou a presença de aproximadamente 20 % desta impureza, sendo que o 2,3-dimetil-2-buteno não pôde ser purificado devido à pequena diferença entre os pontos de ebulição dos componentes da mistura.



Assim como ocorreu na fotólise de **6**, alguns produtos não puderam ser separados pelas técnicas de cromatografia. As quantidades relativas destes produtos também foram determinadas pela integração dos sinais dos prótons nos espectros de RMN¹H assinalados em negrito nas tabelas 3.13, 3.14, 3.16 e 3.17b.

Não foi possível determinar a estereoquímica dos produtos **18-Ib** e **18-If** devido à multiplicidade dos sinais dos prótons 2' e 3' nos espectros de RMN¹H.

Na irradiação de **18** em 350 nm e no visível em presença de *cis*- ou *trans*-estilbeno diastereoisomericamente puros foi observada a isomerização da olefina, com a mesma razão *cis/trans* (3,5) sendo obtida, independentemente do isômero de partida.

3.1.3. Fotólise de aloxano (14) em presença de olefinas, em acetona

As estruturas dos produtos obtidos na irradiação do aloxano ($\lambda=300$ nm) com 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-2-butenos, 2-metil-1-butenos e 1-metilciclopenteno encontram-se mostradas na tabela 3.19.

Na tabela 3.20 encontram-se listados os principais picos obtidos nos espectros de massas e os dados de infravermelho para as bandas de absorção do grupo carbonila, da ligação dupla olefínica e do grupo hidroxila ou do grupo éter, conforme o caso, para os compostos obtidos na fotólise de **14**.

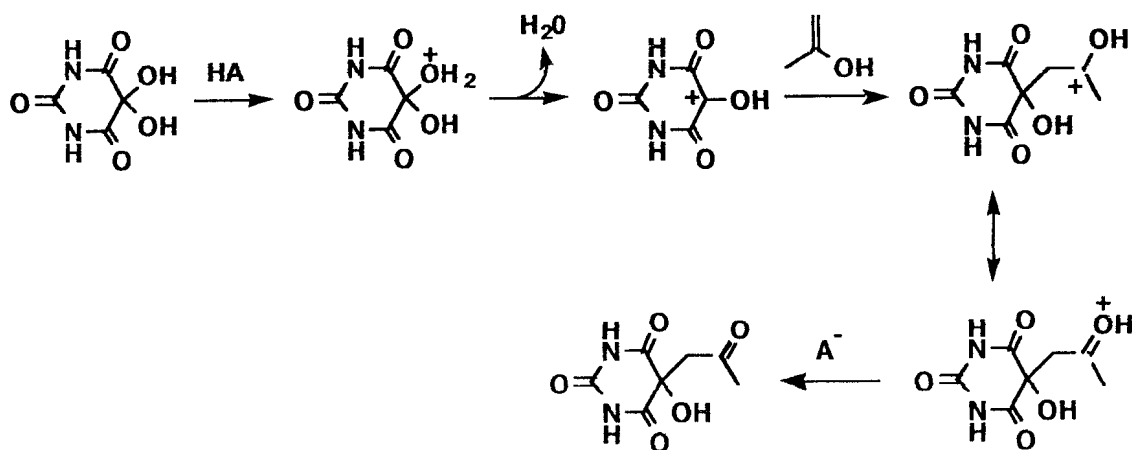
Nas tabelas 3.21-3.26 estão os dados de RMN¹H, RMN¹³C, bem como os dados dos espectros bidimensionais para os compostos **14-I**, **14-II** e **14-III** que foram caracterizados e quantificados através das mesmas técnicas utilizadas na fotólise de **6** (figuras A. 130-A. 172).

Como os produtos das reações não puderam ser separados, os rendimentos mostrados na tabela 3.19 foram obtidos pela integração dos prótons nos espectros de RMN¹H. Nas tabelas 3.21 e 3.23-3.25 os deslocamentos químicos usados para esta determinação encontram-se assinalados em negrito.

A proporção relativa dos isômeros *E* e *Z* (82%, **14-I_f** e **14-I_g**, respectivamente) na reação com 2-metil-1-butenos não foi determinada devido à sobreposição dos sinais dos seus prótons com os dos demais produtos no espectro de RMN¹H. No entanto, pela observação das intensidades dos sinais nos espectros de RMN¹H e RMN¹³C é possível verificar que o isômero *Z* está em menor quantidade. Esta determinação foi possível para **14-I_b** através da comparação dos sinais dos carbonos 1' e 7' deste produto com os sinais dos

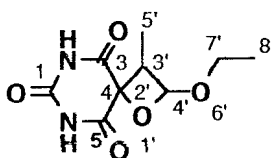
carbonos 1' e 5' dos produtos **14-lf** e **14-lg**.

A reação em presença de éter etil 1-propenílico levou à formação de uma mistura complexa de produtos que foi separada em duas frações por cromatografia em camada fina preparativa. Uma das frações contém um produto de condensação do hidrato do aloxano, resultante da reação entre o aloxano não reagido e água, com a acetona usada como solvente durante o processo de purificação do produto. Como a acetona é o melhor solvente para a separação dos produtos de irradiação, não foi possível utilizar outro solvente para evitar que isto ocorresse. Esta reação é catalisada pela acidez da sílica, levando à protonação do hidrato do aloxano, perda de água, e subsequente ataque da acetona enolizada conforme mostrado no esquema 3.1. Esse produto apresenta sinais em δC [HBBD e DEPT, $(CD_3)_2CO$, ppm]: 209,48; 171,18; 149,94; 70,64; 49,63; 29,06; e δH [$(CD_3)_2CO$, ppm]: 2,10 (s); 3,52 (s); 10,42 (OH) (figuras A. 163-A.165). Comportamento semelhante foi observado nos processos de purificação dos produtos da reação de 1,2,3-indanotriona.



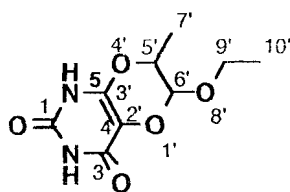
Esquema 3.1 Proposta mecanística para a reação de condensação do hidrato do aloxano com acetona.

A análise dos espectros das figuras A.163-A.165 mostra que a quantidade de produto derivado da condensação é muito maior do que a do produto de reação. Assim, o assinalamento correto dos sinais do produto da reação fotoquímica não pôde ser feito devido à sua baixa intensidade e à ausência dos sinais dos carbonos 2' e 3'. Entretanto, a presença de sinais de carbono sp^2 na região próxima de 150 e 171 ppm, bem como dos carbonos sp^3 em 33,33 (CH_3-5'), 36,30 (CH_3-8'), 82,73 (C-4), 102,78 e 102,97 (CH-4'), sugere a presença do produto de fotocicloadição [2+2] **14-II**.

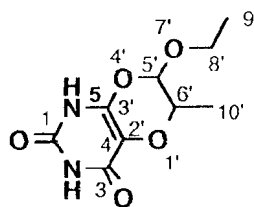


14-II

A segunda fração obtida mostra a presença de uma mistura muito complexa de produtos que teve a sua determinação dificultada devido à sobreposição de sinais. Além disso, apesar da quantidade de produto obtido ter sido grande, a presença de vários produtos, bem como o fato de que estes produtos apresentam muitos carbonos quaternários, aumenta o tempo de acumulação necessário para que se obtenha os espectros bidimensionais. Assim, os acoplamentos a longa distância observados, que deveriam confirmar as estruturas propostas, não foram suficientes para que se pudesse correlacionar inequivocamente os dados de RMN^1H e $RMN^{13}C$ aos produtos da reação. Mesmo com estas restrições, é possível observar nos espectros das figuras A. 166-A. 172 a presença de produtos de fotocicloadição [4+2] (produtos **14-IIIa** e **14-IIIb**).



14-IIIa



14-IIIb

O produto **14-IIIa** apresenta sinais de carbonos sp^3 correspondentes aos carbonos metínicos 5' e 6' em 71,34 e 96,91 ppm, respectivamente. Outros sinais próximo a 71 ppm e um segundo sinal em 96,20 mostram a presença de dois estereoisômeros. Nos espectros de correlação heteronuclear observa-se as interações a uma ligação entre os carbonos na região de δ 71 e os hidrogênios δ 4,20-4,00 (m), δ 96,91 e δ 4,83 (d, $J=3,5$), δ 96,20 e δ 4,72 (d, $J=3,1$); a duas ligações entre C-5' e 3H-7' [δ 1,20-1,00 (m)]; e a três ligações entre C-6' (δ 96,91 e 96,20) e 3H-7'. O espectro de correlação homonuclear ($^1Hx^1H$ -COSY) confirma as interações de H-5' com H-6'e H-7'.

Ao produto **14-IIIb** são atribuídos os sinais em 86,26 e em torno de 98 ppm aos carbonos metínicos 6' e 5', respectivamente. Nos espectro de correlação heteronuclear é possível observar a interação do carbono 6' a uma ligação com os hidrogênios em 3,90-3,60 ppm, e a três ligações com os hidrogênios em 1,20-1,00 ppm. As demais interações esperadas não foram observadas devido à menor intensidade destes sinais, o que é uma indicação de que este produto está em menor quantidade.

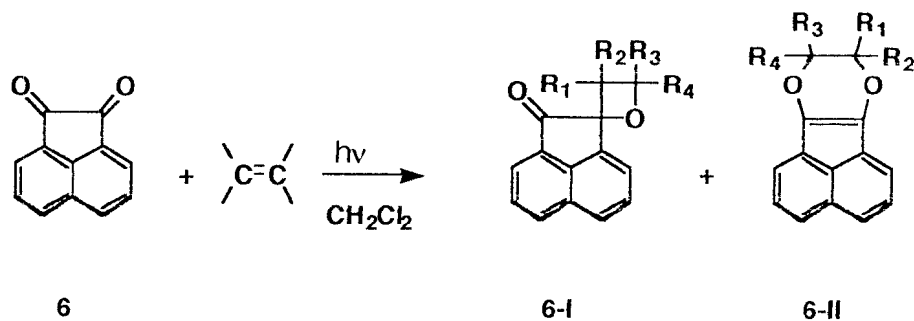
O carbono metilênico 9' e os carbonos metílicos 7' e 10' do produto **14-IIIa**, bem como o carbono metilênico 8' e os metílicos 9' e 10' de **14-IIIb**, tiveram as suas atribuições comprometidas pela multiplicidade dos sinais de

RMN¹H e pela ausência de acoplamentos a longa distância com os hidrogênios já assinalados. O mesmo ocorreu na atribuição dos sinais das carbonilas e dos carbonos sp² 4 e 5. Entretanto é possível observar quatro sinais na região entre 66,96 e 64,61, sinais entre 7,27 e 27,78 e entre 152 e 177 ppm, que estão relacionados com os CH₂, CH₃ e com os carbonos sp², respectivamente.

Como pode ser observado nos espectros, esta fração contém outros produtos que não puderam ser identificados.

Na irradiação de 14 em 350 nm e no visível em presença de *cis*- ou *trans*-estilbeno diastereoisomericamente puro também foi observada a isomerização da olefina, com a mesma razão *cis/trans* (3,5) sendo obtida, independentemente do isômero de partida.

Tabela 3.1 Produtos obtidos após a irradiação de acenafteñoquinona (6) em presença de olefinas.



Olefina	Produtos			
	6-I	(%)	6-II	(%)
cicloexeno	a R ₁ =R ₃ =H, R ₂ ,R ₄ = -CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ -	100		
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	b R ₁ =H, R ₂ = CH=C(CH ₃) ₂ , R ₃ =R ₄ =CH ₃	100		
2-metil-2-buteno	c R ₁ =R ₂ =R ₃ =CH ₃ , R ₄ =H	29	a R ₁ =H, R ₂ =R ₃ =R ₄ =CH ₃	71
2-metil-1-buteno	d R ₁ =CH ₃ , R ₂ =CH ₂ CH ₃ , R ₃ =R ₄ =H	47	b R ₁ =R ₂ =H, R ₃ =CH ₃ , R ₄ =CH ₂ CH ₃	24
	e R ₁ =R ₂ =H, R ₃ =CH ₃ , R ₄ =CH ₂ CH ₃	29		
<i>cis</i> -piperileno	f R ₂ =R ₃ =R ₄ =H, R ₁ =CH=CHCH ₃	55		
	g R ₁ =R ₃ =H, R ₄ =CH ₃ , R ₂ =CH=CH ₂	45		
<i>trans</i> -piperileno	f R ₂ =R ₃ =R ₄ =H, R ₁ =CH=CHCH ₃	55		
	g R ₁ =R ₃ =H, R ₄ =CH ₃ , R ₂ =CH=CH ₂	45		
<i>cis</i> -estilbeno	h R ₁ =R ₃ =H, R ₂ =R ₄ =C ₆ H ₅	100		
<i>trans</i> -estilbeno	h R ₁ =R ₃ =H, R ₂ =R ₄ =C ₆ H ₅	100		
éter etil vinílico	i R ₁ =R ₃ =R ₄ =H, R ₂ =OCH ₂ CH ₃	90	c R ₁ =R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =OCH ₂ CH ₃	10
2,3-difenil-1,4-dioxeno			d R ₁ =R ₃ =C ₆ H ₅ , R ₂ =R ₄ =-OCH ₂ CH ₂ O-	100

Tabela 3.2 Dados de infravermelho e espectrometria de massas dos produtos **6-I** e **6-II**.

Produto	m/z (intensidade relativa)	ν (cm ⁻¹)		
		C=O	C=C	C-O
6-Ia	264 (M ⁺ , 37), 246 (23), 236 (23), 235 (46), 219 (43), 218 (23), 207 (100), 205 (37), 181 (65), 180 (57), 179 (58), 167 (70), 165 (89), 152 (46), 139 (24)	1720		1264-1007
6-Ib	292 (M ⁺ , ausente), 234 (42), 219 (100), 110 (68), 95 (40)	1727		1264-1007
6-Ic	252 (M ⁺ , ausente), 237 (32), 208 (27), 184 (45), 183 (32), 182 (45), 154 (100), 126 (40), 70 (30), 55 (21)	1720		1260-1037
6-Id	252 (M ⁺ , 3), 223 (80), 222 (100), 207 (76), 195 (30), 182 (36), 179 (47), 165 (36), 154 (70), 126 (38)	1727		1270-1052
6-Ie	252 (M ⁺ , 2), 223 (80), 182 (64), 180 (5), 154 (100), 126 (27)	1727		1270-1052
6-If	250 (M ⁺ , 28), 235 (22), 221 (31), 220 (31), 205 (68), 182 (34), 154 (100), 126 (54)	1725		1273-1005
6-Ig	250 (M ⁺ , ausente), 182 (53), 154 (94), 126 (100)	1725		1273-1005
6-Ih	362 (M ⁺ , ausente), 256 (55), 255 (100), 226 (25)	1726		1274-1009
6-Ii	254 (M ⁺ , ausente), 224 (68), 196 (80), 195 (100), 181 (40), 167 (19), 139 (75), 72 (83), 44 (33)	1722		1271-1000
6-IIa	252 (M ⁺ , 25), 183 (33), 182 (37), 154 (100), 126 (28)		1730 1654	1304-1027
6-IIb	252 (M ⁺ , 22), 183 (31), 182 (34), 154 (100), 126 (28)		1772 1731	1300-1014
6-IIc	254 (M ⁺ , ausente), 225 (7), 182 (6), 154 (26), 126 (31), 72 (100), 44 (42), 43 (23)		1774 1735	1276-1012
6-IId	420 (M ⁺ , ausente), 268 (61), 238 (6), 208 (14), 180 (100), 152 (25), 126 (5), 104 (7), 76 (42), 44 (13)		1772 1737	1303-1000

Tabela 3.3 Dados de RMN para os compostos **6-1a** em CDCl_3 .

6-1a				
$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$	
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$
1	205,20			
2,2'	89,49			
9	141,33		H-8	
10	130,21			
11	135,16		H-3	
12	129,44			H-4,H-7
CH				
3	128,06	7,96-7,88 (m)		
4	125,78	7,96-7,88 (m)		
5	121,53	7,96-7,88 (m)		H-6
6	131,60	8,11-8,07 (m)		H-5, H-8
7	128,06	7,73-7,67 (m)		
8	123,59	7,96-7,88 (m)		
3'	39,92	3,22-3,18 (m)		
4'	76,36	5,64-5,61 (m)		
CH ₂				
5'	28,98	2,08-1,96 (m) 1,76-1,82 (m)		
6'	20,64	1,76-1,82 (m)		
7'	20,64	1,32-1,23 (m)		
8'	18,88	1,48-1,38 (m)		

Tabela 3.4 Dados de RMN para o composto **6-1b** em CDCl₃.

6-1b				
¹ H x ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			¹ H x ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}	
C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}
1	203,93			H-3'
2,2'	86,38		H-3'	
9	141,77		H-8	
10	130,40 ^a			H-3
11	136,22		H-3	H-3'
12	131,22 ^a		H-5	H-4
4'	85,02		H-3', 3H-7', 3H-8'	
6'	137,21		3H-7', 3H-8'	H-3'
CH				
3	128,00 ^b	7,72-7,64 (m)		
4	125,44	7,91-7,81 (m)		
5	121,48	7,91-7,81 (m)		
6	131,61	8,04-8,00 (m)		
7	128,30	7,72-7,64 (m)		
8	123,04	7,91-7,81 (m)		
3'	48,84	3,98 (d, J=9,1)		3H-9', 3H-10'
5'	118,24	5,44 (d, J=9,1)		3H-7', 3H-8'
CH ₃				
7'	25,70	1,50 (s)		H-5', 3H-8'
8'	18,33	1,28 (s)		H-5', 3H-7'
9'	26,09	1,62 (s)		H-3', 3H-10'
10'	30,27	1,84 (s)		H-3', 3H-9'

^{a,b} Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados

^a Pode ser interação do C-10 com H-8 e do C-12 com H-7.

Tabela 3.5 Dados de RMN para os compostos **6-Ic** em CDCl_3 , e **6-IIa** em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

6-Ic			6-IIa				
$^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$		
C	δC	δH	C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$
1	a		1,2'	135,19			
2,2'	86,13		2,3'	134,64			
9	a		9	131,05		H-8	
10	130,08		10	126,54			
11	134,98		11	130,78 ^b			
12	132,69		12	130,34 ^b			
3'	46,43		5'	76,67			
CH			CH				
3	127,98	7,77-7,66(m)	3	125,28 ^c	7,6-7,4 (m)		
4	125,36	7,91-7,84(m)	4	117,46 ^d	7,4-7,3 (m)		
5	120,85	7,91-7,84(m)	5	126,31	7,4-7,3 (m)		
6	131,29	8,09-8,05(m)	6	126,54	7,4-7,3 (m)		
7	127,98	7,77-7,66(m)	7	117,74 ^d	7,4-7,3 (m)		
8	122,44	7,77-7,66(m)	8	124,97 ^c	7,6-7,4 (m)		
4'	84,44	5,30 (q, J=6,2)	6'	77,30	4,06(q, J=6,4)	3H-9'	3H-7', 3H-8'
CH ₃			CH ₃				
5'	19,72	1,14 (sl)	7'	23,74	1,42 (sl)		3H-8'
6'	22,56	1,14 (sl)	8'	17,90	1,32 (s)		3H-7'
7'	16,79	1,43(d, J=6,2)	9'	15,07	1,39 (s)		

^a Não assinalados devido à pequena quantidade de amostra.

^{b-d} Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.

Tabela 3.6a Dados de RMN para os compostos **6-Id** em CDCl_3 (mistura de diastereoisômeros).

6-Id (S,R e R,S)					6-Id (R,R e S,S)			
$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$	
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$
1	203,71				203,71			
2,2'	94,60			2H-5',3H-7'	94,40			2H-5',3H-7'
9	141,21				141,21			
10	130,19				130,19			
11	135,70		H-3		135,70		H-3	
12	129,66				129,66			
3'	48,59		3H-7'	3H-6'	47,74		3H-4', 3H-5'	
CH								
3	128,70	7,68-7,65(m)			128,70	7,68-7,65(m)		
4	125,55 ^a	7,86-7,82(m)			125,55 ^a	7,86-7,82(m)		
5	120,94 ^b	7,86-7,82(m)		H-6	120,94 ^b	7,86-7,82(m)		H-6
6	131,48 ^c	8,05-8,01(m)	H-7	H-5, H-8	131,48 ^c	8,05-8,01(m)	H-7	H-5, H-8
7	128,16	7,68-7,65(m)	H-6		128,16	7,68-7,65(m)	H-6	
8	122,33 ^d	7,86-7,82(m)		H-6	122,33 ^d	7,86-7,82(m)		H-6
CH ₂								
4'	81,18	4,93(d, J=9,8) 4,38(d, J=9,8)		3H-7'	80,42	4,80(d, J=10,0) 4,48(d, J=10,0)		3H-7'
5'	27,78	1,97-1,70(m)	3H-6'	3H-7'	30,06	1,97-1,70(m)	3H-6'	3H-7'
CH ₃								
6'	7,84	0,44(m)	2H-5'		8,64	0,47(m)	2H-5'	
7'	21,64	1,32(s)		2H-5'	18,24	1,51(s)		2H-5'

^{a-d} Foram encontrados sinais em 125,60 e 125,46; 121,08 e 120,88; 131,41; e em 122,97 e 122,33, que podem ser atribuídos aos carbonos assinalados com as letras a-d, respectivamente.

Tabela 3.6b Dados de RMN para os compostos **6-Ie** (mistura de diastereoisômeros) e **6-IIb** em CDCl_3 .

6-Ie (S,R e R,S)					6-Ie (R,R e S,S)				6-IIb		
$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	C	δC	δH
1	203,71			2H-3', H-8	203,71			2H-3', H-8	1,2'	136,31	
2,2'	80,86			2H-3', H-8	80,86			2H-3', H-8	2,3'	135,18	
9	141,21		H-8		141,21		H-8		9	131,70	
10	130,46			H-3	130,46			H-3	10	125,27	
11	139,50		H-3	H-3'	139,50		H-3	H-3'	11	131,34	
12	129,66				129,66				12	127,00	
4'	82,94		2H-3',2H- 5',3H-7'	3H-6'	82,94		2H-3',2H- 5',3H-7'	3H-6'	5'	76,79	
CH									CH		
3	128,70	7,68- 7,65(m)			128,70	7,68- 7,65(m)			3	125,75 ^e	7,60- 7,40(m)
4	125,55 ^a	7,86- 7,82(m)			125,55 ^a	7,86- 7,82(m)			4	118,22 ^f	7,40- 7,35(m)
5	120,94 ^d	7,86- 7,82(m)		H-6	120,94 ^d	7,86- 7,82(m)		H-6	5	127,27	7,40- 7,35(m)
6	131,48 ^c	8,05- 8,01(m)	H-7	H-5, H-8	131,48 ^c	8,05- 8,01(m)	H-7	H-5, H-8	6	127,27	7,40- 7,35(m)
7	128,16	7,68- 7,65(m)	H-6		128,16	7,68- 7,65(m)	H-6		7	118,68 ^f	7,40- 7,35(m)
8	122,33 ^d	7,86- 7,82(m)		H-6	122,33 ^d	7,86- 7,82(m)		H-6	8	126,15 ^e	7,60- 7,40(m)
CH ₂									CH ₂		
3'	41,00	2,85- 2,64(m)		3H-7'	41,00	2,85- 2,64(m)		3H-7'	5'	72,42	4,07 (d,J=11,1) 3,98 (d,J=11,1)
5'	36,25	2,20- 2,10(m)	3H-6'	2H-3', 3H-7'	33,99	1,90- 1,70(m)			7'	28,39	1,89- 1,70(m)
CH ₃									CH ₃		
6'	7,84	0,99(m)	2H-5'		8,68	0,47(m)			8'	7,69	1,03 (t,J=7,4)
7'	24,94	1,87(s)		2H-5', 2H-3'	26,73	1,68(s)		2H-3'	9'	20,00	1,38(s)

^{a-d} Foram encontrados sinais em 125,60 e 125,46; 121,08 e 120,88; 131,41; e em 122,97 e 122,33, que podem ser atribuídos aos carbonos assinalados com as letras a-d, respectivamente.

^{e,f} Podem ser trocados.

Tabela 3.7 Dados de RMN para os compostos **6-If** e **6-Ig** em CDCl₃.

6-If^a						6-Ig^b					
¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}		
C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹ H-COSY	C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹ H-COSY
1	201,66					1	202,10			H-8, H-3'	
2,2'	91,49		H-3'	H-4'		2,2'	87,21		H-3'		
9	140,40		H-8			9	140,40		H-8		
10	132,82			H-3		10	132,82			H-3	
11	137,61		H-3	H-3'		11	137,47		H-3	H-3'	
12	129,89			H-7		12	129,89			H-7	
CH											
3	127,94	7,24-7,09(m)				3	127,94	7,24-7,09(m)			
4	125,02	7,44-7,33(m)				4	125,02	7,44-7,33(m)			
5	119,81 ^c	7,44-7,33(m)				5	119,81 ^c	7,44-7,33(m)			
6	131,00 ^d	7,52-7,49(m)	H-7	H-5, H-8		6	131,00 ^d	7,52-7,49(m)	H-7	H-5, H-8	
7	127,94	7,24-7,09(m)	H-6			7	127,94	7,24-7,09(m)	H-6		
8	120,50	7,44-7,33(m)				8	120,50	7,44-7,33(m)			
3'	48,54	3,73- 3,57 (m)			H-4',H-5'	3'	56,78	3,20- 3,12 (m)		2H-6', 3H-7'	H-4'
5'	125,38	5,48-5,36(m)		H-7'	H-3',H- 6',3H-7'	4'	78,99	4,95-4,83(m)	H-3', 3H-7'		H-3', 3H-7'
6'	129,30	4,95-4,83(m)			H-5',3H-7'	5'	131,90	5,73-5,59(m)	H-3'		2H-6'
CH₂											
4'	72,91	4,67-4,60(m) 4,48-4,36(m)			H-3'	6'	118,15	4,48-4,36(m)		H-3'	H-5'
CH₃											
7'	16,92	1,01 (d, J=5,8)			H-5',H-6'	7'	22,11	1,17 (d, J=5,9)		H-3'	H-4'

^a Dados para o isômero *E* presente em maior quantidade. Ao isômero *Z* são atribuídos os seguintes sinais nos espectros de RMN¹³C e RMN¹H: 126,41 e 5,20-5,10 (m, CH-5'), 90,70 (C-2,2'), 73,01 e 4,67-4,36 (m, CH₂-4'), 44,42 e 3,73-3,57 (m, CH-3', confirmado no espectro de correlação heteronuclear pela interação a duas ligações de C-3' com os prótons em 4,10-3,90 ppm, atribuído a H-6'), respectivamente.

^b Dados para o produto em que H-3' é *trans* a H-4' presente em maior quantidade. Ao isômero *cis* são atribuídos os seguintes sinais nos espectros de RMN¹³C e RMN¹H: 117,44 e 4,48-4,35 (m, CH₂-6'), 79,82 e 4,82-4,71 (m, CH-4'), 51,78 e 3,19-3,12 (m, CH-3'), 21,54 e 1,29 (d, J=5,9 Hz, CH-7', confirmado no espectro de correlação homonuclear pela interação com os prótons H-4'), respectivamente.

^{a,b} Não foi possível quantificar os isômeros devido à sobreposição dos sinais.

^{c,d} Podem ser 119,73 e 130,72 ou 130,67, respectivamente.

Tabela 3.8 Dados de RMN para os compostos **6-1h** em CDCl_3 (mistura de diastereoisômeros).

6-1h (S,R e R,S)					6-1h (R,R e S,S)			
$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$	
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$
1	204,46			H-3'	202,72			H-3'
2,2'	89,77		H-3'		88,51		H-3'	
9	141,70			H-7	142,30		H-8	
10	131,99			H-6	131,99			H-6
11	133,86		H-3		134,94		H-3	H-3'
12	130,08				130,08			
1''	139,22			H-3',H-3'',5''	138,13			H-3',H-3'',5''
1'''	133,56		H-3', H-2''',6'''	H-4'	134,94		H-3', H-2''',6'''	
CH								
3	128,40	7,50-7,35(m)	H-4	H-5	128,24	7,15-7,05(m)	H-4	H-5
4	125,95	7,83-7,69(m)	H-3		125,95	7,83-7,69(m)	H-3	
5	121,52	7,83-7,69(m)		H-6	121,52	7,83-7,69(m)		H-6
6	131,52 ^a	8,15-7,90(m)			131,52 ^a	8,15-7,90(m)		
7	128,40	7,50-7,35(m)	H-8		128,24	7,15-7,05(m)	H-8	
8	124,06	7,83-7,69(m)			124,06	7,83-7,69(m)		
3'	53,73	5,10 (d,J=8,6)			50,89	4,81 (d,J=8,6)		
4'	81,85	6,95-6,92(m)	H-3'	H-2'',6''	81,85	6,84-6,80(m)	H-3'	H-2'',6''
2'',6''	124,32	7,65-7,60(m)			124,32	7,65-7,60(m)		H-4''
3'',5''	127,30	7,50-7,35(m)			128,84	7,83-7,69(m)		
4''	126,24	8,15-7,90(m)		H-2'',6''	125,95	7,83-7,69(m)		
2''',6'''	130,25	6,84-6,73(m)		H-3'	127,60	7,15-7,05(m)		H-3'
3''',5'''	127,30	7,15-7,05(m)	H-2''',6'''		126,83	7,15-7,05(m)		
4'''	127,01 ^b	7,15-7,05(m)			126,24 ^b	7,15-7,05(m)		

^{a,b} Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.

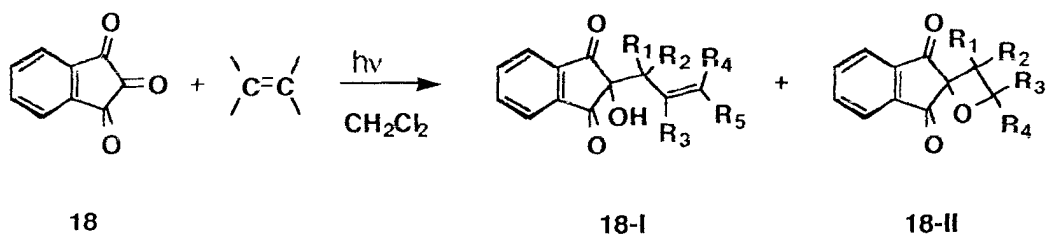
Tabela 3.9 Dados de RMN para os compostos **6-II** e **6-IIc** em CDCl_3 .

6-II					6-IIc		
$^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$ $^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$							
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	H	δH	$^1\text{H}\times^1\text{H-COSY}$
1	201,82			H-8	3	8,61(d,J=7,1)	H-4
2,2'	92,89			H-3,H-4'	4	7,80-7,72(m)	H-3,H-5
9	141,68		H-8		5	8,12(d,J=7,9)	H-4
10	130,10			H-5	6	7,94(d,J=6,3)	H-7
11	133,88			H-4	7	7,80-7,72(m)	H-6,H-8
12	129,44		H-5	H-4	8	8,28(d,J=7,9)	H-7
CH					5'	5,76(m)	2H-6'
3	123,66	8,04-7,98 (m)			6'	4,60(m) 4,30(m)	H-6',H-5' H-6',H-5'
4	127,93	7,71-7,63 (m)	H-3		7'	3,86(m) 3,63(m)	H-7',3H-8' H-7',3H-8'
5	128,46	7,71-7,63 (m)			8'	1,31(t,J=6,86)	2H-7'
6	131,89	8,04-7,98 (m)					
7	125,96	7,88-7,84(m)	H-6				
8	121,72	7,88-7,84(m)		H-6			
3'	77,00	4,76-4,70(m)		2H-5'			
CH ₂							
4'	75,85	5,11-5,05(m) 4,83-4,76(m)					
5'	65,00	3,03-2,96(m) 2,62-2,54(m)	3H-6'				
CH ₃							
6'	14,44	0,75(t,J=6,9)	2H-5'				

Tabela 3.10 Dados de RMN para o composto **6-IIId** em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

6-IIId					
$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$		
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	$^1\text{H} \times ^1\text{H-COSY}$
1,2'	161,57			H-3,8	
2,3'					
9,11	132,91			H-4,7	
10	132,00			H-3,8	
12	131,09		H-5,6		
5',6'	120,22				
1'',1'''	138,68		H-2'',6'',2''',6'''		
CH					
3,8	133,63	8,59(d,J=7,7)			H-4,7
4,7	128,46	7,94 (dd, J=7,7 e 8,1)			H-3,8,H-5,6
5,6	136,34	8,54(d,J=8,1)			H-4,7
2'',6'', 2''',6'''	127,27	7,52-7,47(m)			
3'',5'', 3''',5'''	132,21	7,52-7,47(m)			H-4'',4'''
4'',4'''	131,59	7,63-7,59(m)			H-3'',5'',3''',5'''
CH ₂					
8',9'	65,49	5,09 (d,J=8,6) 4,28 (d,J=8,6)			H-8',9' H-8',9'

Tabela 3.11 Produtos obtidos após a irradiação de 1,2,3-indanotriona (**18**) em presença de olefinas.



Olefina	Produtos			
	18-I	(%)	18-II	(%)
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	a R ₁ =R ₄ =R ₅ =H, R ₂ =CH=C(CH ₃) ₂ , R ₃ =CH ₃	81		
	b R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₃ =R ₄ (R ₅)=H, R ₅ (R ₄)=C(CH ₃)=CH ₂	19		
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	c R ₁ =R ₂ =R ₄ =H, R ₃ =CH ₃ , R ₅ =CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	50		
	d R ₁ =R ₂ =R ₅ =H, R ₃ =CH ₃ , R ₄ =CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	19		
	e R ₁ =R ₂ =R ₄ =R ₅ =H, R ₃ =CH ₂ CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	31		
1,5-hexadieno	f R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ (R ₅)=H, R ₅ (R ₄)=CH ₂ CH=CH ₂	100		
2-metil-1-buteno	g R ₁ =R ₂ =R ₄ =H, R ₃ =R ₅ =CH ₃	73		
	h R ₁ =R ₂ =R ₄ =R ₅ =H, R ₃ =CH ₂ CH ₃	27		
2,3-dimetil-2-buteno	i R ₁ =R ₂ =R ₃ =CH ₃ , R ₄ =R ₅ =H	12	a R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =R ₅ =CH ₃	29
	j R ₁ =R ₂ =H, R ₃ =R ₄ =R ₅ =CH ₃	6		
éter <i>n</i> -butil vinílico			b R ₁ =R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =O(CH ₂) ₃ CH ₃	100

Tabela 3.12 Dados de infravermelho e espectrometria de massas dos produtos **18-I**, **18-II** e **18-III**.

Produto	m/z (intensidade relativa)	ν (cm ⁻¹)			
		C=O	C=C	C-O	O-H
18-Ia	270 (M ⁺ , ausente), 109 (100), 81 (14), 67 (54), 55 (23), 44 (44), 43 (31), 41 (33)	1714	a		3398
18-Ib	270 (M ⁺ , ausente), 109 (99), 67 (53), 44 (100), 43 (42), 41 (38)	1714	a		3398
18-Ic	270 (M ⁺ , ausente), 162 (40), 160 (1), 132 (11), 109 (100), 105 (17), 104 (45), 81 (25), 77 (40), 76 (31), 67 (85), 55 (39)	1715	1652		3440
18-I d	270 (M ⁺ , ausente), 132 (100), 132 (19), 109 (92), 105 (29), 104 (98), 81 (29), 77 (61), 76 (60), 67 (75), 55 (53)	1715	1652		3440
18-Ie	270 (M ⁺ , 15), 241 (20), 229 (16), 228 (100), 200 (12), 199 (37), 160 (15), 158 (12), 157 (39), 104 (15), 76 (32), 55 (26)	1715	1652		3440
18-I f	242 (M ⁺ , 24), 175 (100), 162 (66), 133 (38), 105 (48), 104 (96), 81 (40), 79 (52), 77 (76), 41 (84)	1714	1650		3426
18-I g	230 (M ⁺ , 22), 162 (68), 133 (10), 132 (43), 105 (26), 104 (100), 77 (38), 76 (43), 69 (71)	1740 1710	1643		3451
18-I h	230 (M ⁺ , 15), 175 (16), 133 (10), 132 (41), 105 (19), 104 (100), 77 (28), 76 (37)	1740 1710	1643		3451
18-I i	244 (M ⁺ , 1), 229 (4), 162 (74), 133(6), 132(15), 105(20), 104(62), 83 (90), 77 (28), 76 (51), 69 (21), 55 (100)	1710	1631		3449
18-I j	244 (M ⁺ , ausente), 202 (11), 176 (32), 161 (10), 160 (84), 159 (96), 132 (9), 131 (13), 105 (15), 104 (55), 86 (51), 83 (8), 82 (100), 77 (29), 76 (70), 67 (65)	1716	1601		3422
18-II a	244 (M ⁺ , 34), 229 (70), 204 (26), 189 (96), 162 (12), 161 (100), 133 (10), 132 (37), 105 (53), 104 (52), 84 (50), 77 (44), 76 (31), 69 (39)	1776 1710		1260 950	
18-II b	260 (M ⁺ , 38), 186 (27), 176 (100), 147 (19), 105 (19), 104 (13), 77 (20), 76 (19), 71 (339), 41 (54)	1751 1716		1260 1080	
18-III	244 (M ⁺ , 23), 162 (16), 104 (19), 84 (81), 76 (23), 69 (100)	1712 1644		1037 919	

^a Banda sobreposta com a banda na região de 1714 cm⁻¹.

Tabela 3.13 Dados de RMN para os compostos **18-1a** e **18-1b** em CDCl₃.

18-1a						18-1b				
		¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}				¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}
C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹³ C-COSY	C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}
1,3	199,98			H-1'		1,3	199,68			
2	78,43		H-1'			2	79,73			H-2', 3H-6',7'
8,9	141,19					8,9	a			
3'	138,44		3H-4', 3H-8'	H-1'		1'	a			
5'	141,92		3H-7',H-1'			4'	a			
CH						CH				
4,7	123,15	7,88- 7,82 (m)				4,7	123,15	7,88- 7,82 (m)		
5,6	136,11	7,88- 7,82 (m)				5,6	136,11	7,88- 7,82 (m)		
1'	52,47	3,64 (d, J=10,5)		2H-6', 3H-7'	H-2',2H-6'	2'	133,49	5,63 (m)		3H-6',7'
2'	118,24	5,25 (d, J=10,5)	H-1'	3H-4', 3H-8'	H-1',3H- 4', 3H-8'	3'	133,40	5,63 (m)		
CH ₂						CH ₂				
6'	116,38	4,77 (sl) 4,71 (sl)		H-1',3H-7'	H-1',3H-7'	5'	a			
CH ₃						CH ₃				
4'	26,03	1,61 (s)		H-2',3H-8'	H-2'	6',7'	24,85	1,23 (s)		
7'	20,76	1,47 (s)		H-1',2H-6'	2H-6'	8'	29,44	1,23 (s)		
8'	17,66	1,57 (s)		H-2',3H-4'	H-2'					

^a Sinais não assinalados devido à sobreposição com os sinais do produto **18-1a**.

Tabela 3.14 Dados de RMN para os compostos 18-1c, 18-1d e 18-1e em (CD₃)₂CO.

18-1c						18-1d					18-1e						
¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}			¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}			
C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹ H-COSY	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹ H-COSY	C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹ H-COSY	
1,3	201,27 ^a			2H-1',H-4,7		200,88 ^a			2H-1',H-4,7		1,3	201,27 ^a					
2	78,28 ^b		2H-1'			78,11 ^b		2H-1'			2	78,28 ^b		2H-1'			
8,9	141,23 ^c		H-4,7	H-5,6		140,99 ^c		H-4,7	H-5,6		8,9	141,23 ^c					
2'	143,14		H-1'			143,14		H-1'			2'	143,14		2H-4',2H-1'			
5'	144,26		2H-1', 3H-8'			145,29		2H-1', 3H-8'			6'	145,29			2H-4'		
CH											CH						
4,7	123,73	7,97(m)	H-5,6			123,73	7,97(m)	H-5,6			4,7	123,73	7,97 (m)				
5,6	137,07	7,97 (m)	H-4,7			137,07	7,97 (m)	H-4,7			5,6	137,07	7,97 (m)				
3'	129,17	5,13 (t, J=6,7)	2H-4'	2H-1', 3H-7'	2H-4', 3H-7'	129,24	5,13 (t, J=6,7)		2H-1', 3H-7'	2H-4', 3H-7'	CH ₂						
CH ₂											1'	42,65	2,71 (m)			2H-3'	
1'	46,63	2,71 (m)		H-3',3H-7'		42,65	2,71 (m)				3'	115,67	4,65 (sl)		2H-4', 2H-1'	2H-4'	
4'	36,54	2,38 (d, J=6,7)		2H-6', 3H-8'	H-3'	36,02	2,55 (d, J=6,7)		3H-8'	H-3'	4'	34,85	1,92 (m)		2H-3', 2H-1'	2H-3'	
6'	110,49	4,65- 4,48(m)		2H-4', 3H-8'		110,43	4,39 (m)		3H-8'		5'	36,02	1,92 (m)				
CH ₃											7'	110,49	4,65- 4,59(m)			2H-5'	
7'	17,20	1,34 (s)		2H-1',H-3'	H-3'	17,20	1,34 (s)		2H-1',H-3'	H-3'	CH ₃						
8'	22,30	1,41 (s)		2H-4', 2H-6'		22,30	1,57(s)		2H-4', 2H-6'		8'	25,10	1,46 (sl)				

^{a-c} Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.

Tabela 3.15 Dados de RMN para o composto **18-If** em CDCl_3 .

18-If				
$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$	
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$
1,3	199,47			2H-1'
2	77,00		2H-1'	
8,9	139,73			
2'	138,75		3H-6'	
CH				
4,7	123,27	8,00-7,86 (m)	H-5,6	
5,6	136,04	7,86-7,84 (m)	H-4,7	
2'	134,58 ^a	5,53-5,46 (m)		
3'	135,40 ^a	5,53-5,46 (m)		
5'	121,35	5,22-5,06 (m)	2H-4'	
CH ₂				
1'	38,92	2,54 (m)		
4'	35,89	2,54 (m)		
6'	114,98	4,92-4,76 (m)		

^a Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.

Tabela 3.16 Dados de RMN para os compostos **18-1g** e **18-1h** em CDCl_3 .

18-1g						18-1h					
$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$		
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	$^1\text{Hx}^1\text{H-COSY}$	C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	$^1\text{Hx}^1\text{H-COSY}$
1,3	200,02			2H-1', H-4,7		1,3	200,35			2H-1', H-4,7	
2	78,09		2H-1'			2	77,64		2H-1'		
8,9	140,25		H-4,7			8,9	139,90		H-4,7		
2'	143,61		2H-1'			2'	143,61		2H-1'		
CH						CH					
4,7	123,44 ^a	7,89 (m)	H-5,6		H-5,6	4,7	123,30 ^a	7,89 (m)	H-5,6		H-5,6
5,6	136,20	7,84 (m)	H-4,7		H-4,7	5,6	136,20	7,84 (m)	H-4,7		H-4,7
3'	126,37	5,24 (m)	3H-4'	2H-1', 3H-5'	3H-4', 3H-5'	CH ₂					
CH ₂						1'	42,88	2,61 (s)			2H-3'
1'	46,52	2,56 (s)		3H-5'		3'	114,66	4,72 (sl)			2H-1'
CH ₃						4'	38,76	1,76 (q, J=7,1)			3H-5'
4'	13,32	1,33- 1,41(m)			H-3'	CH ₃					
5'	16,81	1,33- 1,41(m)		2H-1'	H-3'	5'	11,72	0,76 (t, J=7,1)			2H-4'

^a Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.

Tabela 3.17a Dados de RMN para os compostos **18-li** e **18-lj** em CDCl_3 .

18-li					18-lj				
$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$		
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$
1,3	199,63			H-4,7	1,3	200,02			H-4,7, 2H-1'
2	81,32			3H-4',5'	2	78,84		2H-1'	
8,9	141,57		H-4,7	H-5,6	8,9	140,52		H-4,7	H-5,6
1'	46,26		3H-4',5'	2H-3'	2'	120,14		2H-1', 3H-5'	3H-4', 3H-6'
2'	147,31		3H-6'	3H-4',5'	3'	132,31		3H-4', 3H-6'	2H-1', 3H-5'
CH									
4,7	122,90	7,94- 7,92(m)			4,7	123,54	7,99- 7,95(m)	H-5,6	
5,6	136,02	7,86- 7,83(m)			5,6	136,29	7,89- 7,86(m)	H-4,7	
CH ₂									
3'	115,56	4,83(sl) 4,79(sl)		3H-6'	1'	42,51	2,75(s)		3H-5'
CH ₃									
4',5'	22,61	1,25(s)			4'	20,80	1,47(s)		3H-6'
6'	21,69	1,51(s)		2H-3'	5'	20,34	1,43(s)		2H-1'
					6'	21,15	1,61(s)		3H-4'

Tabela 3.17b Dados de RMN para os compostos **18-II** em $(CD_3)_2CO$ e **18-III** em $CDCl_3$.

18-IIa					18-III				
		$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$	$^1Hx^{13}C-COSY-^nJ_{CH}$				$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$	$^1Hx^{13}C-COSY-^nJ_{CH}$	
C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$
1,3	202,63				1	185,74			H-7
2,2'	89,22			3H-5', 3H-6'	2,2'	139,82			
8,9	a				3,3'	154,93			H-4
3'	49,27		3H-5', 3H-6'	3H-7', 3H-8'	8	129,12			H-4, H-6
4'	90,50		3H-7', 3H-8'	3H-5', 3H-6'	9	135,89			H-5, H-7
CH					5'	83,25		3H-7',8'	3H-9',10'
4 ^b	124,91	7,80- 7,74(m)			6'	79,35		3H-9',10'	3H-7',8'
5 ^c	136,71	7,80- 7,74(m)			CH				
6 ^c	136,90	7,80- 7,74(m)			4	115,97	6,78 (d,J=6,5)		H-6
7 ^b	124,39	7,80- 7,74(m)			5	132,17	7,11 (m)		H-7
CH ₃					6	128,15	6,98 (m)		H-4
5' ^d	18,82	1,10 (s)		3H-6'	7	120,73	7,11 (m)		H-5
6' ^d	22,70	0,64 (s)		3H-5'	CH ₃				
7' ^e	26,67	1,44 (s)		3H-8'	7',8'	21,43	1,26 (s)		
8' ^e	23,92	1,01 (s)		3H-7'	9',10'	23,37	1,32 (s)		

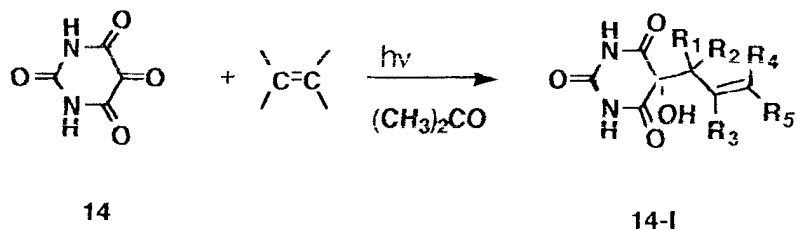
^a Dado não assinalado devido à pequena acumulação.

^{b-e} Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.

Tabela 3.18 Dados de RMN para o composto **18-IIb** em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

18-IIb					
$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			$^1\text{H} \times ^{13}\text{C-COSY-}^n\text{J}_{\text{CH}}$		
C	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	$^1\text{H} \times ^1\text{H-COSY}$
1,3	200,02			H-4,7, 2H-3'	
2,2'	74,66		H-3'		
8,9	141,75		H-4,7	H-5,6	
CH					
4,7	124,02	8,11-7,96 (m)			
5,6	136,80	8,11-7,96 (m)			
4'	99,93	4,36 (t, J=5,4)	2H-3'		2H-3'
CH ₂					
3'	40,05	2,34 (d, J=5,4)			H-4'
6'	66,40	3,35-3,31 (m) 3,11-3,07 (m)			H-6', 2H-7' H-6', 2H-7'
7'	32,14	1,20-1,16 (m)		3-H-9'	2H-6'
8'	19,75	1,20-1,16 (m)	3H-9'		3H-9'
CH ₃					
9'	14,01	0,88-0,76 (m)			2H-8'

Tabela 3.19 Produtos obtidos após a irradiação de aloxano (**14**) em presença de olefinas.



Olefina	Produtos	
	14-I	(%)
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	a $R_1=R_4=R_5=H, R_2=CH=C(CH_3)_2, R_3=CH_3$	87
	b $R_1=R_2=R_4=H, R_3=CH_3, R_5=CH=C(CH_3)_2$	13
2,4,4-trimetil-1-penteno	c $R_1=R_2=R_4=R_5=H, R_3=CH_2C(CH_3)_3$	100
2-metil-2-buteno	d $R_1=R_2=R_3=H, R_4=R_5=CH_3$	35
	e $R_1=R_2=CH_3, R_3=R_4=R_5=H$	8
	f $R_1=R_2=R_4=H, R_3=R_5=CH_3$	20
	g $R_1=R_2=R_5=H, R_3=R_4=CH_3$	17
	h $R_1=R_4=R_5=H, R_2=R_3=CH_3$	20
2-metil-1-buteno	f $R_1=R_2=R_4=H, R_3=R_5=CH_3$	82
	g $R_1=R_2=R_5=H, R_3=R_4=CH_3$	
	h $R_1=R_4=R_5=H, R_2=R_3=CH_3$	9
	i $R_1=R_2=R_4=R_5=H, R_3=CH_2CH_3$	9
1-metil-1-ciclo-penteno	j $R_1=R_5=H, R_3=CH_3, R_2,R_4=CH_2CH_2$	30
	k $R_1=R_3=H, R_2=R_4=CH_2CH_2, R_5=CH_3$	33
	l $R_1=CH_3, R_2,R_4=CH_2CH_2, R_3=R_5=H$	10
	m $R_1=R_2=R_4=H, R_2,R_5=CH_2CH_2CH_2$	10
	n $R_1=R_4=R_5=H, R_2,R_3=CH_2CH_2CH_2$	17

Tabela 3.20 Dados de infravermelho e espectrometria de massas dos produtos **14-I**, **14-II** e **14-III**.

Produto	m/z (intensidade relativa)	ν (cm ⁻¹)		
		C=O ^a	C-O	O-H
14-Ia	252 (M ⁺ , ausente), 184 (15), 142 (27), 141 (21), 109 (46), 85 (100), 67 (35), 44 (50), 43 (73)	1721		3407
14-Ib	252 (M ⁺ , ausente), 142 (23), 141 (19), 85 (81), 55 (27), 44 (100), 43 (65)	1723		3376
14-Ic	254 (M ⁺ , 42), 198 (10), 111 (13), 69 (35), 57 (100), 55 (38)	1722		3412
14-Id	212 (M ⁺ , ausente), 179 (4), 144 (8), 69 (100), 53 (6), 41 (81)	1723		3376
14-Ie	212 (M ⁺ , ausente), 144 (8), 69 (100), 53 (6), 41 (81)	1723		3376
14-If	212 (M ⁺ , ausente), 144 (8), 69 (96), 53 (8), 41 (100)	1723		3376
14-Ig	212 (M ⁺ , ausente), 144 (8), 69 (96), 53 (8), 41 (100)	1723		3376
14-Ih	212 (M ⁺ , ausente), 144 (8), 69 (96), 53 (8), 41 (100)	1723		3376
14-Ii	212 (M ⁺ , 15), 144 (31), 70 (27), 69 (100), 55 (73), 41 (96)	1724		3382
14-Ij-n^b	224 (M ⁺ , 2), 144 (5), 81 (100), 80 (14), 79 (31), 41 (20)	1720		3392
14-II	228 (M ⁺ , ausente), 173 (6), 100 (21), 86 (79), 58 (41), 43 (100)	1713	1310-934	
14-IIIa 14-IIIb^c	228 (M ⁺ , 26), 86 (100), 58 (71), 57 (32)	1712	1306-1056	

^a As bandas correspondentes ao estiramento da ligação C=C encontram-se sobrepostas com as bandas na região de 1721 cm⁻¹.

^{b,c} Devido à dificuldade de separação dos produtos por cromatografia gasosa, apenas um espectro foi obtido, correspondendo à mistura dos produtos **14-Ij-n** e dos produtos **14-IIIa** e **14-IIIb**.

Tabela 3.21 Dados de RMN para os compostos **14-1a** e **14-1b** em $(CD_3)_2CO$.

14-1a						14-1b					
$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$			$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$			$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$			$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$		
C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	$^1Hx^1H-COSY$	C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	$^1Hx^1H-COSY$
1	150,00 ^a					1	148,76 ^a				
3,5	170,31			H-1'		3,5	170,67			2H-1'	
4	79,76	10,68(OH)	H-1', OH-4			4	79,78		2H-1'		
3'	136,26		3H-4', 3H-8'	H-1'		2'	142,59				
5'	143,26		H-1', 3H-7'			5'	134,90		3H-8'		
CH						CH					
1'	55,77	4,06 (dl, J=9,8)		2H-6', 3H-7'	H-2', 2H-6'	3'	127,26	6,40 (m)		2H-1', 3H-7'	2H-1'
2'	118,94	5,95 (dl, J=9,8)	H-1'	3H-4', 3H-8'	H-1', 3H- 4', 3H-8'	4'	119,04	6,23 (m)			3H-8'
CH ₂						CH ₂					
6'	115,00	5,30 (m)		H-1', 3H-7'	H-1', 3H-7'	1'	51,46	3,22 (s)			H-3'
CH ₃						CH ₃					
4'	25,83	2,15 (sl)		H-2', 3H-8'	H-2'	6'	29,79	b		3H-8'	
7'	20,58	2,20 (sl)		H-1', 2H-6'	2H-6'	7'	17,44	2,15 (sl)		2H-1'	
8'	17,44	2,04 (sl)		H-2', 3H-4'	H-2'	8'	b	1,66 (sl)			

^a Sinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.

^b Sinais não assinalados devido à provável sobreposição com os sinais do produto **14-1a**.

Tabela 3.22 Dados de RMN para o composto **14-1c** em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

14-1c		
C	δC	δH
1	149,99	
3,5	171,73	
4	76,46	9,56 (OH)
2'	141,02	
5'	32,04	
CH ₂		
1'	48,99	2,04 (sl)
3'	119,13	4,21 (sl) 4,15 (sl)
4'	50,03	1,32 (sl)
CH ₃		
6',7',8'	29,80	0,14 (s)

Tabela 3.23a Dados de RMN para os compostos **14-Id** e **14-ie** em $(CD_3)_2CO$.

14-Id						14-ie					
$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$			$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$			$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$			$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$		
C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	$^1Hx^H-COSY$	C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	$^1Hx^H-COSY$
1	149,99 ^a					1	149,99 ^a				
3,5	171,81			2H-1'		3,5	170,56				
4	76,93 ^b					4	80,88			3H-4',5'	
3'	138,84		3H-4', 3H-5'	2H-1'		1'	46,17		3H-4',5'	2H-3'	
CH						CH					
2'	115,62	4,96(m)	2H-1'	3H-4', 3H-5'	2H-1',3H- 4',3H-5'	2'	141,60	5,84 (dd, J=17,1,10,6)	2H-3'	3H-4',5'	2H-3'
CH ₂						CH ₂					
1'	40,40	2,60 (d, J=8,1)			H-2'	3'	115,41	5,00(m) 4,97(m)			H-2'
CH ₃						CH ₃					
4'	26,06	1,55 (d, J=0,9)		H-2', 3H-5'	H-2'	4',5'	21,99	1,04(s)		H-2'	
5'	17,89	1,47 (d, J=1,0)		H-2', 3H-5'	H-2'						

^a Pode ser 150,00 ppm.

^b Pode ser 76,23 ppm.

Tabela 3.23b Dados de RMN para os compostos **14-If**, **14-Ig** e **14-Ih**^a em (CD₃)₂CO.

14-If				14-Ig				14-Ih								
¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}						
C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹³ C-COSY	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹³ C-COSY	C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ Hx ¹³ C-COSY
1	149.99 ^b				¹ Hx ¹³ C-COSY	149.99 ^b					1	149.99 ^b				¹ Hx ¹³ C-COSY
3.5	171.81		2H-1'			171.81		2H-1'			3.5	171.81			H-1'	
4	76.93		2H-1'			76.23		2H-1'			4	76.85		H-1'		
2'	129.30		2H-1', 3H-5'	3H-4'		129.07		2H-1'			2'	145.12		H-1', 3H-5'	3H-4'	
CH																
3'	126.26	5,21 (qt, J=6.7)	3H-4'	2H-1'	2H-1', 3H-4', 3H-5'	126.75	5,33 (qt, J=6.8)	2H-1'	2H-1'	3H-4', 3H-5'	1'	51.54	2,70 (q, J=7,1)	3H-4'	2H-3', 3H-5'	3H-4'
CH ₂																
1'	51.44	2.55 (sl)		H-3'	H-3'	43.83	2.67 (s)				3'	115.10	4.70 (m)			3H-5'
CH ₃																
4'	13.79	1,42 (d, J=6.7)			H-3'	14.05	1,42 (d, J=6.8)			H-3'	4'	13.28	1,06 (d, J=7,1)	H-1'		H-1'
5'	17.14	1,52 (m)			H-3'	25,19	1,59 (m)		2H-1', H-3'	H-3'	5'	20,54	1,62 (m)		2H-3'	2H-3'

^a Os dados assinalados para os produtos **14-If**, **14-Ig** e **14-Ih** foram obtidos a partir dos espectros das figuras A.142-A.150.

^b Pode ser 150,16 ppm.

Tabela 3.24 Dados de RMN para os compostos **14-lf**, **14-lg**, **14-lh**,^a e **14-li** em (CD₃)₂CO.

14-lf (14-lg)			14-lh			14-li		
C	δC	δH	C	δC	δH	C	δC	δH
1	150,17		1	150,17		1	150,17	
3,5	171,71		3,5	171,71		3,5	171,93	
4	76,65	10,29(OH)	4	77,07	10,29 (OH)	4	76,65	10,29 (OH)
2'	129,45		2'	145,11		2'	145,11	
CH			CH			CH ₂		
3'	126,25 (126,13)	5,30 (q, J=6,2) [5,33 (m)]	1'	51,43	2,75- 2,71(m)	1'	47,39	2,75- 2,71(m)
CH ₂			CH ₂			3'	114,33	4,87- 4,79 (m)
1'	51,43 (43,82)	2,64 (s) [2,72 (sl)]	3'	115,00	4,87- 4,79 (m)	4'	30,19	2,12- 2,04 (m)
CH ₃			CH ₃			CH ₃		
4'	13,72	1,50 (d, J=6,2)	4'	13,25	1,14 (d, J=7,0)	5'	12,44	0,94 (t, J=7,3)
5'	17,08	1,61 (s)	5'	b	1,68 (sl)			

^a Os dados assinalados para os produtos **14-lf**, **14-lg** e **14-lh** foram obtidos a partir dos espectros das figuras A.151-A.155.

^b Não assinalado devido à pequena quantidade de amostra.

Tabela 3.25a Dados de RMN para os compostos 14-Ij, 14-Ik e 14-Il em (CD₃)₂CO.

14-Ij				14-Ik				14-Il					
¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH} ¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}				¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH} ¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}				¹ Hx ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH} ¹ Hx ¹³ C-COSY- ⁿ J _{CH}					
C	δC	δH	³ J _{CH}	¹ Hx ¹³ C-COSY	C	δC	δH	³ J _{CH}	¹ Hx ¹³ C-COSY	C	δC	δH	³ J _{CH}
1	150,35				1	150,35				1	150,35		
3,5	171,62 ^a				3,5	172,34				3,5	170,95		
4	78,84 ^b				4	80,58				4	81,59		3H-6'
2'	138,75		3H-6'		3'	146,78		3H-6'		1'	c		
CH				CH				CH					
1'	59,23	3,10 (m)		H-3',3H-6'	1'	57,30	3,27 (m)	H-2'		2'	121,53	5,16 (sl)	
3'	131,29	5,50 (sl)		3H-6'	2'	121,43	5,16 (sl)	3H-6'		3'	131,44	5,50 (sl)	
CH ₂				CH ₂				CH ₂					
4'	31,24	2,20-2,04 (m)	H-3'		4'	36,70	2,20-2,11 (m)	H-2', 3H-6'		4'	d	2,20-2,11 (m)	
5'	26,86	2,20-2,04 (m)	H-3'		5'	24,81	2,20-2,04 (m)	H-2'		5'	37,54	2,20-2,11 (m)	3H-6'
CH ₃				CH ₃				CH ₃					
6'	16,78	1,78(s)	H-3'		6'	16,78	1,68(s)	H-2'		6'	22,55	1,24 (s)	

^a Pode ser 171,73 ppm.

^b Pode ser 79,01 ppm.

^c Não assinalado devido à pequena quantidade de amostra.

^d Sinais não assinalados devido à sobreposição com os sinais dos demais produtos.

Tabela 3.25b Dados de RMN para os compostos **14-Im** e **14-In** em $(CD_3)_2CO$.

14-Im					14-In				
$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$		$^1Hx^{13}C-COSY-^nJ_{CH}$			$^1Hx^{13}C-COSY-^1J_{CH}$		$^1Hx^{13}C-COSY-^nJ_{CH}$		
C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	C	δC	δH	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$
1	150,35				1	150,35			
3,5	171,73			2H-1'	3,5	171,62 ^a			
4	76,35		2H-1'		4	79,01 ^b			
2'	137,38		2H-1'		2'	c			
CH					CH				
3'	131,44	5,50 (sl)		2H-1'	1'	53,93	3,10 (m)		
CH ₂					CH ₂				
1'	42,68	2,80 (s)			3'	110,75	5,03 (sl) 4,83 (sl)		
4'	32,99	2,20- 2,11 (m)			4'	d	2,20- 2,11 (m)		
5'	24,30	1,78 (m)			5'	d	2,20- 2,11 (m)		
6'	36,34	2,20- 2,11 (m)		2H-1'	6'	d	2,20- 2,11 (m)		

^a Pode ser 171,73 ppm.

^b Pode ser 78,04 ppm.

^c Não assinalado devido à pequena quantidade de amostra.

^d Sinais não assinalados devido à sobreposição com os sinais dos demais produtos.

Tabela 3.26 Dados de RMN para os compostos 14-II, 14-IIIa e 14-IIIb em (CD₃)₂CO.

14-II		14-IIIa						14-IIIb				
HX ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}		HX ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			HX ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}			HX ¹³ C-COSY- ¹ J _{CH}				
C	δC	δH ^c	C	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}	¹ H _{H-COSY}	C	δC	δH	² J _{CH}
1	150,00 ^a		1	152,21					1	152,21		
3,5	170,00 ^a		3	168,24					3	169,71		
4,2'	82,73		4,2'	d					4,2'	d		
CH			5,3'	d					5,3'	d		
3'	b	2,52-2,43	CH									
4'	102,78 102,97	5,72	5'	71,34	4,20-4,00(m)	3H-7'		H-6', 3H-7'	5'	98,72	d	
CH ₂			6'	96,91 96,20	4,83(d, J=3,5) 4,72(d, J=3,1)		3H-7'	H-5'	6'	86,26	3,90-3,82(m) 3,70-3,52(m)	3H-10'
7'	b	3,95	CH ₂									
CH ₃			9'	66,96 66,96	3,52-3,50(m) 3,52-3,50(m)	3H-10'			8'	64,61 64,33	3,52-3,50(m) 3,52-3,50(m)	3H-9'
5'	33,33	1,11	CH ₃									
8'	36,30	2,04	7'	9,00	1,20-1,00(m)			H-5'	9'	16,85 ^b	1,20-1,00(m)	3H-8'
			10'	16,65 ^e	1,20-1,00(m)	2H-9'			10'	7,27	1,20-1,00(m)	

^a Valores aproximados.

^b Não assinalados devido à pequena quantidade de amostra.

^c As multiplicidades não foram assinaladas devido à baixa intensidade dos sinais.

^d Não assinalados devido à ausência dos acoplamentos heteronucleares possíveis.

^e Podem ser trocados.

3.2. Fotólise com pulso de laser

3.2.1. Fotólise com pulso de laser de acenaftenoquinona (6)

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação com laser de uma solução de aerada de acenaftenoquinona (6) em benzeno foi semelhante ao obtido anteriormente em acetonitrila,³⁷ mostrando absorções máximas 570 e 610 nm (figura 3.2). Este transiente decai com uma cinética de 1ª ordem com um tempo de vida de 1,6 μ s.

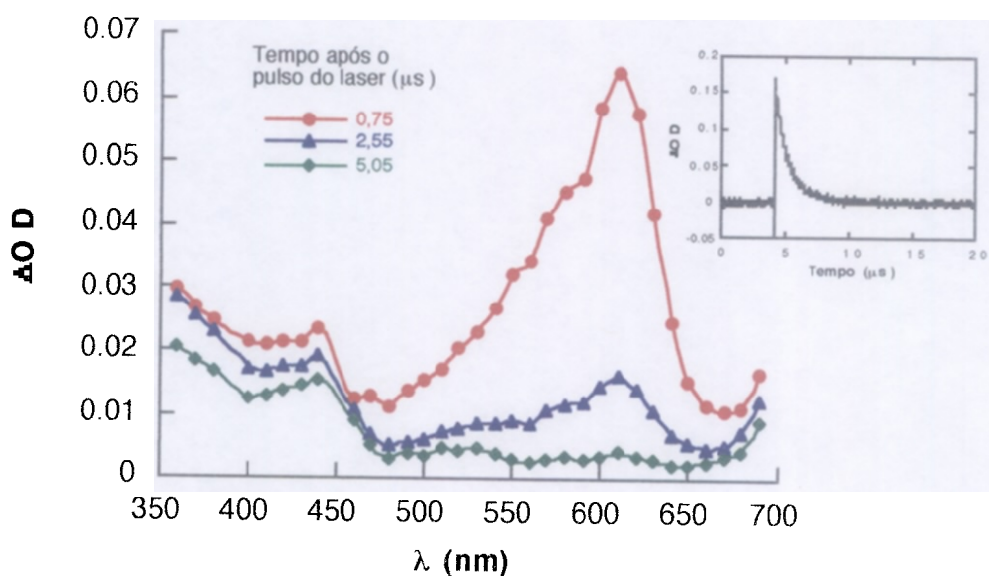
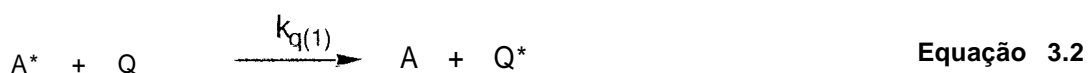


Figura 3.2 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de acenaftenoquinona (6) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm.

A análise de Stern-Volmer para a cinética das reações fotoquímicas considera um mecanismo de reação que envolve a competição entre o decaimento unimolecular da espécie excitada (A^* , equação 3.1) e a supressão

bimolecular por Q, a qual pode ocorrer por transferência de energia ou através de uma reação química levando à formação de produtos (equação 3.2 e 3.3).⁸⁵



Considerando-se que apenas estes processos ocorrem, o tempo de vida de A^* na ausência e na presença do supressor são dados por τ_1 e τ_2 , respectivamente.

$$k_2 = 1/\tau_2 = k_1 + k_q [Q] = 1/\tau_1 + k_q [Q] \quad \text{Equação 3.4}$$

Como ambos os tempos de vida τ_1 e τ_2 são medidos diretamente pela técnica de fotólise com pulso de laser, e como as concentrações do supressor ($[Q]$) são conhecidas, o coeficiente angular do gráfico de $1/\tau_2$ versus $[Q]$ fornece o valor da constante de velocidade do processo bimolecular (k_q).

Através da análise do decaimento do transiente, monitorado a 610 nm, obteve-se os valores de k_2 ($k_2 = k_{obs}$) para diferentes concentrações do supressor. Os gráficos das constantes de velocidade de pseudo-1ª ordem (k_{obs}) versus a concentração do supressor foram lineares em todos os casos e as constantes de velocidade de supressão (k_q) foram obtidas a partir das inclinações das retas (figuras 3.3-3.7).

Na tabela 3.27 encontram-se listados os valores de k_q obtidos em benzeno. Nesta tabela também se encontram os dados de supressão para a reação com cicloexeno, 1,4-cicloexadieno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno e *trans*-piperileno em acetonitrila e os potenciais de ionização (PI) de algumas olefinas. As reações em acetonitrila foram feitas a fim de se verificar se o processo de supressão ocorre por transferência de elétrons (figuras 3.8 e 3.9).

Durante os experimentos de supressão não foi observado nenhum sinal de crescimento de transiente e os espectros obtidos após a adição das olefinas foram idênticos àqueles obtidos na ausência do supressor (figura 3.2).

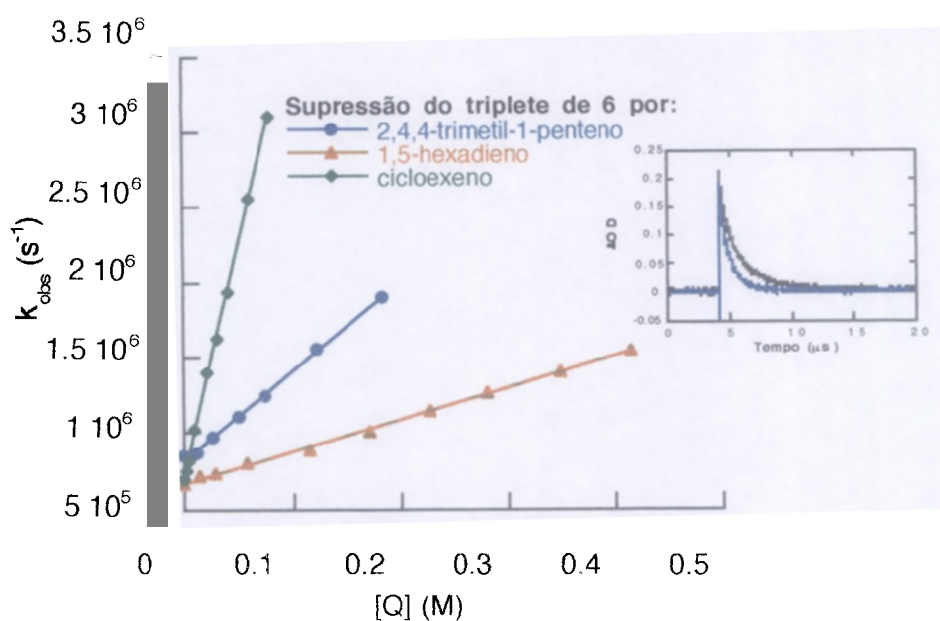


Figura 3.3 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas cicloexeno, 1,5-hexadieno e 2,4,4-trimetil-1-penteno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de 2,4,4-trimetil-1-penteno ($7,5 \times 10^{-2}$ M).

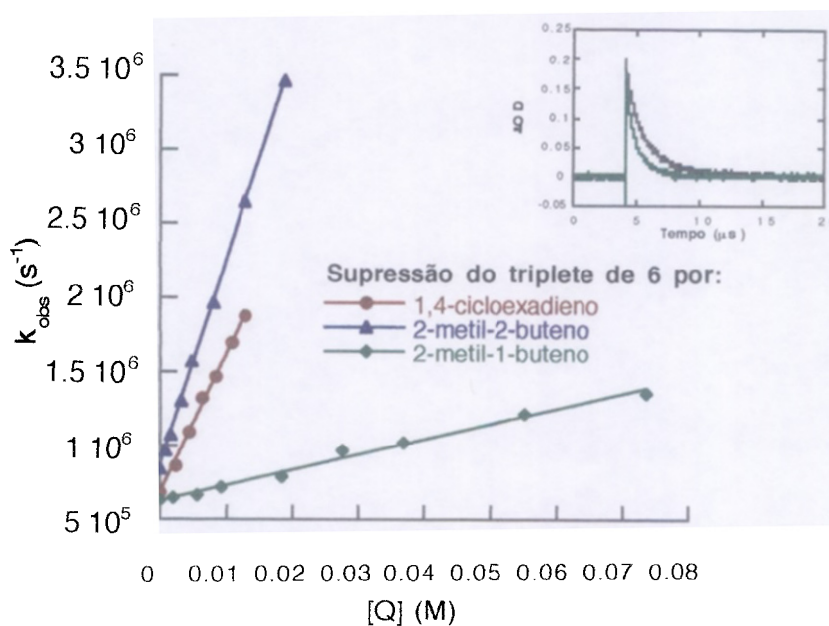


Figura 3.4 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas 1,4-cicloexadieno, 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de 2-metil-1-buteno ($3,7 \times 10^{-2}$ M).

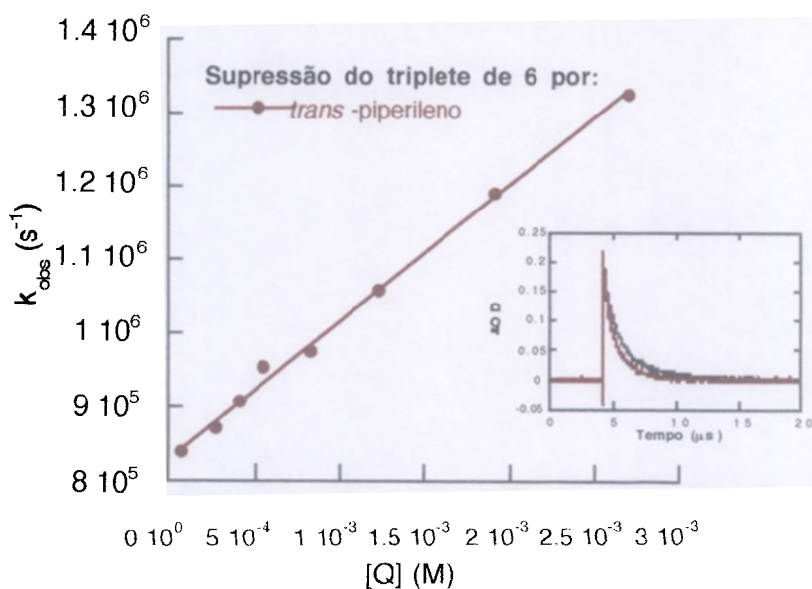


Figura 3.5 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **6** e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição da olefina ($4,2 \times 10^{-4}$ M).

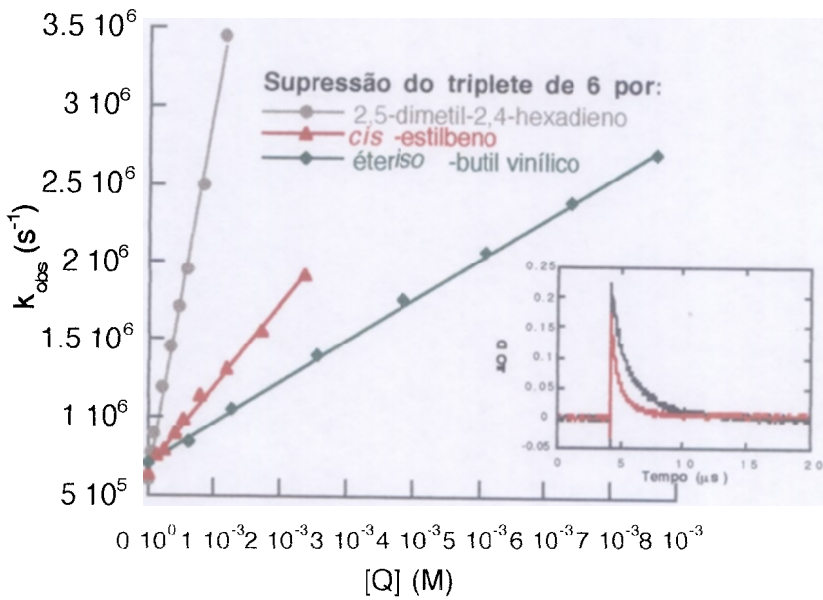


Figura 3.6 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, *cis*-estilbeno e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de *cis*-estilbeno ($5,4 \times 10^{-4}$ M).

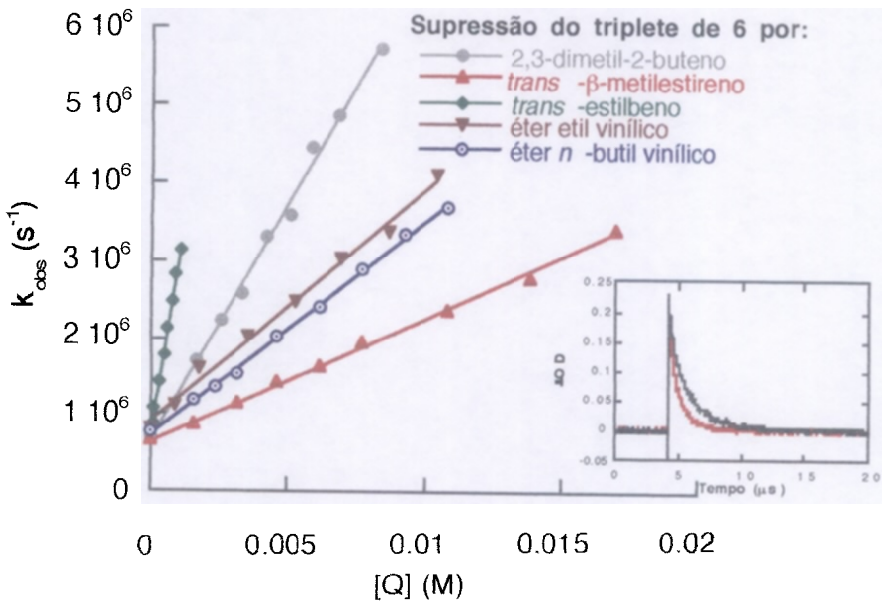


Figura 3.7 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno, *trans*- β -metilestireno, *trans*-estilbeno, éter etil vinílico e éter *n*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de *trans*- β -metilestireno ($3,1 \times 10^{-3}$ M).

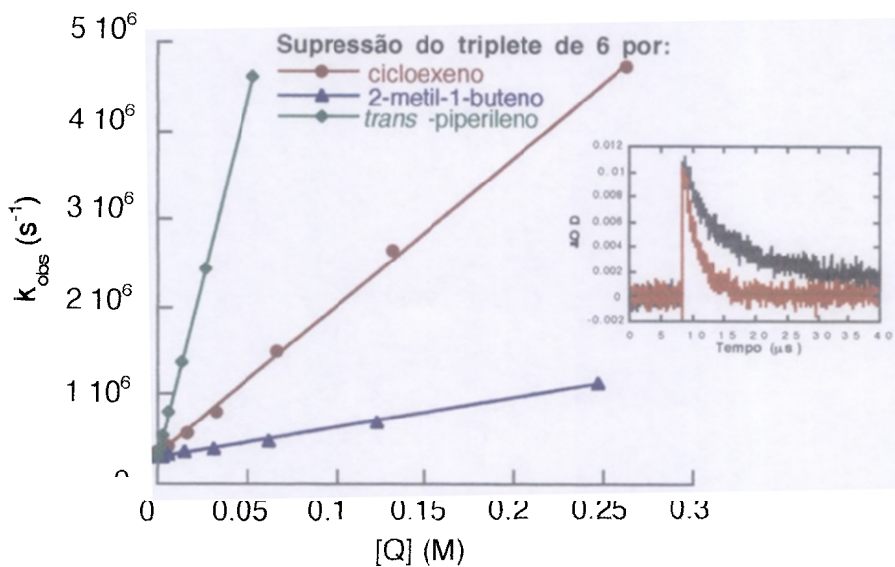


Figura 3.8 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas cicloexeno, 2-metil-1-buteno e *trans*-piperileno, em acetonitrila. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de *trans*-piperileno ($6,7 \times 10^{-3}$ M).

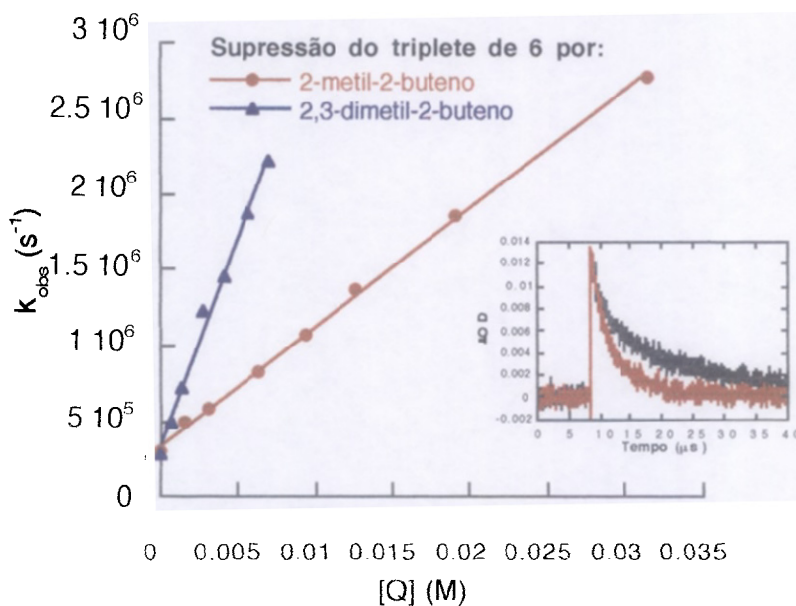


Figura 3.9 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **6** e as olefinas 2-metil-2-buteno e 2,3-dimetil-2-buteno, em acetonitrila. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de **6** antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno (3×10^{-3} M).

Tabela 3.27. Constantes de velocidade de 2ª ordem (k_q) para a reação entre acenaftenoquinona triplete e olefinas em benzeno.

Olefinas	$k_q (\pm 0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$	PI (eV) ^c
cicloexeno	$3,1 \times 10^7$ $1,7 \times 10^7$ ^a	8,95
1,4-cicloexadieno	$9,6 \times 10^7$ $3,2 \times 10^6$ ^{a,b}	8,82
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	$2,4 \times 10^9$	
1,5-hexadieno	$2,1 \times 10^6$	
2,4,4-trimetil-1-penteno	$5,8 \times 10^6$	
2-metil-2-buteno	$1,4 \times 10^8$ $7,8 \times 10^7$ ^a	8,68
2-metil-1-buteno	$1,0 \times 10^7$ $3,4 \times 10^6$ ^a	9,12
2,3-dimetil-2-buteno	$6,1 \times 10^8$ $2,7 \times 10^8$ ^a	8,30
<i>trans</i> -piperileno	$1,9 \times 10^8$ $8,2 \times 10^7$ ^a	8,59
<i>trans</i> - β -metilestireno	$1,6 \times 10^8$	
<i>cis</i> -estilbeno	$5,3 \times 10^8$	
<i>trans</i> -estilbeno	$2,3 \times 10^9$	
éter etil vinílico	$3,0 \times 10^8$	8,49
éter <i>n</i> -butil vinílico	$2,7 \times 10^8$	
éter <i>iso</i> -butil vinílico	$2,7 \times 10^8$	

^a Constantes de velocidade para a supressão de 6 por olefinas em acetonitrila.

^b Dado obtido da referência 37.

^c Dados obtidos das referências 7, 22, 38 e 86.

3.2.2. Fotólise com pulso de laser de aceantrenoquinona (35)

O espectro de absorção no estado fundamental de uma solução de aceantrenoquinona (35) em benzeno mostra máximos a 360 nm e a 400 nm (figura 3.10).

A excitação com laser de uma solução de aerada de aceantrenoquinona (35) em benzeno ou acetonitrila levou à formação de um transiente com absorções máximas a 455 e 470 nm (figuras 3.11 e 3.12).

Devido à baixa intensidade do sinal do transiente em benzeno, os demais experimentos foram feitos em acetonitrila. Este transiente, que decai com uma cinética de 1ª ordem com um tempo de vida de 7,0 μs , foi assinalado para o estado excitado triplete de 35, pois é suprimido em presença de β -caroteno com formação simultânea do triplete de β -caroteno entre 490 e 535 nm (figura 3.13). Esta espécie é suprimida por éter *n*-butil vinílico, entretanto com constante de velocidade muito menor do que a observada para acenaftenoquinona ($1,54 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, figura 3.14). Não foi observada a supressão deste transiente com as demais olefinas e o espectro observado após a adição do éter *n*-butil vinílico é idêntico ao espectro da figura 3.12.

Não foi observada a emissão de fosforescência a 77 K para a aceantrenoquinona.

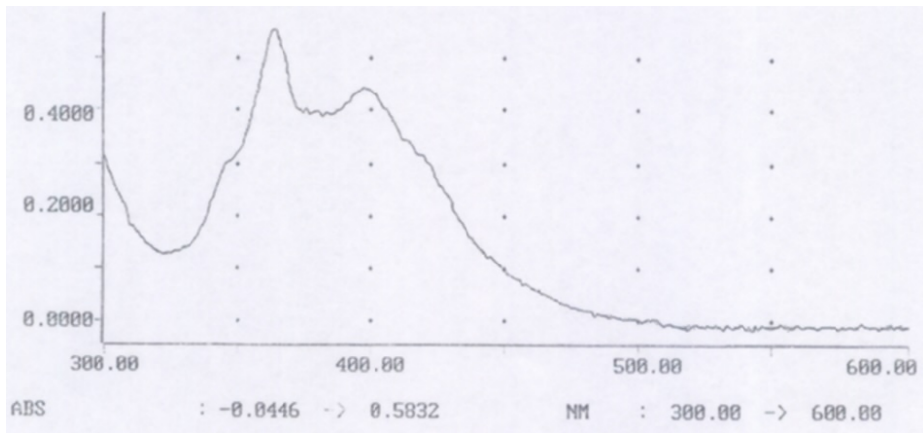


Figura 3.10 Espectro de absorção de **35** em benzeno.

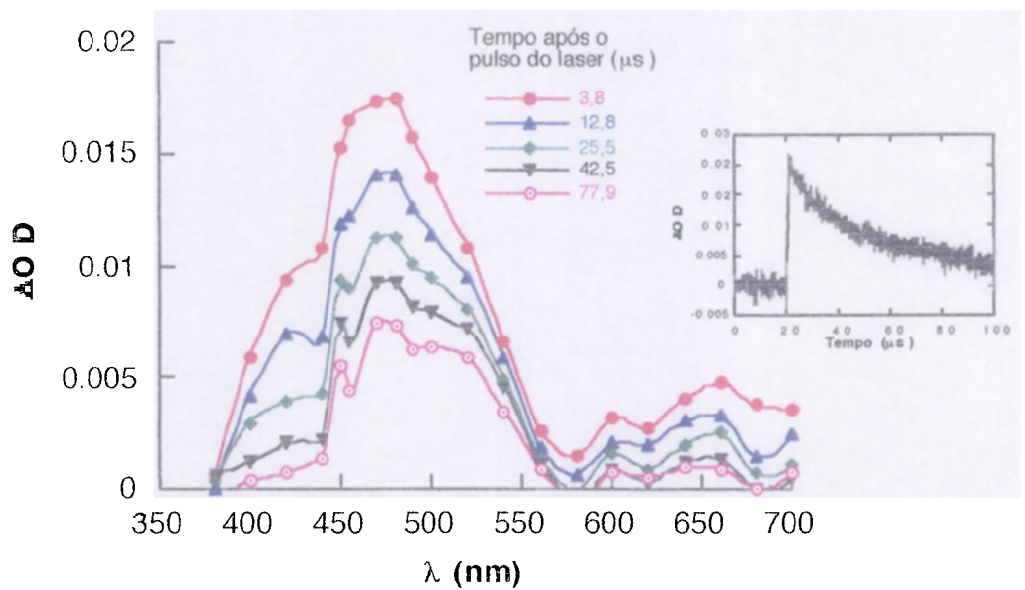


Figura 3.11 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de aceantrenoquinona (**35**) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 455 nm.

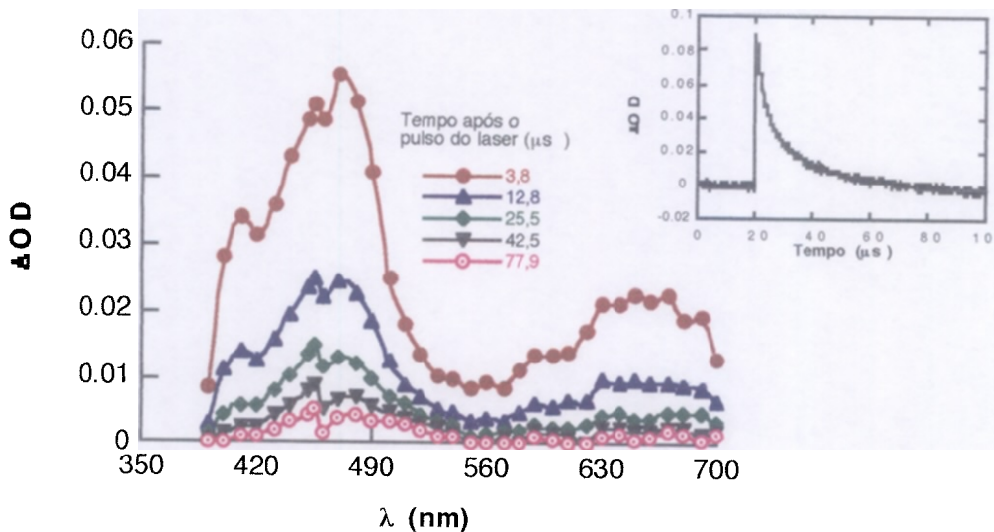


Figura 3.12 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de aceantrenoquinona (**35**) em acetonitrila. Em anexo, decaimento monitorado a 455 nm.

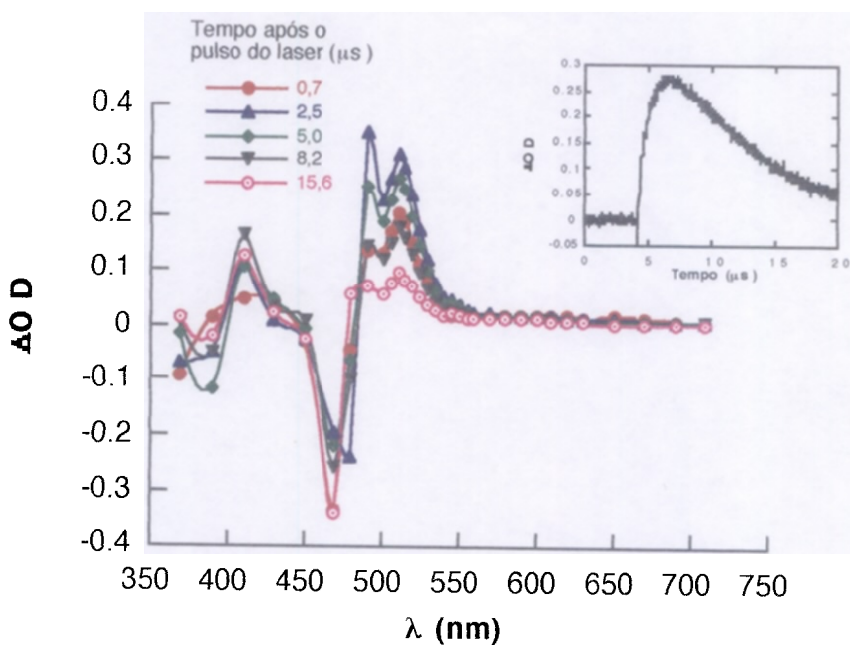


Figura 3.13 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de aceantrenoquinona (**35**) em presença de 4×10^{-3} M de β -caroteno, em benzeno. Em anexo, crescimento monitorado a 490 nm.

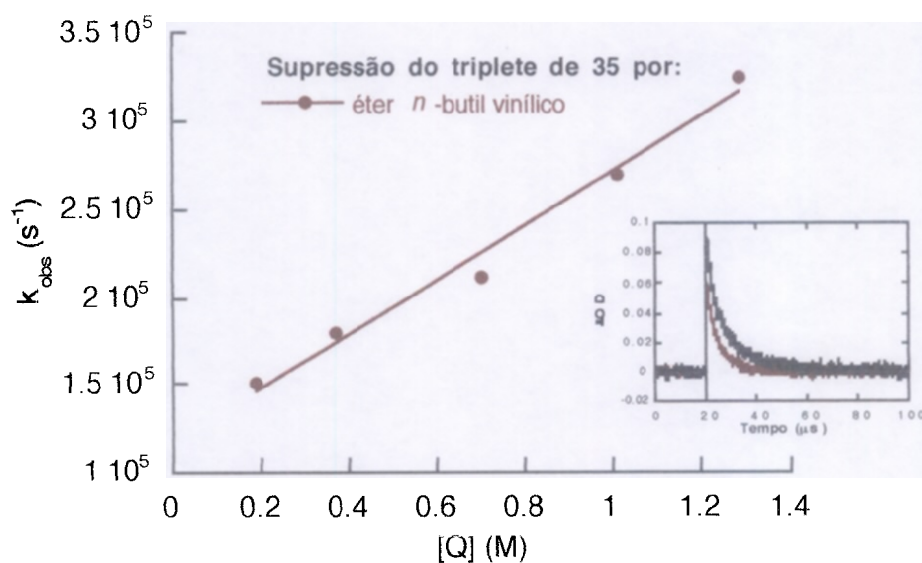


Figura 3.14 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **35** e éter *n*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 455 nm após a excitação de **35** antes e depois da adição de 0,7 M do supressor.

3.2.3. Fotólise com pulso de laser de 1,2,3-indanotriona (18)

A excitação com laser de uma solução deaerada de 1,2,3-indanotriona (18) em benzeno levou à formação de um transiente com absorções máximas a 350 e 570 nm (figura 3.15). Este transiente decai com uma cinética de 1ª ordem com um tempo de vida de $3,5\mu\text{s}$. Resultados semelhantes foram obtidos em acetonitrila.⁶⁹ Esta espécie, atribuída ao estado excitado triplete de 18, pois é suprimida por oxigênio ($1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e por β -caroteno ($2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$),⁶⁹ é suprimida por olefinas com as constantes de velocidade de supressão variando entre 10^5 e $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (figuras 3.16-3.23, tabela 3.28).

Durante os experimentos de supressão não foi observado nenhum sinal de crescimento de transiente e os espectros obtidos após a adição das olefinas foram idênticos àqueles obtidos na ausência do supressor (figura 3.15).

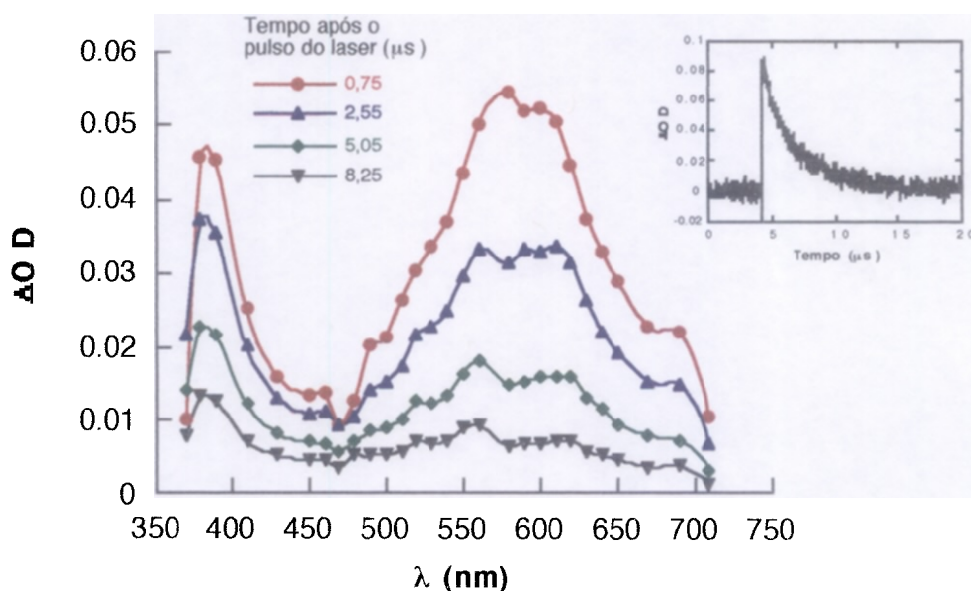


Figura 3.15 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 1,2,3-indanotriona (18) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm.

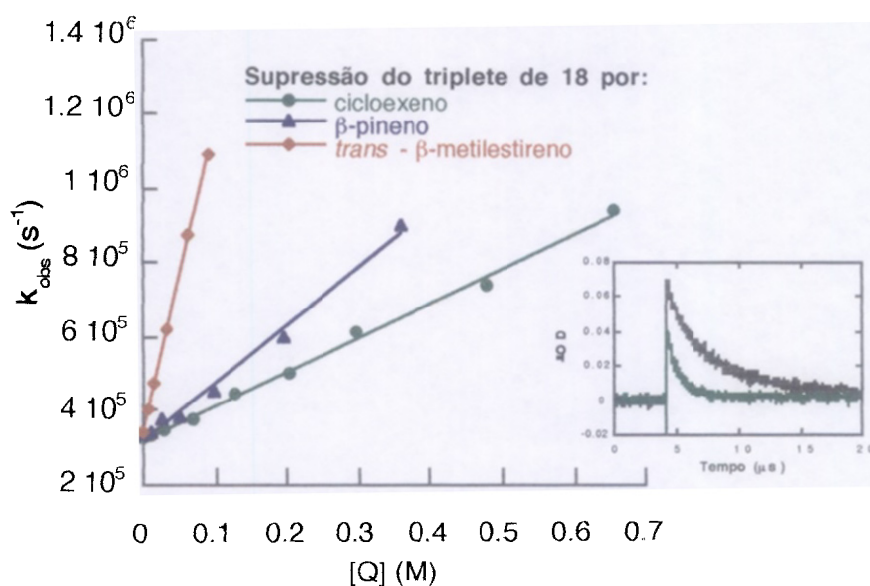


Figura 3.16 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas cicloexeno, β -pineno e *trans*- β -metilestireno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de cicloexeno (0,66 M).

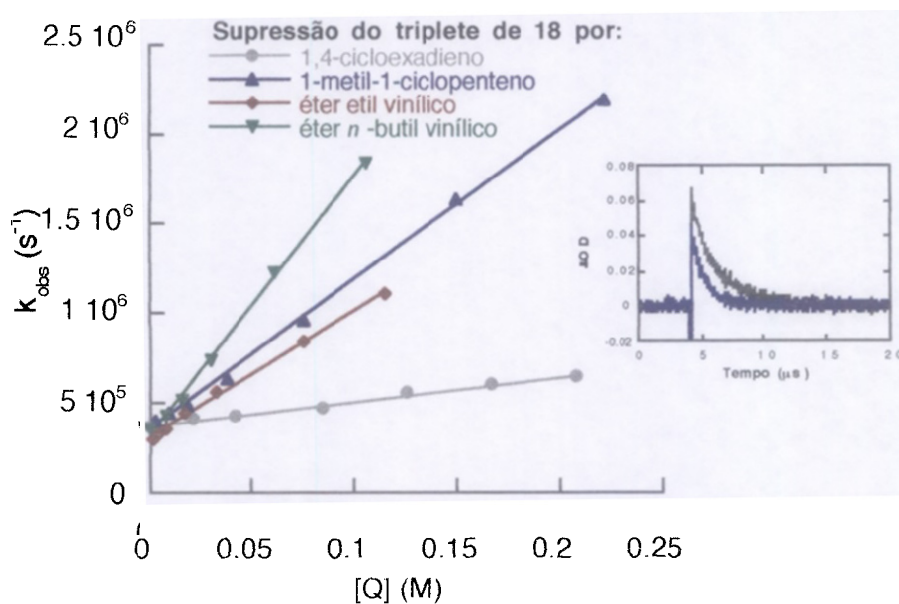


Figura 3.17 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 1,4-cicloexadieno, 1-metil-1-ciclopenteno, éter etil vinílico e éter *n*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 1-metil-1-ciclopenteno ($7,5 \times 10^{-2}$ M).

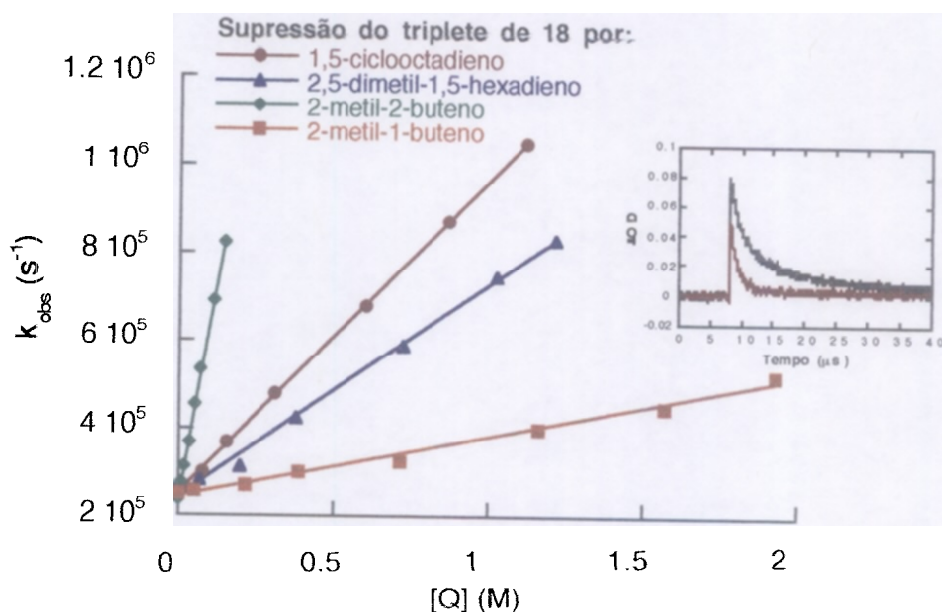


Figura 3.18 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 1,5-ciclooctadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 1,5-ciclooctadieno (0,60 M).

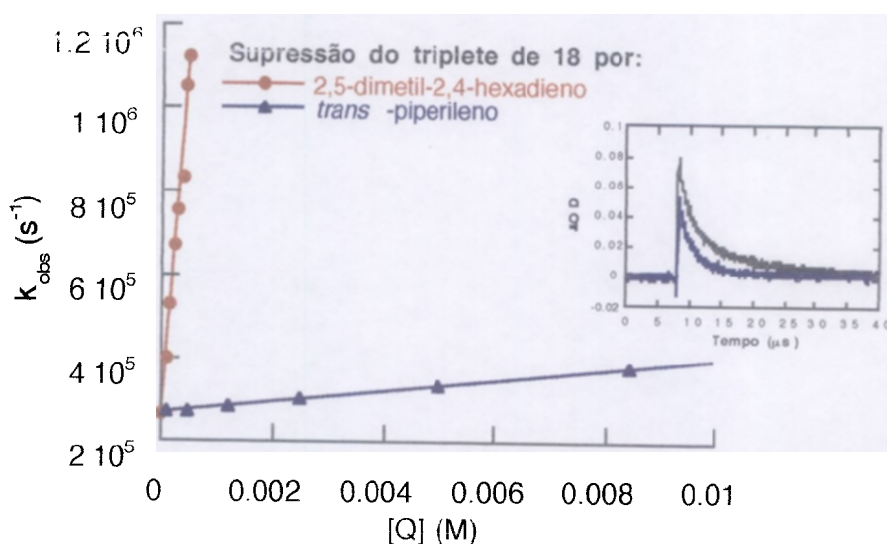


Figura 3.19 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de *trans*-piperileno (1,0 × 10⁻² M).

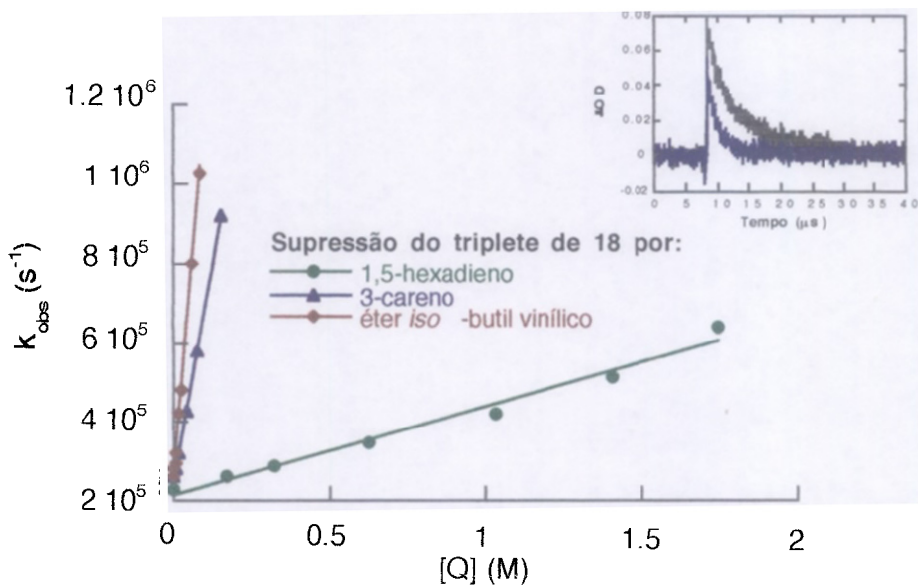


Figura 3.20 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 1,5-hexadieno, 3-careno e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 3-careno ($7,5 \times 10^{-2}$ M).

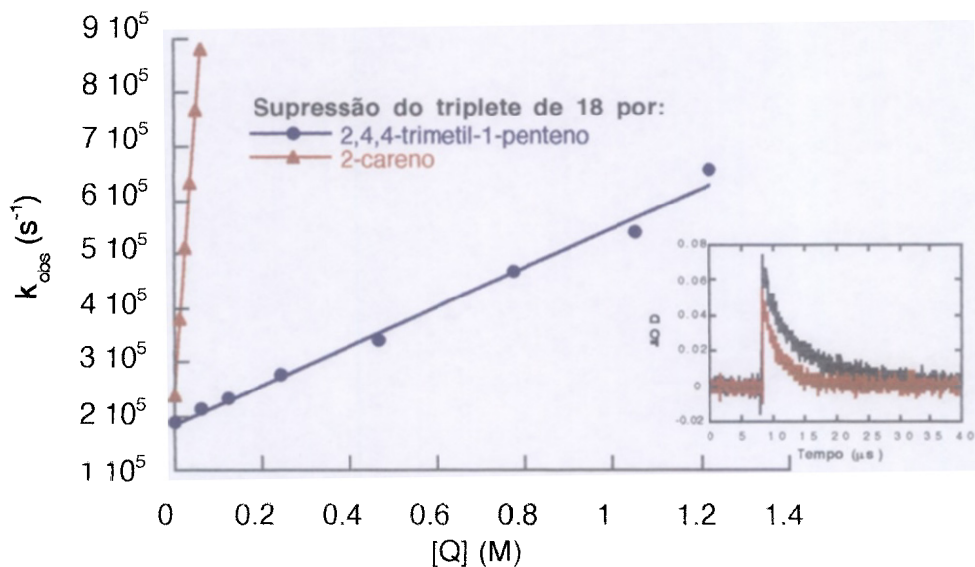


Figura 3.21 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 2,4,4-trimetil-1-penteno e 2-careno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de 2-careno ($1,3 \times 10^{-2}$ M).

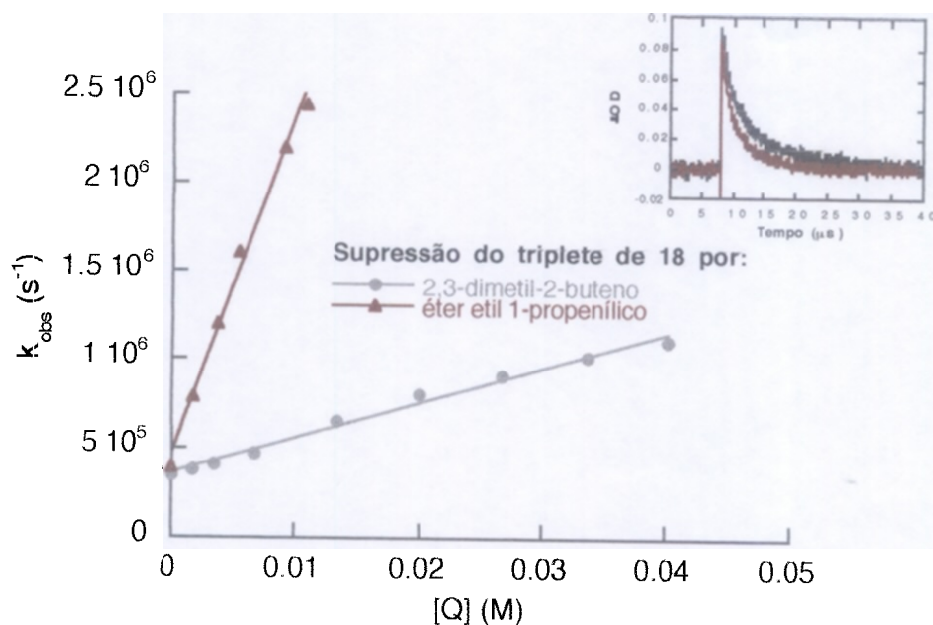


Figura 3.22 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno e éter etil 1-propenílico. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de éter etil 1-propenílico ($1,8 \times 10^{-3}$ M).

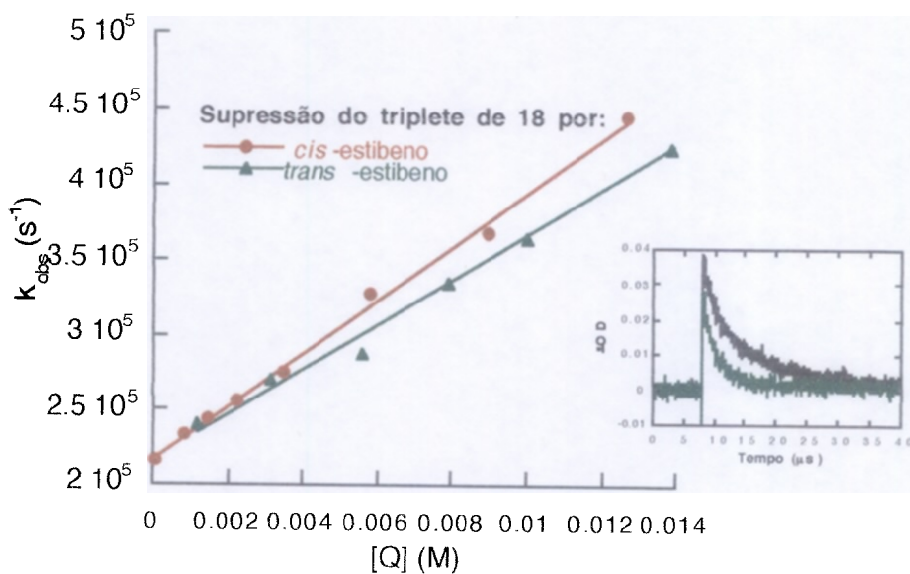


Figura 3.23 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **18** e as olefinas *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno. Em anexo, decaimento monitorado a 570 nm após a excitação de **18** antes e depois da adição de *trans*-estilbeno ($1,4 \times 10^{-2}$ M).

Tabela 3.28. Constantes de velocidade de 2ª ordem (k_q) para a reação entre 1,2,3-indanotriona triplete e olefinas em benzeno.

Olefinas	k_q ($\pm 0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	PI (eV) ^b
cicloexeno	$9,3 \times 10^5$	8,95
1,4-cicloexadieno	$1,4 \times 10^6$ ^a	8,82
1-metil-1-ciclopenteno	$8,4 \times 10^6$	
1,5-ciclooctadieno	$7,1 \times 10^5$	
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	$1,8 \times 10^9$	
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	$4,8 \times 10^5$	
1,5-hexadieno	$2,3 \times 10^5$	
2,4,4-trimetil-1-penteno	$3,6 \times 10^5$	
2-metil-2-buteno	$4,0 \times 10^6$	8,68
2-metil-1-buteno	$1,3 \times 10^5$	9,12
2,3-dimetil-2-buteno	$2,0 \times 10^7$	8,30
2-careno	$1,0 \times 10^7$	
3-careno	$4,5 \times 10^6$	
β -pineno	$1,6 \times 10^6$	
<i>trans</i> -piperileno	$1,3 \times 10^7$	8,59
<i>trans</i> - β -metilestireno	$8,3 \times 10^6$	
<i>cis</i> -estilbeno	$1,8 \times 10^7$	
<i>trans</i> -estilbeno	$1,5 \times 10^7$	
éter etil vinílico	$7,1 \times 10^6$	8,49
éter <i>n</i> -butil vinílico	$1,4 \times 10^7$	
éter <i>iso</i> -butil vinílico	$9,1 \times 10^6$	
éter etil 1-propenílico	$1,9 \times 10^8$	8,04

^a $1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, segundo a referência 69.

^b Dados obtidos das referências 7, 22, 38 e 86.

3.2.4. Fotólise com pulso de laser de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (22)

A excitação com laser de uma solução de aerada de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (22) em benzeno levou à formação de um transiente com absorções máximas a 420, 500 e 560 nm (figura 3.24). Este transiente decaiu com uma cinética de 1ª ordem com um tempo de vida de 3,7 μs . Esta espécie foi atribuída ao estado excitado tripleto de 17 pois é suprimida por β -caroteno observando-se a formação simultânea do tripleto de β -caroteno em 535 nm (figura 3.25).

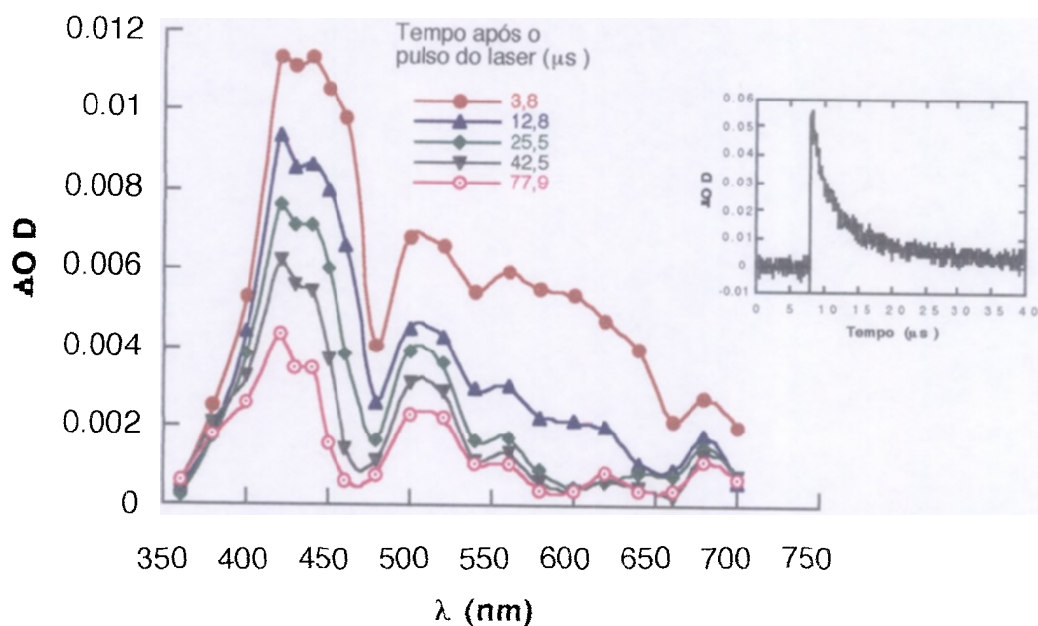


Figura 3.24 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (22) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm.

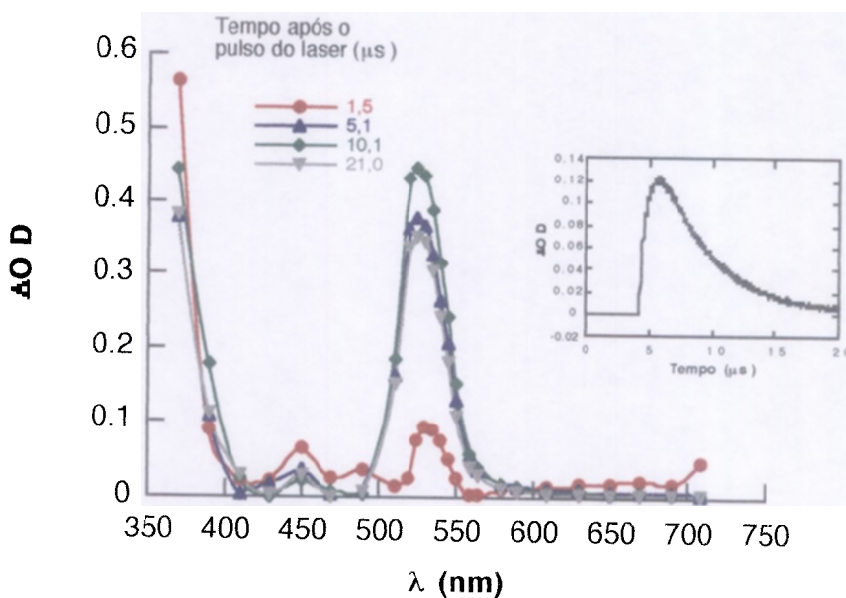


Figura 3.25 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (**22**) em presença de 6×10^{-4} M de β -caroteno, em benzeno. Em anexo, crescimento monitorado a 535 nm.

As figuras 3.26-3.33 mostram os gráficos de Stern-Volmer através dos quais obteve-se as constantes de velocidade da tabela 3.29.

As constantes de velocidade de supressão do tripleto de **22** por olefinas variam entre 10^5 e $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (tabela 3.29).

Durante os experimentos de supressão não foi observado nenhum sinal de crescimento de transiente e os espectros obtidos após a adição das olefinas foram idênticos àquele obtido na ausência do supressor (figura 3.24).

Não foi observada a emissão de fosforescência a 77 K para a 5-metoxi-1,2,3-indanotriona.

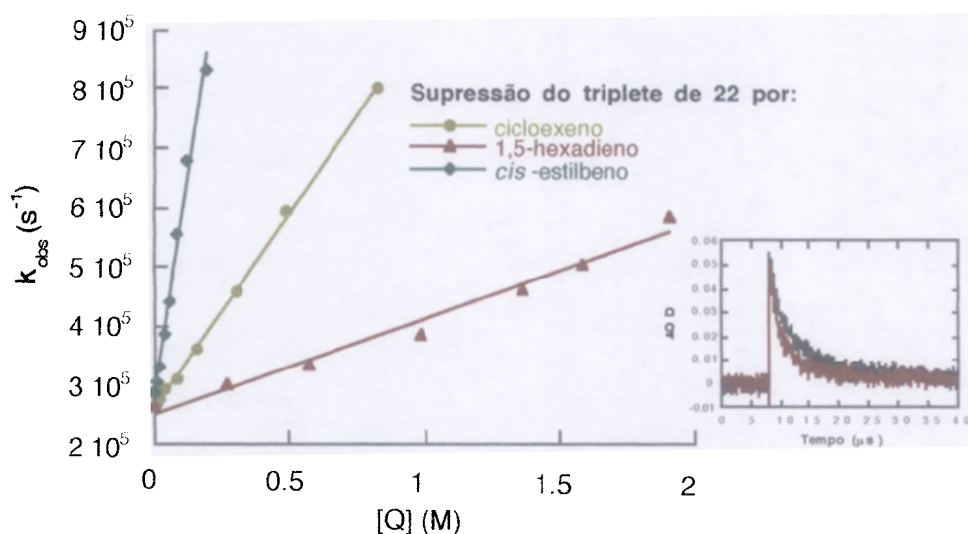


Figura 3.26 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas cicloexeno, 1,5-hexadieno e *cis*-estilbeno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 1,5-hexadieno (0,98 M).

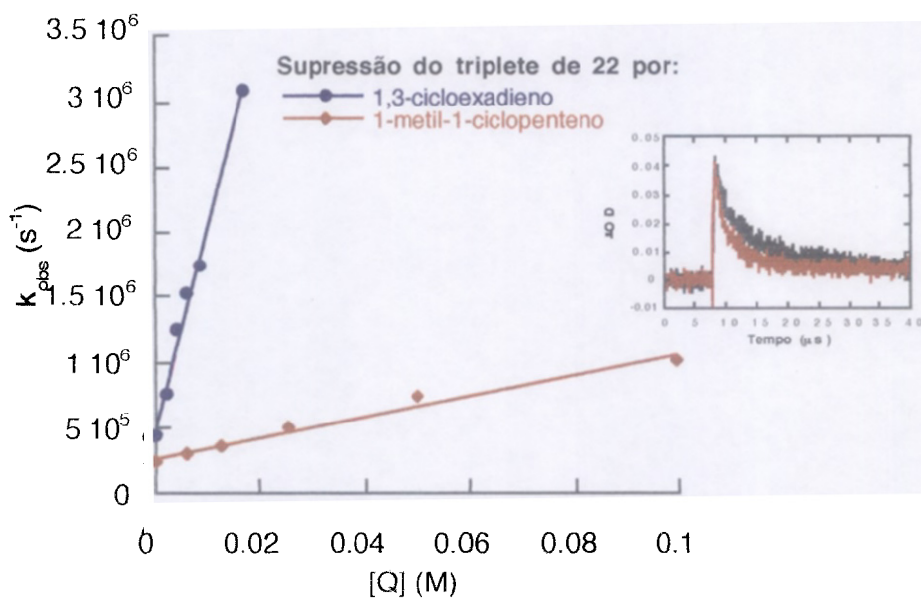


Figura 3.27 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 1,3-cicloexadieno e 1-metil-1-ciclopenteno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 1-metil-1-ciclopenteno (1,3 × 10⁻² M).

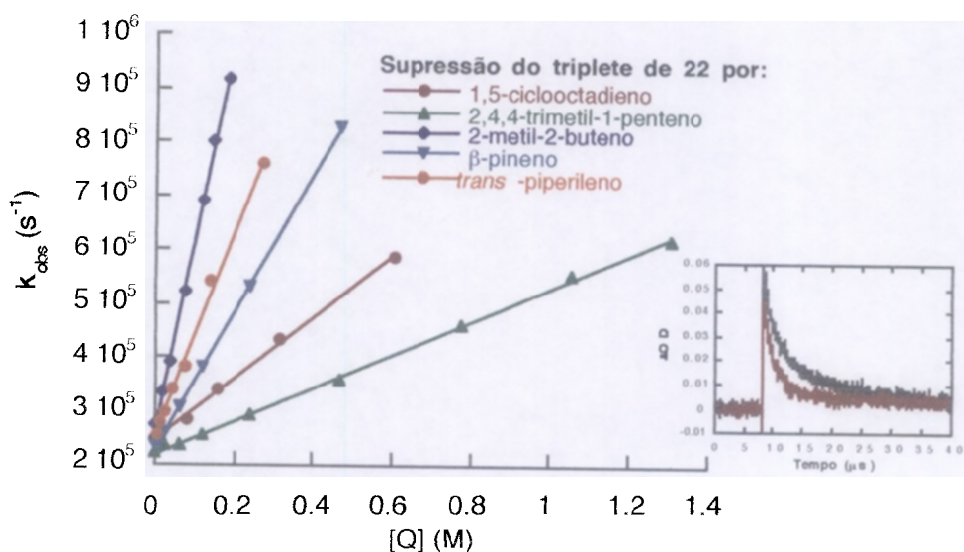


Figura 3.28 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 1,5-ciclooctadieno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-2-buteno, β -pineno e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 1,5-ciclooctadieno (0,31 M).

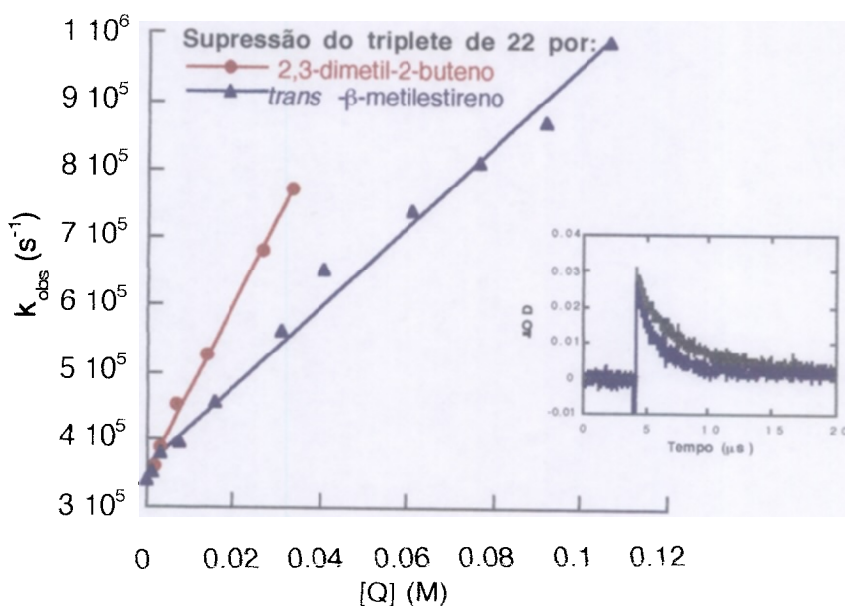


Figura 3.29 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno e *trans*- β -metilestireno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de *trans*- β -metilestireno ($3,1 \times 10^{-2}$ M).

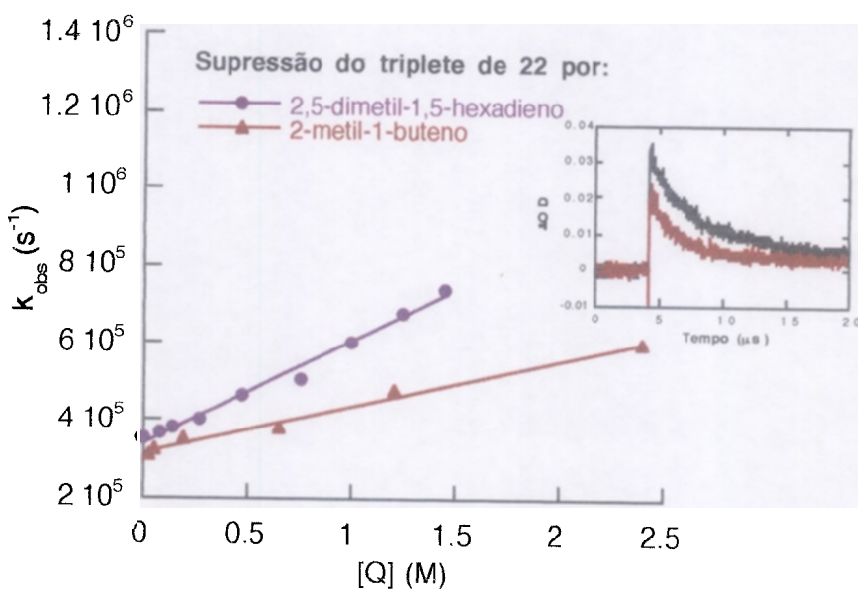


Figura 3.30 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2,5-dimetil-1,5-hexadieno e 2-metil-1-buteno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de 2-metil-1-buteno (1,74 M).

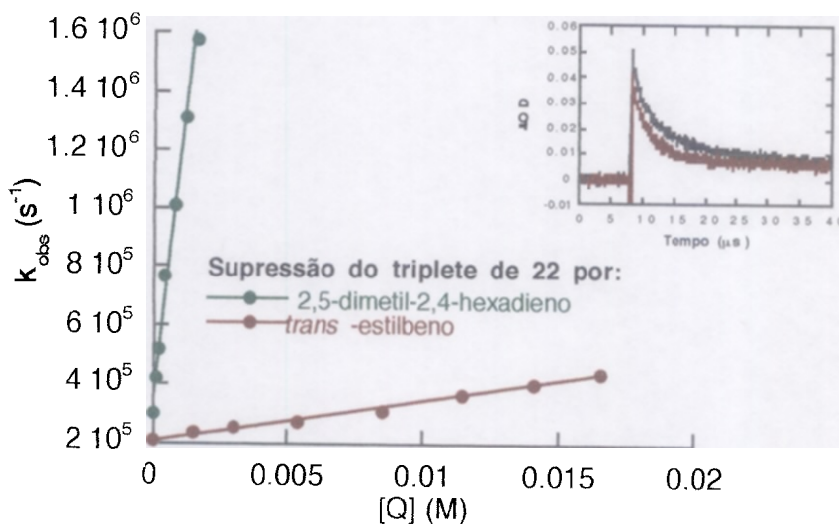


Figura 3.31 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e *trans*-estilbeno. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de *trans*-estilbeno ($8,5 \times 10^{-3} M$).

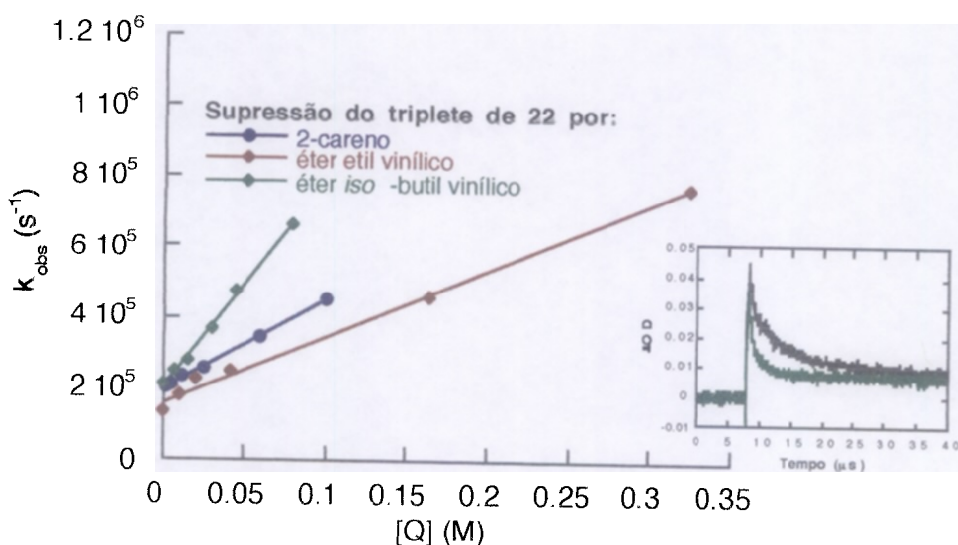


Figura 3.32 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 2-careno, éter etil vinílico e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de éter *iso*-butil vinílico ($5,0 \times 10^{-2}$ M).

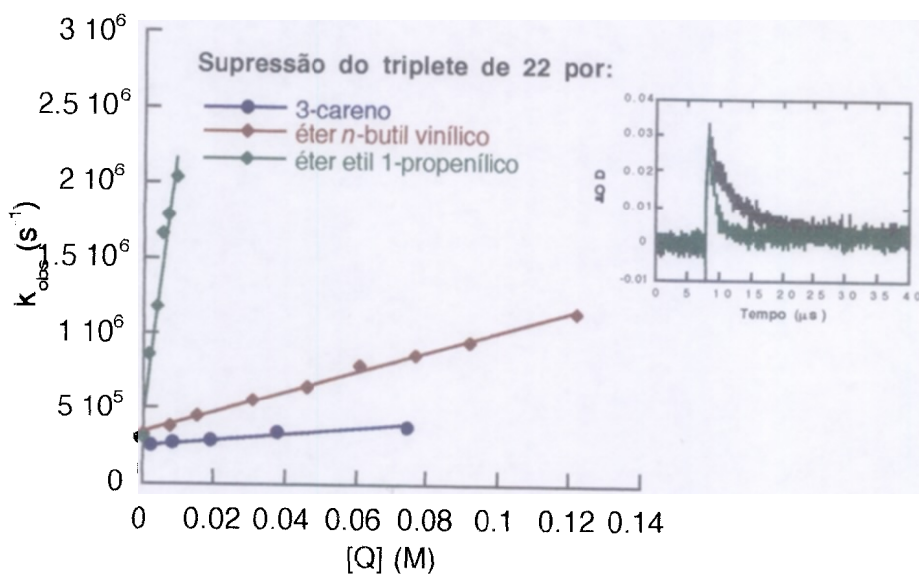


Figura 3.33 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **22** e as olefinas 3-careno, éter *n*-butil vinílico e éter etil 1-propenílico. Em anexo, decaimento monitorado a 560 nm após a excitação de **22** antes e depois da adição de éter etil 1-propenílico ($1,8 \times 10^{-3}$ M).

Tabela 3.29. Constantes de velocidade de 2ª ordem (k_q) para a reação entre 5-metoxi-1,2,3-indanotriona triplete e olefinas em benzeno.

Olefinas	$K_q(\pm 0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$	PI (eV) ^a
cicloexeno		8,95
1,3-cicloexadieno	$1,6 \times 10^8$	
1-metil-1-ciclopenteno	$8,0 \times 10^6$	
1,5-ciclooctadieno	$5,7 \times 10^5$	
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	$7,9 \times 10^8$	
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	$2,7 \times 10^5$	
1,5-hexadieno	$1,6 \times 10^5$	
2,4,4-trimetil-1-penteno	$3,1 \times 10^5$	
2-metil-2-buteno	$4,0 \times 10^6$	8,68
2-metil-1-buteno	$1,2 \times 10^5$	9,12
2,3-dimetil-2-buteno	$1,2 \times 10^7$	8,30
2-careno	$2,6 \times 10^6$	
3-careno	$1,8 \times 10^6$	
β -pineno	$1,3 \times 10^6$	
<i>trans</i> -piperileno	$1,9 \times 10^6$	8,59
<i>trans</i> - β -metilestireno	$5,9 \times 10^6$	
<i>cis</i> -estilbeno	$2,9 \times 10^6$	
<i>trans</i> -estilbeno	$1,4 \times 10^7$	
éter etil vinílico	$1,9 \times 10^6$	8,49
éter <i>n</i> -butil vinílico	$6,7 \times 10^6$	
éter <i>iso</i> -butil vinílico	$5,7 \times 10^6$	
éter etil 1-propenílico	$1,7 \times 10^8$	8,04

^aDados obtidos das referencias 7, 22, 38 e 86

3.2.5. Fotólise com pulso de laser de 1*H*- benz[*ff*]-1,2,3-indanotriona (23)

A excitação com laser de uma solução deaerada de 1*H*-benz[*ff*]-1,2,3-indanotriona (**23**) em benzeno levou à formação de um transiente com absorções máximas a 460 e 490 nm (figura 3.34). Este transiente, que decai com uma cinética de 1ª ordem com um tempo de vida de 3,0 μs , é suprimido em presença de β -caroteno com formação simultânea do triplete de β -caroteno em 535 nm (figura 3.35). Esta espécie, assinalada para o estado excitado triplete de **23**, é suprimida por olefinas com constantes de velocidade variando entre 10^5 e $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (figuras 3.36-3.46, tabela 3.30).

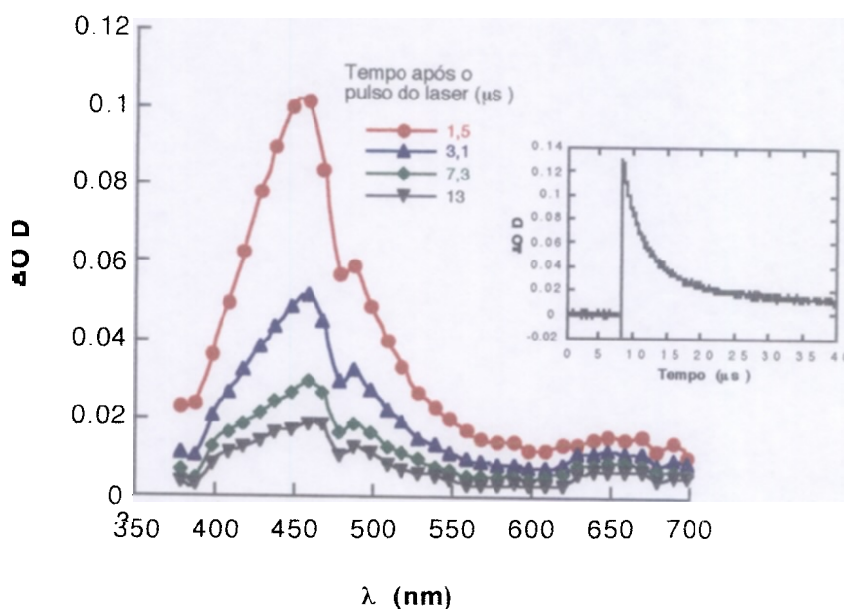


Figura 3.34 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) 1*H*-benz[*ff*]-1,2,3-indanotriona (**23**) em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm.

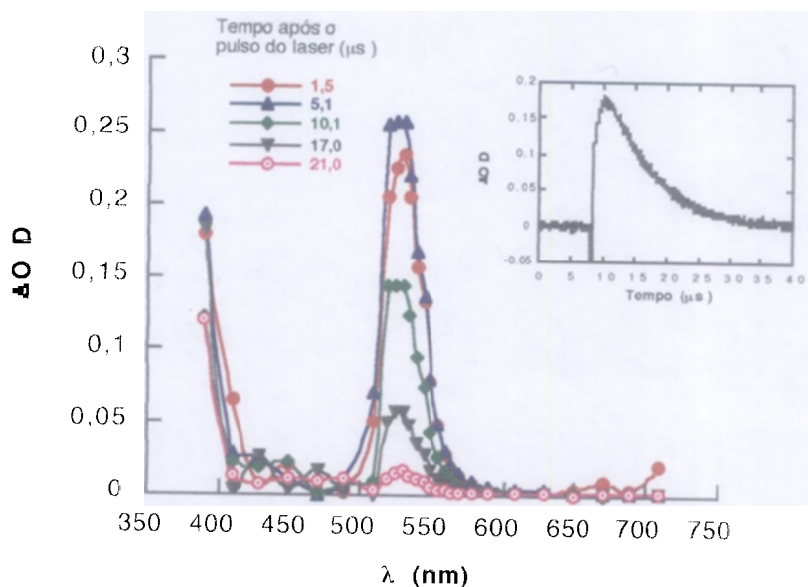


Figura 3.35 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 1H-benz[fl]-1,2,3-indanotriona (**23**) em presença de 2×10^{-4} M de β -caroteno, em benzeno. Em anexo, crescimento monitorado a 535 nm.

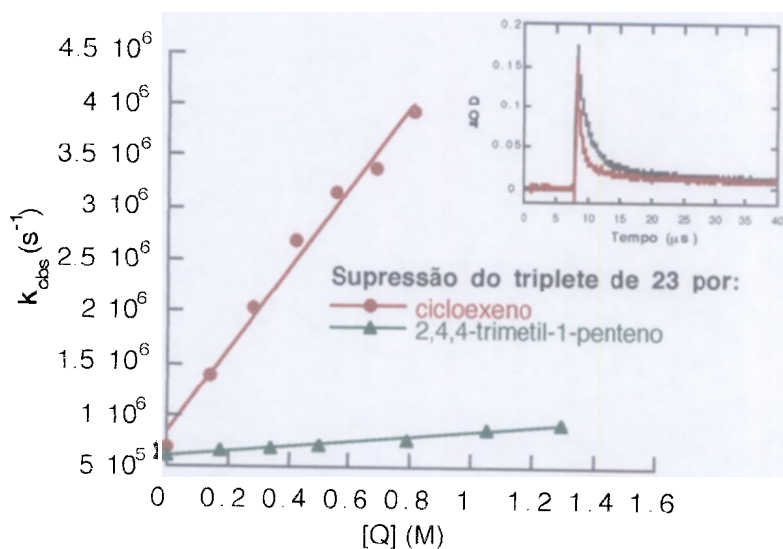


Figura 3.36 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas cicloexeno e 2,4,4-trimetil-1-penteno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de cicloexeno (0,14 M).

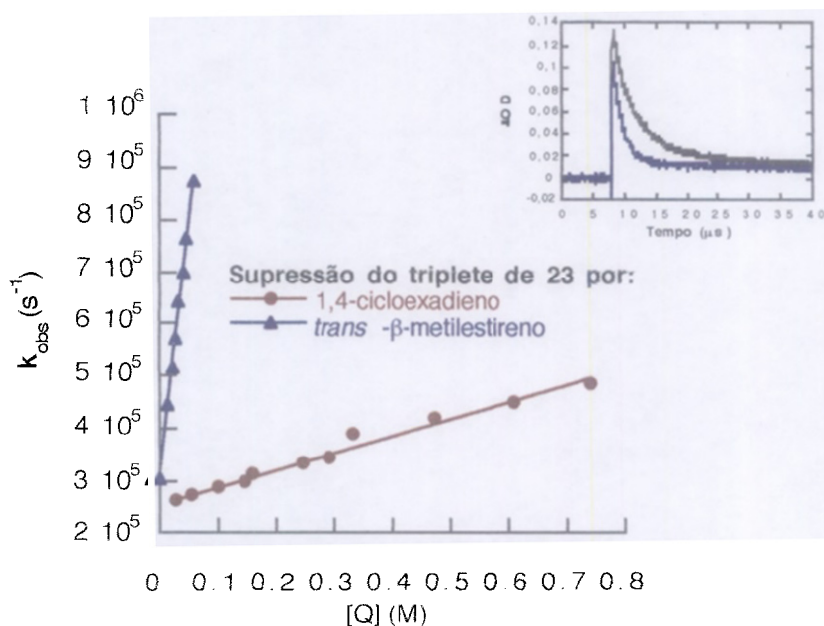


Figura 3.37 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 1,4-cicloexadieno e *trans*- β -metilestireno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de *trans*- β -metilestireno ($2,6 \times 10^{-2}$ M).

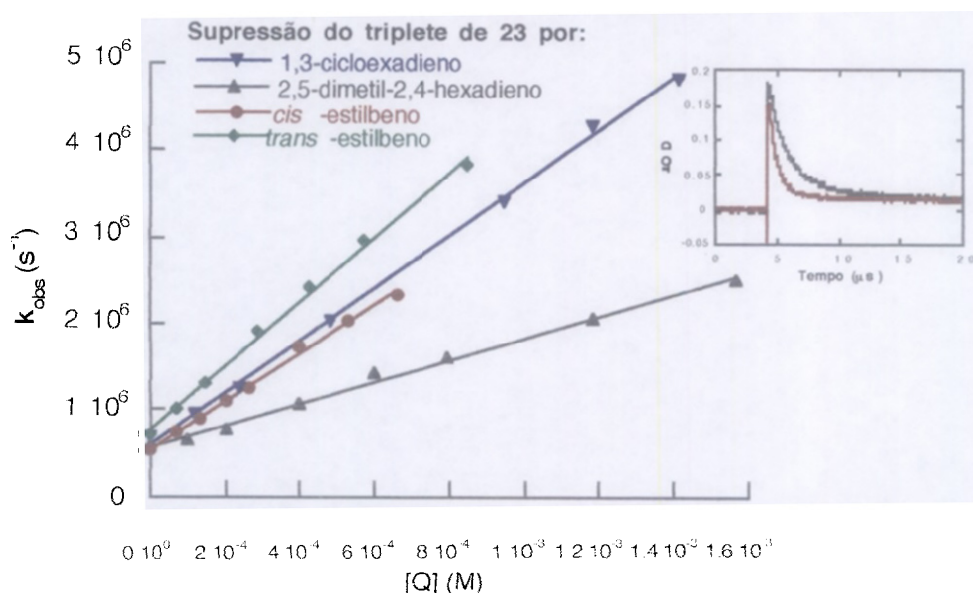


Figura 3.38 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 1,3-cicloexadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de *cis*-estilbeno ($2,6 \times 10^{-4}$ M).

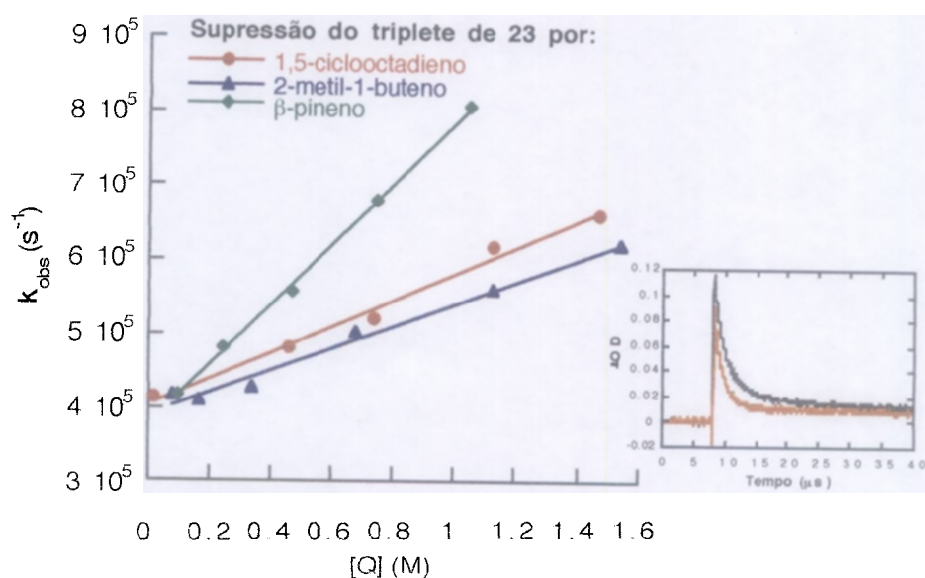


Figura 3.39 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 1,5-ciclooctadieno, 2-metil-1-buteno e β -pineno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 1,5-ciclooctadieno (1,5 M).

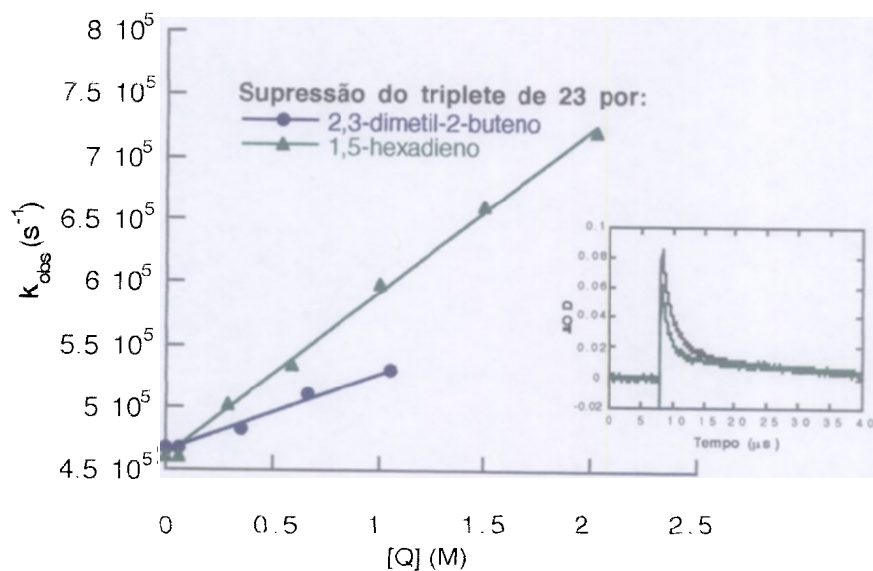


Figura 3.40 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno e 1,5-hexadieno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 1,5-hexadieno (1,5 M).

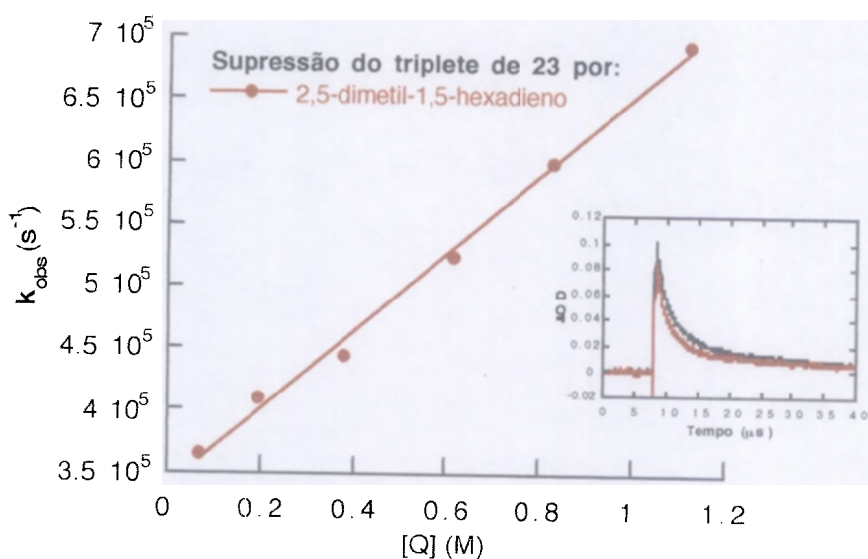


Figura 3.41 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **23** e 2,5-dimetil-1,5-hexadieno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2,5-dimetil-1,5-hexadieno (0,38 M).

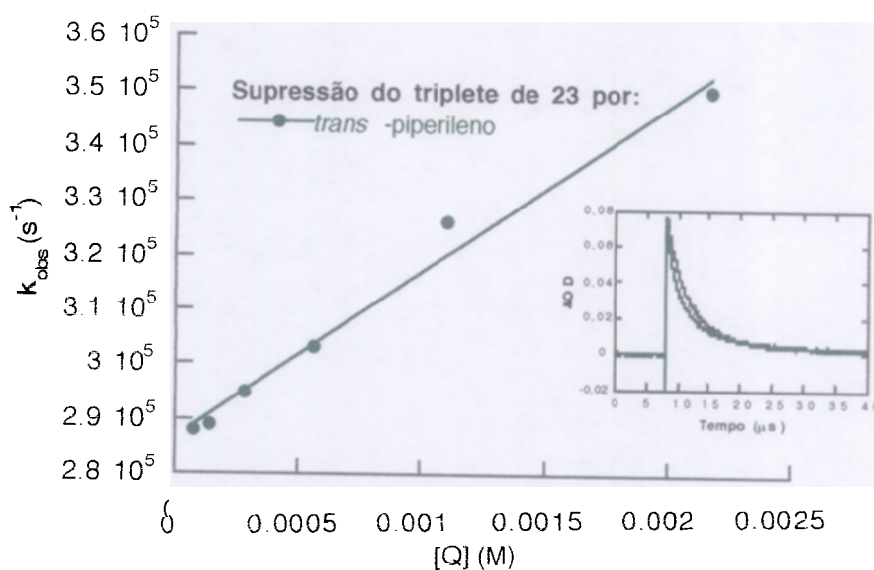


Figura 3.42 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e *trans*-piperileno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de *trans*-piperileno ($7,7 \times 10^{-3}$ M).

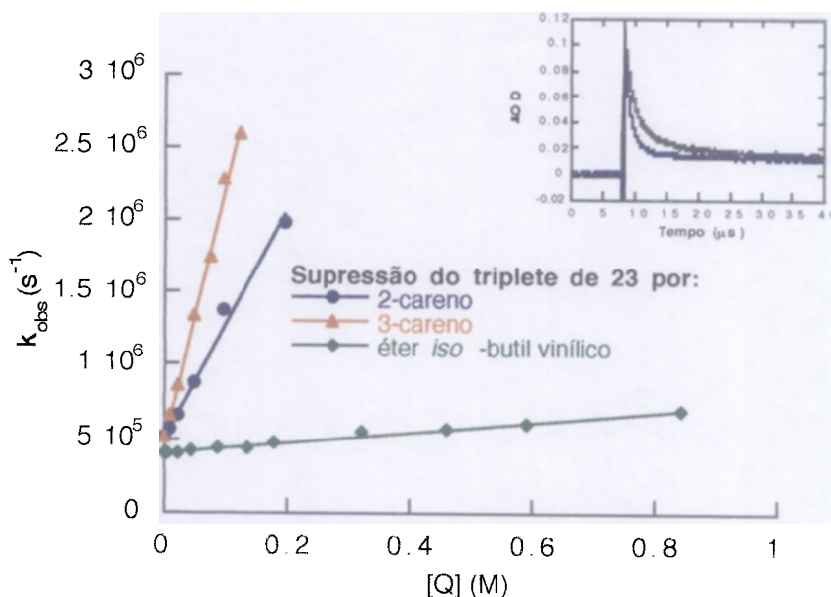


Figura 3.43 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas 2-careno, 3-careno e éter *iso*-butil vinílico. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2-careno ($5,0 \times 10^{-2}$ M).

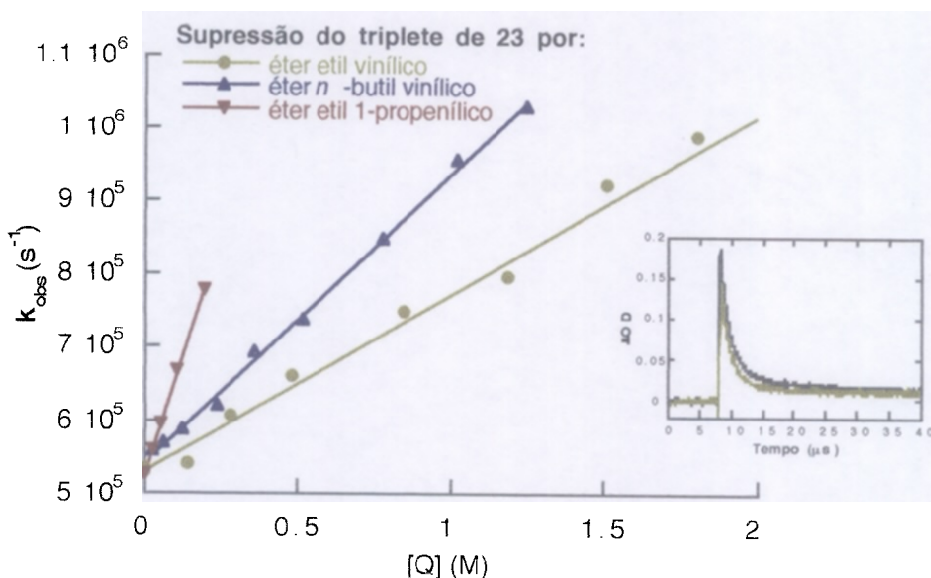


Figura 3.44 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e as olefinas éter etil vinílico, éter *n*-butil vinílico e éter etil 1-propenílico. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de éter etil vinílico (0,28 M).

Apesar do gráfico de Stern-Volmer para a supressão de **23** excitada por 2-metil-2-buteno ter sido linear (figura 3.45), a comparação dos traços cinéticos obtidos antes e depois da adição de 0,03 M da olefina mostrou que a constante de velocidade obtida poderia não corresponder ao valor real. O primeiro experimento foi feito variando-se a concentração do supressor entre $1,9 \times 10^{-3}$ e 2 M e observou-se um aumento da intensidade do sinal transiente. Ao se tentar reproduzir o experimento na região de concentrações mais baixas (até 0,3 M), onde este efeito era maior, foi encontrado um novo valor para a constante de velocidade ($1,61 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e o aumento do sinal se tornou mais evidente (figura 3.46). Isto mostra que pode estar ocorrendo a absorção de um segundo transiente no mesmo comprimento de onda de absorção do tripleto de **23**. Entretanto, o espectro de absorção do transiente na presença de $7,5 \times 10^{-3}$ M de 2-metil-2-buteno foi semelhante àquele obtido na ausência do supressor (figura 3.47).

Um comportamento semelhante foi observado na reação com 2,3-dimetil-2-buteno, justificando os valores inesperados das constantes de velocidade de segunda ordem obtidas nos dois casos. A figura 3.48 mostra os traços cinéticos obtidos antes e depois da adição de $4,8 \times 10^{-3}$ M de 2,3-dimetil-2-buteno.

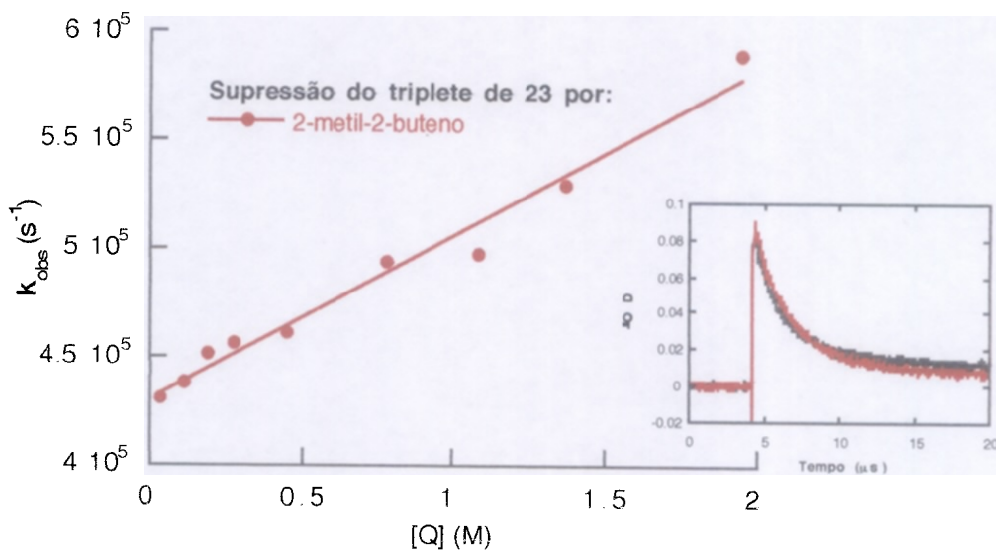


Figura 3.45 Gráfico de Stern-Volmer para a reação entre **23** e 2-metil-2-buteno entre $1,9 \times 10^{-3}$ e 2 M. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno ($3,0 \times 10^{-2}$ M).

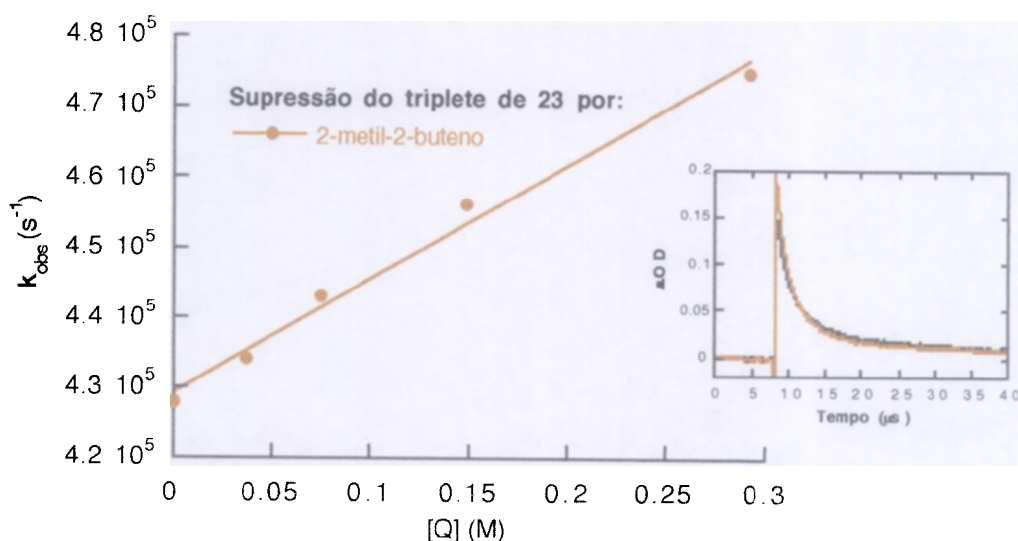


Figura 3.46 Gráficos de Stern-Volmer para a reação entre **23** e 2-metil-2-buteno entre $9,4 \times 10^{-3}$ e 0,3 M. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno (0,29 M).

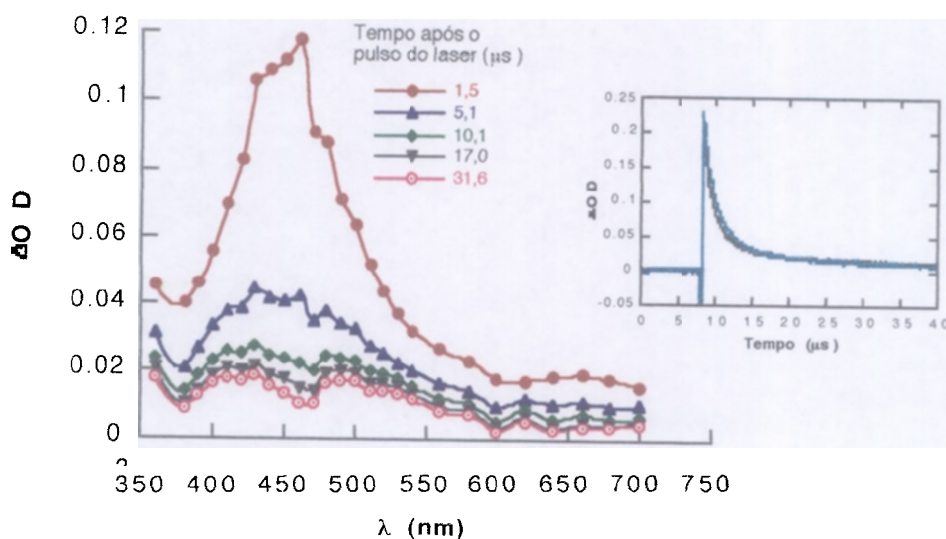


Figura 3.47 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de 1*H*-benz[f]-1,2,3-indanotriona (**23**) em presença de $7,5 \times 10^{-3}$ M de 2-metil-2-buteno, em benzeno. Em anexo, decaimento monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2-metil-2-buteno ($7,5 \times 10^{-3}$ M).

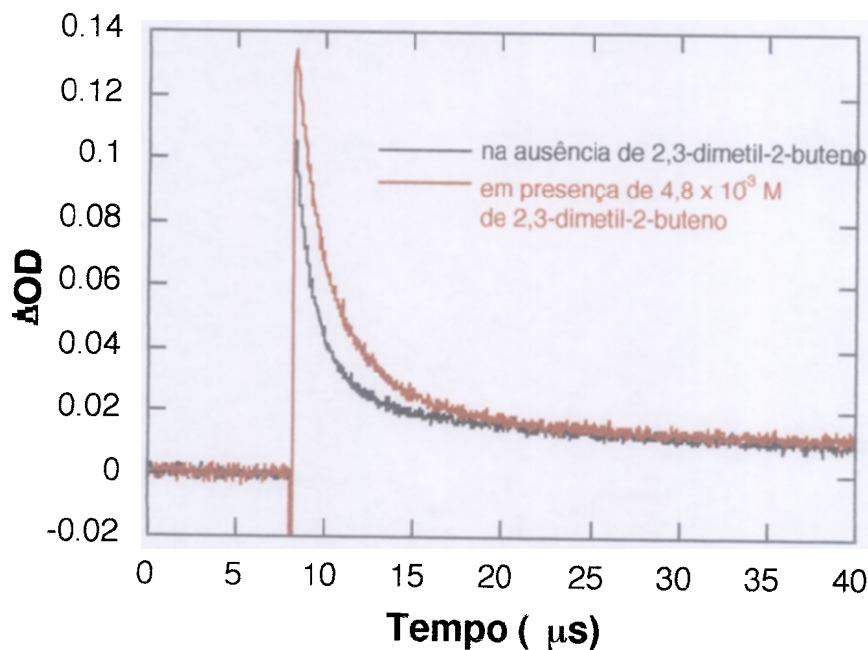


Figura 3.48 Decaimento para o transiente monitorado a 460 nm após a excitação de **23** antes e depois da adição de 2,3-dimetil-2-buteno ($4,8 \times 10^{-3}$ M).

Tabela 3.30. Constantes de velocidade de 2^a ordem (k_q) para a reação entre 1H-benz[*f*]-1,2,3-indanotriona tripleto e olefinas em benzeno.

Olefinas	$K_q (\pm 0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$
cicloexeno	$3,9 \times 10^6$
1,4-cicloexadieno	$3,3 \times 10^5$
1,3-cicloexadieno	$3,0 \times 10^9$
1,5-ciclooctadieno	$1,8 \times 10^5$
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	$1,3 \times 10^9$
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	$3,1 \times 10^5$
1,5-hexadieno	$1,3 \times 10^5$
2,4,4-trimetil-1-penteno	$2,5 \times 10^5$
2-metil-2-buteno ^a	$7,6 \times 10^4$ $1,6 \times 10^5$
2-metil-1-buteno	$1,5 \times 10^5$
2,3-dimetil-2-buteno	$6,2 \times 10^4$
2-careno	$7,8 \times 10^6$
3-careno	$1,8 \times 10^7$
β -pineno	$4,1 \times 10^5$
<i>trans</i> -piperileno	$3,0 \times 10^7$
<i>trans</i> - β -metilestireno	$9,9 \times 10^6$
<i>cis</i> -etilbeno	$2,8 \times 10^9$
<i>trans</i> -etilbeno	$3,7 \times 10^9$
éter etil vinílico	$2,4 \times 10^5$
éter <i>n</i> -butil vinílico	$4,0 \times 10^5$
éter <i>iso</i> -butil vinílico	$3,4 \times 10^5$
éter etil 1-propenílico	$1,3 \times 10^6$

^aForam encontrados valores diferentes ao se tentar reproduzir o experimento.

3.2.6. Fotólise com pulso de laser de aloxano (14)

O espectro de absorção no estado fundamental de uma solução de aloxano (14) em acetonitrila mostra máximos a 200 nm e a 250 nm (figura 3.49).

Aloxano apresenta baixa solubilidade em solventes polares apróticos, não apresentando absorção em 355 nm suficiente para que se observe a formação de seus transientes. Tentou-se então usar o 3º harmônico do laser de Nd-YAG ($\lambda=266$ nm), o qual, entretanto, apresentou uma potência extremamente baixa (~ 1 mJ/ pulso) impossibilitando à realização do experimento neste comprimento de onda de excitação.

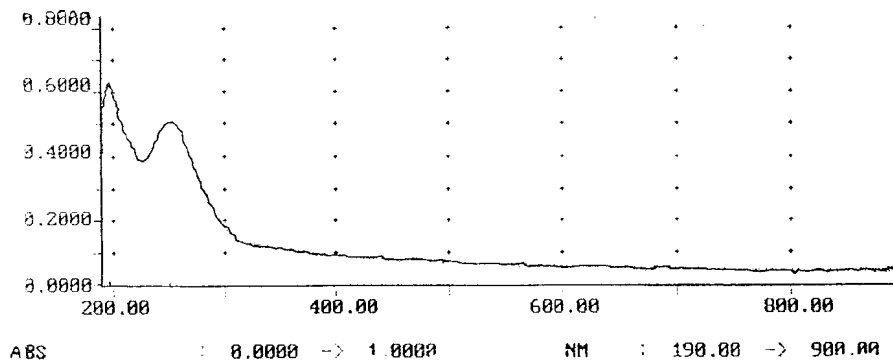


Figura 3.49 Espectro de absorção de 14 em acetonitrila.

3.2.7. Fotólise com pulso de laser do ácido deidroascórbico (36)

O espectro de absorção no estado fundamental de uma solução ácido deidroascórbico (**36**) em acetonitrila mostra máximo a 250 nm (figura 3.50). A emissão de fosforescência a 77 K para este composto em butironitrila : acetato de *n*-butila (95:5 v/v) mostra estrutura vibracional característica de estado triplete $n\pi^*$ de compostos carbonílicos, com uma absorção a 438 nm, o que corresponde a uma energia para o estado excitado triplete de 65 kcal/mol (figura 3.51).

A excitação com laser de uma solução do ácido deidroascórbico (**36**) em acetonitrila levou à formação de um transiente com absorções máximas a 410 e 610 nm (figura 3.52). Este transiente, que decai com uma cinética de 1ª ordem com um tempo de vida de 130 ns, é suprimido em presença de β -caroteno com formação simultânea do triplete de β -caroteno em 535 nm (figura 3.53).

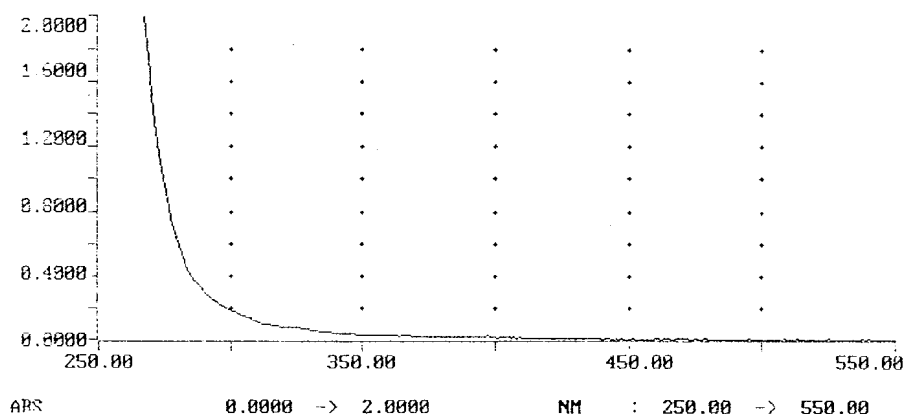


Figura 3.50 Espectro de absorção de **36** em acetonitrila.

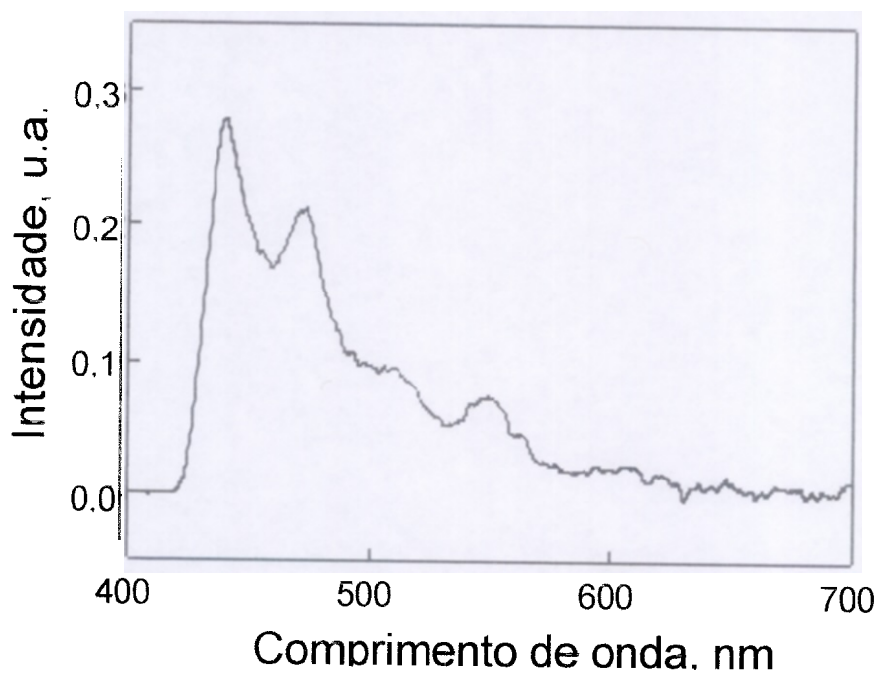


Figura 3.51 Espectro de emissão a 77 K de **36** em butironitrila : acetato de *n*-butila (95:5 v/v).

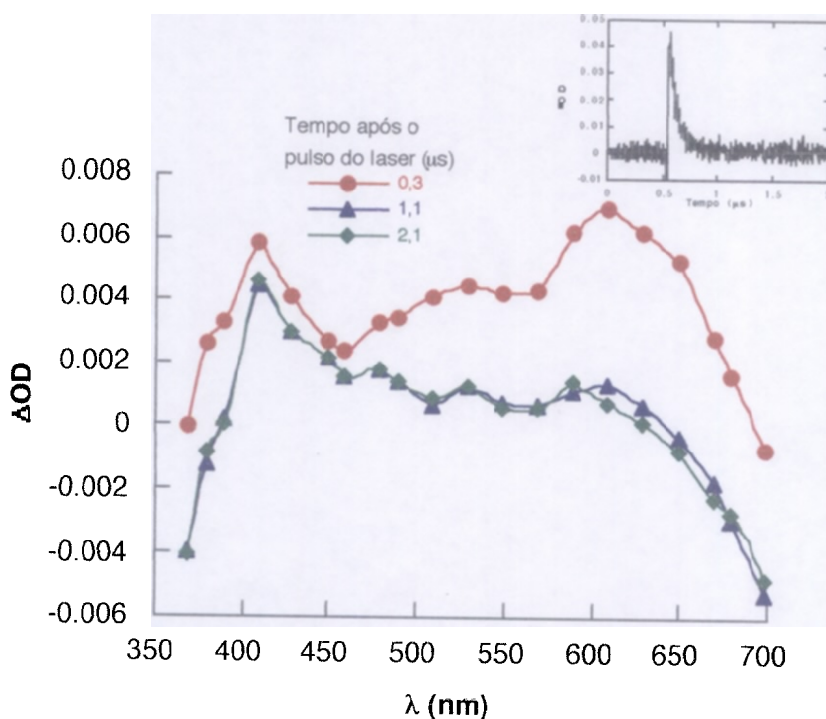


Figura 3.52 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) do ácido deidroascórbico (**36**) em acetonitrila. Em anexo, decaimento monitorado a 610 nm.

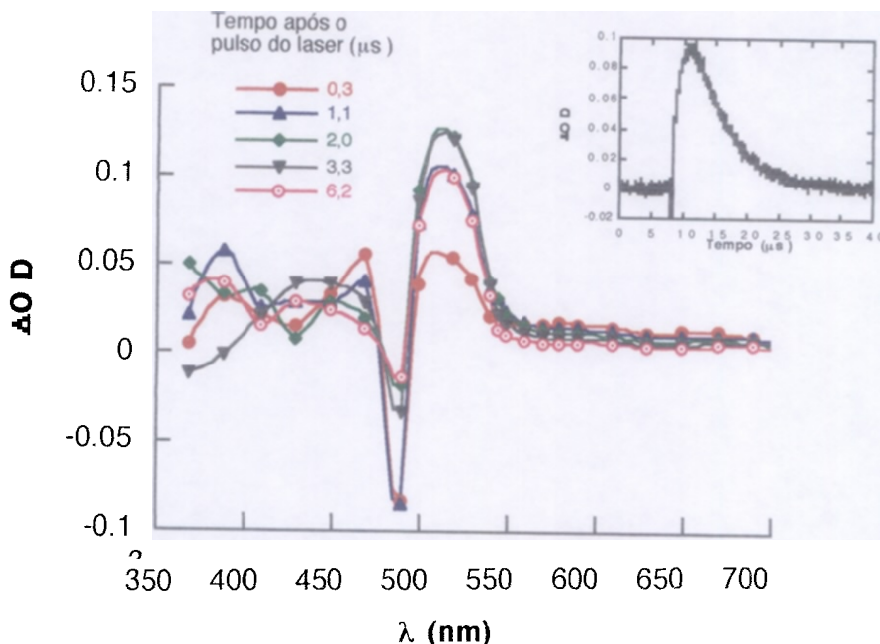


Figura 3.53 Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) do ácido deidroascórbico (**36**) em presença de 8×10^{-4} M de β -caroteno, em acetonitrila. Em anexo, crescimento monitorado a 535 nm.

Não foi possível observar a supressão de **36** por olefinas. É esperado que as constantes de velocidade de supressão do triplete de compostos carbonílicos por olefinas varie entre 10^5 a 10^9 $M^{-1}s^{-1}$. Foi observado que o tempo de vida do triplete em presença de 1,2 M de 1,3-cicloexadieno é de 108 ns, valor este muito próximo do encontrado na ausência do supressor. Isto significa que a constante de velocidade de supressão é da ordem de 10^6 $M^{-1}s^{-1}$ e que para se fazer a análise de Stern-Volmer a concentração deveria ser variada entre 1 e 10 M. Neste caso, o experimento ficou impossibilitado pela quantidade de supressor necessária, pois as concentrações que deveriam ser utilizadas levam à solubilização do ácido deidroascórbico em soluções contendo uma quantidade de 1,3-cicloexadieno muito grande, o que não é possível, uma vez que o mesmo já apresentava baixa solubilidade em

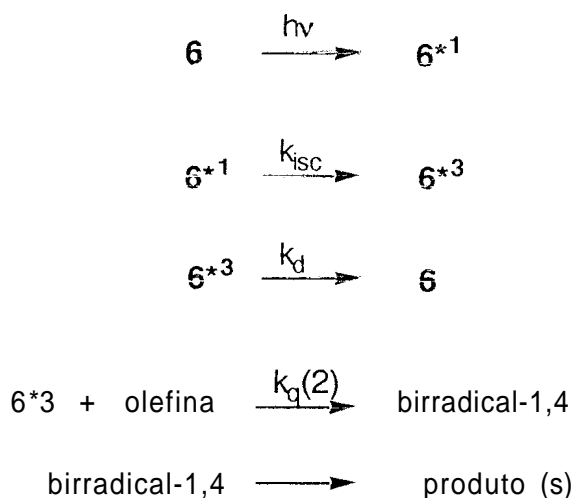
acetonitrila ($A_{355}=0,03$). A concentração máxima de 10 M representa a presença de 1,3-cicloexadieno puro. O mesmo comportamento foi observado com 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e *trans*- β -metil-estireno, o que significa que as constantes de velocidade são menores do que as esperadas de um processo de transferência de energia entre o tripleto de **36** e os dienos.

4. Discussão

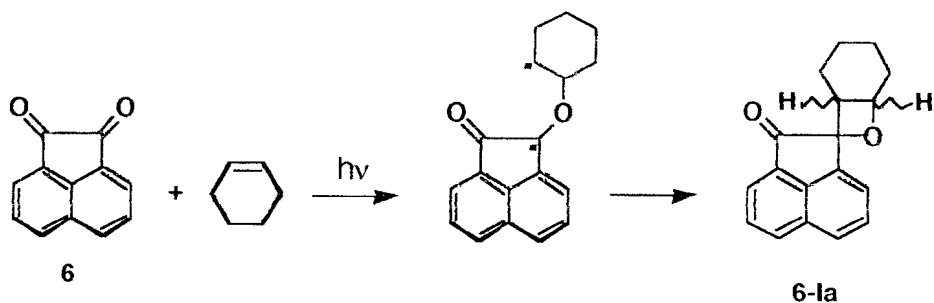
4.1. Fotoquímica de compostos dicarbonilados vicinais cíclicos em presença de olefinas

4.1.1 Fotólise de acenaftenoquinona em presença de olefinas

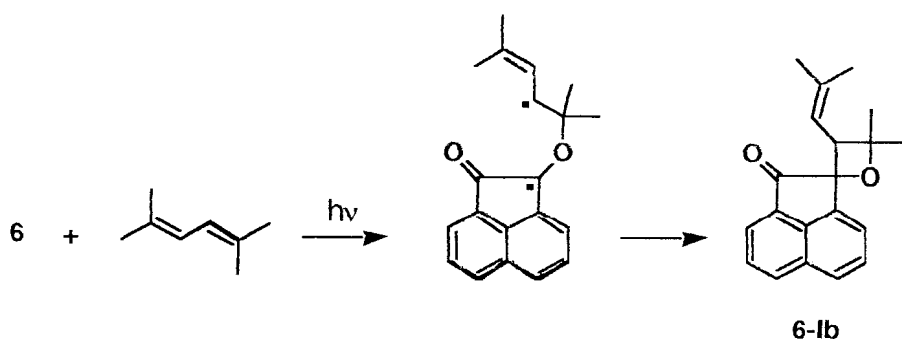
A fotólise de **6** na presença de olefinas resulta na formação de produtos de fotocicloadição [2+2] e/ou [4+2]. O mecanismo que leva à formação dos produtos **6-la-i** e **6-lla-d** envolve um ataque eletrofílico do orbital n da carbonila excitada aos elétrons π da olefina para gerar um birradical-1,4, que cicliza para formar uma oxetana ou leva, através de um birradical-1,6, a dióxenos (esquemas 4.1-4.9).



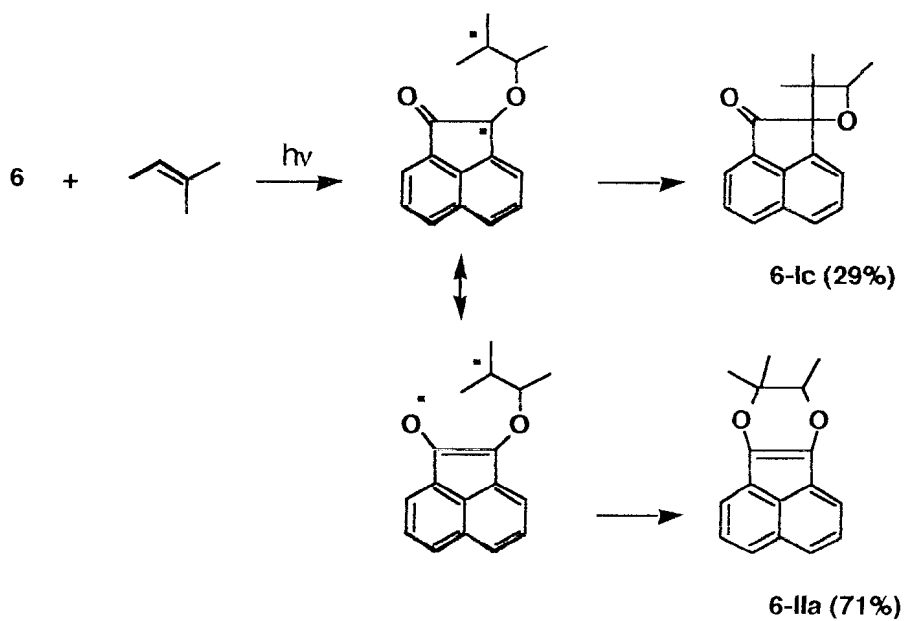
Esquema 4.1 Proposta mecanística para a reação entre acenaftenoquinona excitada e olefinas.



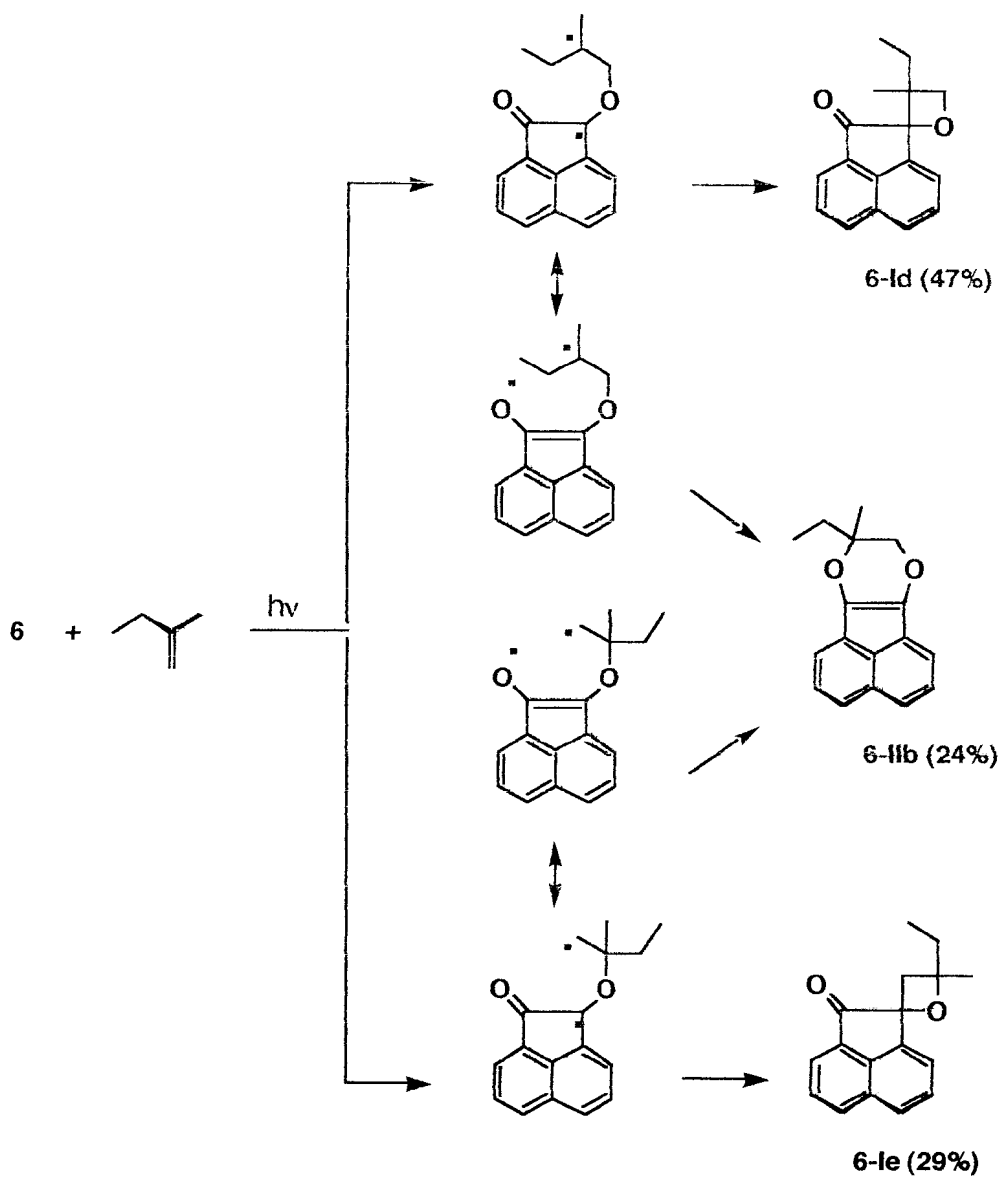
Esquema 4.2 Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a cicloexeno.



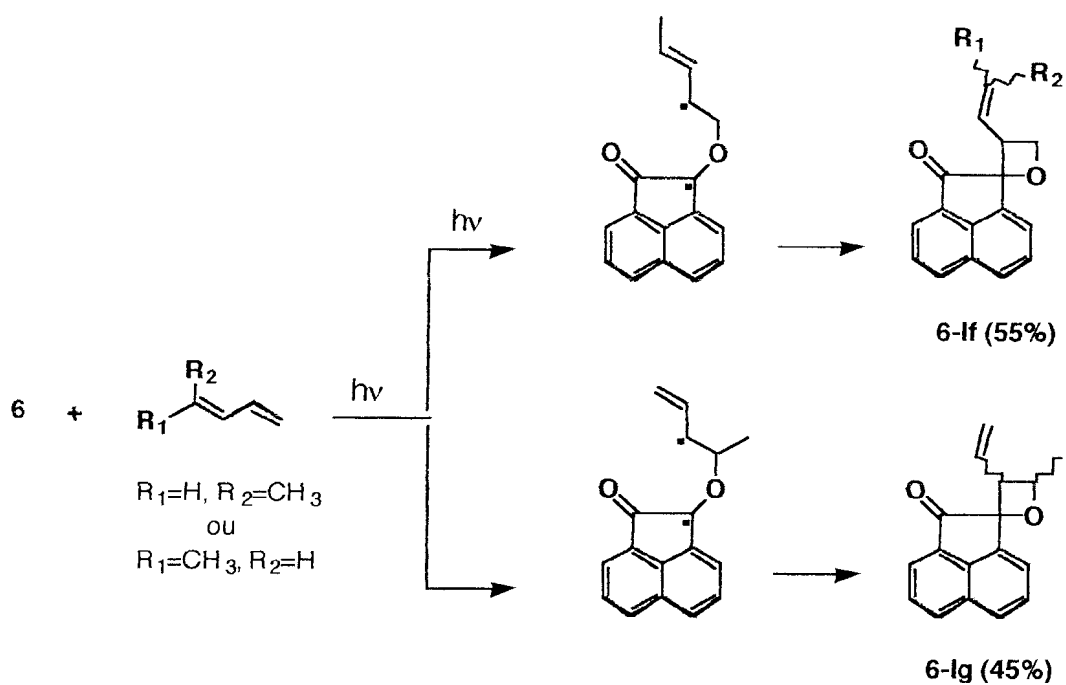
Esquema 4.3 Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.



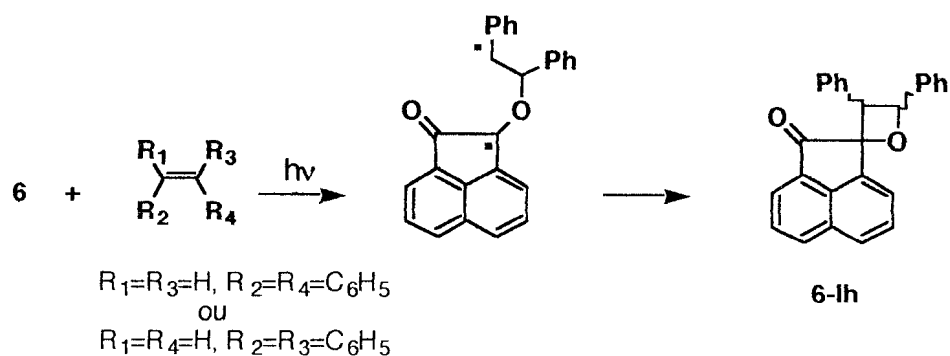
Esquema 4.4 Reação de fotocicloadição [2+2] e [4+2] de acenaftenoquinona a 2-metil-2-buteno.



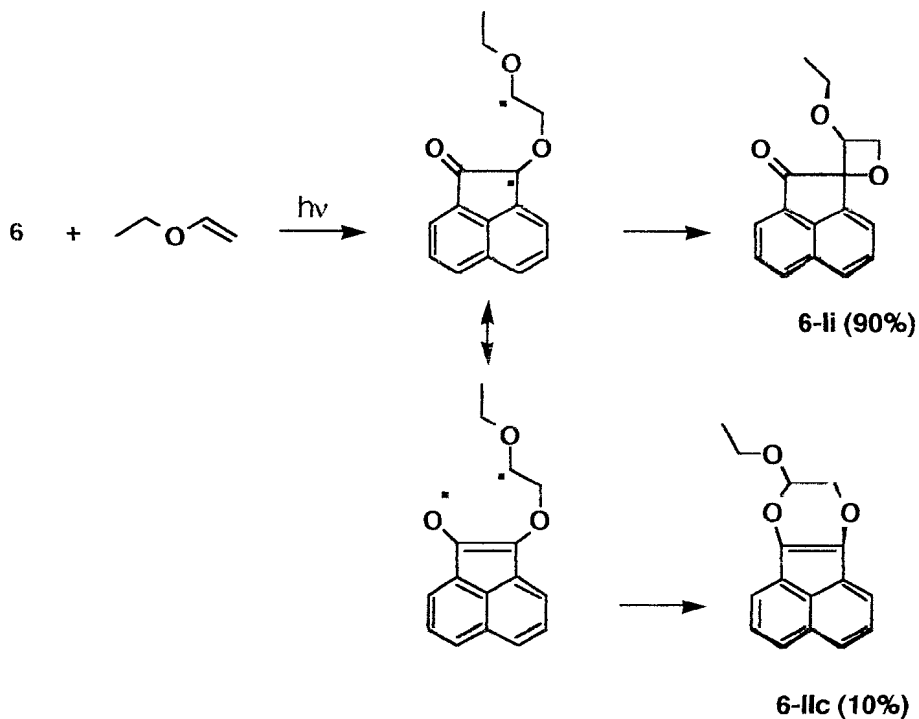
Esquema 4.5 Reação de fotocicloadição [2+2] e [4+2] de acenaftenoquinona a 2-metil-1-buteno.



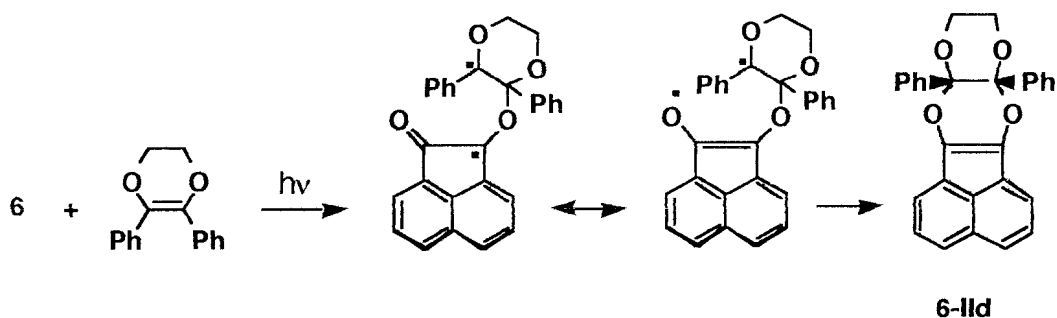
Esquema 4.6 Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a *cis*- ou *trans*-piperileno.



Esquema 4.7 Reação de fotocicloadição [2+2] de acenaftenoquinona a *cis*- ou *trans*-estilbeno.



Esquema 4.8 Reação de fotocicloadição [2+2] e [4+2] de acenafteñoquina a éter etil vinílico.



Esquema 4.9 Reação de fotocicloadição [4+2] de acenafteñoquina a 2,3-difenil-1,4-dioxeno.

Como esperado para as reações que envolvem um estado excitado triplete $n\pi^*$, não foi observado a formação de produtos quando a irradiação de **6** foi realizada em presença de olefinas contendo grupos retiradores de elétrons, tais como fumarato de metila ou maleato de metila, assim como

acetileno dicarboxilato de dimetila.

A maioria dos produtos encontra-se como misturas de diastereoisômeros. A presença de um único estereoisômero na reação com 2,3-difenil-1,4-dioxeno, bem como a possibilidade de ter ocorrido o mesmo na reação com cicloexeno, uma vez que a estereoquímica do produto não foi definida devido à complexidade dos sinais no espectro de RMN¹H, se deve à formação, em ambos os casos, de anéis mais estáveis, onde as repulsões eletrônicas e as tensões nos anéis são minimizadas.

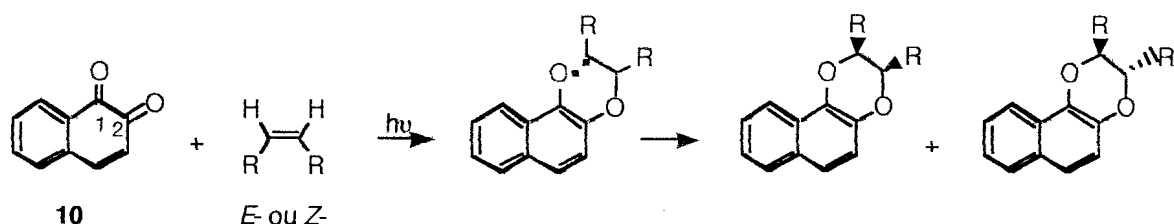
Mesmo em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico, os produtos esperados de um mecanismo envolvendo a abstração de hidrogênio não foram encontrados. Entretanto, foi observada anteriormente a formação do radical cetila na supressão de **6** por 1,4-cicloexadieno com constante de velocidade de $7,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.³⁷ As constantes de velocidade para a abstração de hidrogênio refletem o tipo de hidrogênio envolvido. Na supressão de benzofenona por olefinas contendo hidrogênio alílico o processo de abstração de hidrogênio compete com a interação com o sistema π , e a quantidade de produtos formados por este processo aumenta com a estabilidade do radical cetila formado. Uma vez que o 1,4-cicloexadieno é um doador de hidrogênio que leva à formação de um radical duplo alílico, foi observado que a abstração de hidrogênio é preferencial na reação de benzofenona com esta olefina.³

A energia de ativação para a interação entre a carbonila excitada e a dupla ligação é muito maior do que para a abstração de hidrogênio.^{2,3} Entretanto, os compostos α -dicarbonilados acíclicos enolizáveis, como por exemplo biacetil,^{87,88} piruvato de etila e piruvato de isopropila,⁸⁷ em presença

de cicloexeno levam exclusivamente a produtos derivados da abstração direta de um átomo de hidrogênio pelo seu estado excitado triplete. Para o biacetil, os produtos de cicloadição são formados em pequenas quantidades quando em presença de 1,3-dioxols contendo hidrogênio alílico devido a um processo inicial de transferência de elétrons para o estado excitado singlete da cetona, o que leva aos dois tipos de produtos.⁵⁴ Foi sugerido que estas dicetonas exibem comportamento diferente dos demais compostos dicarbonilados vicinais por apresentarem um caráter de cetona α,β -insaturada.⁴³

Em geral, compostos α -dicarbonilados não enolizáveis apresentam o mesmo comportamento observado para acenaftenoquinona levando preferencialmente a produtos de cicloadição. Nestes casos, as reações de abstração de hidrogênio são favorecidas somente quando existem fatores estéricos que dificultem a formação da ligação C-O. Alguns exemplos deste comportamento foram mostrados nos esquemas 1.6-1.10 e 1.12. Como mostrado no esquema 1.12, 9,10-fenantrenoquinona leva à formação dos produtos de cicloadição e dos produtos de abstração de hidrogênio, sendo os últimos favorecidos com o aumento de substituintes metila na ligação dupla.⁵¹ Entretanto, estudos recentes da fotoquímica de 1,2-naftoquinona (**11**) em presença de olefinas mostraram que neste caso são formados exclusivamente produtos de fotocicloadição [4+2] (esquema 4.10).⁴⁸ As cetooxetanas, quando formadas, são fotoquimicamente instáveis, regenerando os materiais de partida ou levando aos dioxenos.⁴⁵ A partir dos resultados quanto à regioquímica e estereoquímica dos produtos, concluiu-se que o átomo de oxigênio na posição 2 do triplete de **11** ataca seletivamente um dos carbonos olefínicos formando o

intermediário birradical-1,6, que depois cicliza.⁴⁸ Esta carbonila é menos impedida estericamente do que a carbonila de 9,10-fenantrenoquinona, o que facilita a interação com o sistema π da olefina sem que ocorra a abstração de hidrogênio. A natureza topológica das superfícies para a interação com o sistema π é a mesma que para a abstração de hidrogênio.⁸⁹ Vários estudos assumem que estes processos ocorrem paralelamente, provavelmente via um exciplexo que se divide entre produtos de abstração de hidrogênio e de cicloadição.^{3,90} A distribuição dos produtos dependerá de efeitos eletrônicos e da distância entre os reagentes no estado de transição que favorecem a reação de cicloadição ou a abstração de hidrogênio, respectivamente.



Esquema 4.10 Reação de fotocicloadição [4+2] entre 1,2-naftoquinona e olefinas.

A distribuição dos produtos de fotocicloadição pode ser dirigida pela aproximação entre a carbonila excitada e a olefina ou por fatores eletrônicos que estabilizem os birradicais. Enquanto as constantes de velocidade da reação do tripleto de **6** com olefinas são controladas por efeitos eletrônicos (tabela 3.27), a distribuição dos produtos é controlada por ambos os efeitos, estérico e eletrônico.

Foi observada uma preferência pela fotocicloadição [4+2] na reação

com 2-metil-2-buteno [produto **6-IIa** (71%)] e este tipo de produto é o único formado em presença de 2,3-difenil-1,4-dioxeno (produto **6-IId**). Nas reações com as demais olefinas, os produtos de fotocicloadição [2+2] são predominantes ou formados exclusivamente. Isto indica que a distribuição dos produtos pode ser afetada por efeitos estéricos tanto na aproximação entre os reagentes quanto na ciclização do birradical, distribuição esta que está associada à substituição no anel da oxetana. Em presença de 2-metil-2-buteno ou 2,3-difenil-1,4-dioxeno, os birradicais formados são mais estáveis e a ciclização do birradical-1,4 possui maior impedimento estérico quando comparado com o birradical-1,6. Estes resultados são semelhantes aos obtidos anteriormente nas reações de **6** com *trans*, *trans*-1,4-difenil-1,3-butadieno, 1,4-difenil-1-buten-3-ino e 1,3-dioxol-2-ona, que levam exclusivamente à formação das cetooxetanas **8**, **9** e **10**,⁴⁰⁻⁴² respectivamente, enquanto que na reação com 2,3-dimetil-2-buteno o único produto formado é o dioxeno **7** (esquema 1.10).³⁹ O mesmo comportamento foi observado em outros sistemas α -dicarbonilados, com o aumento de substituintes na dupla ligação levando a um aumento da percentagem do produto de fotocicloadição [4+2].^{33,51,61}

A formação do birradical-1,4 precursor dos produtos na reação de Paternò-Büchi é comumente descrita por uma aproximação perpendicular permitida por simetria. Assumindo este tipo de aproximação na reação entre o triplete de **6** com 2-metil-1-buteno, pode-se esperar que os efeitos estéricos sejam pequenos para a formação dos birradicais-1,4 precursores dos produtos **6-IId** e **6-Ie** (figuras 4.1a e 4.1b). O produto **6-IId** é formado em maior quantidade porque advém de um birradical-1,4 contendo o centro radicalar no

carbono terciário mais estável do que o birradical-1,4 precursor do produto **6-le**, que possui o centro radicalar em carbono primário. Este último é formado devido à total ausência de efeitos estéricos na aproximação entre os reagentes, o que não ocorre com o 2-metil-2-buteno, onde a presença de um grupo metila é o suficiente para que o produto derivado do birradical-1,4 secundário não se forme (figuras 4.2a e 4.2b).

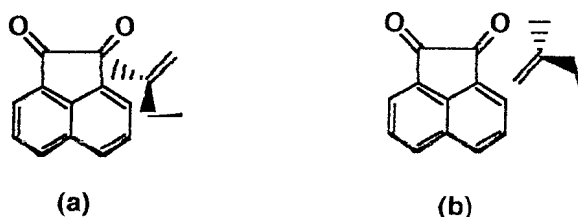


Figura 4.1 Aproximações perpendiculares possíveis entre o tripleto de **6** e 2-metil-1-buteno para a formação de (a) **6-ld** e (b) **6-le**.

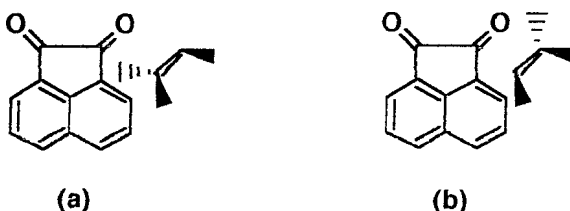


Figura 4.2 Aproximações perpendiculares possíveis entre o tripleto de **6** e 2-metil-2-buteno para a formação de (a) **6-ic** e (b) do produto derivado de um birradical-1,4 secundário (não observado).

Por outro lado, é possível que ocorra apenas um tipo de aproximação na formação dos produtos, como mostrado nas figuras 4.3 e 4.4. Assumindo que este tipo de aproximação está envolvido nas reações do tripleto de **6** com 2-metil-1-buteno, um pequeno efeito estérico é esperado na formação dos

birradicais que dão origem aos dois produtos (figura 4.3). Neste caso, a estabilização dos birradicais correspondentes por efeito indutivo dos substituintes alquila será responsável pela distribuição dos produtos. A formação exclusiva do produto **6-1c** na fotólise de **6** com 2-metil-2-buteno também seria explicada por efeitos estéricos, pois na aproximação que levaria ao birradical secundário a presença do grupo metila impede o ataque da carbonila excitada ao carbono 2 do 2-metil-2-buteno (figura 4.4b).

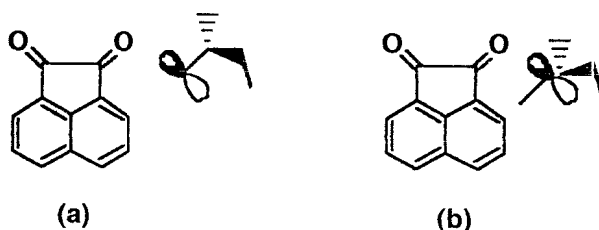


Figura 4.3 Aproximações perpendiculares possíveis entre o o triplete de **6** e 2-metil-1-buteno para a formação de (a) **6-1d** e (b) **6-1e**. Apenas o orbital p responsável pela formação da ligação C-O está representado.

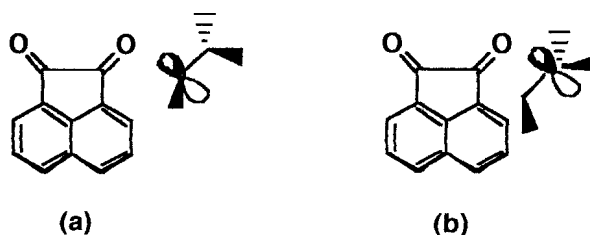


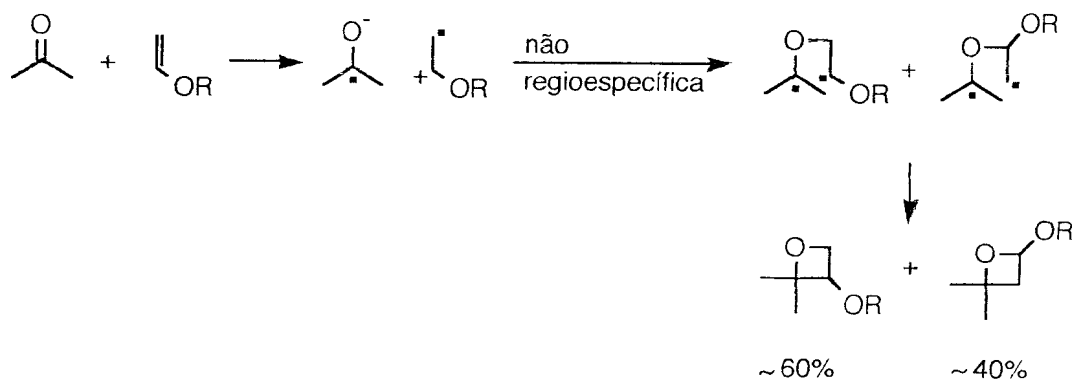
Figura 4.4 Aproximações perpendiculares possíveis entre o o triplete de **6** e 2-metil-2-buteno para a formação de (a) **6-1c** e (b) do produto derivado de um birradical-1,4 secundário (não observado). Apenas o orbital p responsável pela formação da ligação C-O está representado.

Nas aproximações mostradas nas figuras 4.3a e 4.4a os produtos **6-1c** e **6-1d** são favorecidos por ambos os efeitos, estéricos e eletrônicos, enquanto que segundo as figuras 4.1a e 4.2a somente efeitos eletrônicos são responsáveis pela formação dos mesmos, uma vez que estas aproximações são mais impedidas. A natureza da aproximação nestas reações deve ser dirigida pela formação de um complexo entre a carbonila excitada e a olefina. Pelo simples modelo radicalar, poder-se-ia esperar que na formação dos birradicais terciários o 2-metil-1-buteno fosse mais reativo do que o 2-metil-2-buteno, tanto por efeitos eletrônicos na estabilização do birradical, quanto por efeitos estéricos, como se pode observar nas figuras 4.3a e 4.4a. Entretanto, a adição direta para formar o birradical não é coerente com as constantes de velocidade de supressão do triplete de **6** por estas olefinas (tabela 3.27). Este comportamento foi observado anteriormente em outros sistemas envolvendo a supressão do triplete de cetonas por olefinas, tais como benzofenona e 4,4'-dimetoxibenzofenona, onde foi sugerido o envolvimento de um exciplexo como precursor do birradical. A estrutura deste complexo envolveria a participação do orbital n por uma geometria simétrica com relação à dupla ligação da olefina e, uma vez que os birradicais formados são dependentes de fatores eletrônicos, possui uma distribuição parcial de carga,⁵ Segundo esta proposta, o produto **6-1e** não seria formado pois a polarização na ligação dupla do 2-metil-1-buteno é maior do que no 2-metil-2-buteno, o que mostra que as aproximações mostradas nas figuras 4.1 e 4.2 não podem ser descartadas. Em todas as aproximações pode-se concluir que a estrutura do complexo não possui uma distribuição simétrica com relação à dupla ligação.

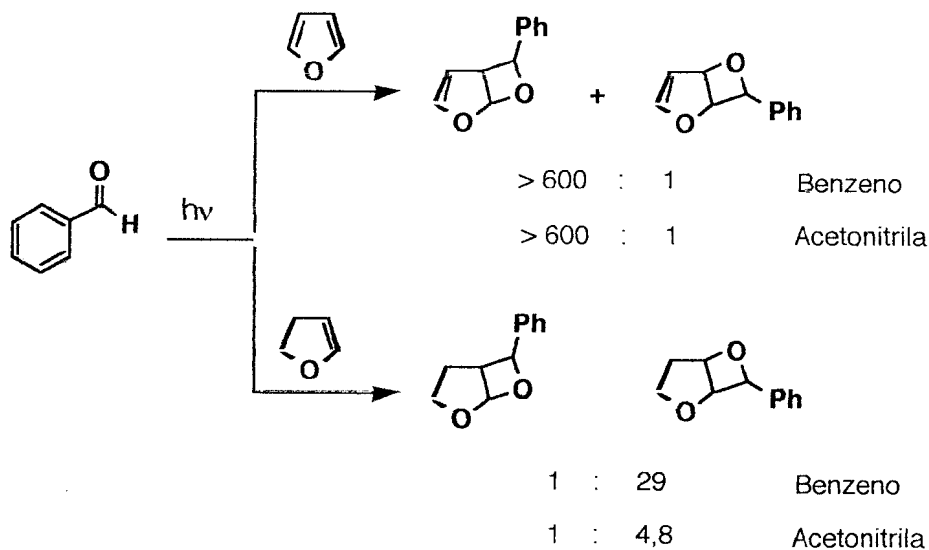
Em presença de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, *cis*-piperileno, *trans*-piperileno e éter etil vinílico os produtos observados são os esperados de um birradical-1,4 mais estável.

Seria esperado que o processo de transferência de elétrons fosse favorecido na reação entre acenaftenoquinona excitada e éter etil vinílico ou 2,3-difenil-1,4-dioxeno. Este comportamento é freqüentemente observado em presença de éteres enólicos porque o par de íons radicais é estabilizado pelos oxigênios vizinhos ao cátion radical.^{21,22} Entretanto, a regioseletividade encontrada não justifica a formação de um par de íons radicais como intermediário desta reação. A reação entre acetona singlete e/ou triplete e éteres enólicos não é regioespecífica devido à presença deste tipo de intermediário, confirmado por espectroscopia de ESR (esquema 4.11). Isto ocorre porque a adição para formar o birradical a partir do par de íons radicais não é tão regioespecífica quanto a adição direta de um estado excitado $n\pi^*$ a um éter enólico.²² Outra evidência da formação direta de um birradical-1,4 nas reações de **6** vem da comparação com os resultados observados com a mudança da polaridade do solvente na reação entre benzaldeído triplete e furano ou 2,3-diidrofurano (esquema 4.12). Para o furano, o alto potencial de oxidação impede o processo de transferência de elétrons e a reação é altamente regioseletiva, independente do solvente usado. Quando a irradiação em presença de 2,3-diidrofurano é feita em benzeno a reação é consideravelmente regioseletiva, pois somente 3% do isômero derivado do birradical menos estável é formado. Entretanto, utilizando-se acetonitrila como

solvente a transferência de elétrons é favorecida aumentando a quantidade do isômero derivado do birradical menos estável.⁹¹



Esquema 4.11 Proposta mecanística para a fotocicloadição [2+2] de acetona a éteres enólicos.



Esquema 4.12 Fotocicloadição de benzaldeído a furano e 2,3-diidrofurano em benzeno e acetonitrila.

4.1.2 Reatividade de acenaftenoquinona e aceantrenoquinona

As constantes de velocidade de supressão do estado excitado triplete de **6** mostram claramente que os efeitos eletrônicos predominam sobre os efeitos estéricos. Uma comparação entre as constantes de velocidade de supressão de 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno e 2,3-dimetil-2-buteno mostra que o aumento de substituintes na ligação dupla resulta em um aumento destas constantes de velocidade. Esta observação está em acordo com um mecanismo envolvendo um complexo de transferência parcial de carga. Neste caso, o aumento da polaridade do solvente não leva a um aumento das constantes de velocidade de supressão.

Enquanto os valores das constantes de velocidade de supressão por transferência de elétrons da olefina para a carbonila excitada em acetonitrila são cerca de dez vezes maiores do que em benzeno,^{2,92} as constantes de velocidade de supressão de **6** em acetonitrila foram menores [$k_q(\text{ACN})/k_q(\text{Bz}) = 0,3$ a $0,5$]. O gráfico da figura 4.5, que mostra a correlação entre os valores das constantes de velocidade observadas para a supressão de **6** em benzeno com os potenciais de ionização do cicloexeno, 1,4-cicloexadieno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, *trans*-piperileno, éter etil vinílico e éter *iso*-butil vinílico, é linear ($r = 0,98$) com uma inclinação de $-2,1/\text{eV}$. Estes resultados mostram que este processo pode envolver a formação de um complexo, mas não leva à transferência completa de elétrons. Nos processos de transferência de elétrons a inclinação do gráfico de $\log k_q$ versus o potencial de ionização é próxima de $-17/\text{eV}$. O efeito do solvente observado foi encontrado em outros sistemas semelhantes, tendo sido proposto o possível

envolvimento de um complexo com características de transferência carga na supressão.^{22,93,94}

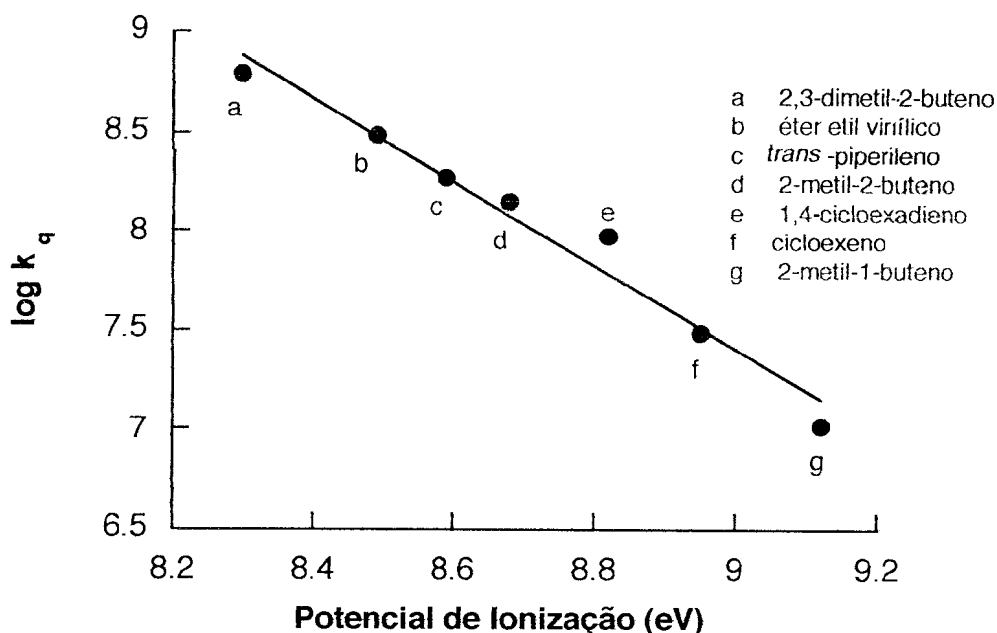


Figura 4.5 Dependência das constantes de velocidade de supressão do triplete de **6** com o potencial de ionização das olefinas (v. tabela 3.27).

As altas constantes de velocidade observadas para 1,3-cicloexadieno ($E_T = 52,4$ kcal/mol),³⁸ 2,5-dimetil-2,4-hexadieno ($E_T = 53,1$ kcal/mol)⁹⁵ e *trans*-estilbeno ($E_T = 49,2$ kcal/mol)³⁸ são consistentes com o envolvimento de um componente de transferência de energia no processo de supressão devido à baixa energia triplete destes supressores. O fato destas constantes de velocidade serem um pouco mais baixas do que as constantes de difusão provavelmente deve-se à baixa exotermicidade do processo de transferência de energia para o *trans*-estilbeno e à endotermicidade do processo para o 1,3-cicloexadieno e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.

A comparação entre os resultados obtidos para acenaftenoquinona (**6**) e aceantrenoquinona (**35**) mostrou que a reatividade destas dicetonas depende da sua estrutura. O fato de não se ter observado a supressão de **35** com as olefinas nas faixas de concentração utilizadas, bem como o baixo valor da constante de velocidade de supressão por éter *n*-butil vinílico, é uma indicação de que o estado excitado triplete de **35** tem forte caráter $\pi\pi^*$. Isto é devido à presença do cromóforo antraceno na molécula, reconhecidamente de caráter $\pi\pi^*$, ao qual está associada uma energia triplete de 42 kcal/mol.^{96,97}

Quando um grupo carbonila está conjugado a um outro cromóforo, tal como um grupo naftaleno, pode ocorrer a conversão interna deste estado excitado para outro de menor energia. Isto significa que o estado excitado de mais baixa energia de uma molécula possuindo dois cromóforos conjugados é determinado pelo cromóforo que melhor dissipa esta energia.^{98,99} Como exemplo, pode-se citar os níveis de energia observados para 4-fenilbenzofenona. Embora o espectro de absorção seja semelhante ao da benzofenona, mostrando que a excitação desta molécula é devida à absorção de um estado $n\pi^*$, o espectro de emissão é completamente diferente do espectro da benzofenona e similar ao espectro da bifenila. Isto ocorre porque a excitação do composto leva à formação de um estado excitado singlete $n\pi^*$ de menor energia que, assim como ocorre com a benzofenona, decai para o estado triplete $n\pi^*$ pois não é observada emissão de fluorescência. Este triplete decai para o estado excitado triplete $\pi\pi^*$ de menor energia do grupo bifenila na molécula que, então apresenta emissão de fosforescência.⁹⁸

O caráter $\pi\pi^*$ do estado excitado triplete de **35** pode ocorrer, então, por

conversão interna, caso o estado excitado singlete de menor energia deste composto seja o $n\pi^*$. Neste caso, a energia do estado excitado triplete $\pi\pi^*$ é menor ou próxima do $n\pi^*$. Por outro lado, é possível que a origem deste estado excitado triplete $\pi\pi^*$ seja do cruzamento intersistema do singlete $n\pi^*$ de menor energia. Uma vez que as diferenças de energia entre os estados singlete e triplete $\pi\pi^*$ são maiores do que nos estados $n\pi^*$, se o estado excitado singlete de menor energia em uma molécula for o $n\pi^*$, o triplete de menor energia não pode ser o $n\pi^*$.

Outra evidência da grande contribuição do estado triplete $\pi\pi^*$ vem da observação do aumento da concentração do transiente com a polaridade do solvente. Em geral, a energia de um estado $n\pi^*$ aumenta com a polaridade do solvente, enquanto que a energia de um estado $\pi\pi^*$ diminui. Isto ocorre porque o estado excitado possui uma geometria e um momento dipolar diferente do estado fundamental. O comprimento da ligação em um estado excitado singlete e triplete $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ é maior do que o comprimento da ligação no estado fundamental. A geometria do estado $n\pi^*$ é piramidal, pois a presença de um elétron no orbital π^* muda a hibridização do carbono sp^2 da molécula no estado fundamental para uma hibridização com caráter sp^3 no estado excitado. A configuração do estado excitado $n\pi^*$ diminui a densidade eletrônica no átomo de oxigênio em relação ao estado fundamental diminuindo, assim, o momento dipolar da molécula. No estado $\pi\pi^*$ a molécula deixa de ser planar a fim de minimizar as repulsões eletrônicas, o que aumenta o momento dipolar da molécula pela distribuição dos elétrons.^{100,101} Como consequência, em sistemas onde as energias dos estados $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ são próximas é possível se

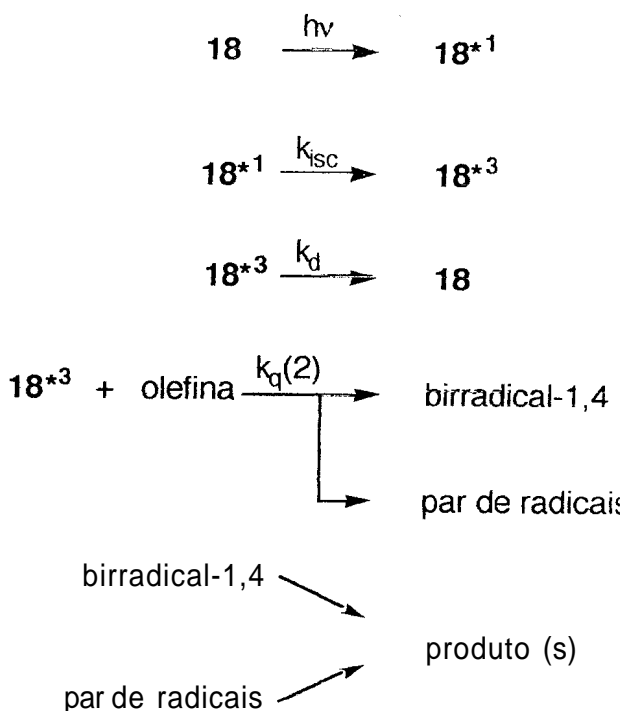
alterar a natureza do estado excitado de menor energia pela mudança da polaridade do solvente.¹⁰²⁻¹⁰⁵

Uma espécie eletronicamente excitada pode ser polarizada, uma vez que possui dois orbitais semi-ocupados, um eletrofílico (HOMO) e um nucleofílico (LUMO). Em presença de uma molécula polar ou polarizável no estado fundamental a espécie excitada pode sofrer interações por transferência de carga formando um exciplexo.² Como todos os estados excitados são bons aceptores de elétrons, independente de sua distribuição eletrônica, a supressão observada em presença do éter *n*-butil vinílico pode ser devido à formação de um exciplexo.

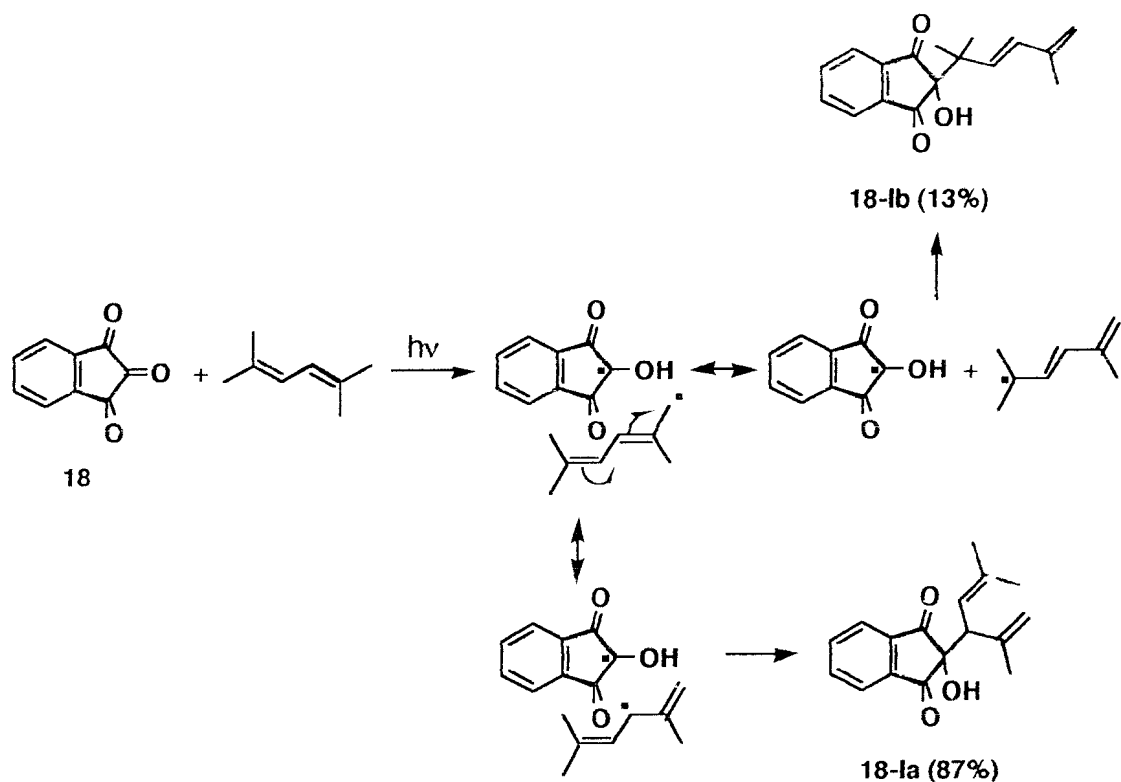
4.2. Fotoquímica de compostos tricarbonilados vicinais cíclicos em presença de olefinas.

4.2.1. Fotólise de 1,2,3-indanotriona em presença de olefinas

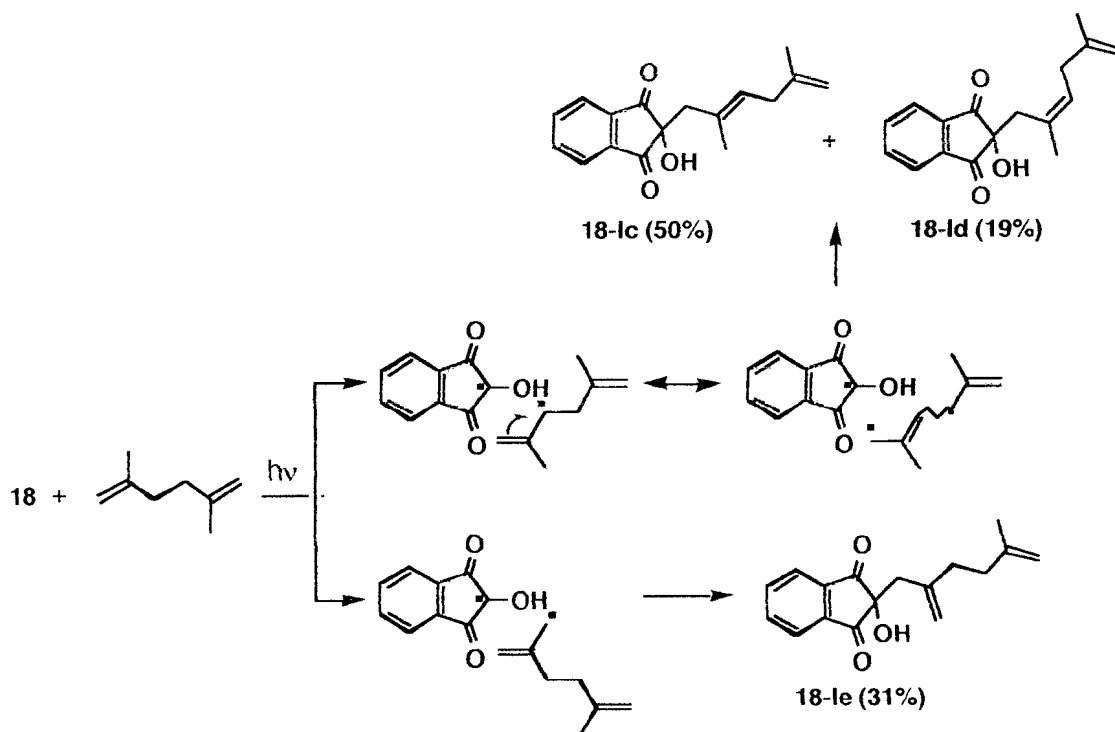
O estado excitado triplete de **18** em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico, tais como 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 1,5-hexadieno e 2-metil-1-buteno leva à formação exclusiva de produtos derivados da abstração do hidrogênio. Em presença de um substrato apropriado, como o 2,3-dimetil-2-buteno, o mecanismo de abstração de hidrogênio compete com a formação de um birradical-1,4, que leva a produtos de fotocicloadição [2+2] e [4+2] (esquema 4.13). Estas reações, bem como a reação com éter *n*-butil vinílico, levaram a uma distribuição de produtos em que efeitos estéricos predominam sobre os efeitos eletrônicos (esquemas 4.14-4.19).



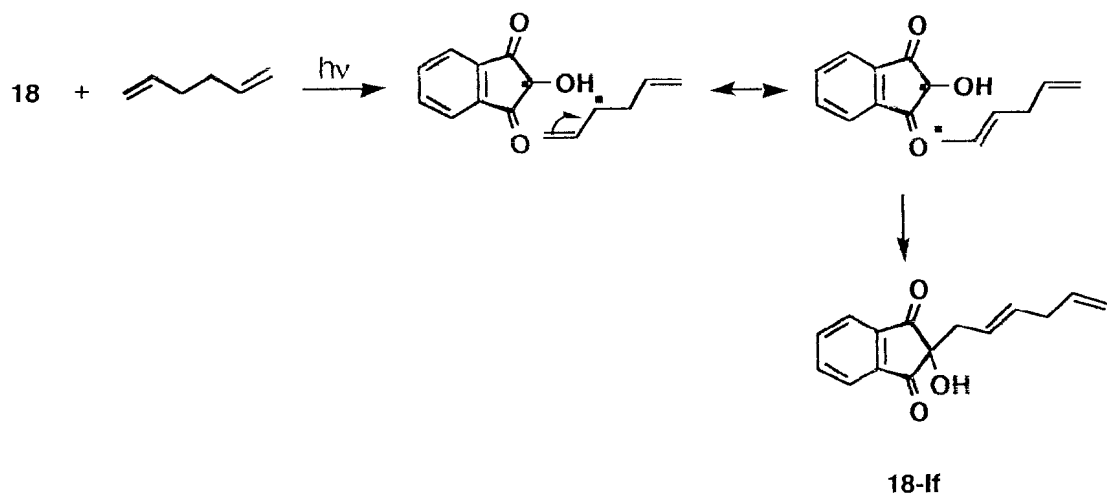
Esquema 4.13 Proposta mecanística para a reação entre 1,2,3-indanotriona excitada e olefinas.



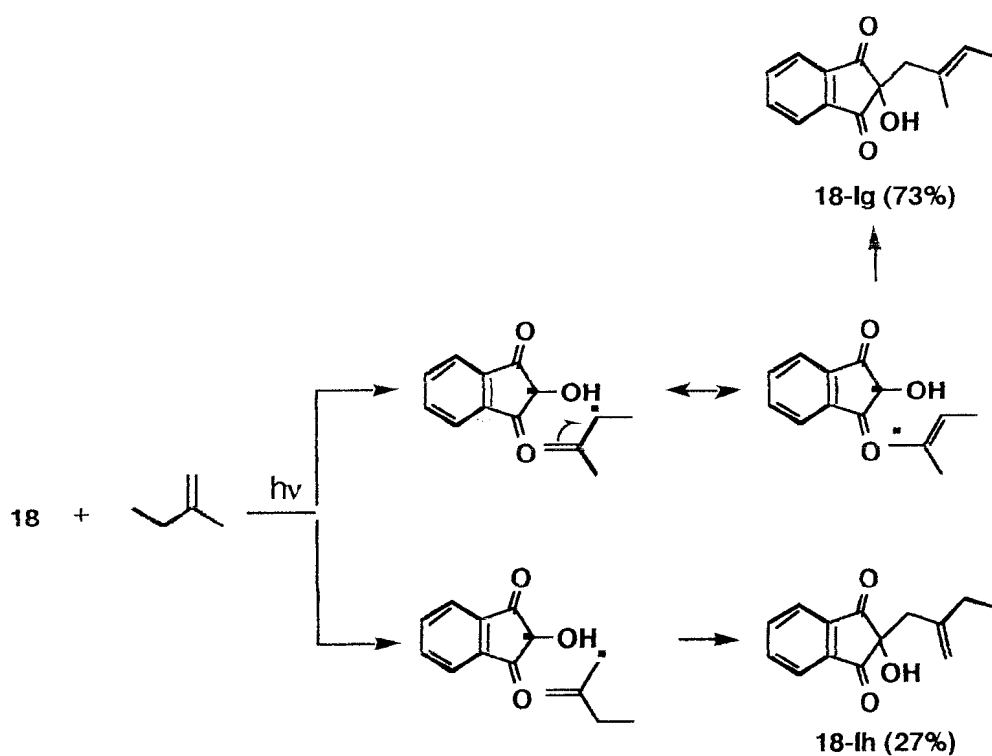
Esquema 4.14 Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.



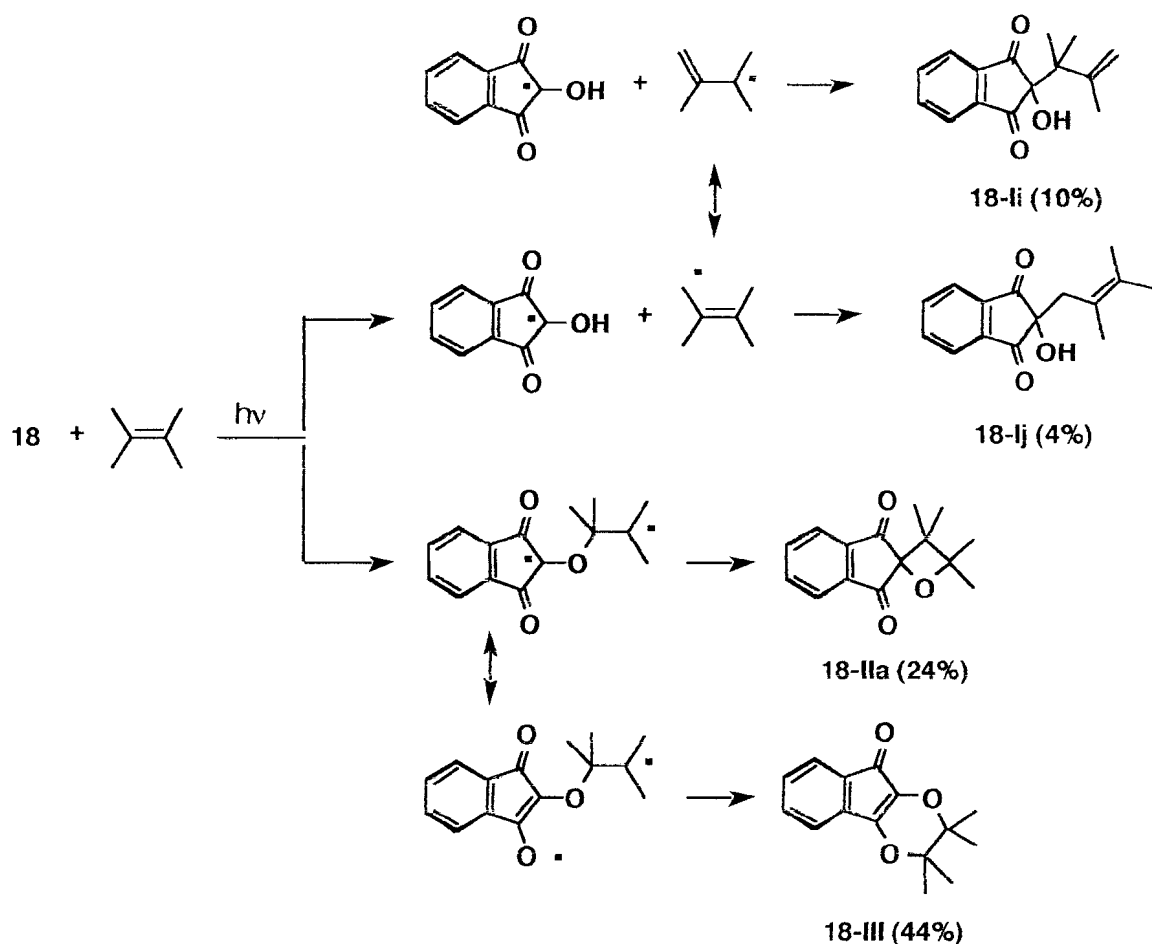
Esquema 4.15 Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2,5-dimetil-1,5-hexadieno.



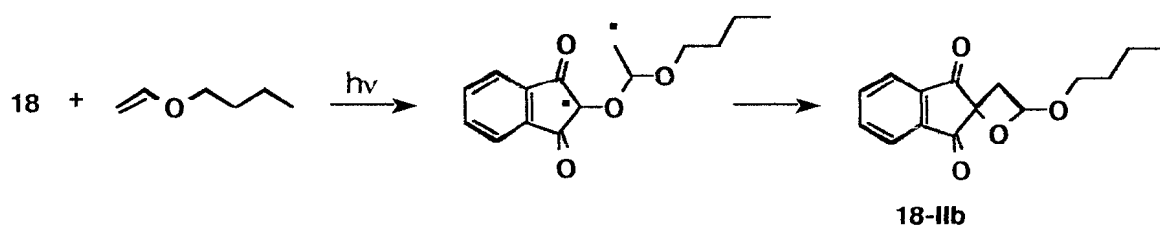
Esquema 4.16 Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 1,5-hexadieno.



Esquema 4.17 Reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2-metil-1-buteno.



Esquema 4.18 Reação de abstração de hidrogênio e de fotocicloadição [4+2] e [2+2] de 1,2,3-indanotriona a 2,3-dimetil-2-buteno.



Esquema 4.19 Reação de fotocicloadição [2+2] de 1,2,3-indanotriona a éter *n*-butil vinílico.

É esperado que a distribuição dos produtos nas reações de abstração de hidrogênio seja dirigida pela combinação dos radicais alílicos mais estáveis com o radical cetila derivado da tricetona. Entretanto, não foram observados produtos derivados do radical alílico secundário inicialmente formado nas reações com 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 1,5-hexadieno e 2-metil-1-buteno. Nestes casos, o radical primário derivado da abstração inicial de um sítio alílico secundário é o responsável pela formação de produtos. Isto indica que não ocorre a separação do par de radicais pelo solvente, de maneira que a reação de combinação destes radicais é extremamente rápida. A separação do par de radicais pelo solvente pode ocorrer, em parte, dependendo da sua estabilidade. Assim, na reação com 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, a formação do produto **18-Ib**, em baixa percentagem quando comparado a **18-Ia**, é possível porque o radical alílico é estabilizado por ressonância.

Nas reações com 2,5-dimetil-1,5-hexadieno e 2-metil-2-buteno os produtos presentes em menor quantidade (**18-Ie** e **18-Ih**) são formados pela abstração de um hidrogênio alílico primário.

Os produtos **18-Ia** e **18-Ic-i** são semelhantes aos observados nas reações térmicas, conhecida como reação ene, entre 1,2,3-indanotriona e olefinas.¹⁰⁶ Estas reações são realizadas em solventes apróticos a temperaturas que variam entre 70 °C e 130 °C ou em presença de ácido de Lewis. Entretanto, a possibilidade de, no nosso caso, os produtos formados serem derivados de um processo térmico pode ser eliminada porque na ausência de luz estes produtos não são observados. Foi demonstrado recentemente que os produtos de abstração de hidrogênio alílico pelo tripleto

de **18** são rapidamente formados mesmo a temperatura de cerca de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que não condiz com o envolvimento de um processo térmico.⁸² As reações térmicas são feitas a temperaturas bem maiores do que as fotoquímicas (temperatura ambiente) e a descoloração das soluções é bem mais lenta (de 4 a 145 horas). Além disso, as reações térmicas são mais regio- e estereosseletivas e não formam produtos rearranjados, característicos do envolvimento de um intermediário radical, como ocorre na reação com 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2-metil-2-buteno⁸² e 2,3-dimetil-2-buteno.¹⁰⁷

Os produtos derivados da abstração de um hidrogênio alílico do 2,3-dimetil-2-buteno confirmam os mecanismos propostos para as demais olefinas. Nesta reação, a abstração do hidrogênio leva à formação de dois produtos, isto é **18-li** e **18-lj**, porque é possível a separação pelo solvente do par de radical inicialmente formado devido à grande estabilidade do radical alílico terciário. Além disso, a combinação rápida dos radicais sem que haja a separação pelo solvente é desfavorecida por efeitos estéricos entre as carbonilas do radical cetila e os grupos metila do radical alílico.

A reação entre 1,2,3-indanotriona e 2,3-dimetil-2-buteno também fornece os produtos da fotocicloadição [2+2] e [4+2]. Nesta reação há uma clara preferência para a formação de um birradical-1,4 sobre a formação de um par de radicais resultante de um processo inicial de abstração de hidrogênio. Comparando-se a distribuição de produtos obtidos com a reação em presença de 2-metil-2-buteno,⁸² pode-se observar que o aumento de substituintes metila na dupla ligação aumenta a quantidade de produtos derivados de um birradical, ao contrário do comportamento dos compostos α -dicarbonilados, tais

como 9,10-fenantrenoquinona e 1,1,4,4-tetrametil-1,4-diidro-2,3-naftalenodiona.^{33,51}

O comportamento fotoquímico de **18** envolve um estado excitado triplete de caráter $n\pi^*$,^{70,82} que em presença de olefinas é controlado pela substituição na dupla ligação. Em geral, olefinas contendo hidrogênio alílico mono e di-substituídas leva somente a produtos de abstração de hidrogênio, enquanto que olefinas tri- e tetra-substituídas levam a produtos derivados dos processos de abstração de hidrogênio e de fotocicloadição (tabela 4.1).¹⁰⁷ Em presença de olefinas sem hidrogênio alílico ricas em elétrons, a fotólise de **18** produz oxetanas com rendimento quântico próximo da unidade, enquanto que com olefinas contendo grupos aceptores de elétrons não se observa a formação de produtos.⁸² Por outro lado, a fotólise na presença de *cis*-ou *trans*-estilbeno não levou à formação de produtos, sendo observada a isomerização da olefina e a mesma razão de diastereoisômeros foi obtida, independente da configuração do isômero de partida.

A distribuição dos produtos entre reações de cicloadição e de abstração de hidrogênio para o triplete de **18** é definida por fatores eletrônicos, enquanto que nas reações de α -dicetonas os efeitos estéricos são mais importantes, como pode ser observado nos esquemas 1.6 e 1.12. Este fato pode estar associado ao maior caráter eletrofílico da carbonila excitada em compostos tricarbonilados. Provavelmente ocorre a formação de um exciplexo que se divide em produtos de cicloadição ou de redução. Quando o potencial de ionização do etileno é mais baixo, interações por transferência parcial de carga são favorecidas e podem levar a produtos de cicloadição. No presente caso, a

transferência de um elétron da olefina para a carbonila excitada não deve ocorrer porque as reações de **18** são regioseletivas e as constantes de velocidade de reação são menores do que as esperadas neste processo (tabela 3.28).

Tabela 4.1 Distribuição dos produtos na fotólise de **18** em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico em função da substituição na olefina.

Olefina	Abstração de Hidrogênio (%)	Fotocicloadição (%)
1,5-hexadieno	100	
2,4,4-trimetil-1-penteno ^a	100	
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	100	
cicloexeno ^b	100	
2-metil-1-buteno	100	
2,5-dimetil-2,4-hexadieno	100	
2-metil-2-buteno ^a	82	18
2,3-dimetil-2-buteno ^c	18	82

^a Referência 82.

^b Referência 81.

^c Referência 107.

Por outro lado, se a interação entre a carbonila excitada e a olefina resultar na formação de um birradical-1,4, a ciclização deste intermediário para formar oxetanas ou dioxenos também é dirigida por fatores estéricos, de forma semelhante à que acontece com as α -dicetonas. Assim, substratos que levariam a um anel de 4 membros altamente tensionado a partir de um

intermediário birradical-1,4 muito estável, como ocorre com 2,3-dimetil-2-buteno, favorece a formação de dioxenos através de um birradical-1,6.

A reação com éter *n*-butil vinílico só produziu um produto (**18-IIb**) derivado de um birradical-1,4 menos estável. Neste caso, produtos de fotocicloadição [4+2] não foram encontrados, o que comprova que a ciclização para formar um anel de 6 membros só ocorre se houver impedimento estérico na formação da oxetana.

Foi observado anteriormente na reação entre **18** e 2-metil-2-buteno que os produtos esperados do radical alílico e do birradical-1,4 mais estáveis não são formados, indicando que a formação dos produtos é completamente definida pela aproximação menos impedida entre **18** e as olefinas (esquema 1.21). O mesmo ocorre na reação de abstração de hidrogênio com 2,4,4-trimetil-1-penteno (esquema 1.20).⁸² Assim, o produto **18-IIb**, que advém de um birradical-1,4 primário menos estável, está de acordo com o mecanismo proposto anteriormente, em que a aproximação menos impedida (a) levará a um exciplexo dirigido por fatores estéricos e responsável pela formação do produto (figura 4.6).

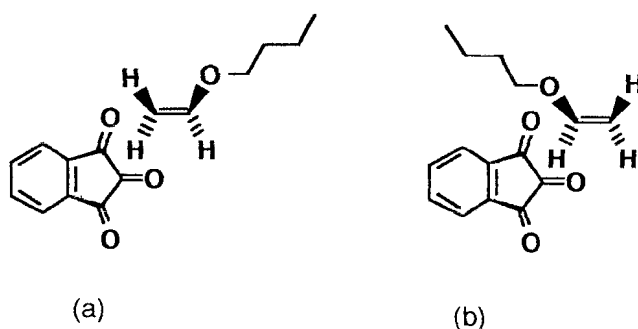


Figura 4.6 Aproximações perpendiculares possíveis entre o o triplete de **18** e éter *n*-butil vinílico para a formação de (a) **18-IIb** e (b) do produto derivado de um birradical-1,4 secundário (não observado).

Os resultados da fotólise de **18** com olefinas mostram que a orientação dos substratos é mais importante do que a estabilidade do birradical na definição da regioquímica da reação. Isto está de acordo com uma série de resultados da reação de Paternò-Büchi, onde tem sido proposto o envolvimento de um exciplexo como intermediário da reação baseado em dados espectroscópicos obtidos em algumas reações.^{5,7,108-110} Foi observado que a orientação é muito mais importante quando se tem substituintes altamente polarizáveis na dupla ligação, como no caso de um éter enólico, do que grupos alquila.¹¹¹ A existência de exciplexos como intermediários na reação de Paternò-Büchi ainda é questionada, mas tem sido sugerida a fim de explicar a regiosseletividade de muitas reações que não são dirigidas pela estabilidade do birradical-1,4. Este tipo de comportamento também é observado nas reações de fotocicloadição [2+2] de enonas cíclicas a etilenos ricos em elétrons, onde a regiosseletividade é dependente da concentração dos reagentes, o que sugere a formação de complexos no estado fundamental e no estado excitado.¹¹²

Se o mecanismo não dependesse de fatores estéricos o principal produto da reação de fotocicloadição [2+2] com éter *n*-butil vinílico deveria advir da interação da carbonila excitada com o carbono 2 do grupo vinílico do éter, que forneceria um centro radicalar em carbono secundário vizinho a um átomo de oxigênio. Estes resultados mostram que a natureza dos produtos nas reações do estado excitado triplete de **18** com olefinas é dirigida principalmente pela aproximação entre os reagentes e que os efeitos eletrônicos são predominantes somente quando os efeitos estéricos são muito pequenos. O

tipo de aproximação mostrado nas figuras 4.3 e 4.4 para as reações de acenaftenoquinona com 2-metil-1-buteno e com 2-metil-2-buteno, respectivamente, não é possível nas reações do triplete de **18**, pois levariam aos produtos derivados dos birradicais ou dos radicais alílicos mais estáveis. Assim como observado nas reações fotoquímicas da dicetona, é possível notar o complexo excitado não pode ter uma estrutura simétrica envolvendo o orbital n em relação à dupla ligação. Provavelmente este fato se deve à polarização das ligações dos substratos no complexo excitado que precede à formação dos radicais, levando à rápida combinação dos centros radicalares, tanto nas reações de abstração de hidrogênio quanto nas reações de fotocicloadição.

A alta taxa de conversão na irradiação de 1,2,3-indanotriona em presença de olefinas sugere que os rendimentos quânticos de formação dos produtos são próximos de um. Além disso, não foi observada uma mudança de comportamento variando-se a polaridade do solvente, o que indica que um mecanismo de transferência de elétrons para formar intermediários íons radicais não está envolvido nas reações do triplete de **18**. Estes resultados são coerentes com os experimentos de fotólise com pulso de laser (tabela 3.28), onde foi observado que as constantes de velocidade de reação do triplete de **18** por olefinas são muito menores do que as esperadas de um processo de transferência de elétrons.

Os resultados indicam que as reações de **18** em presença de alquenos podem ser explicados mecanisticamente por uma interação primária entre o triplete de 1,2,3-indanotriona e a olefina, formando um exciplexo com algum caráter de transferência de carga, em que a olefina é o doador e a tricetona o

acceptor de elétrons. Uma vez que a natureza topológica das superfícies para a formação dos produtos de cicloadição é a mesma que para abstração de hidrogênio, o exciplexo leva à formação de um par de radicais ou de um birradical-1,4, conforme a estrutura da olefina.

4.2.2. Reatividade de 1,2,3-indanotriona, 5-metoxi-1,2,3-indanotriona e 1*H*- benz[*f*]-1,2,3-indanotriona

As constantes de velocidade observadas para as reações entre 1,2,3-indanotriona excitada e olefinas são coerentes com um mecanismo de adição pela transferência de um átomo de hidrogênio ou pela interação do orbital *n* semi-ocupado da carbonila com o orbital π do etileno. Como esperado, nas reações que levaram à formação de produtos de fotocicloadição, as constantes de velocidade foram maiores do que as observadas para a abstração de hidrogênio alílico.

Assim como ocorreu nas reações de **6**, as constantes de velocidade para as tricetonas **18**, **22** e **23** aumentam com a densidade eletrônica na olefina, tanto para as reações de cicloadição, quanto para a abstração de hidrogênio, e este efeito predomina sobre fatores estéricos. Para o primeiro caso, pode-se comparar, como exemplo, os valores obtidos em presença 1,5-hexadieno [$2,3 \times 10^5$ (**18**), $1,6 \times 10^5$ (**22**) e $1,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**23**)] com os valores em presença de 2,5-dimetil-1,5-hexadieno [$4,8 \times 10^5$ (**18**), $2,7 \times 10^5$ (**22**) e $3,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**23**)]; e para o segundo, os valores obtidos em presença de éter etil vinílico [$7,1 \times 10^6$ (**18**) e $1,9 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**22**)] com os valores obtidos para o éter etil 1-propenílico [$1,9 \times 10^8$ (**18**) e $1,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**22**)].

Em geral, um comportamento semelhante ao observado para 1,2,3-indanotriona foi encontrado na supressão do triplete de 5-metoxi-1,2,3-indanotriona e 1*H*-benz[*f*]-1,2,3-indanotriona. Entretanto, nos processos de supressão do triplete de **23** em que é esperado a interação do orbital *n* semi-ocupado da carbonila excitada com os elétrons π da olefina, tais como nas reações com 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, éter etil vinílico, éter *n*-butil vinílico, éter *iso*-butil vinílico, éter etil 1-propenílico, as constantes de velocidade obtidas foram extremamente baixas. A análise dos decaimentos do transiente monitorado a 460 nm em presença de 2-metil-2-buteno e 2,3-dimetil-2-buteno (figuras 3.45, 3.46 e 3.48) mostra que após a adição de pequenas quantidades das olefinas ocorre a formação de um outro transiente que, entretanto, possui um espectro de absorção sobreposto ao espectro do triplete de **23**. Este transiente pode estar associado à absorção de um complexo excitado ou de um birradical-1,4. Como é esperado que o tempo de vida de um birradical-1,4 ou de um complexo excitado deste tipo seja muito curto, a detecção destes intermediários nas reações de cicloadição não tem sido confirmada. Na reação entre benzofenona e cicloexeno,¹¹³ 2,3-dimetil-2-buteno ou éter etil vinílico,²³ um transiente com absorção máxima em torno de 320 nm e tempos de vida de 25 μ s para a reação com cicloexeno, e entre 1,5 e 4 ns para as duas últimas olefinas, dependendo das condições da reação, foi assinalado para o intermediário birradical-1,4 e, em presença de dioxeno, o birradical-1,4 foi associado a um transiente com absorção máxima a 535 nm e tempo de vida de 1,6 ns.¹¹⁰

A supressão do triplete de **18** por *cis*- ou *trans*-estilbeno por

transferência de energia não é possível devido à grande diferença entre a energia triplete da tricetona ($E_T = 42 \text{ kcal/mol}$)^{69,70} e o *cis*-estilbeno ($E_T = 54,3 \text{ kcal/mol}$) ou o *trans*-estilbeno ($E_T = 49,3 \text{ kcal/mol}$),³⁸ o que é coerente com o envolvimento de um exciplexo na supressão que leva à isomerização da olefina. As constantes de velocidade observadas neste caso e na supressão de **22** são coerentes com o mecanismo proposto. No entanto, para o triplete de **23** os valores das constantes de velocidade de supressão por estas olefinas são 100 vezes maiores do que os encontrados para o triplete de **18** ou **22**. As constantes de velocidade observadas neste caso ($2,8 \times 10^9$ e $3,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, em presença de *cis*- e *trans*-estilbeno, respectivamente), bem como os valores encontrados com 1,3-cicloexadieno ($3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno ($1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), sugerem um mecanismo de transferência de energia no processo de supressão. Como a transferência de energia seria um processo endotérmico, pois a diferença de energia entre os estados excitados triplete da tricetona ($E_T = 40 \text{ kcal/mol}$) e das olefinas é muito grande, o mecanismo pode envolver interações por transferência de carga ou pode estar presente uma pequena concentração do triplete do hidrato de **23** produzido por um equilíbrio no estado estacionário. O mesmo argumento pode ser usado para explicar os altos valores encontrados na supressão do triplete de **18** por 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e do triplete de **22** por 1,3-cicloexadieno ou 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.

O gráfico da figura 4.7, que mostra a correlação entre os valores das constantes de velocidade observadas na supressão de **18** em benzeno com o potencial de ionização do cicloexeno, 1,4-cicloexadieno, 2-metil-2-buteno, 2-

metil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, *trans*-piperileno, éter etil vinílico, éter *iso*-buril vinílico e éter etil 1-propenílico, é linear ($r = 0,98$) com uma inclinação de $-2,7/eV$. Na figura 4.8 encontra-se a correlação obtida para **22** ($-2,6/eV$, $r = 0,95$). Em ambos os casos, pode-se observar, assim como foi proposto anteriormente para a acenaftenoquinona, que os valores das constantes de velocidade estão coerentes com um processo que envolve a formação de um complexo, mas não leva à transferência de elétrons. Uma vez que algumas constantes de velocidade obtidas para 1H-benz[*f*]-1,2,3-indanotriona não correspondiam somente ao processo de supressão do triplete de **23**, não foi observada a correlação destas constantes com o potencial de ionização das olefinas.

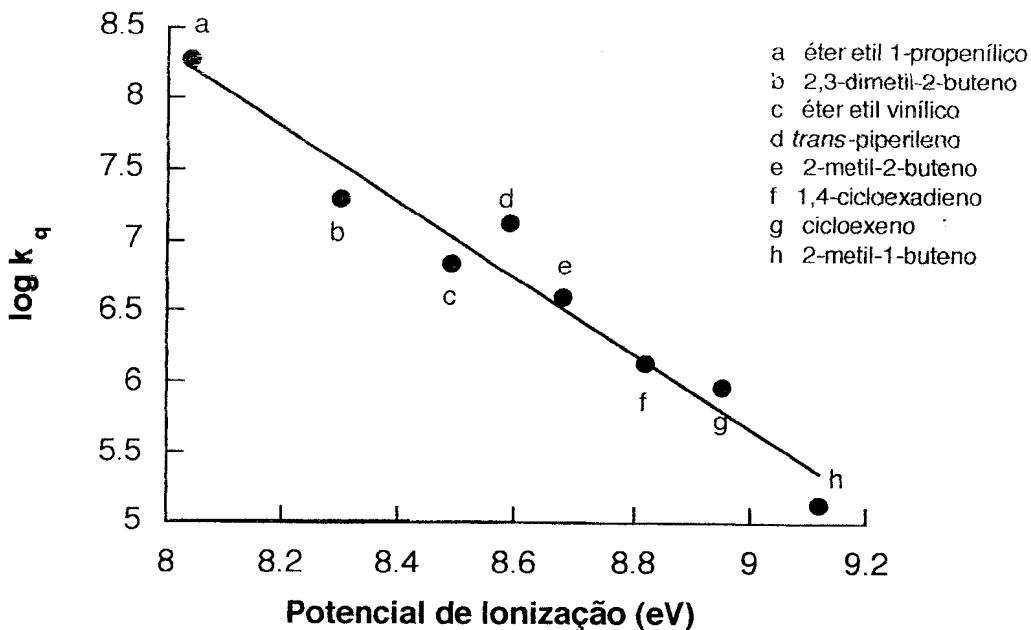


Figura 4.7 Dependência das constantes de velocidade de supressão do triplete de **18** com o potencial de ionização das olefinas.

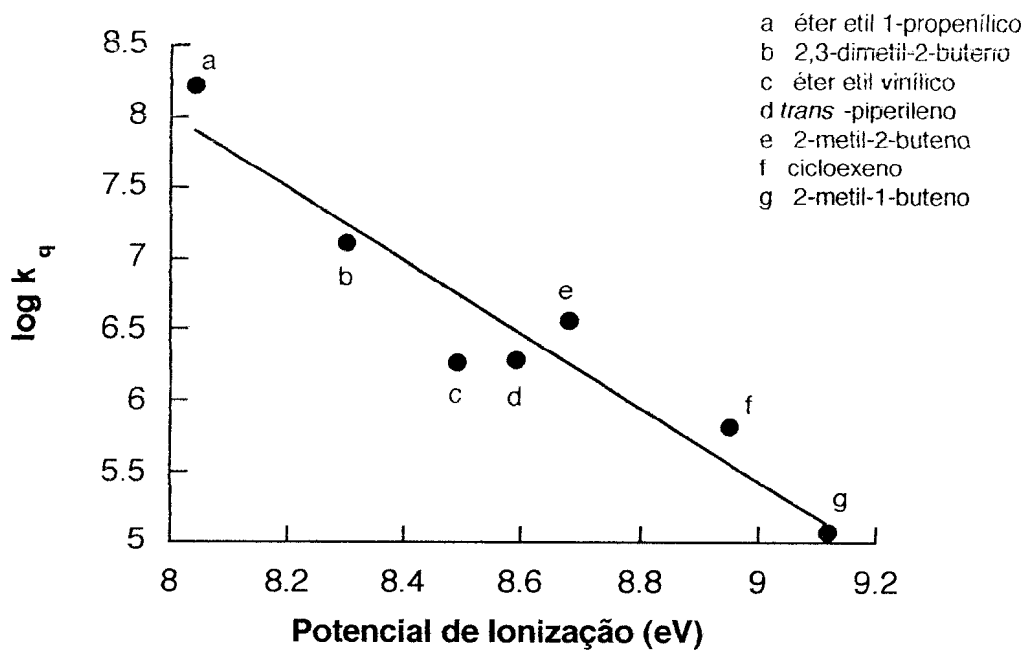
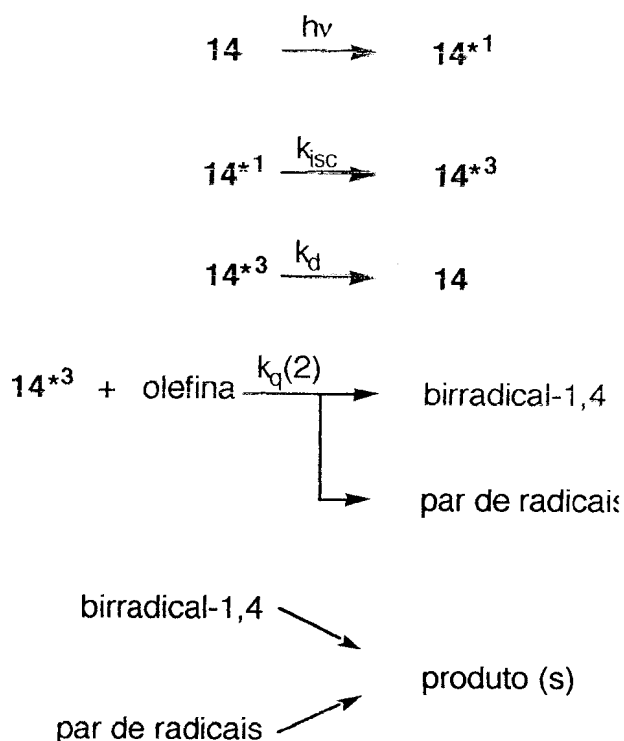


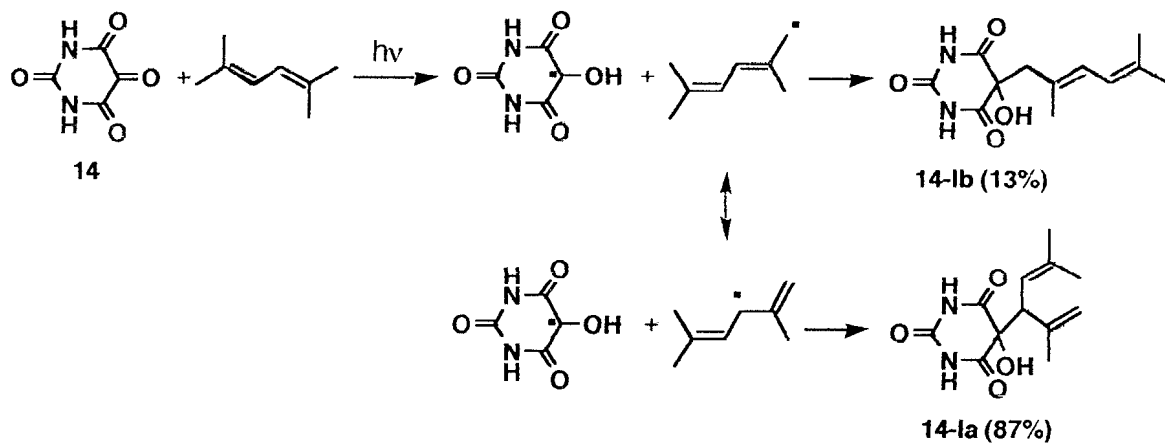
Figura 4.8 Dependência das constantes de velocidade de supressão do triplete de **22** com o potencial de ionização das olefinas.

4.2.3. Fotólise de aloxano em presença de olefina

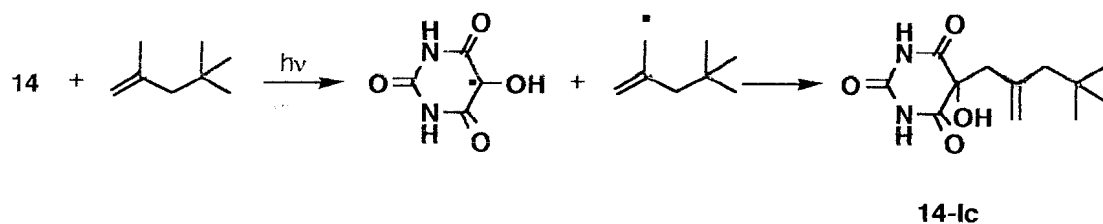
O mecanismo das reações fotoquímicas de aloxano (**14**) em presença de olefinas é similar ao das reações de 1,2,3-indanotriona (esquema 4.20). A fotólise de **14** em acetona na presença de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-2-buteno ou 1-metil-1-ciclopenteno resulta na formação de produtos derivados da abstração de um átomo de hidrogénio (esquemas 4.21-4.25). Por outro lado, a irradiação em presença de éter etil 1-propenílico levou à formação de produtos de fotocicloadição [2+2] e [4+2] (esquema 4.26).



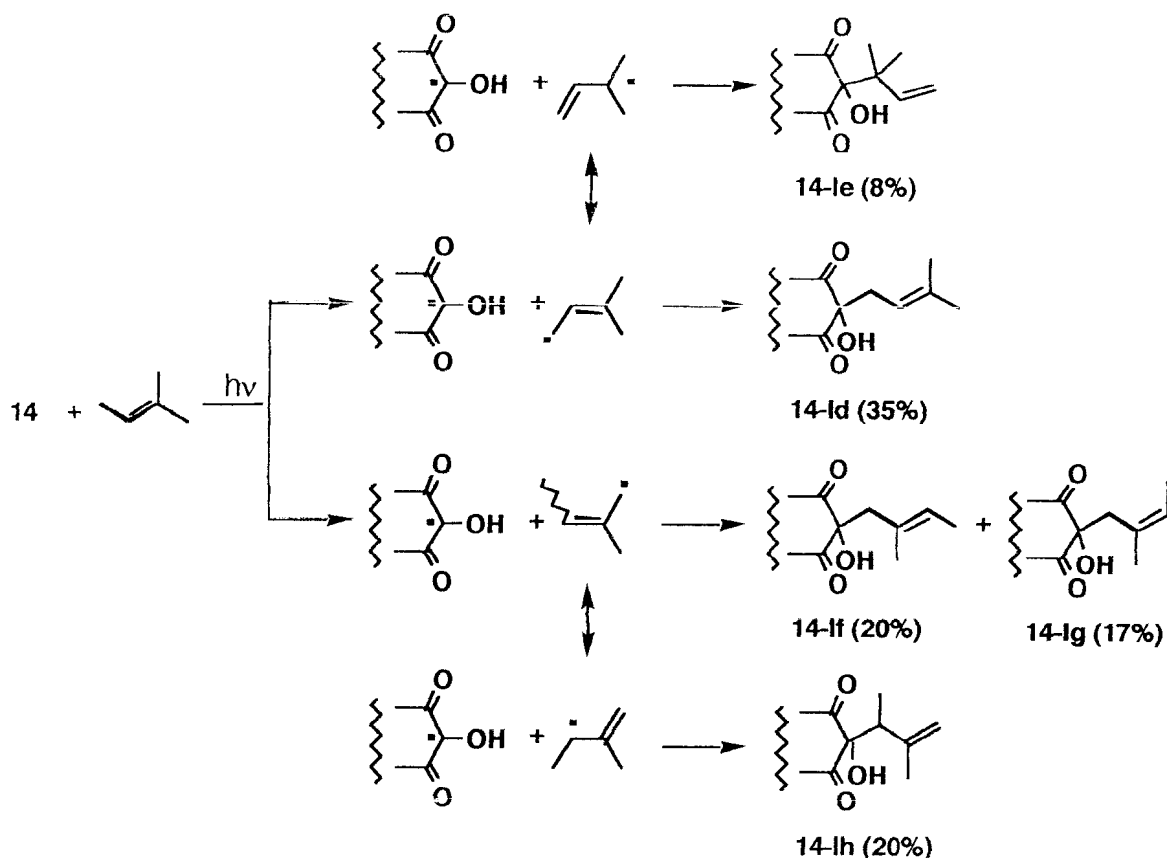
Esquema 4.20 Proposta mecanística para a reação entre aloxano excitado e olefinas.



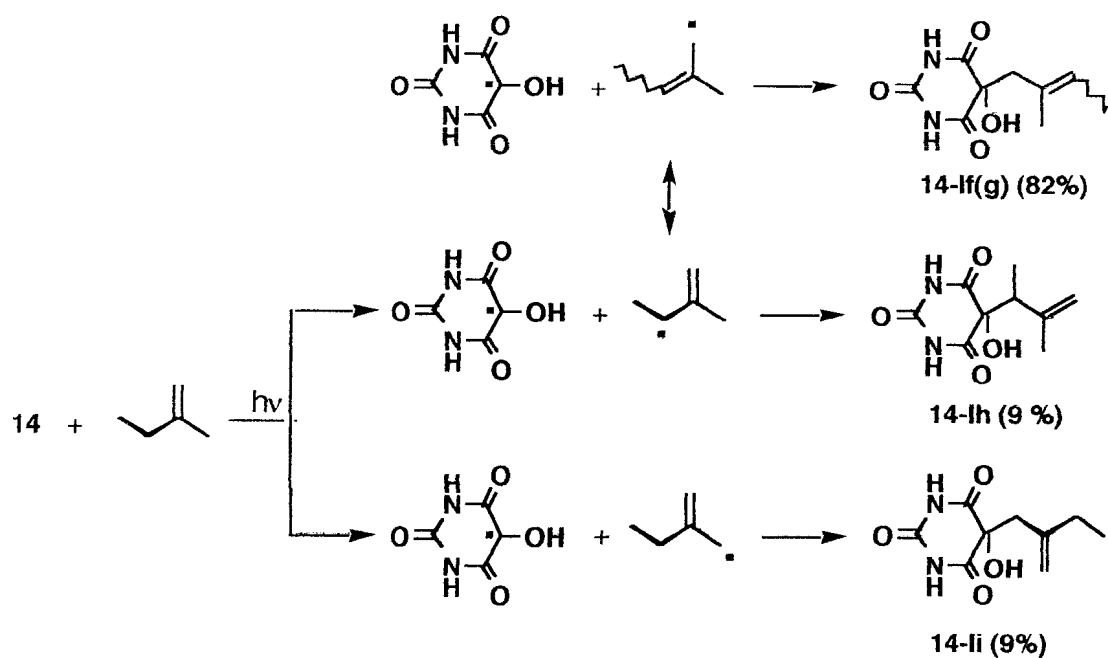
Esquema 4.21 Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno



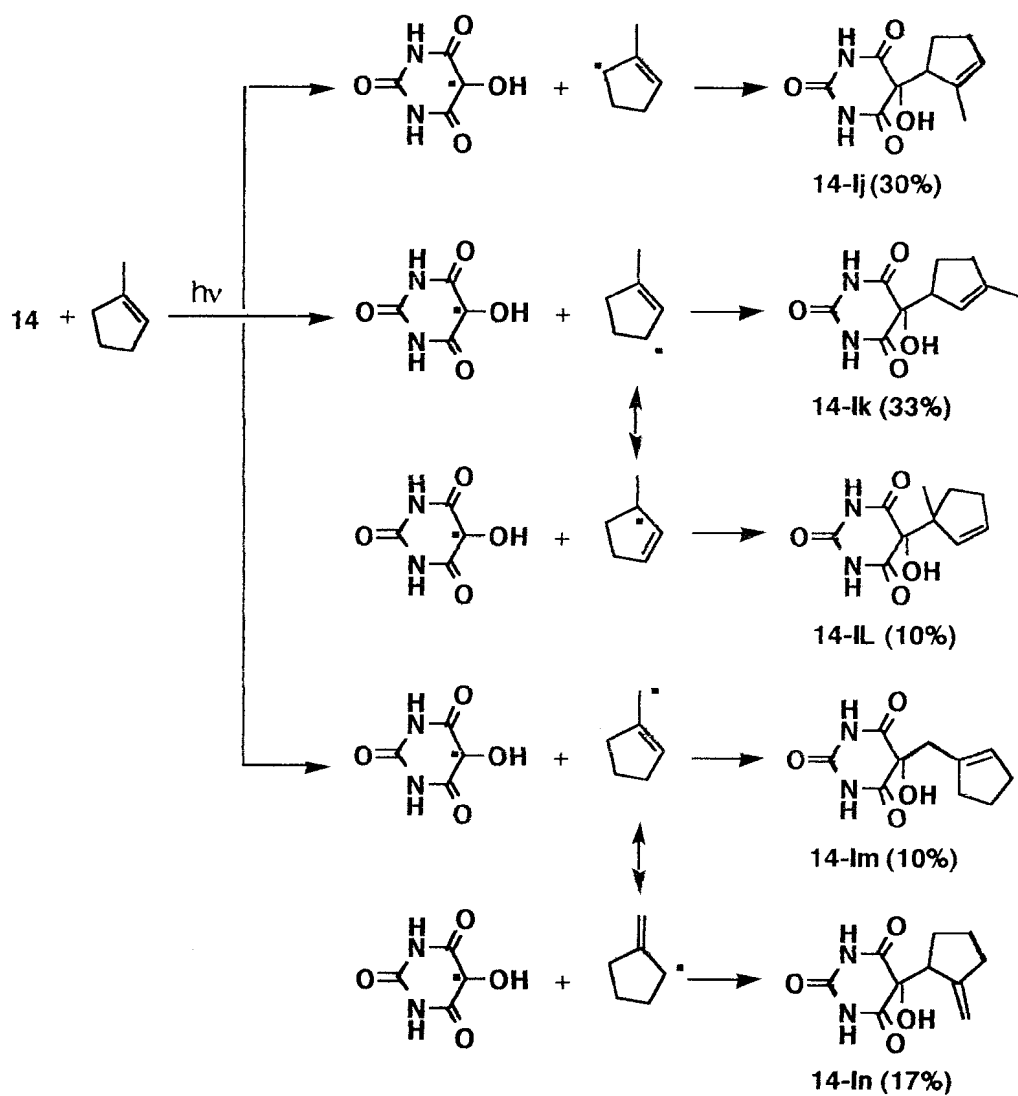
Esquema 4.22 Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2,4,4-trimetil-1-penteno.



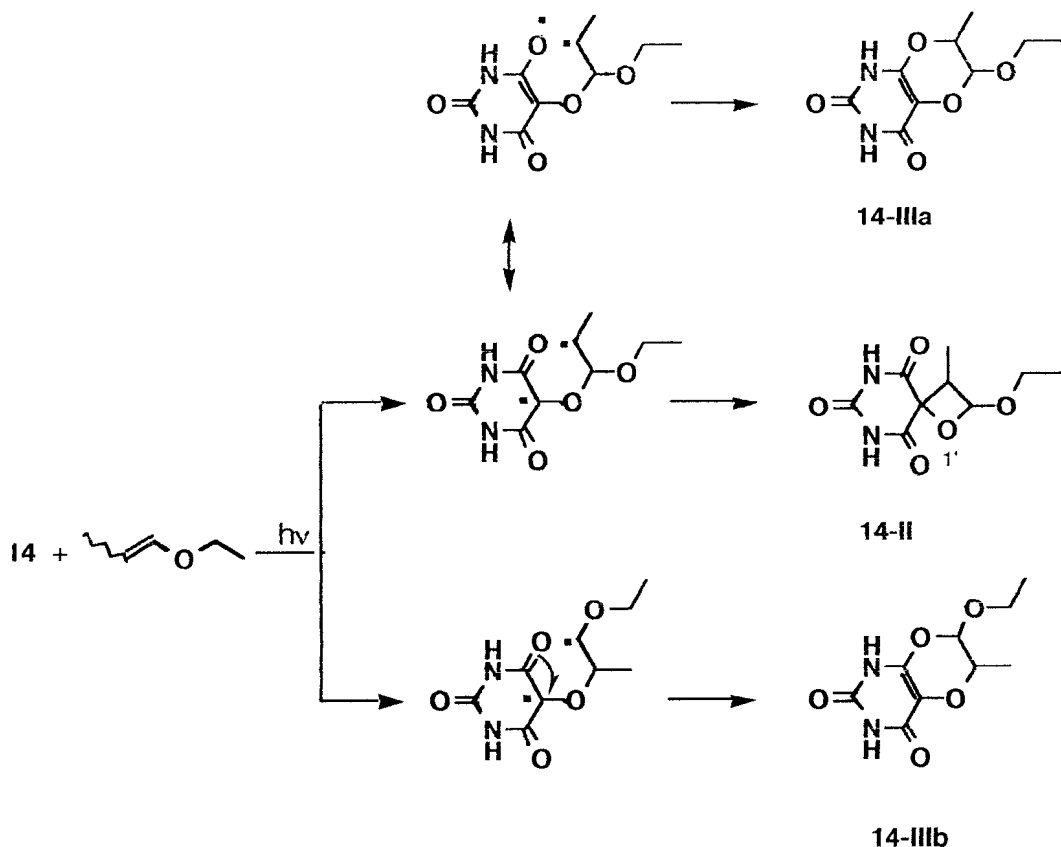
Esquema 4.23 Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2-metil-2-buteno.



Esquema 4.24 Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 2-metil-1-buteno.



Esquema 4.25 Reação de abstração de hidrogênio de aloxano a 1-metil-1-ciclopenteno.



Esquema 4.26 Reação de fotocicloadição [2+2] e [4+2] de aloxano a éter etil 1-propenílico

A análise dos produtos da reação mostra, como era esperado, que as considerações feitas anteriormente para 1,2,3-indanotriona, no que diz respeito à preferência pela formação de produtos derivados da abstração de um hidrogênio alílico ou de fotocicloadição, são as mesmas nas reações fotoquímicas de **14**. Entretanto, comparando-se os produtos obtidos nas duas reações pode-se observar que os efeitos estéricos envolvidos são diferentes.

Os produtos derivados da abstração do hidrogênio alílico do 2,4,4-trimetil-1-penteno por 1,2,3-indanotriona (esquema 1.20) e aloxano (esquema 4.22) são semelhantes, o que mostra que a aproximação entre o carbono secundário e a carbonila nos dois casos é impedida pela presença do grupo

tert-butila ligado aquele carbono.

Nas reações de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona pode-se observar que, a menos que o radical alílico seja muito estável favorecendo a separação do par de radicais pelo solvente, a combinação entre os centros radicalares é muito rápida devido à polarização das ligações levando, em alguns casos, à formação exclusiva ou preferencial de produtos derivados do radical alílico menos estável. Além disso, foi observado que a formação inicial dos radicais é completamente dirigida por fatores estéricos e os efeitos eletrônicos são importantes somente quando os efeitos estéricos são mínimos.

A distribuição dos produtos nas reações de **18** e **14** com 2,5-dimetil-2,4-hexadieno mostra que, ocorrendo a separação dos radicais pelo solvente, a combinação dos mesmos não leva à formação do mesmo tipo de produto. Para **18** foi observado que este processo favorece a formação do radical mais estável, enquanto que na reação com **14** o produto secundário é derivado do radical alílico primário. Pode-se observar que a combinação rápida dos radicais alílicos, que ocorre nas reações de 1,2,3-indanotriona sem que haja a separação pelo solvente, não é a principal responsável pela distribuição dos produtos nas reações do aloxano. Este efeito é evidenciado na reação com 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno e 1-metil-1-ciclopenteno, pois os produtos derivados deste processo encontram-se em maior quantidade somente quando o centro radicalar não é muito substituído.

Na reação com 2-metil-2-buteno existe uma pequena preferência para a abstração do hidrogênio do carbono 4 levando a um radical alílico terciário, o que não foi possível para a 1,2,3-indanotriona (esquema 1.21). Isto sugere que

a aproximação entre os reagentes é menos impedida nas reações com o aloxano, embora este fator também esteja presente. Entretanto, uma vez formado o radical alílico no carbono 4 seria esperado que o produto derivado do radical terciário (**14-le**, 8%) estivesse em maior quantidade, tanto pela estabilidade do mesmo, quanto pela combinação rápida dos centros radicalares, o que não foi observado. Neste caso, o produto derivado do radical alílico primário (**14-ld**, 35%) é favorecido indicando que na combinação dos centros radicalares existe uma preferência pelo centro alílico menos substituído. O mesmo comportamento é observado na abstração do hidrogênio do carbono 1 [produtos **14-lf** (20%), **14-lg** (17%) e **14-lh** (20%)], onde a proporção relativa entre os produtos, comparada com a abstração do hidrogênio ligado ao carbono 4, mostra que com o aumento do número de substituintes no centro radicalar, aumenta-se a tendência de formação dos produtos derivados dos radicais menos estáveis. Pode-se observar, no entanto, que a combinação rápida sugerida nas reações de **18** também contribui para a formação dos produtos, pois em presença de 2-metil-2-buteno ou 1-metil-1-ciclopenteno o produto derivado do radical terciário também está presente, o que não ocorreu na reação com 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, onde este produto deveria ser derivado da separação dos radicais pelo solvente. Este mecanismo é confirmado pela distribuição dos produtos **14-lf**, **14-lg** e **14-lh** formados em presença de 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno, onde pode-se observar o aumento relativo da quantidade de produto derivado deste processo.

A aproximação menos impedida entre os reagentes na fotólise de **14** é

confirmada em presença de 2-metil-1-buteno. Enquanto na reação com **18** ocorre a formação de 27% do produto derivado da abstração do hidrogênio alílico primário (**18-lh**), na reação com **14** temos a formação de 9% deste produto (**14-li**), confirmando que as reações de 1,2,3-indanotriona são mais regioseletivas devido à uma preferência estérica na aproximação da olefina à carbonila excitada. Assim, na reação de abstração de hidrogênio do 1-metil-1-ciclopenteno pelo aloxano, todos os produtos esperados deste processo são formados (**14-lj-n**), observando-se uma pequena preferência para a formação dos produtos em que a aproximação é menos impedida [**14-lj**, **14-lm** e **14-ln** (57%), figura 4.9a] em detrimento dos derivados dos radicais mais estáveis [**14-lk** e **14-lL** (43%), figura 4.9b].

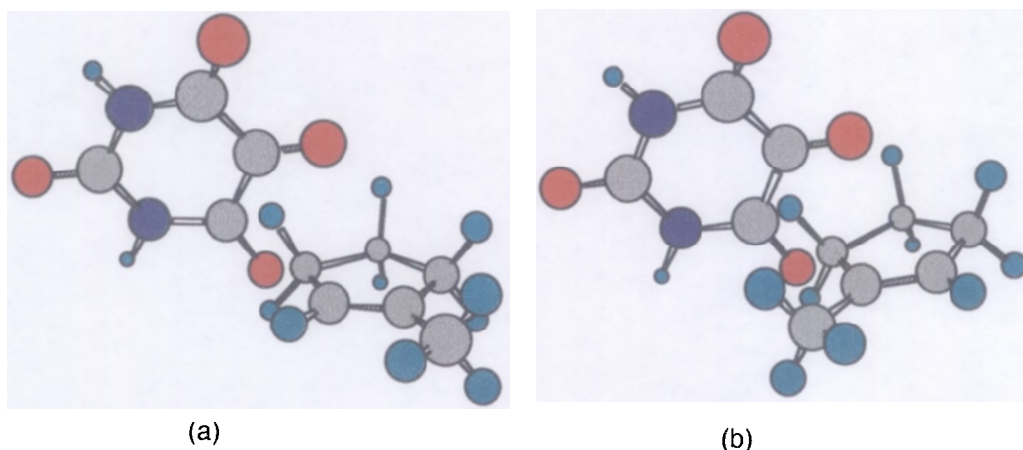


Figura 4.9 Aproximações perpendiculares possíveis entre o o tripleto de **14** e 1-metil-1-ciclopenteno para a formação de (a) **14-lj**, **14-lm** e **14-ln** e (b) **14-lk** e **14-lL**.

Em presença de um substrato rico em elétrons, como na reação com éter etil 1-propenílico, a supressão do estado tripleto de **14** leva à formação de

produtos de fotocicloadição (**14-II**, **14-IIIa** e **14-IIIb**). Apesar de não ter sido possível se fazer a quantificação destes produtos e a determinação dos outros produtos formados, uma vez que se obteve uma mistura complexa de produtos e os sinais nos espectros de RMN encontravam-se sobrepostos, é possível verificar que existe um controle por fatores estéricos na interação da carbonila triplete com a olefina para formar o birradical-1,4 menos estável, pois através das intensidades relativas dos espectros de RMN¹H e RMN¹³C observa-se que o produto **14-IIIb** se encontra em menor quantidade. Este resultado é coerente com os observados nas reações de abstração de hidrogênio, onde a aproximação menos impedida promove a formação de radicais alílicos menos estáveis em competição com os mais estáveis. Uma vez formado o birradical-1,4, ocorre uma preferência para a formação de dioxenos através do birradical-1,6. Isto contrasta com o comportamento observado anteriormente na fotólise de 1,2,3-indanotriona⁸² e de acenaftenoquinona. Em virtude da substituição na oxetana não ser um impedimento para a sua formação, comparando-se com os resultados das outras cetonas, poderia se esperar que este produto fosse o principal. No entanto, o processo de fotocicloadição [4+2] é preferencial, mostrando que existe um impedimento estético para a ciclização do birradical-1,4.

Em geral, o mecanismo das reações fotoquímicas de 14 em presença de olefinas deve envolver a formação inicial de um exciplexo dirigido por fatores estéricos na aproximação entre os reagentes, seguido da formação dos radicais alílicos ou birradicais-1,4, conforme o caso. Como os efeitos estéticos na interação entre a carbonila triplete e a olefina são menores do que nas

reações com 1,2,3-indanotriona, observa-se a formação de todos os produtos possíveis com uma pequena preferência pela aproximação menos impedida, independente de levar a intermediários menos estáveis. Na combinação entre os radicais alílicos, uma parte dos radicais é separada pelo solvente e outra parte se combina rapidamente, principalmente quando o centro alílico é pouco substituído, de maneira semelhante às reações de **18**. Os resultados obtidos nas reações de abstração de hidrogênio, bem como nas reações de fotocicloadição, onde observa-se que ocorre uma preferência pela formação de dióxenos, mostra que, uma vez formados os intermediários, na combinação entre os centros radicalares existem grandes efeitos estéticos, provavelmente devido a uma mudança na conformação do anel aloxânico, que impedem a formação dos produtos derivados dos radicais alílicos mais estáveis ou dos produtos de fotocicloadição [2+2].

5. Conclusão

A fotoquímica de compostos di- e tricarbonilados vicinais cíclicos é semelhante à descrita para monocetonas. A irradiação destes compostos em presença de olefinas leva à formação de produtos de fotocicloadição e de abstração de hidrogênio, quando a reação é feita em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico.

O estado excitado triplete $\pi\pi^*$ de acenaftenoquinona (**6**) em presença de olefinas forma produtos de fotocicloadição [2+2] ou [4+2], por um mecanismo que envolve a formação inicial de um birradical-1,4. Em geral, os efeitos eletrônicos predominam sobre os efeitos estéricos na distribuição dos produtos. Pela comparação dos resultados obtidos nas reações das dicetonas é possível observar que a reatividade depende da estrutura do substrato, pois não se observa a supressão do estado excitado de aceantrenoquinona (**35**) com a maioria das olefinas nas faixas de concentração estudadas, o que é uma indicação de que o estado excitado de **35** tem um caráter $\pi\pi^*$.

Os produtos observados nas reações dos compostos tricarbonilados **18** e **14** em presença de olefinas ricas mostram que os efeitos estéricos são mais importantes do que os efeitos eletrônicos. Neste caso, o aumento do número de substituintes na ligação dupla favorece a formação de produtos de fotocicloadição. Entretanto, os efeitos estéricos envolvidos nas duas reações são diferentes. Enquanto para 1,2,3-indanotriona (**18**) os efeitos estéricos são mais importantes na aproximação entre os reagentes, para o aloxano (**14**), estes efeitos são mais pronunciados na combinação dos radicais alílicos

formados ou dos centros radicalares no birradical-1,4, conforme o caso.

Enquanto a distribuição dos produtos das reações fotoquímicas dos compostos di- e tricarbonilados vicinais cíclicos é dirigida por fatores estéricos e eletrônicos, as constantes de velocidade de supressão dependem somente de efeitos eletrônicos. Foi observada uma correlação linear entre o logaritmo da contante de velocidade de supressão do estado excitado destes compostos e o potencial de ionização das olefinas. A inclinação dos gráficos (entre -2 e -3/eV) mostra que a formação destes intermediários pode ser precedida por um exciplexo com características de transferência de carga parcial, mas não envolve um processo de transferência de elétrons.

Não se observa a supressão do estado excitado destas cetonas em presença de olefinas contendo grupos retiradores de elétrons, o que indica que o rendimento quântico de cruzamento intersistema é eficiente.

6. Referências Bibliográficas

- (1) Coyle, J. D. *Introduction to Organic Photochemistry*, John Wiley & Sons: N. Y., 1986, pp 107.
- (2) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; 2 ed.; Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, 1978.
- (3) Encinas, M. V.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6393.
- (4) Caldwell, R. A.; James, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5184.
- (5) Caldwell, R. A.; Sovocool, G. W.; Gajewski, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2549.
- (6) Kochevar, I. H.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5742.
- (7) Kochevar, I. E.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3859.
- (8) Loutfy, R. O.; Dogra, S. K.; Yip, R. W. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 342.
- (9) Loutfy, R. O.; Yip, R. W.; Dogra, S. K. *Tet. Letters* **1977**, *33*, 2843.
- (10) Arnold, D. R.; Hinman, R. L.; Glick, A. H. *Tet. Letters* **1964**, *22*, 1425.
- (11) Arnold, D. R. *Adv. Photochem.* **1968**, *6*, 301.
- (12) Searles Jr., S. *Heterocyclic Compounds. Part 2.*; Ed. Interscience Publishers: N. Y., 1964, pp 1012.
- (13) Koch, H.; Runsink, J.; Scharf, H. D. *Tet. Letters* **1983**, *24*, 3217.
- (14) Carless, H. A. J.; Fekarurhobo, G. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 667.
- (15) Jones, G. *Organic Photochemistry*, Padwa, A., Ed., Marcel Decker: N. Y., 1981; Vol. 5, pp 1.
- (16) Farthing, A. C. *British Patent 72377 Feb 9: Chem. Abstract* **1955**, *49*, 15286i.

- (17) Rivas, C.; Vargas, F. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press: Boca Raton: W. M. Horspool, P., -S, , pp 536-549.
- (18) Turro, N. J.; Dalton, J. C.; Dawes, K.; Farrington, G.; Hautala, R.; Morton, D.; Niemczyk, M.; Schore, N. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 92.
- (19) Freilich, S. C.; Peters, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3819.
- (20) Carless, H. A. J. *J. Chem. Soc., Perkin II* **1974**, 834.
- (21) Müller, F.; Mattay, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 99.
- (22) Schore, N. E.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2482.
- (23) Caldwell, R. A.; Majima, T.; Pac, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 629.
- (24) Palmer, I. J.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2121.
- (25) Barltrop, J. A.; Carless, H. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1951.
- (26) Dalton, J. C.; Wriede, P. A.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1318.
- (27) Gotthardt, H.; Lenz, W. *Tet. Letters* **1979**, 2879.
- (28) Buschmann, H.; Scharf, H. D.; Hoffmann, N.; Plath, M. W.; Runsink, J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5367.
- (29) Buschmann, H.; Hoffmann, N.; Scharf, H. D. *Tet. Asymm.* **1991**, *2*, 1429.
- (30) Buschmann, H.; Scharf, H. D.; Hoffmann, N.; Esser, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477.
- (31) Buhr, S.; Griesbeck, A. G.; Lex, J.; Mattay, J.; Schröer, J. *Tet. Letters* **1996**, *37*, 1195.
- (32) Rubin, M. B. *Top. Curr. Chem.* **1985**, *129*, 1.

- (33) Gream, G. E.; Mular, M.; Paice, J. C. *Tet. Letters* **1970**, 3479.
- (34) Dilling, W. L.; Kroening, R. D.; Little, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 928.
- (35) Kuboyama, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 1027.
- (36) Shcheglova, N. A.; Shigorin, D. N.; Gorelik, M. V. *J. Phys. Chem.* **1965**, *39*, 471.
- (37) Lucas, N. C.; Netto-Ferreira, J. C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *116*, 203.
- (38) Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*; 2^a ed.; Marcel Dekker, Inc.: N. Y., 1993.
- (39) Fang, T. S.; Singer, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6276.
- (40) Kim, S. S.; Yu, Y. H.; Yoo, D. Y.; Park, S. K.; Shim, S. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 103.
- (41) Kim, S. S.; Yoo, D. Y.; Kim, A. R.; Park, S. K.; Shim, S. C. *Bull. Korean Chem Soc.* **1996**, *17*, 983.
- (42) Farid, S.; Hess, D.; Krauch, C. H. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3266.
- (43) Rubin, M. B. *Fortsch. Chem. Forsch.* **1969**, *13*, 251.
- (44) Krauch, C. H.; Schenck, G. O. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3102.
- (45) Takuwa, A.; Nishigaichi, Y.; Iwamamoto, H.; Sejiri, T. *Chem. Express* **1992**, *7*, 877.
- (46) Farid, S.; Pfundt, G.; Scholz, K. H.; Steffan, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 638.
- (47) Horspool, W. M.; Khandelwal, G. D. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1967**, 1203.

- (48) Takuwa, A. *Chem. Lett.* **1989**, 5.
- (49) Brown, R. F. C.; Solly, R. K. *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 1045.
- (50) Bruce, J. M. *Quart. Rev.* **1967**, 21, 405.
- (51) Farid, S.; Scholz, K. H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 412.
- (52) Jones, G.; Sahalingham, M.; Chiang, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6088.
- (53) Mattay, J.; all, e. *J. Photochem.* **1983**, 23, 319.
- (54) Mattay, J.; Gersdorf, J.; Leismann, H.; Steenken, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 249.
- (55) Mattay, J.; Gersdorf, J.; Freudenberg, U. *Tet. Letters* **1984**, 25, 817.
- (56) Monroe, B. M. *Adv. Photochem.* **1971**, 77.
- (57) Hara, M.; Odaira, Y.; Tsutsumi, S. *Tet. Letters* **1967**, 31, 2981.
- (58) Shima, K.; Takeo, S.; Yokoyama, K.; Yamaguchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 761.
- (59) Schönberg, A.; Mustafa, A. *J. Chem. Soc.* **1945**, 551.
- (60) Shuping, W.; Daixun, Z.; Zhigin, J. *Youji Huaxue* **1977**, 4, 289.
- (61) Al-Jalal, N. A.; Ijam, M. J.; Al-Omran, F.; Gopalakrishnan, B. *J. Univ. Kuwait (Sci.)* **1995**, 22, 44.
- (62) Rubin, M. *Chem. Rev.* **1975**, 75, 177.
- (63) Ciamician, G.; Silber, P. *Ber.* **1903**, 36, 1575.
- (64) Moubasher, R.; Othman, M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2667.
- (65) Otsuji, Y.; Wake, S.; Imoto, E. *Tetrahedron* **1970**, 26, 4139.
- (66) Matsuura, T.; Sugae, R.; Nakashima, R.; Omura, K. *Tetrahedron* **1968**, 24, 6149.

- (67) Schönberg, A.; Moubasher, R. *J. Chem. Soc.* **1944**, 366.
- (68) Rubin, M. B.; Heller, M.; Monisov, R.; Gleiter, R.; Doener, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *87*, 7.
- (69) Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 17.
- (70) Roy, J.; Bhattacharya, J. R.; Ghosh, S.; Majumder, D.; Bhattacharya, S. *P. Chem. Phys.* **1997**, *222*, 161.
- (71) Ghosh, S.; Chowdhury, M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1280.
- (72) Ghosh, S.; Chowdhury, M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1284.
- (73) Roy, J.; Bhattacharya, S.; Samanta, S.; Ghosh, S. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1994**, *106*, 73.
- (74) Bhattacharya, J. R.; Mondal, S.; Ghosh, S. *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, *53*, 225.
- (75) Adam, W.; Patterson, W. S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7769.
- (76) Previtali, C. M.; Scaiano, J. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1972a**, 1667.
- (77) Previtali, C. M.; Scaiano, J. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1972b**, 1672.
- (78) Turro, N. J.; Engel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7113.
- (79) Scaiano, J. C.; Becknell, A. F.; Small, R. D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1988**, *44*, 4396.
- (80) Scaiano, J. C.; Wintgens, V.; Netto-Ferreira, J. C. *Photochem. Photobiol.* **1989**, *50*, 707.
- (81) Silva, M. T. Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1995.

- (82) Netto-Ferreira, J. C.; Silva, M. T.; Puget, F. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *1*.
- (83) Summerbell, R. K.; Berger, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 639.
- (84) Schönberg, A.; Moubascher, R. *J. Chem. Soc.* **1943**, 71.
- (85) Stern, O.; Volmer, M. *Physik. Z.* **1919**, *20*, 183.
- (86) Brian, D. W.; Ruel, G.; Lusztyk, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13.
- (87) Jolly, P. W.; Mayo, P. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 170.
- (88) Bentrude, W. G.; Darnall, K. R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 810.
- (89) Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6978.
- (90) Maharaj, U.; Winnik, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2328.
- (91) Griesbeck, A. G. *EPA News letter* **1998**, *62*, 3.
- (92) Leonhardt, H.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 791.
- (93) Turro, N. J.; Lee, C.; Schore, N.; Barltrop, J.; Carless, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3079.
- (94) Niemezyk, M. P.; Schore, N. E.; Turro, N. J. *Mol. Photochem.* **1973**, *5*, 69.
- (95) Nir, T.; Caldwell, R. A.; Melton, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 457.
- (96) McGlynn, S. P.; Azumi, T.; Kinoshita, M. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, N. J., 1969.
- (97) Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum: N. Y., 1975.
- (98) Ermolaev, V. L.; Terenin, A. N. *Sovietic Physics, Uspekhi* **1960**, *3*, 423.
- (99) Lewis, G. N.; Calvin, N. *Chem. Rev.* **1939**, *25*, 273.
- (100) Brand, J. C. D.; Willianson, D. G. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1963**, *1*, 365.

- (101) Arnold, D. R. ; Academic Press: N. Y., 1974, pp 91.
- (102) Lamola, A. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4810.
- (103) Lutz, H.; Duval, M. C.; Bréhéret, E.; Lindqvist, L. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 821.
- (104) Lutz, H.; Breherdt, E.; Lindqvist, L. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1758.
- (105) Yang, N. C.; Dusenberg, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5899.
- (106) Gill, G. B.; Muhammad, S. H. I.; Kirolos, K. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1992**, 2355.
- (107) Silva, M. T.; Braz-Filho, R.; Netto-Ferreira, J. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, aceito.
- (108) Yang, N. C.; Eisenhardt, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1277.
- (109) Carless, H. A. *J. Tet. Letters* **1973**, 3173.
- (110) Freilich, S. C.; Peters, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6255.
- (111) Griesbeck, A. G.; Stadtmüller, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6923.
- (112) Baldwin, S. B. **1981**, *5*, 123.
- (113) Hayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2201.