

REARRANJO DI- π -METANO DE
DERIVADOS DE 3-FENIL-PROPENO
COM RETIRADORES DE ELÉTRONS EM C₁.

FRANCISCO DE ASSIS DA SILVA

REARRANJO DI- π -METANO DE
DERIVADOS DE 3-FENIL-PROPENO
COM RETIRADORES DE ELÉTRONS EM C₁.

FRANCISCO DE ASSIS DA SILVA


APROVADA EM 08 / 05 / 90 .

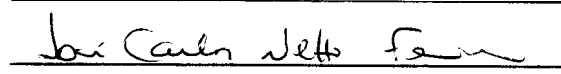
Prof. Dr. Miguel G. Neumann

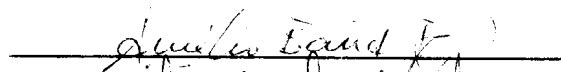
Prof. Dr. Jose Carlos Netto-Ferreira

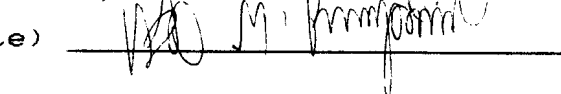
Prof. Dr. Aurelio B. B. Ferreira

Prof. Dr. Victor M. Rumjanek (suplente)









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

REARRANJO DI- π -METANO DE
DERIVADOS DE 3-FENIL-PROPENO
COM RETIRADORES DE ELÉTRONS EM C₁.

FRANCISCO DE ASSIS DA SILVA

Sob a orientação do Professor

Dr. Aurélio B. B. Ferreira

Tese submetida como requisito
parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química.
Área de concentração em
Química Orgânica.

Itaguaí, Rio de Janeiro,
maio de 1990.

B I O G R A F I A

Francisco de Assis da Silva, filho de João Vieira da Silva e Margarida Reis da Silva, nasceu no Rio de Janeiro a 17 de agosto de 1954. É formado em Licenciatura em Ciências com Habilitação em Química, pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (1983). Ingressou no Magistério Público Superior, por concurso público, em outubro de 1988, como Professor Auxiliar do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, cargo que ocupa atualmente.

" O Homem, por mais que saiba e por
melhor que seja, é apenas um
garimpeiro... Garimpeiro apenas."

Artur da Távola

A meus pais, por tudo o que me proporcionaram.

A Márcia e ao Fábio, por darem rumo à minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor, orientador, e amigo Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira, cuja orientação e estímulo tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos Professores Drs. Raimundo Braz Filho, Victor Marcos Rumjanek, Edna Cruz Fantini, José Carlos Netto Ferreira, Mário Geraldo de Carvalho, Anselmo Alpande de Moraes, Ceres Maria Rezende Gomes e Octávio Augusto Ceva Antunes, cujas amizades se revelaram nas valiosas colaborações prestadas no decorrer da execução deste trabalho.

A Wilson D'Almeida Santana, Hélio Aragão dos Santos, e demais amigos da pós-graduação, pela amizade e convivência harmoniosa.

A Marco Antônio Soares de Souza e Jeferson Alves da Gama, bolsistas de Iniciação Científica, pela contribuição na execução dos trabalhos experimentais.

Aos Professores Euclides Lameiras Barreiros, Sílvio Martins Júnior, Jorge Luiz da Silva Grossi, e demais professores, funcionários, e colegas do Departamento de Química do ICE da UFRRJ, pela confiança e apoio demonstrados.

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

Ao Instituto de Química da UFRJ, pela obtenção de espectros e análises cromatográficas.

ÍNDICE

	pág.
ÍNDICE DE TABELAS	XI
ÍNDICE DE ESQUEMAS	XIII
ÍNDICE DAS FIGURAS	XV
SUMÁRIO	XIX
ABSTRACT	XX
CAPITULO 1. INTRODUÇÃO.	1
1. 1. DEFINIÇÃO.	2
1. 2. ANÁLISE MECANÍSTICA.	3
1. 2. 1. HISTÓRICO.	3
1. 2. 2. GENERALIZAÇÕES.	5
1. 3. REGIOQUÍMICA, ESTEREOQUÍMICA, E MULTIPLICIDADE DA REAÇÃO	8
1. 3. 1. SISTEMAS ARIL-VINIL E DIVINIL-METANO.	8
1. 3. 1. 1. SISTEMAS SEM RESTRIÇÕES DE ROTAÇÃO.	8
1. 3. 1. 1. 1. REGIOQUÍMICA.	8
1. 3. 1. 1. 2. ESTEREOQUÍMICA.	14

1. 3. 1. 1. 3. MULTIPLICIDADE.	14
1. 3. 1. 2. SISTEMAS TOTAL OU PARCIALMENTE RÍGIDOS.	17
1. 3. 2. AS VARIACÕES OXA E AZA DI- π -METANO.	23
1. 4. OUTROS CAMINHOS SEGUIDOS POR SISTEMAS DI- π -METANO.	26
1. 4. 1. ALGUNS EXEMPLOS INICIAIS.	26
1. 4. 2. FOTÓLISE DE DIVINIL-ÉTERES.	29
1. 4. 3. FOTÓLISE DE CETONAS E ÉSTERES α,β -INSATURADOS.	31
1. 5. OS TRATAMENTOS TEÓRICOS CONCERTADO E RADICALAR.	34
1. 5. 1. O MECANISMO CONCERTADO.	34
1. 5. 2. O MECANISMO RADICALAR.	37
1. 6. OBJETIVOS DESTE TRABALHO.	39
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL	40
2. 1. SÍNTESES.	41
2. 1. 1. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES.	41
2. 1. 2. SÍNTESE DE α -FENIL-CETONAS, -ALDEÍDOS, ETC.	42
2. 1. 2. 1. SÍNTESE DE UM PINACOL DERIVADO DE MANDELATO.	42
2. 1. 2. 2. SÍNTESE DE 2-METIL-2-FENIL-PROPANAL	43
2. 1. 2. 3. REACÃO DE BENZALDEÍDO COM NITROETANO.	44
2. 1. 2. 4. SÍNTESE DE FENIL-ACETONA.	45
2. 1. 2. 4. 1. A PARTIR DE 1-FENIL-2-NITRO-PROPENO	45
2. 1. 2. 4. 1. 1. Pepper e Saha.	45
2. 1. 2. 4. 1. 2. Modificação.	46
2. 1. 2. 4. 2. A PARTIR DE ÁCIDO FENIL-ACÉTICO.	46
2. 1. 2. 5. ETILAÇÃO DA FENIL-ACETONA.	47
2. 1. 2. 6. SÍNTESE DE CIANO-ACETATO DE METILA.	48
2. 1. 2. 6. 1. A partir de ácido ciano-acético.	48

2. 2. 3. RENDIMENTOS QUÂNTICOS.	69
CAPITULO 3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	70
3. 1. CONFORMAÇÃO NO ESTADO FUNDAMENTAL DOS SISTEMAS ARIL-VINIL-METANO. (Análise por R.M.N. ^1H)	71
3. 2. ESTEREOQUÍMICA DE CIANO-CARBOMETOXI-FENIL CICLOPROPANOS. (Análise por R. M. N. ^1H .)	74
3. 3. FORMAÇÃO DE CICLOPROPANOS POR REARRANJO DI- π -METANO.	77
3. 3. 1. FOTOQUÍMICA DE MOLÉCULAS BIFUNCIONAIS. (UMA IDÉIA GERAL)	77
3. 3. 2. FOTOQUÍMICA DE DICIANO- , DICARBOMETOXI- E CIANO-CARBOMETOXI-OLEFINAS.	79
3. 3. 2. 1. MULTIPLICIDADE E ESTEREOQUÍMICA.	79
3. 3. 2. 2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA (U.V.).	80
3. 4. ASPECTOS MECANÍSTICOS DO REARRANJO DI- π -METANO. EM XVII, $\underline{\text{E}}$ -XXII. E XXIII.	83
3. 5. FOTOENOLIZAÇÃO E REARRANJO DI- π -METANO EM $\underline{\text{E}}$ -XXI.	86
3. 6. FOTOMIGRAÇÃO 1,2 <i>VERSUS</i> REARRANJO DI- π -METANO EM XVI.	90
3. 6. 1. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES.	90
3. 6. 2. A FOTOQUÍMICA DE XVI.	91
3. 6. 3. ACOMPANHAMENTO DA IRRADIAÇÃO E RENDIMENTOS QUÂNTICOS PARA REACÃO 2.20.	92
3. 6. 4. ANÁLISE MECANÍSTICA.	93
3. 7. CONCLUSÕES.	94
BIBLIOGRAFIA	96

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 : Dados fotofísicos referentes à Eq. 1.11.	10
Tabela 1.2 : Dados fotoquímicos referentes à Eq. 1.11.	10
Tabela 1.3 : Rendimentos quânticos referentes à Eq. 1.8.	12
Tabela 1.4 : Fotoquímica comparada das Eqs. 1.12 e 1.13.	13
Tabela 1.5 : Resultados de irradiações sensibilizadas nos sistemas das Eqs. 1.12 e 1.13	15
Tabela 1.6 : Resultados referentes à Eq. 1.10.	16
Tabela 1.7 : Efeito da adição de base na foto-desconjugação de ésteres α,β -insaturados.	33
Tabela 1.8 : Variação de rendimento quântico com concentração de base (1,2-dimetilimidazol) para Eq.1.52.	33
Tabela 2.1. : Condições de reação para as Eqs. 2.10 a 2.12.	51
Tabela 2.2. : Destilação dos produtos das Eqs. 2.10 a 2.12.	51
Tabela 2.3. : Condições de análise para as Eqs. 2.10 a 2.12.	52

Tabela 2.4.:	Condições de reação para as Eqs. 2.13 a 2.17.	53
Tabela 2.5.:	Destilação dos produtos das Eqs. 2.13 a 2.17.	53
Tabela 2.6.:	Condições de análise para as Eqs. 2.13 a 2.17.	54
Tabela 2.7.:	Condições das irradiações 2.19 a 2.22.	58
Tabela 2.8.:	Condições de análise por c.g. das reações 2.19 a 2.27.	64
Tabela 2.9.	Condições das determinações dos rendimentos quânticos para irradiação de XVII, <u>E</u> -XXII, e XXIII (Eqs. 2.21, 2.23 e 2.24).	69
Tabela 3.1.	Deslocamentos químicos (δ , ppm) .	72
Tabela 3.2.	Acidez de derivados do ácido malônico.	83
Tabela 3.3.	Rendimentos quânticos.	84

ÍNDICE DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1.1 : Desativação na Eq. 1.8.	12
Esquema 1.2 : Comparação entre Eqs. 1.12 e 1.13.	13
Esquema 1.3 : Superfícies de energia do eteno, em função do ângulo de torção.	15
Esquema 1.4 : Comparação de reatividade entre aril-vinil e divinil-metanos.	17
Esquema 1.5 : Dirradicais 1,4 para aril-vinil e divinil-metanos.	17
Esquema 1.6 : Caminhos mecanísticos de 1.41 e 1.42.	28
Esquema 1.7 : Orbitais de 1,4-pentadieno e éter divinílico.	31
Esquema 1.8 : Foto-enolização de cetonas α,β -insaturadas.	32
Esquema 1.9 : Análise do rearranjo di- π -metano concertado.	35
Esquema 1.10 : Superfícies de energia para a Eq. 1.57.	38

Esquema 3.1. : Conformação do estado fundamental de alguns sistemas $d1-\pi$ -metano.	72
Esquema. 3.2. : (a) Parte do espectro dos produtos da Eq. 2.27. (b) Experiências de dupla irradiação (desacoplamento).	75
Esquema 3.3. : Interações bicromofóricas.	78
Esquema 3.4. : Estereoespecificidade na irradiação de \underline{E} -XXII.	80
Esquema 3.5. : Espectros no UV de \underline{E} e \underline{Z} -XXII, XXIII, XVII e XXVI.	81
Esquema 3.6. : (a): Zwitteríon proposto para XXVI. (b) - (d): Compostos com interação bicromofórica.	82
Esquema 3.7. : Mecanismo de fotoenolização de \underline{E} -XXI.	88
Esquema 3.8 : Comparação entre os espectros de \underline{E} -XXI antes e depois de irradiar.	89
Esquema 3.9. : Proposta mecanística para a formação do pico de maior intensidade na EM do foto-produto principal na irradiação de \underline{E} -XIX.	90
Esquema 3.10. : Foto-migração 1,2 em 2-fenilcrotonitrilas.	90
Esquema 3.11. : Aptidão migratória na formação de ciclopropanos.	91
Esquema 3.12 : Mecanismos simultâneos de migração 1,2 de H e rearranjo $d1-\pi$ -metano em XVI.	92
Esquema 3.13. : Cinética da reação 2.20.	93

ÍNDICE DAS FIGURAS

	pág.
FIGURA 1. : R.M.N. ^1H de 1,1-dicloro-2-metil-3-fenilpenteno (XIV), em CCl_4 .	106
Figura 2. : Espectro no I.V. de XIV (filme líquido).	107
FIGURA 3. : E.M. de XIV.	108
FIGURA 4. : R.M.N. ^1H de 1,1-dicloro-3-fenil-buteno (XVI) em CDCl_3 .	109
FIGURA 5. : Espectro no I.V. de XVI (filme líquido).	110
FIGURA 6. : E.M. de XVI.	111
FIGURA 7. : R.M.N. ^1H de 1,1-dicloro-3-metil-3-fenil- buteno (XVII), em CCl_4 .	112
Figura 8. : Espectro no I.V. de XVII (filme líquido).	113
FIGURA 9. : E.M. de XVII.	114

FIGURA 10. :	R.M.N. ^1H de 2-ciano-3-metil-4-fenil- hexen-2-oato de etila (<u>E</u> - e <u>Z</u> -XVIII), em CCl_4 .	115
FIGURA 11. :	E.M. de <u>E</u> - e <u>Z</u> -XVIII.	116
FIGURA 12. :	R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-fenil-penten-2-oato de etila (XIX), em CCl_4 .	117
FIGURA 13. :	Espectro no I.V. de XIX (filme líquido).	118
FIGURA 14. :	E.M. de XIX.	119
FIGURA 15. :	R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-metil-4-fenil- penten-2-oato de etila (XX), em CCl_4 .	120
FIGURA 16. :	Espectro no I.V. de XX.	121
FIGURA 17. :	R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-fenil-penten-2-oato de metila (<u>E</u> -XXI), em CDCl_3 .	122
FIGURA 18. :	Espectro no I.V. de <u>E</u> -XXI (filme líquido).	123
FIGURA 19. :	E.M. de <u>E</u> -XXI.	124
FIGURA 20. :	R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-metil-4-fenil- penten-2-oato de metila (<u>E</u> -XXII), em CDCl_3 .	125
FIGURA 21. :	Espectro no I.V. de <u>E</u> -XXII (filme líquido).	126
FIGURA 22. :	E.M. de <u>E</u> -XXII.	127
FIGURA 23. :	R.M.N. ^1H de 2-carbometoxi-4-metil-4-fenil- penten-2-oato de metila (XXIII), em CDCl_3 .	128
FIGURA 24. :	Espectro no I.V. de XXIII (filme líquido).	129
FIGURA 25. :	R.M.N. ^1H de 1-ciano-2-metil-2-fenil-3-etil- ciclopropano-nitrila (XXIV), em CCl_4 .	130
FIGURA 26. :	Espectro no I.V. de XXIV (filme líquido).	131
FIGURA 27. :	E.M. de XXIV.	132

FIGURA 28. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.20 , contendo XXV e XXVIII, em CDCl_3 .	133
FIGURA 29. : Experiência de dupla irradiação (R.M.N. ^1H) referente à Fig. 28 (em 2,3 ppm).	134
FIGURA 30. : Experiência de dupla irradiação (R.M.N. ^1H) referente à Fig. 28 (em 2,1 ppm).	135
FIGURA 31. : Espectro no I.V. de mistura reacional de 2.20.	136
FIGURA 32. : E.M (acoplado a c.g.) dos componentes da mistura reacional 2.20 (a: XXVIII, b: $\underline{\text{E}}$ -XXV, c: $\underline{\text{Z}}$ -XXV).	137
FIGURA 33. : R.M.N. ^1H de 1-ciano-2,2-dimetil-3-fenil- ciclopropanonitrila (XXVII), em CCl_4 .	138
FIGURA 34. : Espectro no I.V. de XXVII (pastilha de KBr).	139
FIGURA 35. : E.M. de XXVII.	140
FIGURA 36. : R.M.N. ^1H de 1,1-diciano-2-metil-3-fenil- propeno (XXVI), em CCl_4 .	141
FIGURA 37. : R.M.N. ^1H de 1-ciano-2-metil-2-fenil- ciclopropanonitrila (XXVIII), em CDCl_3 .	142
FIGURA 38. : E.M. (acoplado a c.g.) da mistura reacional 2.22 (a: XXVIII, b: XXVI).	143
FIGURA 39. : R.M.N. ^1H de $\underline{\text{E}}$ - e $\underline{\text{Z}}$ -1-ciano-2,2-dimetil- 3-fenil-ciclopropanocarboxilato de metila ($\underline{\text{E}}$ - e $\underline{\text{Z}}$ -XXIX), em CCl_4 .	144
FIGURA 40. : Espectro no I.V. de $\underline{\text{E}}$ - e $\underline{\text{Z}}$ -XXIX (filme líquido).	145
FIGURA 41. : E.M. de $\underline{\text{E}}$ -XXIX.	146

FIGURA 42. : R.M.N. ^1H de 1-carbometoxi-2,2-dimetil-3-fenil-ciclopropanocarboxilato de metila (XXX), em CDCl_3 .	147
FIGURA 43. : Espectro no I.V. de XXX (filme líquido).	148
FIGURA 44. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.25 ($\underline{\text{E}}$ - e $\underline{\text{Z}}$ -XXI, e acetofenona), em CDCl_3 .	149
FIGURA 45. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.26 ($\underline{\text{E}}$ - e $\underline{\text{Z}}$ -XXII, e acetofenona), em CDCl_3 .	150
FIGURA 46. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.27 (contendo $\underline{\text{E}}$ -XXI, XXXI, e XXXII), em CDCl_3 .	151
FIGURA 47. : Comparação da mistura reacional 2.27 com os produtos da reação 2.30 (R.M.N. ^1H).	152
FIGURA 48. : Espectro no I.V. da mistura reacional 2.27.	153
FIGURA 49. : E.M. do produto desconjugado de irradiação de $\underline{\text{E}}$ -XIX.	154
FIGURA 50. : R.M.N. ^1H da mistura de isômeros XXXII.	155
FIGURA 51. : Espectro no I.V. da mistura de isômeros de XXXII.	156

SUMÁRIO

Investigou-se a fotoquímica de vários derivados de 3-fenil-propeno, todos dissubstituídos em C_1 , seja por grupos ciano, seja por carbometoxilas, ou um de cada. Além disso, C_3 portava uma, ou duas, alquilas, além da fenila. As observações principais foram: (a) variação no rendimento quântico de rearranjo di- π -metano em função da substituição em C_1 ; (b) ocorrência simultânea de dois mecanismos para formação de ciclopropanos em 1,1-diciano-3-fenil-buteno; (c) predominância de desconjugação foto-induzida em compostos com carboalcoxila terminal e presença de hidrogênio benzílico.

A B S T R A C T

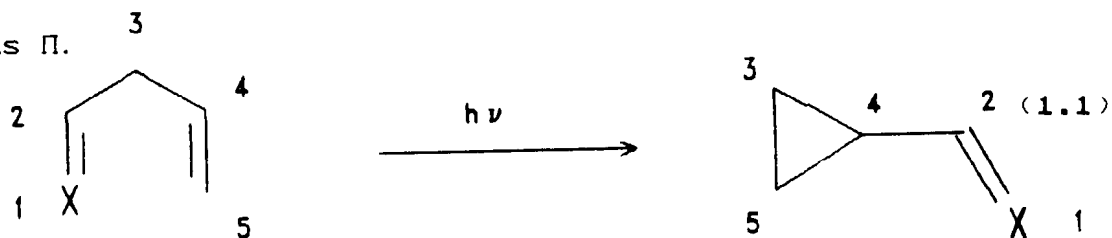
The photochemistry of derivatives of 1,1-dicyano-3-phenyl-propene was investigated. All compounds were disubstituted at C₁ by cyano or ester groups, or one of each; C₃ had either one or two alkyl groups, besides the phenyl. The main results were: (a) the quantum yields for di- π -methane rearrangement depend on the nature of the terminal electron-withdrawing substituents; (b) 1,1-dicyano-3-phenyl-butene shows the presence of two different mechanisms for cyclopropane formation, simultaneously; (c) compounds with at least one terminal ester groups having a benzylic hydrogen, show photo-deconjugation as the preferred reaction pathway.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1. 1. DEFINIÇÃO.

Entende-se como rearranjo di- π -metano a formação de anel ciclopropânico a partir de reação fotoquímica de sistemas em que um carbono com hibridização sp^3 sustenta como substituintes dois sistemas π .



Existem quatro versões conhecidas do rearranjo di- π -metano, dependendo do que for X:

divinil-metano ($X = CR_2$);

arilvinil-metano (X e C_2 pertencem a grupo aromático);

oxa-di- π -metano ($X = O$ de cetona);

aza-di- π -metano ($X = NR$ de imina)¹

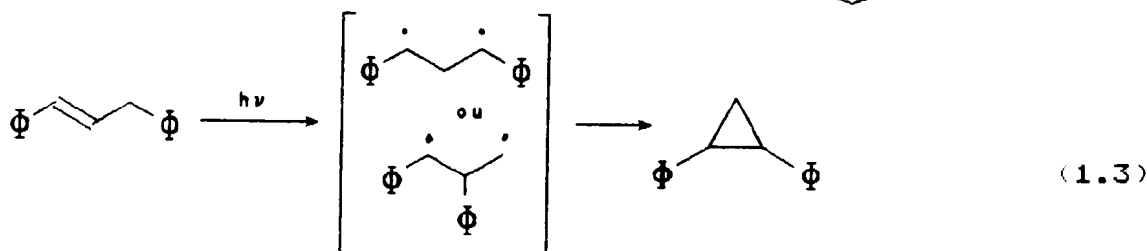
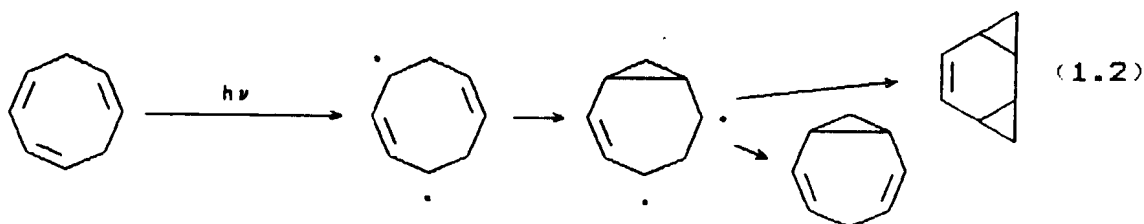
Alguns pesquisadores estudaram sistemas em que C_3 foi substituído por oxigênio, entretanto não há indícios de vinil-epóxidos serem um dos fotoprodutos destes divinil-éteres^{2,3,4} (3-oxa-di- π -metano, ou 3-ODPM; ver 1.4.2). Também

substituição de C_3 por Si não parece levar a rearranjo do tipo di- π -metano⁵.

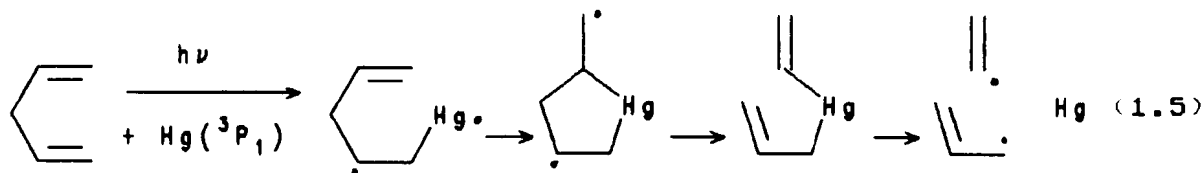
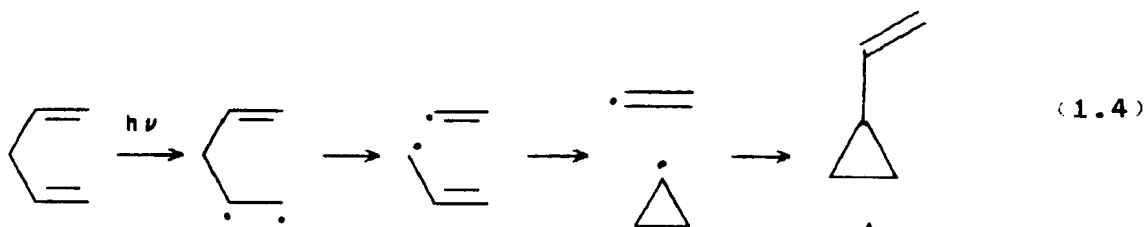
1. 2. ANÁLISE MECANÍSTICA.

1. 2. 1. HISTÓRICO.

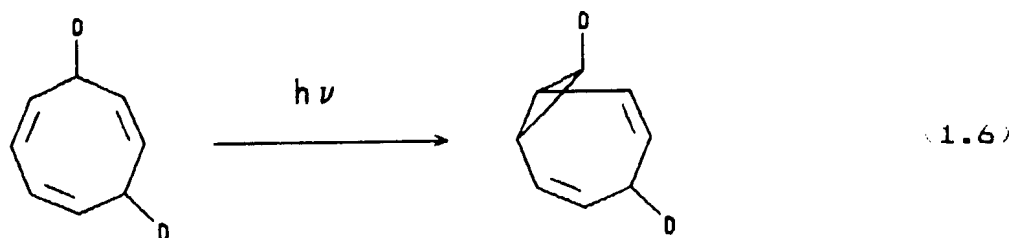
Os mecanismos inicialmente propostos sugeriam o deslocamento de átomos⁶ (hidrogênio - Eq. 1.2) ou grupos de átomos⁷ (fenila - Eq. 1.3) envolvendo todos, ou quase todos, os grupos cromóforos existentes na molécula.



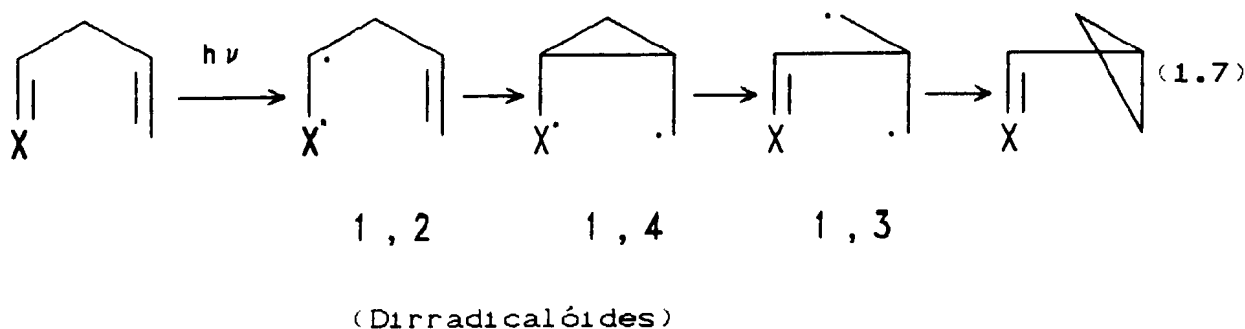
Meinwald e Smith⁸ sugeriram a ocorrência de uma clivagem homolítica seguida de rearranjo, sem que houvesse separação dos radicais (Eq. 1.4); consideraram, também, deslocamento 1,2 de hidrogênio, e um processo mais elaborado, quando se usava mercúrio como sensibilizador (Eq. 1.5).



O mecanismo geral hoje aceito foi estabelecido por Roth⁹ e Zimmerman¹⁰. Com a substituição de hidrogênio por deutério em alguns sistemas já analisados anteriormente, Roth observou a não ocorrência do deslocamento de hidrogênio e considerou o mecanismo de reação como um rearranjo do tipo santonina¹¹ (compare as Eqs. 1.2 e 1.6).

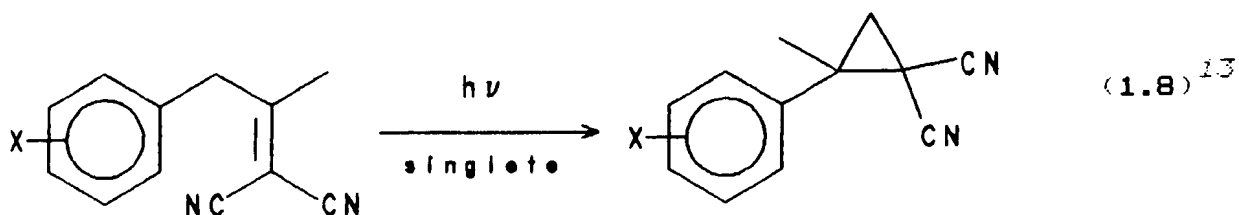


Zimmerman propôs um novo mecanismo, que envolvia apenas as duas ligações duplas¹² (Eq. 1.7). (O envolvimento real de birradicais nestes sistemas é questão complexa, como se verá.)

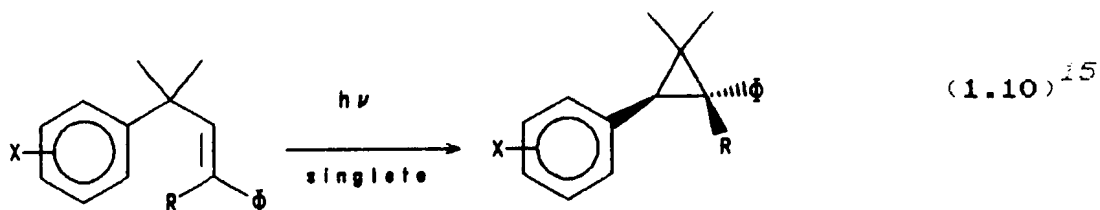
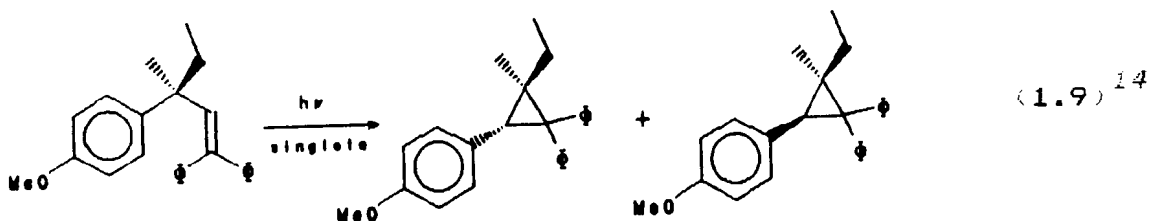


1. 2. 2. GENERALIZAÇÕES.

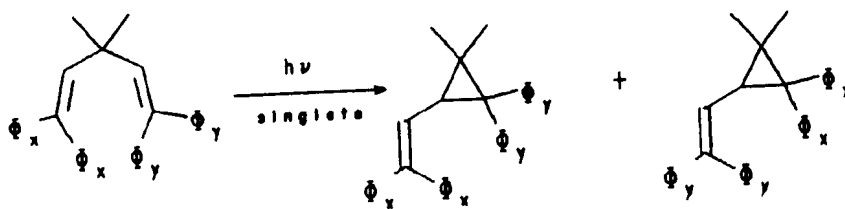
A análise de vários sistemas di- π -metano permite-nos afirmar que, moléculas cíclicas, onde as ligações duplas do sistema estão rigidamente posicionadas, geralmente reagem a partir do estado tripleto de mais baixa energia; porém, se uma das ligações duplas não estiver fixada por um ciclo, a reação ocorrerá preferencialmente via estado excitado singlete de mais baixa energia. Já as variações oxa- e aza-di- π -metano reagem, de uma forma geral, via estado tripleto.



(X = p-CN, p-Cl, p-Br, H, p-Me, p-MeO, m-MeO)

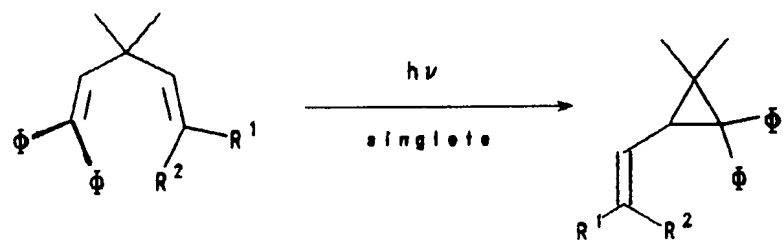


(X = H, p-Br, p-MeO, p-CN, m-MeO; R = H, ϕ)



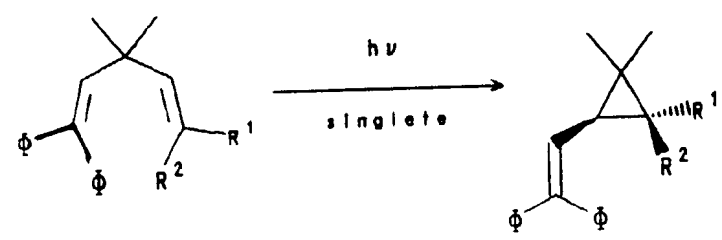
(1.11)¹⁶

- 11a : $\Phi_x = p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $\Phi_y = \text{C}_6\text{H}_5$ 11A (principal) 11A'
- 11b : $\Phi_x = p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$, $\Phi_y = \text{C}_6\text{H}_5$ 11B (único)
- 11c : $\Phi_x = \Phi_y = p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$ 11C "
- 11d : $\Phi_x = \Phi_y = \text{C}_6\text{H}_5$ 11D "



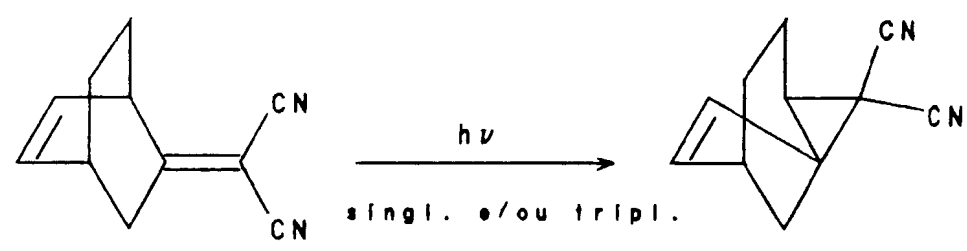
(1.12)¹⁷

- 12a : $R^1 = \text{MeO}$, $R^2 = \text{H}$ 12A
- 12b : $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{MeO}$ 12B
- 12c : $R^1 = R^2 = \text{H}$ 12C

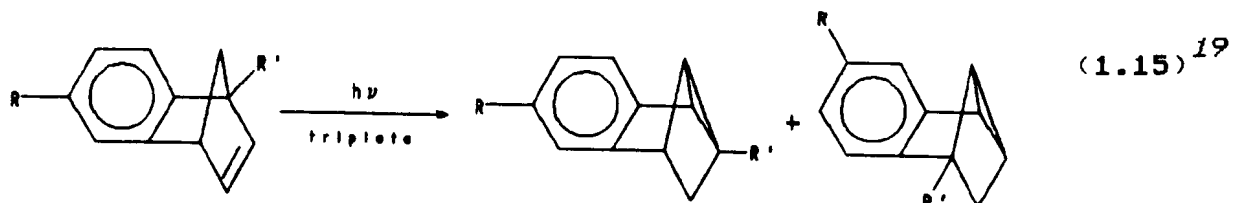


(1.13)¹⁷

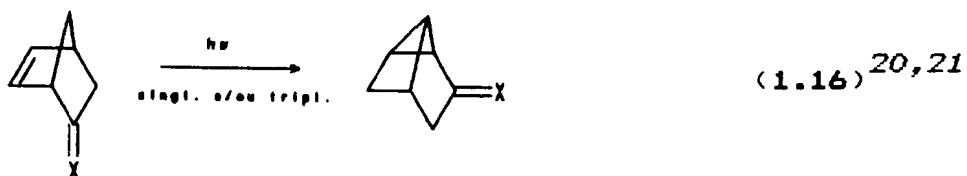
- 13a : $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{H}$ 13A
- 13b : $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CN}$ 13B



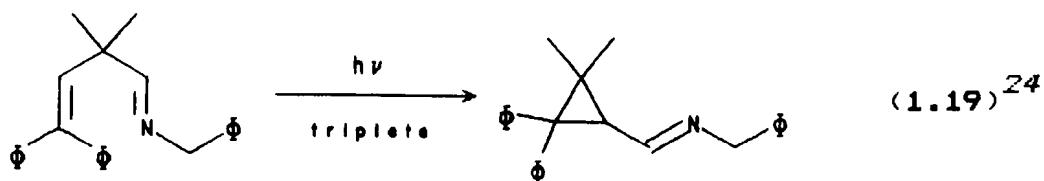
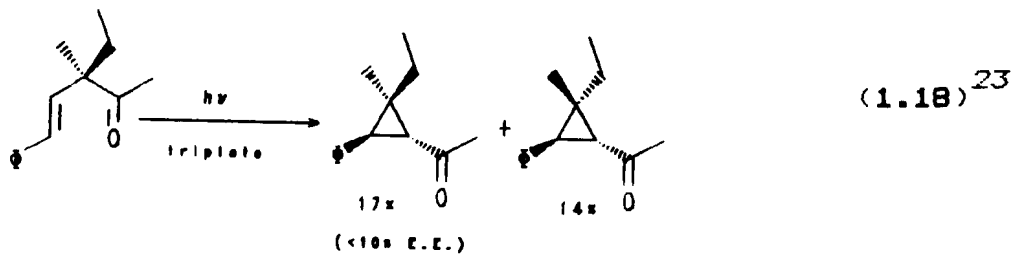
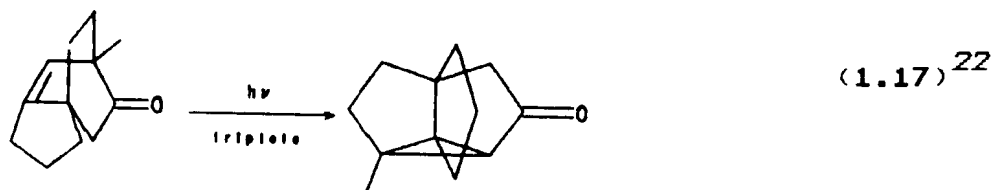
(1.14)¹⁸



R = MeO ; R' = Me, CN, COMe



X = CH₂ , CHCH₃ , CHCHMe₂ , O



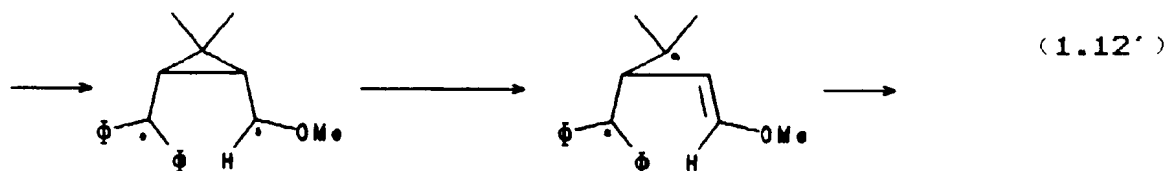
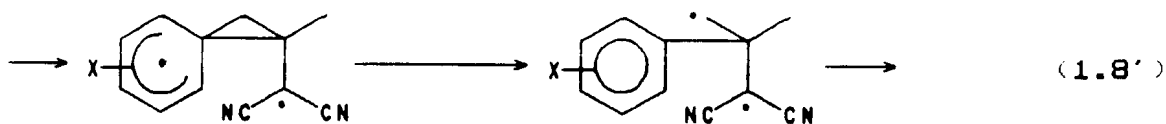
1. 3. REGIOQUÍMICA, ESTEREOQUÍMICA, E MULTIPLICIDADE DA REAÇÃO

1. 3. 1. SISTEMAS ARIL-VINIL E DIVINIL-METANO.

1. 3. 1. 1. SISTEMAS SEM RESTRIÇÕES DE ROTAÇÃO.

1. 3. 1. 1. 1. REGIOQUÍMICA.

Uma rápida análise das reações apresentadas anteriormente demonstra que, nos sistemas divinil-metano, o grupo cromóforo com substituinte(s) que melhor promova(m) a estabilização dos centros radicalóides ciclizará preferencialmente, enquanto o outro grupo sofrerá migração. Já no sistema aril-vinila, a rearomatização, logicamente, direciona o processo de ciclização e migração. Este comportamento regioquímico fica claro quando concentramos a análise nos dirradicais 1,3 e 1,4, postulados como intermediários; nas Eqs. 1.8 e 1.12, por exemplo:



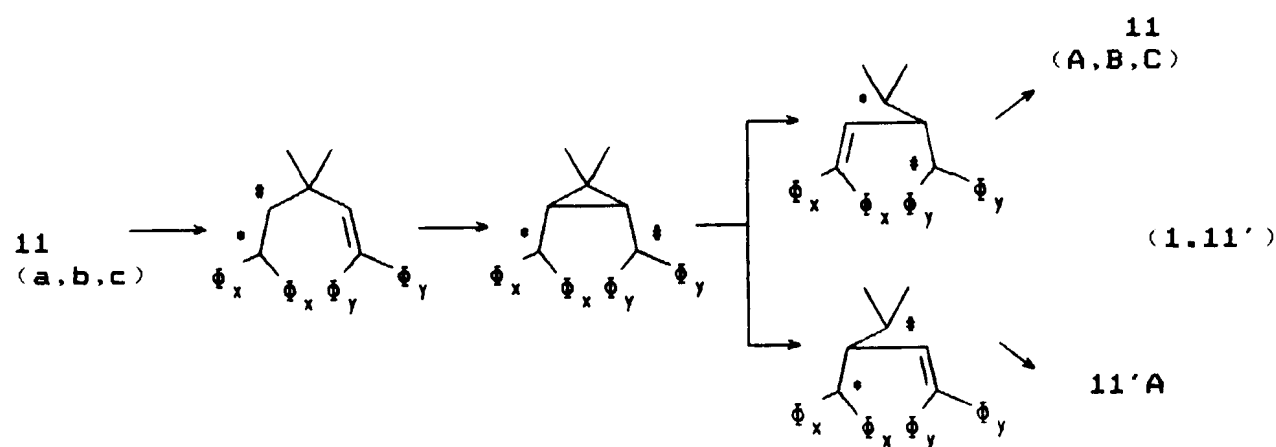
As Eqs. 1.11 e 1.13, entretanto, evidenciam a formação de anel ciclopropânico a partir de grupos cromóforos com substituintes que, à primeira vista, proporcionam menor

estabilidade aos possíveis centros radicalares: o grupo *p*-metoxi-fenila é conhecido^{25,26} por estabilizar, no estado excitado, centros de elétrons desemparelhados melhor que o grupo fenila, e se esperaria o mesmo comportamento para o *N,N*-dimetil-*p*-aminofenila.

Em relação a esta inversão, é bom fazermos uma comparação entre os trabalhos referentes às Eqs. 1.11 e 1.13, com o que foi sugerido no estudo da Eq. 1.8:

Segundo Zimmerman^{27,28} e Ferreira²⁹, o estado singlete excitado S_1 tem forte contribuição de caráter polar (zwiteriônico), o que influencia o desenrolar do rearranjo di- π -metano.

Detalhando o mecanismo da Eq. 1.11, (os sinais * e # indicam, indiferentemente, centro iônico ou radicalar) portanto:



Zimmerman sugeriu^{28,30} que a aproximação dos orbitais dos carbonos adjacentes ao central, formando o intermediário 1,4, ou semelhante, limita a velocidade de reação. E que, a partir desta espécie o rearranjo poderia prosseguir ou retornar ao dieno inicial; o que representaria uma forma significativa de desativação do estado singlete excitado. Através de cálculos

SCF-CL^{31,32}, concluiu que grupos aril doadores de elétrons promovem uma grande estabilização do estado excitado vertical, com considerável diminuição da velocidade de formação do dirradical 1,4, aumentando, paralelamente, a velocidade de desativação do estado excitado (ver Tabs. 1.1 e 1.2).

Tabela 1.1 : Dados fotofísicos referentes a Eq. 1.11.

composto	λ_{em} (nm)	k_{dt}^{TA} (s ⁻¹)	τ^{TA} (ps)	k_r^{TA} (s ⁻¹)
11a	330	$3,5 \times 10^{10}$	28	$3,4 \times 10^9$
11b	360	$2,0 \times 10^{10}$	50	$5,4 \times 10^7$
11c	335	$3,9 \times 10^{10}$	25	$1,2 \times 10^9$
11d	310	$1,8 \times 10^{12}$	0,55	$1,4 \times 10^{11}$

(Obs.: a) foi empregado o método dos "magic multipliers"³³; b) λ_{em} = máximo da emissão de fluorescência;

TA = temperatura ambiente; k_{dt} = constante de velocidade de desativação do estado excitado; τ = tempo de vida do estado excitado; k_r = constante de velocidade de reação.)

Tabela 1.2 : Dados fotoquímicos referentes à Eq. 1.11.

comp./conc. (M)	sens./conc. (M)	$\lambda_{irr.}$ (nm)	Φ_r
11a/2,50x10 ⁻⁴	-	285	0,085 ^a ; 0,025 ^b
8,13x10 ⁻⁴	A/3,09x10 ⁻¹	331	<0,004 ^c
11b/4,93x10 ⁻⁴	-	310	0,0027 ^d
11c/1,23x10 ⁻³	-	272	0,040 ^e
7,05x10 ⁻³	B/4,49x10 ⁻²	345	<0,002 ^c

(Obs.: a) formação de 11A; b) formação de 11A'; c) limite de detecção; d) formação de 11B; e) formação de 11C;

A = acetofenona; B = benzofenona;

Φ_r = rendimento quântico de formação de produtos)

Relações referentes às Tabs. 1.1 e 1.2:

$$k_{dt} = \tau^{-1}$$

$$k_r = \Phi_r \times k_{dt}$$

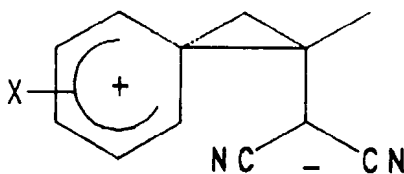
A regiosseletividade destas reações evidencia que, na abertura do dirradical ciclopropil-dicarbinil, o carbono destinado a formar o grupo vinila final torna-se muito menos rico em elétrons; isto leva à sua estabilização por grupos doadores de elétrons (no caso, *p*-MeO-fenila e *p*-Me₂N-fenila). De forma contrária, o carbono destinado a formar o anel ciclopropânico torna-se mais rico em elétrons, com consequente estabilização por grupos retiradores de elétrons (ver Eq. 1.13).

Nesta discussão, os pesquisadores reconhecem que o estado excitado da reação tem toda uma gradação possível de separação de cargas e que, como não ocorreu uma completa regiosseletividade na reação do dianisil-dieno (11a), o estado excitado singlete não é sempre uma espécie fortemente polar, mas sim que existe um duplo caráter. Por isso, a representação diferenciada da proposta inicial (radicalar) na Eq. 1.11'.

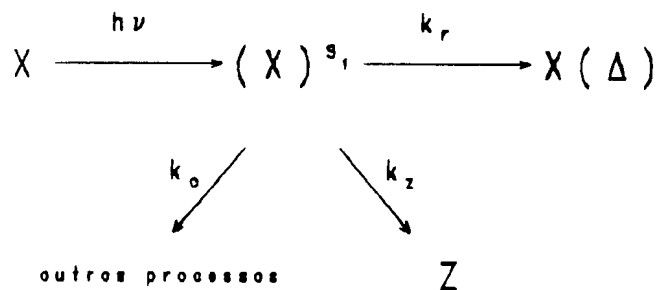
Na análise da Eq. 1.8, Ferreira¹³, por considerar a provável contribuição de caráter zwitteriônico ao estado excitado singlete, devido ao forte caráter acceptor de elétrons do grupo ciano e à estabilização de um carbocátion centrado no grupo fenila, fez um estudo sistemático do efeito de substituintes, doadores e retiradores de elétrons, no anel aromático. Foram obtidos os resultados expostos na Tab. 1.3.

Tabela 1.3 : Rendimentos quânticos referentes à Eq. 1.8.

X	Φ_r
p-CN	0,072
p-Cl	0,022
p-Br	0,022
H	0,018
p-Me	0,0088
m-MeO	0,0020
p-MeO	0,0017



Como os dados demonstram, existe na reatividade do sistema, um efeito inverso ao que seria esperado, generalizando a química estado fundamental, caso zwitteríons participassem como intermediários de reação. Este pesquisador então propôs a existência de uma competição entre o rearranjo e a desativação do estado excitado singlete via zwitteríon (transferência de carga reversível). Foi sugerido o Esq. 1.1 para representar estes processos:

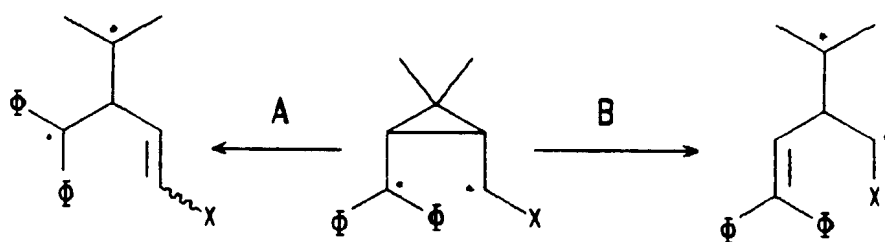


(X : reagente; X(Δ) : produto; Z : zwitteríon)

Esquema 1.1 : Desativação na Eq. 1.8.

Outra generalização importante¹⁷ seria a formação do anel ciclopropânico ocorrer, preferencialmente, utilizando o centro radicalóide com densidade eletrônica menos deslocalizada

(isto pode ser visto comparando a regiosseletividade na Eq. 1.12 com a da Eq. 1.13 - Esq. 1.2).



(12 : X = MeO , H)

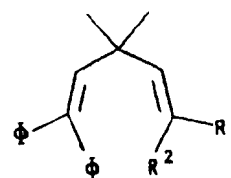
(13 : X = CN)

Esquema 1.2 : Comparação entre Eqs. 1.12 e 1.13.

Esta análise sugere também que os carbonos 1 e 4 do sistema ciclopropil-dicarbinil são ricos em elétrons no estado excitado, e que a retenção desta estabilização por grupos tais como o ciano direciona a formação do fotoproduto (ver Tab. 1.4).

Tabela 1.4 : Fotoquímica comparada das Eqs. 1.12 e 1.13.

reagente	produto	Φ_r
12a	12A	0,052
	12b	0,032
12b	12B	0,050
	12a	0,048
12c	12C	0,011
13a	13A	0,356
	13b	0,136
13b	13B	0,201
	13a	0,273



	R ¹	R ²
12a	MeO	H
12b	H	MeO
12c	H	H
13a	CN	H
13b	H	CN

1. 3 . 1. 1. 2. ESTEREOQUÍMICA.

O rearranjo apresenta comportamento estereoquímico interessante: há retenção de configuração nas posições 1 e 5 do sistema (Eq. 1.1), enquanto a posição 3 sofre inversão.

Para determinar este comportamento torna-se necessário diminuir o percentual de conversão fotoquímica, isto porque sob condições de reação pode haver isomerização E-Z competitiva com o rearranjo e, à medida que os foto-produtos se formam, estes podem, também, sofrer estereo-isomerização.

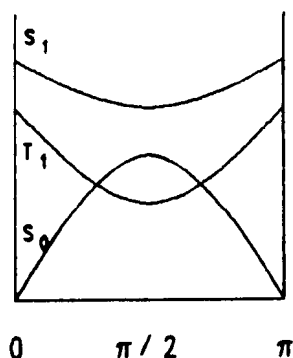
A retenção de configuração nas posições 1 e 5 é atribuída a um envolvimento, na fase intermediária, dos orbitais p radicalares com o anel ciclopropânico, o que cria uma barreira para a livre rotação. Enquanto que a inversão configuracional de C_3 é atribuída à aproximação do lobo posterior, pertencente ao orbital ligado a C_2 (ligação que é desfeita), com o lobo do orbital p, pertencente ao átomo de carbono na posição 5, para a ciclização final (Eqs. 1.9, 10, 12, e 13).

1. 3. 1. 1. 3. MULTIPLICIDADE.

Como foi mencionado no ítem 1.2.2., sistemas com apenas um dos cromóforos participando de ciclos reagem, preferencialmente, a partir do estado excitado singlete de mais baixa energia. Isto ocorre porque no estado triplete a energia eletrônica é dissipada por torsão em torno da dupla ligação, i. é, a molécula sofre isomerização E-Z (degenerada ou não).

Com relação ao exposto, pode-se dizer que existe nas

superfícies de energia potencial para olefinas²⁷ um cruzamento entre os estados singlete fundamental e tripleto, mas não com o estado singlete excitado³⁴, como é mostrado no gráfico abaixo para o etileno³⁵ (Esq. 3).



Esquema 1.3 : Superfícies de energia do eteno, em função do ângulo de torção.

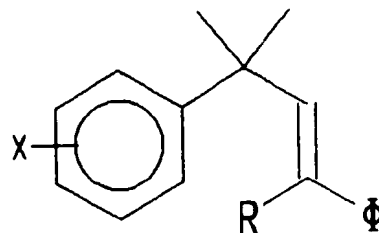
Estas considerações tornam-se claras quando analisamos as Tabs. 1.2, 4, 5, e 6, que comparam os rendimentos quânticos de reação para as irradiações diretas e sensibilizadas referentes às Eqs. 1.11, 12, 13, e 10, respectivamente.

Tabela 1.5 : Resultados de irradiações sensibilizadas nos sistemas das Eqs. 1.12 e 13 (compare com Tab. 1.4).

reagente	temp. (°C)	sensibilizador	produto	Φ_r
12a	27	<u>m</u> -MeO-acetofenona	12b	0,0048
12b	"	"	12a	0,028
12c	"	acetofenona	12C	0,011
"	"	benzofenona	"	0,011
"	73	acetofenona	"	0,058
13a	27	"	13b	0,167
"	73	"	"	0,230
13b	27	"	13a	0,613

Tabela 1.6 : Resultados referentes à Eq. 1.10.

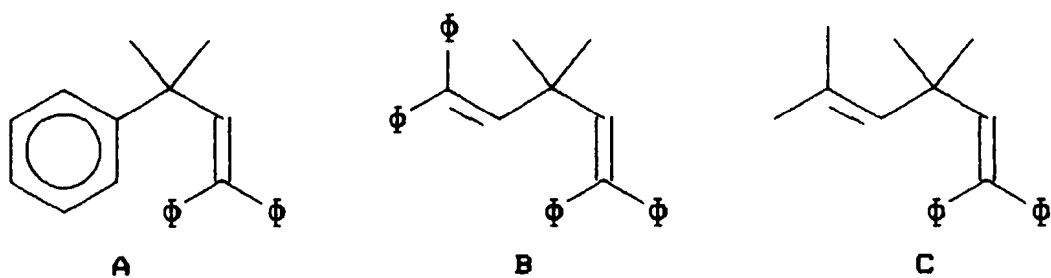
reagente X= R=	irradiação	$\lambda_{irr.}$ (nm)	Φ_r (a)
H ϕ	direta sens.	283 325	0,036 <0,0024
<u>p</u> -MeO ϕ	direta sens.	283 325	0,058 0,002
<u>m</u> -MeO ϕ	direta sens.	283 325	0,024 <0,00093
<u>p</u> -CN ϕ	direta sens.	283 325	0,044 0,0013
H H (E)	direta sens.	280 325	0,065; 0,40 ^(b) <0,0032; 0,50 ^(b)
H H (Z)	direta sens.	280 325	0,40 ^(b) 0,45 ^(b)



(Obs.: a) formação de ciclopropano; b) isomerização E-Z.)

Verifica-se de forma evidente que o rendimento quântico de reação (Φ_r) diminui muito e, em geral, desaparece, com a irradiação sensibilizada (uma exceção é o caso $12c \rightarrow 12C$, em que o rendimento quântico é fortuitamente igual para irradiação direta ou sensibilizada à temperatura ambiente).

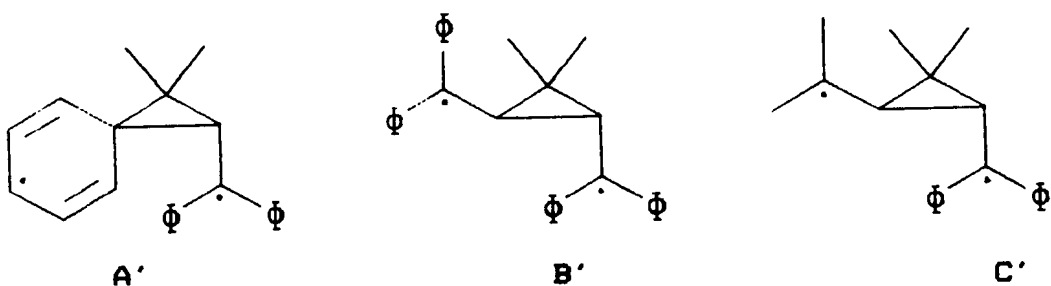
Os sistemas divinil e arilvinil possuem, ainda, algumas diferenças básicas: o rearranjo, no primeiro caso, requer substituição no carbono "metano" (C_3), enquanto para o segundo caso, não; os singletes arilvinil-metano tendem a reagir mais lentamente que os divinil-metano¹⁵.



$$(k_r = 1,9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}) \quad (k_r = 1,4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}) \quad (k_r = 6,9 \times 10^9 \text{ s}^{-1})$$

Esquema 1.4 : Comparação de reatividade entre aril-vinil e divinil-metanos.

Comparações mecanísticas entre os dois sistemas sugerem que as diferenças nas constantes de velocidade de reação (k_r) se devem à estabilização dos possíveis centros radicalares intermediários (B') e (C'), enquanto a estabilidade de (A') é diminuída pela perda de aromaticidade.

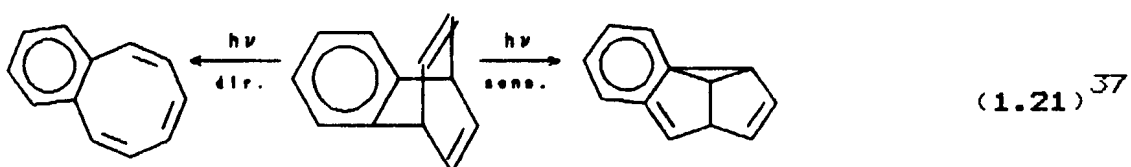
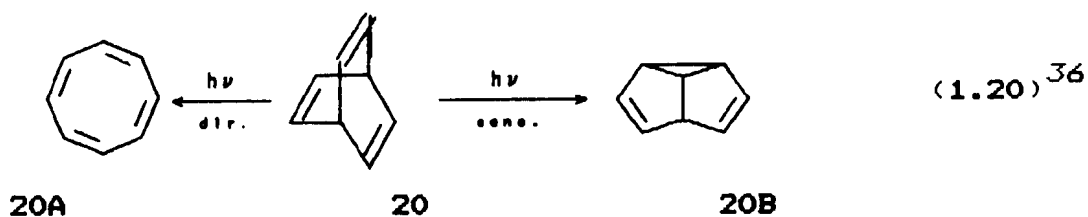


Esquema 1.5 : Dirradicais 1,4 para aril-vinil e divinil-metanos.

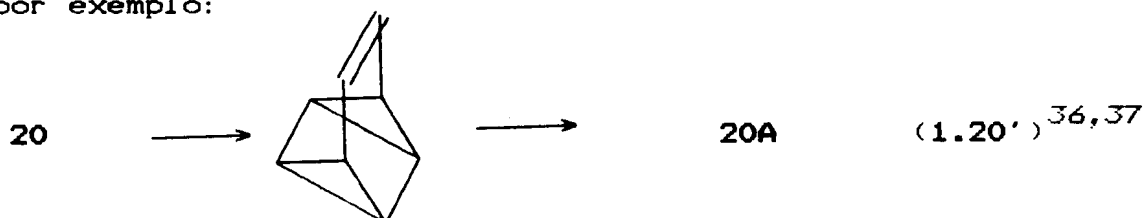
1. 3. 1. 2. SISTEMAS TOTAL OU PARCIALMENTE RÍGIDOS.

Se no estado triplete de sistemas di- π -metano sem restrições de rotação o rearranjo compete com a foto-isomerização E-Z, em moléculas constrangidas este modo de desativação do estado excitado é impedido. Porém um esqueleto molecular rígido contendo

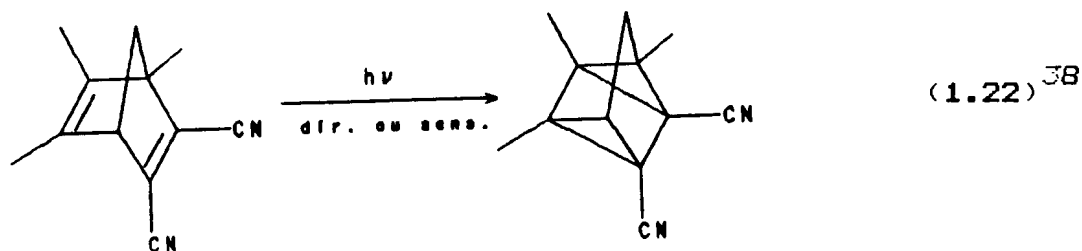
o sistema, não só impede a livre rotação da dupla ligação, como também a retém na configuração requerida para outras transformações que seriam mais difíceis em moléculas não rígidas. Isto realmente acontece em algumas moléculas, onde a partir do estado excitado singlete, outros foto-produtos, que não o ciclopropano, são formados.

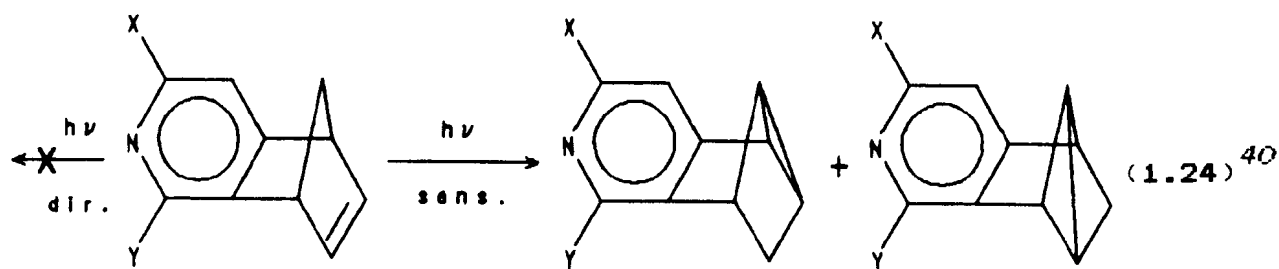
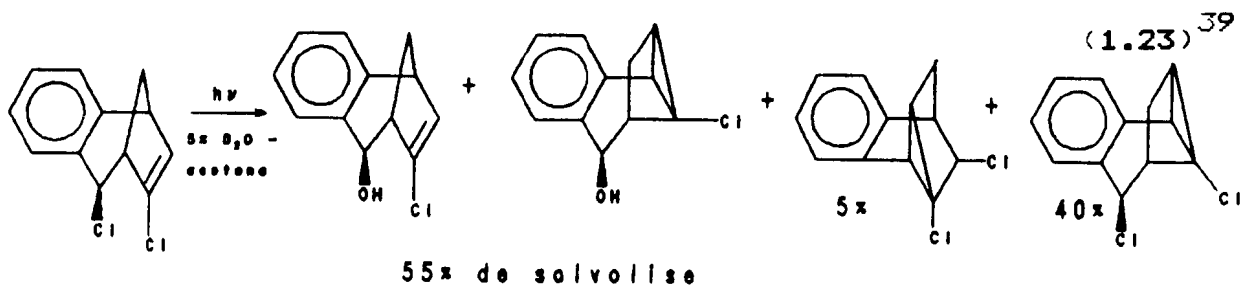


A formação de ciclo-octatetraenos por irradiação direta, provavelmente, passa por intermediários resultantes de adição $[\pi 2+\pi 2]$, por exemplo:

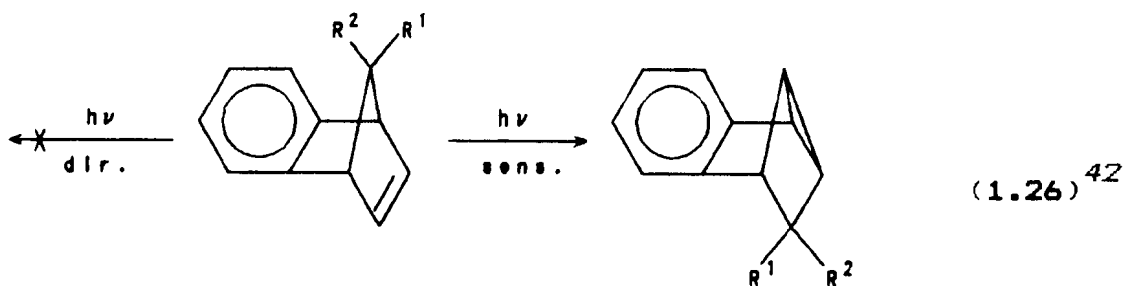
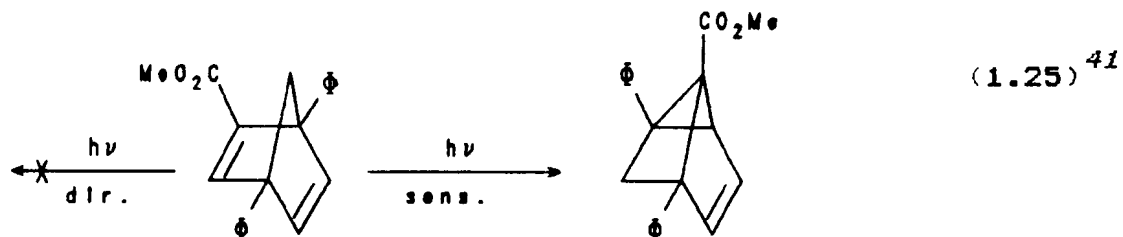


Há sistemas em que, mesmo por irradiação sensibilizada, estas outras transformações prevalecem total ou parcialmente sobre o rearranjo. Em outros, o estado singlete se mostra inerte a qualquer reação, i. é, as constantes de desativação (k_{dt}) são muito maiores que as de velocidade de reação (k_r).





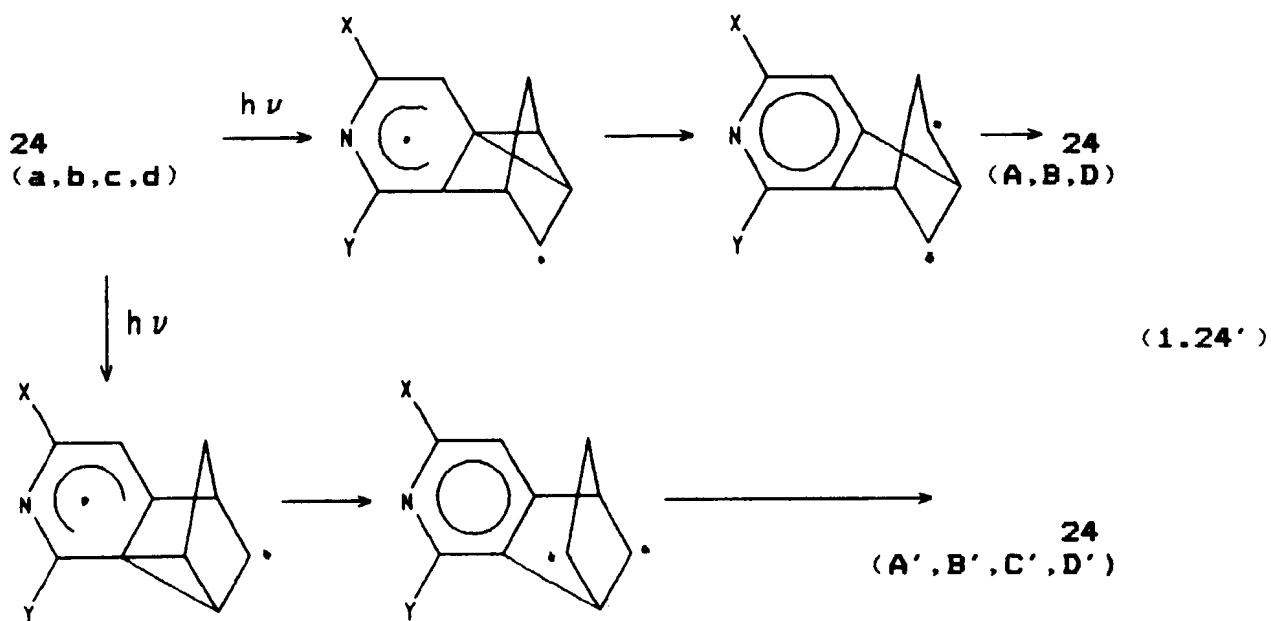
24a	x = MeO	Y = H	24A (85%)	24A' (15%)
24b	Cl	H	24B (79%)	24B' (21%)
24c	H	OMe	-	24C'
24d	H	H	24D (75%)	24D' (25%)



26a	R ¹ = AcO	R ² = H	26A
26b	H	AcO	26B

Em relação à Eq. 1.24 é interessante fazermos uma

análise mecanística para melhor entendermos sua regiosseletividade.



Sistemas como 5,8-di-hidro-5,8-metano-isoquinolina (24d) podem apresentar migração da arila com um ou outro dos carbonos vinílicos (substratos di- π -metano com duplo canal de reação), o que dependerá de efeitos de grupos substituintes.

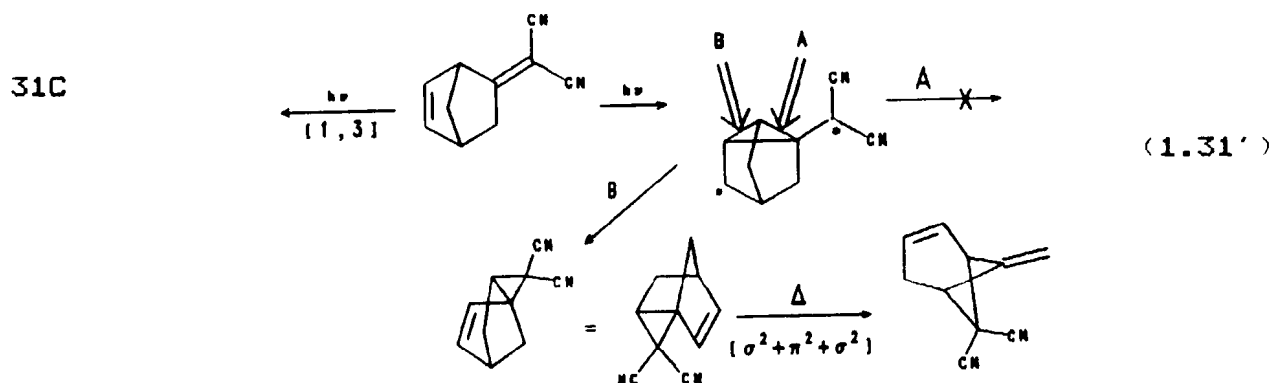
Os foto-produtos primários de 24d são 24D (75%) e 24D' (25%); esta dupla formação indica que o átomo de nitrogênio não é capaz de direcionar o rearranjo exclusivamente ao longo de um canal, embora o envolvimento de C_{para} (em relação ao hetero-átomo) seja fortemente favorecido. Esta preferência regioquímica se deve à diferença na densidade eletrônica nos intermediários do estado excitado⁴³.

O comportamento de 24a pode ser considerado por um ponto de vista diferente: a conversão a 24A é favorecida tanto pela orientação do nitrogênio piridínico quanto pelo grupo metoxila (lógica também aplicada a 24b).

De forma contrária, os dois centros heteroatômicos em

Tanto a irradiação direta quanto a sensibilizada, na maioria das vezes, dão rearranjo, porém por irradiação direta geralmente o rendimento quântico de reação é maior. A geometria molecular exerce uma forte influência na formação do produto fotoquímico: o cromóforo endocíclico ciclizará preferencialmente, desde que não pertença a anel aromático, ou que a estabilidade do centro radical (formado a partir da dupla exocíclica) não seja aumentada por substituinte(s) como, por exemplo, ciano.

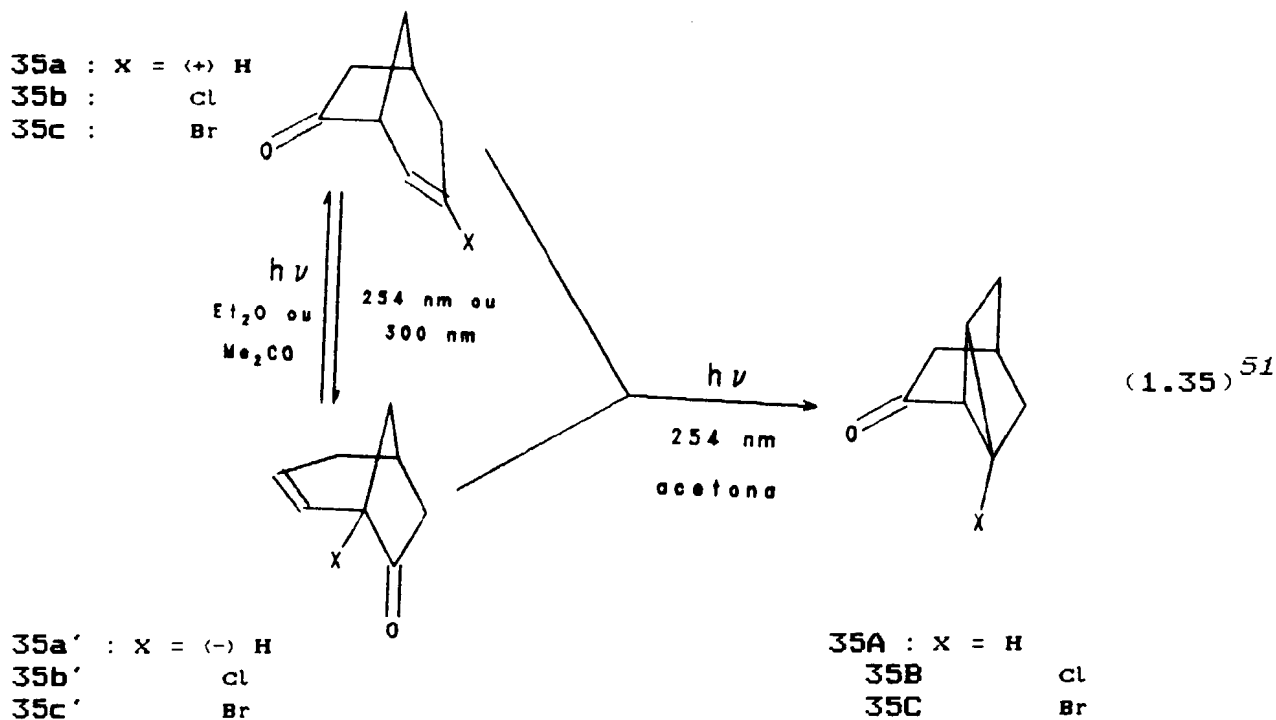
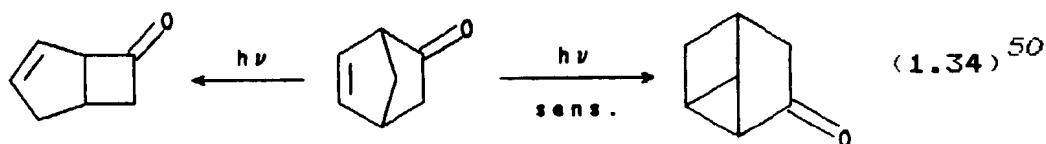
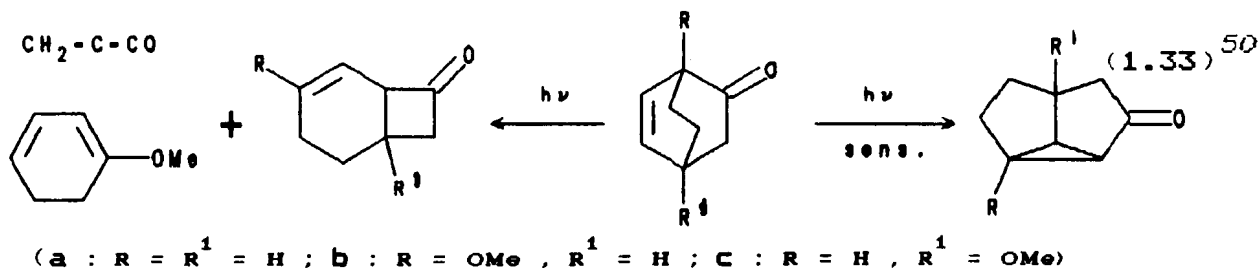
Dependendo do constrangimento que o esqueleto molecular adquira com o rearranjo, este poderá sofrer posterior deslocamento de carbono. A obtenção dos produtos 29A e 31B (Eqs. 1.29 e 31), respectivamente, fica melhor explicada pela formação de intermediários originados a partir de rearranjos di- π -metano.



1. 3. 2. AS VARIACÕES OXA E AZA DI- π -METANO.

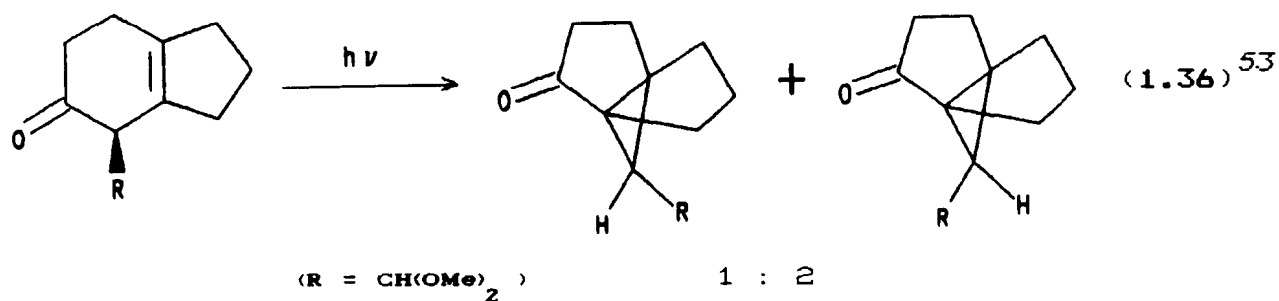
O estado excitado triplete de cetonas β,γ -insaturadas sofre o rearranjo oxa-di- π -metano (ODPM) envolvendo deslocamento

formal 1,2 de acila ($\alpha \rightarrow \beta$) e a formação de ciclopropil-cetona através da ligação $C_{\alpha} - C_{\gamma}$. Por outro lado, se o estado excitado singlete deste sistema for atingido, haverá deslocamento 1,3 do grupo acila⁴⁹.



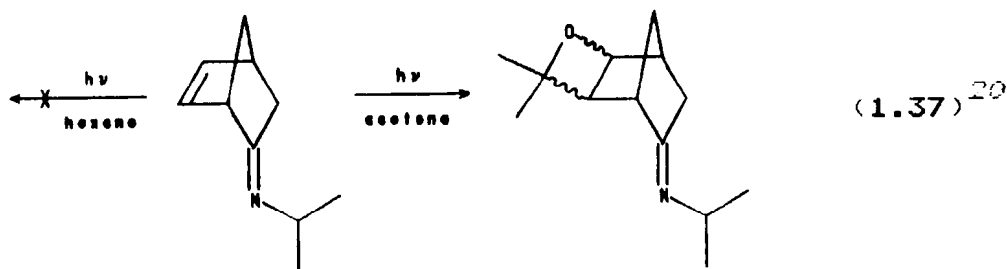
Sendo o rearranjo oxa-di- π -metano geralmente observado a partir do estado excitado triplete, ele não tem a estereoespecificidade característica dos rearranjos di- π -metano

obtidos em sistemas arilvinil e divinil excitados diretamente. Estereoespecificidade, quando existe pode ser atribuída a fatores estéricos, apesar de haver a sugestão de operação de um mecanismo $[\pi 2 + \sigma 2]$ ⁵² A perda de estereoquímica no carbono "metano" é demonstrada nas Eqs. 1.18 e 36.



Não existem muitos exemplos da fotorreatividade de sistemas 1,4-di- π , no qual uma das ligações π pertença a um grupo imina⁵⁴, dando o rearranjo aza-di- π -metano. Um caso que poderia ser considerado como passando, intermediariamente, por tal rearranjo⁵⁵, pode também ser analisado de forma alternativa⁵⁶.

A Eq. 1.37²⁰ mostra outra tentativa feita para se obter o rearranjo aza-di- π -metano, também sem sucesso, obtendo-se somente produtos de adição 2 + 2.

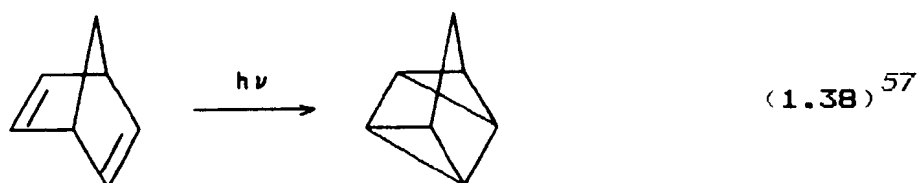


Um dos poucos exemplos deste rearranjo é mostrado na Eq. 1.19. Um único foto-produto é obtido tanto por irradiação direta quanto sensibilizada, e não existem evidências de formação de produtos por migração 1,3 - uma característica normal da fotorreatividade de cetonas β,γ -insaturadas no estado excitado singleto.

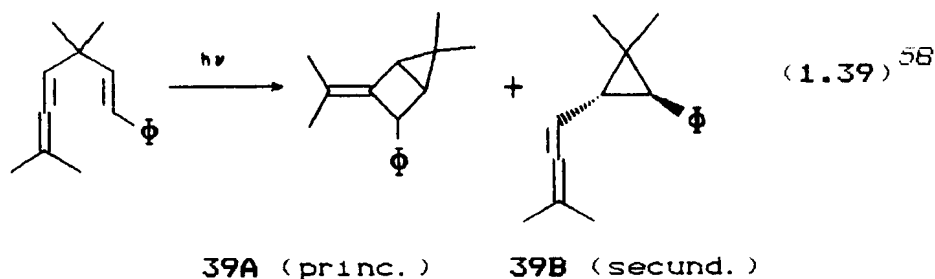
1. 4. OUTROS CAMINHOS SEGUIDOS POR SISTEMAS DI- π -METANO.

1. 4. 1. ALGUNS EXEMPLOS INICIAIS.

São muitos os exemplos de sistemas di- π -metano que seguem, parcial ou completamente, outros caminhos que não o proposto para a formação do anel ciclopropânico, na sequência indicada pela Eq. 1.7. Um exemplo clássico é a cicloadição das ligações π no norbornadieno (Eq. 38).

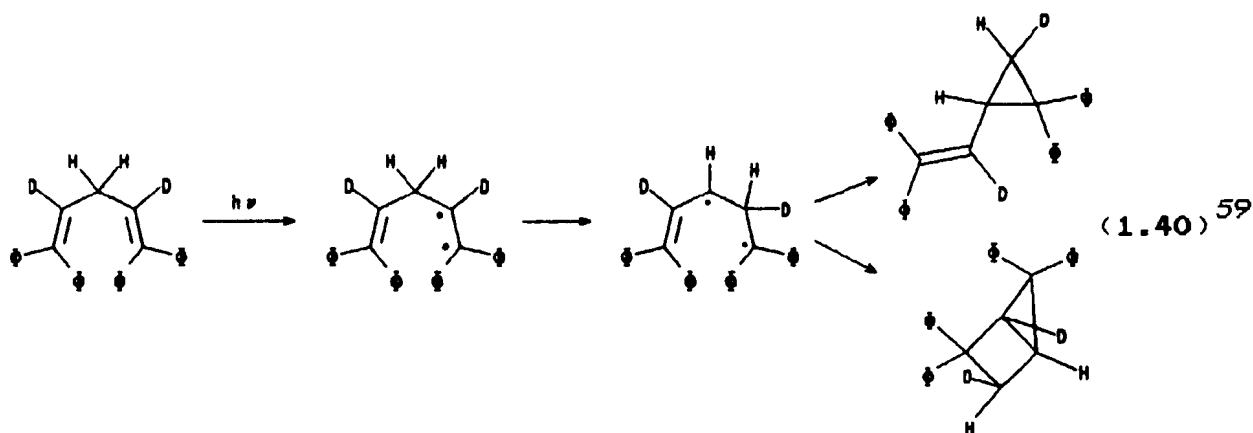


Abaixo mostramos outras reações que se inserem dentro deste contexto.



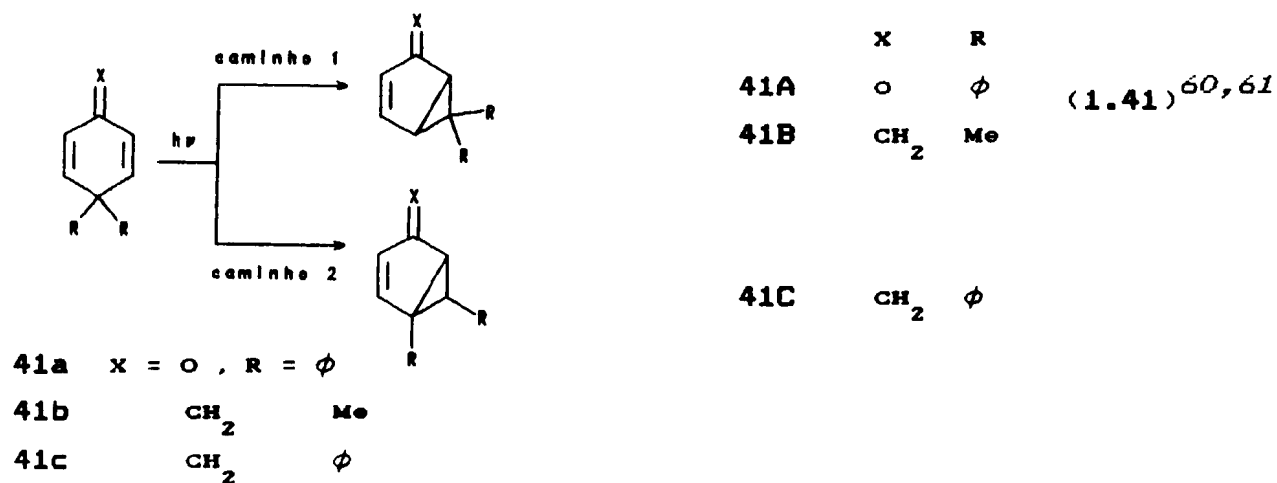
A obtenção dos foto-produtos nesta reação ocorre tanto pelo rearranjo considerado (39B) quanto por cicloadição [$\pi 2 + \pi 2$] (39A).

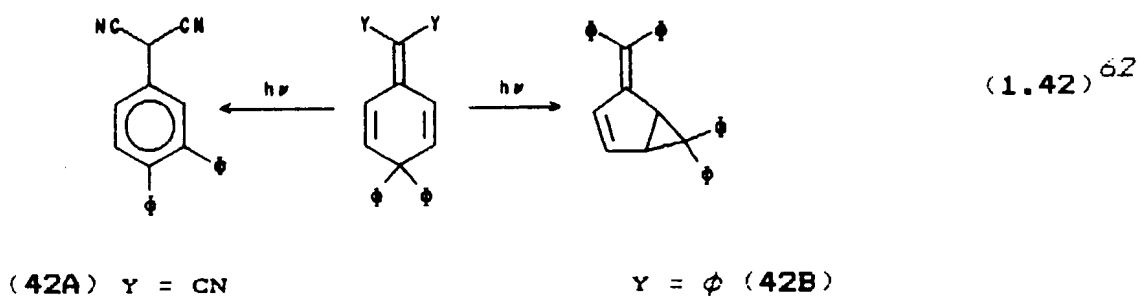
Já na Eq. 1.40, a formação dos ciclopropanos se faz por ciclização do intermediário resultante do deslocamento 1,2 de hidrogênio (ou por uma cicloadição [$\pi 2 + \sigma 2$]).



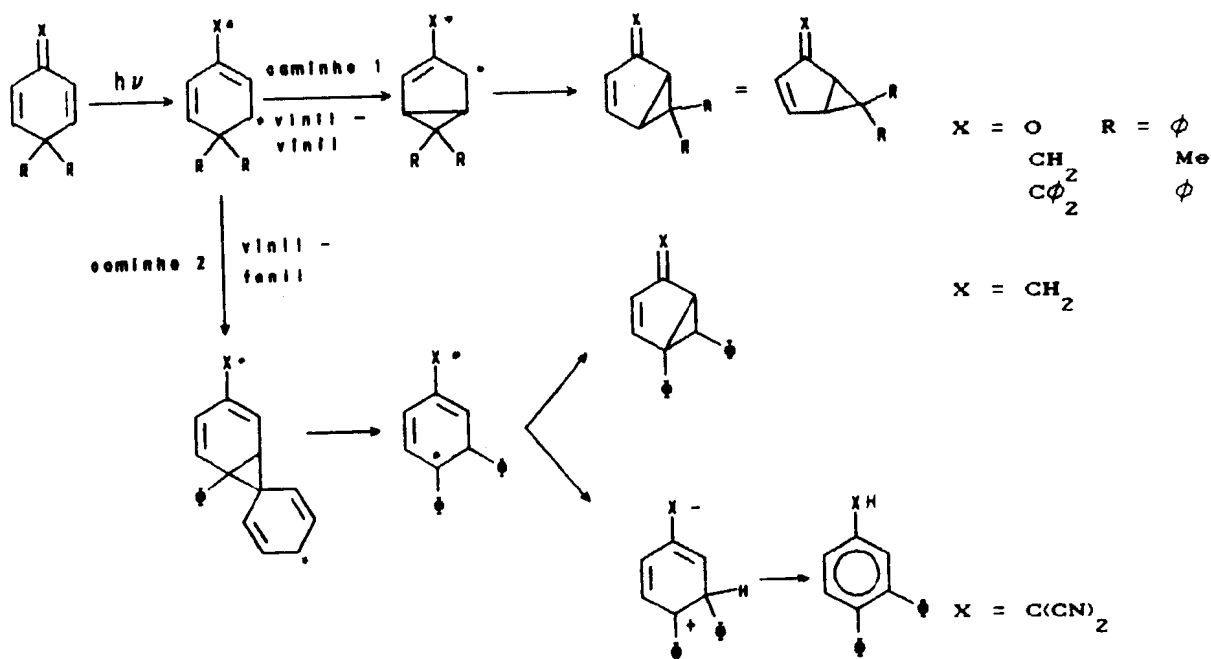
Para a 2,5-ciclo-hexadienona (41a) o rearranjo segue o caminho 1 no estado triplete excitado (transição $n-\pi^*$), através da formação de radicalóides intermediários, por ligação vinil-vinil. O hidrocarboneto análogo (41b) segue o mesmo caminho, porém a partir do estado excitado singlete⁶¹. De forma inversa, o 1-metileno-4,4-difenil-2,5-ciclo-hexadieno (41c) reage com migração de fenila, através do estado excitado singlete (caminho 2).

O rendimento quântico e a constante de velocidade de reação na formação do produto fotoquímico 42A ($\Phi_r = 0,0076$; $k_r = 2,76 \times 10^9$) são menores que os valores determinados para o foto-produto 42B, (0,051 e $3,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, respectivamente)





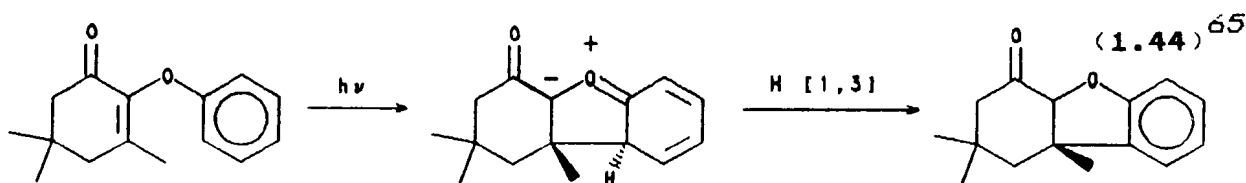
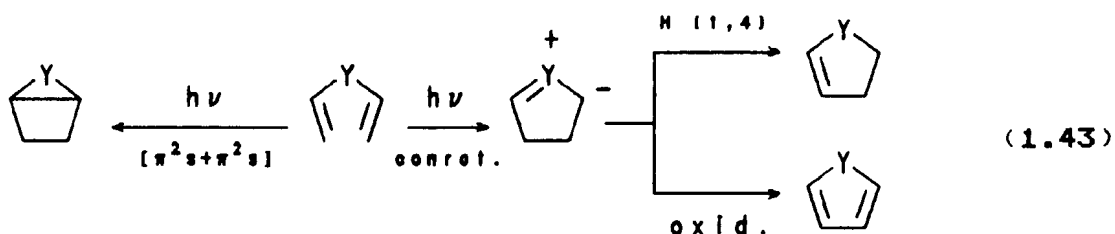
As seqüências mecanísticas para as Eqs. 1.41 e 1.42 se assemelham, como é demonstrado abaixo.



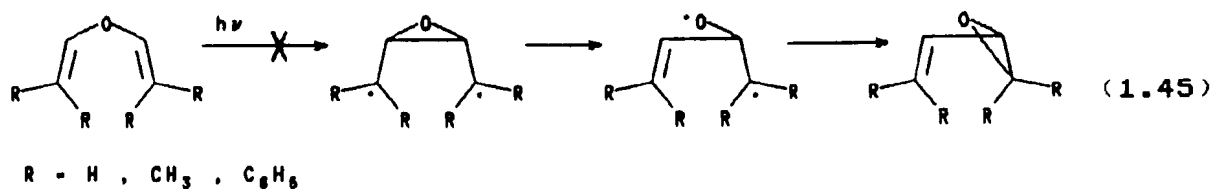
Esquema 1.6 : Caminhos mecanísticos de 1.41 e 1.42.

1. 4. 2. FOTÓLISE DE DIVINIL-ÉTERES.

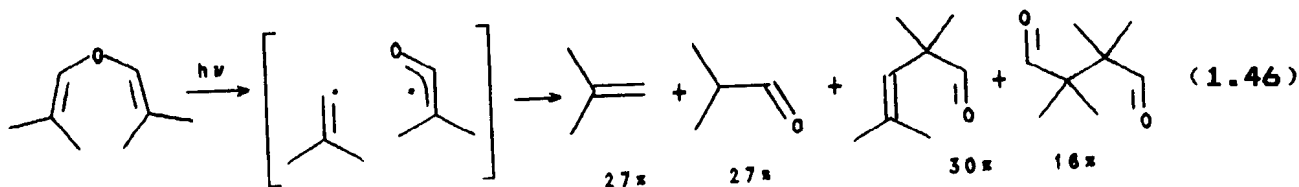
A substituição do átomo de carbono "metano" no sistema di- π -metano por heteroátomos, tais como O, S, Si⁵, Se⁶³, ou B⁶⁴, tem produzido moléculas que, por irradiação, são inertes ao rearranjo determinado por Zimmerman. Formação de compostos heterocíclicos de cinco átomos ou bicíclicos obtidos por cicloadição [$\pi_2 + \pi_2$] são alguns dos caminhos seguidos (Eqs. 1.43 e 44).



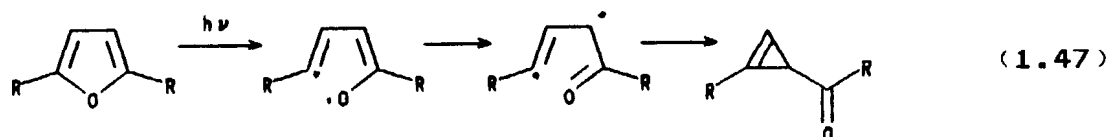
Adam e colaboradores^{2,3,4} tentaram obter vinil-epóxidos irradiando diferentes éteres divinílicos (Eq. 1.45).



Entretanto, os caminhos seguidos foram totalmente diferentes, tanto por irradiação direta quanto sensibilizada, por exemplo⁴:

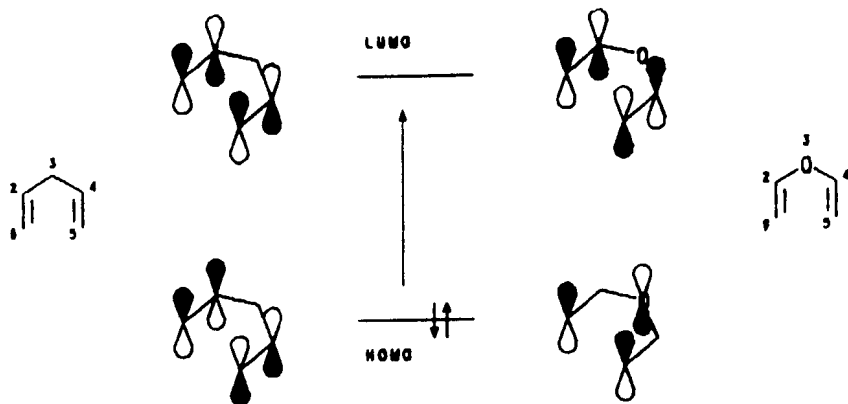


A comprovação da obtenção de foto-produtos por rearranjo intermolecular quando dois substratos são irradiados juntos (recombinação cruzada), e experimentos de foto-CIDNP (polarização nuclear dinâmica induzida quimicamente), indicam que o foto-produto primário é o par de radicais, vinila e viniloxila, formado pela clivagem da ligação carbono-oxigênio. A espectroscopia de foto-elétrons sugere que a energia de excitação mais baixa corresponde à transição $\pi-\pi^*$ e, desta forma, a fotoquímica de divinil-éteres se assemelha à dos furanos⁶⁶, onde a irradiação também produz radicais vinila e viniloxila como intermediários da ciclopropenil-cetona que se produz:



A questão principal a ser respondida no momento seria: porquê os éteres divinílicos preferem a clivagem da ligação carbono-oxigênio, no lugar do esperado rearranjo 3-oxa-di- π -metano? A análise de Zimmermam sobre controle de ordem de ligação⁶⁷ é uma forma de explicar essa preferência:

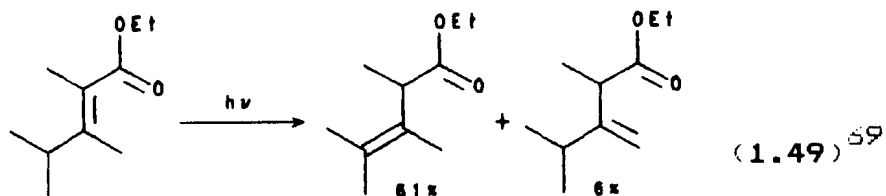
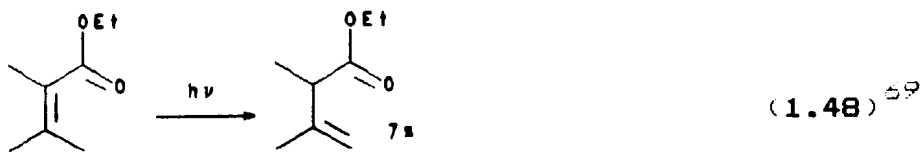
O 1,4-pentadieno constitui um sistema com 4 elétrons Π , enquanto um éter divinílico possui 6 elétrons Π , sendo que os dois adicionais originam-se de um par não-ligante do átomo de oxigênio central, hibridizado em sp^2 . Ao observar o Esq. 1.7 nota-se que a excitação HOMO-LUMO no 1,4-pentadieno reduz a interação anti-ligante entre C_2 e C_4 , enquanto que a mesma excitação no caso considerado aumenta a interação anti-ligante entre estes átomos do sistema.



Esquema 1.7 : Orbitais de 1,4-pentadieno e éter divinílico.

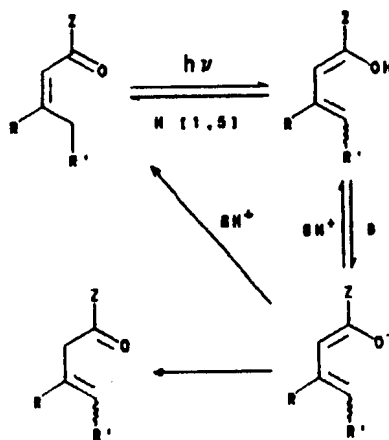
1. 4. 3. FOTÓLISE DE CETONAS E ÉSTERES α,β -INSATURADOS.

Ésteres e cetonas α,β -insaturados convenientemente substituídos, quando irradiados com luz ultravioleta, formam seus isômeros termodinamicamente menos estáveis, β,γ -insaturados, em bom rendimento^{6B}. Contudo, a reação não é geral, sendo eficiente somente se há substituintes na posição γ . Na ausência destes substituintes, as cetonas e ésteres são inertes ou pouco reativos fotoquimicamente.



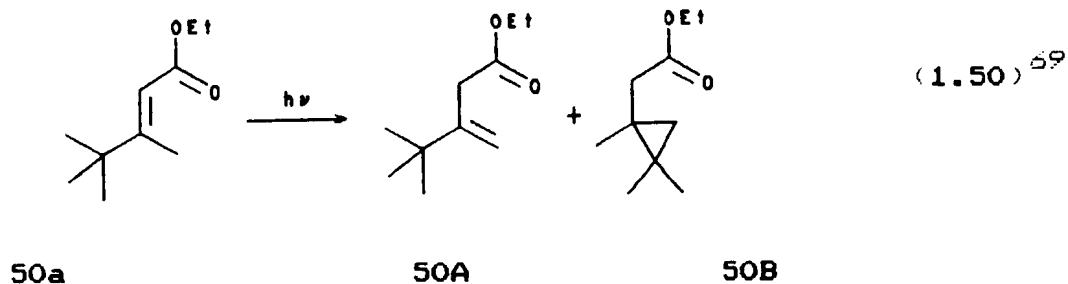
A reação de desconjugação ocorre através do estado excitado singlete, por abstração de hidrogênio γ (gama) ligado ao grupo alquila, orientado sin à carbonila, formando um dienol como

foto-produto primário. A obtenção do dienol pode ser considerada como um deslocamento sigmatrópico [1,5] antarafacial do hidrogênio, permitido fotoquimicamente - mecanismo concertado, portanto. O processo inverso, deslocamento [1,5] suprafacial do hidrogênio, é permitido termicamente⁷⁰. Em meio básico pode ocorrer abstração de hidrogênio hidroxílico, formando o dienolato, que sofre recetonização para o substrato ou o seu isômero β,γ -insaturado (Esq. 1.8)⁶⁹.



Esquema 1.8 : Fotoenolização de cetonas α,β -insaturadas.

Esteres ou cetonas que são inertes ou apresentam pouca eficiência de desconjugação, devem parte desta estabilidade à condição do deslocamento [1,5] suprafacial de hidrogênio ser mais rápido que a formação do isômero desconjugado. E este é o caso, pois a adição deliberada de base aumenta a eficiência de desconjugação fotoquímica (ver Tabs. 1.7 e 8, referentes às Eqs. 1.49, 50, 51 e 52, respectivamente).



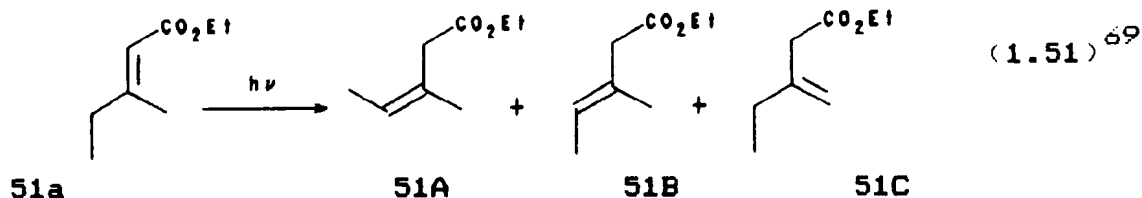


Tabela 1.7 : Efeito da adição de base na foto-desconjugação de ésteres α,β -insaturados.

éster conjugado ⁽¹⁾	éster desconjugado	rendimento (%)	
		sem base	com base ⁽²⁾
49a	49A	61	41
	49B	6	38
50a	50A	22	83
	50B ⁽³⁾	33	8
51a	51A	29	17
	51B	44	41
	51C	17	37

(Obs.: 1) soluções 0,1 M em metanol, irradiadas a 21°C, com lâmpada de Hg de baixa pressão; 2) 1,2-dimetil-imidazol a 0,01 M; 3) ciclopropano formado por migração [1,5] de hidrogênio.



Tabela 1.8 : Variação de rendimento quântico com concentração de base (1,2-dimetil-imidazol) para Eq.1.52.

conc. de base (M)	Φ_r	conc. de base (M)	Φ_r
$7,78 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-4}$	$4,75 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$
$1,69 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$8,12 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$
$3,83 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-2}$
$4,61 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-1}$	$2,75 \times 10^{-2}$
$1,63 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$		

1. 5. OS TRATAMENTOS TEÓRICOS CONCERTADO E RADICALAR.

A estereosseletividade do rearranjo di- π -metano é normalmente tomada como uma evidência para o mecanismo concertado, enquanto que a regioespecificidade sugere uma sequência mecanística com a inclusão de radicais como intermediários (Eq. 1.7).

Teoricamente o mecanismo pode ser concertado, pois tanto a abordagem de Woodward e Hoffmann⁷², quanto a de Zimmerman⁷³ o definem como permitido no estado excitado.

Por outro lado, a existência, no mínimo postulada, de intermediários diradiciais, está mais de acordo com a espécie de análise qualitativa que comumente se usa em Química Orgânica, o que dá motivação a seu emprego como instrumento para interpretar as características do rearranjo.

1. 5. 1. O MECANISMO CONCERTADO.

De acordo com as regras definidas por Woodward e Hoffmann⁷² para reações pericíclicas, elas são permitidas no estado excitado para sistemas em que a soma dos componentes supra e antarafaciais é par:

$$\sum \left[(4q + 2)_s + (4r)_a \right] = 2n \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

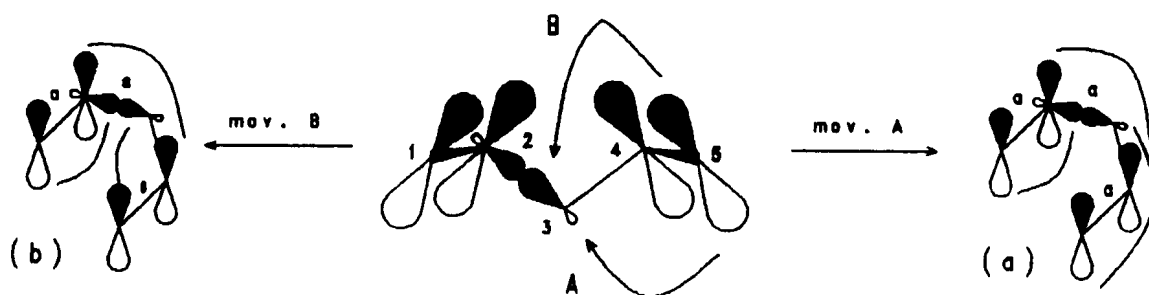
Os componentes no rearranjo di- π -metano são π^2 , σ^2 , e π^2 , e as combinações inicialmente permitidas são:

$$(a) \pi^2_a + \sigma^2_a + \pi^2_a = 0$$

$$(b) \pi^2_a + \sigma^2_s + \pi^2_s = 2$$

$$(c) \pi^2_s + \sigma^2_a + \pi^2_s = 2$$

Fica evidente, analisando as geometrias envolvidas⁷³, que a mais improvável das três combinações é a (c), pois o movimento necessário para que as interações entre orbitais possam ocorrer provoca torsões nas ligações entre carbonos, o que contraria o Princípio do Máximo Entrosamento e Mínimo Movimento. A escolha entre (a) e (b) é mais difícil, pois os movimentos necessários para o entrosamento entre orbitais, são praticamente equivalentes:



Esquema 1.9 : Análise do rearranjo di- π -metano concertado.

Entretanto, se aceitarmos que a ligação entre C_2 e C_4 (formação do dirradicalóide 1,4) precede as demais transformações, a hibridização de C_4 estará mais próxima de sp^3 , e o enfraquecimento da ligação entre C_2 e C_3 naturalmente facilitará o entrosamento do lobo posterior do orbital σ (em C_3) com o lobo inferior do orbital π (em C_5) - movimento A - levando globalmente à situação (a). Já para a situação (b), o entrosamento entre o lobo anterior do orbital σ (em C_3) e o lobo superior do orbital π (em C_5) - movimento B - requer torsão nas ligações C_3-C_4 e C_4-C_5 .

o que implicaria em tensão no dirracalóide 1,4.

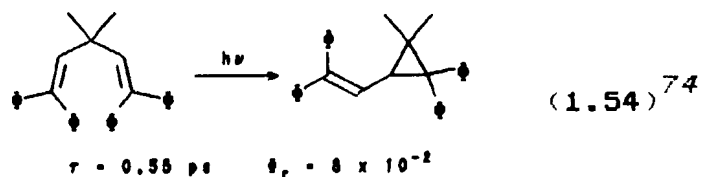
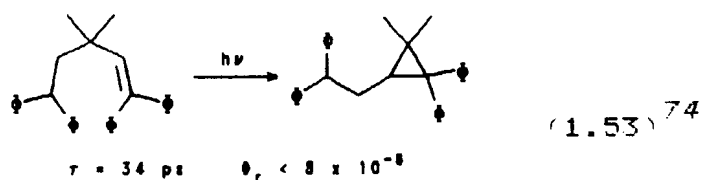
Portanto, por esta análise a alternativa mais favorecida é a (a): $\pi^2_a + \sigma^2_a + \pi^2_a$. Isto implica em:

(I) Retenção da configuração cis-trans na dupla que migra.

(II) Inversão de configuração no carbono "metano".

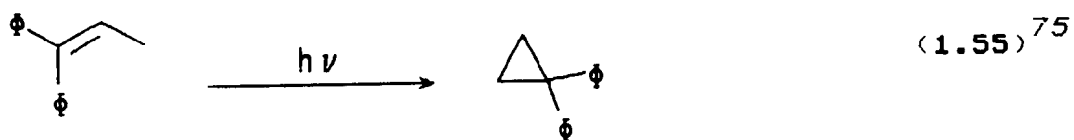
(III) Retenção da relação cis-trans entre os substituintes na dupla ligação que cicliza, antes e depois da ciclização (no ciclopropano).

As regras de seleção para reações concertadas permitem, também, um mecanismo alternativo, envolvendo somente uma dupla ligação. Este processo seria $[\pi^2_a + \sigma^2_a]$ ou $[\pi^2_s + \sigma^2_s]$, porém através de evidências convincentes provou-se, geralmente, há necessidade de participação das duas duplas ligações. Comparem-se os valores de tempo de vida do estado excitado (τ), rendimento quântico de reação (Φ_r), e constante de velocidade de reação (k_r) para as Eqs. 1.53 e 54.



Como $k_r = \Phi_r \cdot \tau^{-1}$, então, $k_r(54) > 6 \times 10^4 \cdot k_r(53)$.

Existem casos, entretanto, de formação de ciclopropanos por mecanismo $[\pi^2 + \sigma^2]$, por exemplo:



1. 5. 2. O MECANISMO RADICALAR.

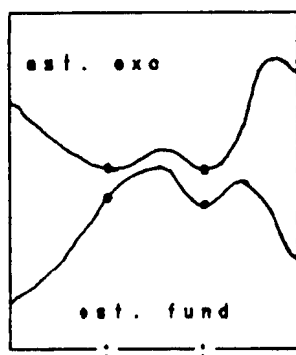
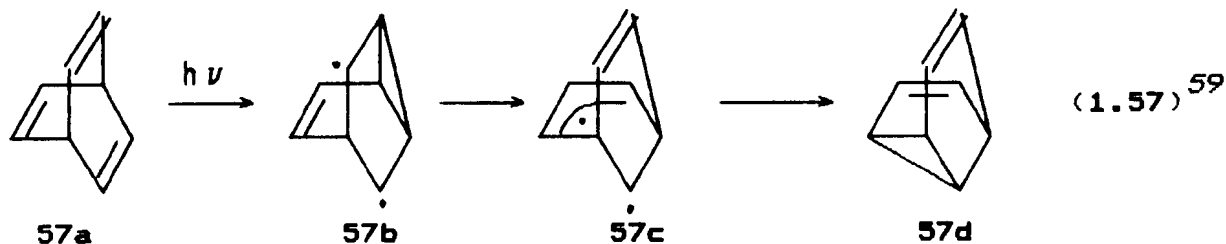
A preferência pela racionalização passo-a-passo (ou em etapas) para o rearranjo di- π -metano se deve à sua simplicidade e ao poder de previsão quanto à regioquímica da reação (ver Eqs. 1.11, 12, e 13, por exemplo). Estas características levaram Kaupp⁷⁷ a propor o mecanismo radicalar como o mecanismo concreto deste rearranjo, numa alternativa ao mecanismo concertado. Isto não é aceito pela maioria dos pesquisadores, devido ao curso estereoquímico da reação (no estado singlete).

A probabilidade de existência de radicais intermediários fica mais evidente quando o rearranjo ocorre via estado excitado triplete. Em T_1 a geometria favorecida deve apresentar os centros radicais tão afastados quanto possível (devido ao Princípio da Exclusão).

No estado excitado singlete dois centros radicalóides tendem à estabilidade através de um máximo de aproximação (geometria "compacta"); logo, em S_1 , geometria e multiplicidade facilitam uma rápida conversão para o estado fundamental (S_0) - isto é: o tempo de vida (τ) deste estado excitado é curto,

geralmente muito menor que o de T_1 .

Para que a transição de um estado excitado para o fundamental seja facilitada^{27,78} deve existir um mínimo na superfície de energia do estado excitado e um máximo na do estado fundamental, em regiões de geometrias semelhantes. Em relação a isto Zimmerman e colaboradores³⁶ diagramaram, através de cálculos teóricos, as superfícies de energia para a Eq. 1.57 :



57a 57b 57c 57d

Esquema 1.10 : Superfícies de energia para a Eq. 1.57.

Nota-se na curva para o estado excitado um mínimo na geometria de 57c e outro próximo a 57b (o método de cálculo não distingue entre singlete e triplete). Em 57b a energia do estado fundamental aproxima-se da curva do estado excitado, e em 57c apresenta um pequeno mínimo local, novamente próximo ao estado excitado. Democção eletrônica no primeiro mínimo ou perto (57b) reconduziria à geometria fundamental do reagente (desativação eletrônica chamada por Zimmerman de "decaimento por toque"); porém

do segundo mínimo (57c), resultaria, preferencialmente, no produto (57d), desde que a barreira de energia do lado direito da curva do estado fundamental seja menor. Desta forma, estes cálculos indicam que 57c pode corresponder a um verdadeiro intermediário.

1. 6. OBJETIVOS DESTE TRABALHO.

A intenção inicial era prosseguir o estudo do sistema representado pela Eq. 1.8 (com $X = H$), substituindo um ou ambos os grupamentos ciano por outros (como CO_2R , $CONR_2$, etc.), para investigar a possível existência de correlação entre a reatividade fotoquímica e a estabilidade dos ânions centrados no carbono terminal da dupla ligação vinílica - representada, enquanto modelo, pela acidez dos correspondentes derivados de ácido malônico: malononitrila, ésteres cianoacético e malônico, etc.

Na verdade os grupamentos usados, além de ciano, se reduziram a CO_2R . Porém, para impedir reações competitivas houve necessidade de usar substratos di-metilados no carbono "metano", e a rota sintética empregada indicou a substituição da metila vinílica por hidrogênio. Neste processo, foram preparados e estudados, substratos mono-metilados, que acabaram por fornecer também, alguns resultados interessantes.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2. 1. SÍNTESES.

2. 1. 1. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES.

As sínteses efetuadas no presente trabalho, objetivando formar sistemas di- π -metano, são, na sua maioria, plenamente conhecidas.

Como parte inicial do trabalho preocupamo-nos em produzir α -fenil-cetonas e derivados, e α -fenil-aldeídos, usando os mais variados métodos; a seguir foram produzidos os sistemas aril-vinil-metano por condensações de Knoevenagel destas cetonas e aldeídos com malonatos, cianoacetatos e malononitrila; a etapa final constituiu em estudar o comportamento fotoquímico das olefinas produzidas por estas condensações.

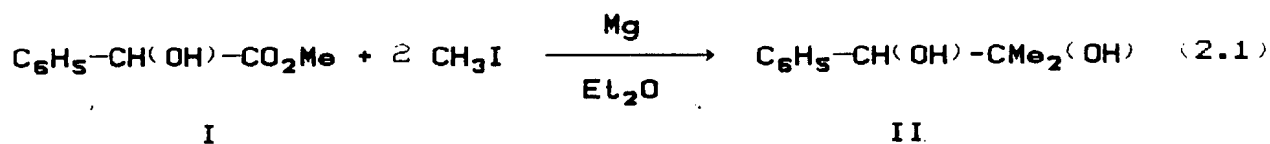
Acompanhamos o desenvolvimento da maioria das reações por cromatografia em camada fina. Nas sínteses que exigiam análises mais precisas empregamos, também, a cromatografia em fase gasosa; foram usados cromatógrafos Varian 2440, com colunas

empacotadas, e 3300, com colunas capilares (adquiridas no Inst. de Química - UFRJ) e Megabore. A confirmação das estruturas dos produtos foi feita pelas espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN), com aparelhos Varian T60 (60 MHz) e Bruker AC200 (200 MHz), Infravermelho (Perkin-Elmer 1420), Ultravioleta (Varian DMS 80), e Massas (Hewlett-Packard 5985, acoplado a cromatógrafo).

Os deslocamentos químicos dos sinais de R.M.N. ^1H estão dados nesta tese em ppm a partir de TMS (tetrametilsilano), na escala δ ; a multiplicidade dos sinais é indicada pelos símbolos usuais: s, d, t, m, etc. (singlete, dublete, triplete, multiplete); exceto quando indicado, o solvente usado foi CCl_4 .

2. 1. 2. SÍNTESE DE α -FENIL-CETONAS, -ALDEÍDOS, ETC.

2. 1. 2. 1. SÍNTESE DE UM PINACOL DERIVADO DE MANDELATO.



Esta reação⁷⁹ foi modificada pelo uso de ultra-som, que facilita a formação do reagente de Grignard.

Um balão de 3 bocas, com agitador mecânico, condensador de refluxo, e funil de adição com equalizador de pressão, foi colocado dentro do banho de um aparelho de ultra-som; foram adicionados 17,15 g de raspas de Mg (4 x 0,175 át.g) e, com auxílio de agulha de transferência e pressão de N_2 , 160 ml de éter dietílico anidro (Et_2O , seco com CaCl_2 e, depois, sódio metálico). Do funil, foi gotejada, num período de 2 horas, uma solução de 100

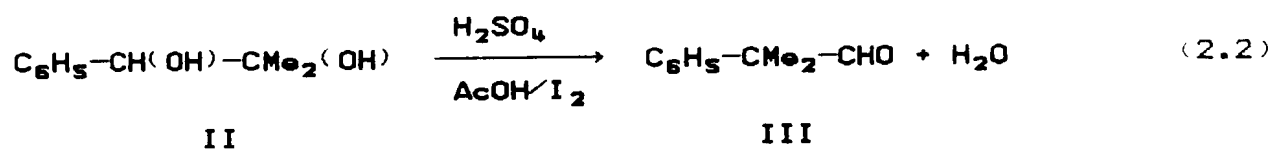
g de MeI (4 x 0,175 mol) em 100 ml de Et₂O, com o ultra-som ligado intermitentemente, de modo a acelerar ou moderar a reação.

Ao composto de Grignard formado (solução escura, turva), foram adicionados, gotejando, 60 ml de solução etérea contendo 25,5 g de mandelato de metila (0,175 mol, preparado a partir de ácido mandélico, *Carlo Erba*), em 1:45 h, enquanto o balão era mantido resfriado em banho de gelo. Terminada a adição, a mistura permaneceu sob agitação por mais 1 h, enquanto a temperatura voltava à ambiente.

O conteúdo do balão foi despejado num bécher contendo 200 ml de solução 12% de H₂SO₄ em gelo picado (houve borbulhamento à medida que a mistura se fazia). Formaram-se 2 fases, que foram separadas; a fase aquosa foi extraída com um pouco mais de éter. As fases etéreas reunidas foram extraídas com NaHCO₃ 1 N, secas com MgSO₄ anidro, filtradas, e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório. O resíduo foi destilado a vácuo, fornecendo as seguintes frações: 1^ª: 5,10 g (106°C/0,7 mm Hg), 2^ª: 13,14 g (105°C/0,5 mm), 3^ª: 1,14 g (125°C/1,6 mm). As 3 frações se tornaram um sólido branco ao resfriar (p.f. = 58-61 °C), e foram reunidas. Rendimento: 77,6%.

R.M.N. ¹H : 7,23 (s, 5H), 4,38 (s, 1H), 3,30 (s largo, 2H), 1,01 (d, 6H).

2. 1. 2. 2. SÍNTESE DE 2-METIL-2-FENIL-PROPANAL.

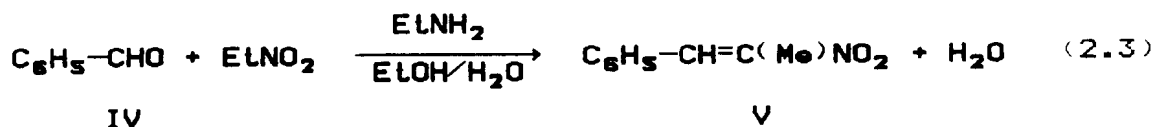


Foram colocados⁷⁹ num balão 17 g do pinacol II (0,102 mol), 75 ml de ácido acético glacial, 25 ml de H₂SO₄ 10 N, e alguns cristais de iodo. A mistura foi refluxada por 20 min e agitada à temperatura ambiente por uma noite.

A mistura reacional foi, em seguida, diluída com 150 ml de água destilada, extraída com 3 x 100 ml de éter; lavada com sol. aq. de bicarbonato de sódio 10%, seca com MgSO₄, filtrada e, após evaporar o éter, o resíduo foi destilado a vácuo, obtendo-se 3 frações: 1^a: 1,8 g (50-64°C/1,2 mm Hg), 2^a: 5,82 g (62°C/0,8 mm), 3^a: 4,13 g (61°C/0,8 mm). As 3 frações estavam avermelhadas, devido a contaminação com iodo; foram reunidas e tratadas com sol. aq. de tiosulfato de sódio 10% para eliminar o iodo. Em seguida, extração com éter de petróleo, secagem, e evaporação do solvente, levaram a 11,21 g de um óleo, em 74% de rendimento.

O R.M.N. ¹H desse óleo confirma a obtenção do produto: 9,40 (s, 1H), 7,24 (s, 5H), 1,45 (s, 6H), porém com 20% de impurezas, vistas também por cromatografia em fase gasosa (c.g). Os sinais de RMN indicam que essas impurezas são, provavelmente, resultantes de migração de H e de metila no rearranjo.

2. 1. 2. 3. REAÇÃO DE BENZALDEÍDO COM NITROETANO.



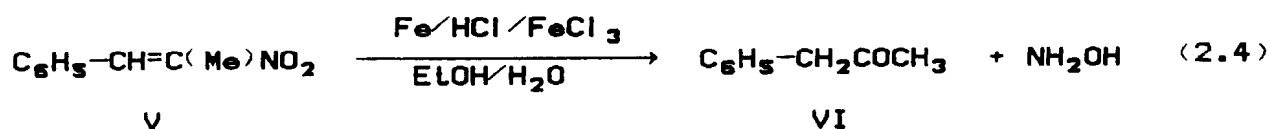
Em balão de 1 l foram colocados 80 g de benzaldeído (0,76 mol, *Carlo Erba*), 57 g de Et NO₂ (0,76 mol, *Carlo Erba*), e 230 gotas de solução a 70% de etilamina em etanol⁸⁰. Após um dia

em repouso à temperatura ambiente, alguns cristais de produto (obtidos em reações anteriores) foram adicionados, provocando cristalização imediata. Filtrados e secos a vácuo, os cristais (p.f. = 45-50°C) pesaram 75 g; rendimento: 61%.

R.M.N. ^1H : 8,04 (s largo, 1H), 7,44 (s, 5H), 2,53 (s, 3H) ; o espectro indica a presença de somente um dos isômeros do produto, que deve ser o E.

2. 1. 2. 4. SÍNTESE DE FENIL-ACETONA.

2. 1. 2. 4. 1. A PARTIR DE 1-FENIL-2-NITROPROPENO.



Esta reação foi feita de dois modos: pela técnica de Pepper e Saha⁸⁰, e por uma modificação com alguns aditivos.

2. 1. 2. 4. 1. 1. Pepper e Saha.

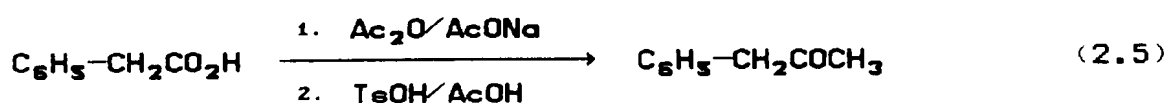
Em balão de 3 bocas, com manta de aquecimento, agitador mecânico, condensador de refluxo, e funil de adição com equalizador de pressão, foram misturados 38 g do nitro-estireno V (0,23 mol), 92 g de ferro em pó (1,65 át.g), 9,0 g de FeCl_3 (hidratado), 800 ml de água, e 400 ml de EtOH. A agitação e aquecimento foram iniciados, e 46 ml de HCl conc. foram gotejados, com cuidado, para evitar que a reação fugisse ao controle e houvesse projeção. A solução tornou-se escura, e o balão

espelhado. Após 6 h de refluxo, o funil de adição foi substituído por uma cabeça de destilação e condensador, e 520 ml do solvente foram destilados, durante 2 h, com arraste de pequena quantidade de produto. O conteúdo do balão foi filtrado, com auxílio de água/etanol, a quente. O filtrado foi dividido em 2 partes, e cada uma extraída com 3 x 100 ml de tolueno; o destilado também foi extraído com tolueno, após o que as fases orgânicas foram reunidas e o tolueno evaporado. O resíduo, escuro, foi destilado a vácuo, obtendo-se 20,4 g de produto. Rendimento: 65,3%.

2. 1. 2. 4. 1. 2. Modificação.

Foram usados 65 g de V (0,4 moles), 16 g de Fe em pó (2,5 át.g), 15,4 g de FeCl₃ hidratado, e 800 ml de água, e adicionados 6,5 ml de nonil-fenol etoxilado (9 moléculas de óxido de etileno) e 8,55 g de SiO₂ finamente dividida (38AB). 79 ml de HCl conc. foram gotejados sob agitação e aquecimento. Após a adição, a mistura continuou em agitação e refluxo, dando um tempo total de 3:20 h para a reação. Após filtração, extração, evaporação do solvente e destilação do resíduo à pressão ambiente, obteve-se 44 g de líquido, a 210°C; rendimento: 82,3%.

2. 1. 2. 4. 2. A PARTIR DE ÁCIDO FENIL-ACÉTICO.



VII

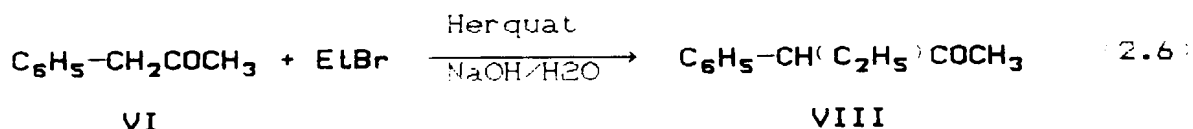
VI

Uma solução de 49,8 g de ácido fenilacético (0,366 mol, *Matheson, Coleman & Bell*) e 30 g de acetato de sódio em 700 ml de anidrido acético foi refluxada por 30 h⁸¹. Após destilação do Ac₂O, adição de água, extração com diclorometano, e lavagem da fase orgânica com KOH 5% (sol. aq.), foi esta seca e o solvente evaporado. Ao resíduo foram adicionados 150 ml de AcOH glacial e alguns cristais de ácido p-toluenossulfônico e, depois, manteve-se em refluxo por outras 12 h. Adição de água, seguida do mesmo tratamento acima, levou a um resíduo (24,3 g), que foi destilado a vácuo, obtendo-se 3 frações: 1^a: 0,6 g (40°C), 2^a: 2,0 g (65-75°C), 3^a: 3,25 g (134°C). A 2^a fração foi o produto desejado, enquanto que a 3^a mostrou-se ser a 1,3-difenil-propanona.

RMN ¹H: VI : 7.12 (s, 5H), 2.58 (s, 2H), 2.01 (s, 3H)

1,3-difenilpropanona: 7.14 (s, 10H), 3.6 (s, 4H)

2. 1. 2. 5. ETILAÇÃO DA FENIL-ACETONA.



Foi empregada catalisa por transferência de fase^{82,83} com Herquat 16:50, que é o nome comercial (*Herga Inds. Quím. Ltda*) dado a uma solução de cloreto de trimetil-hexadecil-amônio, que foi liofilizada para se obter o sal puro, que foi guardado em dessecador.

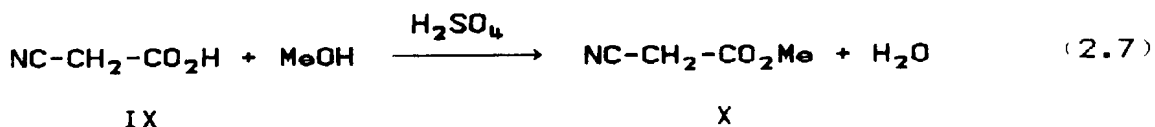
Foram misturados em balão 10 g de fenil-acetona (73 mmoles), 8,3 g de EtBr (78 mmoles), 0,24 g de Herquat 16:50

sólido, e 36 ml de NaOH a 40% em água. Agitou-se a temp. amb. por 1 h. Retirou-se uma alíquota que, analisada por c.g. (3% OV-17, 1,5 m x 1/8 ", 130°C, 30 ml N₂/min), mostrou consumo total do reagente (t_R = 1,75 min), com aparecimento de pico novo (t_R = 2,72 min). A mistura foi diluída com água, extraída com Et₂O; a fase etérea foi lavada com salmoura, filtrada, seca com MgSO₄, e o solvente foi evaporado para fornecer 10,5 g de produto. Rendimento: 87%.

RMN ¹H: 7,21 (s, 5H), 3,46 (t, 1H), 2,00 (s, 3H), 1,80 (m, 2H), 0,80 (t, 3H).

2. 1. 2. 6. SÍNTESE DE CIANO-ACETATO DE METILA.

2. 1. 2. 6. 1. A partir de ácido ciano-acético.



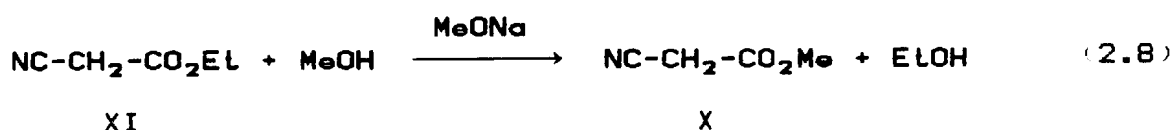
Foram misturados 70 g de ácido ciano-acético (0,824 mol, obtido por hidrólise de cianoacetato de etila, Carlo Erba), 100 ml de metanol P.A. e 3 ml de ac. sulfúrico conc. em balão, e a mistura refluxada por 7 h³⁴. O excesso de metanol foi retirado por pressão reduzida, mais 50 ml de MeOH e 1 ml de H₂SO₄ acrescentados, e o refluxo reiniciado por mais 1 h. O excesso de metanol foi novamente retirado; adicionou-se Na₂CO₃ e benzeno, filtrou-se e, após evaporar o solvente, o resíduo foi destilado a vácuo, fornecendo as seguintes frações: 1^a: 0,5 g (83-6°C/4,5 mm Hg), 2^a: 5,35 g (87°C/5 mm), 12,2 g (92°C/5,6 mm). A análise por

RMN demonstra a presença de razoável percentagem de uma impureza nas 2^a e 3^a frações; essa impureza é provavelmente malonato de dimetila.

RMN ¹H: X : 3,81 (s, 3H), 3,4 (s, 2H)

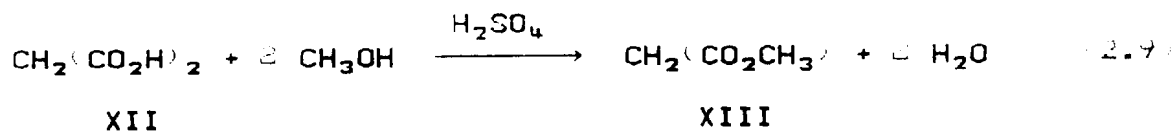
impureza: 3,7 (s), 3,3 (s)

2. 1. 2. 6. 2. A partir do ciano-acetato de etila.



Em balão de 1/2 l foram colocados 16 g de ciano-acetato de etila (0,142 mol, *Carlo Erba*), 150 ml de metanol P.A., e 5,0 g de metóxido de sódio (90 mmoles, *Merck*)^{B5}. A mistura foi refluxada por 2,5 h, neutralizada com HCl aquoso a 70%, e extraída com tolueno. A fase aquosa foi extraída com clorofórmio. As fases orgânicas reunidas foram secas com MgSO₄, o solvente evaporado, e o resíduo destilado a vácuo para dar 7,95 g de produto puro (61°C/0,5 mm Hg). Rendimento: 57%.

2. 1. 2. 7. ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO MALÔNICO.



Uma mistura contendo 18 g de ácido malônico (0,173 mol, *Matheson, Coleman & Bell*), 70 ml de metanol P.A., e 15 ml de H₂SO₄ conc., foi posta sob refluxo durante 4,5 h^{B4}. Destilou-se o excesso de metanol, adicionou-se mais 40 ml de metanol e 1 ml de H₂SO₄, e pos-se em refluxo por mais 2 h. Após extração, lavagem

com solução aquosa de carbonato de sódio, secagem, filtração, e evaporação do solvente, o resíduo, pesando 13,9 g, foi analisado, evidenciando-se sua pureza (não foi destilado). Rendimento: 61%.

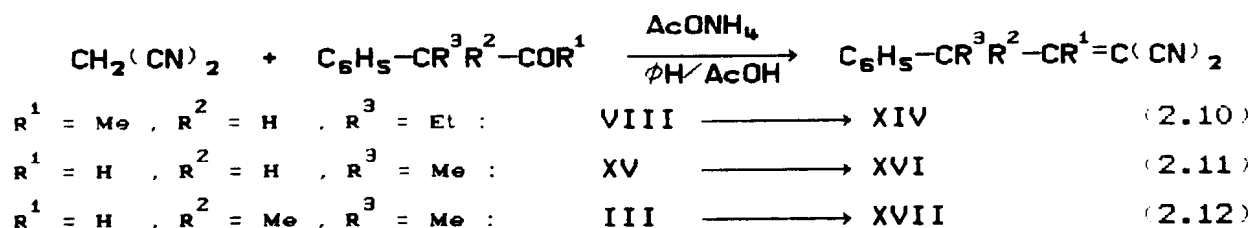
RMN ¹H: 3,72 (s, 6H), 3,3 (s, 2H)

2. 1. 3. SÍNTESE DOS SISTEMAS DI- π -METANO.

As sínteses foram feitas pela condensação de Knoevenagel⁸⁶, reação que é tipicamente catalisada por bases: amônia, sais de amônio, aminas primárias, secundárias, e seus sais. Em condensações envolvendo aldeídos e ésteres ciano-acéticos, o catalisador mais comum é a piperidina em solução alcoólica. Resinas de troca iônica fortemente básicas, fluoretos de potássio e césio, e óxido de alumínio⁸⁷, também são empregados como catalisadores. Além disso, uma modificação recente promove a condensação empregando TiCl₄/piridina como sistema catalisador⁸⁸.

Como as condensações de Knoevenagel são reações de equilíbrio, com formação de água, às vezes se usa benzeno como solvente, junto com acetato de amônio e ácido acético; uma cabeça de destilação do tipo Dean e Stark separa a água produzida do azeótropo em refluxo, deslocando o equilíbrio para a direita^{89,90}.

2. 1. 3. 1. CONDENSACÕES COM MALONONITRILA.



Estas 3 reações foram feitas por procedimentos análogos⁹⁰, segundo as condições abaixo:

Tabela 2.1.: Condições de reação para as Eqs. 2.10 a 2.12.

reação	substrato (mmoles)	CH ₂ (CN) ₂ ^(b) (mmoles)	AcONH ₄ (g)	benzeno (ml)	AcOH (gotas)	tempo (horas)
2.10	19,0	19,0	0,60	15	15	14
2.11 ^(a)	22,4	22,7	0,97	15	15	3
2.12	34,0	34,0	1,50	23	23	6

obs.:(a): XV foi obtido da IFF (*Int. Flavours & Frangrances*); (b) *Carlo Erba*.

Após os períodos de refluxo, as misturas reacionais foram extraídas com água e NaHCO₃ 1 N, secas com MgSO₄, filtradas, e o benzeno evaporado. Os resíduos foram destilados a vácuo, usando nujol com líquido para aquecimento (já que o uso de manta levou a alguma decomposição no caso da Eq. 2.10, devido a superaquecimento local), e aparelhagem de destilação tipo "short path". Os detalhes destas destilações estão abaixo:

Tabela 2.2.: Destilação dos produtos das Eqs. 2.10 a 2.12.

reação	temp.(°C)/pressão(mm Hg)	frações	peso(g)	rendimento(%)
2.10	145/0,5	2 e 3	0,70	18
2.11	145-8/0,75	1 e 2	2,40	62
2.12	137-42/0,6	3 e 4	4.03	61

As análises por cromatografia em fase gasosa (c.g),

durante e após as reações, mostram o surgimento de picos com tempos de retenção bem maiores que os dos respectivos substratos, sendo que no caso da reação 2.12 evidencia-se, também a presença de impurezas que se formam.

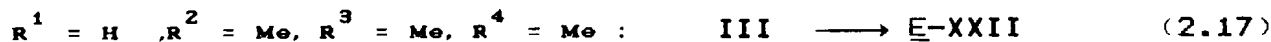
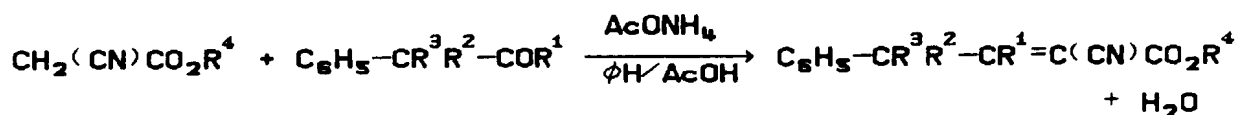
Tabela 2.3.: Condições de análise para Eqs. 2.10 a 2.12.

reação	coluna (1,5 m x 1/8 ")	temperaturas(°C)			tempos de retenção (min)	
		inj.	det.	col.	substrato	produto
2.10	3% OV-17	260	300	140-250 20°C/min	2,3	7,7
2.11	3% OV-1	260	270	130	0,3	2,3
2.12	3% OV-1	230	240	100-170 15°C/min	0,9	3,8

(obs.: 30 ml N₂/min em todos os casos)

Os dados de RMN ¹H (Figs. 1, 4, e 7), IV (Figs. 2, 5 e 8), e EM (Figs. 3, 6, e 9) dos produtos demonstram as suas estruturas. Os dados de UV, por serem menos informativos quanto à determinação estrutural, serão apresentados, junto com sua discussão no Cap. 3.

2. 1. 3. 2. CONDENSACÕES COM ÉSTERES CIANO-ACÉTICOS.



Também neste caso foram usadas técnicas análogas⁹⁰; as condições de reação estão dadas na Tab. 2.4. e as de isolamento na Tab. 2.5.

Tabela 2.4.: Condições de reação para as Eqs. 2.13 a 2.17.

reação	substrato (mmoles)	NCCH ₂ CO ₂ R ⁴ (mmoles)	AcONH ₄ (g)	benzeno (ml)	AcOH (gotas)	tempo (horas)
2.13	18,5	18,5	0,85	15	20	12
2.14	15	15	0,65	10	10	12
2.15	27	27	1,17	18	18	7
2.16	22,4	22,4	1,00	15	15	2,3
2.17	27	27	1,50	20	20	2,5

Tabela 2.5.: Destilação dos produtos das Eqs. 2.13 a 2.17.

reação	temp. (°C)/pressão(mm Hg)	frações	peso(g)	rendimento(%)
2.13	-	5	0,30	6,3
2.14	145/0,55	1 e 2	1,3	38
2.15	-	5	0,93	14
2.16	160-4/2	3	2,4	50
2.17	164-6/1,5	3 e 4	3,62	51

Nas reações 2.13 e 2.15 os produtos só foram obtidos com razoável pureza após destilação bulbo-a-bulbo (usando lâmpada de infravermelho como fonte de aquecimento) dos resíduos das destilações iniciais; as frações destiladas inicialmente só contém reagentes ou produtos altamente contaminado por esses.

As condições de análise por c.g. estão dadas na Tab.

2.6. Ressalte-se que, com exceção da Eq. 2.13, em que o substrato é uma cetona, nos outros casos só o isômero E, dos dois possíveis, é detectado entre os produtos.

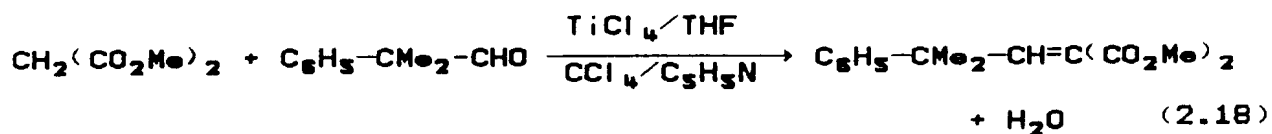
Tabela 2.6.: Condições de análise para Eqs. 2.13 a 2.17.

reação	coluna	temperaturas(°C)			tempos de retenção (min)	
		inj.	det.	col.	substrato	produto
2.13	SE-54 (12 m) (capilar)	250	270	-	-	15,08 15,23
2.14	"	"	"	-	-	13,62
2.15	3% OV-1 (1,5 m x 1/8")	240	250	90-210 (20°C/min)	3,06	11,1
2.16	"	"	"	"	0,9	1,7
2.17	"	"	"	"	1,3	4,9

(obs.: 30 ml N₂/min para as análises em 3% OV-1, e 3 ml H₂/min para as análises em coluna capilar.)

As estruturas dos produtos foram confirmadas por RMN ¹H (Figs. 10, 12, 15, 17, e 20), IV (Figs. 13, 16, 18, e 21), e EM (Figs. 11, 14, 19, e 22), e comparação com dados espectroscópicos de substâncias análogas descritas na literatura, como será discutido no Cap. 3.

2.1.3.3. REACÃO DE 2-METIL-2-FENIL-PROPANAL COM MALONATO DE DIMETILA.



III

XXIII

Como cetonas e aldeídos alifáticos não condensam eficazmente com ésteres malônicos⁸⁶, foi empregada a seguinte técnica⁸⁸:

Em um balão de 3 bocas, com funil de adição com equalizador de pressão, agitador mecânico e termômetro, foram introduzidos, sob atmosfera de argônio, a 0°C, empregando agulhas de transferência, 200 ml de tetraidrofurano (THF, tratado com KOH sólido, destilado, e recebido sobre Na, onde foi mantido por 1 dia), 11 ml de TiCl_4 (recém-destilado) e 25 ml de CCl_4 (tratado com CaCl_2 anidro, destilado, recebido sobre P_2O_5 , refluxado por 11 h, redestilado e recebido sobre peneira molecular 3 A). Formou-se um complexo de amarelo intenso. A seguir, foi adicionada uma solução de 50 mmoles do aldeído III e 50 mmoles de malonato de dimetila (XIII, preparado a partir de malonato de dietila, *Carlo Erba*) em 30 ml de THF, gota a gota, por um período de 1,5 h; formou-se um precipitado floculento e viscoso, intensamente colorido. Meia hora após o fim da adição, gotejou-se uma solução de 16 ml de piridina (refluxada sobre NaOH, destilada e recebida sobre peneira molecular 3 A) e 25 ml de THF, num período de 45 min. Sempre sob agitação e atmosfera de argônio, deixou-se, agora, a temperatura chegar à ambiente, e assim foi a mistura mantida por 65 h. Em seguida, foram adicionados 200 ml de água destilada, a mistura foi extraída com 3 x 100 ml de éter, a solução etérea

lavada com solução saturada de NaCl, seca com MgSO₄, e o solvente evaporado. Foram obtidos 12,09 g de um óleo levemente amarelado.

Análise do óleo acima por cromatografia em camada fina (c.c.f.) de sílica, empregando como eluente éter de petróleo:acetato de etila 8,5:1,5 mostrou, à revelação com vapor de iodo, uma mancha intensa com $R_F = 0,6$, enquanto os reagentes iniciais apareciam em manchas bem suaves. Dada a facilidade com que a separação foi feita, resolveu-se efetuar a purificação da olefina-produto por cromatografia em coluna (c.c.). Empregou-se a técnica de média pressão ("flash chromatography"⁹¹), com 1,05 g de óleo e o mesmo eluente que na c.c.f. As frações com o produto, cuja análise por c.c.f. mostram pureza satisfatória, após reunidas pesaram 584 mg. Rendimento: 56%.

Os espectros de RMN ¹H e IV, (Figs. 23 e 24, respectivamente) e comparação com produtos análogos descritos na literatura comprovam a estrutura do produto (ver Cap. 3).

2. 1. 4. REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DOS SISTEMAS DI-Π-METANO.

As substâncias sintetizadas pelas condensações descritas nos itens anteriores (2.1.3.1., 2.1.3.2., e 2.1.3.3.), isto é, XIV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, e XXIII, todas contendo o sistema aril-vinil-metano, foram submetidas a irradiações exploratórias, com o intuito de determinar condições ideais para irradiação e análise dos produtos.

Foi logo visto que a análise dos produtos de reação, por ¹H RMN, quando um dos grupos alquila R é uma etila (seja no

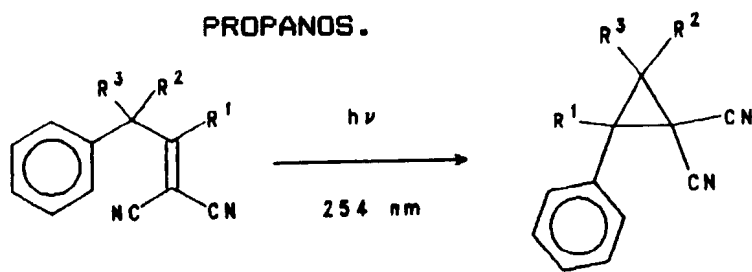
carbono benzílico, seja na carboalcoxila), é muito mais difícil do que quando essa alquila é uma metila. Por isso, foi decidido não prosseguir com o estudo desses compostos (XVIII, XIX, e XX), à exceção de XIV.

As irradiações foram realizadas em reator Rayonet (The Southern New England Ultraviolet Co.), dotado de lâmpadas de mercúrio emitindo em 254 nm (RPR 2537) ou 300 nm (RPR 3000).

Todas as irradiações foram feitas em tubos de quartzo, empregando soluções em n-hexano (grau espectroscópico), desoxigenadas com argônio. A identificação dos produtos foi feita a partir de irradiações preparativas, por meio das técnicas espectroscópicas usuais. Em irradiações a conversões menores, a identificação foi feita por comparação dos tempos de retenção em análise cromatográfica (c.g.).

Nas irradiações preparativas, feitas com o intuito de obter amostras analíticas dos produtos de irradiação, não houve qualquer preocupação de otimizar os rendimentos.

2.1.4.1. SÍNTESE FOTOQUÍMICA DE DICIANO-CICLO-PROPANOS.



- | | | | | | |
|--|---|------|-------------------|--------------|--------|
| $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Et}$ | : | XIV | \longrightarrow | XXIV | (2.19) |
| $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Me}$ | : | XVI | \longrightarrow | XXV + XXVIII | 2.20) |
| $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{Me}$ | : | XVII | \longrightarrow | XXVII | (2.21) |
| $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{H}$ | : | XXVI | \longrightarrow | XXVIII | (2.22) |

Tabela 2.7.: Condições das irradiações 2.19 a 2.22.

reação	substrato (mmoles)	volume usado (ml)	tempo de irrad. (a) (h)
2.19	1,62	100	9
2.20	1,55	100	5
2.21	2,57	100	6
2.22 ^(b)	0,28	10	3

(obs.: (a): todas as soluções estavam amareladas ao fim do período de irradiação; (b): a reação 2.22 foi incluída para servir como comparação nas análises.

Como houve algumas diferenças importantes em cada irradiação elas serão descritas em separado:

Síntese de XXIV (Eq. 2.19):

As análises por c.g. (ver Tab. 2.8) feitas com alíquotascolhidas após 4 e 6 horas de irradiação, mostram o surgimento de 2 picos com tempos de retenção menores que o do substrato; os percentuais de conversão foram 55% (4 + 51) e 92%, respectivamente. Com 9 h de irradiação não se detetou mais o substrato. O hexano foi destilado, e o resíduo, pesando 400 mg, submetido a destilação bulbo-a-bulbo. Foram coletados 183 mg de um óleo levemente amarelado. Os espectros de RMN ¹H, IV, e EM acoplado a c.g.(Figs. 25, 26, e 27) comprovam a estrutura do produto (compare com Figs. 1 e 2, e 3).

Síntese de XXV e XXVIII (Eq. 2.20):

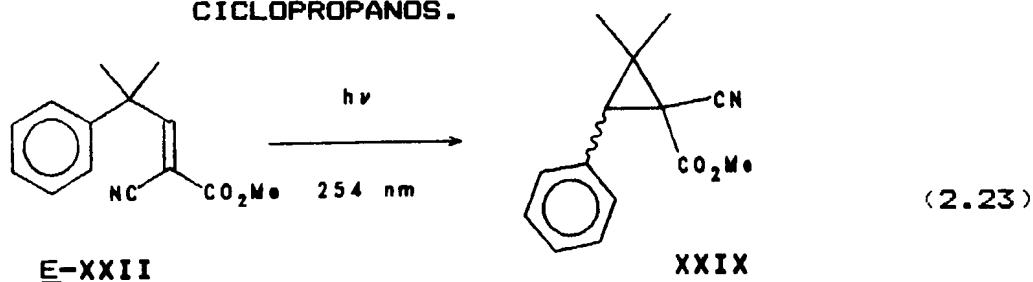
Fimdo o período de irradiação, ficaram 239 mg de resíduo

oleoso, após evaporação do hexano; com parte do resíduo fez-se destilação bulbo-a-bulbo. A análise por c.g. mostra o surgimento de 3 picos, com áreas 66%, 19%, e 10%, além de substrato (3%). O espectro de ^1H RMN mostra a presença de \underline{E} -XXV e \underline{Z} -XXV em proporção 75% e 4%, respectivamente, presumivelmente formados pelo rearranjo di- π -metano. Com surpresa verificou-se o aparecimento de picos correspondentes a XXVIII (19%). Através de experiências de dupla irradiação e mistura com material retirado da reação 2.22 (medindo a variação do singlete em 1,55 δ , sem que surgissem novos picos no ^1H RMN, além de co-injeção em c.g., demonstrou-se que XXVIII realmente estava presente. As Figs. 28, 29, 30, 31, e 32 (além de comparação com a Fig. 37) mostram espectros confirmatórios. No Cap. 3.5 essa reação será analisada em detalhes.

Síntese de XXVII e XXVIII (Eqs. 2.21 e 2.22):

Estas reações foram acompanhadas por c.c.f., usando-se como eluente hexano:acetato de etila. As misturas irradiadas, ao serem refrigeradas em congelador, forneceram cristais: 206 mg de XXVII (41% de rendimento; p.f. = 61-5 °C), e 27 mg de XXVIII (53% de rendimento; 82-5 °C (89-90 °C¹³)) - sólidos levemente amarelados em ambos os casos. Os espectros de RMN ^1H , IV, e EM (Figs. 33 a 38) comprovam as estruturas dos ciclopropanos obtidos.

2. 1. 4. 2. SÍNTESE FOTOQUÍMICA DE CIANO-CARBOMETOXI-CICLOPROPANOS.

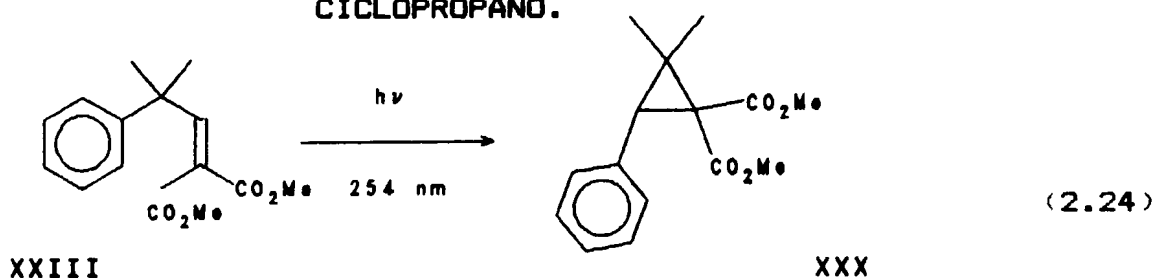


Em uma experiência inicial, observou-se que a irradiação por 5,17 h de 100ml de solução (desoxigenada) contendo 2,4 mmoles de E-2-ciano-4-metil-4-fenil-2-pentenoato de metila (E-XXII), levou ao desaparecimento quase total do reagente, formando-se o isômero Z da olefina e uma mistura dos ciclopropanos XXIX. Análise por RMN ¹H de uma alíquota da mistura de produtos da qual o solvente foi retirado por evaporação, mostrou a composição: E-XXII : Z-XXII : E- e Z-XXIX = 0,7 : 3,4 : 1,0 (E : Z = 84 : 16). Após destilação bulbo-a-bulbo as proporções mudam para 2,1 : 1,8 : 1,0. Análise por c.g. confirmou que o aquecimento na destilação provocou isomerização da olefina Z : 13,7% antes e 43% depois da destilação. O resto da mistura foi irradiada por mais 5 h para tentar aumentar a conversão a ciclopropanos; isso realmente foi conseguido, porém surgiram também novos sinais (de substâncias não identificadas), e a solução tornou-se bem mais amarelada.

Numa segunda irradiação, 100 ml de uma solução desoxigenada de 2,21 mmoles de E-XXII em hexano foram irradiados por 6 h (a 254 nm). O solvente foi evaporado, e o resíduo analisado por c.c.f. usando hexano/acetato de etila como eluente; duas manchas principais foram observadas, com $R_F = 0,3$ e $0,4$. Em seguida, o resíduo foi submetido a cromatografia em coluna de SiO₂ (mesmo eluente, passando gradualmente de 9,6:0,4 a 9:1). As frações correspondentes à mancha de maior R_F pesaram, reunidas, 170 mg (33,6% do peso inicial) e estão constituídas de reagente e produtos mencionados; as outras frações, correspondendo à mancha de R_F menor, foram analisadas por c.g./EM, observando-se cerca de 6 produtos não-identificados, possivelmente resultantes de

decomposição na coluna de sílica. O material de interesse foi tratado com solução 1% de KMnO_4 (para oxidar as olefinas e facilitar a separação) e extraído com hexano, sendo obtidos 84 mg de XXIX ($\underline{E} : \underline{Z} = 85 : 15$); dados espectroscópicos nas Figs. 39 40, e 41.

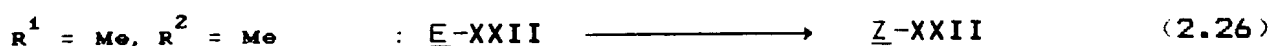
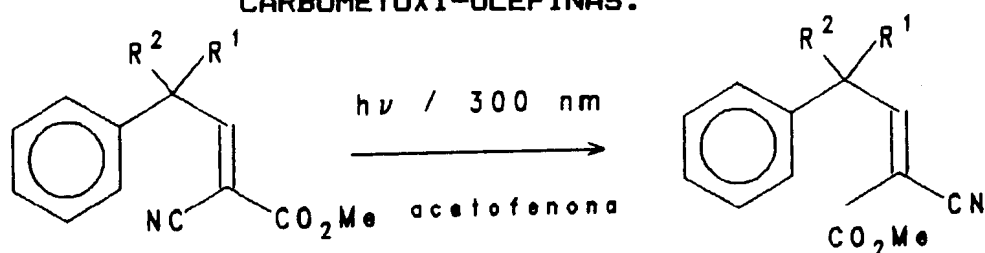
2. 1. 4. 3. SÍNTESE FOTOQUÍMICA DE DICARBOMETOXI-CICLOPROPANO.



100 ml de uma solução hexânica de 0,83 mmoles de 2-carbometoxi-4-metil-4-fenil-2-pentenoato de metila (XXIII) foram colocados em tubo de quartzo e desoxigenados; após 5 h de irradiação (254 nm) foi recolhida uma alíquota cuja análise por c.g. mostrou o surgimento de um pico com t_R menor que o do reagente, em cerca de 30,5%. Após um total de 12 h de irradiação, a solução estava levemente amarelada, e o novo pico representava 57%. O solvente foi evaporado e 200 mg do resíduo foram cromatografados numa coluna curta de SiO_2 (eluinto com hexano/acetato de etila 9:1). Foram recolhidas 5 frações, das quais a 3^a. (80 mg) continha apenas o ciclopropano, contaminado com a olefina inicial. Este material foi, então, diluído em acetona, tratado com solução aquosa a 1% de KMnO_4 , sob agitação, por 1,5 h, deixado em repouso uma noite, extraído com hexano, seco, filtrado e o solvente evaporado, fornecendo 32 mg de XXX

(rendimento = 15%). Dados espectroscópicos nas Figs. 42, e 43.

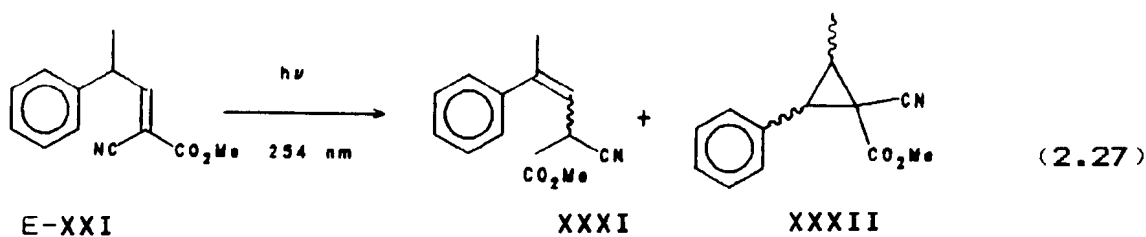
2. 1. 4. 4. ISOMERIZAÇÃO FOTOSSENSIBILIZADA DE CIANO-CARBOMETOXI-OLEFINAS.



Foram empregadas soluções hexânicas (100 ml), contendo 0,49 mmol de $\underline{E}\text{-XXI}$, num caso, e 0,58 mmol de $\underline{E}\text{-XXII}$ no outro, irradiadas por 2 h a 300 nm, empregando 0,99 mmol de acetofenona ($E_T = 74 \text{ kcal/mol}^{92}$) como sensibilizador. Análises por c.g. e R.M.N. ^1H das misturas resultantes (Figs. 44 e 45) indicaram as seguintes composições: $\underline{E}\text{-XXI} : \underline{Z}\text{-XXI} \cong 1 : 1$; $\underline{E}\text{-XXII} : \underline{Z}\text{-XXII} = 0,83 : 1$.

2. 1. 4. 5. SÍNTESE FOTOQUÍMICA DE ÉSTERES

β, γ -INSATURADOS (E CICLOPROPANOS).



100 ml de uma solução de 3,1 mmoles de 2-ciano-4-fenil-2-pentenoato de metila ($\underline{E}\text{-XXI}$) foram desoxigenados e irradiados por 7 h, em tubo de quartzo, a 254 nm. Após evaporação do solvente

sobraram 357 mg (54% do material inicial) de um óleo amarelado (houve adesão de material resinoso às paredes do tubo de quartzo). R.M.N. ^1H (200 Mz, Fig. 46) mostra presença do reagente (E-XXI), do éster β,γ -insaturado (XXXI), e dos ciclopropanos (XXXII), em cerca de 18,9%, 72,6%, e 8-10%, respectivamente. A comprovação da presença dos ciclopropanos se fez por ampliação da região entre 1,4 e 4,0 δ , e comparação com os espectros destes mesmos produtos obtidos termicamente (cf. 2.1.5. e Figs. 47, 48, e 50). A obtenção do produto desconjugado (XXXI) também foi comprovada por espectroscopia de UV e EM (vide Esqs. 3.8 e 3.9, e Fig. 49 - a Fig. 49, como explicado em 3.4, se refere ao éster etílico; não foi possível obter o EM referente a XXXI). Além disso, presença de sinal a 2,1 δ no material inicial (E-XXI), que se julgava ser uma impureza, mas que, no curso da irradiação, aumentou (o que se comprovou por c.g.), mostrou que XXXI é um produto secundário na síntese de E-XXI.

Tabela 2.8.: Análise por c.g. das reações 2.19 a 2.27.

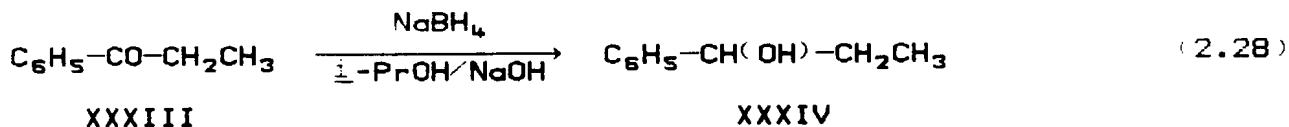
reação	coluna ^(a)	temp. (°C)	tempos de retenção (min)	
			reagente	produtos
2.19	BD-1	-	11,11	10,25 e 10,59 Z-XXIV e E-XXIV
2.20	OV-1	100-200 15° C/min	1,80	2,00, 2,25, 2,50 XXVIII, E-XXV, Z-XXV
2.21	"	100-200 20° C/min	3,20	3,10 (XXVII)
2.22	"	"	4,90	4,70 (XXVIII)
2.23 e 2.26	"	"	4,10	3,70, 3,75 Z-XXII, E-XXIX
2.24	OV-1 megabore	180	1,40	1,00 (XXX)
2.27	BD-1	-	11,71	10,11 (XXXI) ^(b)

(obs.: a reação 2.25 foi analisada somente por RMN ^1H ; (a) todas as colunas são capilares de 12,5 m e a vazão de H_2 (arraste) 1-3 ml/min; (b) os ciclopropanos não foram resolvidos.

2. 1. 5. SÍNTESE TÉRMICA DE CICLOPROPANOS.

A inspeção cuidadosa do espectro de R.M.N. ^1H (200 MHz. Fig. 46) da mistura reacional correspondente à irradiação 2.27 revelou um conjunto de absorções na região 1,4-4,0 δ , que poderiam ser interpretadas como pertencendo aos ciclopropanos XXXII. Mas, devido à complexidade dos sinais e à pequena concentração na mistura, decidiu-se efetuar a síntese independente de XXXII, com o objetivo de confirmar as estruturas espectroscopicamente e determinar tempos de retenção (c.g), para quantificação em irradiações com baixa conversão.

2. 1. 5. 1. SÍNTESE DE 1-FENIL-1-PROPANOL.



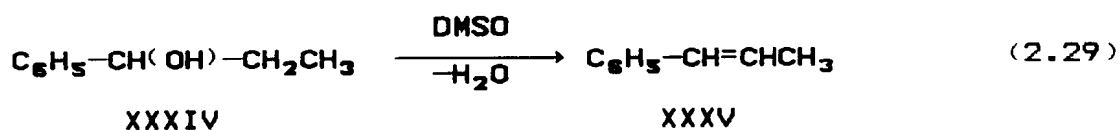
Em um balão de 200 ml⁹³, contendo 1,3 g de NaOH (33 mmoles) e 2,5 g de NaBH_4 (66 mmoles) dissolvidos em 40 ml de isopropanol, foi adicionada, gota a gota, uma solução de 28 g de propiofenona (XXXIII, 0,21 mol,) em -PrOH . A mistura reacional foi refluxada por 15 h ; adicionou-se NaOH 1 N aquoso, extraiu-se

com éter, a fase orgânica foi seca, e o solvente evaporado. Destilação a vácuo do resíduo forneceu 7,55 g (80°C/5 mm Hg) de produto XXXIV. Rendimento = 27%.

R.M.N. ^1H : XXXIII (reagente) : 7,95-7,1 (m, 5H), 2,83 (q, 2H), 1,15 (t, 3H).

XXXIV (produto) 7,2 (s, 5H), 4,37 (t, 1H), 2,6 (s, 1H), 1,56 (m, 2H), 0,81 (t, 3H).

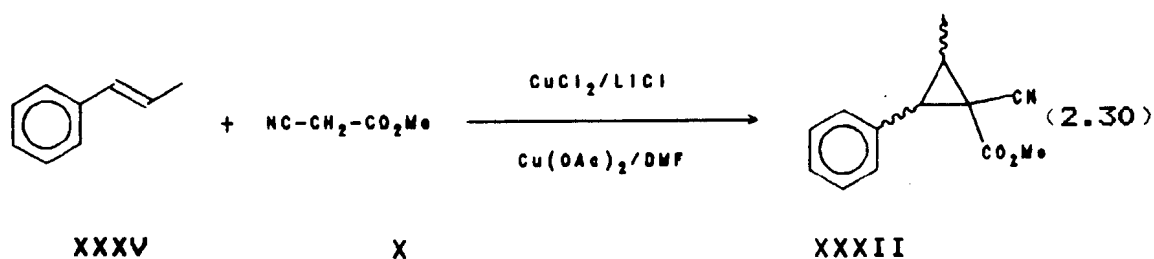
2. 1. 5. 2. SÍNTESE DE 1-FENIL-PROPENO.



Uma mistura contendo 30 ml de dimetil-sulfóxido (DMSO, recém-destilado) e 7,0 g de 1-fenil-1-propanol (XXXIV, 51 mmoles) foi refluxada por 18 h⁹⁴. Após este período, analisou-se por c.c.f. (verificando consumo quase total do álcool), adicionou-se água, extraiu-se com éter de petróleo, e após secar a fase orgânica e evaporar o solvente, fez-se uma destilação a vácuo (trompa d'água) do resíduo, usando aparelhagem "short path", que forneceu 4,67 g de óleo incolor, com cheiro característico (85-88°C). Rendimento = 77%.

R.M.N. ^1H : 7,2 (s, 5H), 6,0-6,6 (m, 2H), 1,83 (d, 3H).

2. 1. 5. 3. SÍNTESE DE 1-CIANO-2-FENIL-3-METIL-CICLOPROPILCARBOXILATO DE METILA.



Um balão dotado de camisa externa de refluxo e agitador magnético, foi carregado com 1,77 g de XXXV (15 mmoles), 3,0 g de X (30 mmoles), 2,8 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,0 g de Cu(OAc)_2 , 0,7 g de LiCl e 60 ml de dimetilformamida (DMF)⁹⁵, e com tolueno (p.e. = 110°C) na camisa externa. Após 5,17 h em aquecimento (refluxo do tolueno) com agitação, a mistura foi concentrada, e extraída com éter de petróleo; após secagem e evaporação do solvente, resultou um óleo amarelado, pesando 1,29 g. Com parte deste material fez-se uma destilação bulbo-a-bulbo que forneceu uma amostra oleosa, incolor, que foi submetida a análise por R.M.N. ^1H (Fig. 46). Observou-se a formação de 3 dos 4 isômeros possíveis, em percentagens de 39,2% (c.g. : $t_R = 10,04$ min), 30,4% (11,37 min) e 29,8% (11,73 min). A estereoquímica destes produtos será discutida em 3.2.

2. 2. DETERMINAÇÃO DE RENDIMENTOS QUÂNTICOS.

2. 2. 1. ACTINOMETRIA.

Na determinação dos rendimentos quânticos das reações fotoquímicas desta tese foi escolhido como sistema de actinometria a Eq. 2.22, previamente estudada⁹⁶, com rendimento quântico

determinado por dois métodos diferentes ($\Phi_r = 0,018$), que apresenta algumas características favoráveis: o reagente (XXVI) é estrutural e espectroscopicamente assemelhado às moléculas estudadas nesta tese; ele (XXVI) absorve intensamente a 254 nm, comprimento de onda fartamente disponível com lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (e não absorve nas outras linhas emitidas por estas lâmpadas, acima de 300 nm - ϵ desprezível - e abaixo de 200 nm - a luz é filtrada pelo quartzo dos tubos de irradiação); a reação dá somente um produto (XXVIII), cujo ϵ_{254} é muito menor que o do reagente (cerca de 5%); as misturas de irradiação são facilmente analisadas quantitativamente por c.g., empregando OV-1 (ou SE-30) como fase estacionária. Enfim, mesmo que se questione o valor absoluto dos rendimentos quânticos obtidos, seus valores relativos (que são os mais importantes para as finalidades desta tese) continuam válidos.

As análises cromatográficas (c.g.) foram feitas com colunas capilares, em geral, empregando como fases estacionárias OV-1, SE-54, OV-31 OH e Carbowax.

Os valores de Φ_r foram obtidos a partir das seguintes equações:

$$\Phi_r = \frac{n^\circ \text{ de moléculas de produto formadas}}{n^\circ \text{ de fótons absorvidos pelo reagente}} \quad (2.i)$$

$$n^\circ \text{ de moléculas de produto formadas} = M \cdot V_l \cdot N_A \cdot P \quad (2.ii)$$

(onde M = concentração molar da solução; V_l = volume irradiado; N_A = n.º de Avogadro; P = percentual de conversão)

Considerando-se que o n.º de fótons absorvidos pela

amostra investigada e pelo actinômetro sejam iguais, e iguais sejam também os volumes irradiados (de soluções totalmente absorventes) e a geometria dos tubos que os contém, obtemos:

$$\frac{\Phi_x}{\Phi_o} = \frac{M_x \cdot P_x}{M_o \cdot P_o} \quad (2.iii)$$

Em princípio, quando se usa um dispositivo tipo "carrossel", como o que foi usado nestes trabalhos, actinômetro e amostras devem ser irradiadas juntas; mas, supondo que o fluxo de fotóns emitido pela lâmpada seja estável para os tempos de irradiação usados, estes poderão ser diferentes para actinômetro e amostras:

$$\frac{\Phi_x}{\Phi_o} = \frac{M_x \cdot P_x \cdot t_o}{M_o \cdot P_o \cdot t_x} \quad (2.iv)$$

2. 2. 2. PURIFICAÇÕES.

Todos os substratos de irradiações foram purificados por cromatografia em coluna, eluindo-se com hexano ou hexano/acetato de etila. Na purificação do composto XVII, após a eluição em coluna, as frações de interesse foram reunidas e submetidas a cromatografia em camada fina preparativa (SiO₂, hexano 8,5/acetato de etila 1,5); já a separação dos isômeros E e Z de XXII foi efetuada por cromatografia em coluna a média pressão ("flash chromatography") com SiO₂, 15 psi, e 5% Et₂O/hexano, usando 50 mg de mistura para 3 g de sílica. (Como não foi possível obter amostras de Z-XXII de pureza melhor que uns 90%, e como o contaminante é o isômero E, cujo ϵ_{254} é bem maior, os resultados obtidos para irradiação deste composto não puderam ser incluídos.)

2. 2. 3. RENDIMENTOS QUÂNTICOS.

Foram feitas 3 séries de irradiações para determinação de rendimentos quânticos (Tab. 2.9).

Tabela 2.9. Condições das determinações dos rendimentos quânticos para irradiação de XVII, E-XXII, e XXIII (Eqs. 2.21, 2.23, e 2.24).

composto	conc. (mM)	tempo (min)	conversão (%)	Φ_r (a)	Φ_r (b)
XVII	4,41	26,08	23,6	0,047	-
XXIII	3,60	95,0	6,0	0,0038	-
XXVI	5,36	43,02 ^(c)	12,4	(*)	-
	5,36	37,0	7,4	(*)	-
E-XXII	2,15	1,00	7,56	0,020	0,15
XXIII	1,68	25	8,2	0,0058	-
XXVI	5,36	15	4,81	(*)	-
XVII	2,55	7,0	12,6	0,051	-
E-XXII	2,15	1,67	8,71	0,014	0,11
XXVI	5,36	15	4,56	(*)	-

(obs.: (a): formação de ciclopropano; (b): isomerização E-Z ; (c): irradiações em diferentes momentos; (*): substância usada como actinômetro, $\Phi_r = 0,018$.)

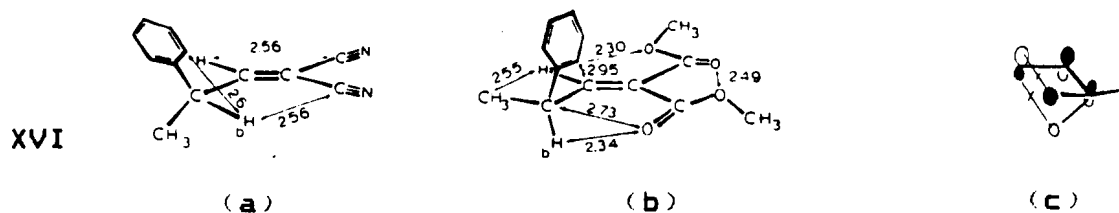
CAPITULO 3

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3. 1. CONFORMAÇÃO NO ESTADO FUNDAMENTAL DOS SISTEMAS ARIL-VINIL-METANO. (Análise por R.M.N. ^1H)

Kruger e colaboradores⁹⁷ atribuíram a conformação trans entre os hidrogênios vinílicos (H_v) e benzílicos (H_b) em 1,1-dicloro-3-fenil-buteno (XVI) e 1,1-dicarbomatoxí-3-fenil-buteno devido às altas constantes de acoplamento existentes entre eles; desta forma H_b estaria eclipsado em relação à dupla ligação. Esta conformação se justifica teoricamente, porque assim as interações entre os orbitais antiligantes envolvendo as outras duas ligações do carbono sp^3 do sistema são evitadas (Esq. 3.1 (c)). Entretanto, cálculos de Mecânica Molecular (MM2), que confirmaram esta estereoquímica para o composto dicloro (XVI), indicaram para o diéster uma geometria bem diferente, com um ângulo diedro $\text{H}_v\text{-C-C-H}_b$ de 148° ; por outro lado, a parametrização empregada nos cálculos exige que os dois grupos éster sejam coplanares à $\text{C}=\text{C}$, o que, segundo os autores não é realístico. Detalhes das geometrias calculadas por MM2 são mostrados no Esq.

3.1.: destaque-se a proximidade entre uma das carbonilas e o H_D (apesar da ressalva feita).



Esquema 3.1. : Conformação do estado fundamental de alguns sistemas di- π -metano (calculada por MM2).

As diferenças de absorção (RMN 1H) de H_D , H_V e CH_3 (da carbometoxila) nos compostos do presente trabalho (Tab. 3.1) tendem a confirmar as conclusões de Kruger:

Tabela 3.1. Deslocamentos químicos (δ , ppm) .

composto	deslocamentos químicos (ppm)			Espectro (Fig. n $^\circ$.)
	H_V	H_D	OCH_3	
XVI	7,30 (d)	4,10 (dq)	—	4
XVII	7,20 (s)	—	—	7
\underline{E} -XXI	7,60 (d)	4,09 (dq)	3,78 (s)	44
\underline{Z} -XXI	7,05 (d)	4,91 (dq)	3,72 (s)	44
\underline{E} -XXII	7,82 (s)	—	3,82 (s)	45
\underline{Z} -XXII	7,13 (s)	—	3,31 (s)	45
XXIII	6,90 (s)	—	3,20 (s) 3,50 (s)	23

Analisando os dados da Tab. 3.1 chegamos às seguintes conclusões:

A diferença nas absorções dos H_b entre os isômeros \underline{E} e \underline{Z} do composto **XXI** é explicada assim: no isômero \underline{E} , H_b se encontra eclipsado com a dupla ligação, portanto, em seu campo de proteção; já em \underline{Z} , o H_b deve sentir o efeito anisotrópico de desproteção da carbonila do éster, de tal forma que passa a absorver em campo 0,82 ppm mais baixo (ver **Esq. 3.1**).

Considerando H_v , as mudanças nas absorções, de campo baixo para campo alto, entre os compostos \underline{E} -**XXI**, \underline{E} -**XXII** e **XVII**, por um lado, e \underline{Z} -**XXI**, \underline{Z} -**XXII** e **XXIII**, pelo outro, se devem, muito provavelmente, à perda de planaridade entre a carbonila do éster e a dupla ligação (C=C) nos isômeros \underline{Z} (e em **XXIII**), devido à interação estérica entre a carbometoxila e o carbono benzílico dimetil-fenil-substituído. A perda de conjugação diminui a retirada eletrônica na dupla ligação (C=C) e, conseqüentemente, H_v fica menos desblindado.

As diferenças de absorção de CO_2CH_3 , nas ciano-carbometoxi- e dicarbometoxi-olefinas, também são evidência das conformações em questão: entre \underline{E} - e \underline{Z} -**XXI** (carbono benzílico metil-fenil-substituído) a diferença é de somente 0,06 ppm; já entre \underline{E} - e \underline{Z} -**XXII**, e entre as duas absorções de **XXIII** (carbono benzílico dimetil-fenil-substituído), as diferenças são de 0,51 e 0,30 ppm, respectivamente. Isto se explica pelo aumento de interação estérica entre CO_2CH_3 e o carbono benzílico, (quando os dois são cis) à medida que aumenta a substituição neste, forçando a metila de CO_2CH_3 a entrar no cone de blindagem da fenila.

3. 2. ESTEREOQUÍMICA DE CIANO-CARBOMETOXI-FENIL CICLOPROPANOS.

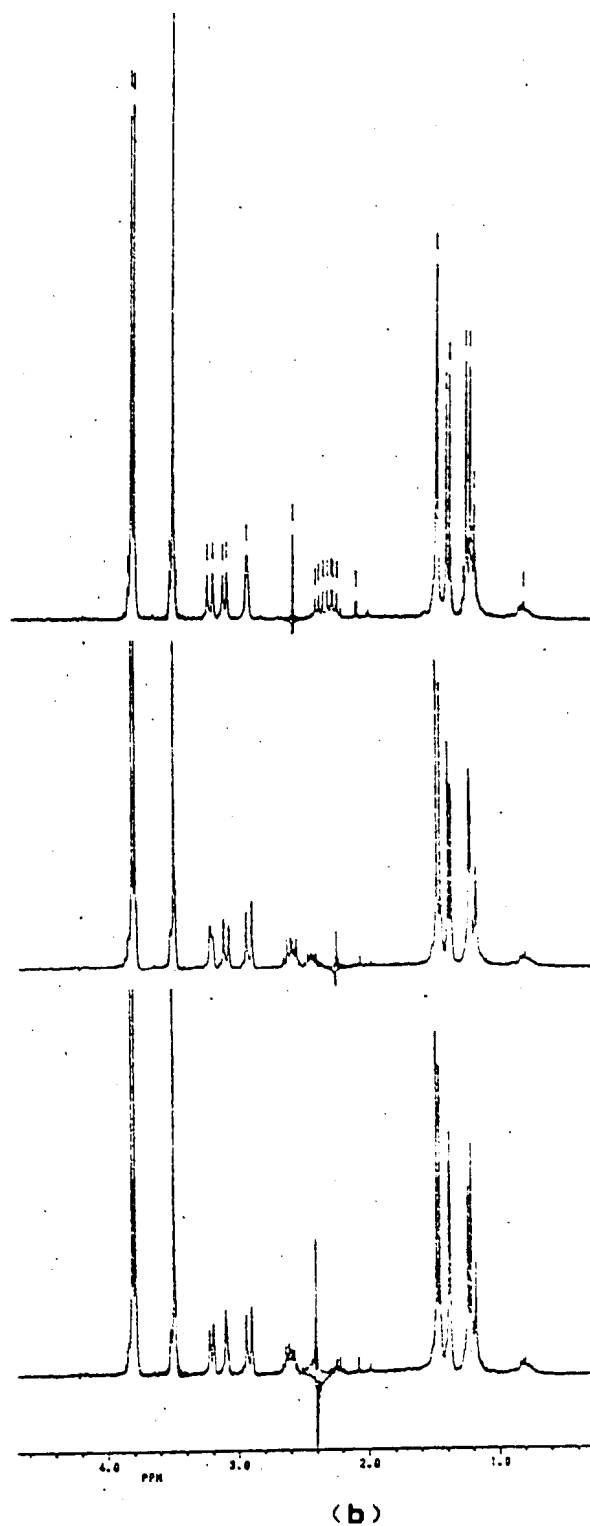
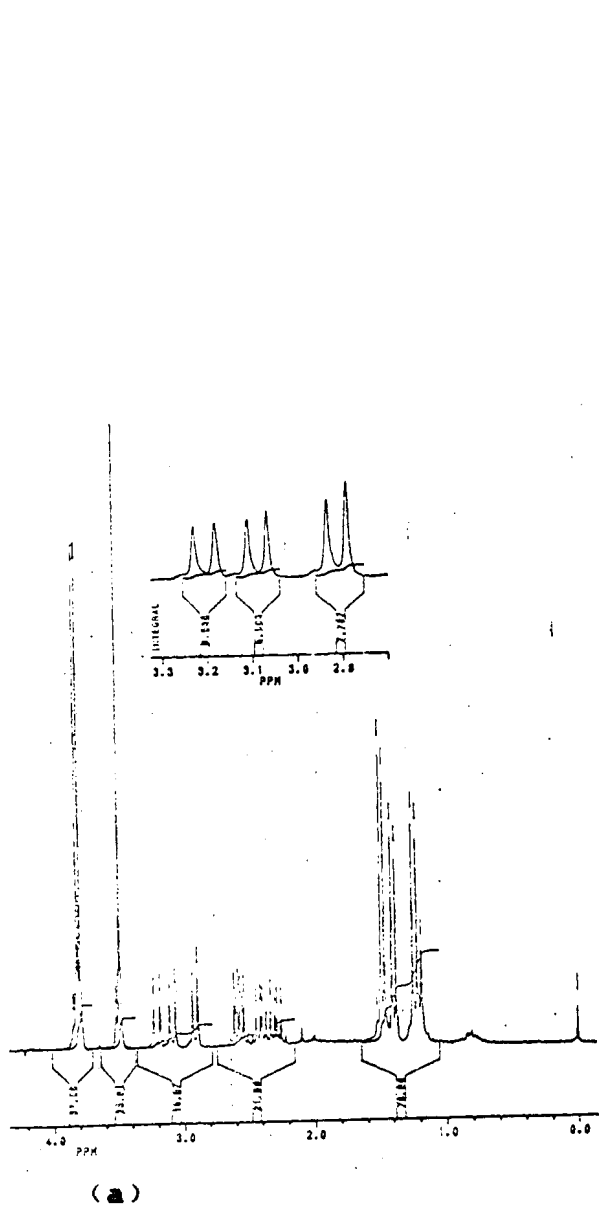
(Análise por R. M. N. ^1H .)

No curso deste trabalho foi necessário obter amostra dos ciclopropanos de forma geral XXXII, para serem usados como padrões na análise da irradiação em que a fotoenolização é o principal processo (Eq. 2.27).

Foi empregada a síntese a partir de 1-fenilpropeno, cianoacetato de metila e catalisadores (ver 2.1.5.3). O mecanismo de reação pode envolver, entre outras possibilidades, a formação de um carbenóide, tal como em outros métodos sintéticos usados na preparação de anéis ciclopropânicos⁹⁵. O produto obtido mostrou, em seu espectro de R. M. N. ^1H , a evidência clara de três dos quatro isômeros possíveis. Não foi tentada a sua separação; entretanto, com o auxílio de experimentos de dupla irradiação e comparação com compostos obtidos fotoquimicamente (3.3) e outros descritos na literatura, foi possível esclarecer os três espectros individuais na mistura.

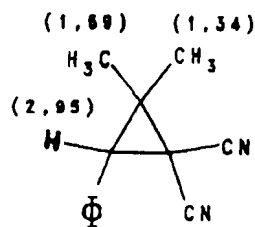
No Esq. 3.2 são reproduzidos parte do espectro da mistura dos ciclopropanos de estrutura geral XXXII (Fig. 50) e as experiências de desacoplamento. (Próxima página.)

Analisando as absorções dos compostos XXVII e XXX, nota-se o efeito de blindagem da fenila cis sobre os prótons da metila; em fenilciclopropano⁹⁸ vê-se o efeito, bem atenuado, sobre os prótons ciclopropânicos. A metoxila cis em XXX é também blindada pela fenila.

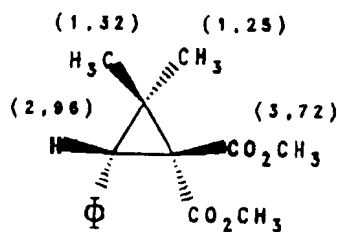


Esq. 3.2. : (a) Parte do espectro dos produtos da Eq. 2.27.

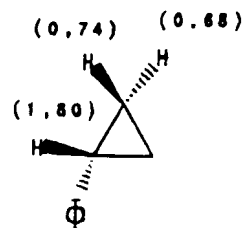
(b) Experiências de dupla irradiação (desacoplamento).



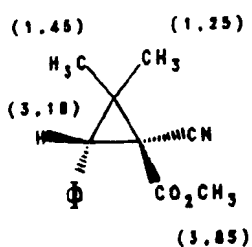
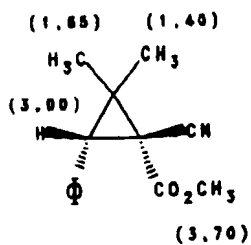
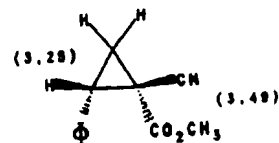
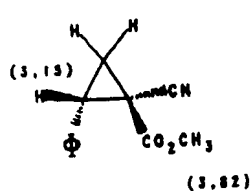
XXVII



XXX (3.58)

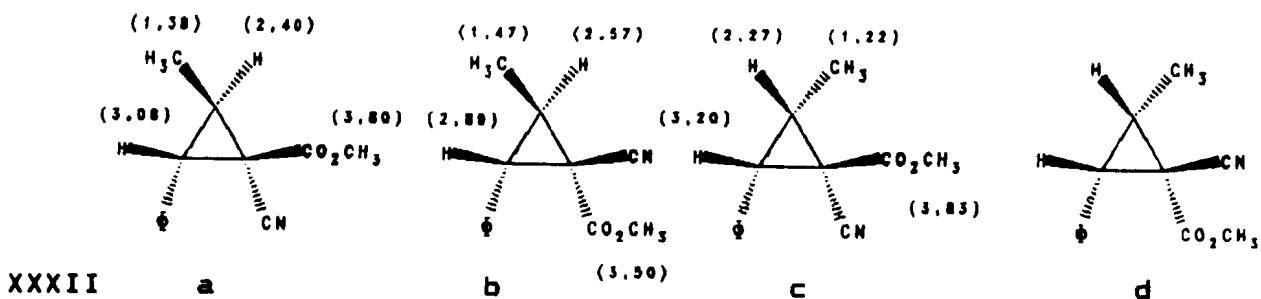


Em E- e Z-XXIX e em E e Z-1-ciano-2-fenil-ciclopropil carboxilato de metila⁹⁹ são vistos os efeitos sobre os vários prótons presentes, resultantes da variação de estereoquímica.

E-XXIXZ-XXIX

Na análise da série de compostos XXXII foi considerada, principalmente, a blindagem da fenila sobre os hidrogênios da carbometoxila e da metila na determinação estereoquímica. Pode-se agora armar as estruturas possíveis para XXXII. (São 4 as possibilidades, sem levar em conta enantiômeros.)

Pelos valores das absorções de CO_2CH_3 (3,83; 3,80; 3,50) pode-se verificar que ou o isômero b, ou o d, está ausente. Considerando os deslocamentos da metila do anel (1,47; 1,38; 1,22) pode-se concluir que d é o ausente; além disso, o sinal em campo mais alto deve ser o do isômero c. A correspondência entre os outros sinais e as respectivas estruturas foi feita com o auxílio das experiências de dupla irradiação (Esq. 3.2).



3.3 . FORMAÇÃO DE CICLOPROPANOS POR REARRANJO DI- π -METANO.

3.3. 1. FOTOQUÍMICA DE MOLECULAS BIFUNCIONAIS.

(UMA IDÉIA GERAL)

Os destinos dos estados excitados primários (aqueles formados imediatamente após a excitação) de moléculas bicromofóricas não-conjugadas incluem alguns processos específicos destes sistemas. Neles, as propriedades de um dos cromóforos podem influenciar consideravelmente, devido a interações, o outro grupo dentro da molécula¹⁰⁰. Neste contexto, três processos principais, que podem influir na fotoquímica e/ou fotofísica do estado excitado (principalmente por desativação) são estudados.

- (a). formação de excímero ou exciplexo intramolecular;
- (b). transferência de energia intramolecular;
- (c). fotocicloadição interna.

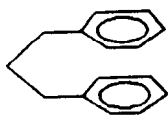
É interessante analisar, rapidamente, alguns exemplos que envolvem os casos (a) e (b).

- Formação de excímero, exciplexo e/ou transferência de energia intramolecular:

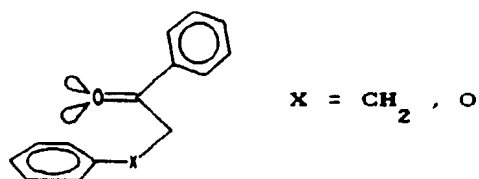
Uma molécula contendo dois cromóforos não-conjugados,

após a absorção de luz, pode sofrer desativação radiativa ou não-radiativa e voltar ao estado fundamental (k_d); pode sofrer formação de excímero (se os cromóforos forem iguais) ou exciplexo intramolecular (se forem diferentes) (k_{ex}), a partir do estado singlete ou triplete excitados, desde que a geometria seja favorável à aproximação entre os cromóforos. Após a formação de complexo, a molécula poderá desativar-se fotoquímica ou fotofisicamente: por exemplo, reagir ou transferir energia intramolecular, sendo que para a transferência de energia não é necessária a formação do complexo.

Na formação do excímero ocorre uma interação tipo sanduíche (Esq. 3.3.a) favorecida quando, entre os cromóforos, houver três carbonos metilênicos^{101,102}. Por outro lado, como exemplo de interação no estado excitado, entre cromóforos diferentes (exciplexo), pode-se citar os estudos, sobre a fotoquímica, em solução, de β -fenilpropiofenona e α -fenoxi-acetofenona, feitos por Netto Ferreira e colaboradores^{103,104}, que propõem que esta associação é responsável pela fotoestabilidade destes sistemas; i. é., ocorre, no estado excitado, uma interação entre elétrons não-ligantes (oxigênio carbonílico) e a nuvem de elétrons π do anel aromático, responsável pela eficiente desativação intramolecular (Esq. 3.3.b).



(a) excímero



(b) exciplexo

Esquema 3.3. Interações bicromofóricas.

A transferência de energia entre os cromóforos de um sistema bifuncional ocorrerá quando houver diferença de energia entre seus estados excitados, podendo este processo ocorrer a partir do estado singlete ou triplete. Foi observado que, em moléculas que sofrem transferência de energia intramolecular, reações de fotocicloadição e formação de exciplexos intramolecular - como entre aminas e núcleos aromáticos - (interações de tipo doador-aceptor), os requerimentos geométricos não são tão severos, e estes processos são limitados pelo tempo de vida do estado excitado^{105,108}.

3. 3. 2. FOTOQUÍMICA DE DICIANO- , DICARBOMETOXI- E CIANO-CARBOMETOXI-OLEFINAS.

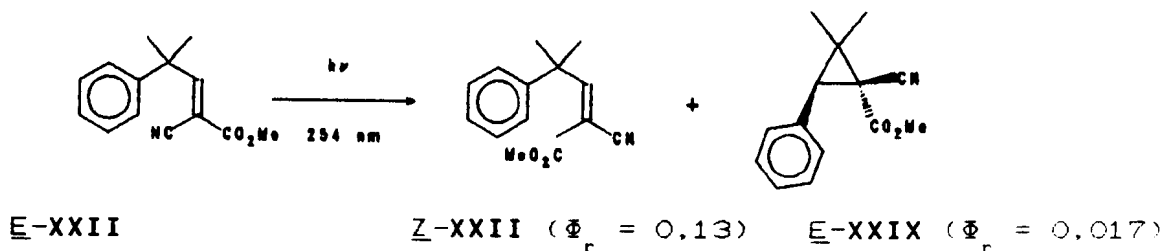
3. 3. 2. 1. MULTIPLICIDADE E ESTEREOQUÍMICA

As irradiações sensibilizadas dos compostos \underline{E} -XXI e \underline{E} -XXII (Eqs. 2.25 e 2.26), e XVII e XXIII, tendo como sensibilizador acetofenona, mostram, analisando tanto por R.M.N. ^1H , quanto por c.g., para cada uma das duas primeiras reações, a obtenção de um único produto, o respectivo isômero \underline{Z} ; nos outros dois casos, não se vê formação de produtos. Isto não surpreende porque, a partir do estado triplete, a molécula dissipa energia por torção em torno da dupla ligação (efeito do rotor livre); isto é, sofre isomerização \underline{E} - \underline{Z} (ver discussão Cap. 1).

Com estas experiências fica novamente fortalecida, por

exclusão, a hipótese do envolvimento do estado excitado singlete na fotoquímica que leva ao rearranjo di- π -metano, em sistemas não-rígidos.

Por outro lado, irradiações diretas com baixo percentual de conversão (experimentos para determinação de rendimentos quânticos, Φ_r), comprovam a estereoespecificidade do rearranjo na posição 5 do sistema (Esq. 3.4.).

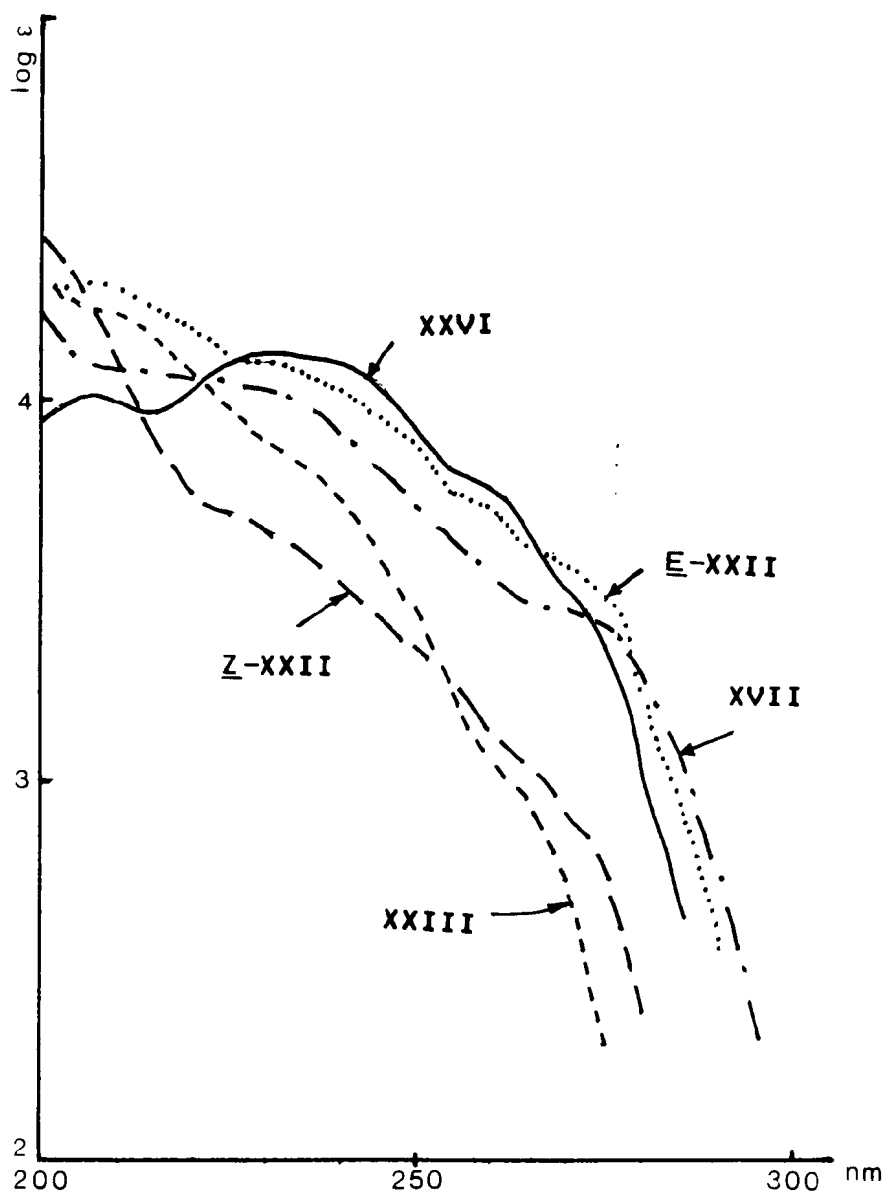


Esquema 3.4. Estereoespecificidade na irradiação de $\underline{E}\text{-XXII}$.

3.3.2.2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA (U.V.).

Devido à perda de coplanaridade entre os grupos $\text{C}=\text{C}$ e CO_2Me , proposta para os compostos $\underline{Z}\text{-XXII}$ e XXIII (ver 3.1), e partindo do princípio (Franck-Condon) que as transições eletrônicas observadas na espectroscopia no ultravioleta são transições verticais, (a geometria inicial da molécula excitada é igual à do estado fundamental), era de se esperar que os espectros dessas substâncias apresentassem modificações em relação aos compostos XVII e $\underline{E}\text{-XXII}$, na energia (ou λ) e na absorvidade molar (ϵ) das transições envolvidas. Como demonstrado pelo Esq. 3.5., existem semelhanças entre os espectros das substâncias de cada grupo, porém as absorções dos dois primeiros compostos estão

claramente deslocadas para o azul e/ou são menos intensas. Estas diferenças são atribuídas à perda de coplanaridade e reforçam as interpretações feitas para os espectros de R.M.N.



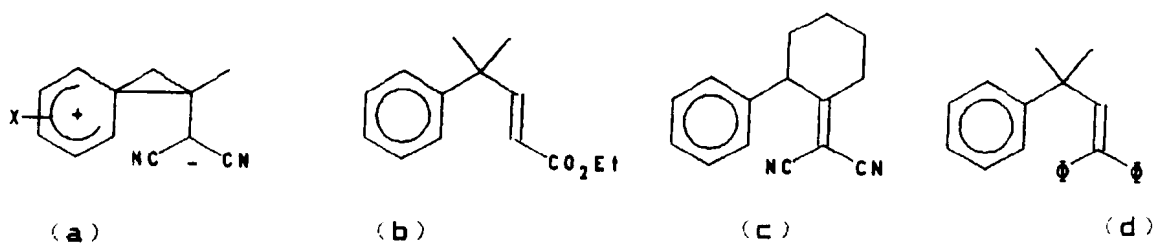
Esquema 3.5. : Espectros no UV de E e Z-XXII, XXIII, XVII e XXVI.

A possibilidade de interação bicromofórica em XVII e E-XXII (refletida em seus espectros no U.V.) é bem clara. Tal interação seria, provavelmente, do tipo doador-aceptor (de

elétrons), com a fenila como doadora e a dupla ligação substituída como acceptora.

A existência desta interação em **XXVI** e derivados foi indicada por: (a) intensidade (ϵ) de sua absorção na região 220-280 nm, bem maior que a soma dos ϵ de seus cromóforos separados (tomando-se como modelo tolueno e $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$); (b) com o mesmo modelo, a fluorescência do aromático é fortemente suprimida pela adição da diciano-olefina (o próprio **XXVI** não fluoresce). Propõe-se o envolvimento de uma espécie zwitteriônica na desativação do estado excitado de **XXVI** e derivados¹³ (Esq. 3.6. (a)).

Analogamente, nos compostos mostrados no Esq. 3.6 (b¹⁰⁷, e c¹⁰⁸), o aumento de absorção foi atribuído a excitação direta para um estado deslocalizado que envolve um orbital aromático Π de maior energia e o orbital Π^* da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$. No último composto do Esq. 3.6 (d¹⁵) é sugerida a formação de ponte entre os cromóforos, no estado excitado vertical.



Esquema 3.6.: (a): Zwitterion proposto para **XXVI**.

(b) - (d): Compostos com interação bicromofórica.

Nos casos de Z-XXII e **XXIII**, a perda de conjugação entre a carbometoxila c15 ao carbono benzílico e a dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, iria diminuir a capacidade acceptora de elétrons desta (o que se

reflete nos efeitos hipso- e hipocrômico observados).

3. 4. ASPECTOS MECANÍSTICOS DO REARRANJO DI- π -METANO EM XVII, \underline{E} -XXII, E XXIII.

No estudo da fotoquímica de XXVI e derivados para-substituídos (MeO, Me, Cl, e CN)¹³, foi observada uma boa correlação entre os rendimentos quânticos relativos de formação de ciclopropanos e as constantes σ^+ de Hammett dos substituintes, com $\rho = 1,1$. Isto foi interpretado em termos da espécie mostrada no Esq. 3.6.a, cuja formação levaria à desativação (sem reação) do estado excitado, ao passo que o rearranjo di- π -metano passaria pela formação do correspondente dirradical ciclopropil-dicarbinil (Eq. 1.7), menos sujeito a efeitos eletrônicos.

A partir deste resultado, procurou-se investigar se havia correlação entre a fotoquímica de XVII, \underline{E} -XXII e XXIII, e a acidez de derivados do ácido malônico, cujas bases conjugadas modelariam os zwitteríons análogos ao de Esq. 3.6.a.

Tabela 3.2. Acidez de derivados do ácido malônico.

	pK_a (H ₂ O) ¹⁰⁹	pK_a (DMSO) ¹¹⁰	$-\Delta G_a$ (kcal/mol) ^(a)
CH ₂ (CN) ₂	11	11	6,6
NCCH ₂ CO ₂ Et	9	14,2	1,9
CH ₂ (CO ₂ Et) ₂	13	16,4	-6,8

(a) acidez em fase gasosa (relativa a 9-fenil-fluoreno)¹¹¹.

Os resultados obtidos para os compostos XVII, E-XXII, e XXIII, estão sumarizados na Tab. 3.3.

Tabela 3.3. Rendimentos quânticos.

composto	Φ_{E-Z}	$\Phi_{\text{ciclopropano}}$
XVII	-	0,049
E-XXII	0,13	0,017
XXIII	-	0,0048

Estes resultados parecem indicar uma tendência; mas não se evidencia a correlação esperada entre a desativação (e, portanto, baixo Φ_r) e a acidez do correspondente derivado de ácido malônico (os valores para fase gasosa deveriam ser os mais relevantes, já que as irradiações aqui relatadas foram feitas em n-hexano).

Por analogia com XXVI e derivados¹³, supõe-se que nenhum dos compostos deste trabalho apresenta fluorescência (apesar de não se haver tentado verificar esta hipótese), portanto não foi (nem seria) possível tentar determinar constantes de velocidade (k_r), pela técnica usual de combinação de tempo de vida de fluorescência (τ_F) e rendimentos quânticos (ver observação referente às Tabs. 1.1 e 1.2, pág. 11). Isto torna ainda mais problemática a análise dos resultados sumarizados na Tab. 3.3.

Tanto CN quanto CO₂Me são bons estabilizadores de centros aniônicos, com CN em geral sendo considerado o melhor ($\sigma^-(\text{CN}) = 0,99$ e $\sigma^-(\text{CO}_2\text{Me}) = 0,74$)¹¹²; entretanto, ambos são eficazes, também, na estabilização de centros radicalares (como se

deduz pela Teoria da Ressonância). Na verdade, CO_2Me é considerado um acceptor de elétrons π melhor ($\sigma_R(\text{CN}) = 0,10$ e $\sigma_R(\text{CO}_2\text{Me}) = 0,16$)¹¹³, mas seus requisitos estéricos também são maiores, o que afeta sua eficácia - por exemplo, em grupos α -dissubstituídos¹¹¹.

Em função do que foi discutido até agora, os resultados relativos de Φ_r para formação de ciclopropanos a partir de XVII e $\underline{\text{E-XXII}}$, podem ser explicados das seguintes maneiras: (a) a estabilização do zwitterion correspondente a XVII é maior que para $\underline{\text{E-XXII}}$, mas a estabilização relativa do dirradical 1,4 é maior ainda; (b) a interação entre fenila e dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ é menor em $\underline{\text{E-XXII}}$, devido à menor capacidade acceptora de elétrons do grupo $\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Me}$, com uma fração importante dos estados excitados decaindo diretamente do estado vertical.

Com relação à hipótese (a), não temos dados quantitativos referentes à estabilidade dos radicais livres relevantes; quanto ao caso (b), não há maior evidência de interação diminuída, a julgar pelos dados de U.V. (Esq. 3.5), mas uma diferença pequena não seria fácil de ver - e poderia ter o efeito mencionado.

Na comparação entre $\underline{\text{E-XXII}}$ e XXIII , a situação parece indicar a hipótese (a), acima. Infelizmente não se pode obter dados de rendimento quântico para $\underline{\text{E-XXII}}$, (ver pág. 68) que seriam importantes para confirmar esta análise (entretanto, há indícios de uma eficiência baixa de rearranjo di- π -metano e, mesmo, de isomerização $\underline{\text{E}}$, neste caso; observa-se, também, que a melhor amostra conseguida, em pequena quantidade, de $\underline{\text{E-XXII}}$, foi a empregada para o espectro no U.V.).

Também não pode ser descartada a existência de um mecanismo específico de desativação do estado excitado de XXIII (que operaria também em Z-XXII), constando de uma interação entre a carbometoxila e a fenila, através do espaço¹¹⁴.

A diferença de rendimento quântico entre os compostos XVII e XXVI (usado como actinômetro), atribui-se à maior estabilidade do dirradical 1,3 (Esq. 1.7) da primeira substância.

Em todos os casos o rearranjo compete com o cruzamento entre sistemas e, a partir do estado excitado triplete, a molécula dissipa energia por torção ao redor da dupla ligação, entretanto, só em E-XXII esse processo pode ser observado.

3. 5. FOTOENOLIZAÇÃO[~] E REARRANJO DI- π -METANO EM E-XXI.

Como visto no item 1.4.3, para que cetonas e ésteres α,β -insaturados sofram reação fotoquímica de desconjugação é necessário que haja abstração de hidrogênio ligado a grupo alquil, em posição gama (γ) e com orientação sin em relação à carbonila. A reação ocorre a partir do estado excitado singlete e a obtenção do dienol é considerada um deslocamento 1,5 sigmatrópico antarafacial do hidrogênio.

Para se entender o porquê do rendimento químico de obtenção do produto isomerizado ser, aproximadamente, 6,8 vezes maior que o de obtenção do ciclopropano, na reação 2.27, à luz do exposto acima, devemos considerar as seguintes observações e conclusões:

(a) A irradiação destes sistemas aril-vinil-metano tem como

processo predominante a isomerização E-Z ; desta forma, mesmo a partir do isômero E-XXI, forma-se rapidamente o isômero Z, e aparece a possibilidade de interação entre hidrogênio γ (no caso, o benzílico, H_b) e a carbonila do éster (ver 2.1.4.5 e Esq. 3.1).

(b) Uma vez obtido o isômero Z, sua subsequente irradiação levaria a um estado excitado vertical onde a interação espacial entre carbometoxila e anel aromático seria minimizada e a interação carbonila- H_b maximizada. Dois fatos experimentais, já mencionados, justificam este raciocínio: a irrisória mudança no deslocamento químico (R.M.N.) do CH_3 da carbometoxila (0,06 ppm), e a significativa variação no deslocamento de H_b (0,75 ppm), o que provavelmente indica uma pequena (ou nenhuma) interação entre fenila e a metoxila, no primeiro caso, e uma interação mais significativa de H_b com a região de desproteção da carbonila, no segundo.

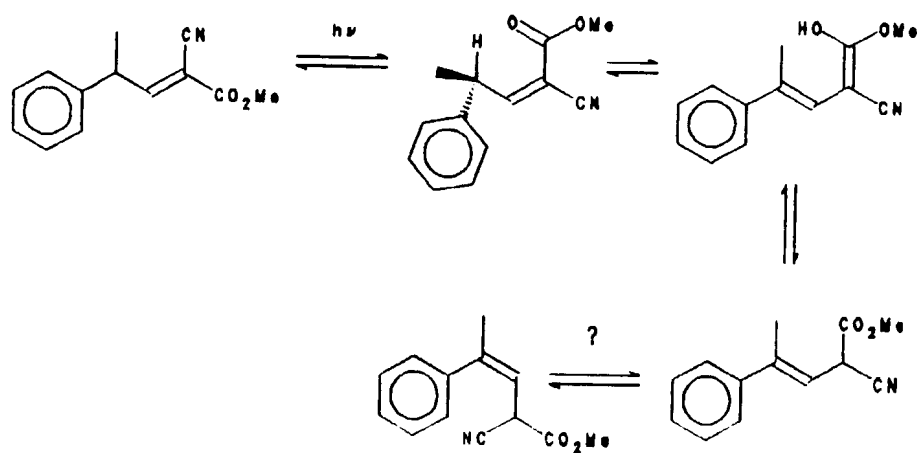
(c) Outro fator importante, que evidencia a eficiência do processo de fotoenolização, é a não detecção do isômero Z da olefina inicial (XXI), na mistura reacional. Deve ser lembrado que este isômero apresenta um fator de instabilidade molecular que é a não-coplanaridade entre carbometoxila e dupla ligação; para a formação do dienol (Esq. 3.7) o sistema precisa readquirir a coplanaridade entre estes grupos e com isto fugir desta geometria desestabilizante.

(d) Como seria de esperar, sabendo-se que o rearranjo di- π -metano é estereosseletivo, o ciclopropano de maior rendimento químico, que apresenta a carbometoxila trans em relação à fenila, é logicamente, originário da olefina E, sendo sua formação fruto

da competição com a isomerização E-Z. Em menor percentual é encontrado o ciclopropano em que estes dois grupos estão cis em relação um ao outro. Esta diferença se atribui aos fatores mencionados em 3.4. para a irradiação de compostos similares e à competição com a fotoenolização - o que deve ser o fator predominante.

Além destas observações e conclusões, verificou-se que por destilação bulbo a bulbo do material irradiado, o éster α, β -insaturado era parcialmente reconvertido (é sabido que ésteres, cetonas, aldeídos e ácidos α, β -insaturados existem em equilíbrio térmico com seus isômeros β, γ -insaturados^{70,115,116,117}).

A partir dos fatos acima mencionados pode-se propor o seguinte mecanismo para o processo fotoquímico predominante na irradiação de E-XXI:

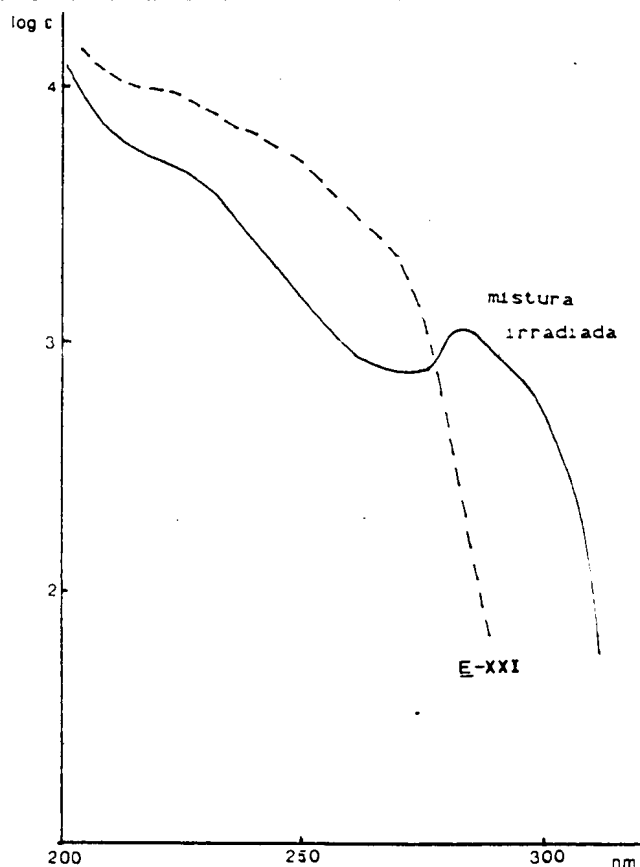


Esquema 3.7. Mecanismo de fotoenolização de E-XXI.

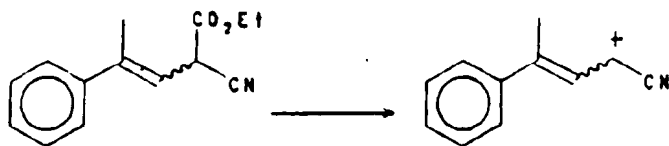
A formação do produto isomerizado poderia ser confirmada, também, pelas espectroscopias no U.V. e de massas.

No primeiro caso, surge uma banda de conjugação, (banda

de estireno), em 290 nm (Esq. 3.8). Porém não foi possível (por razões práticas) obter o EM para as misturas irradiadas de E-XXI ; por outro lado o EM da mistura irradiada de E-XIX (análogo carboetoxilado de E-XXI) já havia sido obtido. Por isso os dados de EM (Esq. 3.9) se referem a este composto. (Supõe-se que não haja diferenças significativas na fotoquímica dos dois.) Observou-se que o pico de maior intensidade do principal foto-produto tem $m/z = 156$, que se justifica pela eliminação do radical carboetoxila, com conseqüente formação de um carbocátion onde a carga é bem deslocalizada.



Esquema 3.8 : Comparação entre os espectros de E-XXI antes e depois de irradiar.



$m/z = 229$

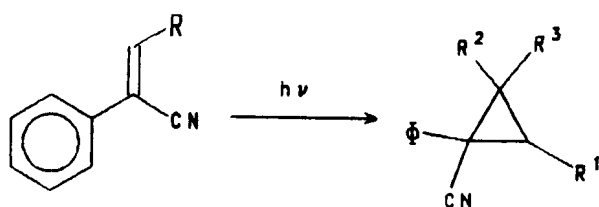
$m/z = 156 (100\%)$

Esquema 3.9. : Proposta mecanística para a formação do pico de maior intensidade na EM do foto-produto principal na irradiação de \tilde{E} -XIX.

3. 6. FOTOMIGRAÇÃO 1,2 $\tilde{}$ VERSUS REARRANJO DI- π -METANO EM XVI.

3. 6. 1. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES.

Como visto no início do **Cap. 1**, uma das propostas iniciais quanto ao mecanismo do rearranjo di- π -metano, era a migração 1,2 de átomo ou grupo de átomos, o que envolveria apenas uma das ligações π (e uma σ , num mecanismo $\pi^2 + \sigma^2$, como os das **Eqs. 1.55 e 1.56**). Mais recentemente, por exemplo, estudos com derivados de 2-fenilcrotononitrila^{11B} mostram como é fácil a formação de ciclopropanos via este mecanismo (**Esq. 3.10**).



($R = Me$ -- $R^1 = H$, $R^2 = H$, $R^3 = H$; etc.)

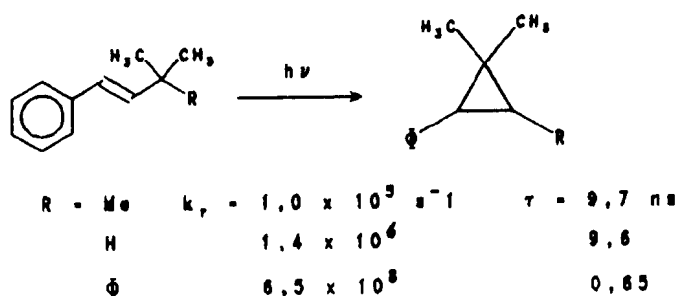
$R = Me, Et, t-Pr, t-Bu$

Esquema 3.10. : Foto-migração 1,2 em 2-fenilcrotononitrilas.

A eficiência superior do mecanismo $\pi^2 + \sigma^2 + \pi^2$, quando

ele é possível, foi mostrada⁷⁴ nas Eqs. 1.53 e 1.54.

Hixson¹¹⁹, em estudos com o sistema abaixo (Esq. 3.11), demonstrou que a aptidão migratória de fenila (ϕ) é muito maior que a de hidrogênio (H), que é bem maior que a de metila (Me). Em sua análise, argumentava que a facilidade maior da fenila, quanto à migração, deve ser entendida como implicando num mecanismo diferente (já que a ligação C-C, rompida no primeiro caso, é bem mais forte que a C-H).

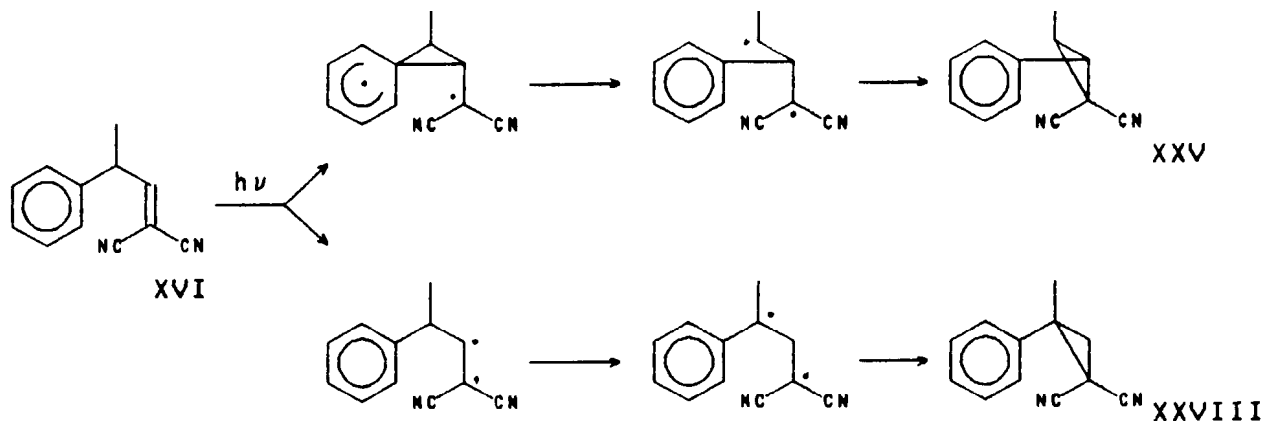


Esquema 3.11. : Aptidão migratória na formação de ciclopropanos.

3.6.2. A FOTOQUÍMICA DE XVI.

No presente trabalho (ver Esq. 3.12), foi encontrado que XVI (Eq. 2.20) apresenta, mensuravelmente, os dois comportamentos na mesma molécula: migração 1,2 (de hidrogênio) e rearranjo di- π -metano (migração de fenila).

Isto permite a medida simultânea dos dois processos, o que permite a comparação direta das constantes de reação (k_r), que será simplesmente o quociente dos rendimentos quânticos.



Esquema 3.12 : Mecanismos simultâneos de migração 1,2 de H e rearranjo di- π -metano em XVI.

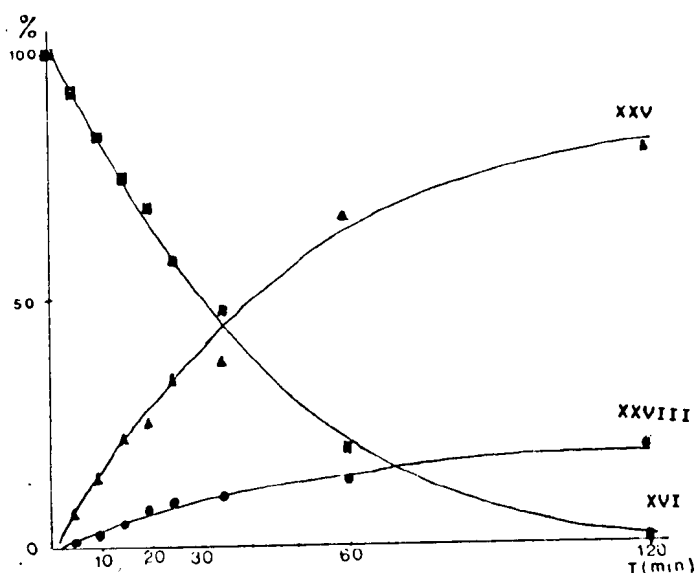
A predominância do produto trans- (ou E-) XXV sobre o isômero cis (2.1.4.1) é facilmente compreendida, pois na formação do dirradical 1,4 (ver Eq. 1.7) a fenila pode escolher a face menos impedida de C_3 (em cada enantiômero de XVI). Também se pode supor que os produtos se originam do estado excitado singlete, já que as reações não ocorrem em irradiação sensibilizada por acetofenona.

3.6.3. ACOMPANHAMENTO DA IRRADIAÇÃO E RENDIMENTOS QUÂNTICOS PARA REACÇÃO 2.20.

Para se ter certeza quanto ao fato de, tanto XXV quanto XXVIII, se originarem de processos primários do singlete excitado de XVI, XXVIII foi irradiado sem que se verificasse a formação de XXV (solução 2.1 mM, irradiada por 30 min, não apresentou modificação perceptível na análise por c.g. - coluna OV-1 capilar).

Também foram feitas irradiações sequenciais, com solução

5,88 mM de XVI, obtendo-se a evolução mostrada abaixo (Esq. 3.13).



Esquema 3.13. : Cinética da reação 2.20.

Os rendimentos quânticos obtidos, para formação de XXV e XXVIII são de 0,054 e 0,0094 , respectivamente (cuja razão varia relativamente pouco com o tempo de irradiação). Logo,

$$k_r(\text{XXV}) / k_r(\text{XXVIII}) = 5,8 .$$

3. 6. 4. ANÁLISE MECANÍSTICA.

Supondo-se que a migração $\pi^2 + \sigma^2$ de H (para formar XXVIII) dependa da existência de excitação eletrônica na dupla ligação C=C , a presença deste mecanismo reflete uma considerável deslocalização de excitação (entre fenila e gem-diciano-olefina) no estado excitado de XVI.

O mecanismo de migração 1,2 de H parece ser bem sensível

a impedimento estérico no carbono que serve de término à migração, já que não se pode observá-lo na fotoquímica de XXVI¹³; de forma análoga, metila no C₃ de 2-fenil-crotononitrilas impedem a formação de ciclopropanos¹¹⁸.

O fato dos dois mecanismos para formação de ciclopropanos estarem tão mais próximos em eficiência neste caso, do que no estudado por Zimmermann⁷⁴ (Eqs. 1.53 e 54), deve advir da dificuldade de formação do dirradical 1,4 (a caminho do rearranjo di- π -metano) em XVI, que implica em perda de aromaticidade, além da impossibilidade de migração 1,2 de H no substrato da Eq. 1.53. Além disso, o carbono central do substrato da Eq. 1.54 é tetra-substituído, sendo o de XVI tri-substituído - o que diminui a eficiência do rearranjo di- π -metano.

3. 7. CONCLUSÕES.

Quanto à fotoquímica comparada de XVII, Ξ -XXII, e XXIII, evidencia-se mais uma vez a importância do processo de transferência de carga, no estado excitado, da fenila para a dupla ligação, no rearranjo di- π -metano de sistemas deste tipo^{13,29}. A hipótese de uma interação direta, através do espaço, entre fenila e carbometoxila (do mesmo lado da C=C), contribuindo fortemente para a desativação do estado excitado, tem precedente¹¹⁴ - e mereceria ser estudada mais detalhadamente.

A ocorrência simultânea dos mecanismos $\sigma + \pi$ e di- π -metano para formação de ciclopropanos, num mesmo substrato, - ao que se saiba - não havia ainda sido relatada na literatura, e

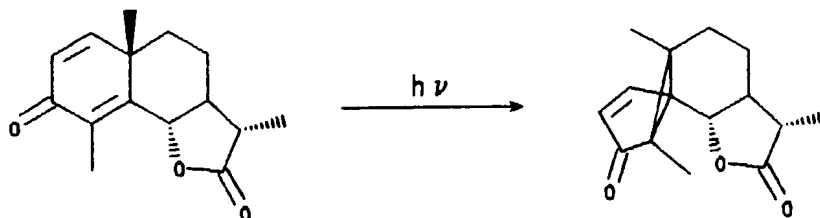
mostra que as respectivas eficiências podem ser bem próximas.

Finalmente, a fotoquímica exploratória de E-XXI, mostra a possibilidade de se estudar o rearranjo di- π -metano, isomerização E-Z, e foto-desconjugação (foto-enolização), num mesmo substrato; é possível que, com cuidado, até a ocorrência do mecanismo $\sigma + \pi$ pudesse ser vista (e medida) neste substrato.

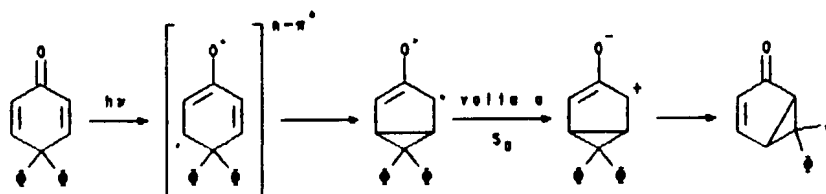
BIBLIOGRAFIA

- 1 - Armesto, D., Martin, J.A.F., Perez-Osorio, R., Horspool, N. M., Tetrahedron Letts., 1982, 23, 2149.
- 2 - Adam, W., Berkessel, A., Krimm, S. , Tetrahedron Letts., 1985, 26, 618.
- 3 - Adam, W., Berkessel, A., Hildebrand, K., Peters, E. M., Peters, K., Von Schnering, H. G. , J. Org. Chem. , 1985, 50, 4899.
- 4 - Adam, W., Berkessel, A., Krimm, S. , J. Amer. Chem. Soc., 1986, 108, 4556.
- 5 - Krochmal, E., O'Brien, D. H., Mariano, P. S. , J. Org. Chem., 1975, 40, 1137.
- 6 - Zirner, J., Winstein, S., Proc. Chem. Soc. , 1964, 235.
- 7 - Griffin, G. W., Covell, J., Petterson, R. C., Dodson, R. M., Klose, G. , J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 1410.
- 8 - Meinwald, J., Smith, G. M. , J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 4923.
- 9 - Roth, W. R., Peltzen, B. , Ang. Chem. Int. Ed. , 1964, 3, 440.

- 10 - Zimmerman, H. E., Binkley, R. W., Givens, R. S., Shewin, M. A., J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3932.
- 11 - A fotoquímica de santonina tem sido estudada desde o último século. O rearranjo mencionado é um exemplo de rearranjo tipo A de ciclo-hexadienonas^{11a}.



Para 1,4-difenilciclohexadienona, Zimmerman^{11b} determinou o mecanismo complexo a seguir:



Fica clara, portanto, a analogia com a equação 1.6.

- 11a - Para uma revisão: Kropp, P. J., Organic Photochemistry, Vol. 1, O. L. Chapman (ed.), M. Dekker, N. York, 1967, p. 1.
- 11b - Zimmerman, H. E., Schuster, D. I., J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 4527.
- 12 - Zimmerman, H. E., Mariano, P. S., J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 1718.
- 13 - Ferreira, A. B. B., "Some Aspects of the Di- π -Methane Rearrangement", Tese de Doutorado, University of Southampton, Inglaterra, 1976.
- 14 - Zimmerman, H. E., Gannett, T. P., Keck, G. E., J. Amer.

- Chem. Soc., 1978, 100, 323.
- 15 - Zimmerman, H. E., Steinmetz, M. G., Kreil, C.L. , J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 4146.
- 16 - Zimmerman, H. E., Gruenbaum, W. T. , J. Org. Chem. , 1978, 43,1997.
- 17 - Zimmerman, H. E., Klun, R. T. , Tetrahedron , 1978, 34, 1775.
- 18 - Kumagai, T., Murakami, K., Hotta, H., Mukai, T. , Tetrahedron Letts. , 1982, 23, 4705.
- 19 - Paquette, L. A., Varadarajau, A., Burke, L. D. , J. Amer. Chem. Soc., 1986, 108, 8032.
- 20 - Weiss, R., Hammond, G. S. , J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 1172.
- 21 - Ipaktschi, J. , Tetrahedron Letts., 1969, 2153.
- 22 - Mehta, G., Subrahmanyam, D. , J. Chem. Soc., Chem. Comm. , 1985, 768.
- 23 - Dauben, W. G., Lodder, G., Robbins, J. D. . J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 3030.
- 24 - Ver ref. 1.
- 25 - Zimmerman, H. E., Rieke, R. D., Scheffer, J. R. , J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 2033.
- 26 - Zimmerman, H. E., Moore, C. M. , J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 2023.
- 27 - Zimmerman, H. E., Epling, G. A. , J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 8749.
- 28 - Zimmerman, H. E., Werthemann, D. P., Kamm, K. S. , J. Amer. Chem. Soc. ,1974, 96, 439.
- 29 - Ferreira, A. B. B., Salisbury, K. , J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, 995.

- 30 , Zimmerman, H. E. , Cotter, B. R. , J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 7445.
- 31 - Zimmerman, H. E. , Gruenbaun, W. T. , Klun, R. T. , Welter, T. R. , J. Chem. Soc. Chem. Comm. , 1978, 228.
- 32 - Salem, L. , Rowland, C. , Ang. Chem. Int. Ed., 1972, 11, 92.
- 33 - O método dos "Magic Multipliers"²⁸ é usado para se determinar tempos de vida extremamente curtos de singletes excitados (τ_g).
- 34 - Para olefinas polares, em solventes também polares, pode existir uma proximidade maior entre a superfície do estado excitado singlete, de mais baixa energia, com a do estado fundamental: Salem, L. , Stohrer, W. D. , J. Chem. Soc., Chem. Comm. , 1975, 140.
- 35 - Mulliken, R. S. , Roothaan, C. C. J. , Chem. Revs. , 1947, 41, 219.
- 36 - Zimmerman, H. E. , Binkley, R. W. , Givens, R. S. , Grunewald, G. L. , Sherwin, M. A. S. , J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3316.
- 37 - Zimmerman, H. E. , Givens, R. S. , Pagni, R. M. , J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6096.
- 38 - Ikezawa, H. , Kutau, C. , Yasufuku, K. , Yamasaki, H. , J. Amer. Chem. Soc. 1986, 108, 1589.
- 39 - Cristol, S. J. , Dickenson, W. A. , J. Org. Chem. , 1986, 51, 2973.
- 40 - Paquette, L. A. , Coghlan, M. J. , Cottrell, C. E. , Irie, T. , Tanida, H. , J. Org. Chem. , 1986, 51, 696.
- 41 - Prinzbach, H. , Rivier, J. , Helv. Chim. Acta , 1970, 53, 2201.
- 42 - Tufariello, J. J. : Rowe, D. W. , J. Org. Chem. , 1971, 36, 2057.

- 43 - Santiago, C., Houk, K. N., Snow, R. A., Paquette, L. A. ,
J. Amer. Chem. Soc., 1976, 96, 7443.
- 44 - Santiago, C., McAlduff, E. J., Houk, K. M., Snow, R. A.,
Paquette, L. A. , J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 6149.
- 45 - Paquette, L. A., Varadarajan, A., Burke, D. , J. Amer. Chem.
Soc., 1986, 108, 8032.
- Ver também ref. 43 e 44.
- 46 - Paquette, L. A., Bay, E. , J. Org. Chem. , 1982, 47, 4597.
- 47 - Tanaka, N., Kumagai, T., Mukai, T. , Tetrahedron Letts. ,
1986, 27, 6221.
- 48 - Kumagai, T., Honda, H., Mukai, T. , Tetrahedron Letts. .
1985, 26, 5771.
- 49 - Bellus, D. , Adv. Photochem. , 1971, 8, 109.
- 50 - Eckersley, T. J., Parker, S. D., Rogers, N. A. J. ,
Tetrahedron, 1984, 40, 3749.
- 51 - Givens, R. S., Chae, W. K. , J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100,
6278.
- 52 , Coffin, R. L., Givens, R. S., Carlson, R. G. , J. Amer. Chem.
Soc., 1974, 96, 7554.
- 53 - Winter, B., Schaffner, K. , J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98,
2022.
- 54 - Stoel, R. E., Plas, J. Chem. Soc., Perkin Trans I , 1979,
1228.
- 55 - Reissenweber, G., Sauer, J. , Tetrahedron Letts. , 1977,
4389.
- 56 - Demlehner, U., Sauer, J. , Tetrahedron Letts. , 1984,
25, 5627.

- 57 - Ikezawa, H., Kutal, C., Yasufuku, K., Yamazaki, H. , J. Amer. Chem. Soc. , 1986, 108, 1589.
- 58 - Lankin, D. C., Chihal, D. M., Griffin, G. W., Bhacca, N. S. , Tetrahedron Letts. , 1973, 14, 4009.
- 59 - Zimmerman, H. E., Pincock, J. A. , J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 2957.
- 60 - Zimmerman, H. E., Schuster, D. I. , J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4486.
- 61 - Zimmerman, H. E., Hackett, P., Juers, D. F., McCall, J. M., Schroder, B. , J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 3653.
- 62 - Zimmerman, H. E., Diehl, D. R. , J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 1841.
- 63 - Leone, A. A., Mariano, P. S. , Rev. Chem. Intermed. , 1981, 4, 81.
- 64 - Sobieralski, T. J., Hancock, K. G. , J. Amer. Chem. Soc., 1982, 104, 7533.
- 65 - Schultz, A. G., Erhardt, J., Hagmann, W. K. , J. Org. Chem. , 1977, 42, 3458.
- 66 - Poquet, E., Dargelos, A., Chaillet, M. , Tetrahedron , 1976, 32, 1729.
- 67 - Zimmerman, H. E. , Top. Curr. Chem. , 1982, 100, 45.
- 68 - Rando, R. R., Doering, W. E. , J. Org. Chem. , 1968, 33, 1671.
- 69 - Duhaime, R. M., Lombardo, D. A., Skinner, I. A., Weedon, A. C. , J. Org. Chem. , 1985, 50, 873.
- 70 - Weedon, A. C. , Can. J. Chem., 1984, 62, 1933.
- 71 - Ricard, R., Sauvage, P., Wan, C. S. K., Weedon, A. C., Wong,

- D. F. , J. Org. Chem. , 1986, 51, 62.
- 72 - Woodward, R. B., e Hoffmann, R. , "The Conservation of Orbital Symmetry" , Verlag Chemie , Academic Press, 1971, Capitulo II.
- 73 - Zimmerman, H. E. , Ang. Chem. Int. Ed. , 1969, 8, 1.
- 74 - Zimmerman, H. E., Little, R. D. , J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 5143.
- 75 - Hixson, S. S. , J. Chem. Soc., Chem. Comm. , 1975, 515.
- 76 - Hixson, S. S., Cutler, T. P. , J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 3032.
- 77 - Kaupp, G. , "The Woodward , Hoffman Rules and Thereafter" , Publicado pelo autor, Universidade de Freiburg, 1975, p. 25.
- 78 - Michl, J. , "Photochemical Reactions: Correlation Diagrams and Energy Barriers", em "Chemical Reactivity and Reaction Paths" , G. Klopman (ed.), Wiley, N. York, 1974, Capitulo 8.
- 79 - Wolfe, J., Berry, E., Peterson, M. R., Can J. Chem., 1976, 54, 210.
- 80 - Pepper, J. M., Saha, M., Can. J. Chem., 1964, 62, 113.
- 81 - Stoermer, R., Strok, H., Ber., 1935, 68, 2112.
- 82 - Jonczyk, A., Serafin, B., Makosza, M., Tetrahedron Letts., 1971, 12, 1351.
- 83 - Brandstrom, A., Junggren, V., Tetrahedron Letts., 1972, 13, 473.
- 84 - Gilman, H., Blatt, A. H., (eds.), Organic Synthesis, vol. col. 1, 2^a ed., John Wiley, New York, 1946, 254.
- 85 - Horning, E. C., (ed.), Organic Synthesis, vol. col. 3, John Wiley, New York, 1955, 146.

- 86 - Patai, S., (ed.), "The Chemistry of the Carbonyl Group", Interscience (John Wiley & Sons), 1966, 593.
- 87 - Texier-Bouillet, F., Foucand, A., Tetrahedron Letts., 1982, 23, 4927.
- 88 - Lehnert, W., Tetrahedron, 1973, 29, 635.
- 89 - Adams, R., (ed), Organic Reactions, vol. 15, John Wiley, 1967, 204.
- 90 - Ref. 13, pág. 175.
- 91 - Still, W. C., Kohn, M., Mitra, A., J. Org. Chem., 1978, 43, 2923.
- 92 - Turro, N. J., "Modern Molecular Photochemistry", 2^a ed., Benjamin, 1978, 352.
- 93 - Sandler, S. R., "Organic Functional Group Preparations", Academic Press (N. Y. and London), 1968, 89.
- 94 - Traynelis, V. J., Hergenrother, W. L., Livingston, J. R. Valicenti, J. A., J. Org. Chem., 1962, 27, 2377.
- 95 - Barreau, M., Bost, M., Julia, M., Lallemand, J-Y, Tetrahedron Letts., 1975, 16, 3465.
- 96 - Ref. 13, pag. 44.
- 97 - Kruger, D., Sopchik, A. E., Kingsbury, C. A., J. Org. Chem., 1984, 49, 778.
- 98 - Jackman, L. M., Sternhell, S., "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2^a ed., Pergamon, London, 1969, 228.
- 99 - Yankee, E. W., Badea, F. D., Howe, N. E., Cram, D. J., J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 4210.
- 100 - a) Ref. 92, pag. 135, b) Netto-Ferreira, J. C., apostila sem

data, UFRRJ, Itaguaí, RJ.

- 101 - Azumi, T., McGlynn, S. P., J. Chem. Phys. 1964, 41, 3131.
- 102 - Avouris, P., Chem. Phys. Letts., 1974, 26, 373.
- 103 - Scaiano, J. C., Netto-Ferreira, J. C., J. Photochem., 1986, 32, 253.
- 104 - Netto-Ferreira, J. C., Leigh, W. J., Scaiano, J. C., J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 2619.
- 105 - Davidson, R., Brimage, D. R., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1971, 1385.
- 106 - Deschryver, F. C., J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 6994.
- 107 - Dekeukeleire, E. C., Sanford, E. C., Hammond, G. S., J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 7904.
- 108 - Zefirov, N. S., Baranenkov, I. V., Tetrahedron Letts., 1979, 20, 4875.
- 109 - House, H. O., "Modern Synthetic Reactions", 2^a ed., W. A. Benjamin, 1972, 494.
- 110 - Bordwell, F. G., Acc. Chem. Res., 1988, 21, 456.
- 111 - Bordwell, F. G., Taft, R. W., Acc. Chem. Res., 1988, 21, 463.
- 112 - Hine, J., "Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry", R. E. Krieger Publ. Co., 1975, 73.
- 113 - Taft, R. W., et al., J. Amer. Chem. Soc., 1988, 110, 1797.
- 114 - Ferreira, A. B. B., Salisbury, K., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1982, 25.
- 115 - McGreen, D. E., Chiu, N. W. R., Can. J. Chem., 1968, 46, 2225.
- 116 - Hine, J., Kanagasabapathy, V. M., Ng, P., J. Org. Chem.,

1982, 47, 2745.

117 - Hine, J., Flachskan, N. W., J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95,
1179.

118 - Mukai, T., et al, Tetrahedron Letts., 1986, 27, 6225.

119 - Hixson, S. S., J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 1271.

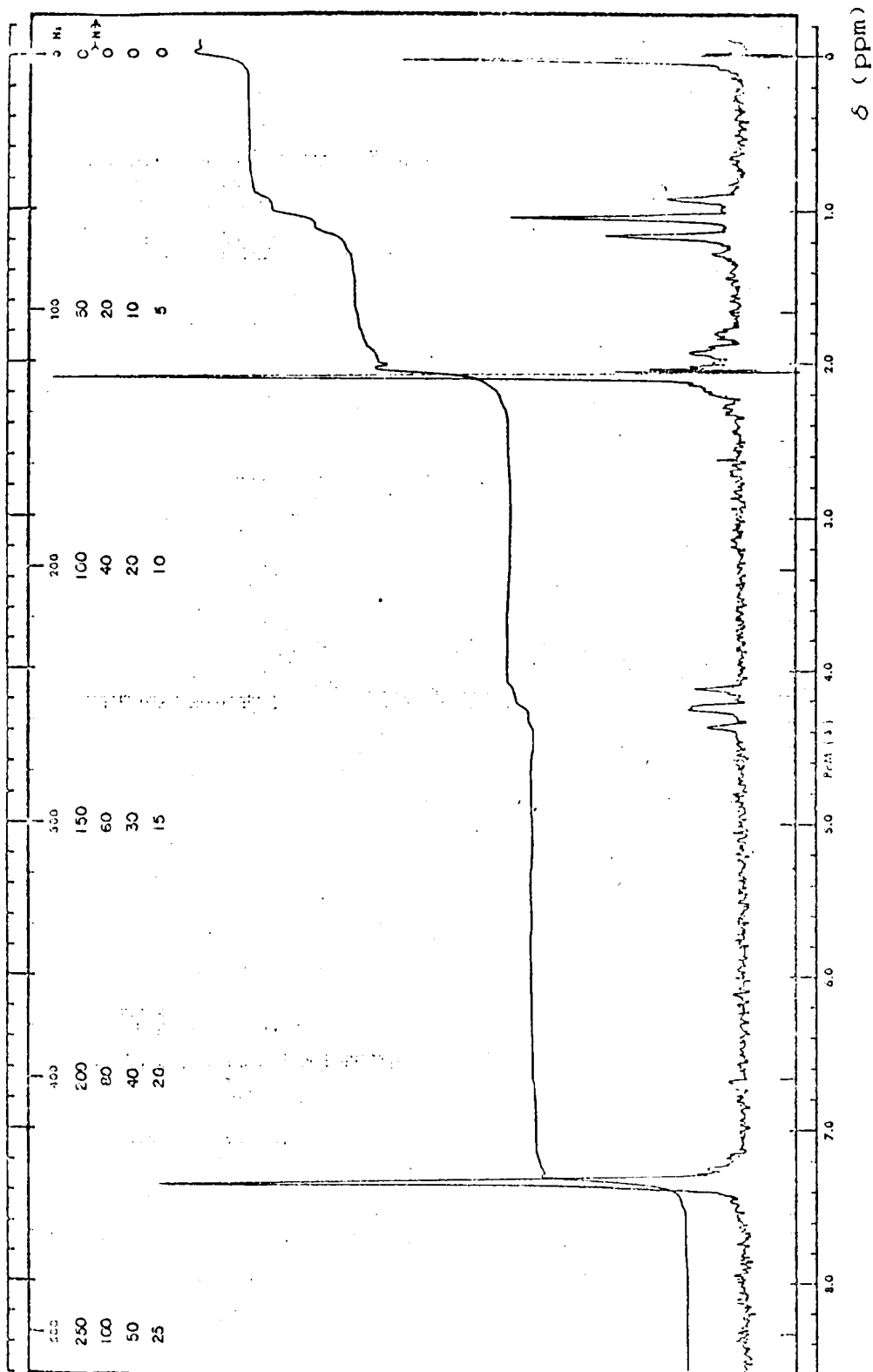


FIGURA 1. : R.M.N. ^1H de 1,1-diciano-2-metil-3-fenilpenteno (XIV), em CCl_4 .

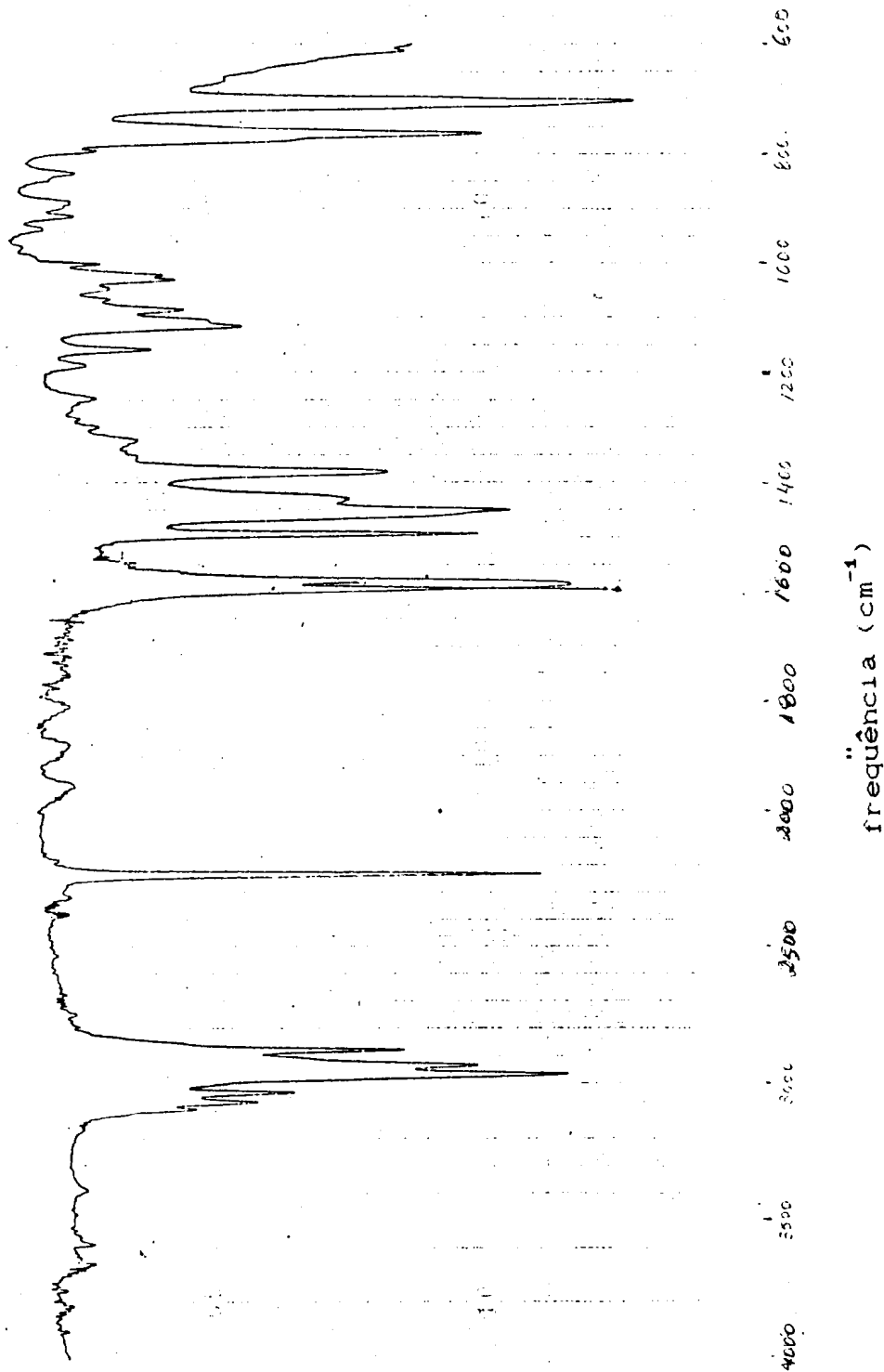


FIGURA 2. : Espectro no I.V. de XIV (filme líquido).

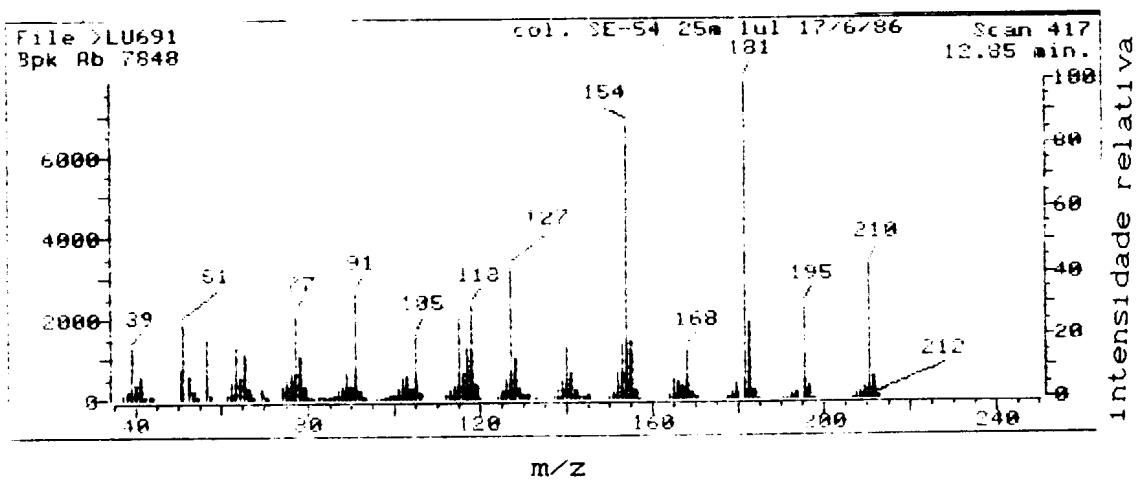


FIGURA 3. : E.M. de XIV.

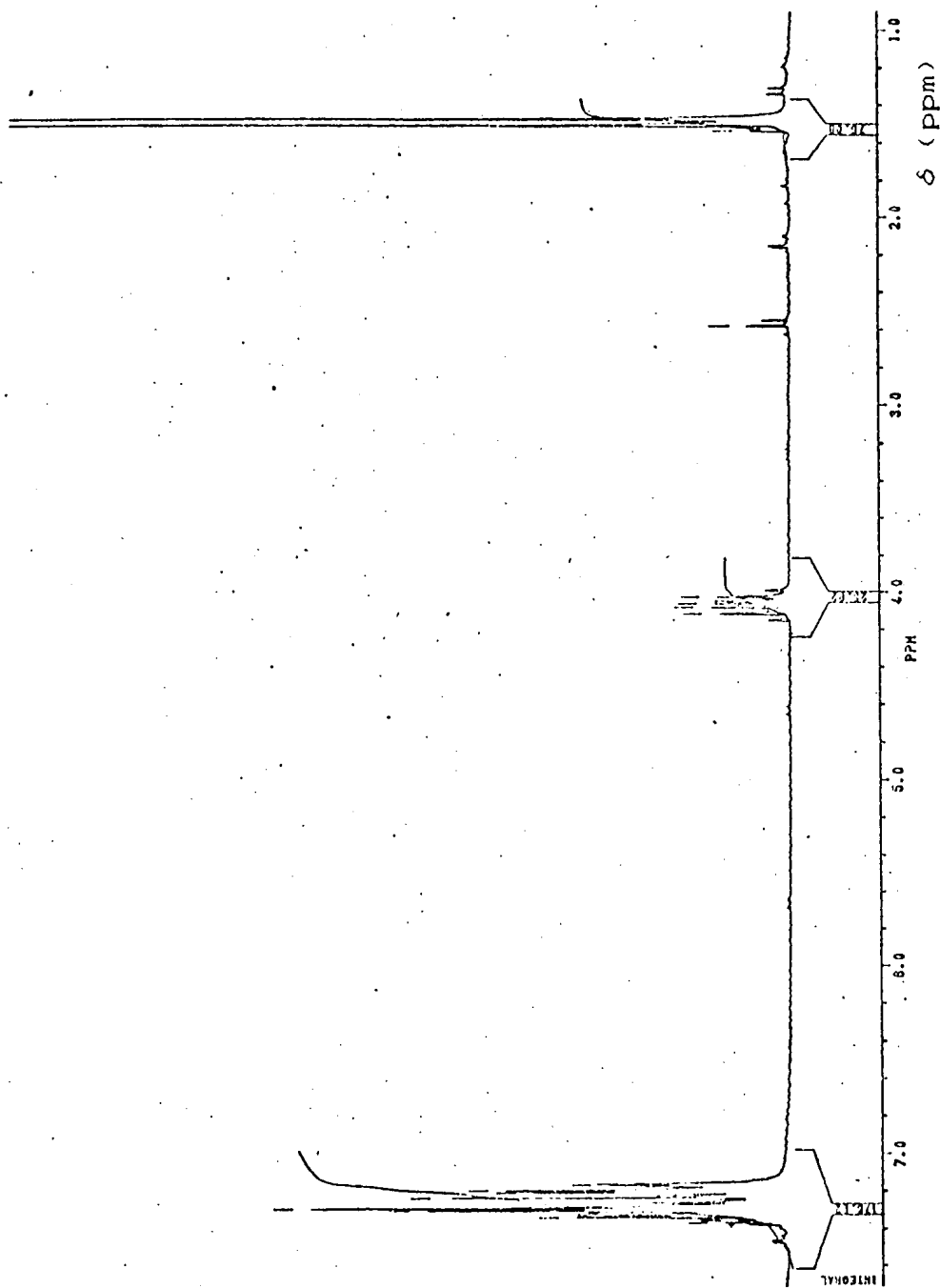


FIGURA 4. : R.M.N. ^1H de 1,1-diciano-3-fenil-buteno
(XVI) em CDCl_3 .

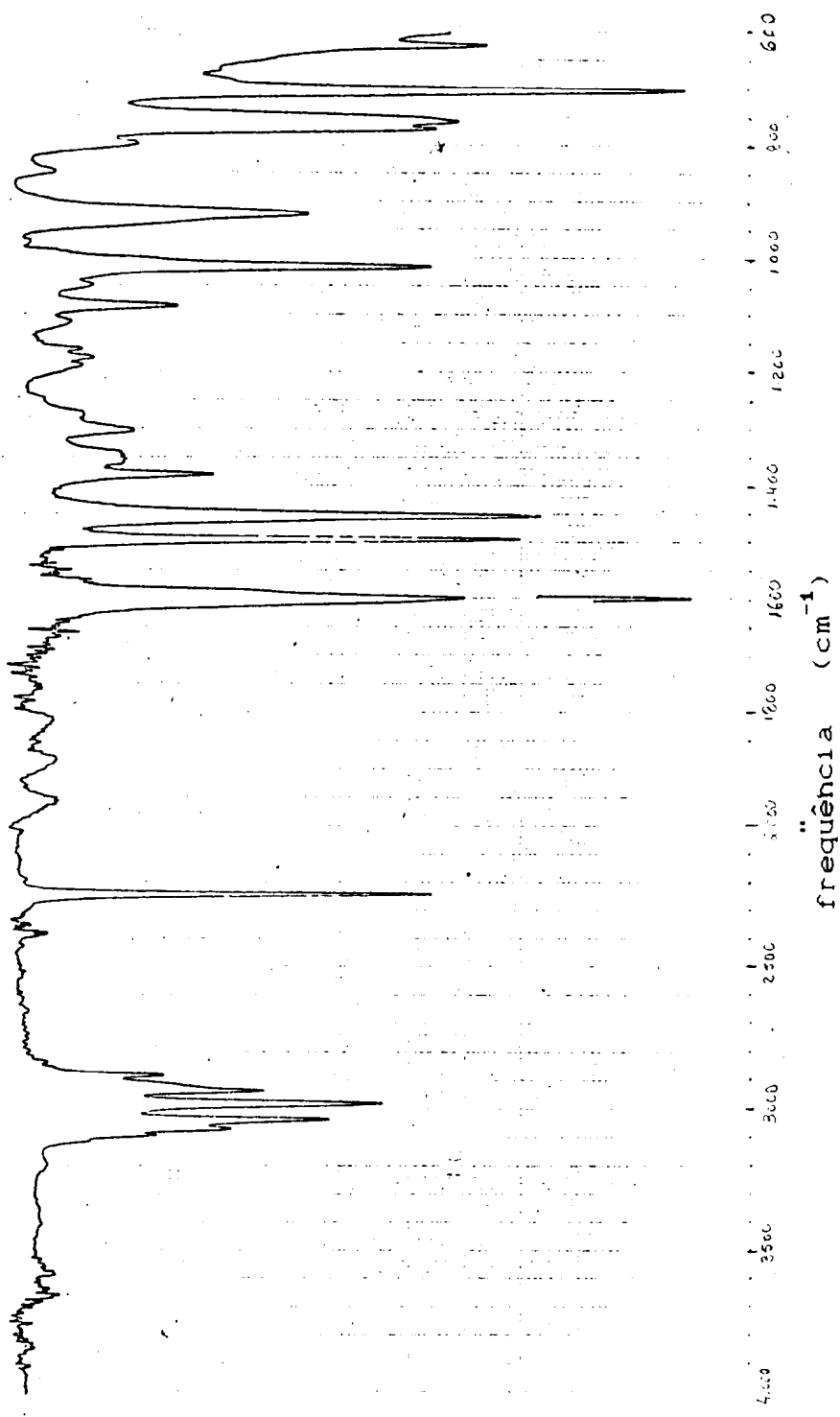


FIGURA 5. : Espectro no I.V. de XVI (filme líquido).

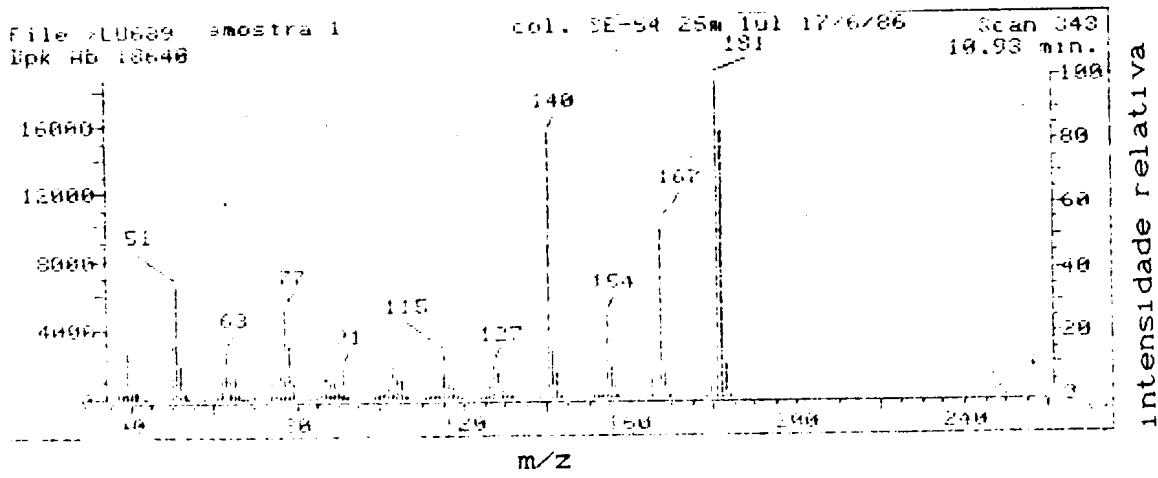


FIGURA 6. : E.M. de XVI.

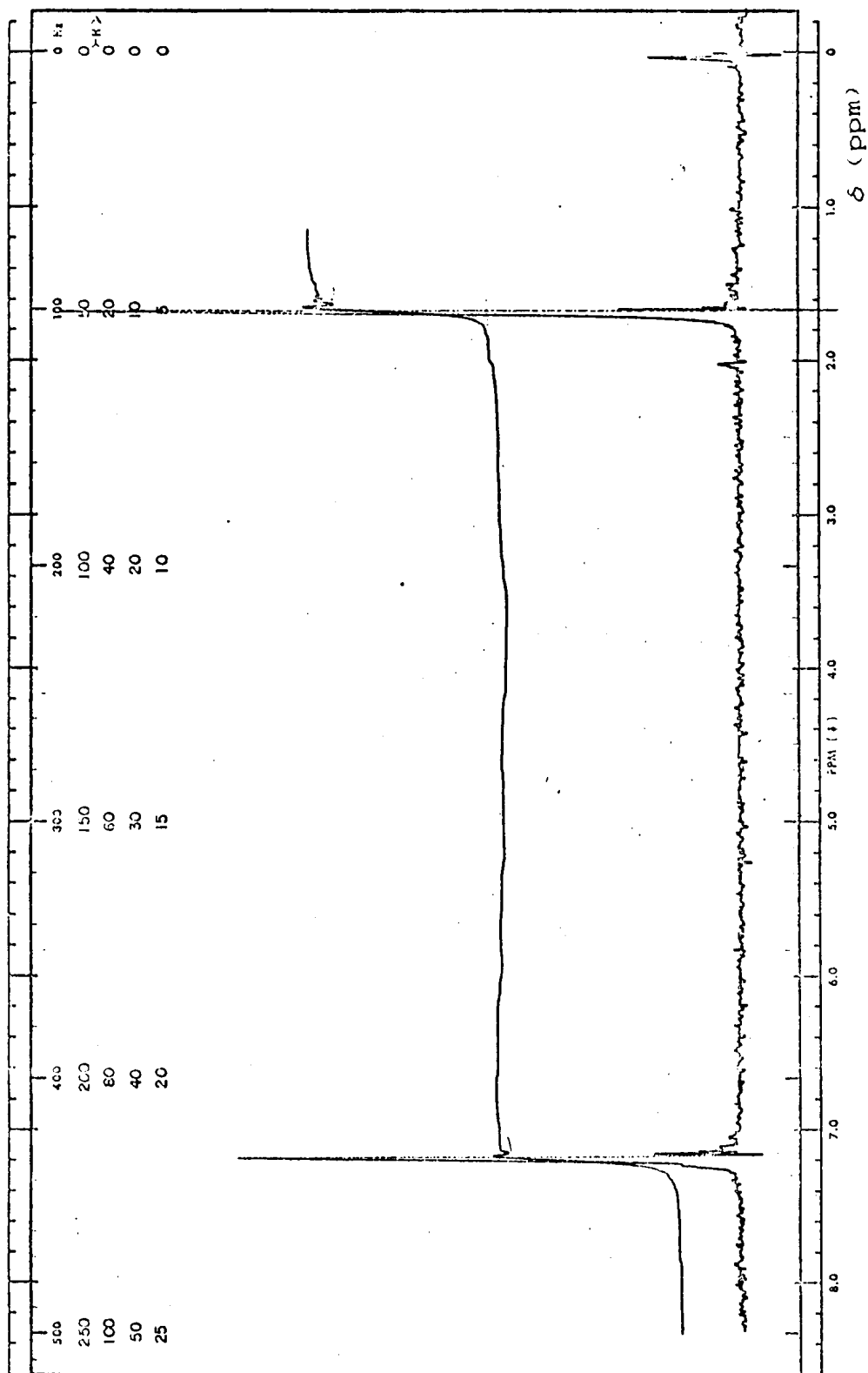


FIGURA 7. : R.M.N. ^1H de 1,1-diciano-3-metil-3-fenil-buteno (XVII), em CCl_4 .

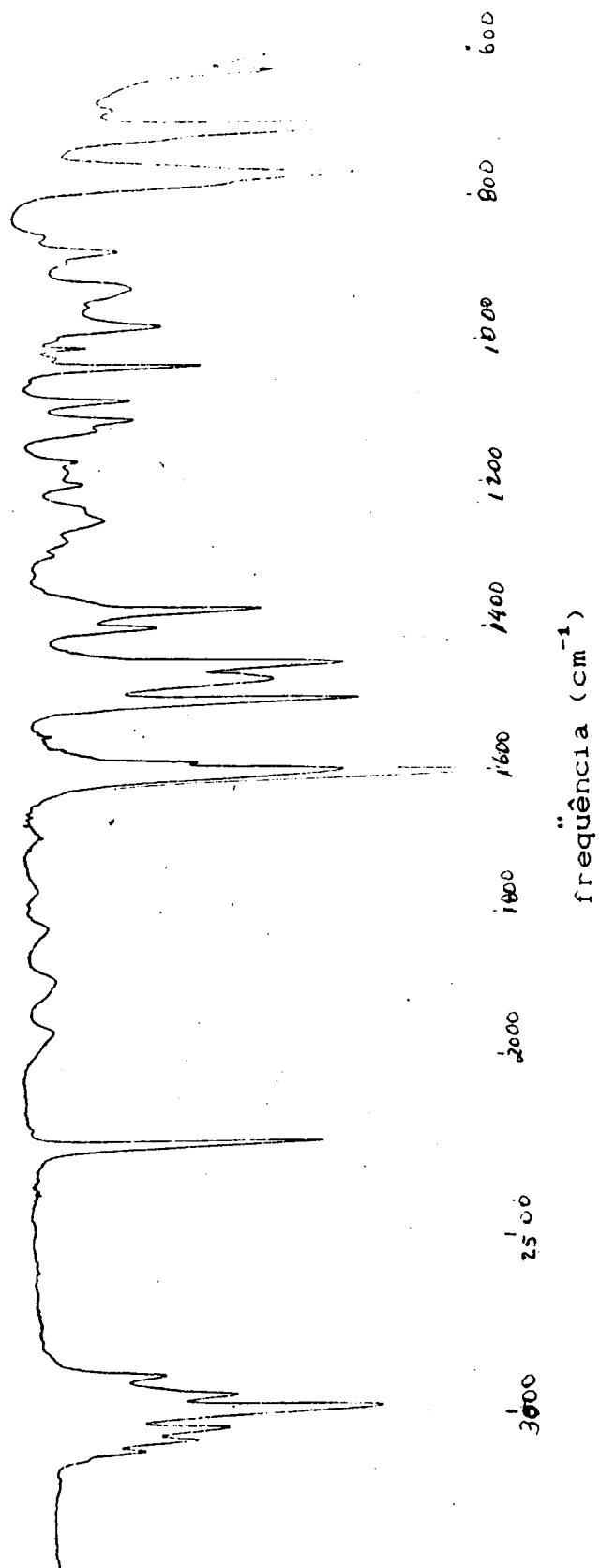


Figura 8. : Espectro no I.V. de XVII (filme líquido).

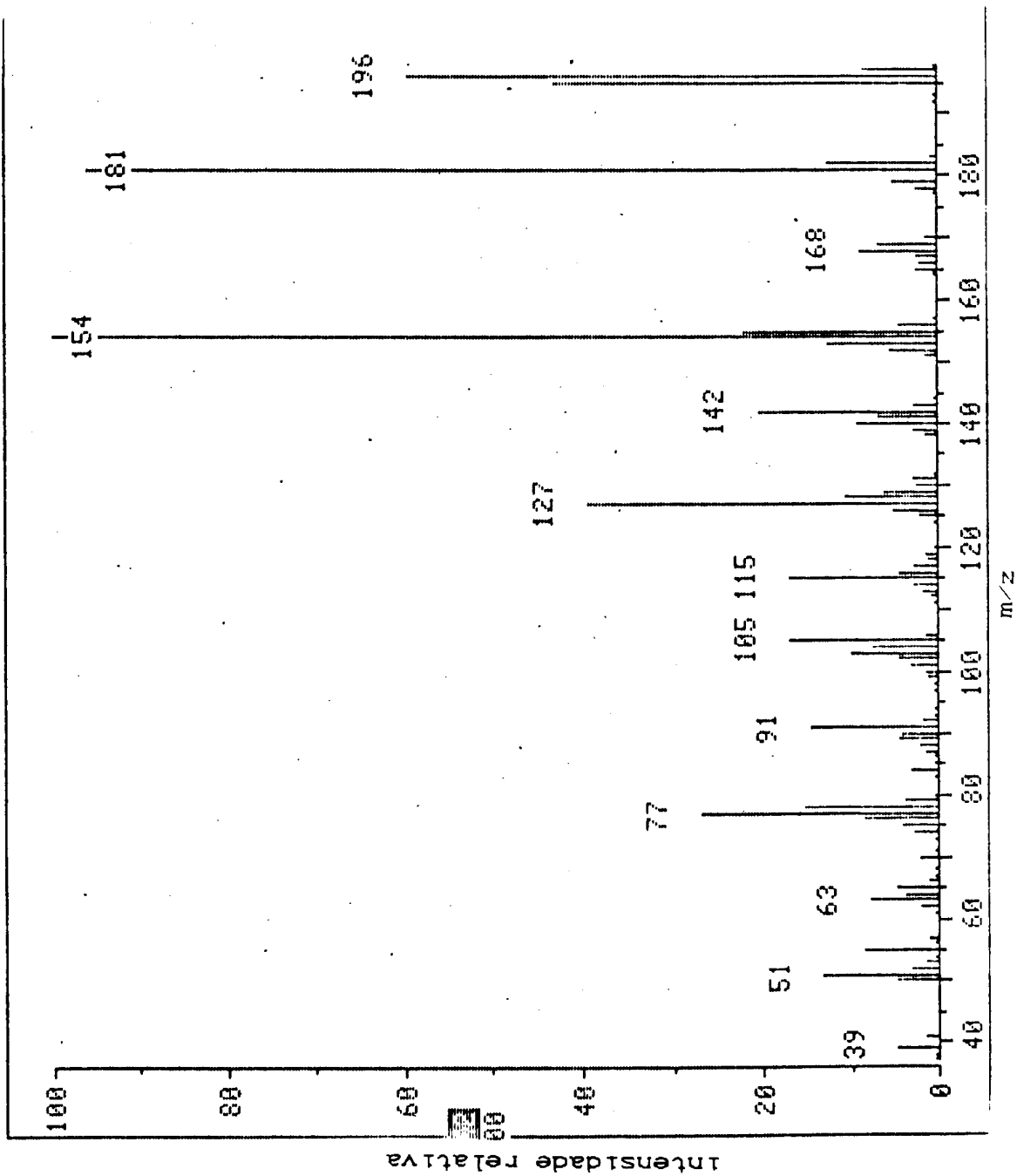


FIGURA 9. : E.M. de XVII.

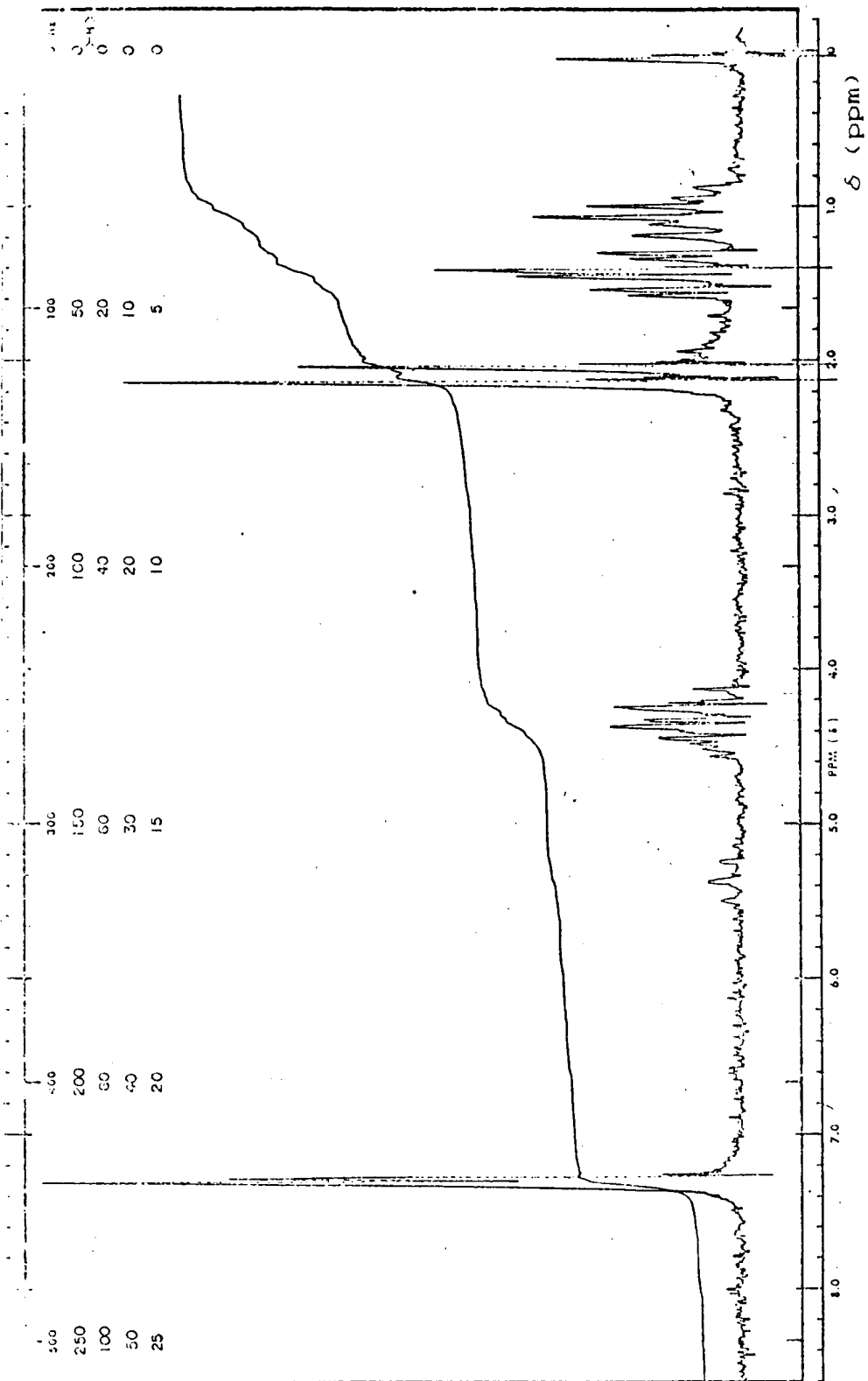
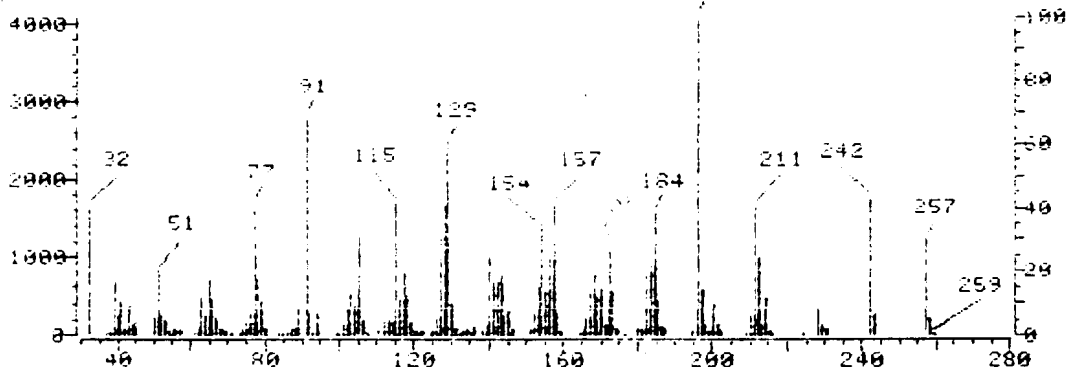
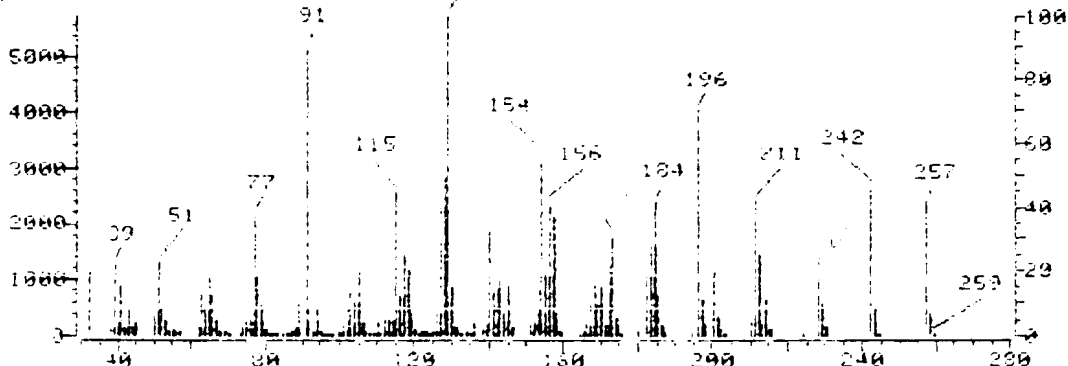


FIGURA 10. : R.M.N. ^1H de 2-ciano-3-metil-4-fenil-hexen-2-oato de etila (E- e Z-XVIII), em CCl_4 .

File LU695 col. 12-54 25m Jul 17/6/86 Scan 508
Bpk Ab 4132 15.38 min.



File LU695 col. 12-54 25m Jul 17/6/86 Scan 509
Bpk Ab 5766 15.23 min.



Intensidade relativa

m/z

FIGURA 11. : E.M. de E- e Z-XVIII.

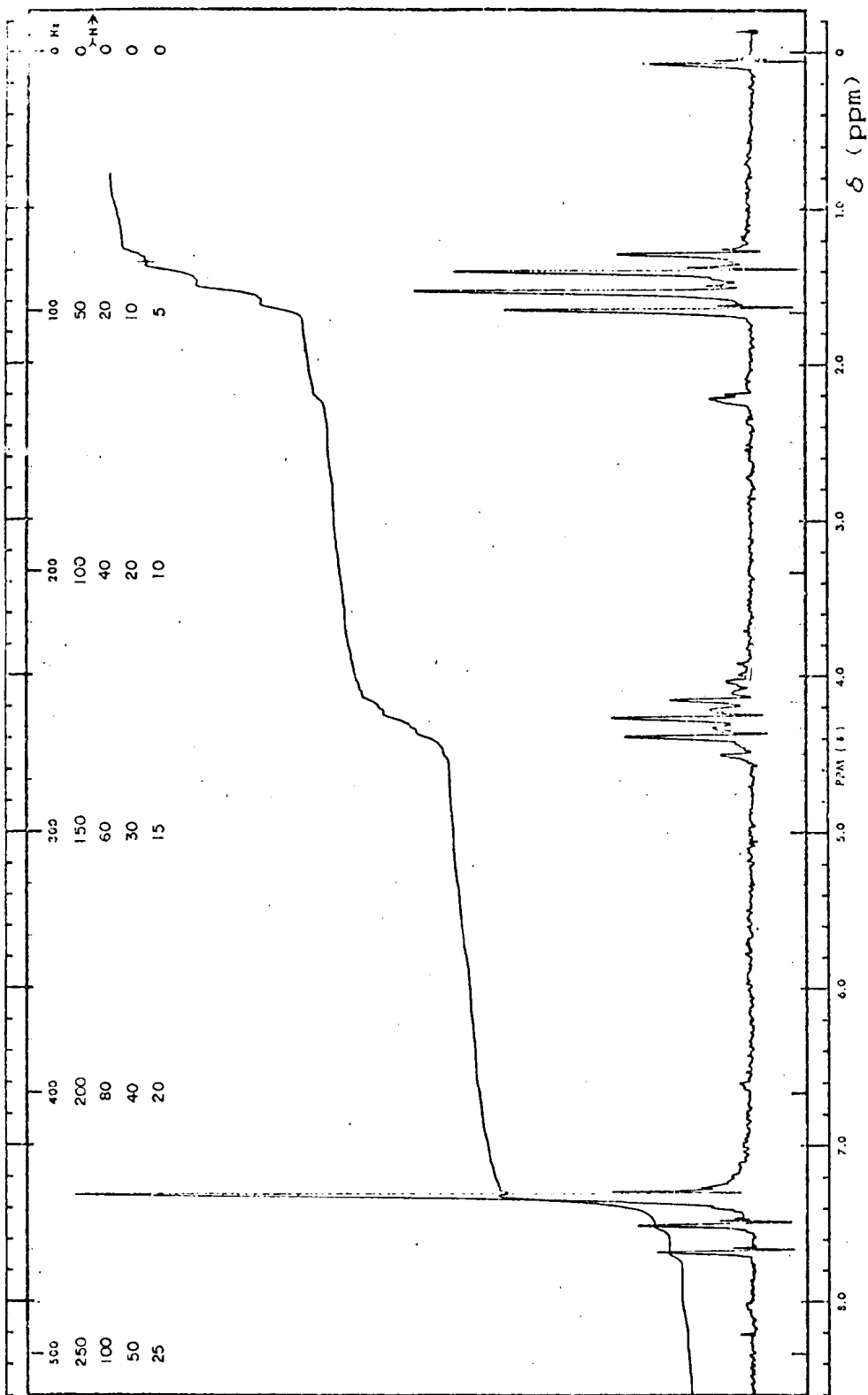


FIGURA 12. : R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-fenil-penten-2-oato de etila (XIX), em CCl_4 .

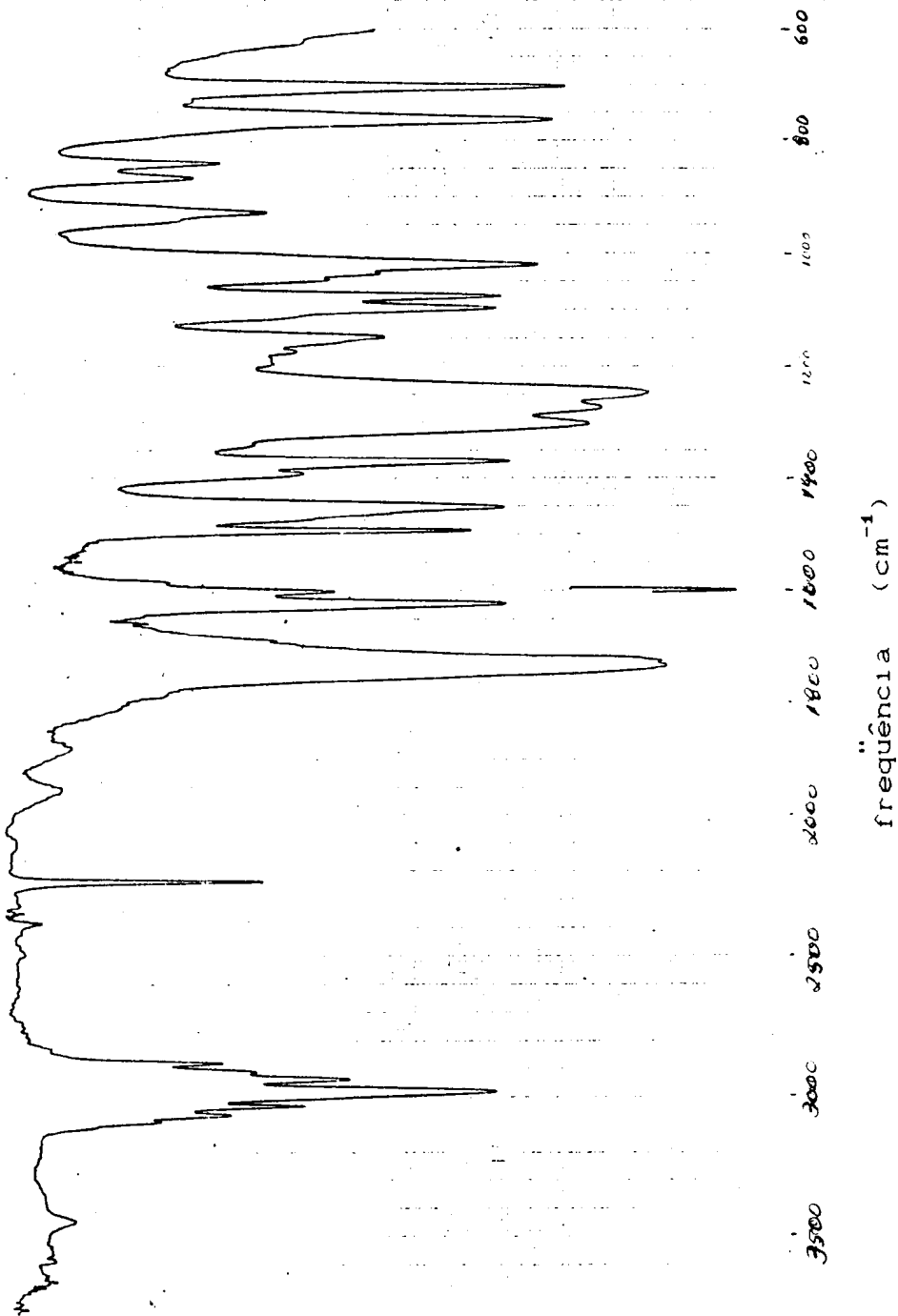


FIGURA 13. : Espectro no I.V. de XIX (filme líquido).

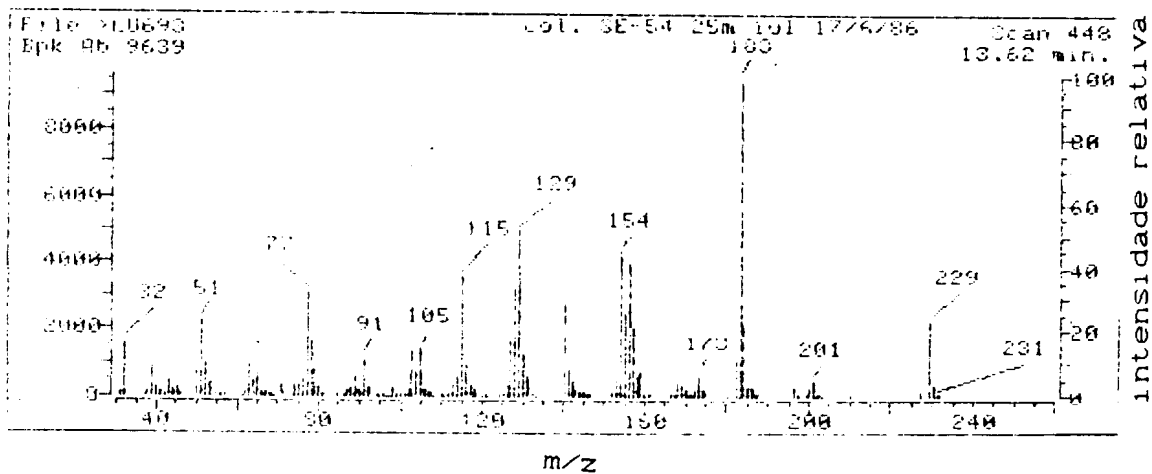


FIGURA 14. : E.M. de XIX.

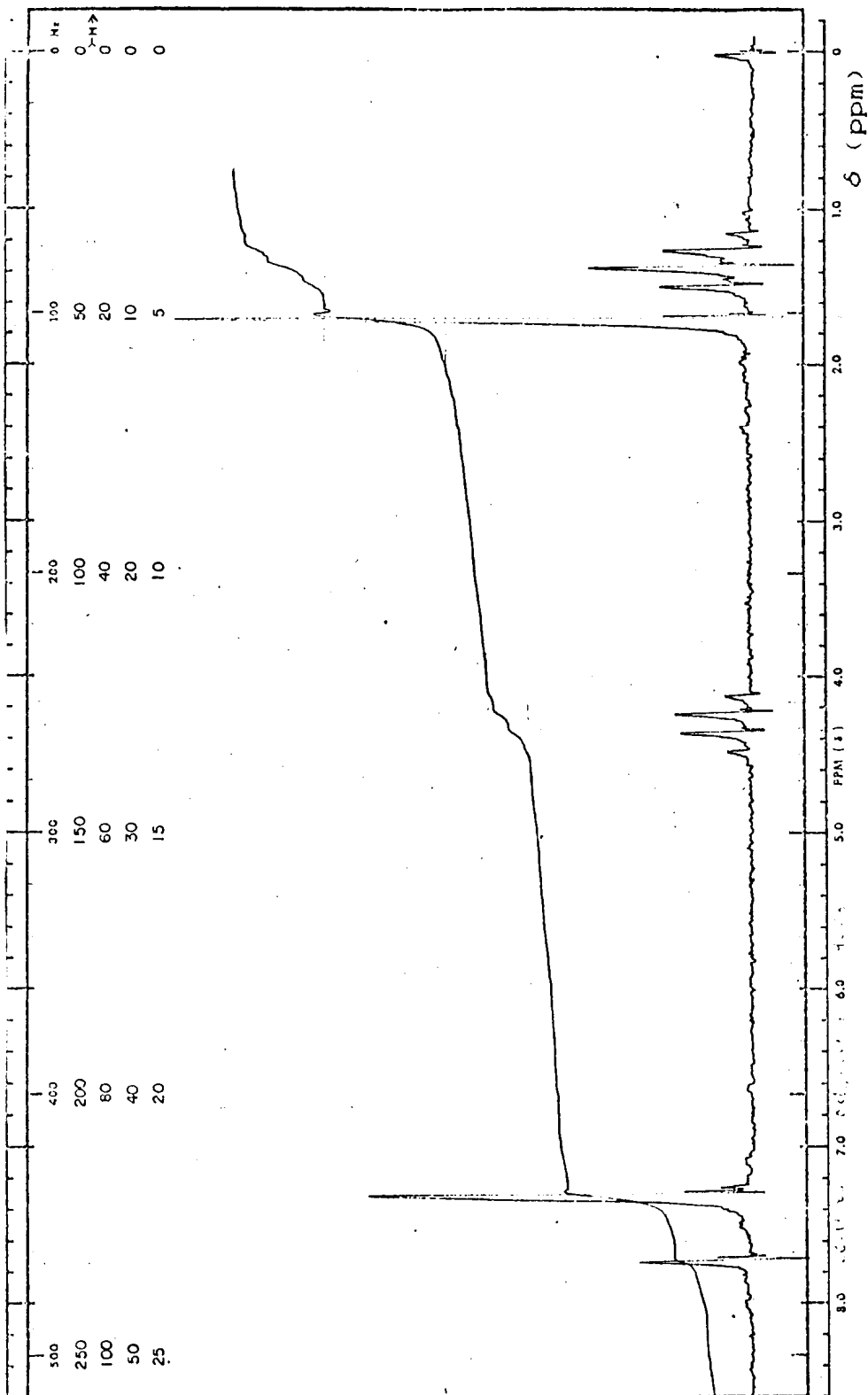


FIGURA 15. : R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-metil-4-fenil-penten-2-oato de etila (XX), em CCl_4 .

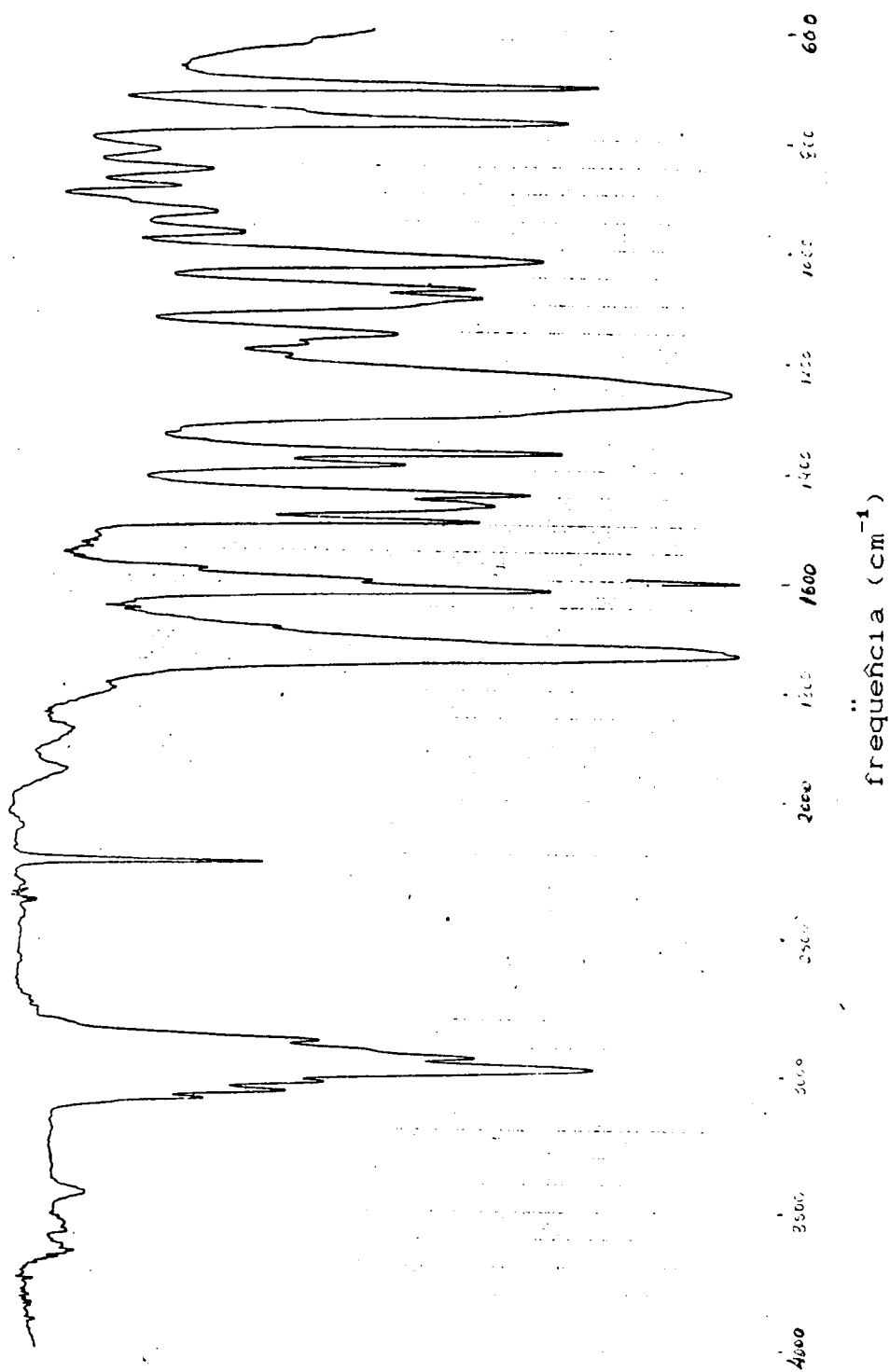


FIGURA 16. : Espectro no I.V. de XX.

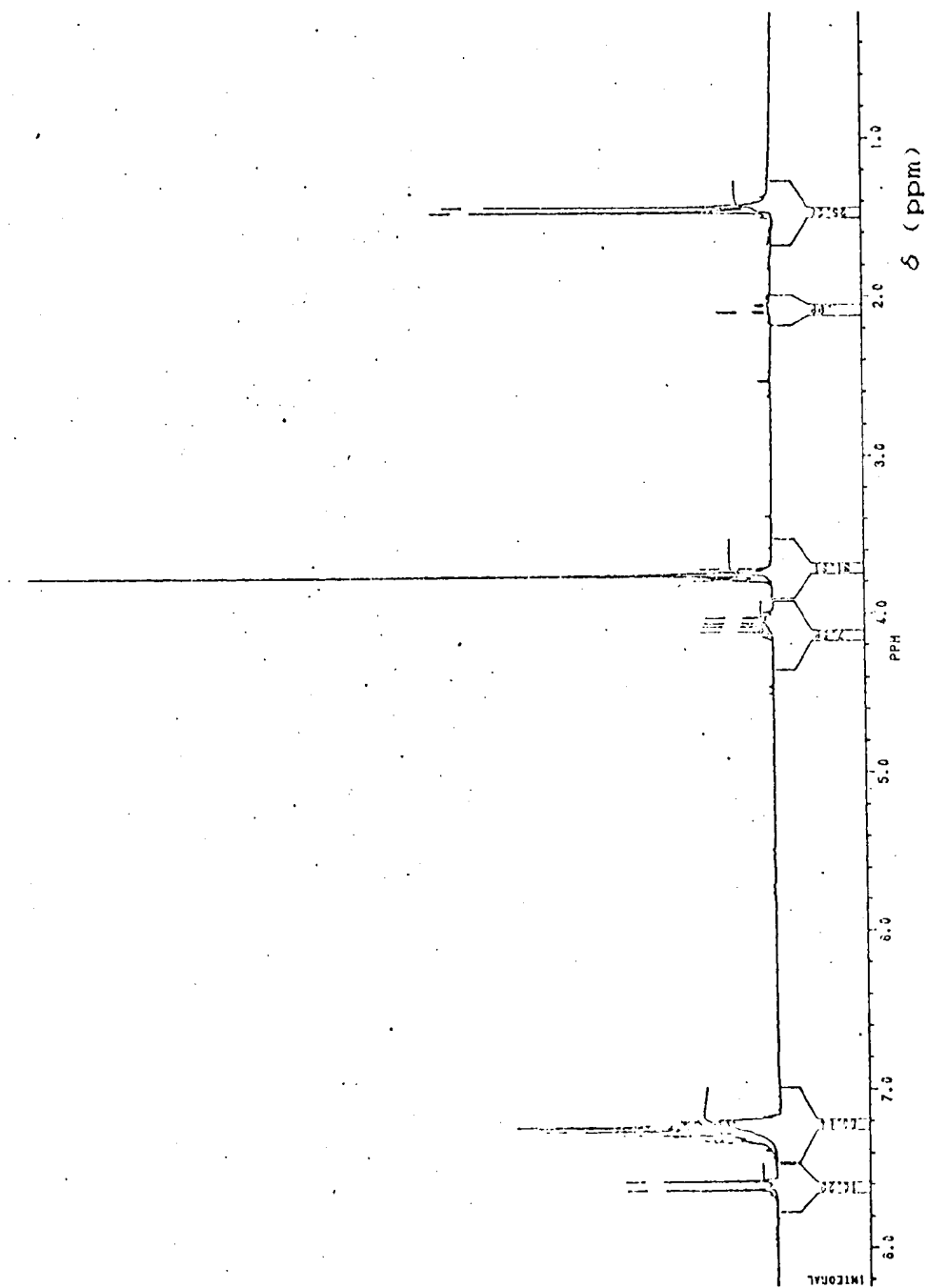


FIGURA 17. : R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-fenil-penten-2-oato de metila (E-XXI), em CDCl_3 .

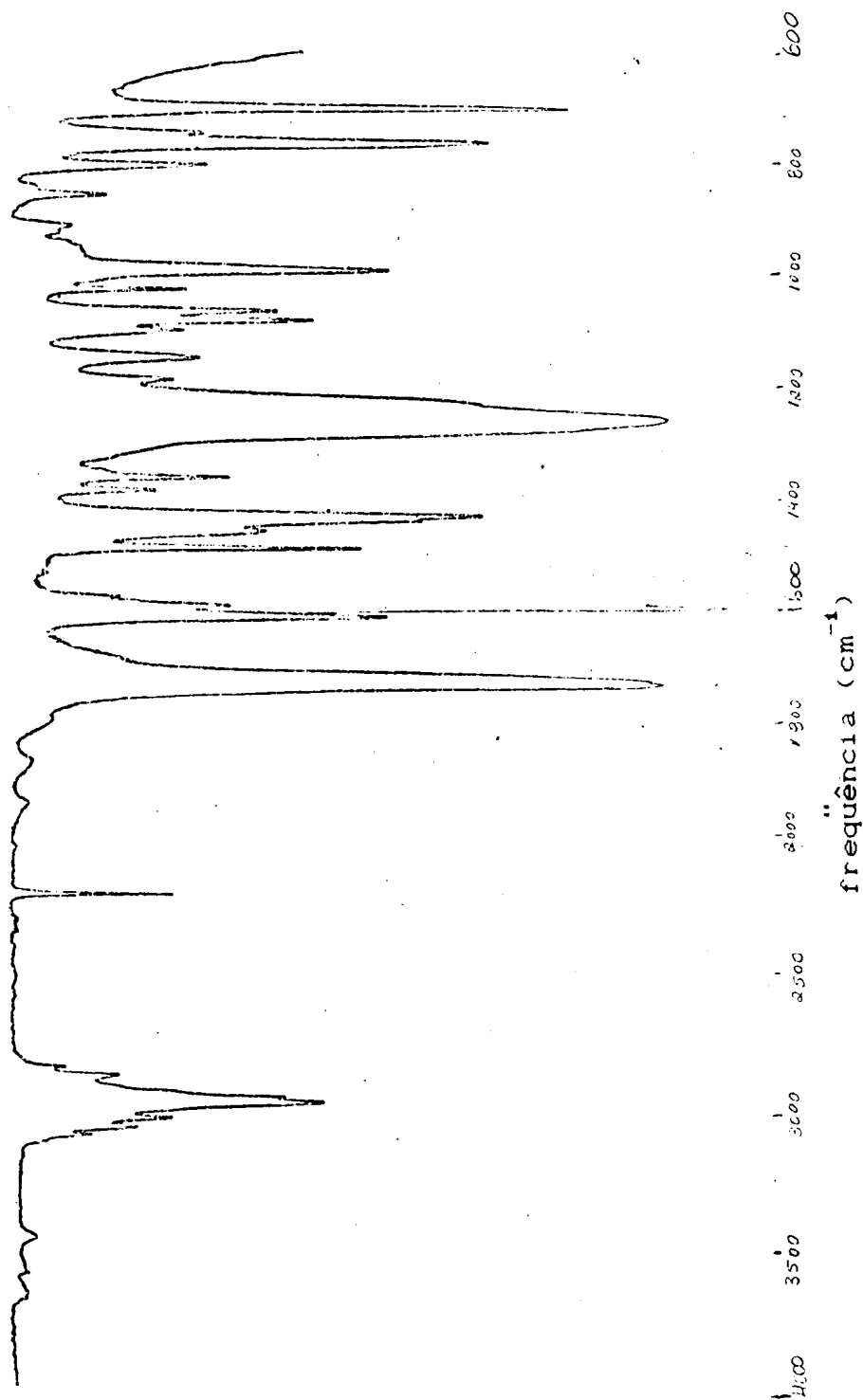


FIGURA 18. : Espectro no I.V. de E-XXI (filme líquido).

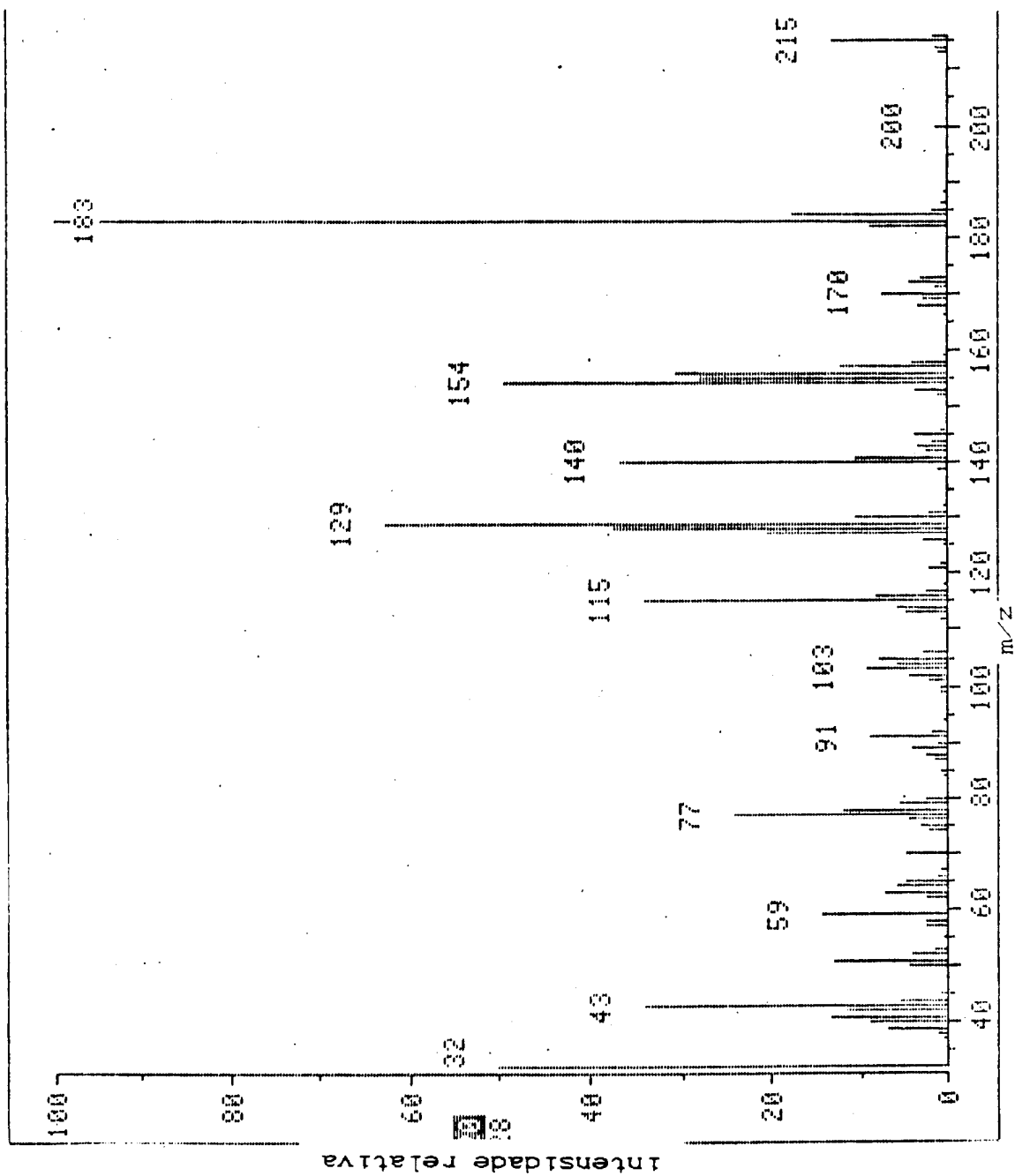


FIGURA 19. : E.M. de E-XXI.

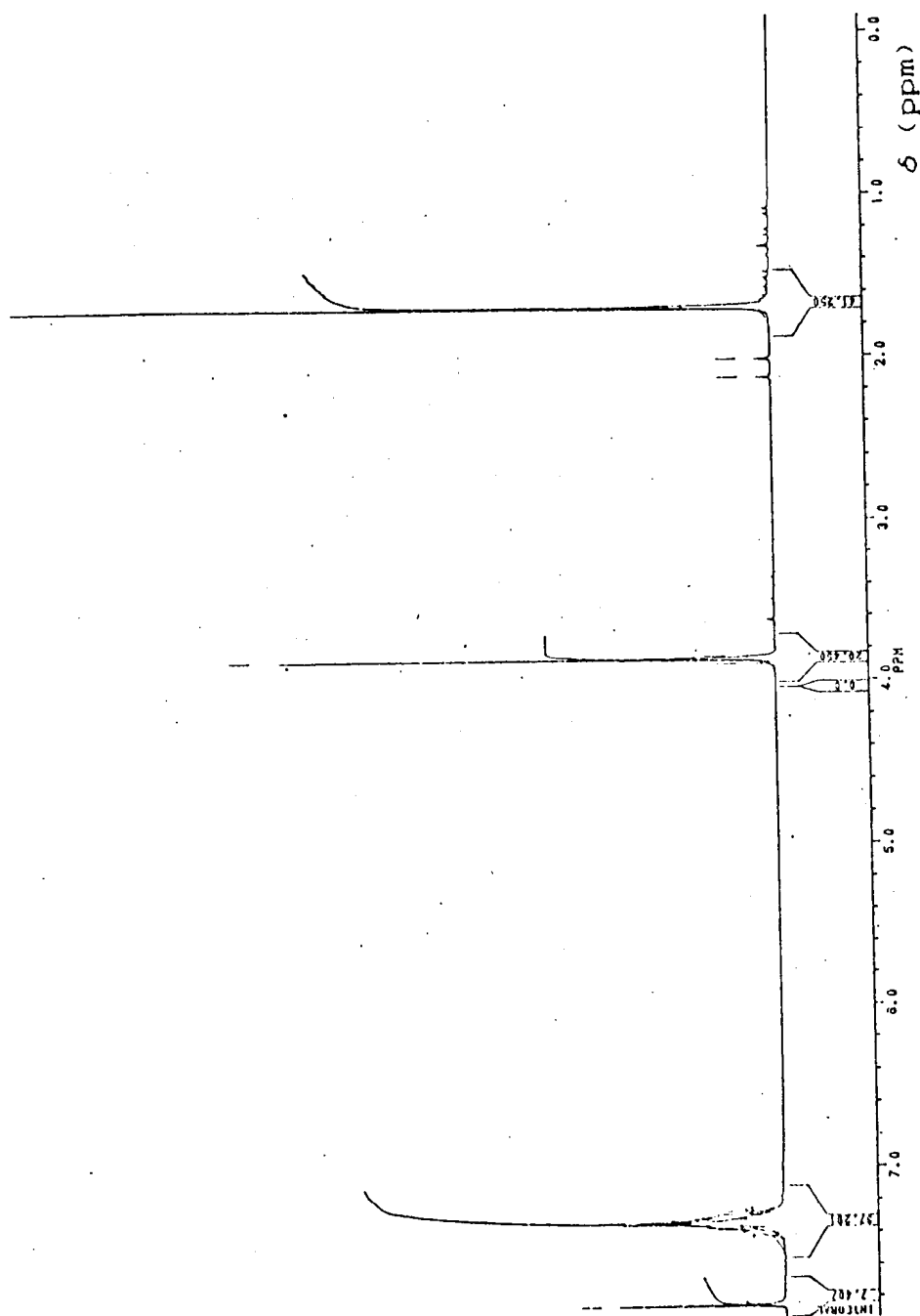


FIGURA 20. : R.M.N. ^1H de 2-ciano-4-metil-4-fenil-penten-2-oato de metila (E-XXII), em CDCl_3 .

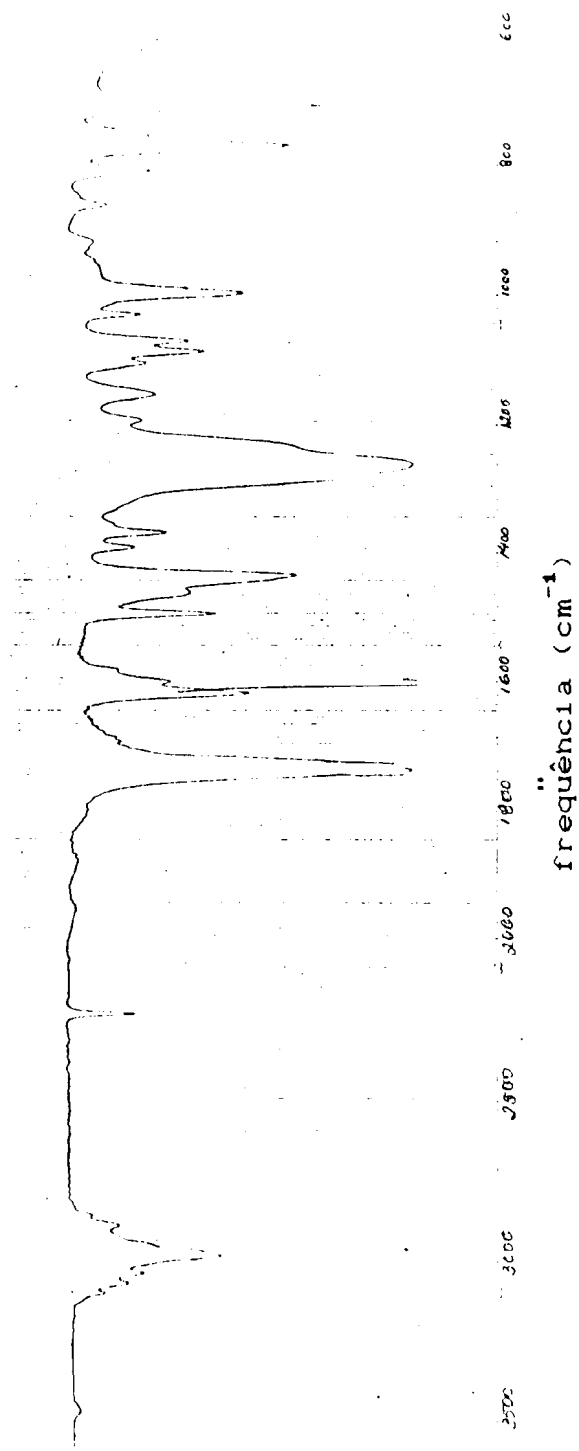


FIGURA 21. : Espectro no I.V. de E-XXII (filme líquido).

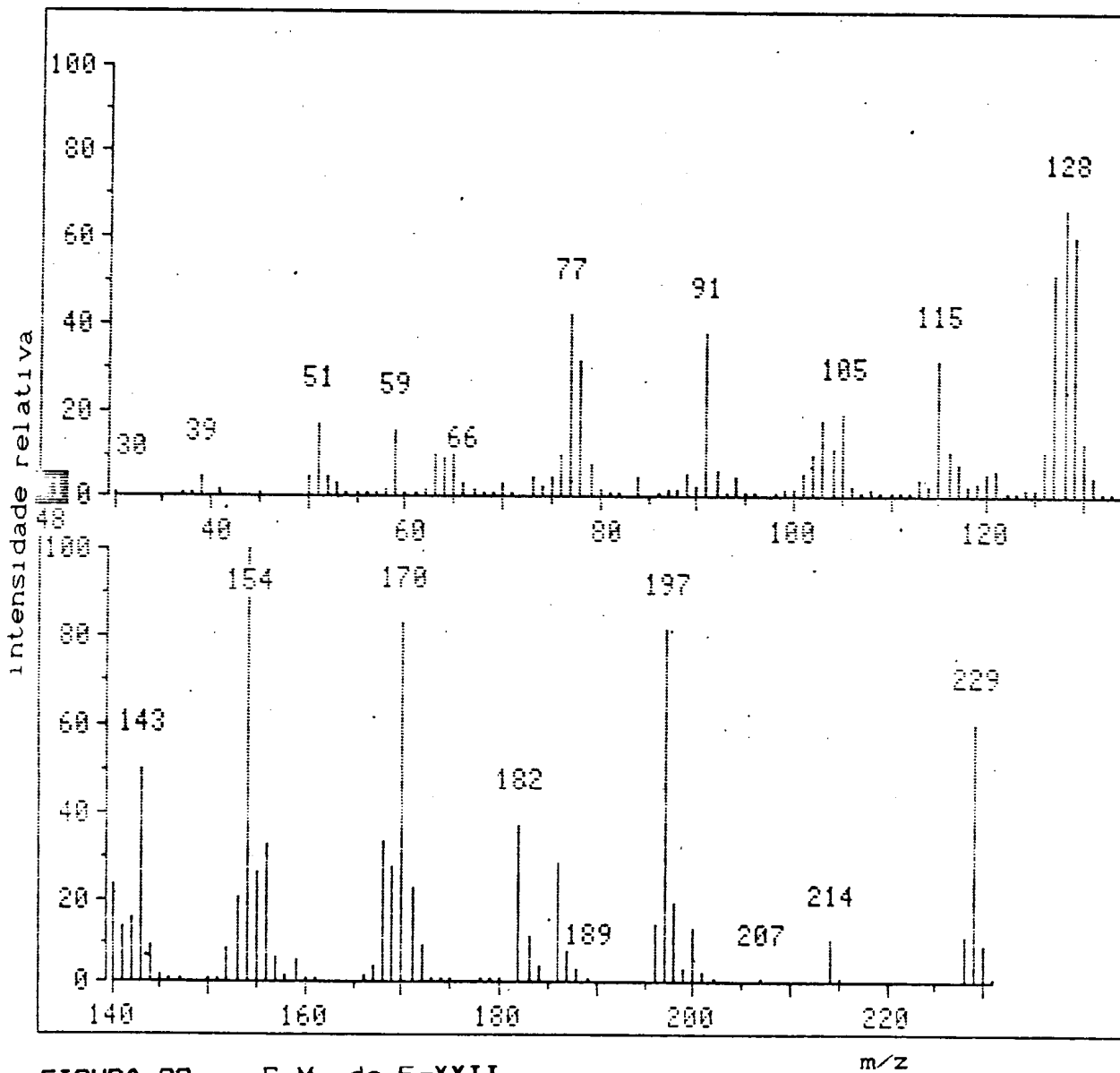


FIGURA 22. : E.M. de E-XXII.

m/z

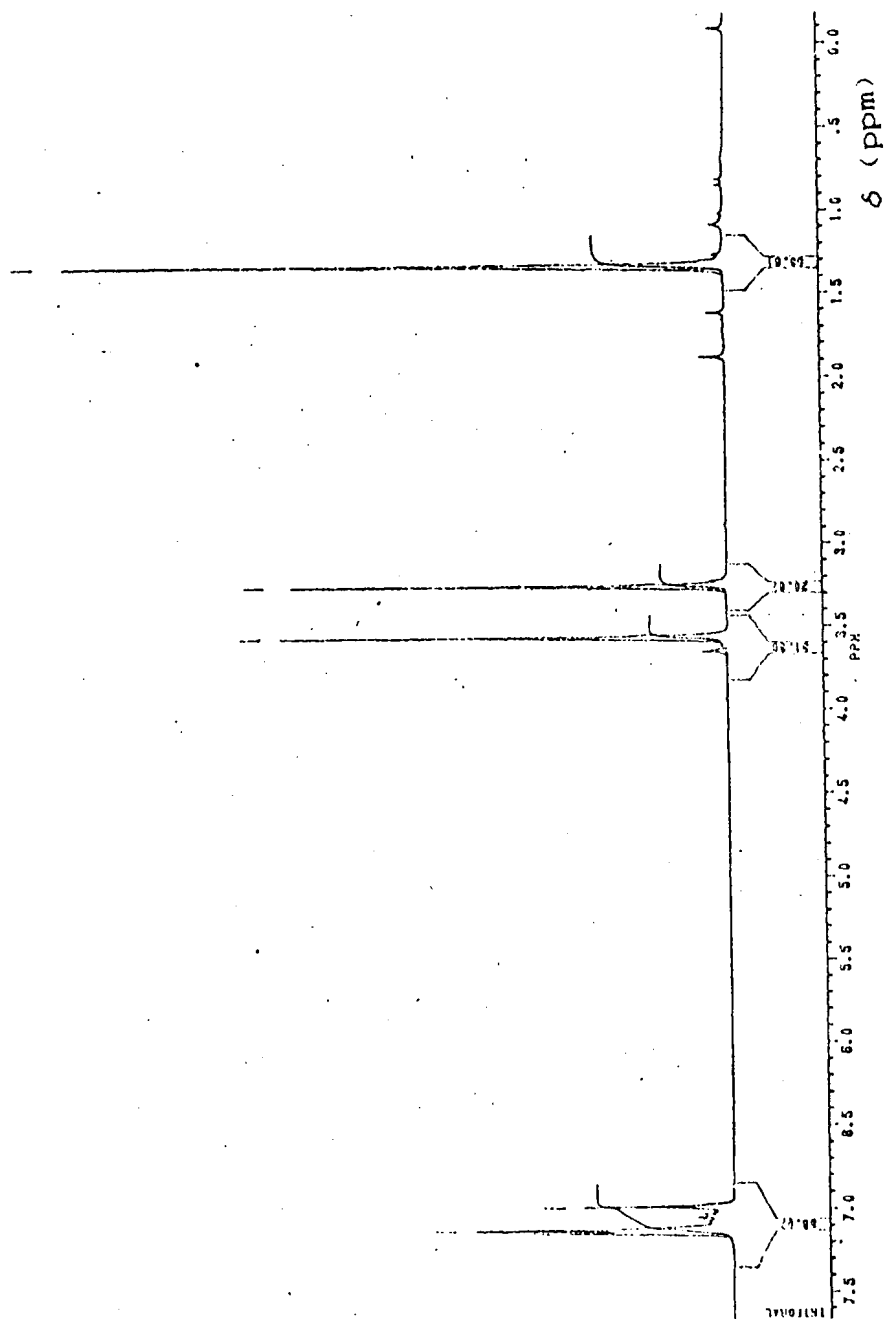


FIGURA 23. : R.M.N. ¹H de 2-carbometoxi-4-metil-4-fenil-penten-2-oato de metila (XXIII), em CDCl₃.

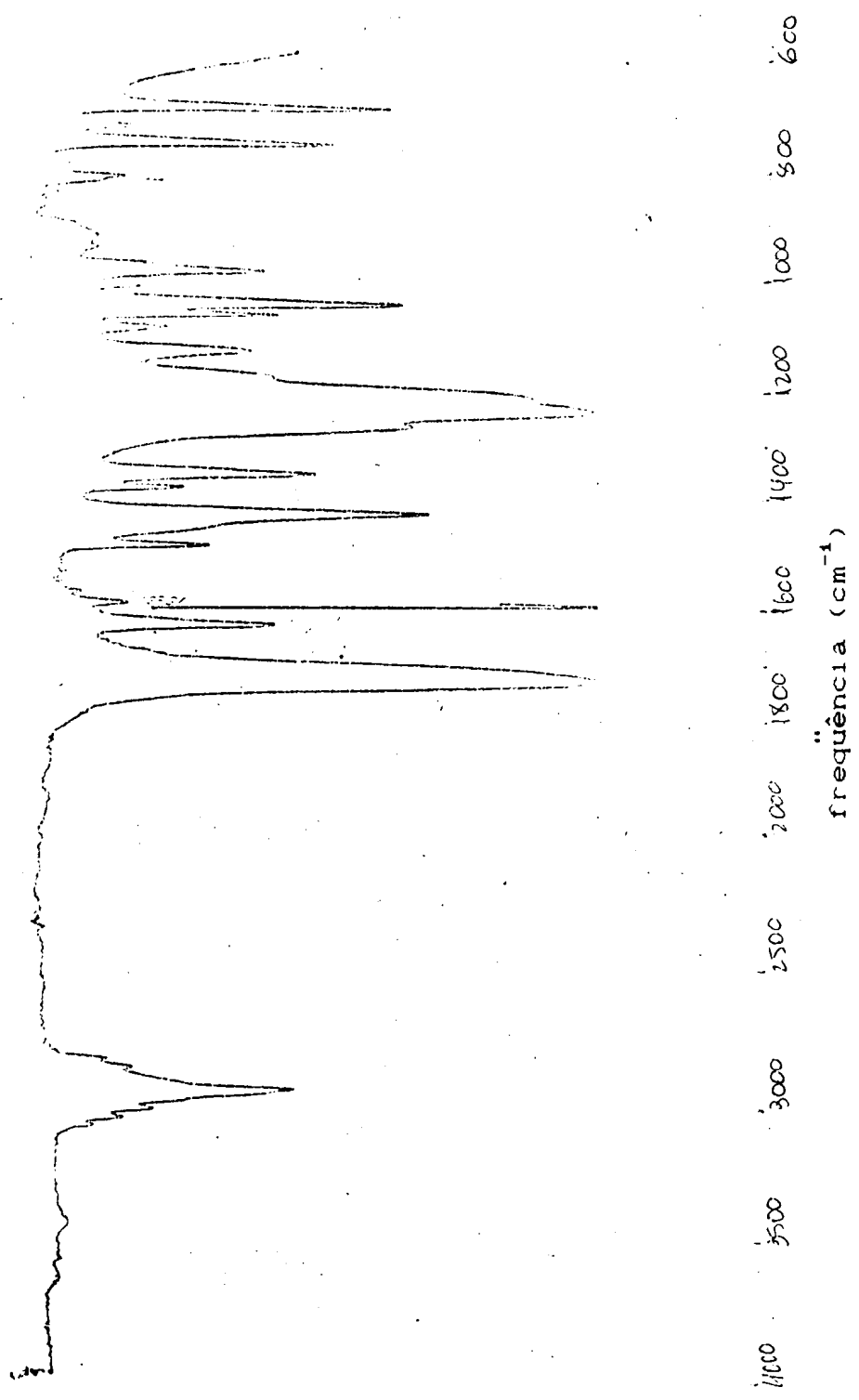


FIGURA 24. : Espectro no I.V. de XXIII (filme líquido).

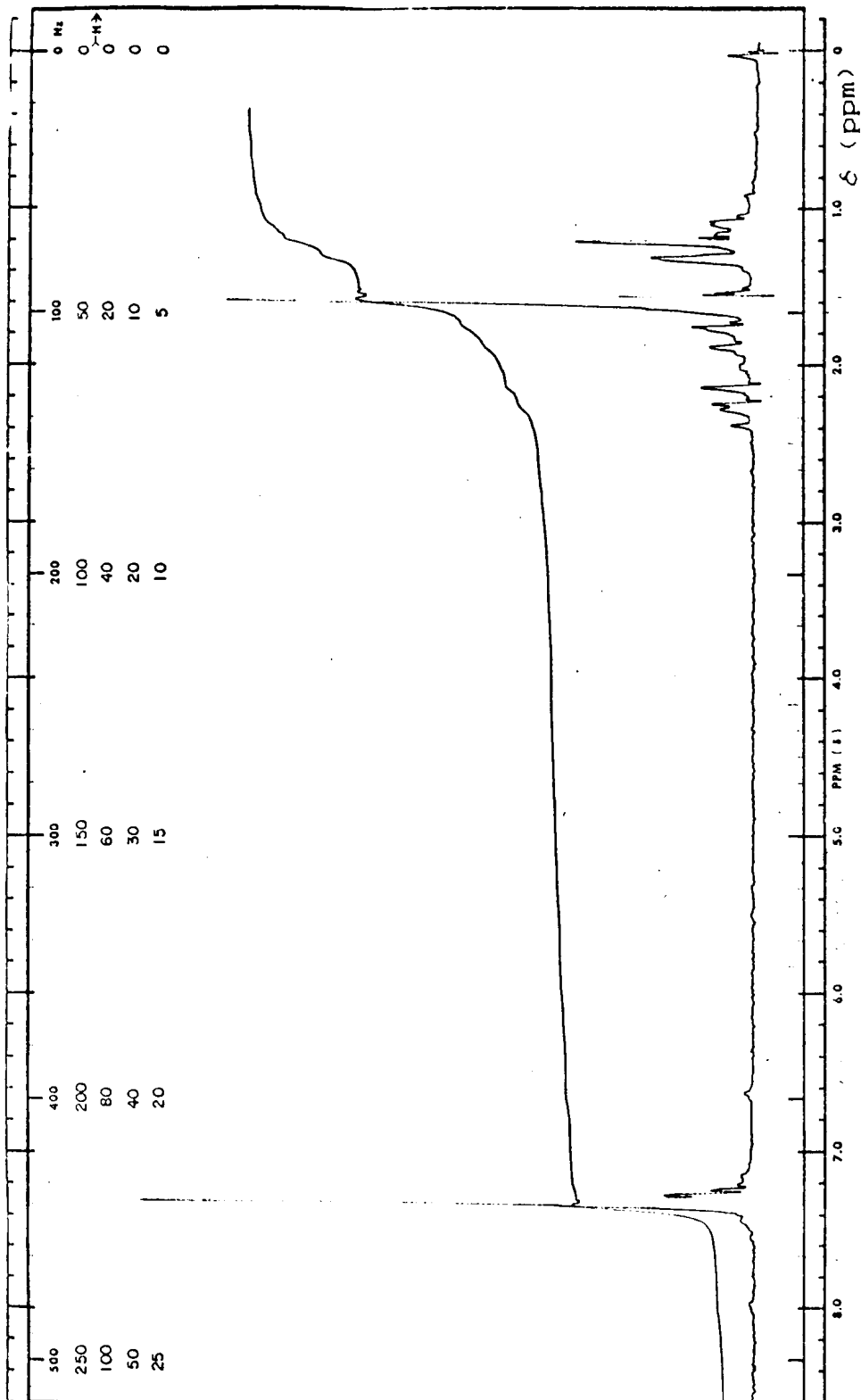


FIGURA 25. : R.M.N. ^1H de 1-ciano-2-metil-2-fenil-3-etil-ciclopropano-nitrila (XXIV), em CCl_4 .

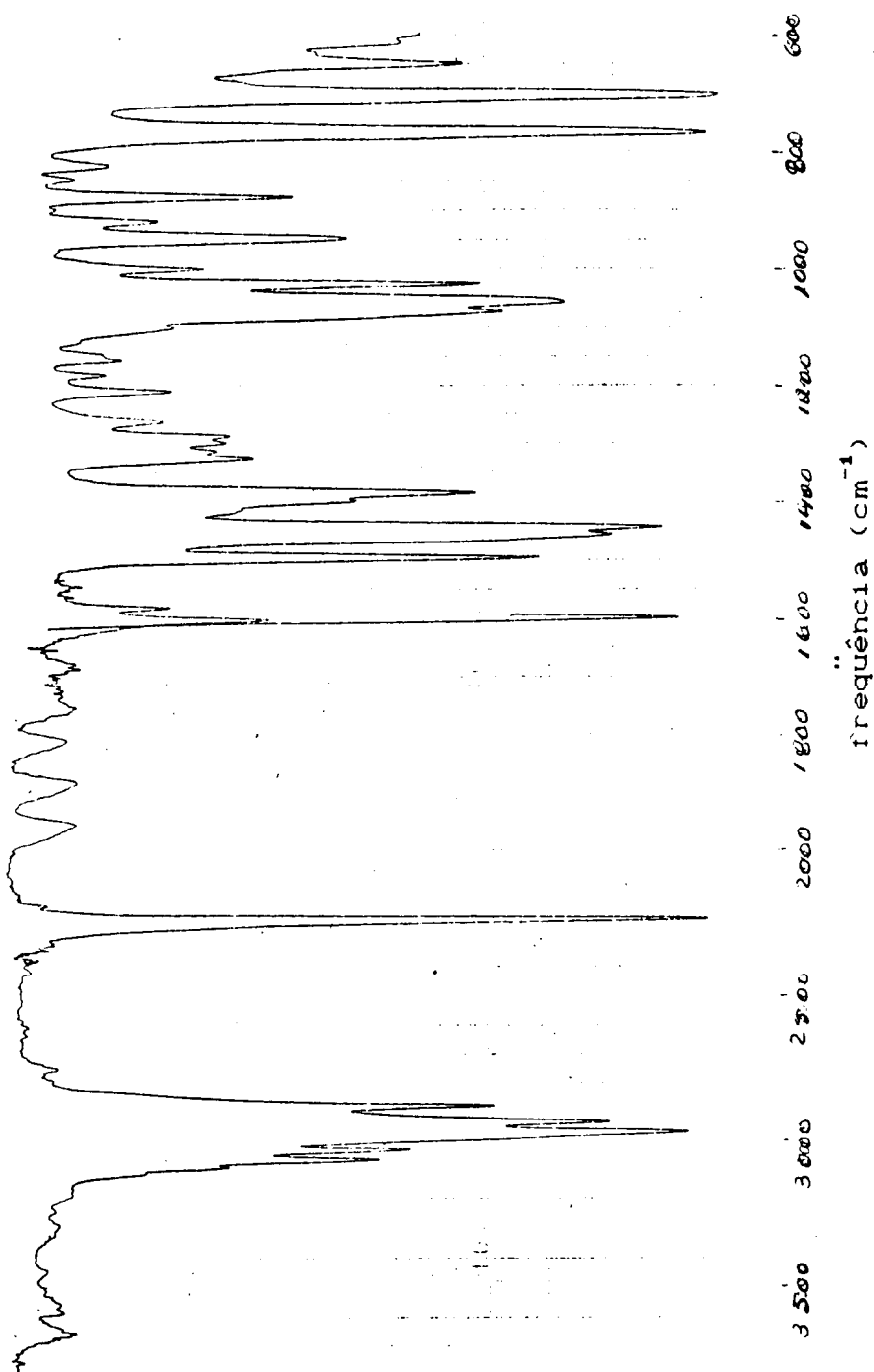


FIGURA 26. : Espectro no I.V. de XXIV (filme líquido).

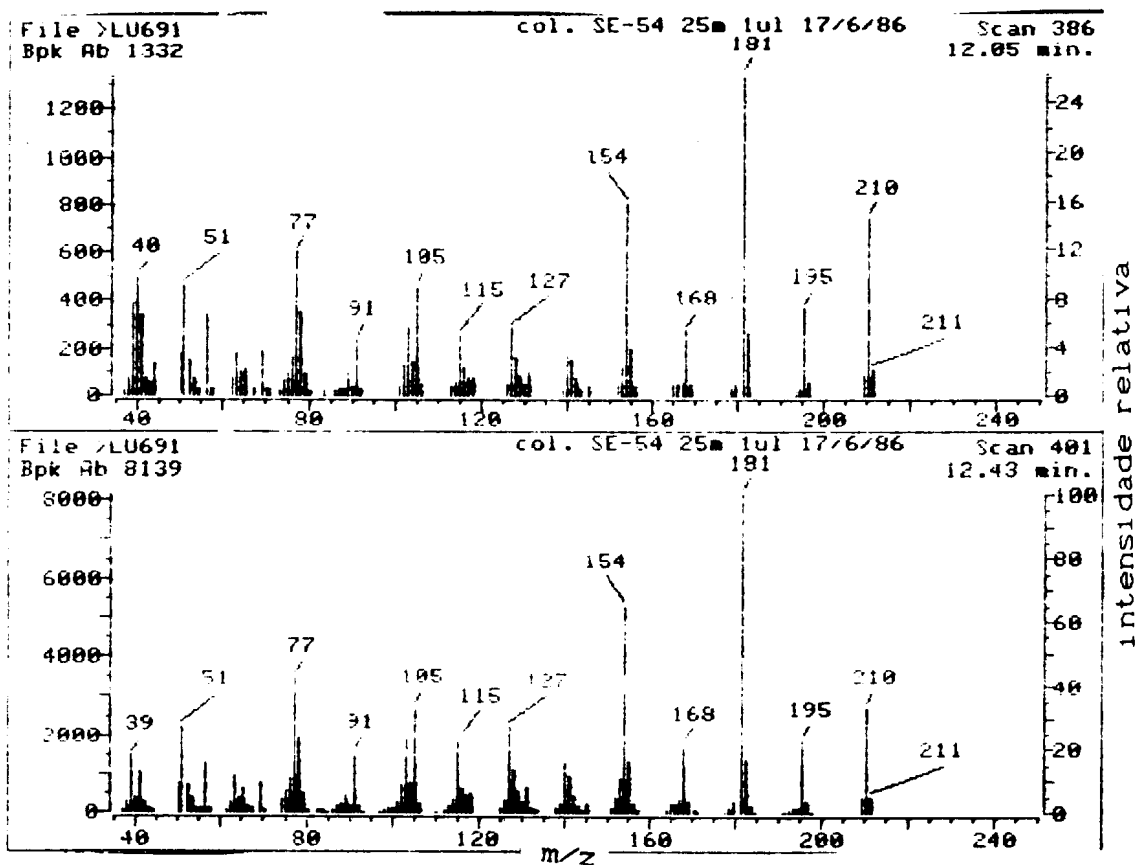


FIGURA 27. : E.M. de XXIV.

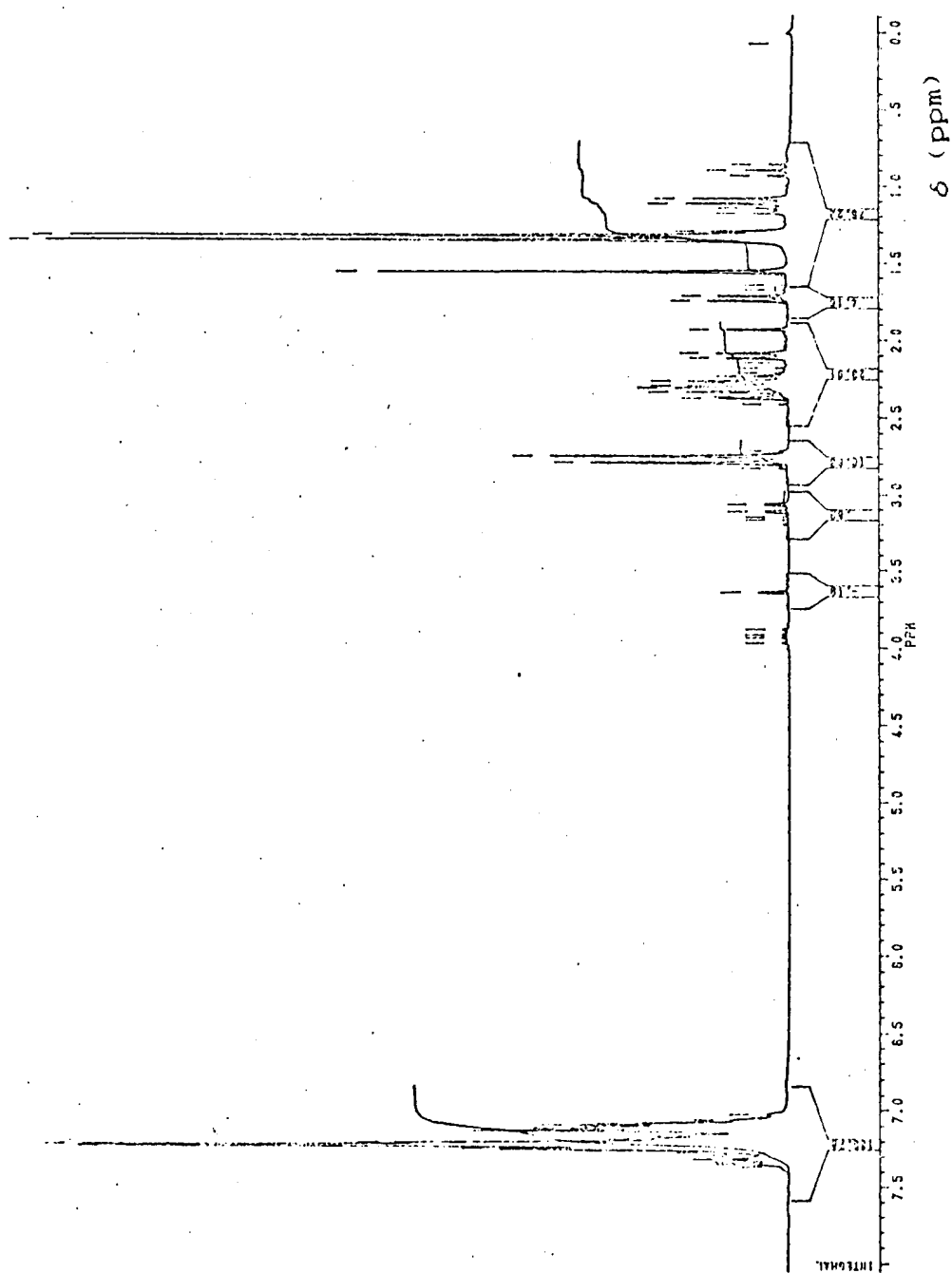


FIGURA 28. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.20 ,
contendo XXV e XXVIII, em CDCl_3 .

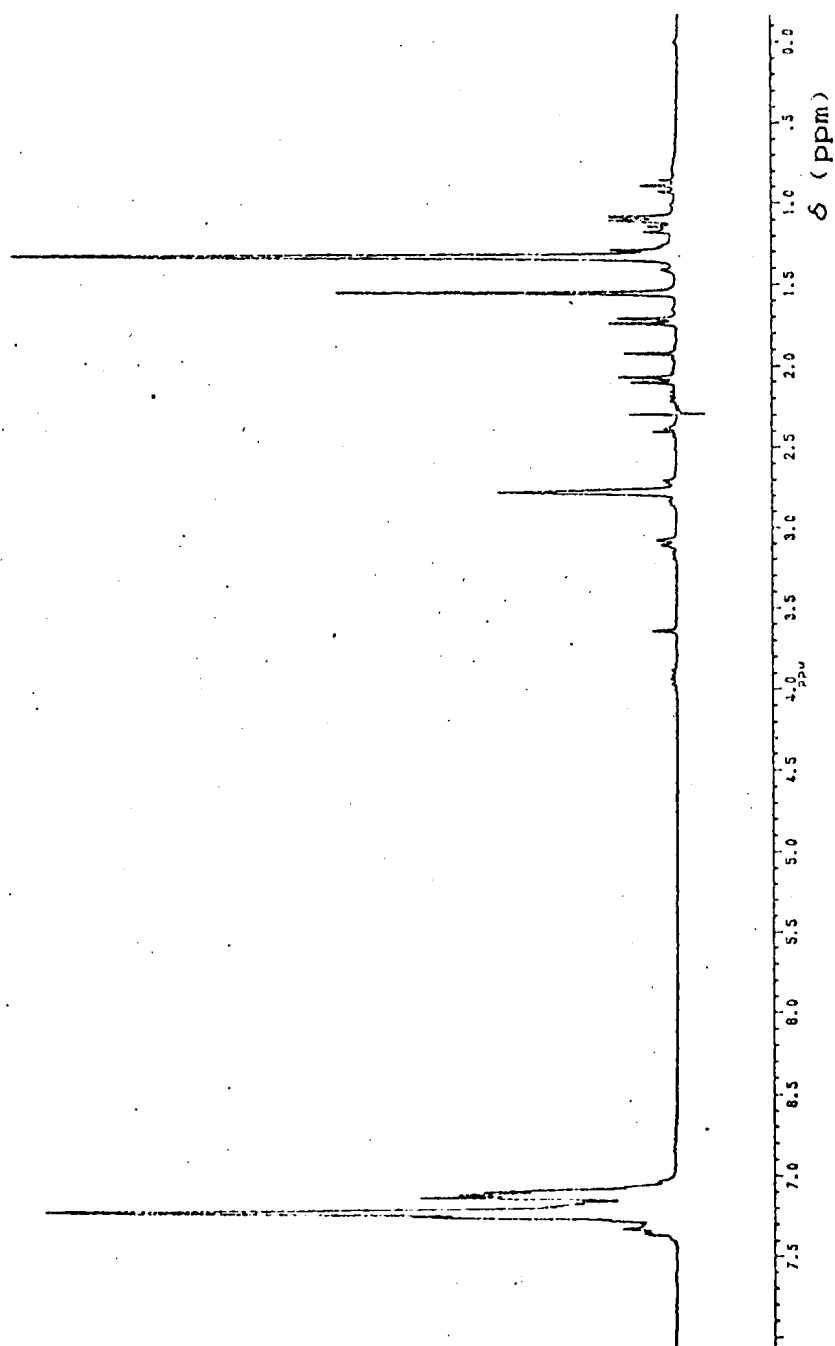


FIGURA 29. : Experiência de dupla irradiação (R.M.N. ¹H) referente à Fig. 28 (em 2,3 ppm).

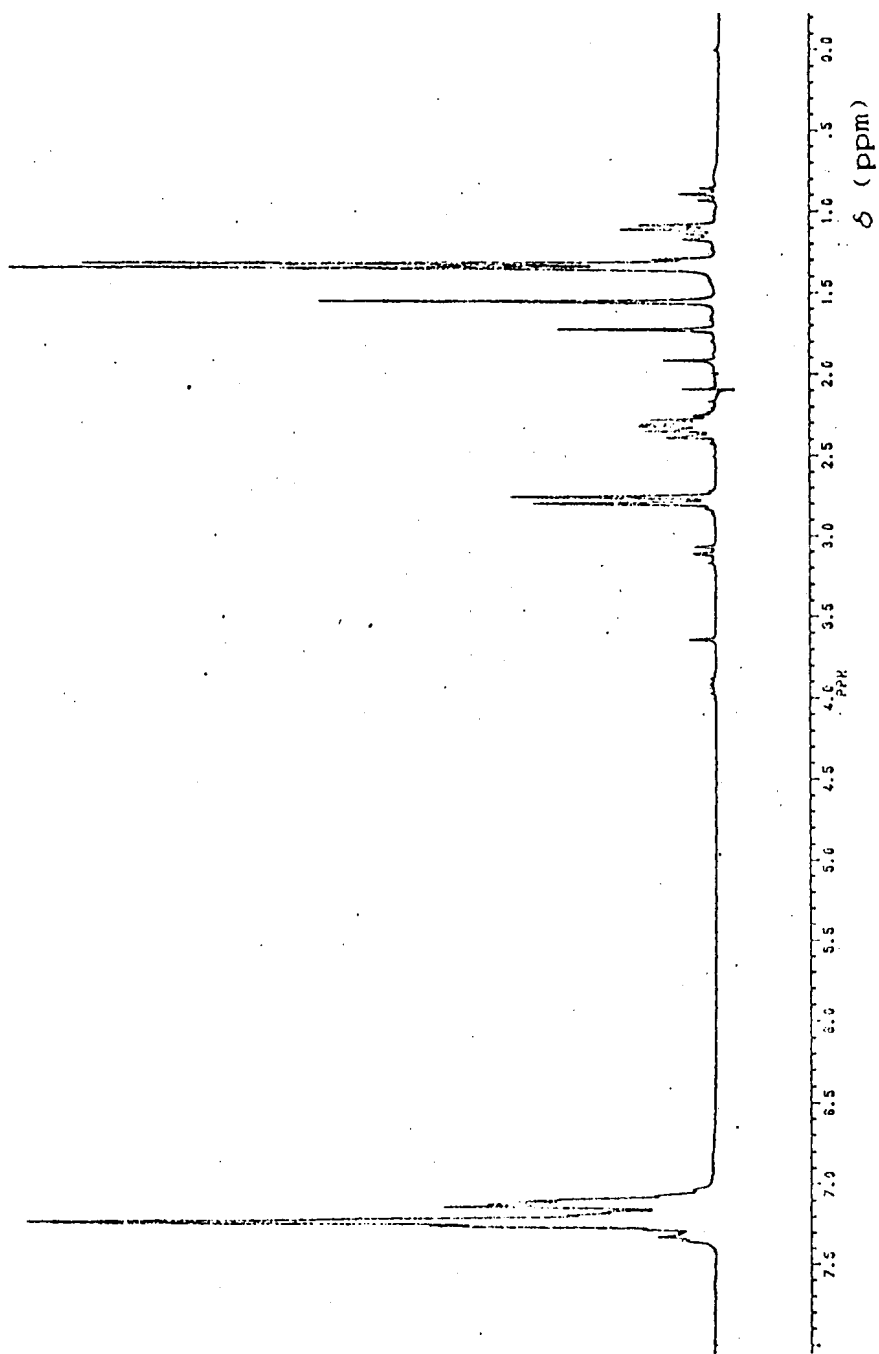


FIGURA 30. : Experiência de dupla irradiação (R.M.N. ^1H)
referente à Fig. 28 (em 2,1 ppm).

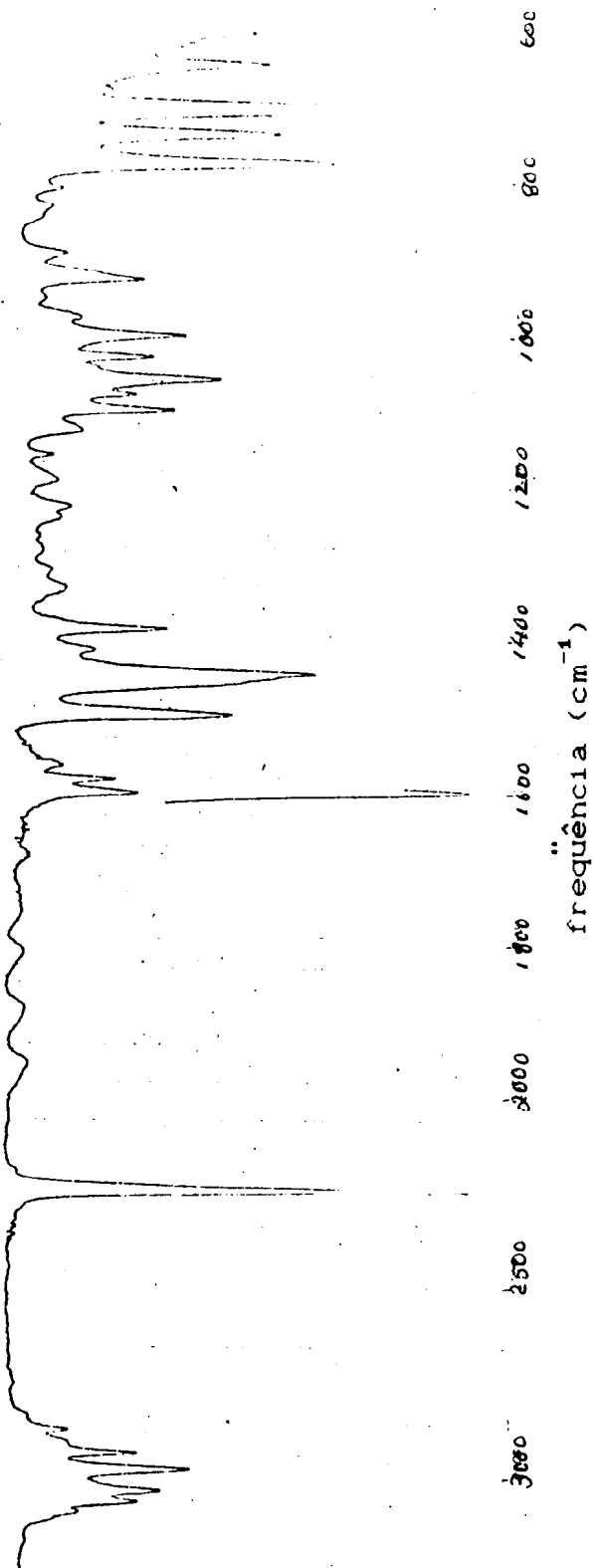


FIGURA 31. : Espectro no I.V. de mistura reacional de 2.20.

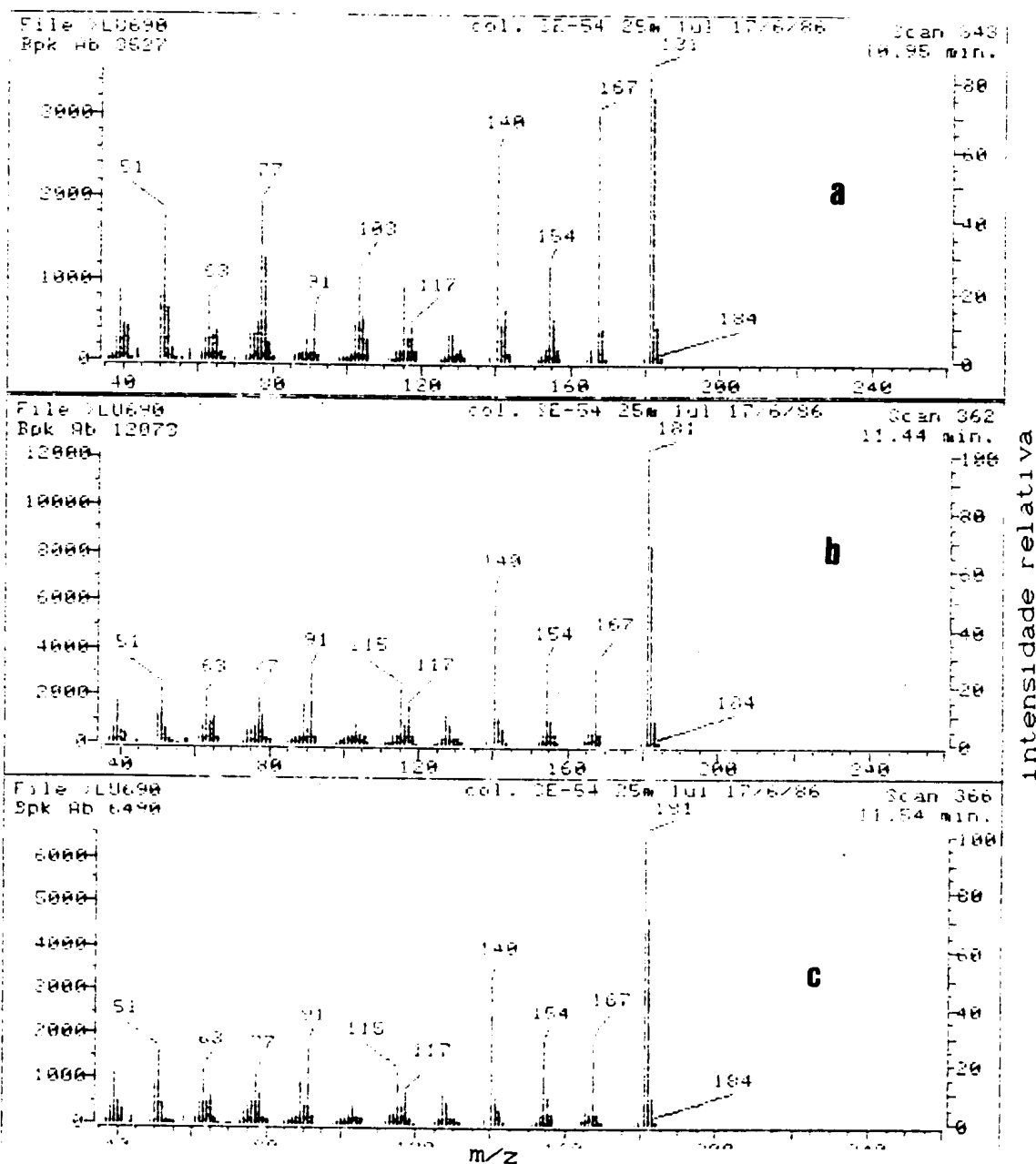


FIGURA 32 : E.M. (acoplado a c.g.) dos componentes da mistura reacional 2.20 (a: XXVIII, b: E-XXV, c: Z-XXV).

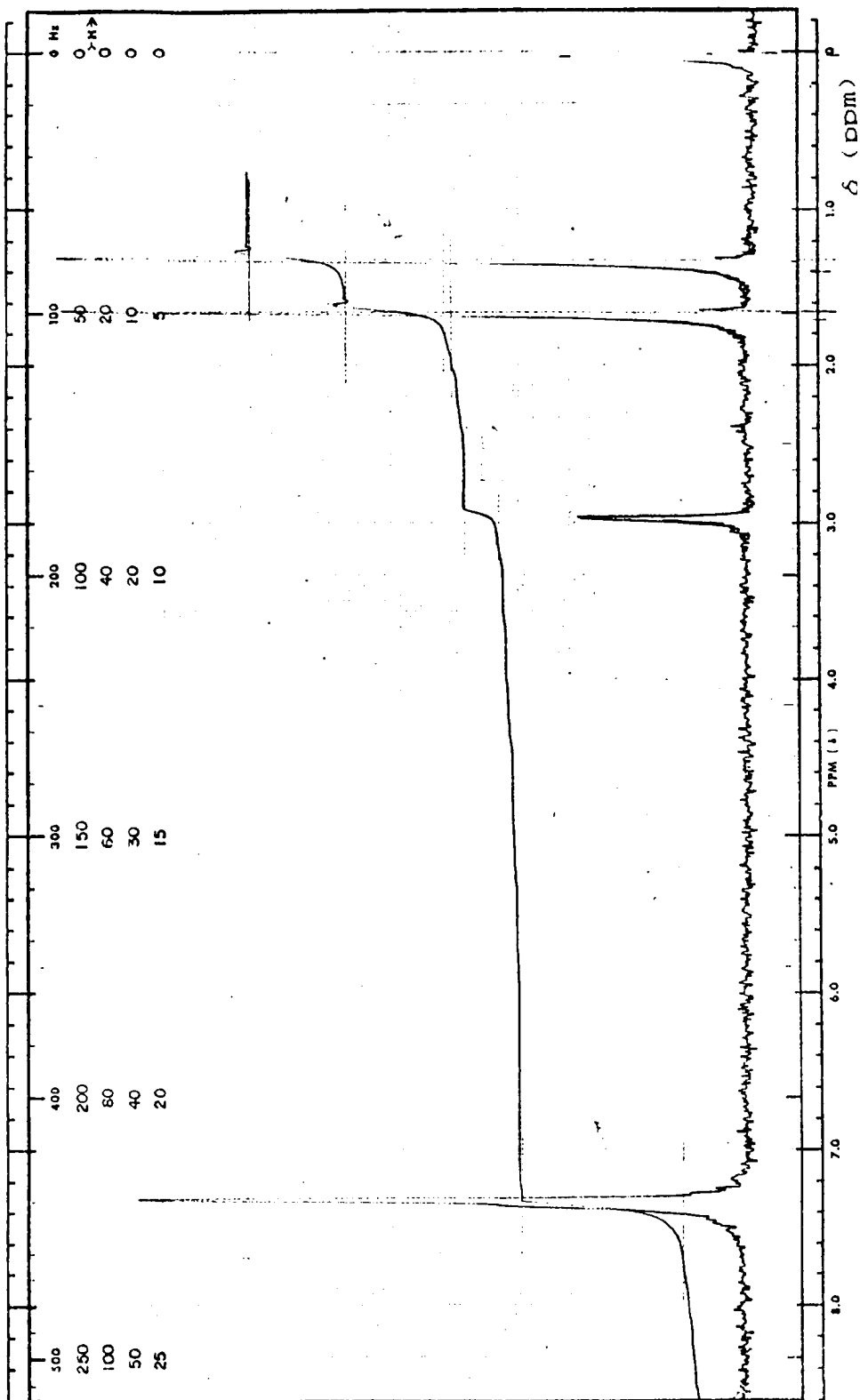


FIGURA 33. : R.M.N. ^1H de 1-ciano-2,2-dimetil-3-fenil-ciclopropanonitrila (XXVII), em CCl_4 .

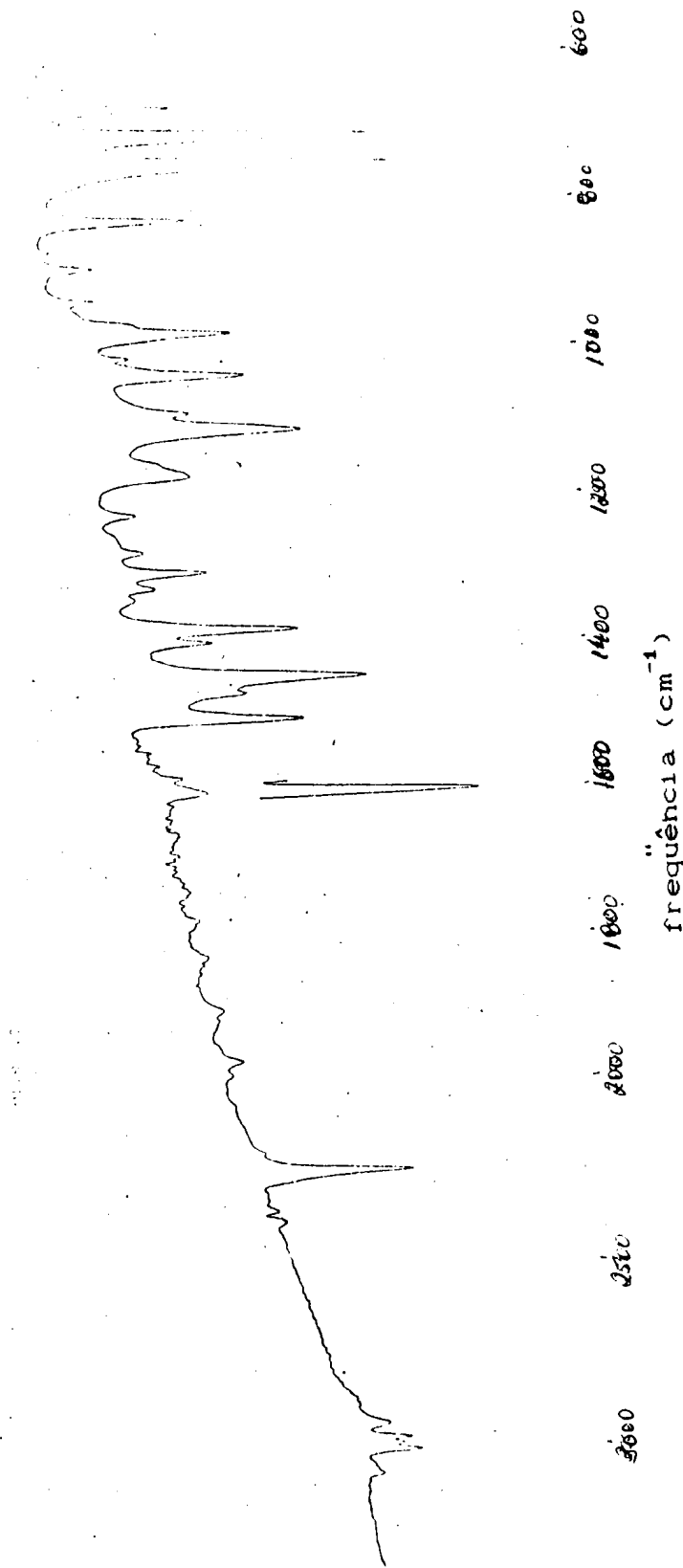


FIGURA 34. : Espectro no I.V. de XXVII (pastilha de KBr).

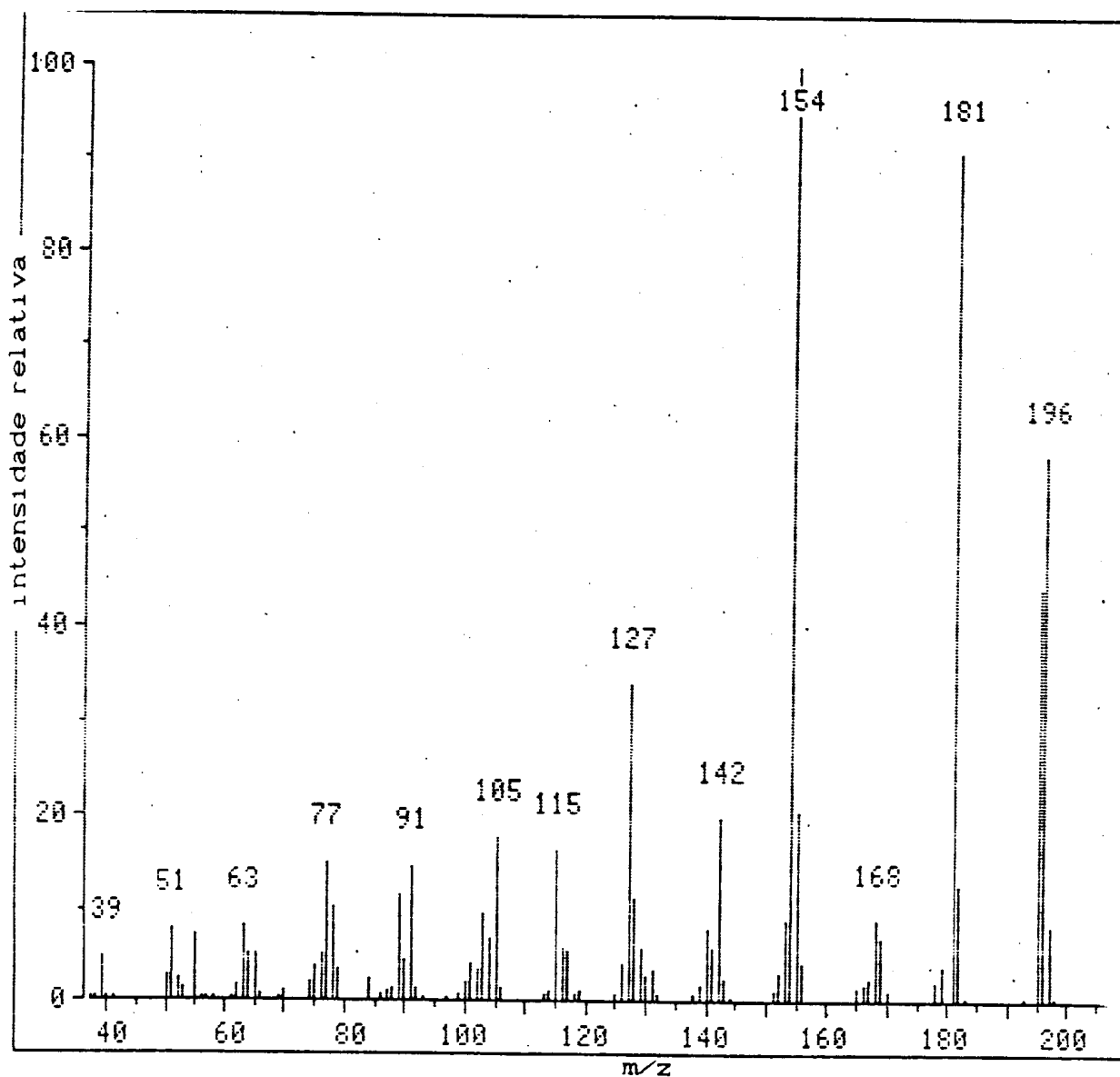


FIGURA 35. : E.M. de XXVII.

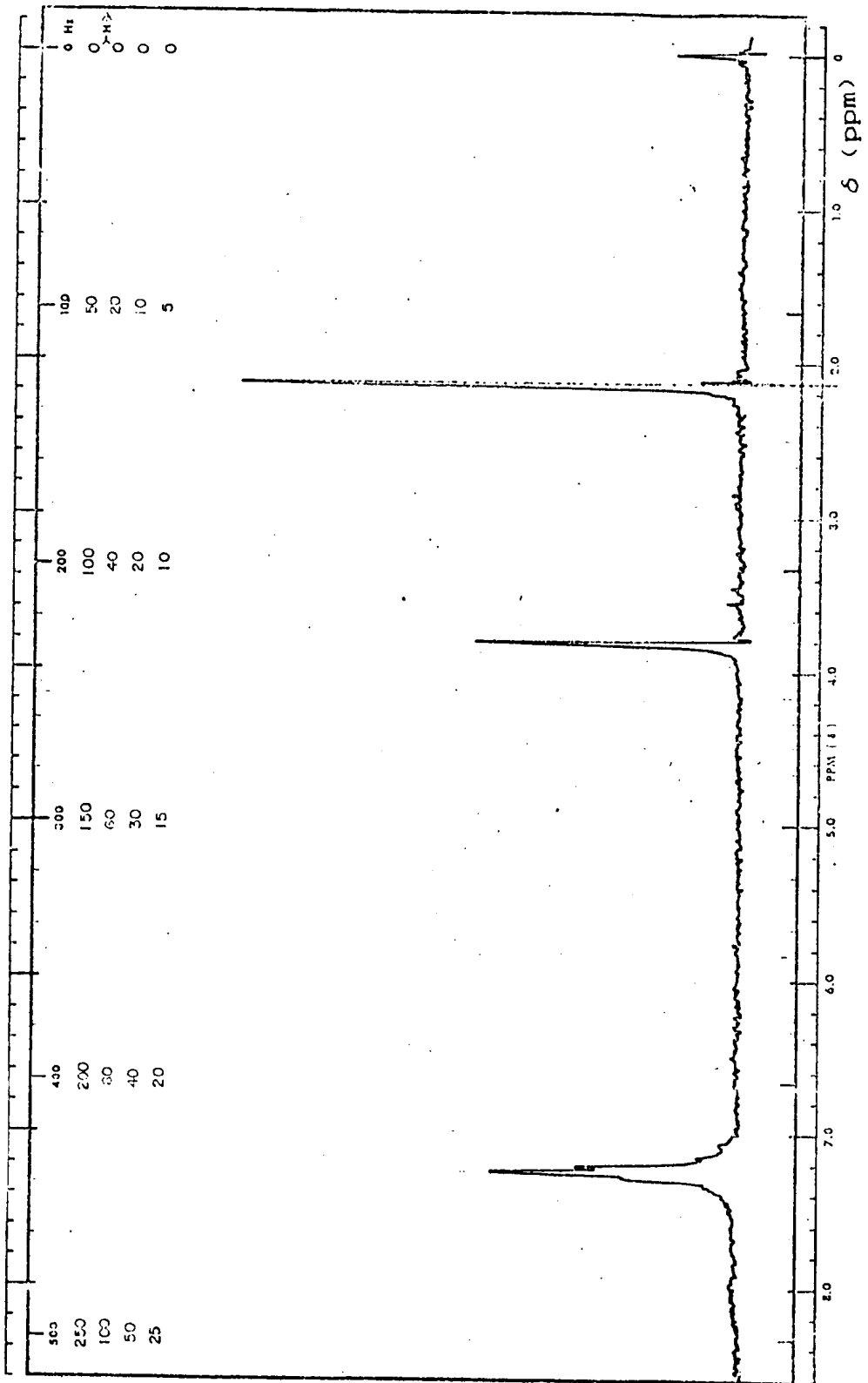


FIGURA 36. : R.M.N. ^1H de 1,1-diciano-2-metil-3-fenil-propeno (XXVI), em CCl_4 .

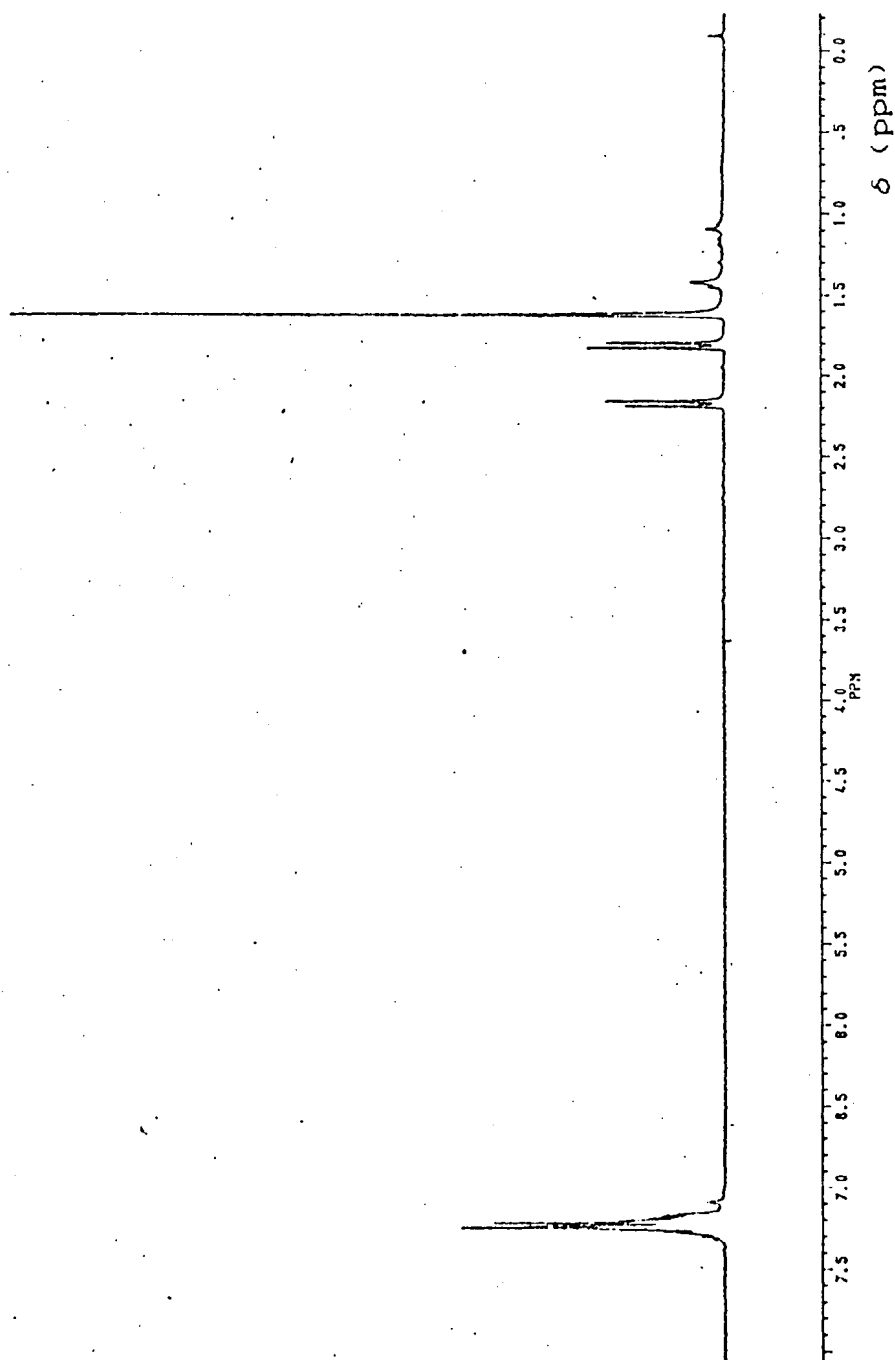


FIGURA 37. : R.M.N. ^1H de 1-ciano-2-metil-2-fenil-ciclopropanonitrila (XXVIII), em CDCl_3 .

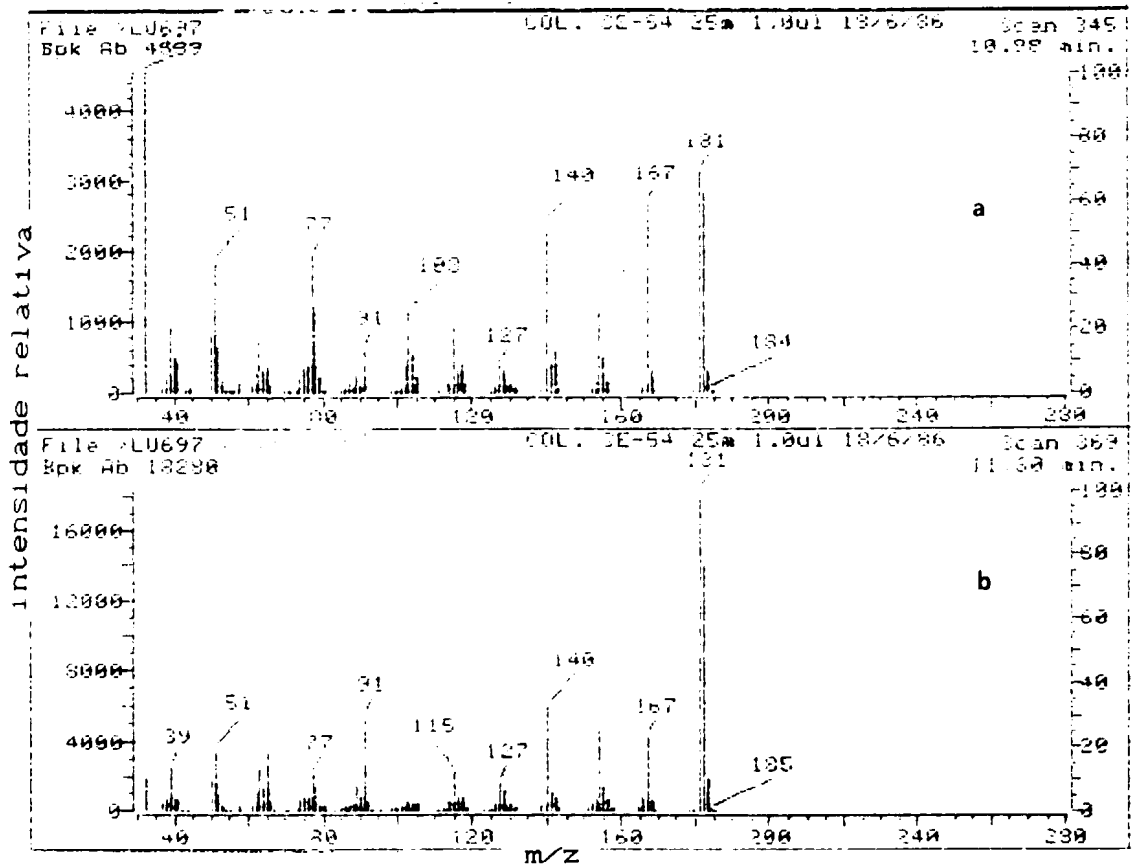


FIGURA 38. : E.M. (acoplado a c.g.) da mistura reacional 2.22 (a: XXVIII, b: XXVI).

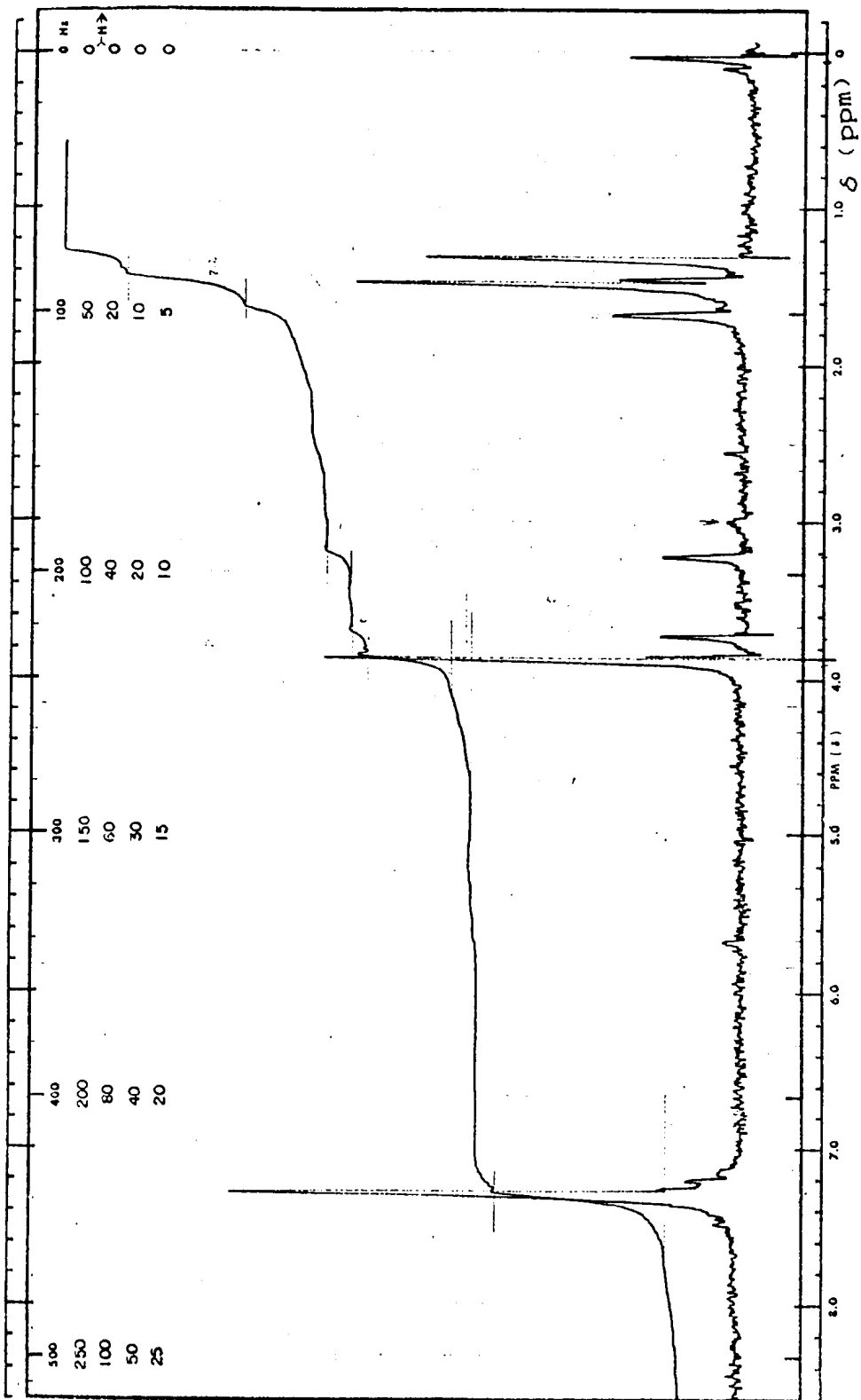


FIGURA 39. : R.M.N. ^1H de E- e Z-1-ciano-2,2-dimetil-3-fenil-ciclopropanocarboxilato de metila (E- e Z-XXIX), em CCl_4 .

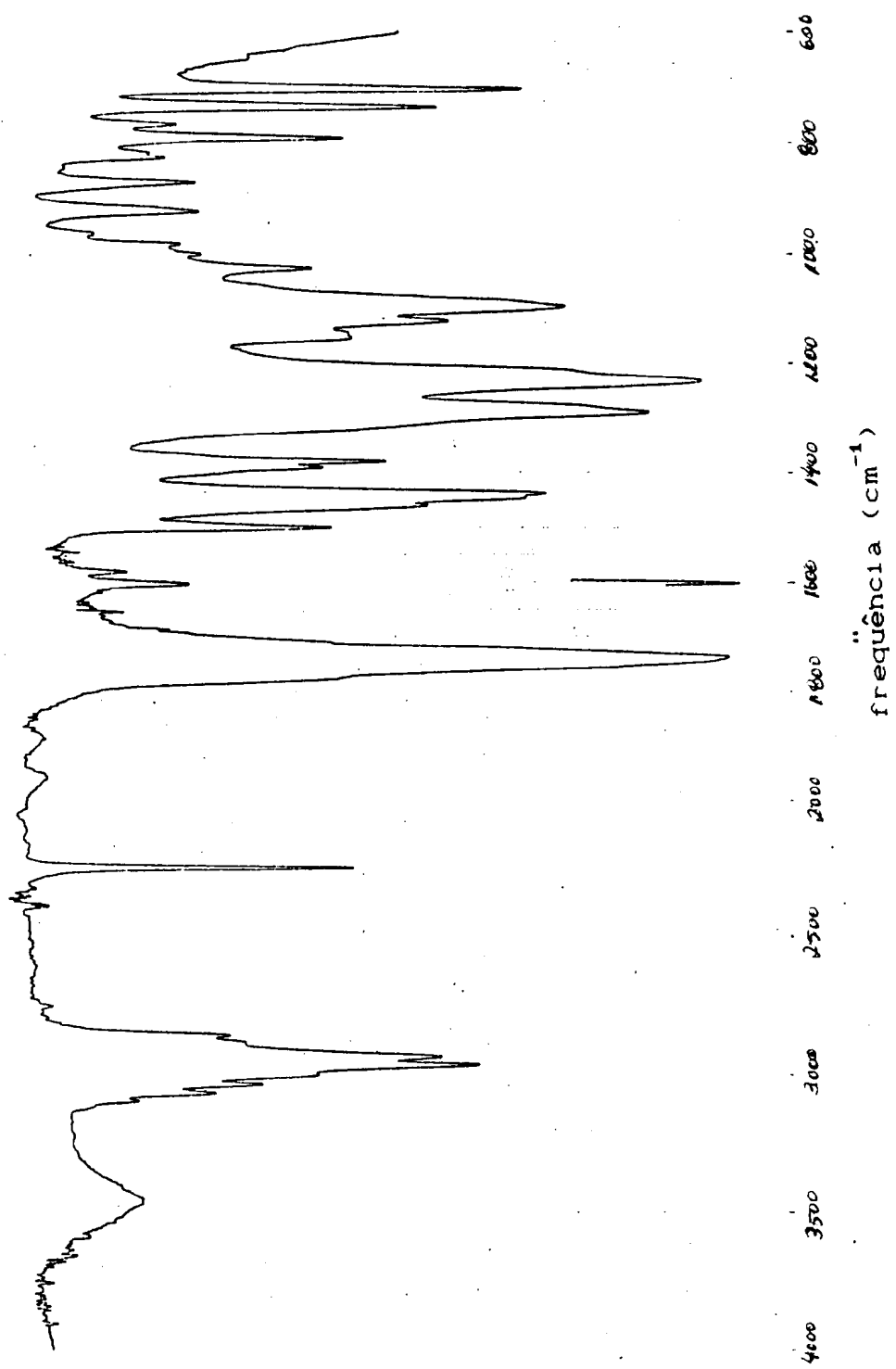


FIGURA 40. : Espectro no I.V. de E- e Z-XXIX (filme líquido).

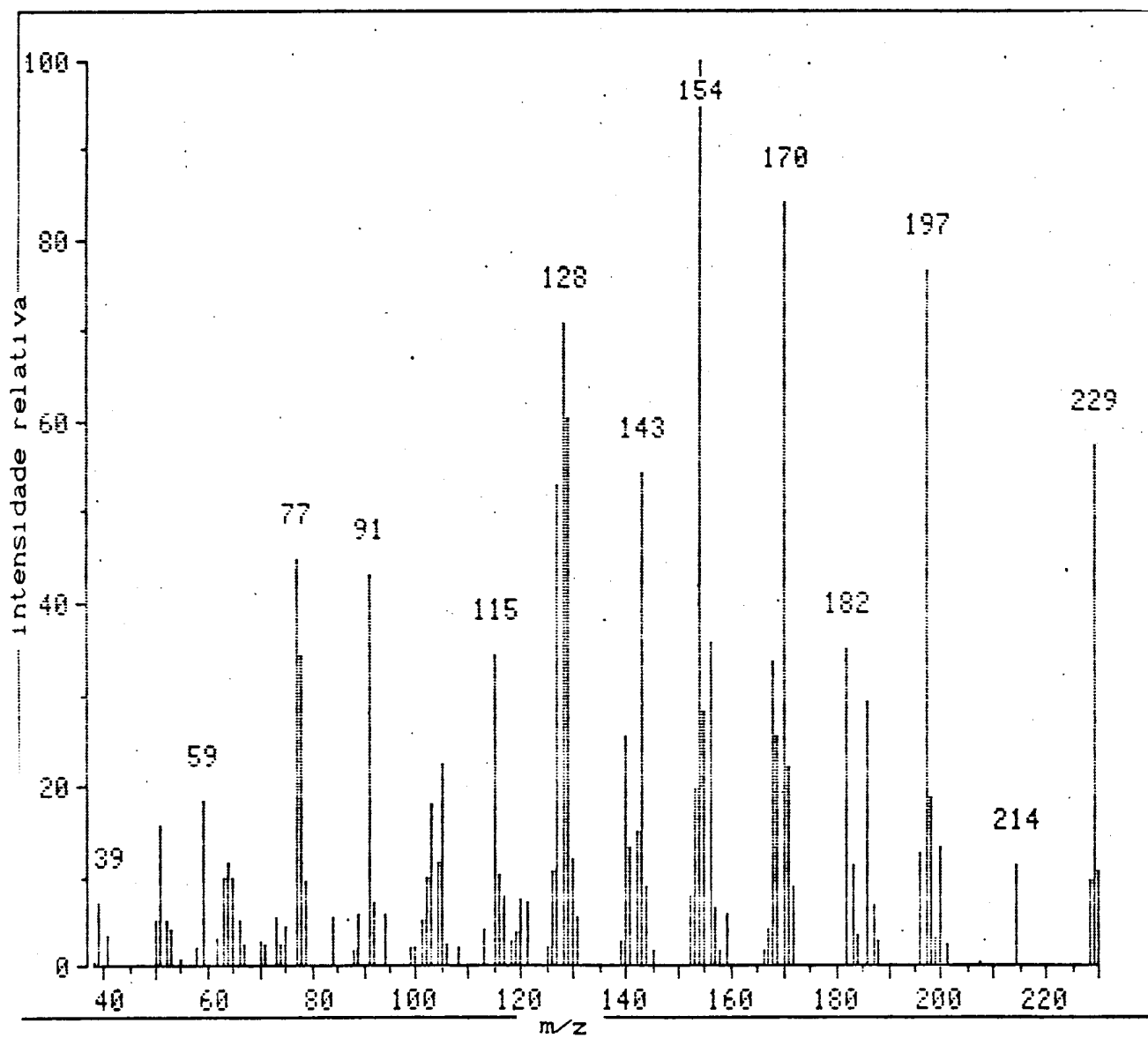


FIGURA 41. : E.M. de E-XXIX.

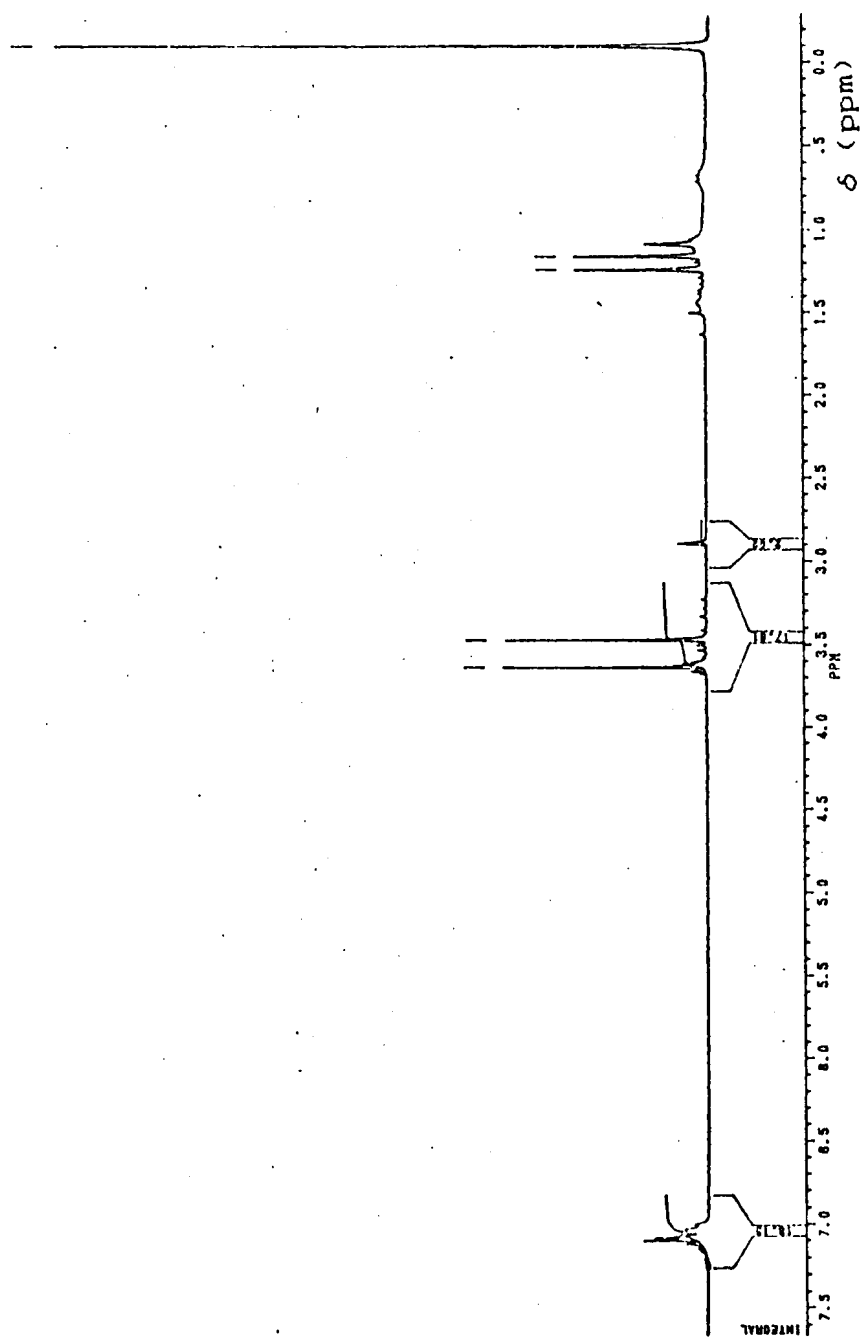


FIGURA 42. : R.M.N. ^1H de 1-carbometoxi-2,2-dimetil-3-fenil-ciclopropanocarboxilato de metila (XXX), em CDCl_3 .

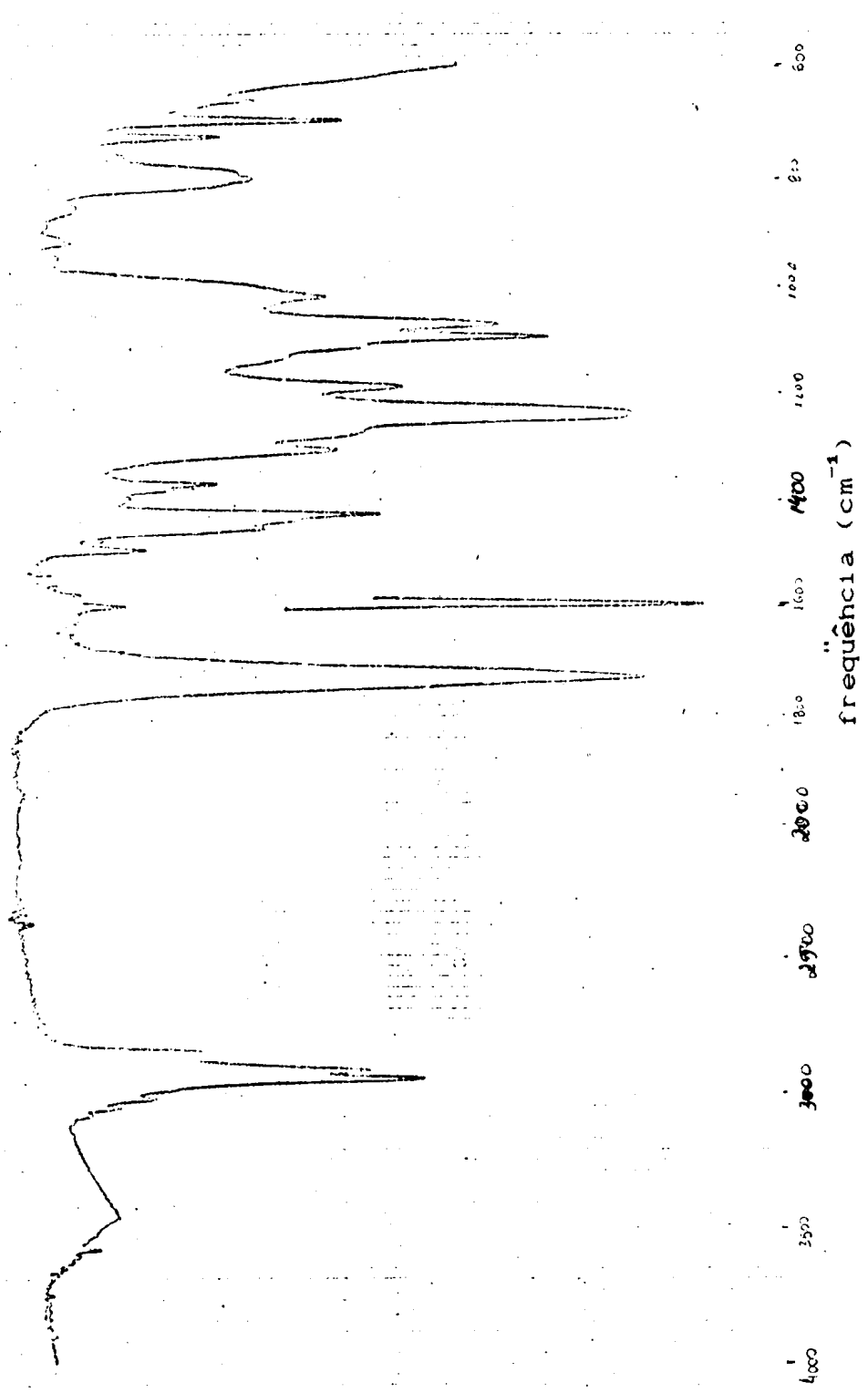


FIGURA 43. : Espectro no I.V. de XXX (filme líquido).

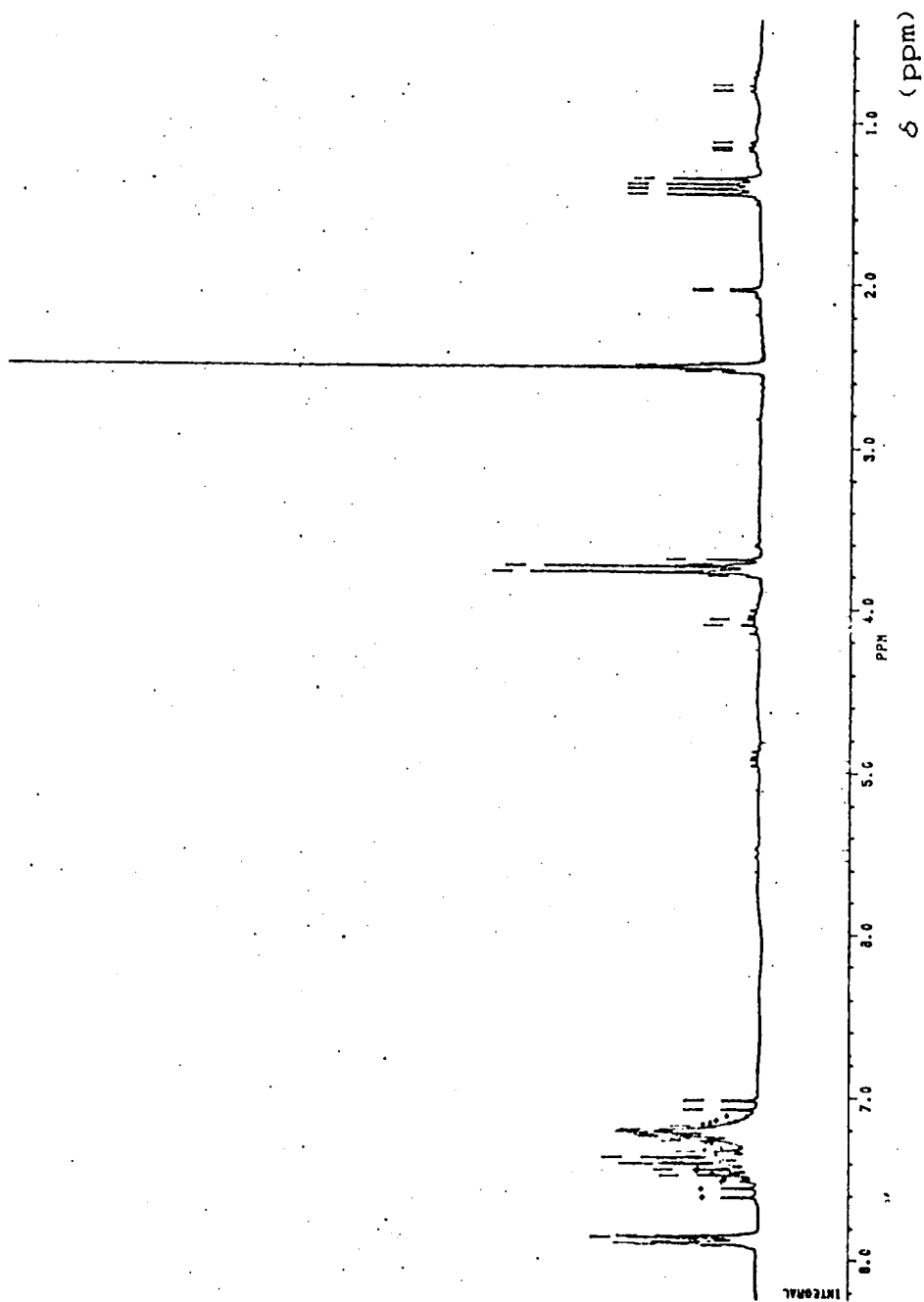


FIGURA 44. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.25
(E- e Z-XXI, e acetofenona), em CDCl_3 .

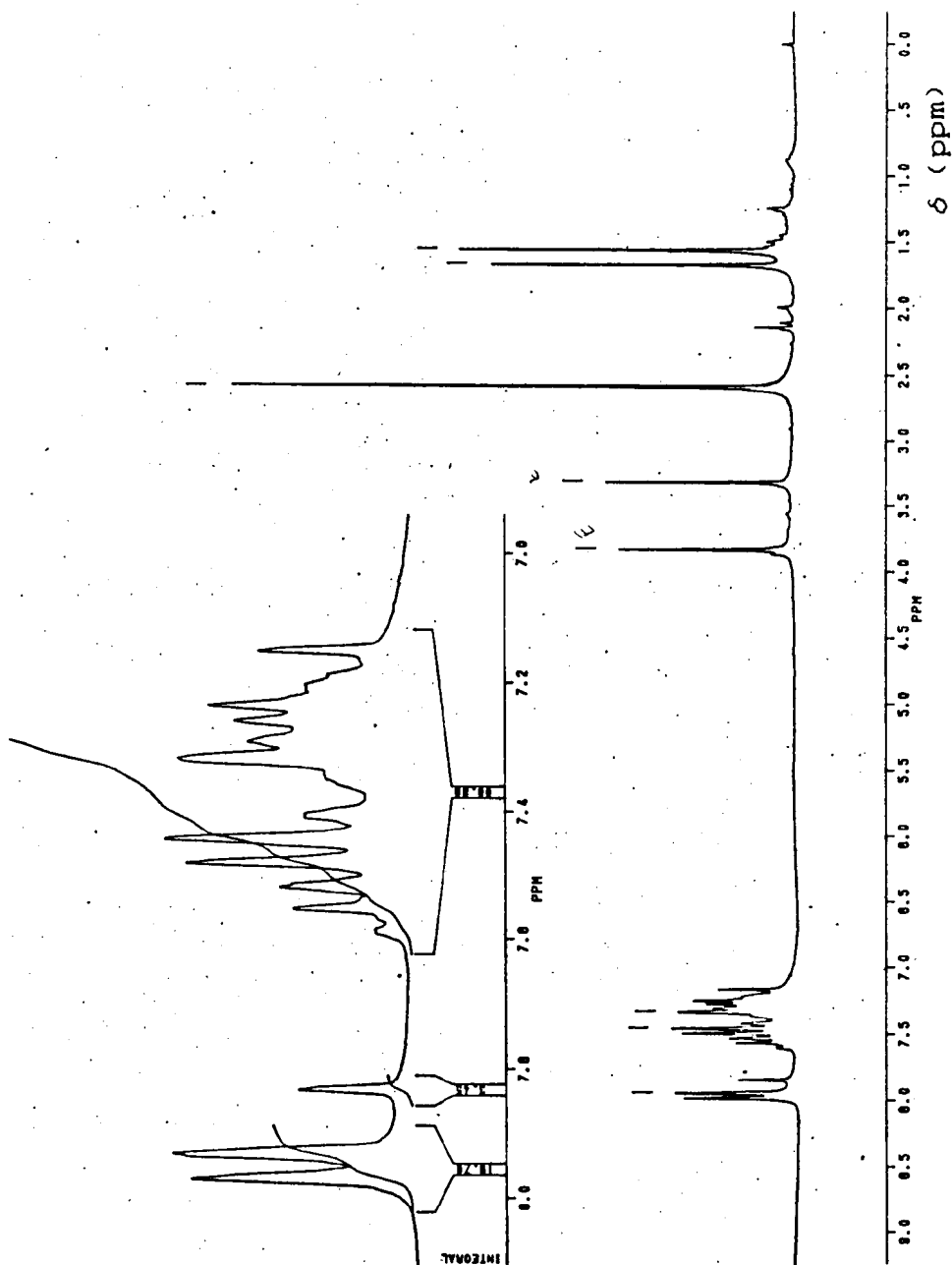


FIGURA 45. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.26
 (E- e Z-XXII, e acetofenona), em CDCl_3 .

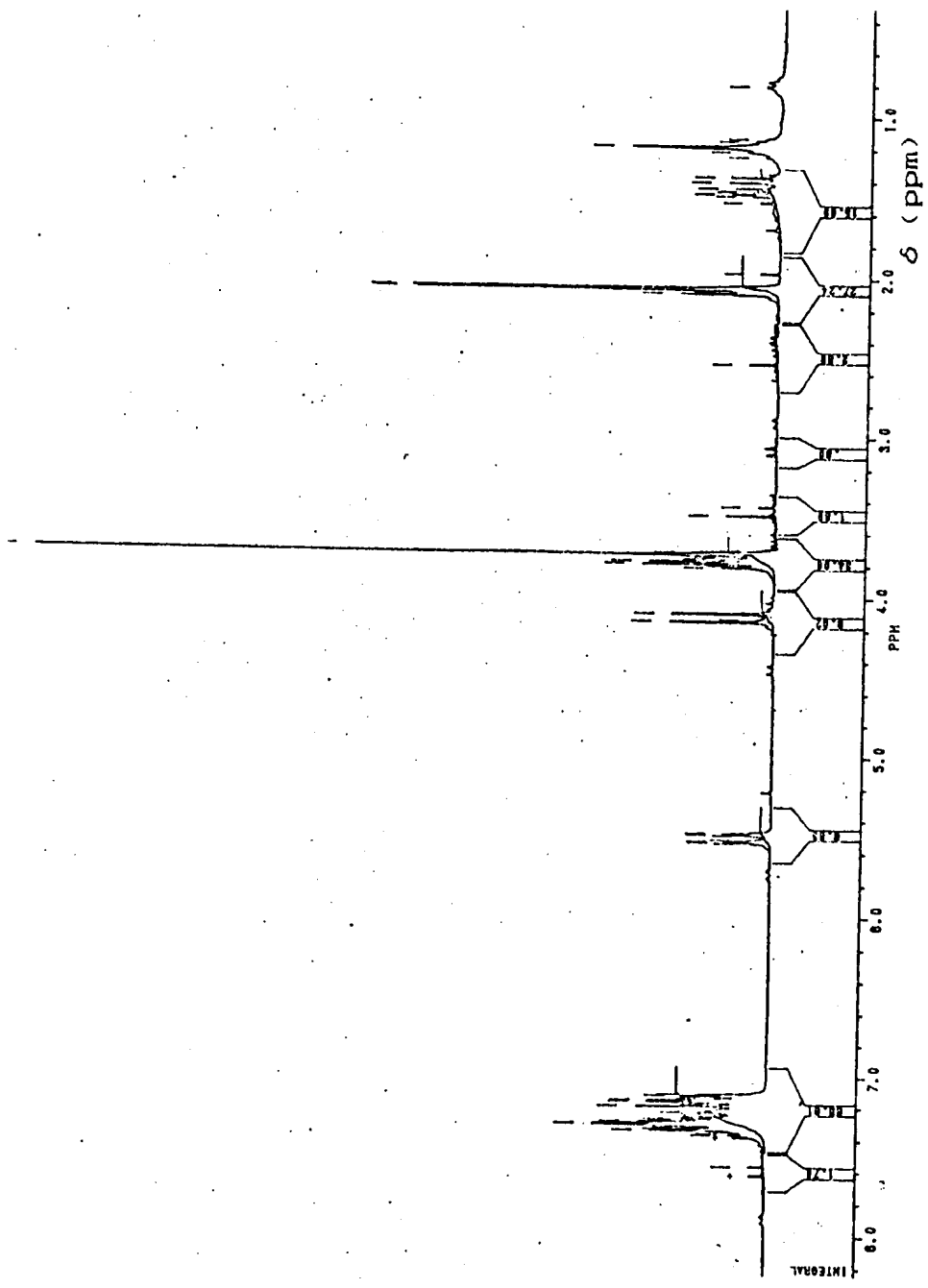


FIGURA 46. : R.M.N. ^1H da mistura reacional 2.27
 (contendo E-XXI, XXXI, e XXXII), em CDCl_3 .

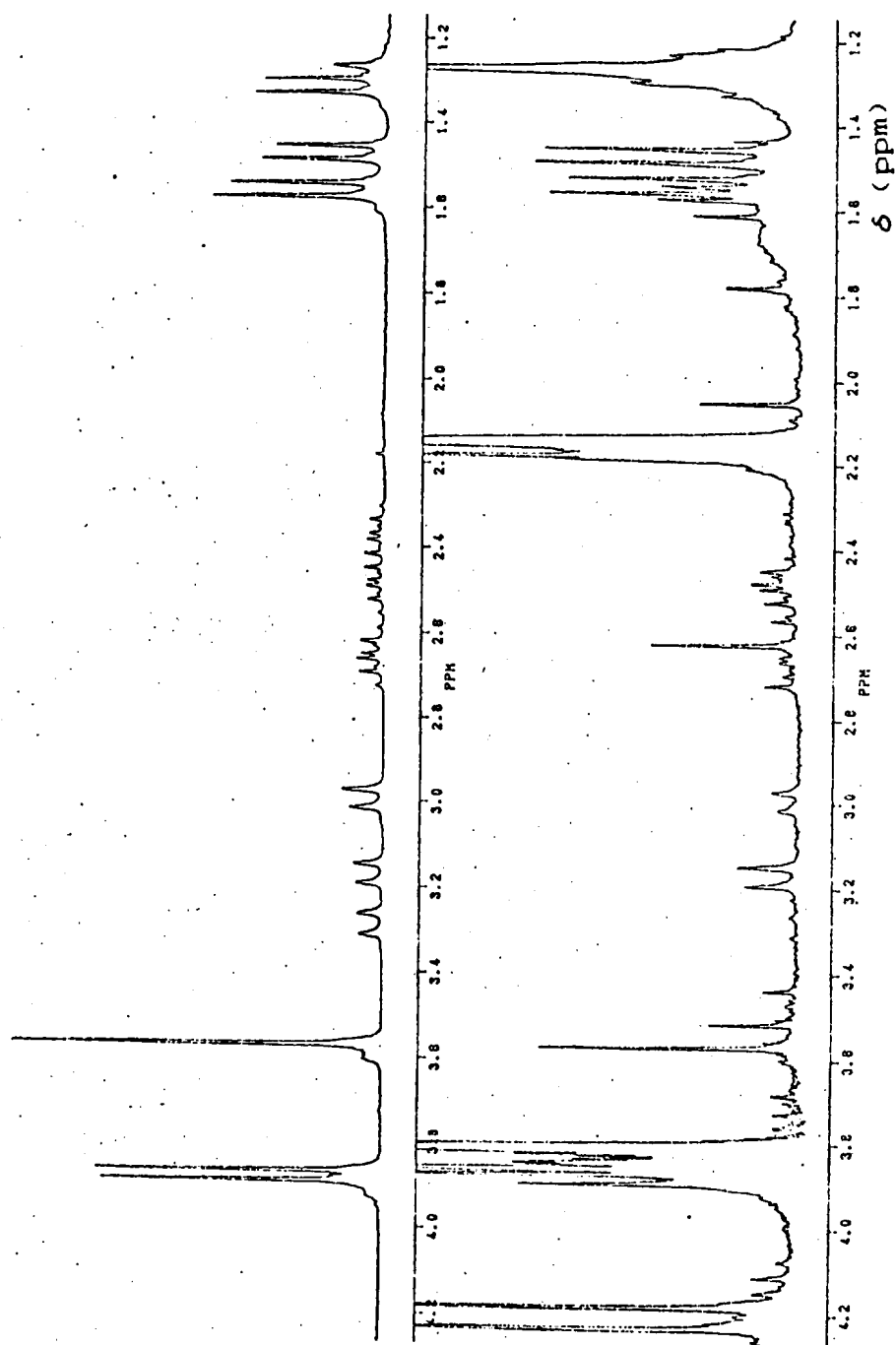


FIGURA 47. : Comparação da mistura reacional 2.27 com os produtos da reação 2.30 (R.M.N. ^1H).

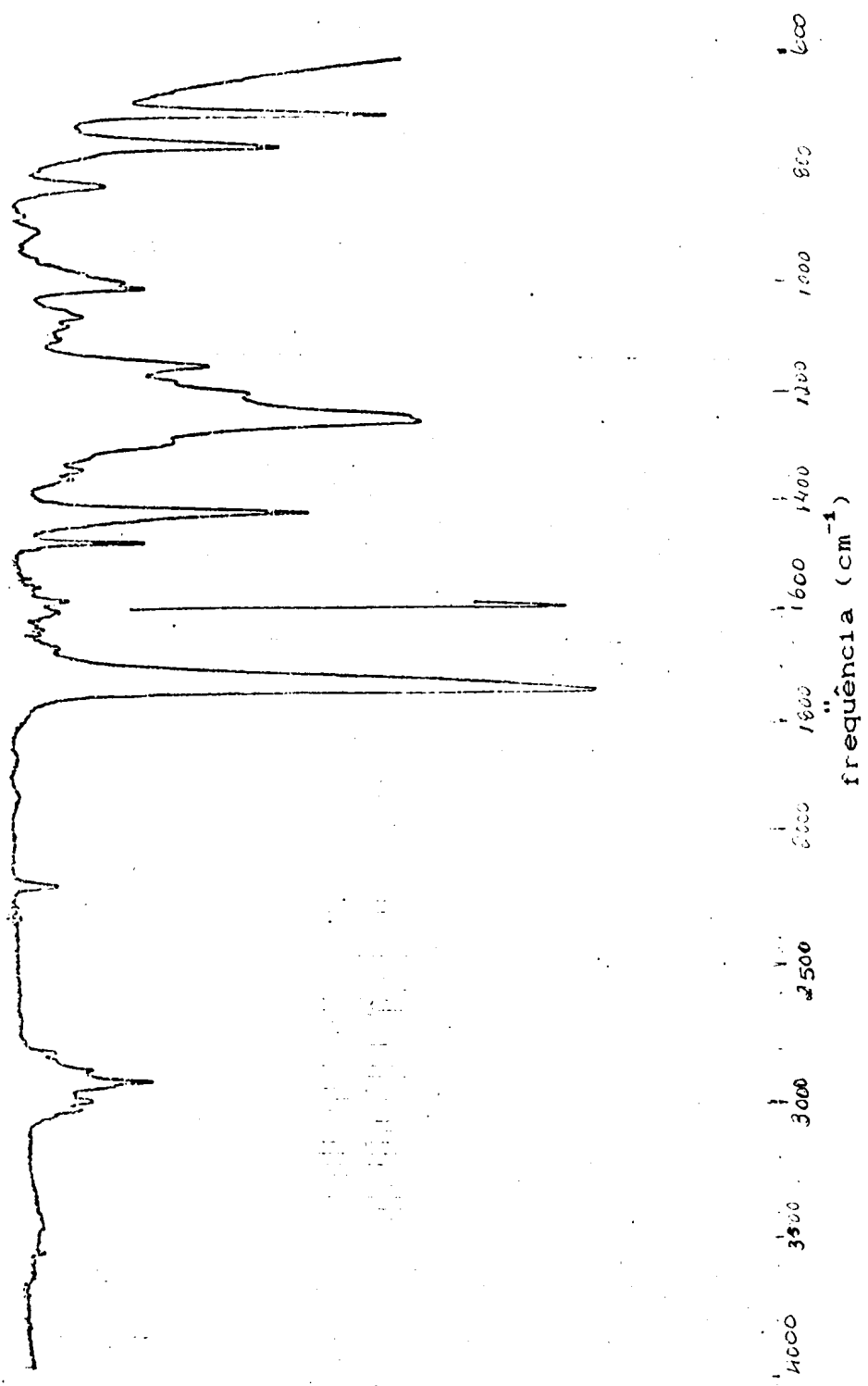


FIGURA 48. : Espectro no I.V. da mistura reacional 2.27.

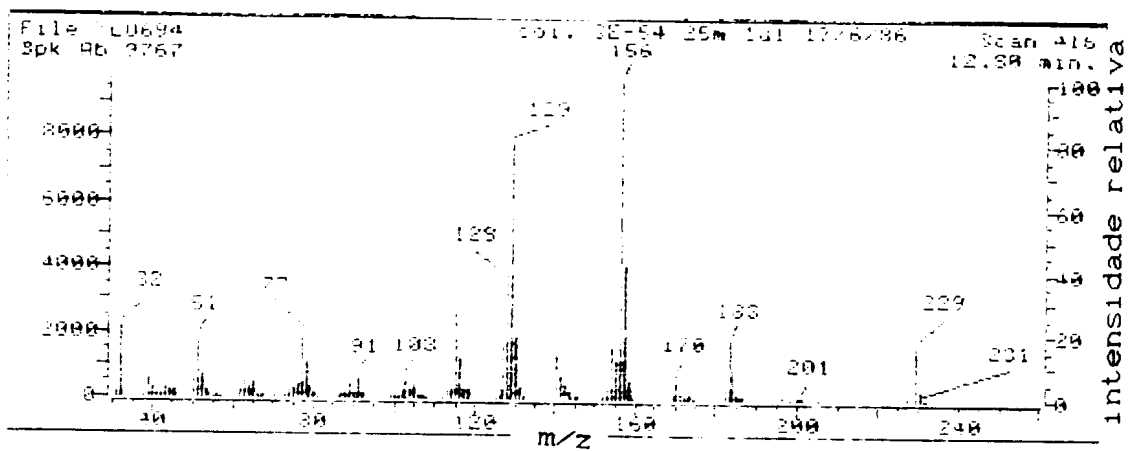


FIGURA 49. : E.M. do produto desconjugado de irradiação de E-XIX.

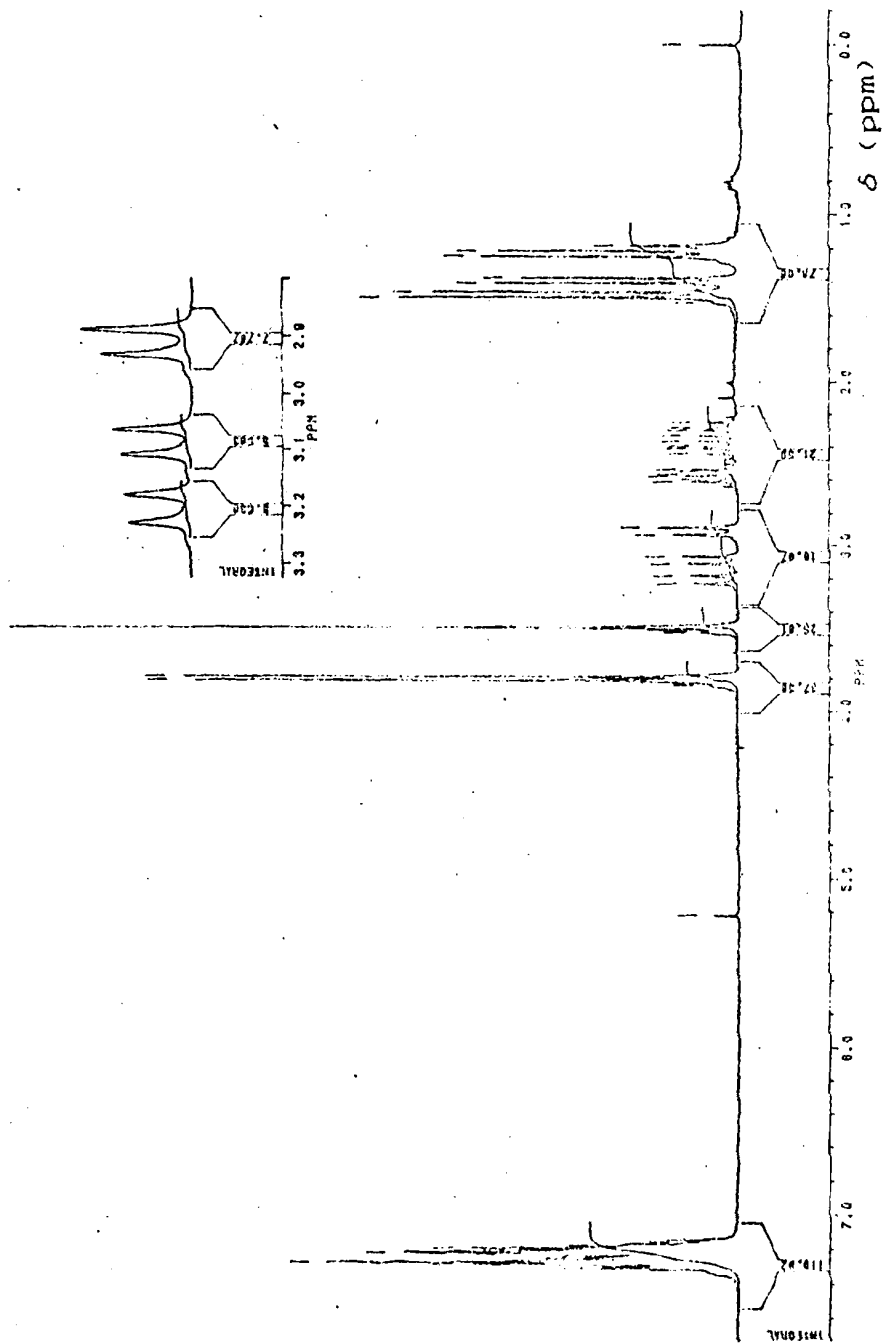


FIGURA 50. : R.M.N. ^1H da mistura de isômeros XXXII.

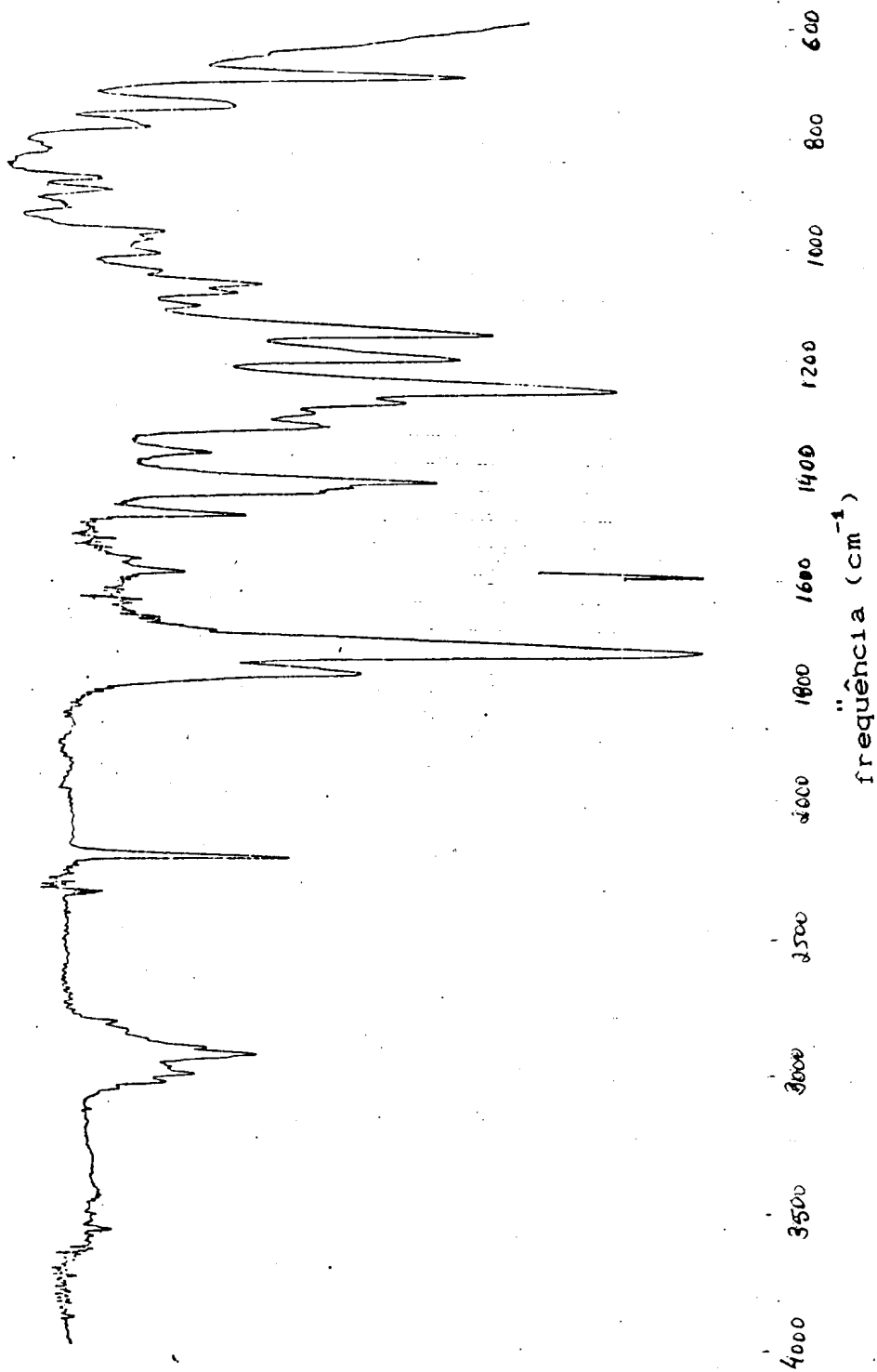
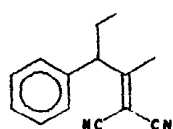
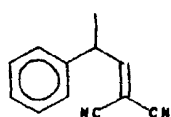


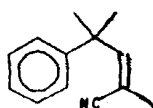
FIGURA 51. : Espectro no I.V. da mistura de isômeros de XXXII.



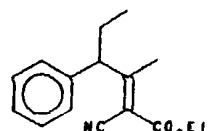
XIV



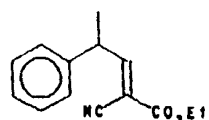
XVI



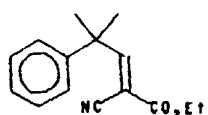
XVII



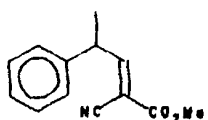
XVIII



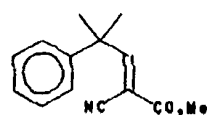
XIX



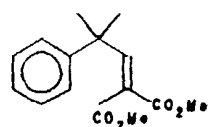
XX



XXI



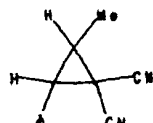
XXII



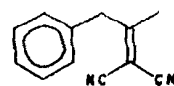
XXIII



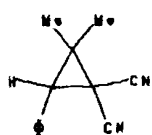
XXIV



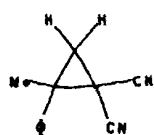
XXV



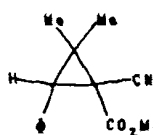
XXVI



XXVII



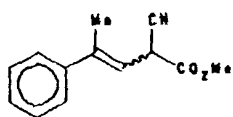
XXVIII



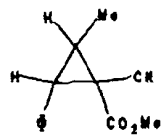
XXIX



XXX



XXXI



XXXII

Estruturas e números dos
compostos mais usados