



**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

DISSERTAÇÃO

**NOVAS EVIDÊNCIAS DA COMPETIÇÃO FOTOQUÍMICA ENTRE OS
REARRANJOS DI- π -METANO E π -METANO**

Christian Marcelo Paraguassú Cecchi

Rio de Janeiro – 2007



**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

DISSERTAÇÃO

**NOVAS EVIDÊNCIAS DA COMPETIÇÃO FOTOQUÍMICA ENTRE OS
REARRANJOS DI- π -METANO E π -METANO**

CHRISTIAN MARCELO PARAGUASSÚ CECCHI

Sob a orientação do professor

Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira

Co-orientador

Dr. Darí Cesarin Sobrinho

Dissertação submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**
em **Química Orgânica**, área de concentração
Fotoquímica Orgânica.

Rio de Janeiro – 2007

541.35 Cecchi, Christian Marcelo
C387n Paraguassú, 1977-
T Novas evidências da competição fotoquímica entre
os rearranjos DI- π -metano e π -metano / Christian
Marcelo Paraguassú Cecchi. – 2007.
75 f.: il.

Orientador: Aurélio Baird
Buarque Ferreira.
Dissertação (mestrado) –
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Instituto de Ciências
Exatas.
Bibliografia: f. 68-75.

1. Fotoquímica - Teses. 2.
Química orgânica - Teses. I.
Ferreira, Aurélio Baird Buarque,
1945- II. Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Instituto
de Ciências Exatas. III. Título.



**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

CHRISTIAN MARCELO PARAGUASSÚ CECCHI

Dissertação submetida ao **CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**,
área de concentração em **FOTOQUÍMICA ORGÂNICA**, como requisito parcial para
obtenção do grau de **Mestre em Ciências** em **QUÍMICA ORGÂNICA**.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27-04-2007.

Prof. Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira (DEQUIM-ICE-UFRRJ)
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Dari Cesarin Sobrinho (DEQUIM-ICE-UFRuralRJ)
(Co-orientador)

Prof. Dra. Nanci Câmara de Lucas Garden (IQ-UFRJ)

Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira (DEQUIM-UFRRJ)

BIOGRAFIA

Christian Marcelo Paraguassú Cecchi, filho de Álvaro Paraguassú Neto e Rita Clara Cecchi de Paraguassú, nasceu em Córdoba, Argentina, no dia 11 de fevereiro de 1977. Graduou-se no nível médio como Técnico em Química pela Escola Técnica Federal de Campos - RJ - ETFC - em 1997. É formado em Química Industrial pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ (2002). Foi do quadro do Centro Educacional Federal Tecnológico de Campos - CEFET/Campos como Professor substituto e, atualmente, é Professor na Universidade Estácio de Sá (UNESA/Campos - RJ) e na Universidade Severino Sombra - USS/Vassouras - RJ), onde leciona disciplinas da área tecnológica e química orgânica.

É co-autor, junto com Ivo J.C. Vieira, Leda Mathias, Raimundo Braz-Filho e Edson Rodrigues-Filho, de “*A new depside isolated from the bark of rauwolfia mattfeldiana*, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, p. 91-95, 1998. e de “*Rearranjo di- π -metano; competição com rearranjo π -metano e outros processos fotoquímicos*, **Revista Universidade Rural**, v.21, n. 2 p. 55-58, 2002, juntamente com Aurélio B.B. Ferreira, Francisco A. Silva, Ivone J.N. Lopes e Rafael M. Barros. Este último trabalho inclui o relato de alguns dos resultados desta dissertação.

Aos meus pais, Álvaro e Rita, por tudo que fizeram e ainda fazem por mim, permitindo com que eu alcance os meus sonhos e interesses.

Aos meus irmãos, Rodrigo e Thiago que sempre estiveram ao meu lado;

À Danillaine, que além de estar sempre ao meu lado, pela compreensão, paciência e dedicação, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Aos Deuses.

Ao Prof. Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira, pela orientação, apoio, incentivo, paciência, possibilitando a realização deste trabalho, contribuindo não só na minha formação profissional como também pessoal, através das oportunidades que me foram ofertadas, tendo sido mais que um pai científico, um grande amigo.

Ao Prof. Dr. Francisco de Assis da Silva, pela contribuição científica, que foi grande valia para a execução deste trabalho

Ao Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira, não só na minha formação acadêmica, mas também pelo estímulo e apoio.

Ao Prof. Dr. Darí Cesarín, pela grande ajuda e incentivo e amizade.

Aos Professores da UENF: Jan Schripsema, Ivo Curcino e Raimundo Braz-Filho

Ao Prof. Dr. Hélio F. Machado Jr. e Eng. Ormindó Gamalho.

Aos meus irmãos científicos Ari, Bauer e Andréa, mais que companheiros laborais, grandes amigos.

Ao grande amigo e bruxo Pierre André;

Aos amigos Marco, Miguel, Mário Sérgio, Ildomar.

Aos funcionários, Fábio, Maurício, Aldir, André, Eugênio, Rui, Carlos, Renato, Osvaldo, Conceição e Neli.

Ao corpo docente do PPGQO, por sua valiosa contribuição em minha formação profissional.

Aos dirigentes e ao corpo técnico da Central Analítica de Farmanguinhos/Fiocruz, especialmente o Dr Leonardo C. Coutada José Carlos R. Albuquerque (Zé do Massa).

À CAPES pelo financiamento deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	VII
ÍNDICE DE ESPECTROS	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. AS REAÇÕES DE REARRANJO DI- π -METANO – DEFINIÇÃO	3
1.2. HISTORICO E ANÁLISE MECANÍSTICA COM EXEMPLOS	7
1.3. ALGUNS ASPECTOS EM DESTAQUE	20
1.3.1. INFLUÊNCIA DO MEIO E SELETIVIDADE	20
1.3.2. REARRANJO DI- π -METANO E PRODUTOS NATURAIS	23
1.3.3. ALGUMAS REAÇÕES COMPETITIVAS	23
1.4. O MECANISMO π -METANO	25
1.5. OBJETIVOS	26
2. EXPERIMENTAL	27
2.1 SÍNTESES (preparação dos substratos para irradiação)	28
2.1.1 MÉTODOS GERAIS	28
2.1.2 REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO	30
CONDENSAÇÕES DE KNOVENAGEL	30
2.2 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(<i>P</i> -METÓXIFENIL)-BUTENO (I)	30
2.2.1 SÍNTESE DO 1-(<i>p</i> -METÓXIFENIL)-PROPANOL (reação de Grignard)	30
2.2.2 SÍNTESE DO 1-(<i>p</i> -METÓXIFENIL)-PROPENO (desidratação)	32
2.2.3 SÍNTESE DO 2-(<i>p</i> -METÓXIFENIL)-PROPANAL	32
2.2.4 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(<i>p</i> -METÓXIFENIL)-BUTENO (I) (condensação com malononitrila - condensação de Knoevenagel)	34
2.3 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(2'-NAFTILIL)-BUTENO (II)	34
2.3.1 SÍNTESE DO 1-METIL-1-(2'-NAFTIL)-2-CARBO-ETÓXI-OXIRANA ⁷⁹ (1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-epóxietano ou 2-metil-2-(2'-naftil)-glicidato de etila)	34
2.3.2 SÍNTESE DO 2-(2'-NAFTIL)-PROPANAL	36

2.3.3 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(2'-NAFTIL)-BUTENO (II) (condensação com malononitrila - condensação de Knoevenagel)	37
2.4 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(1'-NAFTILIL)-BUTENO (III)	38
2.4.1 SÍNTESE DO 1-METIL-1-(1'-NAFTIL)-2-CARBO-ETÓXI-OXIRANA (<i>1-metil-1-(1'-naftil)-2-carbo-etóxi-epóxietano ou 2-metil-2-(1'-naftil)-glicidato de etila</i>)	38
2.4.2 SÍNTESE DO 2-(1'-NAFTIL)-PROPANAL	39
2.4.3 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(1-NAFTILIL)-BUTENO (III) (CONDENSAÇÃO COM MALONONITRILA - CONDENSAÇÃO DE KNOVENAGEL)	39
2.5 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-2-DIFENIL-ETENO (IV)	40
2.6 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-FENILBUTENO (V)	40
2.7 IRRADIAÇÃO DAS MOLÉCULAS DO TIPO ARIL-VINIL-METANO (I A V)	41
2.7.1 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-3-(p-METÓXIFENIL)-BUTENO (I)	41
2.7.2 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-3-(2'-NAFTIL)-BUTENO (II)	42
2.7.3 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-3-(1'-NAFTIL)-BUTENO (III)	43
2.7.4 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-2-DIFENIL-ETENO (IV)	44
2.7.5 FOTOQUÍMICA 1,1-DICIANO-3-FENIL-BUTENO (V)	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4. CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo concertado para o rearranjo DPM (singleto).	11
Figura 2. Perfis de energia calculados para a reação barreleno → semibulvaleno.	12
Figura 3. Esquema da superfície de energia potencial para a reação <i>t</i> -1,3,3-trifenil-prop-1-eno → 1,2,3-trifenil-ciclopropano.	13
Figura 4. Controle da multiplicidade por <i>K</i> .	15
Figura 5. Promoção de <i>c.i.s.</i> T ₁ →S ₀ por <i>acoplamento vibrônico</i> .	16
Figura 6. Superfícies de energia de S ₁ e T ₁ (e S ₀) para o barrileno e fotoprodutos.	17
Figura 7. Competição entre rearranjo DPM e desativação por transferência de elétron.	18
Figura 8. Fotoquímica DPM do tripleto e do cátion radical de 2-azadienos.	19
Figura 9. Opções de mecanismo de rearranjo de 1-aza-dieno, via ânion radical.	19
Figura 10. Indução de quiralidade por sílica quiral sintética.	22
Figura 11. Fotoquímica enantiospecífica de um cristal quiral de reagente aquiral.	23
Figura 12. Mecanismo da competição entre rearranjos DPM e tri- <i>p</i> -metano.	24
Figura 13. Mecanismo para o rearranjo di- π -metano divergente.	25
Figura 2.1 (<i>cromatogramas da evolução da irradiação do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno por um período de 68 horas</i>)	42
Figura 2.2 (<i>cromatogramas da evolução da irradiação do 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno por um período de 68 horas</i>)	43
Figura 3.1. Orbitais, configurações de orbitais e diagramas de correlação de estados para torção de uma ligação dupla.	48
Figura 3.2. Evolução da razão DPM/PM para irradiações de II e de III	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Tipo de rearranjo observado.	3
Tabela 2.1 Principais reagentes e catalisadores e suas procedências.	29
Tabela 2.2 Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento de RMN ¹ H para 1-metil-1-(1'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana e 1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana.	35
Tabela 2.3 Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento de RMN ¹ H para 2-(1'-naftil)-propanal e 2-(2'-naftil)-propanal.	37
Tabela 2.4 Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento de RMN ¹ H para 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno e 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno.	38
Tabela 2.5 <i>Dados espectroscópicos para os ciclopropanos derivados do 1 e 2-acetonaftona</i>	44

ÍNDICE DE ESPECTROS

Espectro 1: <i>Espectro de ¹H RMN - 200 MHz - do 1-(<i>p</i>-metóxfenil)-1-propanol</i>	53
---	-----------

Espectro 2: Espectro de ^1H RMN - 400 MHz - do 1-(p-metóxifenil)-1-propanol	54
Espectro 3: Espectros de massas do 1-(p-metóxifenil)-propeno $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ $M/Z = 148.20$	55
Espectro 4: Espectro de massas do 2-(p-metóxifenil)-propanal $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ $M/Z = 164.20$	55
Espectro 5: Espectro de massas do 1,1-diciano-3-(p-metóxifenil)-buteno $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ $M/Z = 212.25$	55
Espectro 6: Espectro de ^1H RMN - 400 MHz - do 2-(2'-naftil)-propanal	56
Espectro 7: Espectro de ^{13}C RMN do 2-(2'-naftil)-propanal	57
Espectro 8: Espectro de massas do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno - $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ $M/Z = 232.28$	58
Espectro 9: Espectro de massas do 1'-acetonaftona e da 2'-acetonaftona - $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ $M/Z = 170.21$ – ambos apresentam a mesma fragmentação.	58
Espectro 10: Espectro de massas do p-metóxibenzaldeído $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ $M/Z = 136.15$	58
Espectro 11: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - do 1-metil-1-(1'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana	59
Espectro 12: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - da 1-acetonaftona	60
Espectro 13: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - do 2-(1'-naftil)-propanal	61
Espectro 14: Espectro de ^1H RMN - 400 MHz - do 2-(1'-naftil)-propanal	62
Espectro 15: Espectro de massas do 1,1-diciano-2-difenil-eteno	63
Espectro 16: Espectro de massas do 1,1-diciano-2-difenil-eteno irradiado	63
Espectro 17: Espectro de massas do 1,1-diciano-3-fenilbuteno	63
Espectro 18: Espectro de massas do 2-metil-2-(1'-naftil)-1,1-diciano (produto π -metano).	64
Espectro 19: Espectro de massas do 3-metil-2-(1'-naftil)-1,1-diciano (produto di- π -metano).	64
Espectro 20: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - da mistura de produtos da irradiação do 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno.	65
Espectro 21: Espectro de massas do 2-metil-2-(2'-naftil)-1,1-diciano (produto π -metano).	66
Espectro 22: Espectro de massas do 3-metil-2-(2'-naftil)-1,1-diciano (produto di- π -metano).	66
Espectro 23: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - da mistura de produtos da irradiação do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno.	67

RESUMO:

A fotoquímica de várias substâncias relacionadas ao 1,1-diciano-3-fenilpropeno é discutida. O foco de atenção é o rearranjo di- π -metano e a ocorrência de competição entre este e a formação de ciclopropano por migração de hidrogênio e ciclização (rearranjo π -metano). A principal conclusão é que fatores como aumento de polaridade do solvente e presença de grupos doadores de elétrons no anel aromático (ou de naftila como arila), que diminuem a eficácia do rearranjo di- π -metano, não parecem afetar tanto o rearranjo π -metano. Uma possibilidade de interpretação é que se trate de duas conformações diferentes do estado excitado, que não estão em equilíbrio.

ABSTRACT:

The photochemistry of some substances related to 1,1-dicyano-3-phenylpropene is discussed. The focus of attention is the di- π -methane rearrangement and the occurrence of competition between this and cyclopropane formation by hydrogen migration followed by cyclization (π -methane rearrangement). The main conclusion is that factors such as the increase in solvent polarity and the presence of electro-donating substituents in the aromatic ring (or naphthyl as aryl group), which decrease the efficiency of the di- π -methane rearrangement, do not seem to affect the π -methane rearrangement to the same extent. A possible interpretation is that two different non-equilibrium conformations of the excited state are involved.

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas orgânicos formados por anéis ciclopropânicos sempre despertaram grande interesse nos químicos orgânicos¹, sendo encontrados em uma grande classe de compostos naturais². O fato dos anéis de três membros serem os menores representantes da série dos compostos cíclicos os tornam uma classe de substâncias particularmente notáveis, pois os ângulos de ligação de aproximadamente 60° lhes imputam uma reatividade bem diferente da encontrada para os compostos sustentando átomos hibridizados em sp^3 , com ângulos de ligação próximos a 109°. Essa particularidade estrutural torna esses sistemas altamente atraentes³ para uma série de aplicações, sejam elas relacionadas com: intermediário de reações, aplicações como inicializadores de reações radicalares ou aplicações nas áreas de defensivos químicos, como os derivados piretróides.

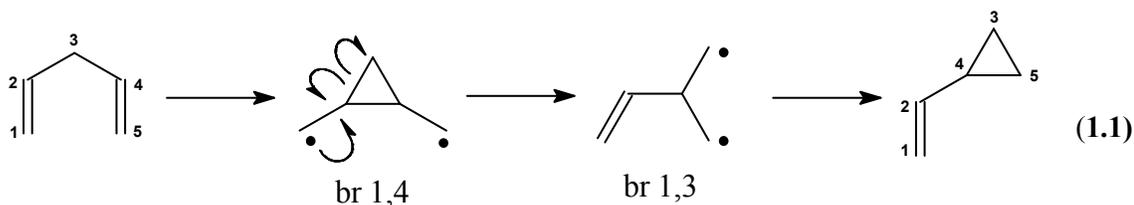
Um dos grandes desafios do químico orgânico sintético tem sido a necessidade de obter moléculas cada vez mais elaboradas, e como os sistemas com ciclopropano possuem essa relativa instabilidade, é de se esperar algum tipo de problema em sua síntese. Os processos fotoquímicos apresentam uma alternativa sintética altamente atraente, ao possibilitar atingir determinados estados de transição/intermediários, os quais são de difícil acesso via as rotas convencionais térmicas.

Esforços sintéticos deste tipo têm sido recentemente empregados, inclusive, na síntese enantioselectiva de ciclopropanos⁴. Além disso, recentemente, a reação di- π -metano, que é um acesso fotoquímico a ciclopropanos, foi estendida a sistemas contendo nitrogênio, que fornecem aziridinas.

1.1. AS REAÇÕES DE REARRANJO DI- π -METANO – DEFINIÇÃO

As reações de rearranjo di- π -metano (DPM) são caracterizadas pela formação de um anel ciclopropânico, geralmente ligado a um sistema π -substituído, permitindo que seja sintetizada uma grande classe de substâncias⁵. Em alguns casos os seus fotoprodutos não são disponíveis através de rotas alternativas, mostrando-se sinteticamente úteis.

Essas reações são observadas quando submetemos a irradiação fotoquímica compostos formados por um sistema contendo um par de ligações π separados por um átomo de carbono com hibridização sp^3 , e foram racionalizados inicialmente pela formação sucessiva dos birradicais **br 1,4** e **br 1,3**, representados na Equação 1.1.

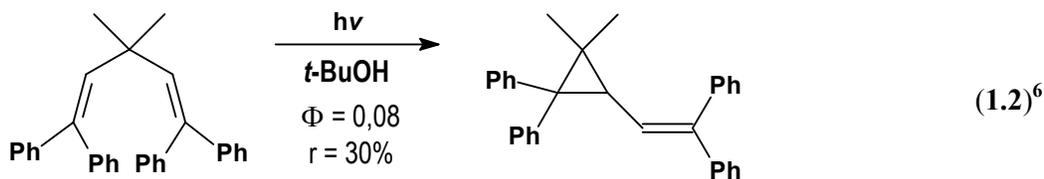


Pela alteração dos sistemas π ou átomo central pode-se ter variações no tipo de rearranjo observado, (Tabela 1.1 e exemplos abaixo - Eqs 1.2 a 1.11).

Tabela (1.1)

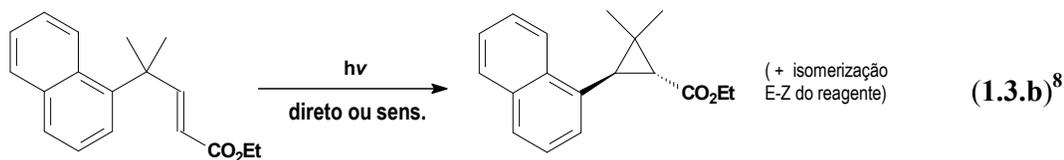
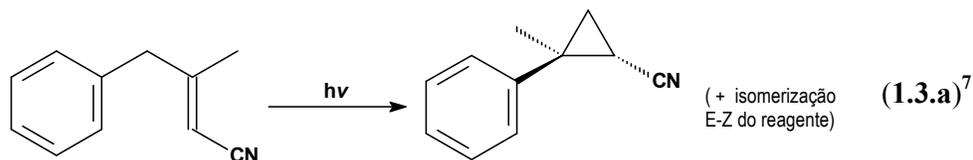
	G ou X	Tipo de rearranjo	Exemplos
	$C=CR_2$	divinil-metano	Eq. 1.2
	Ar	aril-vinil-metano	Eq. 1.3
	$C\equiv C$	etnil-vinil-metano	Eq. 1.4
	$C=C=C$	alenil-vinil-metano	Eq. 1.5
	$C=O$	oxa-di- π -metano	Eq. 1.6
	$C=NR$	1-aza-di- π -metano	Eq. 1.7
	$N=CR_2$	2-aza-di- π -metano	Eq. 1.8
		Ar	diaril-metano
	B	3-bora-di- π -metano	Eq. 1.10
	Si	3-sila-di- π -metano	Eq. 1.11

O exemplo abaixo (Eq. 1.2)⁶ vem de um dos primeiros de muitos trabalhos de H.E. Zimmerman sobre sistemas análogos (Ph = fenila):

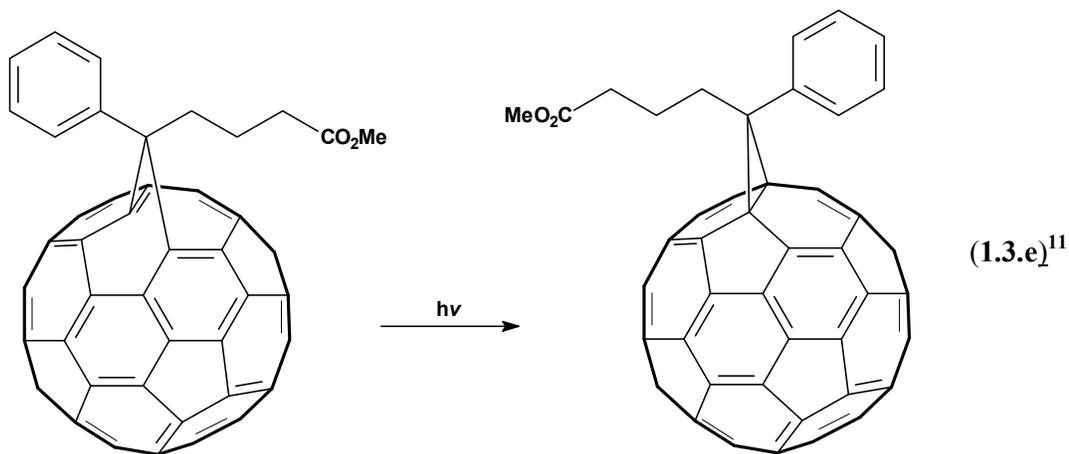
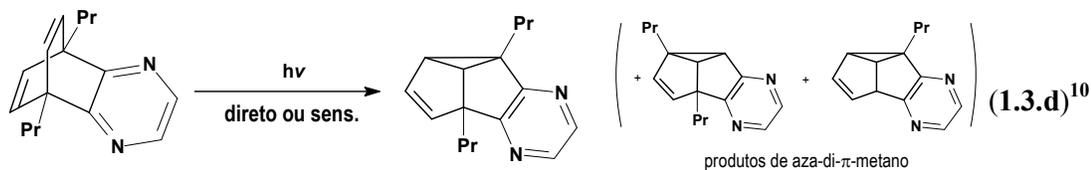
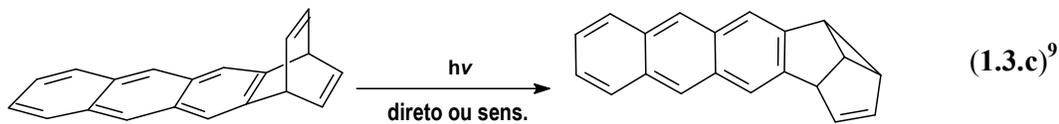


(Φ é o rendimento quântico e r o rendimento químico de produto isolado.)

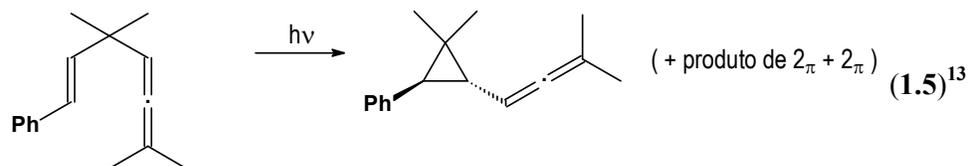
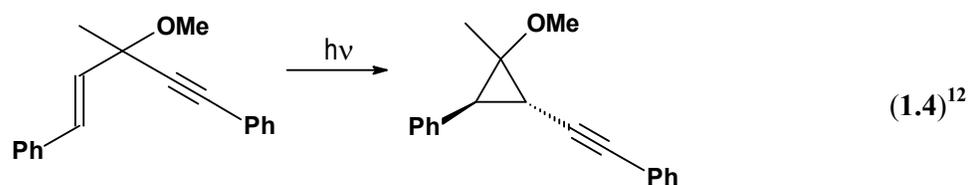
Vários tipos de arilas são possíveis no rearranjo aril-vinil-metano:



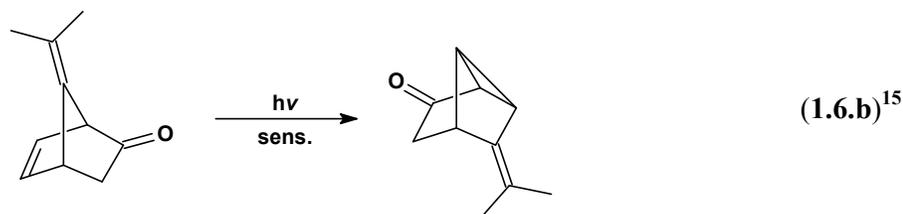
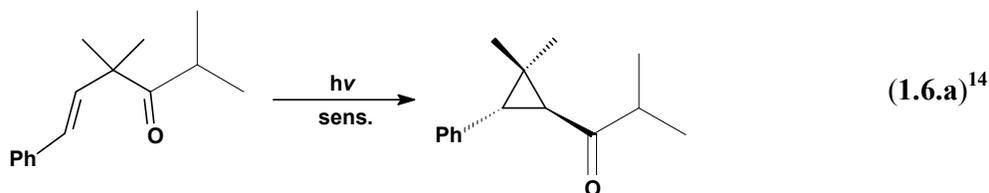
(sens. indica reação do estado excitado *tripleto*, pelo uso de *sensibilizador*.)



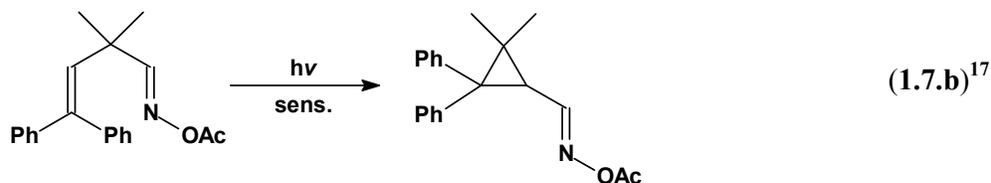
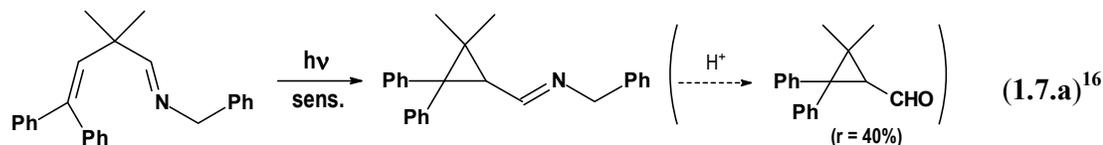
(Aqui a vinila faz parte de um sistema fulleróide.)



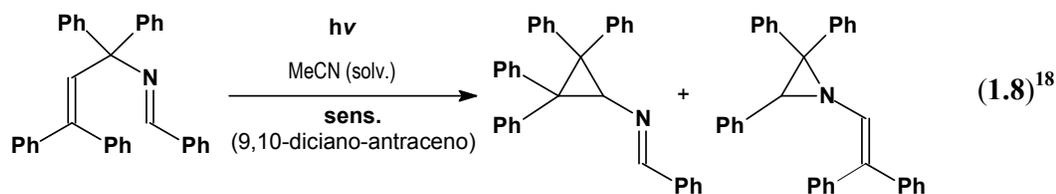
O rearranjo **oxa-di- π -metano** foi descoberto na mesma época que o di- π -metano (anos 60) e é também extremamente comum⁵. O produto formado é sempre uma ciclopropil-carbonila; não há notícia de formação de oxiranas. Como não é área de concentração desta Dissertação serão dados somente (poucos) exemplos, representativos:



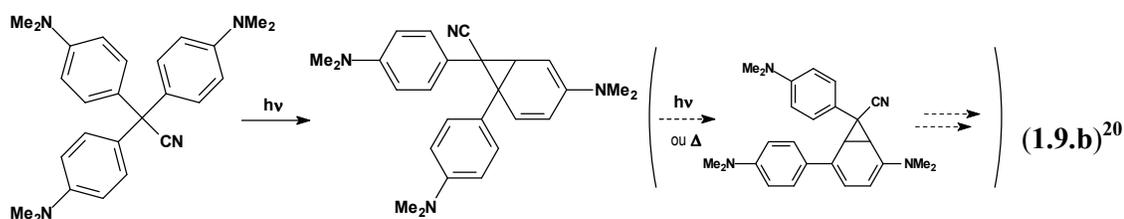
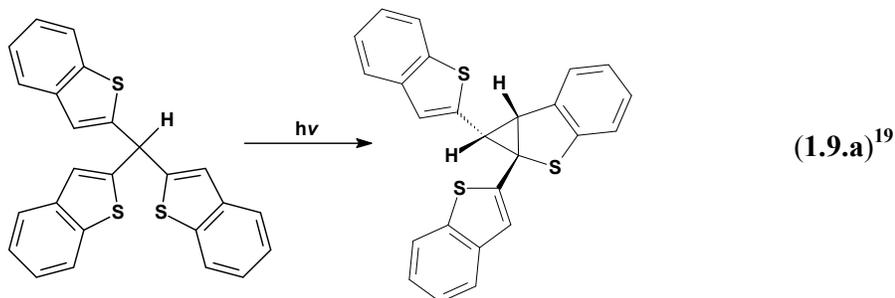
Já o rearranjo **aza-di- π -metano** é bem mais recente. O primeiro exemplo data de 1982 (Eq. 1.7.a).



No exemplo abaixo (Eq. 1.8) pode-se ver o primeiro caso de formação de produto heterocíclico (aziridina) em rearranjo 2-aza-di- π -metano:

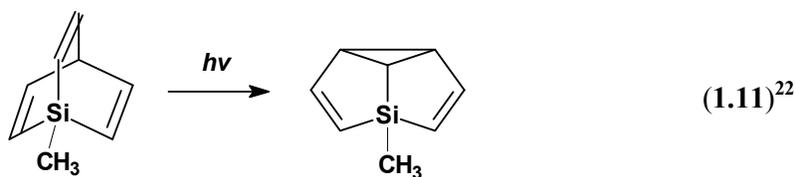
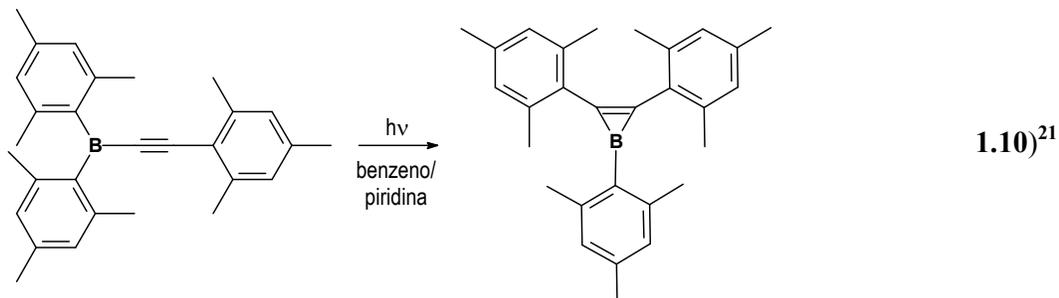


Os exemplos de rearranjo **di-aril-metano** são raros, devido à perda de aromaticidade envolvida:



(A evolução, além do mostrado acima, das transformações fotoquímicas e térmicas neste sistema - uma forma *leuco* do corante *crystal violeta* - leva a produtos finais com o esqueleto da 3-metilfenil-bifenila.)

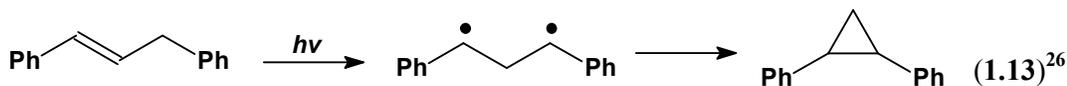
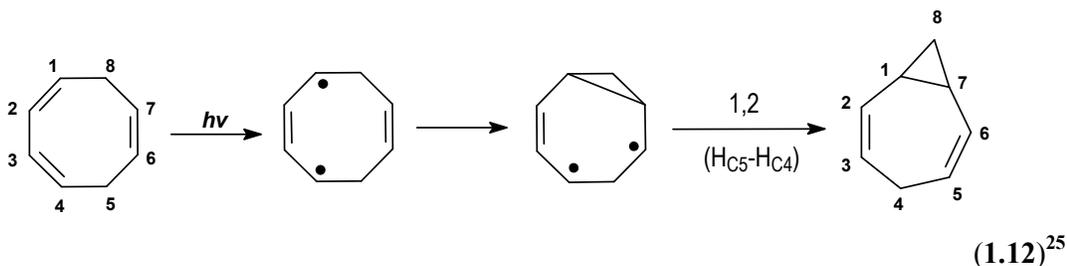
Os dois exemplos abaixo mostram os rearranjos **bora-di- π -metano** e **siladi- π -metano**:



Em 1973, Hixson, Mariano e Zimmerman publicaram uma excelente revisão factual e mecanística sobre o assunto²³. A partir desta época, novos exemplos foram acrescentados e várias outras revisões surgiram, a maioria mostrando a aplicabilidade sintética do rearranjo.^{5a, 5b, 24} (Nesta relação estão excluídas as revisões dedicadas exclusivamente aos rearranjos oxa- e aza-di- π -metano, já que o resto deste trabalho será dedicado principalmente à análise de **sistemas di- π -metano sem heteroátomo**).

1.2. HISTÓRICO E ANÁLISE MECANÍSTICA COM EXEMPLOS

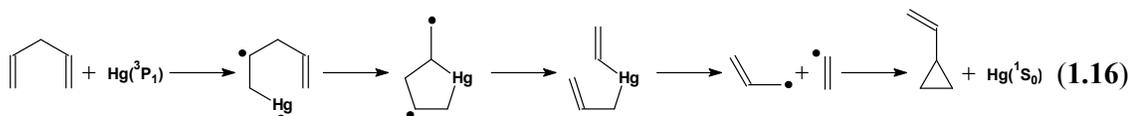
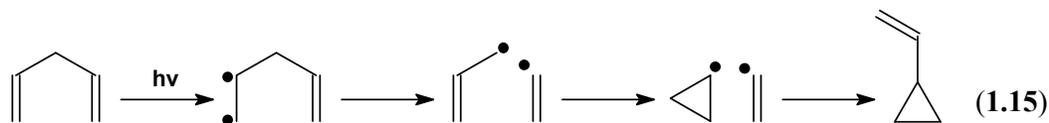
Nos primeiros exemplos observados do que veio a ser chamado de rearranjo di- π -metano (DPM), os mecanismos propostos inicialmente sugeriam o deslocamento de átomos ou grupos (geralmente migração 1,2 de hidrogênio), podendo ou não haver participação de todos os cromóforos da molécula (Eqs. 1.12 e 1.13).



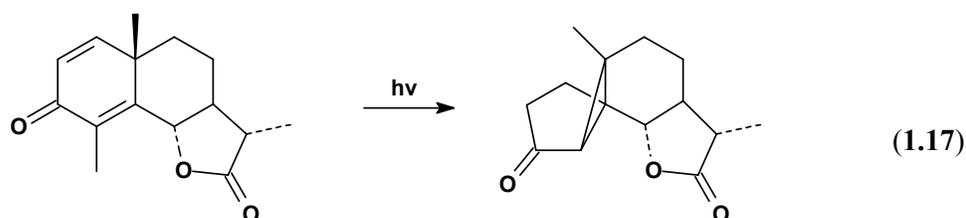
Para o rearranjo de barrileno a semibulvaleno (Eq. 1.14) foi proposta inicialmente a participação simultânea das 3 ligações duplas, com formação intermediária de um birradical²⁷.



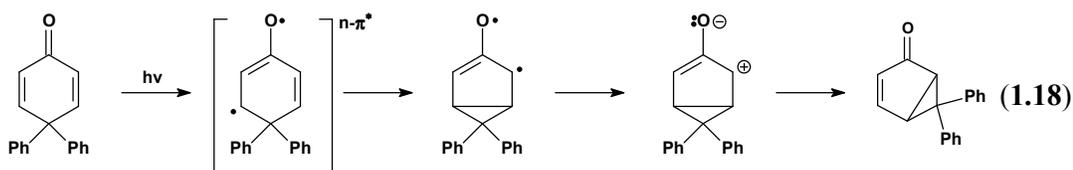
Meinwald e Smith, no estudo da fotoquímica de 1,4-pentadieno²⁸, sugeriram a ocorrência de uma clivagem homolítica seguida de um rearranjo, sem que houvesse separação dos radicais. (Eq. 1.15). Consideravam, também, deslocamento 1,2 de hidrogênio, em um processo mais elaborado, quando utilizado o mercúrio como sensibilizador (Eq. 1.16).



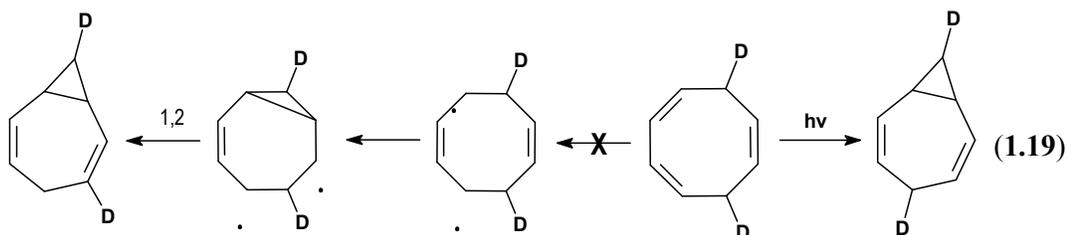
O rearranjo fotoquímico do tipo *santonina* foi estudado desde o século XIX e elucidado em 1958 (Eq. 1.17)²⁹.



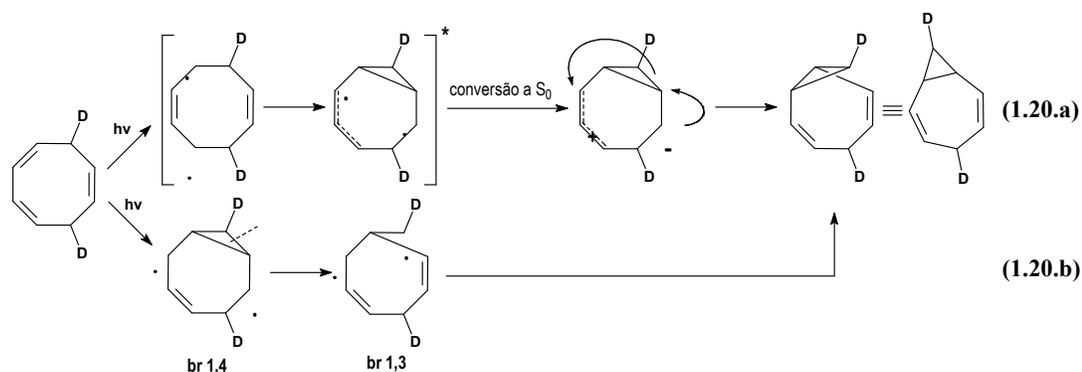
Para difenil-ciclo-hexadienona (análoga à santonina) Zimmerman³⁰ determinou o complexo mecanismo abaixo (Eq. 1.18).



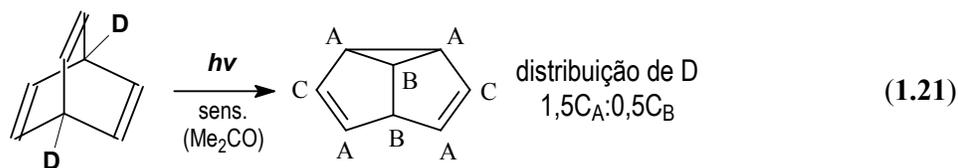
Quando a reação 1.12 foi repetida com reagente deuterado, o produto obtido mostrou que o mecanismo anterior não explicava o resultado (Eq. 1.19):



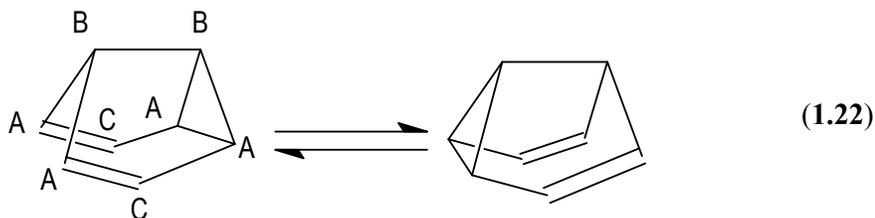
Roth³¹ considerou o mecanismo de reação como análogo a um rearranjo do tipo santonina (Eq. 1.20.a), enquanto Zimmerman³² desenvolveu o mecanismo que, em linhas gerais, é aceito até hoje, que envolve somente duas das ligações duplas (Eq. 1.20.b):



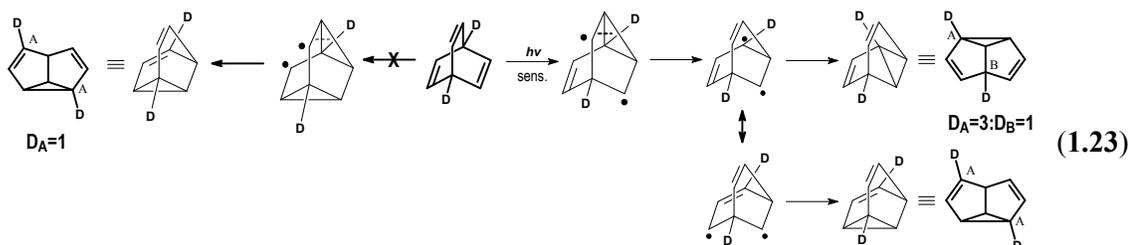
Também no caso do rearranjo do barrileno (Eq. 1.14) a marcação com deutério (Eq. 1.21) mostrou a seguinte distribuição no produto³²:



Este resultado contraria o mecanismo inicial²⁷, o que pode ser percebido após a observação de que o semibulvaleno está sujeito a um rearranjo de Cope degenerado que torna equivalentes os carbonos A, B e C (Eq. 1.22):



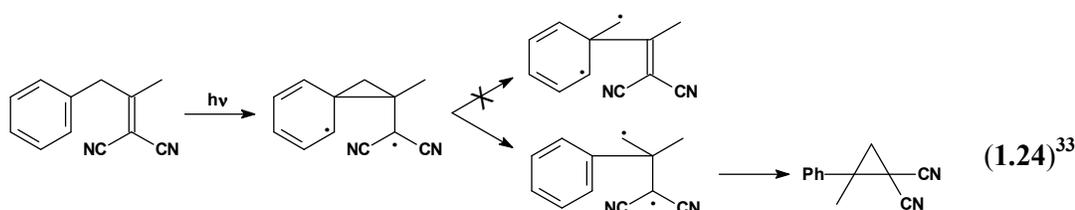
A interpretação de Zimmerman foi (Eq. 1.23)³²:



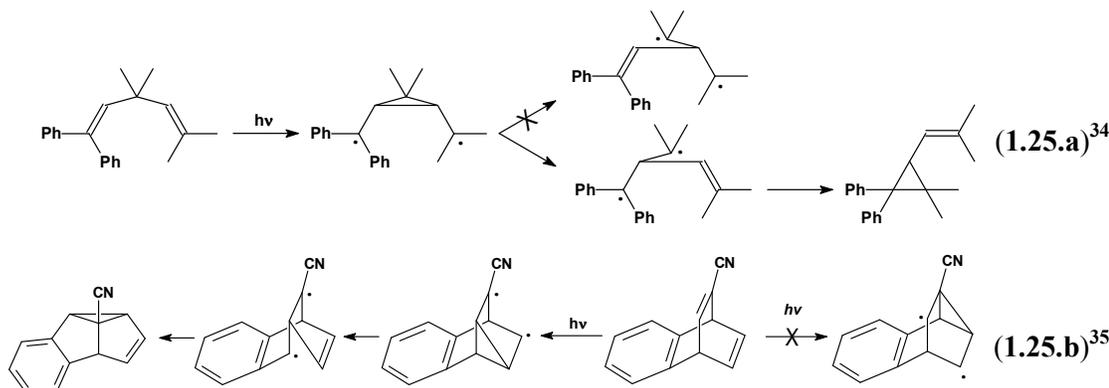
O envolvimento de somente duas ligações duplas, separadas por um carbono saturado, permitia prever a extensão desta reação a outros sistemas com características análogas (Tab. 1.1) e é isto que foi observado nos últimos 40 anos.

A presença dos dois birradicais no mecanismo de reação (Eq. 1.1), permite entender e prever o curso desta quanto à **regioquímica**, empregando as regras de estabilidade destas espécies, familiares aos químicos orgânicos.

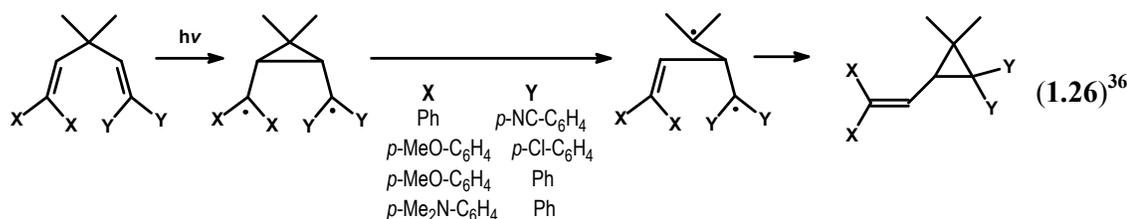
Em sistemas **aril-vinil-metano** a rearomatização dirige a regioquímica:



A formação do radical mais deslocalizado predomina:



Em presença de substituintes retiradores/doadores de elétrons ligados ao birradical 1,4, tende a sobreviver o centro radicalar com substituinte retirador (já que radicais ciclopropilcarbinil seriam geralmente ricos em elétron). Isto leva ao tipo de regioseletividade mostrado abaixo (Eq. 1.27).



O mecanismo em etapas ($\text{di-}\pi\text{-metano}^* \rightarrow \text{br } 1,4 \rightarrow \text{br } 1,3 \rightarrow \text{vinil-ciclopropano}$) racionaliza um grande número de observações experimentais; entretanto, há indicações fortes - baseadas na estereoquímica do rearranjo - de que, quando ocorre do estado excitado singlete, ele é **concertado**³⁷.

Um sistema $\text{di-}\pi\text{-metano}$ é, na formulação de Woodward e Hoffmann³⁸, formado por 3 componentes: Em um rearranjo DPM concertado (singlete), ou um dos componentes tem participação *antarafacial* (e os outros dois, *suprafacial*) ou os 3 componentes têm participação antarafacial. Já na formulação de Zimmerman³⁹ o rearranjo, se concertado, ocorre através de um ciclo de 6 orbitais e, para ser permitido (*aromático*) no estado excitado, deve ter uma *inversão de fase* (sistema *Möbius*). Uma análise mais detalhada mostra que, geralmente, a combinação $2\pi_a + 2\sigma_a + 2\pi_a$ é a mais favorável.

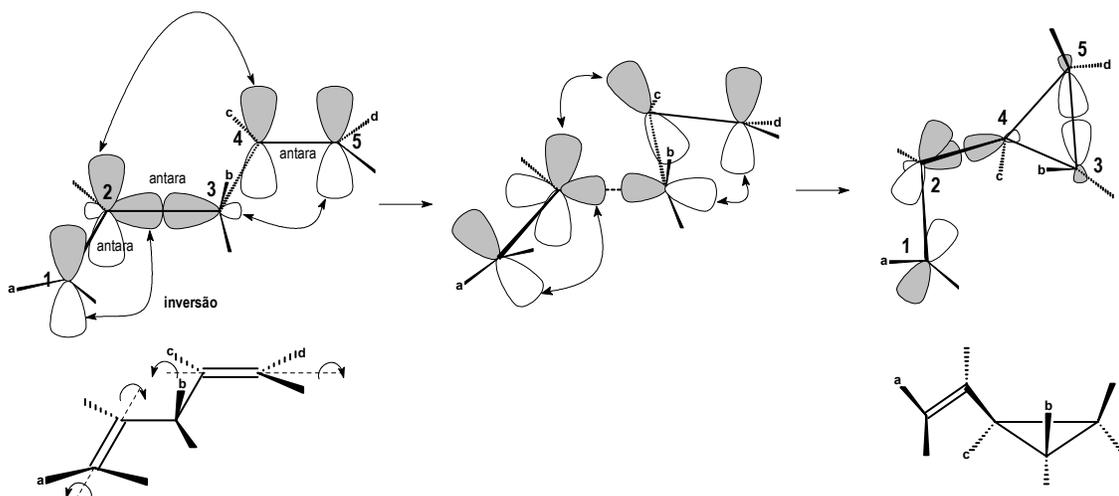
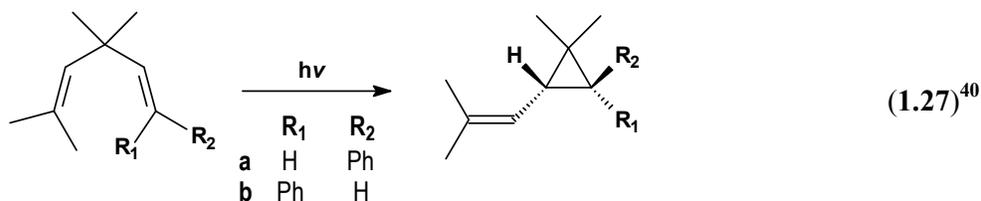
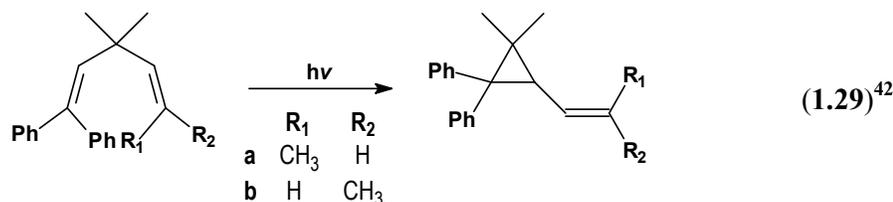
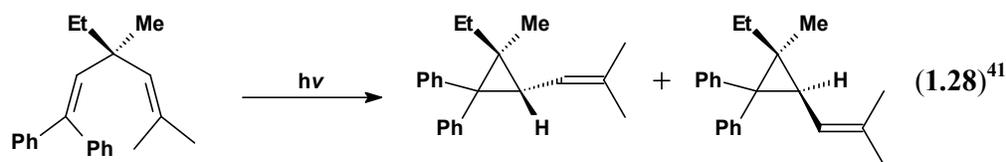


Figura 1. Mecanismo concertado para o rearranjo DPM (singlete).

As conseqüências **estereoquímicas** decorrentes desta organização (Fig. 1) durante rearranjo são:

1. Retenção da estereoquímica na dupla ligação que migra.
2. Inversão do carbono central (*metano*).
3. Retenção da relação E/Z na dupla que cicliza e no ciclopropano.





Na época de seus primeiros estudos sobre o rearranjo de barreleno a semibulvaleno Zimmerman realizou **cálculos teóricos** que mostravam os birradicais **br 1,4** e **br 1,3** como mínimos locais de energia^{32,b} (Fig. 2.a). O interessante é que mais de vinte anos depois, com métodos de cálculo muito mais poderosos, o mesmo resultado, qualitativamente, foi obtido⁴³ (Fig. 2.b).

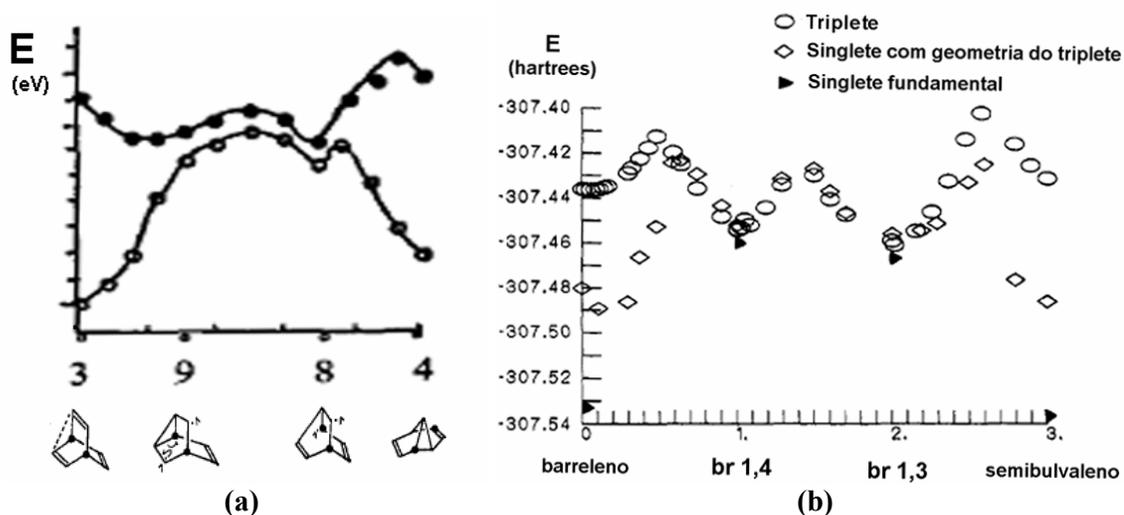


Figura 2. Perfis de energia calculados para a reação barreleno \rightarrow semibulvaleno. (a): Ref. 32.a. (b) Ref. 43.

Observe-se que na Fig. 2.b estão incluídos valores de energia para o estado singlete. Em vários trabalhos e revisões^{5b, 24d} afirma-se que, mesmo que não sejam intermediários propriamente ditos, os birradicais br 1,4 e br 1,3 deverão ser, pelo menos, pontos de percurso nas superfícies de energia dos rearranjos DPM.

Esta posição foi contestada por cálculos teóricos empregando o método *ab-initio* CASSCF/4-31G e o sistema modelo 1,4-pentadieno, que mostraram evolução direta do dieno

excitado para o br 1,3, onde ocorre conversão interna de volta ao estado fundamental, com formação do produto ou reversão a reagente⁴⁴.

Mais recentemente, um reinvestigação detalhada do sistema da Eq. 1.13 e análogos, incluindo estudos fotofísicos (fluorescência e cinética) além de fotoquímicos, inclusive com variação de temperatura, levou à reafirmação da existência dos dois birradicais como intermediários⁴⁵ (Fig. 3):

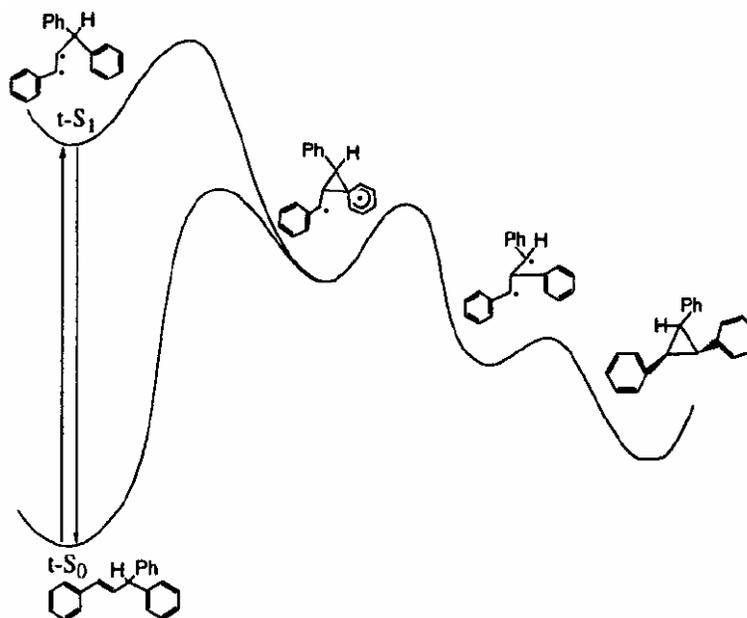


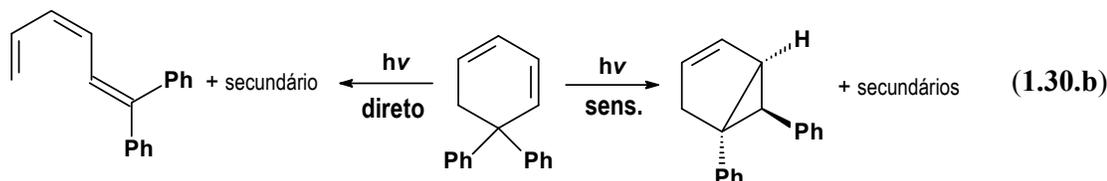
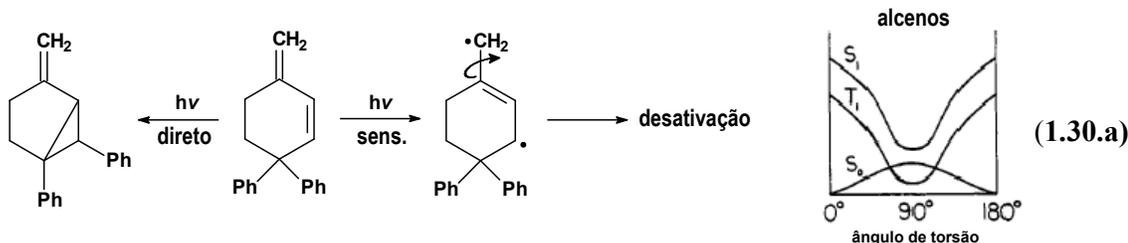
Figura 3. Esquema da superfície de energia potencial para a reação *t*-1,3,3-trifenil-prop-1-eno → 1,2,3-trifenil-ciclopropano⁴⁵.

Ao que parece, esta questão está à espera de estudos teóricos com métodos *ab-initio* confiáveis, aplicados a sistemas mais representativos (complexos), que possam fornecer um cotejo elucidativo com os dados experimentais.

Existe uma regra geral quanto à **multiplicidade do estado excitado** que sofre o rearranjo que diz:

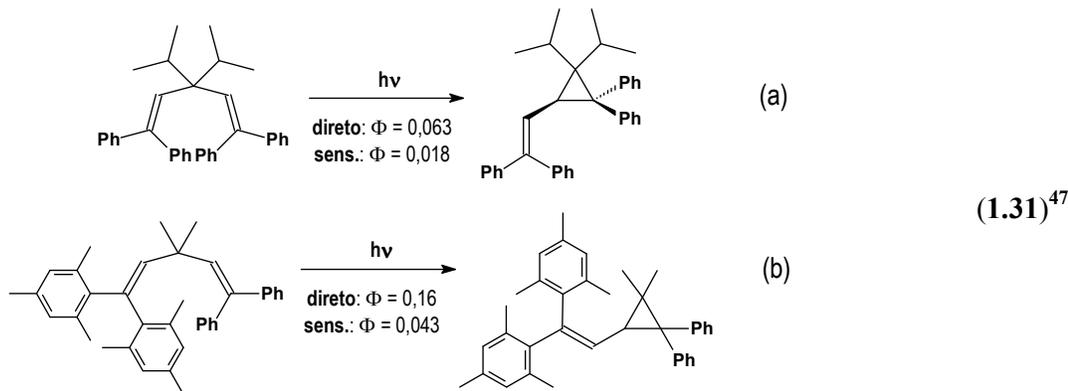
sistema	singlete	triplete
acíclico	di- π -metano	inerte (ou isomerização <i>E/Z</i>)
cíclico	reações competitivas	di- π -metano

Um dos primeiros estudos que fundamentaram esta regra está sumarizado na Eq. 1.30⁴⁶ (e na **figura**, adaptada da Ref. 46, que acompanha):

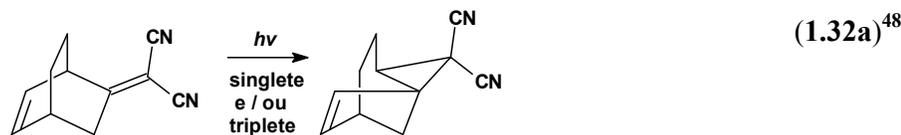


A racionalização é que o estado triplete acíclico tem um caminho de desativação facilitada pela existência de pontos de degeneração com S_0 na coordenada de torção (*efeito de rotor livre*), enquanto que o singlete cíclico tem à sua disposição outros rearranjos pericíclicos que competem eficientemente com o DPM.

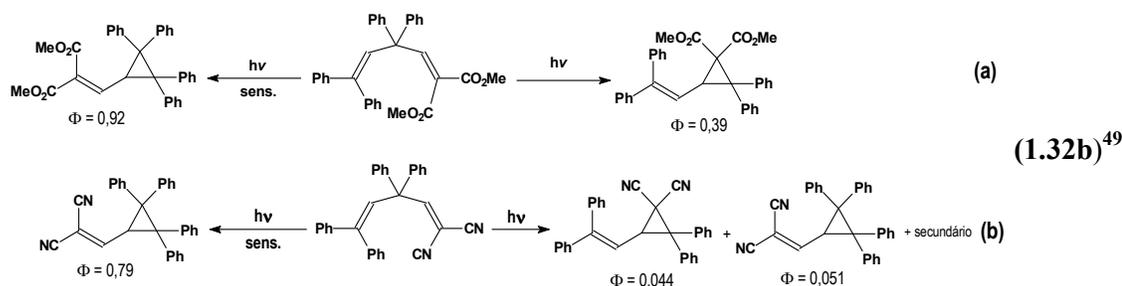
Com é de se esperar, há muitas exceções a esta regra. Por exemplo:



O congestionamento estérico inibe o efeito de rotor livre e restitui a reatividade do triplete e é, também, a causa da preferência pelo produto em **1.31.b** (em vez daquele com as duas mesitilas ligadas ao anel). Isto provavelmente também ocorre abaixo:



Em certos casos a **regiosseletividade** do rearranjo DPM varia com a multiplicidade do estado excitado:



Zimmerman explica estes resultados mostrando que a presença de substituinte polar terminal em um birradical 1,3 tende a estabilizar S_1 (e diminuir a separação S_1-T_1), ao passo que se os 2 substituintes terminais forem apolares, é T_1 estabilizado (com aumento da separação). Como a separação S_1-T_1 está relacionada a K , a *integral de troca* no tratamento teórico, definem-se *processos de K pequeno*, que ocorrem preferencialmente do estado excitado singlete, e os de *K grande*, preferenciais do tripleto (Fig.4).

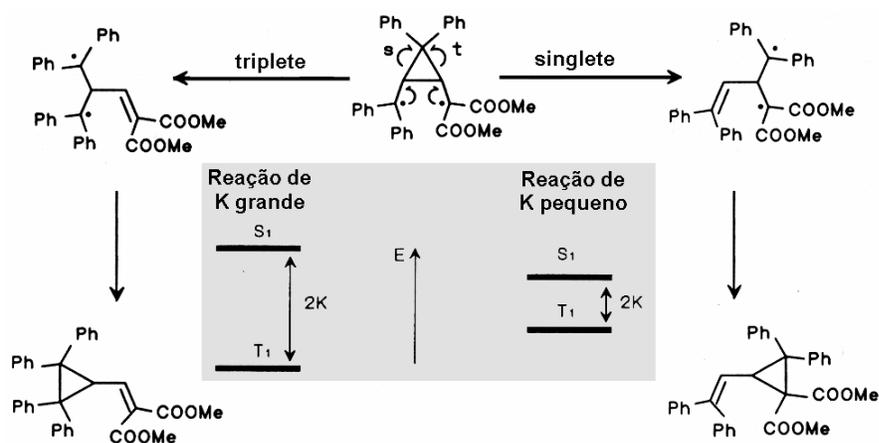
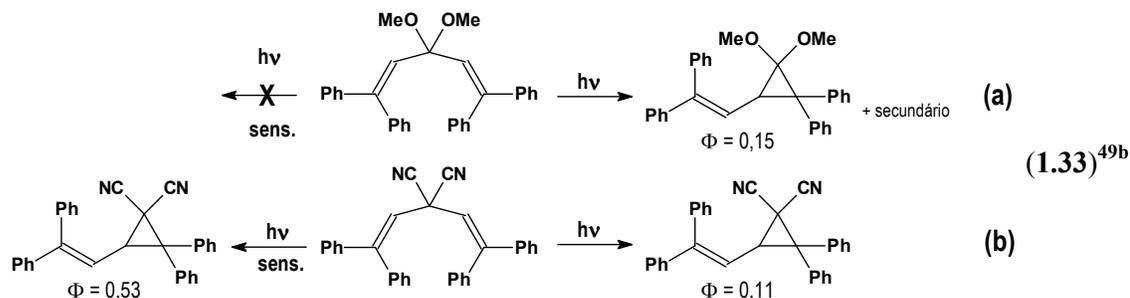
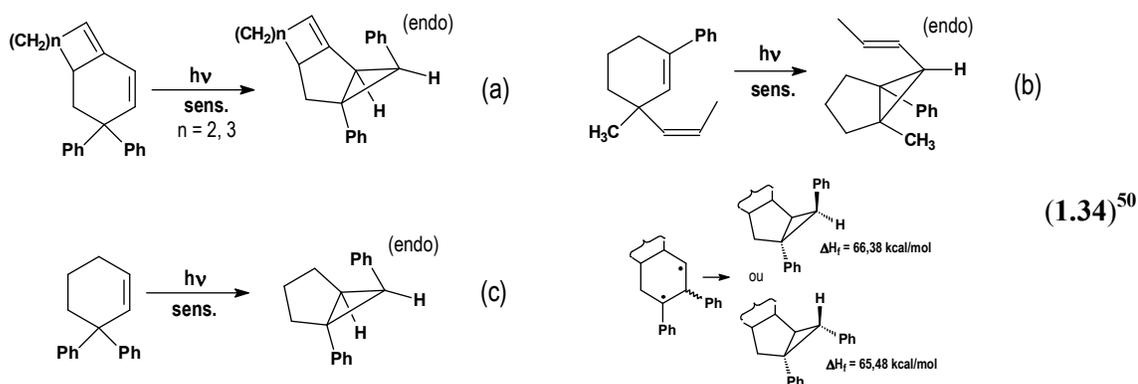


Figura 4. Controle da multiplicidade por K . [Adaptado da Ref. 24.d, p. 187 e 188.]

Outros resultados tendem a confirmar esta análise (Eq. 1.33; apesar de 1.33.b ser um tanto discordante):



Rearranjos DPM que ocorrem do tripleto exibem, em vários casos, uma **estereosseletividade** intrigante: formam-se os isômeros (*endo*) termodinamicamente menos estáveis como produtos exclusivos (no caso de 1.34.c^{50c} o isômero *exo* também se forma, possivelmente a partir do *endo*; Fig. 1.34). [Cálculos semiempíricos AM1 atribuem aos isômeros *exo* e *endo* de 1.34.c as entalpias de formação, $\Delta H_f = 65,484$ e $66,378$ kcal/mol, respectivamente.]



Su⁵¹ analisou este problema considerando os movimentos moleculares dotados da simetria adequada a facilitar o *acoplamento spin-órbita* e promover o cruzamento entre sistemas (*c.i.s.*) de T₁ de volta a S₀. Os movimentos em questão levam às interações de orbitais necessárias à formação do produto de rearranjo DPM com a estereoquímica observada (a Fig. 5 exemplifica este tratamento para o 3,3-difenil-cicloexeno).

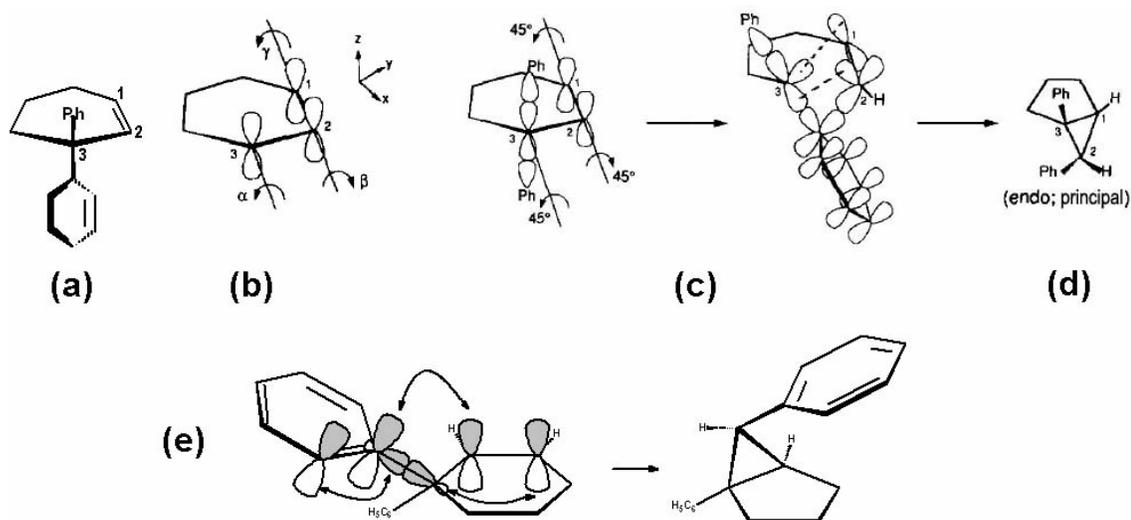


Figura 5. Promoção de *c.i.s.* T₁→S₀ por *acoplamento vibrônico*. (a): Reagente: 3,3-difenil-cicloexeno. (b): Orbitais envolvidos na análise (note que só a componente 2p_Z do orbital sp³ centrado em C3, entre C3 e a fenila que migra, é incluída) e os movimentos relevantes.

(c): Interações de orbitais decorrentes dos movimentos moleculares em (b). (d): Produto *endo* do rearranjo DPM no tripleto. (e): Análise do rearranjo pelas regras de Woodward-Hoffmann (formulação de Zimmerman).[Obs.: (b), (c) e (d) copiados da Ref. 51.]

É interessante que as conseqüências estereoquímicas da análise de Su para o acoplamento vibrônico (concertado) de $T_1 \rightarrow S_0$ são as mesmas que o indicado pela aplicação da regras de Woodward-Hoffmann ao (hipotético) rearranjo do singlete (Fig. 5. e), entretanto estas reações acima (Eq. 1.34.a e b) ocorrem exclusivamente do tripleto.

Um outro trabalho teórico discute a reatividade do tripleto de 1,4-pentadienos, confirmando a existência de birradicais 1,3 e 1,4⁵².

O mais recente estudo teórico do rearranjo DPM trata da transformação (no estado tripleto) barrileno \rightarrow semibulvaleno (Eq. 1.14), mas também aborda o caso singlete/sistema acíclico⁵³. Foi feito um estudo detalhado das superfícies de energia potencial S_0 , S_1 e T_1 usando métodos CASSCF(8,8)/6-31g* e CASPT2(8,8)/6-31g*. Os resultados estão resumidos na Fig. 6.

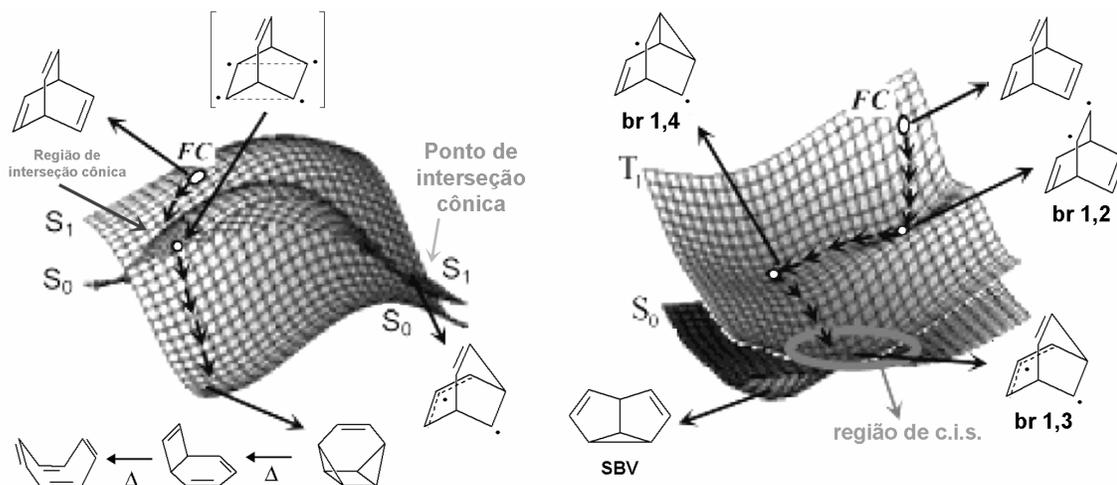


Figura 6. Superfícies de energia de S_1 e T_1 (e S_0) para o barrileno e fotoprodutos. [Adaptado da Ref. 53.]

Os pontos *FC* (de Franck-Condon) marcam as posições em que a molécula chega a cada estado excitado, após excitação (S_1) ou transferência de energia (T_1).

Em T_1 , a região de *c.i.s.* T_1 - S_0 (correspondente ao *efeito de rotor livre* - ver figura da Eq. 1.30.a) está 39 kcal/mol acima de **br 1,2** devido à restrição estrutural ao movimento de torção. O sistema evolui para o mínimo **br 1,4** e daí para **br 1,3**, que fica em região de *c.i.s.*, onde ocorre a volta a S_0 e a religação para formar SBV (semibulvaleno), o produto.

Já em S_1 , o *ponto de interseção cônica* que levaria à *conversão interna* de volta a S_0 (com formação de **br 1,3** e, daí, SBV), apesar de ter energia bem baixa, está separado da geometria *FC* por uma barreira intransponível; o sistema passa à *região de interseção cônica* correspondente à *cicloadição [2 + 2]* e, já no estado fundamental, evolui termicamente até o produto final, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno.

Afirma-se⁵³ que, sem as restrições estruturais, o sistema em S_1 iria evoluir diretamente até o ponto de interseção cônica (**br 1,3**), resultando no rearranjo DPM, como seria o caso em sistemas acíclicos.⁴⁴

A **participação de íons radicais** no rearranjo DPM foi avaliada em vários trabalhos, porém geralmente a formação de *zwitterions* (íons dipolares) se mostrou um mecanismo de competição, freqüentemente levando à desativação do estado excitado, sem rearranjo⁵⁴. No caso da reação da Eq. 1.24, o efeito de substituintes no anel aromático foi uma correlação positiva entre os Φ_{DPM} e as constantes σ^+ de Hammett³³. A interpretação está mostrada na Figura 7.

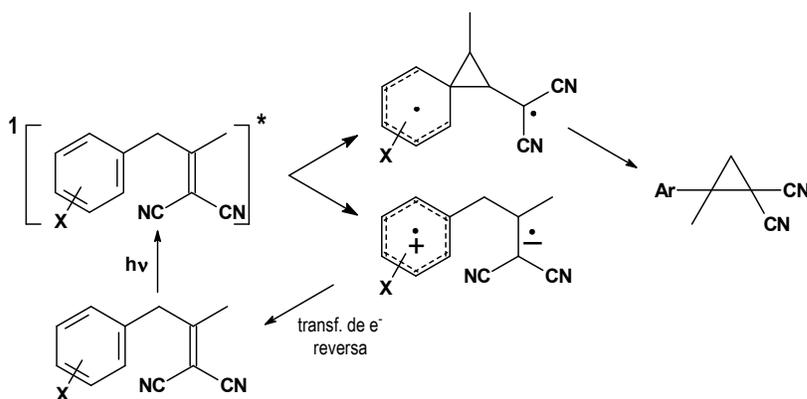


Figura 7. Competição entre rearranjo DPM e desativação por transferência de elétron.³³

Durante muito tempo o rearranjo di- π -metano foi visto com exemplo típico de reação exclusivamente fotoquímica, que só ocorre em estados eletronicamente excitados. Entretanto, a partir de 1997⁵⁵ descobriu-se que em vários casos, principalmente de sistemas aza-di- π -metano, os respectivos **ânions radicais** ou **cátions radicais**, no estado fundamental, são capazes de produzir o rearranjo. Esses íons radicais são produzidos por transferência de elétron de, ou para, sensibilizadores no estado excitado. Um doador típico é a N,N-dimetilanilina (DMA); retiradores muito usados são 9,10-dicianoantraceno (DCA) e 2,3,5,6-tetrametil-1,4-benzodicarbonitrila (1,4-dicianodureno, DCD).

Um exemplo de rearranjo via **cátion radical** está mostrado na Eq. 1.8. Esta reação (e outras análogas) podem ser provocadas tanto por transferência de energia quanto de elétron (Fig. 8)¹⁸.

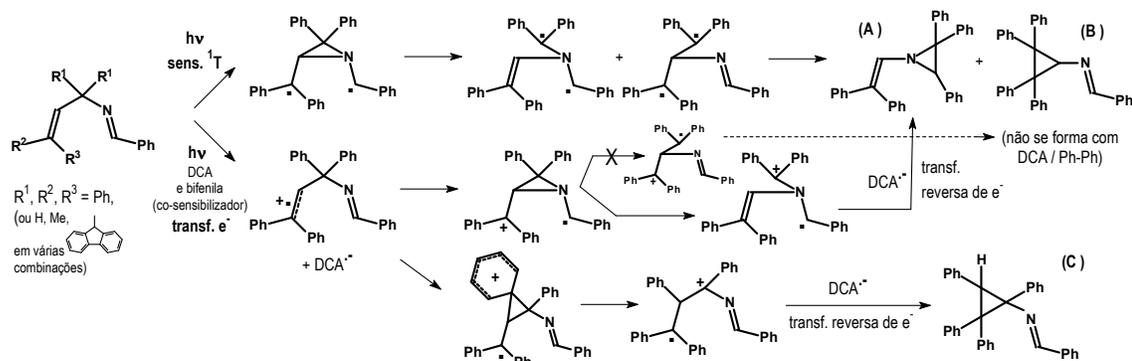


Figura 8. Fotoquímica DPM do triplete e do cátion radical de 2-azadienos¹⁸.

Na Fig. 8 deve-se observar que o produto **C** resulta de rearranjo di-aryl-metano, com migração de fenila.

Em outros casos foi conseguido o rearranjo usando sensibilizadores doadores de elétrons, e o mecanismo é via **ânions radicais** (Fig. 9)⁵⁶. A alternativa (a), em que o ânion radical se rearranja muito rapidamente, dentro de *gaiola de solvente*, pode explicar a ausência de efeito com a variação da polaridade do solvente, constatada em certos casos.

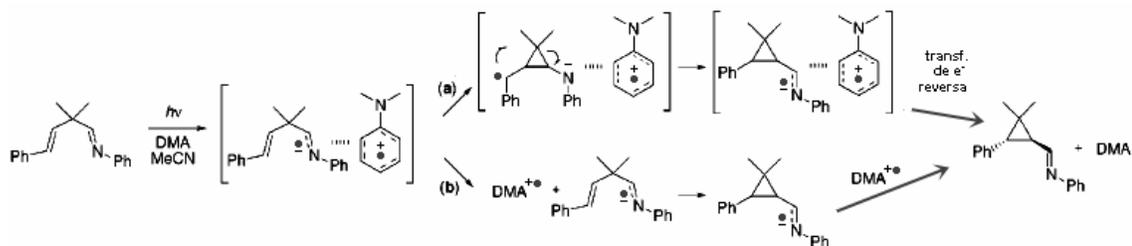


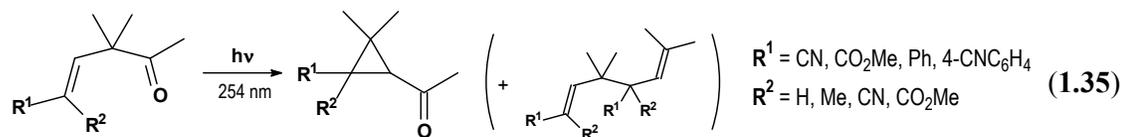
Figura 9. Opções de mecanismo de rearranjo de 1-aza-dieno, via ânion radical⁵⁶.

A reação mostrada na Eq. 1.25 também foi promovida eficientemente por doação de elétron pelo estado excitado de DMA, em acetonitrila ($r = 34\%$)⁵⁶; esta eficiência pode ser comparada com $r = 5\%$ e $\Phi = 0,008$ para sensibilização com benzofenona e $\Phi = 0,097$ para irradiação direta³⁴.

Finalmente, estudos recentes⁵⁷ sobre a reação da Eq. 1.13, com variação de solvente e comprimento de onda de irradiação (λ), mostraram um grande aumento de rendimento quântico do rearranjo DPM para baixo λ (254 nm) e solvente polar (acetonitrila). A

explicação proposta sugere que o rearranjo DPM poderia estar ocorrendo do segundo singleto excitado, S_2 .

O rearranjo oxa-di-p-metano abaixo (Eq. 1.35), que ocorre por irradiação direta, também foi atribuído ao estado S_2 do alceno⁵⁸:

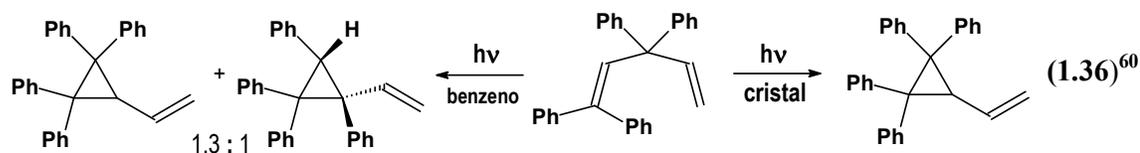


1.3. ALGUNS ASPECTOS EM DESTAQUE

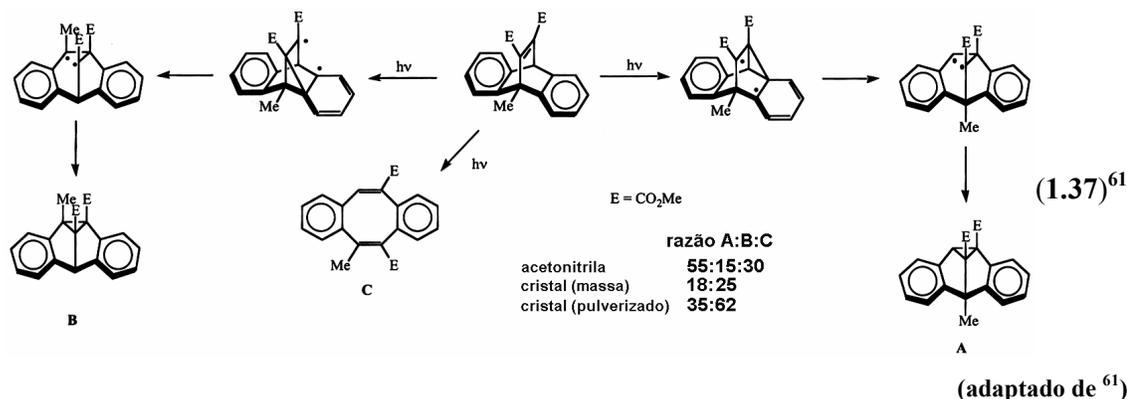
Apesar da intenção de não estender excessivamente esta Introdução, foram selecionados alguns tópicos adicionais referentes ao rearranjo DPM, julgados particularmente interessantes.

1.3.1. INFLUÊNCIA DO MEIO E SELETIVIDADE

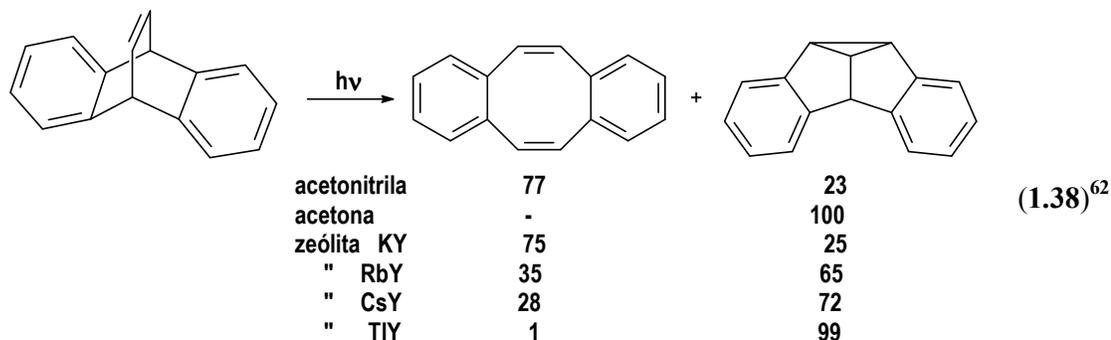
O fato do substrato ser irradiado puro, em fase sólida, cristalina, em vez de dissolvido nos solventes usuais, pode alterar profundamente o curso da reação⁵⁹, devido à diferença no ambiente que cerca cada molécula que reage. Por exemplo:



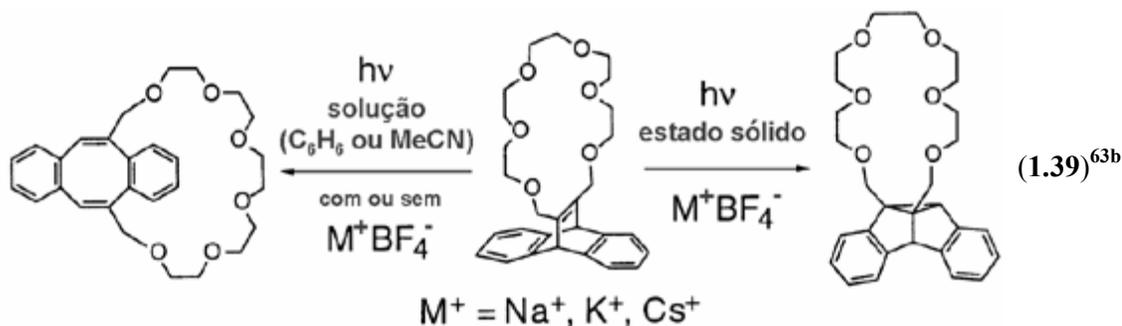
A fotoquímica de barrilenos com variação do meio tem sido bastante estudada:



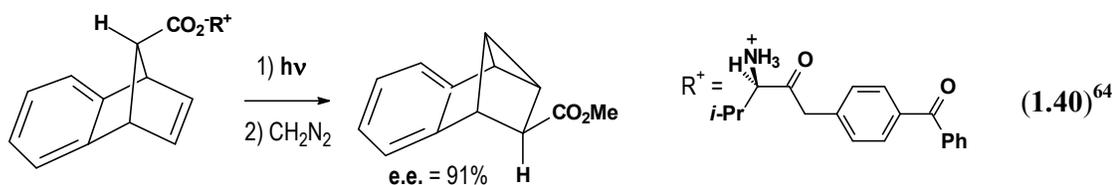
A inclusão em zeólitas do tipo Y (com troca por diferentes metais) pode, inclusive, levar a grande aumento da formação de T₁ por *efeito de átomo pesado externo* (no caso, o tálio)



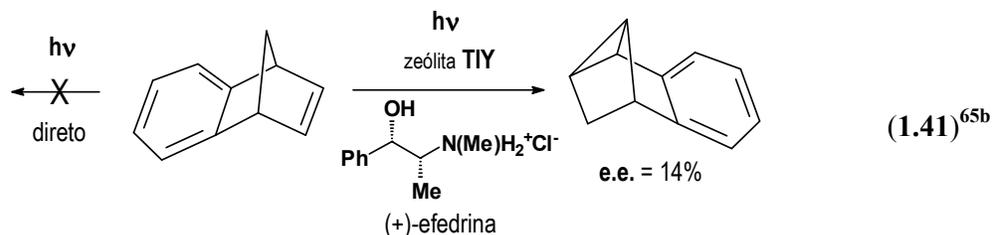
A fusão de um éter em coroa à estrutura de um dibenzobarrileno permite a complexação de cátions alcalinos. Estes, quando interagem, em estado sólido, com os anéis aromáticos, facilitam o cruzamento S₁-T₁ (*efeito de cátion leve*)^{63a,c}; em solução, haveria polarização no estado excitado do complexo e ejeção do cátion, antes do *c.i.s.*^{63b}.



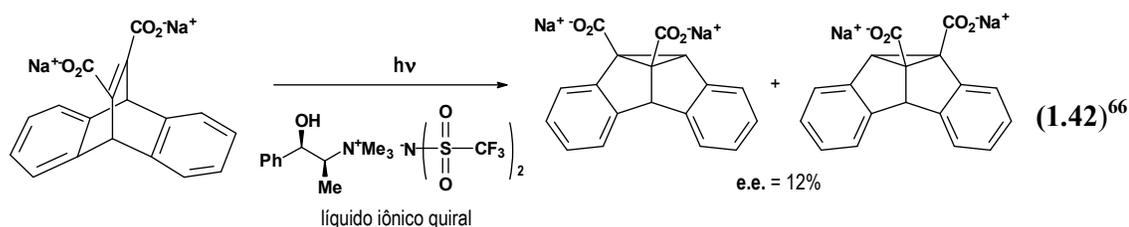
O uso de sensibilizadores quirais intimamente ligados ao substrato e irradiação no estado sólido, é capaz de conferir quiralidade (medida pelo *excesso enantiomérico, e.e.*) a um produto que, normalmente, se formaria como racêmico



A co-inclusão de um *indutor quiral* na zeólita TIY, juntamente com o substrato, também é capaz de induzir quiralidade ao produto⁶⁵:



Outra estratégia para induzir quiralidade é o uso de líquidos iônicos quirais como solventes:



O passo seguinte, pela lógica, no uso de indutores de quiralidade e suporte sólido, foi a síntese deste ligado ao indutor. O resultado foi um excesso enantiomérico (ainda) modesto.⁶⁷

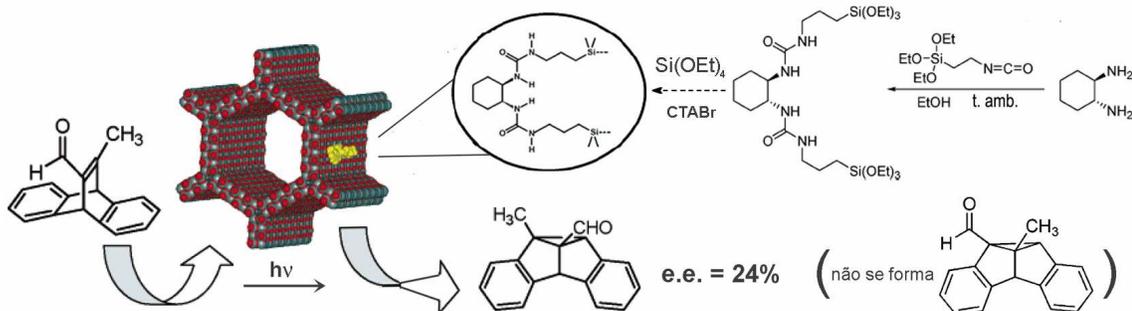


Figura 10. Indução de quiralidade por sílica quiral sintética. [Adaptado da Ref. 67.]

(Observa-se que o produto alternativo (Fig. 10), entre parênteses, que não se forma - nem por irradiação convencional - corresponde à formação de birradical 1,4 menos estável.)

Um dos exemplos mais espetaculares de indução de quiralidade tem já mais de 20 anos⁶⁸: O dibenzobarrileno-diéster abaixo (Fig. 11), com as duas alcoxilas sendo isopropanoílas, cristaliza de cicloexano, espontaneamente, em cristais quirais (conformação mostrada). Esses cristais, quando irradiados (laser de N₂, λ = 337 nm), fornecem o produto de somente um dos 4 modos iniciais de ligação possíveis (para formar os br 1,4), com e.e. = 100%. (Em solução o produto formado é racêmico).

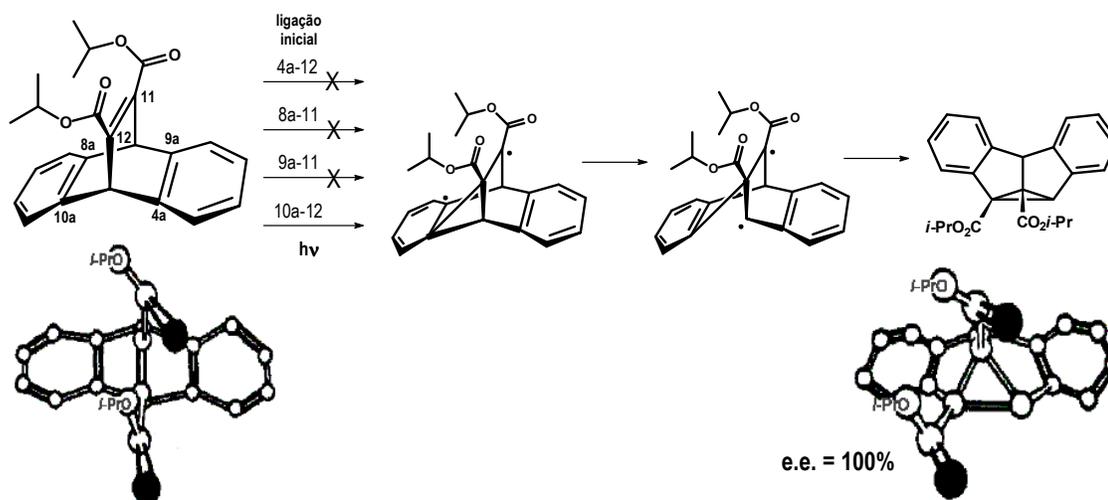
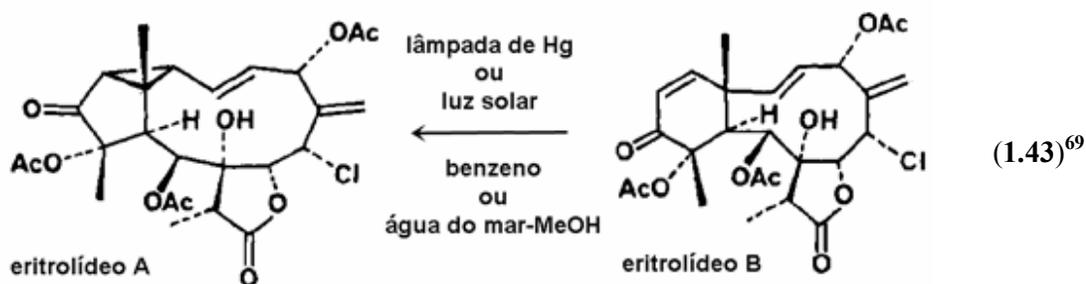


Figura 11. Fotoquímica enantiospecífica de um cristal quiral de reagente aquiral.

1.3.2. REARRANJO DI- π -METANO E PRODUTOS NATURAIS

Etapas fotoquímicas em processos biossintéticos não são muito comuns (fora uns poucos exemplos clássicos, como o da vitamina D), possivelmente porque a evolução cuidou da estabilidade dos sistemas biológicos frente à luz. Uma exceção conhecida^{69a} é o envolvimento do rearranjo DPM na conversão do *eritrolídeo B* em *eritrolídeo A*, produtos naturais encontrados no octocoral *Erythropodium caribaeorum* (Eq. 1.43).



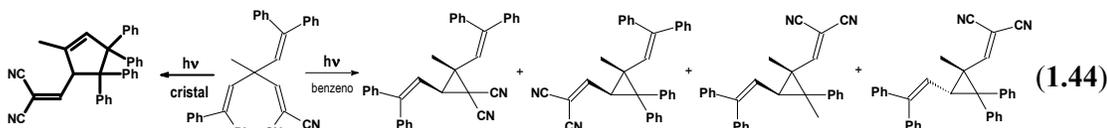
Recentemente foi encontrada outra substância (o *aquariolídeo A*), nesse mesmo organismo, cuja biossíntese também parece envolver o rearranjo DPM.^{69b}

1.3.3. ALGUMAS REAÇÕES COMPETITIVAS

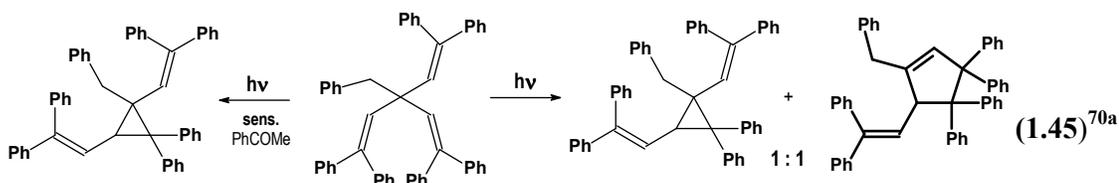
Como foi visto em 1.2., processos como isomerização *E-Z* e cicloadição [2 + 2], etc., são capazes de competir, em vários casos, com o rearranjo DPM. Recentemente surgiram dois

tipos de reação competitiva que parecem ter uma certa generalidade. Um deles foi batizado (por Zimmerman) de *rearranjo tri- π -metano*, nome auto-explicativo.

Este rearranjo havia sido visto⁶⁰, ocorrendo em fase sólida (Eq. 1.44).



Mas, a partir de 2000^{70a} apareceram vários relatos de ocorrência em solução⁷⁰:



O mecanismo proposto começa como no rearranjo DPM:

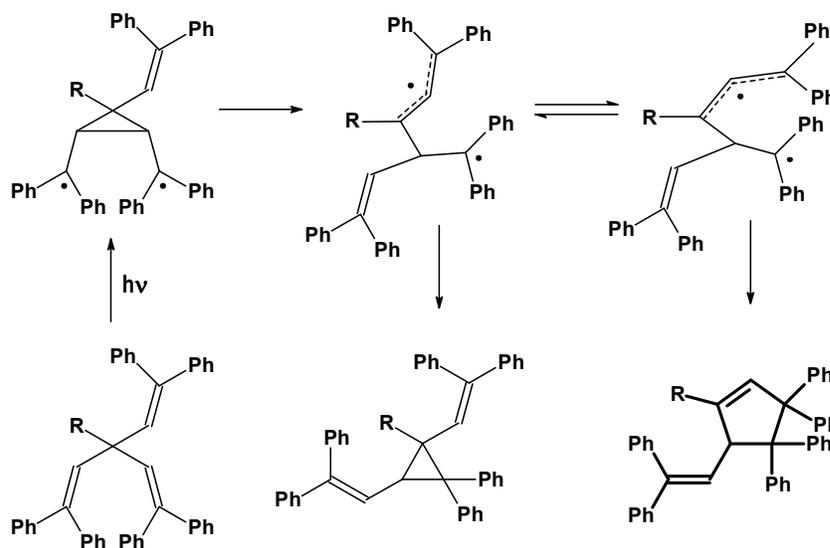
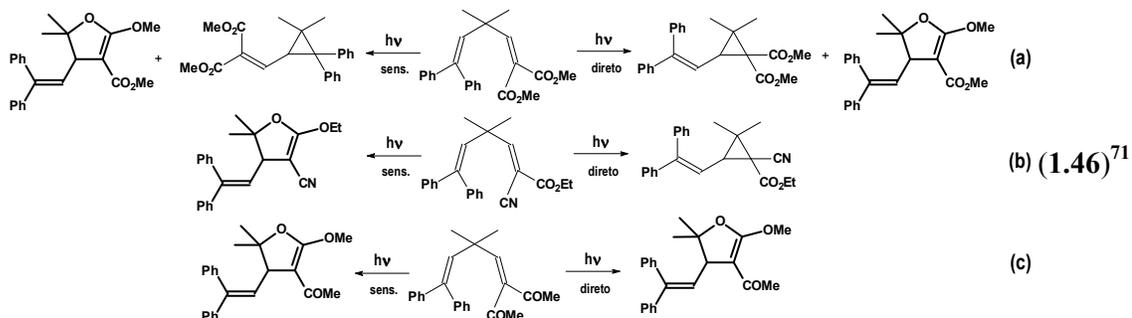


Figura 12. Mecanismo da competição entre rearranjos DPM e tri- π -metano.^{70a}

O outro processo, chamado por Zimmerman de *rearranjo di- π -metano divergente* (“*diverted*”), é observado em sistemas DPM que portam carbonila (Eq. 1.46).⁷¹



O mecanismo proposto⁷¹ está na Fig. 13.

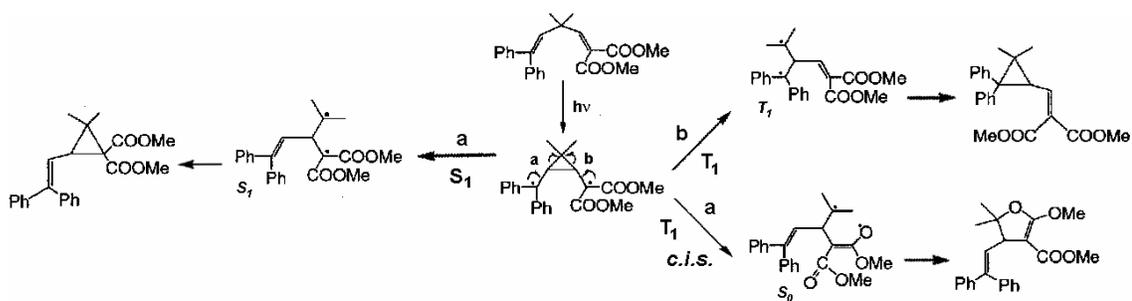


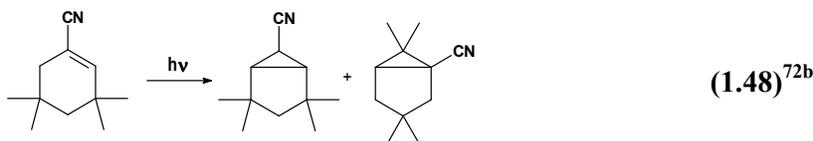
Figura 13. Mecanismo para o rearranjo di- π -metano divergente.

1.4. O MECANISMO π -METANO

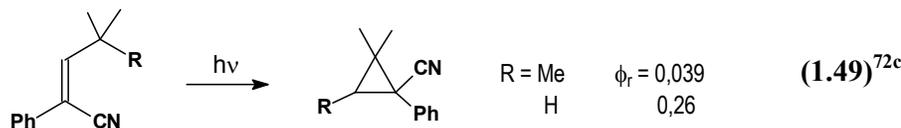
A formação fotoquímica de ciclopropanos a partir de sistemas π -metano (carbono sp^3 ligado diretamente a somente uma dupla ligação) é permitida pelas regras de Woodward-Hoffmann ($[\sigma 2_s + \pi 2_s]$ ou $[\sigma 2_a + \pi 2_a]$) ou pode ocorrer por ciclização de um dirradical 1,3 formado após migração 1,2; há vários exemplos que mostram essa reação (Eqs. 1.47, 1.48 e 1.49)⁷²:



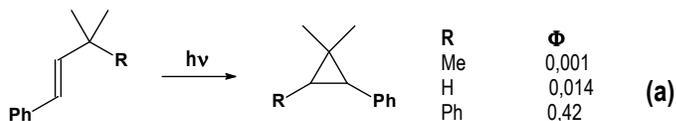
(1.47)^{72a}



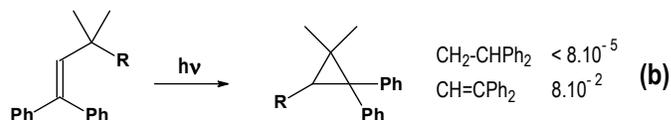
(1.48)^{72b}



Mas foi demonstrado (Eqs 1.50.a^{73a} e 1.50.b^{73b}) que na presença de uma segunda ligação π o rearranjo di- π -metano prevalece fortemente:

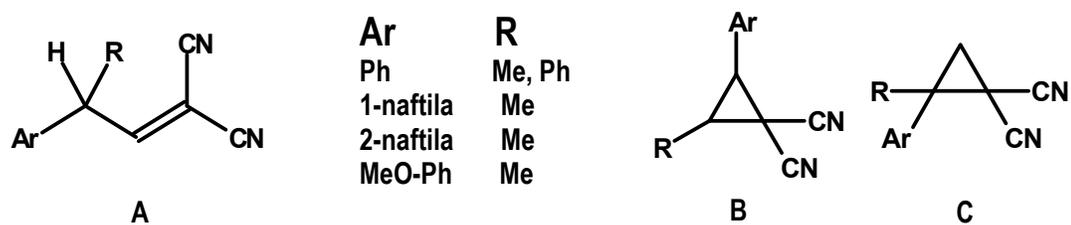


(1.50)⁷²



1.5. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo contribuir para o esclarecimento dos processos fotoquímicos de moléculas do tipo arilvinil-metano contendo duas ligações π unidas através de um carbono hibridizado sp^3 , que além de sustentar as duplas tem a ele ligado um H e (arila ou metila) - **A**, abaixo. Estas moléculas apresentam a possibilidade de formação de ciclopropanos por dois mecanismos: rearranjo do tipo di- π -metano (produto **B**) e rearranjo do tipo π -metano (produto **C**). A competição entre estes dois rearranjos deve ser afetada pelo potencial de ionização do grupo Ar.



2. EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESES (preparação dos substratos para irradiação)

2.1.1 MÉTODOS GERAIS

As sínteses apresentadas no presente trabalho objetivaram a formação de compostos que sofrem reação fotoquímica do tipo di- π -metano e π -metano competindo entre si.

O desenvolvimento de cada reação foi acompanhado inicialmente por cromatografia em camada fina (CCF), que foram realizadas utilizando folhas de sílica gel 60 F 254, fabricadas pela Riedel-de Haën, de 0,2 mm de espessura, com indicador de fluorescência, sendo visualizadas com lâmpada de luz ultravioleta no comprimentos de onda de 254 e 366 nm.

Nas separações por cromatografia em coluna, utilizou-se como adsorvente gel de sílica 60 com granulometria variando de 230 a 400 mesh, marca Vetec.

A remoção dos solventes foi feita em um evaporador rotatório Fisatom, modelo 820.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1605, série FTIR-1600, tendo sido utilizadas pastilhas de KBr e NaCl conforme a necessidade. Os valores das bandas de absorção são expressos em unidades de números de ondas (cm^{-1}).

Os dados de cromatografia em fase gasosa (CG). Foram obtidos nos seguintes cromatógrafos: VARJAN 3300, CHROMPACH CP 9001 e Hewlett-Packard HP6890 com colunas capilares CBP20 (polar), CBP1 (apolar), HP-5 MS, INNOVAX e OV-1.

Os espectros de massas (EM) foram obtidos através do acoplamento de cromatografia de fase gasosa e espectrometria de massas computadorizada (CG-EM) nos espectrômetros de massas Hewlett-Packard modelo HP5890 HP5970, empregando coluna modelo coluna HP-5 MS e câmara de ionização do tipo quadrupolo.

Os espectros de UV-Visível foram obtidos através do seguinte equipamento HITACHI U200.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foram obtidos em espectrômetro Bruker AC 200, que opera em frequência de 200 MHz para hidrogênio. Os deslocamentos químicos dos sinais de RMN ^1H estão em ppm, foi utilizado tetrametilsilano (TMS) como referência interna e CDCl_3 como solvente. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em hertz (Hz). As áreas relativas dos sinais foram obtidas por integração eletrônica e suas

multiplicidades foram descritas como: símbolos usuais: s, d, t, m, etc. (singlete, dublete, triplete, multiplete).

Os solventes empregados nas reações foram obtidos de vários fabricantes (Vetec, Merck, Nuclear, Aldrich e Carlo-Erba - grau P.A.) e, quando necessário, foram previamente tratados, secos e destilados de acordo com os métodos usuais descritos na literatura.

Tabela 2.1: Principais reagentes e catalisadores e suas procedências.

REAGENTES	PROCEDENCIA
Eter seco	Aldrich
Bromoetano	Cario Erba
Mg (metálico)	Merck
p-metóxi-benzaldeído	Aldrich
Ácido clorídrico (conc.)	Nuclear
Malononitrila	Aldrich
Éter de petróleo	Vetec
NH ₄ Cl (cloreto de amônio)	Vetec
MgSO ₄ (sulfato de magnésio)	Vetec
AcONH ₄ (acetato de amônio)	Aldrich
AgNO ₃ (nitrato de prata)	Vetec
NaOH (hidróxido de sódio)	Vetec
Dioxano	Vetec
Éter dimetílico	Vetec
Ácido acético glacial	Vetec
NaHCO ₃ (bicarbonato de sódio)	Vetec
EtOH (álcool etílico)	Vetec
EtOH _(absoluto) (álcool etílico)	Vetec
Na (metálico)	Vetec
CaCl ₂ (cloreto de cálcio)	Vetec
N ₂ (nitrogênio)	Aga
1-acetonaftona	Aldrich
2-acetonaftona	Aldrich
Difenilacetona	Aldrich
Benzeno	Merck
NaNH ₂ (amideto de sódio)	Aldrich
Cloro acetato de etila	Aldrich
Aldeído hidratópico (hidratopaldeído)	Aldrich
DMSO (dimetil sulfóxido)	Vetec
NaCl (cloreto de sódio)	Vetec
MeOH (metanol)	Vetec
EtOH (etanol)	Vetec
AcOEt (acetato de etila)	Vetec
Clorofórmio	Vetec
Diclorometano	Vetec
Hexano	Vetec
cicloexano	Vetec

2.1.2 REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO

O caminho sintético usado com o objetivo da formação de compostos do sistema arilvinil-metano (cuja fotoquímica se pretende estudar nesta dissertação) foi por condensações de Knoevenagel a partir de α -fenil-aldeídos, α -naftil-aldeídos e β -naftil-aldeídos.

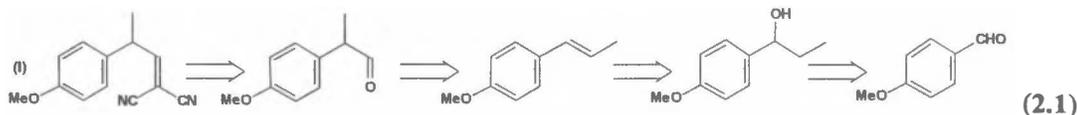
CONDENSAÇÕES DE KNOVENAGEL

Condensações de Knoevenagel⁷⁴ são reações tipicamente catalisadas por bases: amônia, sais de amônio, aminas (primárias e secundárias e seus sais). Em condensações envolvendo aldeídos e ésteres ciano-acéticos, o catalisador mais comum é a piperidina em solução alcoólica. Como estas condensações são reações de equilíbrio com formação de água, a retirada desta água do meio reacional desloca o equilíbrio e aumenta o rendimento de reação. Por exemplo, para ésteres ciano-acéticos e malononitrila utiliza-se o benzeno como solvente e uma cabeça de destilação do tipo Dean-Stark para remover a água produzida do azeótropo em refluxo⁷⁵. Já, para ésteres malônicos emprega-se a mistura de TiCl_4 /piridina como sistema catalisador⁷⁶ e a água produzida reage com o TiCl_4 .

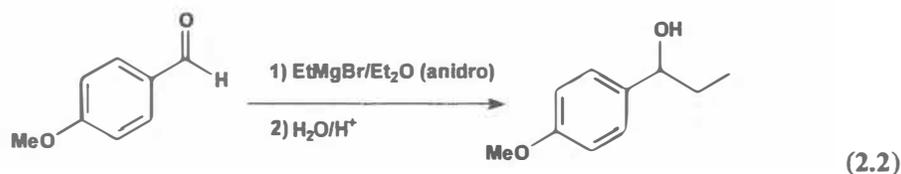
Estudos extensivos com produtos de condensação a partir de aldeídos aromáticos, cianoacetato de etila e cianoacetoamida, demonstram a predominância na obtenção de isômeros *E*. De outra forma, os produtos de condensação derivados de aril-cetonas são geralmente misturas de isômeros *E-Z*, em proporções aproximadamente iguais⁷⁷.

As reações de Knoevenagel serão apresentada nos itens 2.2.4, 2.3.3, 2.4.3, 2.5 e 2.6.

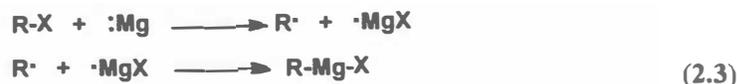
2.2 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(*P*-METÓXIFENIL)-BUTENO (I)



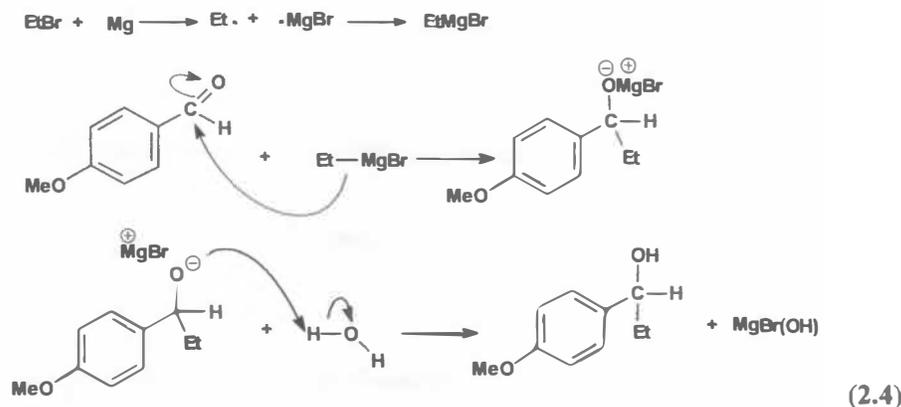
2.2.1 SÍNTESE DO 1-(*P*-METÓXIFENIL)-PROPANOL (reação de Grignard)



A síntese escolhida utiliza um reagente de Grignard, que é formado por um caminho provavelmente, radicalar em duas etapas:



O mecanismo da reação está dado abaixo:



(Mecanismo da síntese de Grignard para o *p*-metóxi-benzaldeído com o bromoetano).

Em um balão de 500 mL, fundo redondo, de 3 bocas (central 24/40, e laterais 14/20), foi acoplado à boca central um agitador mecânico, e nas laterais um condensador de refluxo e um funil de adição, e foi usado um aparelho de ultra-som; A este balão foram adicionados os seguintes reagentes: 7,62 g de magnésio em raspas, 30 mL de éter seco, ao funil de adição foram misturados 22,6 mL de bromoetano e 75 mL de éter seco, que foram adicionados aos poucos, com agitação constante e seguido de um leve aquecimento.

Mantendo-se uma agitação constante, não foi observada alteração no sistema; fez-se então a utilização do aparelho de ultra-som, observando assim o início da reação, seguido de uma turvação na solução etérea, e o surgimento do brilho metálico do magnésio. Deu-se continuidade na adição de bromoetano mantendo sempre o refluxo; Ao final da adição do bromoetano pode-se observar que o magnésio foi quase todo consumido, formando uma solução de coloração escura.

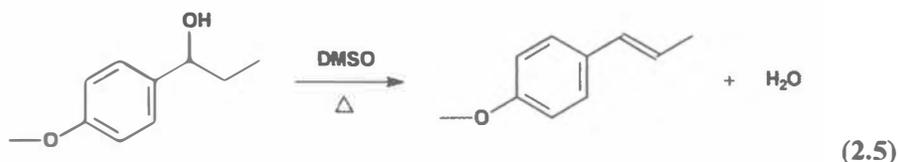
Foi preparada uma solução contendo 24 mL de *p*-metóxi-benzaldeído (PMBA; $d=1$ g/mL) e 25 ml de éter seco, esta solução foi adicionada ao funil de adição e gotejada no reagente de Grignard; O produto formado foi resfriado com o auxílio de gelo, sendo adicionado uma solução de cloreto de amônio ao produto formado.

A fase orgânica foi extraídas repetidas vezes, utilizando éter de petróleo como solvente. Fez-se necessária a adição de HCl para facilitar a dissolução do hidróxido de

magnésio formado, fazendo-se em seguida mais duas extrações com éter de petróleo para obter o álcool; À fase orgânica resultante foi adicionado sulfato de magnésio como agente secante.

A reação apresentou um rendimento de ~ 65%, e o produto foi confirmado pelos espectros 1 e 2.

2.2.2 SÍNTESE DO 1-(*p*-METÓXIFENIL)-PROPENO (desidratação)



(Reação de síntese do 1-(*p*-metóxfenil)-propeno - desidratação).

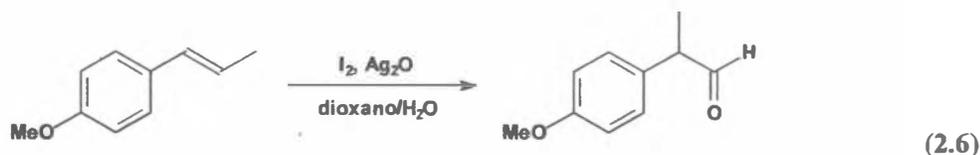
Em um balão de 250 mL de fundo redondo (boca 24/40) foram adicionados 7,21g do álcool (43,4 mmol), 25 mL de DMSO (dimetil-sulfóxido), pedaços de pedra de porcelana porosa (com a finalidade de manter a homogeneidade no meio reacional); O sistema foi mantido em refluxo durante 18 horas, com o auxílio de manta aquecedora acoplada a um Variac; sua temperatura foi monitorada com um termômetro digital, e foi mantida em torno de 160°C, oscilando entre 160-180°C. Ao fim da reação pode-se sentir um odor característico da olefina formada.

A esta mistura reacional formada, foram adicionados 50 mL de H₂O destilada com auxílio de funil de separação, realizando-se extrações da fase orgânica, utilizando como solvente o hexano; A fase orgânica foi então lavada com um volume de 50 mL de água destilada, com posterior separação das fases, foi adicionado sulfato de sódio a fase orgânica, o material então foi filtrado com auxílio de um funil e algodão, sendo o solvente rotaevaporado.

A olefina sintetizada foi analisada por CG.

A reação apresentou um rendimento de ~ 78% e o produto foi confirmado pelo espectro 3.

2.2.3 SÍNTESE DO 2-(*p*-METÓXIFENIL)-PROPANAL⁷⁸:



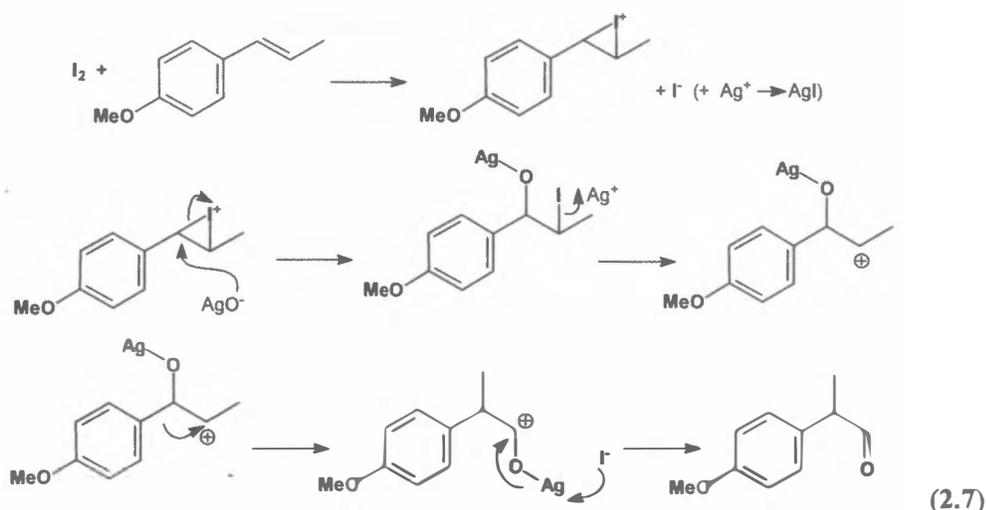
(Síntese do 2-(*p*-metóxfenil)-propanal).

Para a reação de síntese do 2-(*p*-metóxi)fenil)propanal a partir do 1-(*p*-metóxi)fenil)propeno, inicialmente realizou-se a síntese do óxido de prata (Ag₂O): Em um bécher foram pesados 25g de nitrato de prata (AgNO₃) e preparada uma solução supersaturada; sobre esta solução foi adicionada gota a gota, 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 6,7%; ao iniciar o gotejamento foi observada a formação de um precipitado (Ag₂O). Posteriormente o óxido de prata formado foi filtrado, e lavado com excesso de água e seco com auxílio de uma estufa.

Em um balão de 250 mL, foram misturados 5,15 g do 1-(*p*-metóxi)fenil)propeno, 13,7 g de I₂ e 12,6 g de Ag₂O, sendo utilizado como solvente desta reação uma mistura de dioxano e água em uma proporção de 5:1 (30 mL); a mistura reacional foi agitada durante um período de 3 horas, e a confirmação da presença de aldeído se deu com a reação do produto com a 2,4-dinitro-fenil-hidrazina, em uma placa de toque, observando-se uma coloração castanho avermelhado.

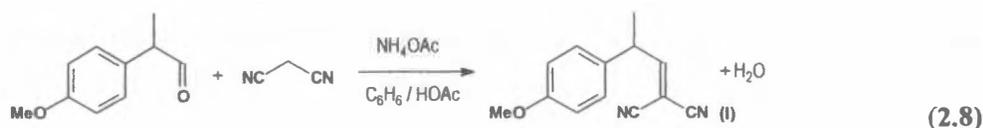
Ao término das 3 horas, a mistura reacional foi submetida à filtração (utilizando funil de Büchner), o filtrado foi extraído com éter, a fase orgânica foi separada e então lavada com água (2 lavagens com 20 mL de água e 1 lavagem de 20 mL de água e cloreto de sódio); a esta fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio como secante e o solvente foi, então, rotaevaporado. O rendimento observado para esta reação foi bem baixo, ~ 35%, e o produto foi confirmado pelo espectro 4.

MECANISMO:



(Mecanismo da síntese do 2-(*p*-metóxi)fenil)propanal a partir do 1-(*p*-metóxi)fenil)propeno).

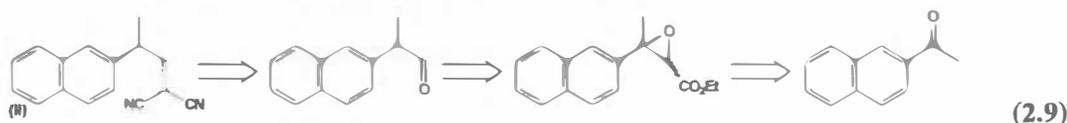
2.2.4 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(*p*-METÓXIFENIL)-BUTENO (I) (condensação com malononitrila - condensação de Knoevenagel)



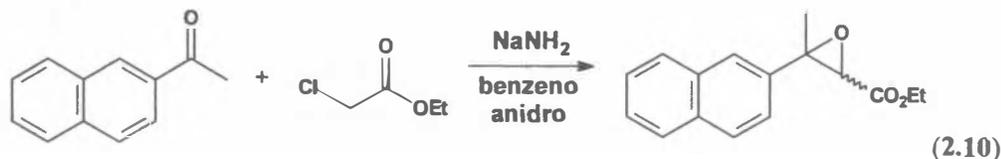
(síntese do 1,1-diciano-3-(*p*-metóxfenil)-buteno a partir do 2-(*p*-metóxfenil)-propanal)

Em um balão de 50 mL foram adicionados 5 mmol do 2-(*p*-metóxfenil)-propanal, 5 mmol de malononitrila (C₃H₂N₂), 0,45 g de acetato de amônio (AcONH₄), utilizando como solvente 15 mL de benzeno e gotas de ácido acético glacial (~ 3 gotas); esta mistura reacional foi mantida em refluxo por 6 horas, usando-se uma trapa de Dean-Stark. Após este período a mistura reacional foi extraída com água, lavada com solução aquosa de NaHCO₃ 1N, adicionado MgSO₄ como agente secante, filtrada e o benzeno rotaevaporado. Obtém-se um óleo viscoso, levemente marrom. A análise por CG-EM (Espectro 5) revela um único produto com o peso molecular esperado, que é isolado por destilação bulbo-a-bulbo sob vácuo, dando um rendimento entre 50-65%.

2.3 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(2'-NAFTILIL)-BUTENO (II)



2.3.1 SÍNTESE DO 1-METIL-1-(2'-NAFTIL)-2-CARBO-ETÓXI-OXIRANA⁷⁹ (1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-epóxi-etano ou 2-metil-2-(2'-naftil)-glicidato de etila)



(Reação de condensação de Darzens ou síntese do 1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana).

A condensação de Darzens (ou Síntese de éster glicídico), é uma reação que envolve a condensação de um aldeído ou uma cetona com um α -halo-éster, em presença de uma base forte, fornecendo um α,β -epóxi-ésteres (Obs.: éster glicídico é o nome genérico dos α,β -epóxi-ésteres).

Todas as vidrarias que foram utilizadas para a realização dos experimentos relacionados abaixo, foram levadas à estufa por um período de aproximadamente 30 minutos a uma temperatura superior a 100°C com a finalidade de remoção de água residual.

Em um balão de 500 mL fundo redondo de 3 bocas sendo (central 24/40, e laterais 14/20), foram adicionados 10 g (~ 59 mmol) de 2-acetonaftona, 7,0 mL de cloroacetato de etila e como solvente da reação foi utilizado 20 mL de benzeno seco (que foi tratado em refluxo com sódio metálico e posteriormente guardado em um frasco contendo peneira molecular de 2 mm, - que havia sido tratada em mufla por um período de 1 hora a uma temperatura de 300°C).

Em sua boca central foi acoplado um agitador mecânico, uma das laterais foi fechada com septo dotado de uma seringa contendo cloreto de cálcio (CaCl₂), e pela outra extremidade lateral fez-se a adaptação de um sistema para a adição de amideto de sódio (sodamida – NaNH₂) 77 mmol (~ 3,0g), que foi realizada de maneira lenta; ao ser adicionado este reagente, observou-se a formação de gás e aquecimento do sistema, quando se fez necessário o resfriamento do sistema através de um banho de gelo; ao final desta reação foi observada a formação de um produto de coloração avermelhada e odor característico (*agradável, intenso e persistente, quando comparado a 2-acetonaftona que é praticamente inodora*).

O meio reacional foi então transferido para um bécher contendo ~ 100g de gelo picado; após agitação e derretimento do gelo, fez-se a extração da fase orgânica utilizando como solvente o benzeno. A fase orgânica resultante foi tratada com uma solução de ácido acético 3%, levando à formação de duas fases, que novamente foram separadas; à fase orgânica foi adicionado sulfato de sódio (Na₂SO₄) como agente secante. O rendimento foi de 77%.

O espectro de CG-EM do produto bruto da reação apresentou o seguinte cromatograma de íons totais: praticamente só dois picos: 1) t_R = 13,79 min. (área = 62,04%) e 2) 15,30 min. e 37,96%.

Os espectros de massas dos picos 1 e 2 são muito semelhantes.: m/z (%): 257 (19), 256 (100; M⁺), 255 (28), 228 (2), 227 (7; M⁺-C₂H₅), 215 (2), 214 (17), 213 (9), 212 (2), 211 (17), 210 (26), 200 (2).

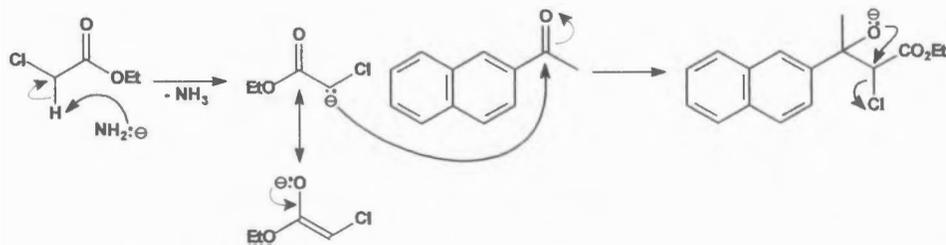
Os dados de deslocamento químico e acoplamento de RMN¹H, podem ser observados na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento de RMN¹H para *1-metil-1-(1'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana* e *1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana*.

Estrutura	Ar =	Massa (m/z)	¹ H R.M.N. (δ, ppm; J, Hz)				
			aromáticos	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H ¹	H ²

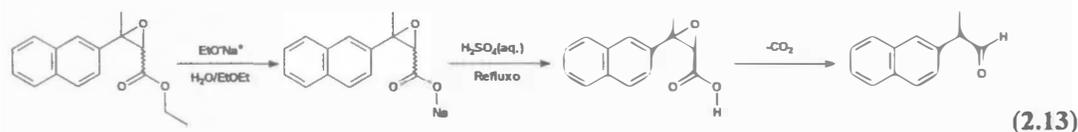
	1-naftila	256	7,4-8,1 (m)	1,86 (s)	1,41 (t), 4,4 (q) J = 7,1	3,68 (s)	-
	2-naftila	256	7,4-8,1 (m)	1,86 (s) 1,82 (s)	1,34 (t), 3,84 (q) J = 7,1 0,79 (t), 4,32 (q) J = 7,1	3,54 (s) 3,74 (s)	-

MECANISMO:



(Mecanismo de condensação de Darzens para a síntese do 1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana).

2.3.2 SÍNTESE DO 2-(2'-NAFTIL)-PROPANAL



(síntese do 2-(2'-naftil)-propanal)

A síntese do 2-(2'-naftil)-propanal foi realizada a partir da 1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana, em um balão 250 mL de boca dupla sendo (central e lateral 14/20), onde inicialmente foi realizada a síntese de etóxido de sódio conforme a reação abaixo.



(síntese do etóxido de sódio).

Foram adicionados ao balão 21 mL de EtOH absoluto e por uma das bocas do balão foi realizada a adição de maneira pausada de 1,06g de sódio, (cortado em pequenas partes), e à boca central foi acoplado um condensador de refluxo, contendo um balão de N₂ e uma seringa de CaCl₂ (com a finalidade de se manter a pressão equilibrada). Este meio reacional foi mantido em agitação através da utilização de um agitador magnético, e o sistema foi resfriado com a utilização de um banho de gelo durante a adição do sódio; a reação durou

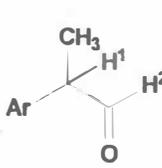
aproximadamente 4 horas, e foi observado o seu término através do fim da evolução de gás no sistema.

Sintetizado o etóxido de sódio, fez-se a adição do 1-metil-1-(2'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana; esta segunda etapa da reação ocorre rapidamente. Após a adição e agitação, foram adicionados 1 mL de H₂O destilada, levando à formação do sal de sódio; o balão foi então resfriado até uma temperatura de aproximadamente 15°C, sendo adicionando éter dimetílico para a precipitação do sal de sódio.

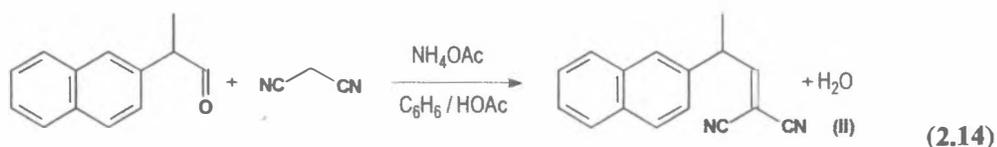
O sal precipitado foi então filtrado a frio com a utilização de funil de Büchner, e levado à etapa de descarboxilação, em um balão de 125 mL (boca 14/20): Foi misturado o sal formado e 30 mL de uma solução de 5 mL de H₂SO₄ em 25 mL de H₂O, e mantido refluxo durante um período de 30 minutos, seguido de agitação constante e leve aquecimento; o fim desta etapa reacional pode ser observado quando cessa a evolução de gás (CO₂).

A fase orgânica foi extraída com 15 mL de benzeno em funil de separação, e lavada posteriormente com 15 mL de H₂O (com a finalidade de remoção de ácidos ou sais inorgânicos residuais); foi adicionado sulfato de magnésio, e a remoção do benzeno foi realizada através de um rotaevaporador. A reação apresentou um rendimento de 36% de produto, que pode ser observado nos espectros 6 e 7, e na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento de RMN¹H para 2-(1'-naftil)-propanal e 2-(2'-naftil)-propanal.

Estrutura	Ar =	Massa (m/z)	¹ H R.M.N. (δ, ppm; J, Hz)				
			aromáticos	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H ¹	H ²
	1-naftila	184	7,4-8,2 (m)	1,58 (d) J = 7,1	-	4,37 (qd) J = 7,1 J = 1,4	9,75 (d) J = 1,4
	2-naftila	184	7,2-7,9 (m)	1,52 (d) J = 7,1	-	3,76 (qd) J = 7,1 J = 1,4	9,73 (d) J = 1,4

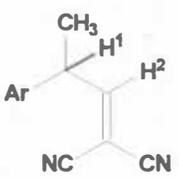
2.3.3 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(2'-NAFTIL)-BUTENO (II) (condensação com malononitrila - condensação de Knoevenagel)



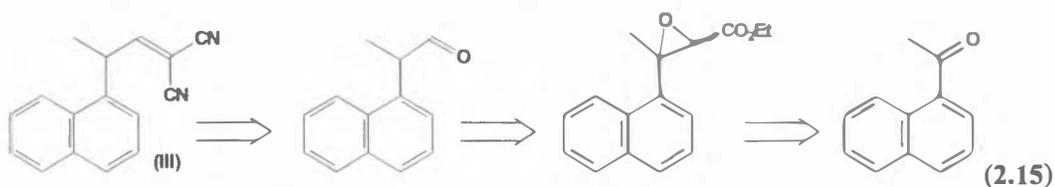
(síntese do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno)

Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,1 mmol de 2-(2'-naftil)-propanal, 1,1 mmol de malononitrila (C₃H₂N₂) e 0,05 g de acetato de amônio (AcONH₄), utilizando como solvente 15 mL de benzeno e gotas de ácido acético glacial (~ 3 gotas); esta mistura reacional foi mantida em refluxo por 6 horas, usando-se uma trapa de Dean-Stark. Após este período a mistura reacional foi extraída com água, lavada com solução aquosa de NaHCO₃ 1N, seca com MgSO₄, filtrada e o benzeno rotaevaporado. Obtém-se um óleo viscoso, castanho avermelhado. A análise cromatográfica (CG-EM) revela um único produto com o peso molecular esperado, que é isolado por destilação bulbo-a-bulbo sob vácuo. O rendimento foi de 50-65%, e o produto é observado no espectro 8 e na tabela 2.4.

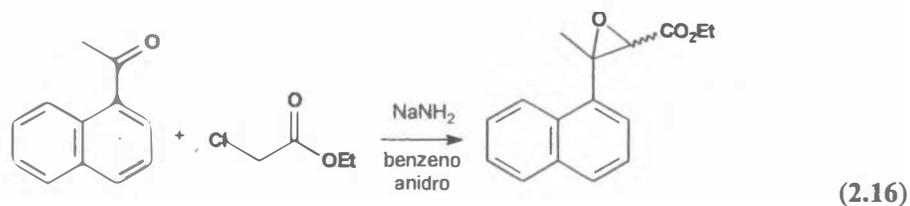
Tabela 2.4: Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento de RMN¹H para 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno e 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno.

Estrutura	Ar =	Massa *(m/z)	¹ H R.M.N. (δ, ppm; J, Hz)				
			aromáticos	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	H ¹	H ²
	1-naftila	232	7,15-7,8 (m)	1,55 (d) J = 7,0	-	4,1-4,40 (m)	sob os aromáticos
	2-naftila	232	7,1-7,9 (m)	1,62 (d) J = 6,8	-	4,8-5,0 (m)	sob os aromáticos

2.4 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(1'-NAFTILIL)-BUTENO (III)



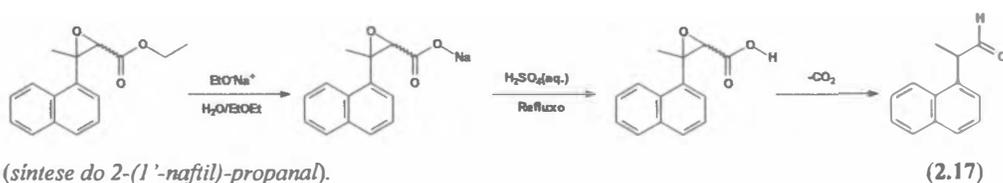
2.4.1 SÍNTESE DO 1-METIL-1-(1'-NAFTIL)-2-CARBO-ETÓXI-OXIRANA (1-metil-1-(1'-naftil)-2-carbo-etóxi-epóxietano ou 2-metil-2-(1'-naftil)-glicidato de etila):



(Reação de condensação de Darzens ou síntese do 1-metil-1-(1'-naftil)-2-carbo-etóxi-oxirana).

O mesmos procedimentos e tratamentos realizados no item 2.3, foram aplicados a esta série de moléculas, tratando-se de derivados do isômero 1-acetonaftona; todo o comportamento reacional observado foi idêntico ao item anterior (derivados da 2-acetonaftona); houve uma pequena diferença no odor do seu produto formado e no rendimento racional que foi de 68%. A identidade do produto pode ser observada no espectro 11 e na tabela 2.2.

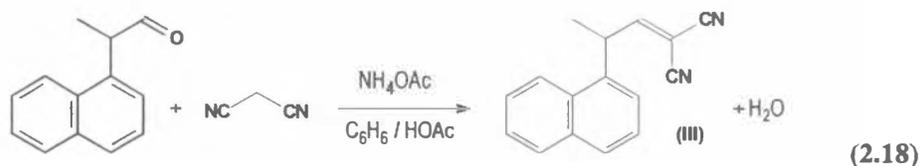
2.4.2 SÍNTESE DO 2-(1'-NAFTIL)-PROPANAL:



Para a síntese do étoxido de sódio, desta vez não foi utilizado o banho de gelo, o que acarretou em um aquecimento do sistema, levando a uma rápida formação do étoxido de sódio, em um período de aproximadamente 10 minutos.

Durante a segunda etapa da reação enfrentaram-se dificuldades na precipitação do sal de sódio, acarretando em um baixo rendimento; com a finalidade de se aumentar o rendimento da reação utilizou-se o mesmo tratamento químico à “água mãe”, aumentando um pouco o rendimento, que ainda foi menor que o anterior (35%). O produto pode ser observado nos espectros 13 e 14 e na tabela 2.3.

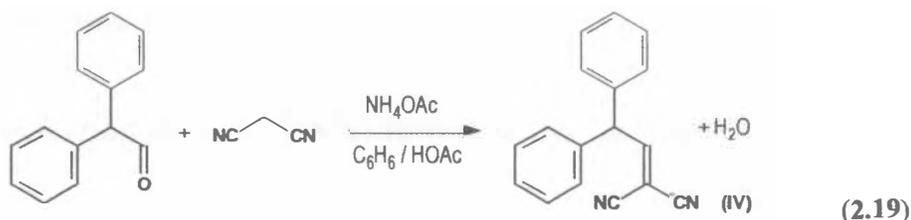
2.4.3 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-(1'-NAFTILIL)-BUTENO (III) (CONDENSAÇÃO COM MALONONITRILA - CONDENSAÇÃO DE KNOVENAGEL):



Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,1 mmol do 2-(1'-naftil)-propanal, 1,1 mmol de malononitrila ($C_3H_2N_2$) e 0,05 g de acetato de amônio ($AcONH_4$), utilizando como solvente 15 mL de benzeno e gotas de ácido acético glacial (~ 3 gotas). Esta mistura reacional

foi mantida em refluxo por 6 horas, usando-se uma trapa de Dean-Stark. Após este período a mistura reacional foi extraída com água, lavada com solução aquosa de NaHCO_3 1N, seca com MgSO_4 , filtrada e o benzeno rotaevaporado. Obtém-se um óleo viscoso, castanho avermelhado. A análise cromatográfica (CG-EM) revela um único produto com o peso molecular esperado, que é isolado por destilação bulbo-a-bulbo sob vácuo. O rendimento foi de 50-65%, e produto pode ser observado no espectro 8 (fragmentações semelhantes à de seu isômero) e na tabela 2.4.

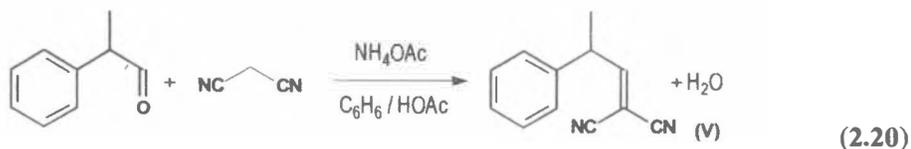
2.5 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-2-DIFENIL-ETENO (IV)



(síntese do 1,1-diciano-2-difenil-eteno)

O difenilacetaldeído, precursor do 1,1-diciano-2-difenil-eteno, foi comprado da *Aldrich*, e em um balão de 50 mL foram adicionados 3,8 mmol do difenilacetaldeído, 3,8 mmol de malononitrila ($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$) e 0,165 g de acetato de amônio (AcONH_4), utilizando como solvente 15 mL de benzeno e gotas de ácido acético glacial (~ 3 gotas). Esta mistura reacional foi mantida em refluxo por 6 horas, usando-se uma trapa de Dean-Stark. Após este período a mistura reacional foi extraída com água, lavada com solução aquosa de NaHCO_3 1N, seca com MgSO_4 , filtrada e o benzeno rotaevaporado. Obtém-se um óleo viscoso, amarelado. A análise cromatográfica (CG-EM) revela um único produto com o peso molecular esperado (Espectro 15), que é isolado por destilação bulbo-a-bulbo sob vácuo. O rendimento foi de ~ 70%.

2.6 SÍNTESE DO 1,1-DICIANO-3-FENILBUTENO (V)



(síntese do 1,1-diciano-3-fenilbuteno)

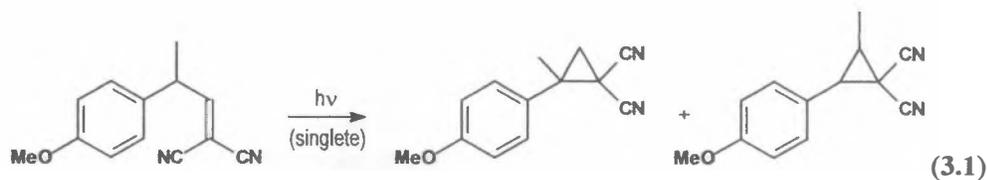
O hidratropaldeído (*aldeído hidratrópico*), precursor do 1,1-diciano-3-fenilbuteno (V), foi comprado da *Aldrich*, e em um balão de 50 mL foram adicionados 3,8 mmol do hidratropaldeído (0,5 g), 3,8 mmol de malononitrila (0,25 g - C₃H₂N₂), e 0,17 g de acetato de amônio (AcONH₄), utilizando como solvente 15 mL de benzeno e gotas de ácido acético glacial (~ 3 gotas); esta mistura reacional foi mantida em refluxo por 6 horas, usando-se uma trapa de Dean-Stark. Após este período, a mistura reacional foi extraída com água, lavada com solução aquosa de NaHCO₃ 1N, seca com MgSO₄, filtrada e o benzeno rotaevaporado. Obtém-se um óleo viscoso, amarelado. A análise cromatográfica (CG-EM) revela um único produto com o peso molecular esperado (Espectro 17), que é isolado por destilação bulbo-a-bulbo sob vácuo. O rendimento obtido foi de ~ 60%.

2.7 IRRADIAÇÃO DAS MOLÉCULAS DO TIPO ARILVINIL-METANO (I A V)

Os compostos obtidos pelas condensações descritas nos itens (2.2.4, 2.3.3, 2.4.3, 2.5 e 2.6) que contém o sistema arilvinil-metano, foram submetidos a irradiações exploratórias (caracterização de produtos) e quantitativas. De uma forma geral, os substratos e produtos de irradiação foram purificados por cromatografia em coluna, ou ainda cromatografia em camada fina preparativa, usado os eluentes adequados.

As irradiações foram realizadas em reator Rayonet (*The Southern New England Ultraviolet Co*), dotados de lâmpadas de mercúrio emitindo em 254 nm (RPR 2537). Todas as irradiações foram feitas em tubos de quartzo, empregando cicloexano como solvente (exceto quando mencionado) de grau espectroscópico, sendo as soluções desaeradas com o uso de N₂. A identificação dos produtos se fez por irradiações preparativas ou usando as técnicas de análises já mencionadas (RMN, CG/EM, etc. e ultra-violeta).

2.7.1 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-3-(*p*-METÓXIFENIL)-BUTENO (I)

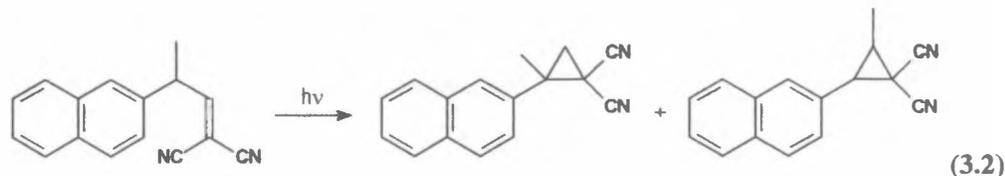


(Irradiação do 1,1-diciano-3-(*p*-metóxfenil)-buteno (I))

Foi preparada uma solução contendo o 1,1-diciano-3-(*p*-metóxfenil)-buteno (I) que foi dissolvido em cicloexano espectroscópico, e posteriormente transferido para um tubo de

quartzo, onde foi feita desaeração utilizando N₂; esta solução permaneceu sob irradiação por um período de 6 horas.

2.7.2 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-3-(2'-NAFTIL)-BUTENO (II)



(Irradiação do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno (II))

Foi preparada uma solução contendo 0,15 mmols do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno (II) que foram dissolvidos em 25 mL de cicloexano espectroscópico, transferidos para um tubo de quartzo, onde foi feita desaeração utilizando N₂; esta solução permaneceu sob irradiação por um período máximo de 68 horas; esta irradiação teve a sua evolução acompanhada através de alíquotas que foram retiradas em períodos determinados (1, 2, 5, 23, 48 e 68 horas), como pode ser observado através dos cromatogramas mostrados abaixo, que mostram o consumo do reagente, seguido da formação dos produtos.

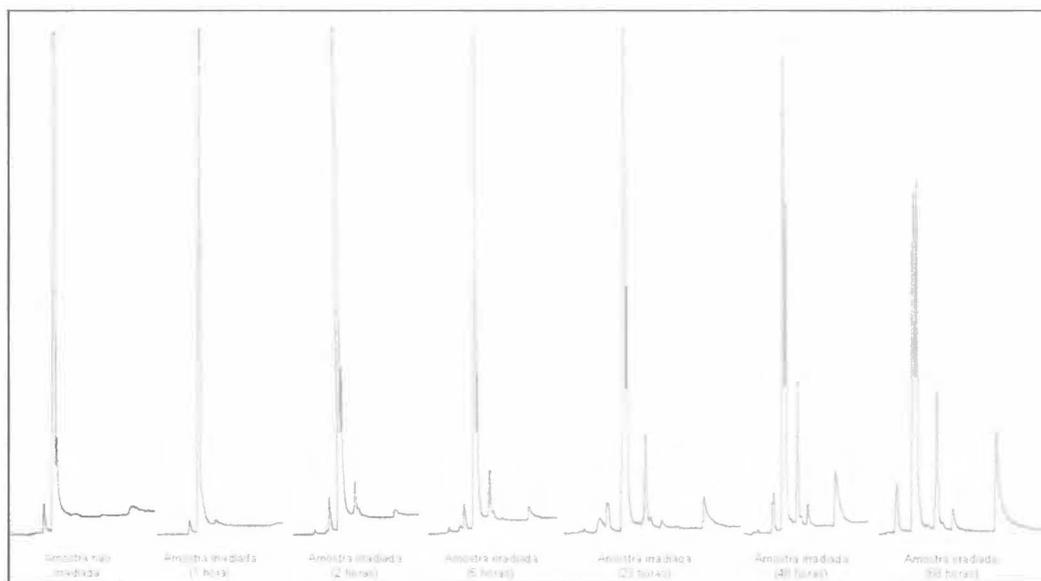
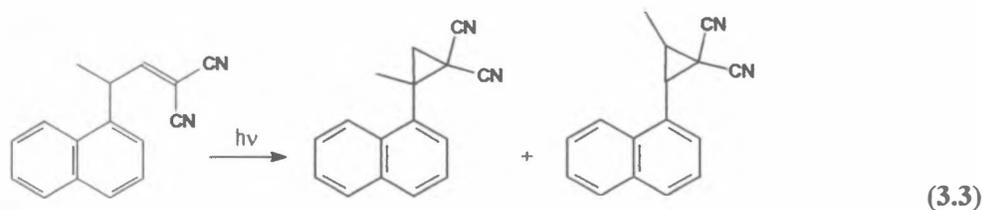


Figura 2.1 (cromatogramas da evolução da irradiação do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno por um período de 68 horas)

2.7.3 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-3-(1'-NAFTIL)-BUTENO (III)



(Irradiação do 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno (III))

Foi preparada uma solução contendo 0,14 mmols do 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno (III) que foram dissolvidos em 25 mL de cicloexano espectroscópico, transferidos para um tubo de quartzo, onde foi feita desaeração utilizando N₂, esta solução permaneceu sob irradiação por um período máximo de 68 horas; esta irradiação teve a sua evolução acompanhada através de alíquotas que foram retiradas em períodos determinados (1, 2, 5, 23, 48 e 68 horas), como pode ser observado através dos cromatogramas mostrados abaixo, que mostram o consumo do reagente, seguido da formação dos produtos.

Os principais dados espectroscópicos para as irradiações dos itens 2.7.2 e 2.7.3 podem ser observados na tabela que segue.

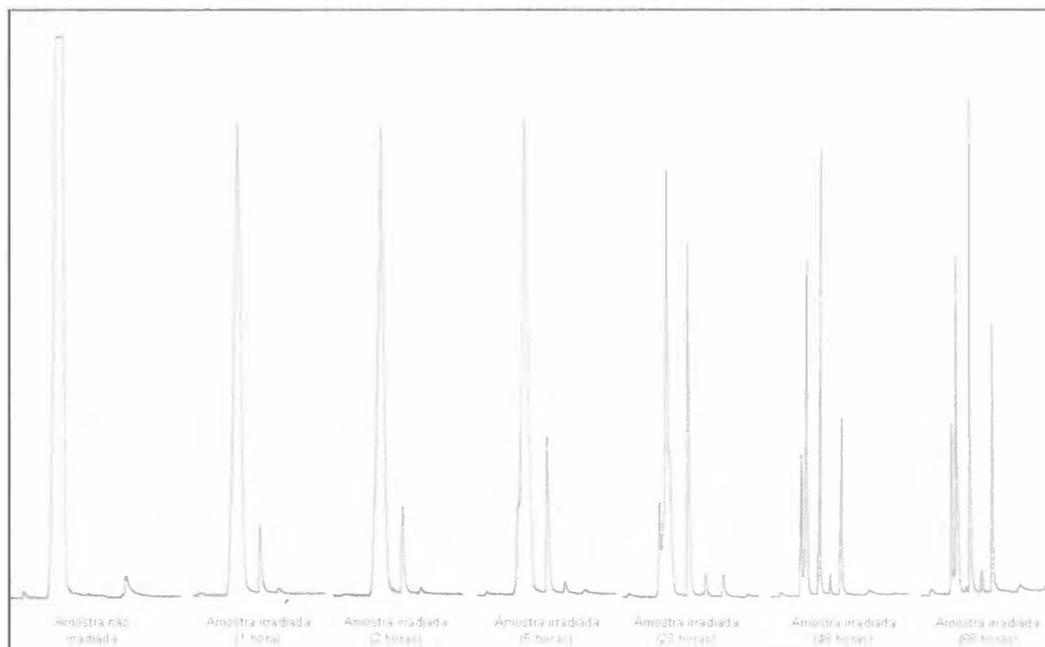
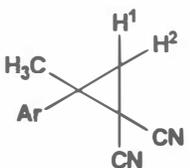
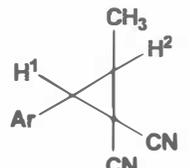


Figura 2.2 (cromatogramas da evolução da irradiação do 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno por um período de 68 horas)

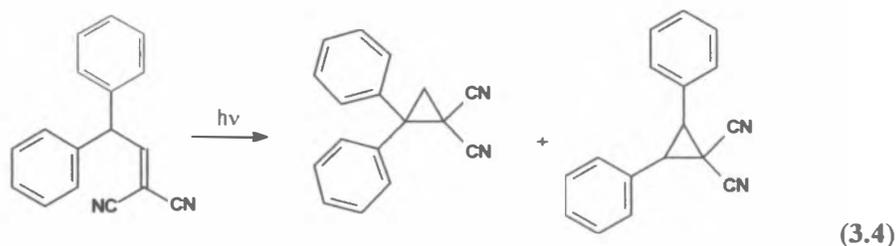
Dados espectroscópicos:

Tabela (2.5)

Estrutura	Ar =	Massa *(m/z)	¹ H R.M.N. (δ, ppm; J, Hz)			
			aromáticos	-CH ₃	H ¹	H ²
	1-naftila	232	7,3-8,1 (m)	1,87 (s)	2,37 (d) J = 6,2	2,08 (d) J = 6,2
	2-naftila	232	7,3-8,1 (m)	1,89 (s)	2,48 (d) J = 6,0	2,06 (d) J = 6,0
	1-naftila	232	7,3-8,2 (m)	1,71 (d) J = 6,5	3,32 (d) J = 8,2	2,55-2,75 (m)
	2-naftila	232	7,3-8,2 (m)	1,65 (d) J = 6,2	3,10 (d) J = 8,5	2,58-2,72 (m)

(Dados espectroscópicos para os ciclopropanos formados a partir da irradiação do 1,1-diciano-3-(1'-naftil)-buteno e 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno)

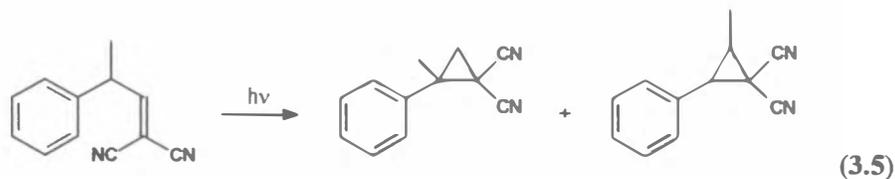
2.7.4 FOTOQUÍMICA DO 1,1-DICIANO-2-DIFENIL-ETENO (IV)



(Irradiação do 1,1-diciano-2-difenil-eteno (IV))

Foi preparada uma solução contendo 0,021 mmols do 1,1-diciano-2-difenil-eteno (IV) que foram dissolvidos em 5 mL de cicloexano espectroscópico, transferidos para um tubo de quartzo, onde foi feita desaeração utilizando N₂; esta solução permaneceu sob irradiação por um período máximo de 6 horas. Sendo, em seguida analisada por CG-EM (Espectro 16).

2.7.5 FOTOQUÍMICA 1,1-DICIANO-3-FENIL-BUTENO (V)

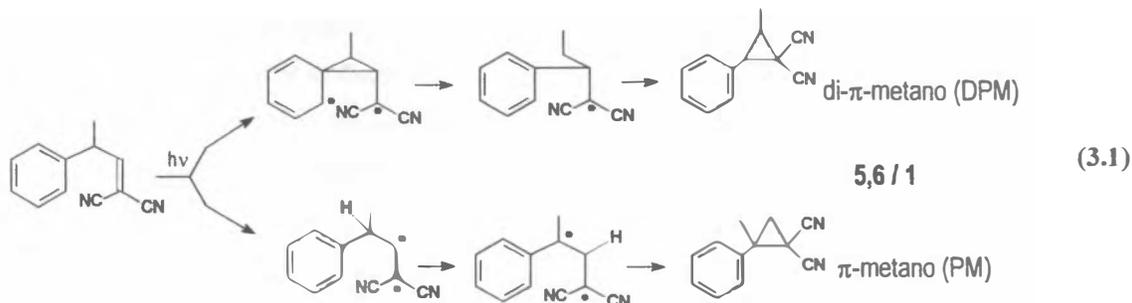


(Irradiação do 1,1-diciano-3-fenil-buteno (V))

Foi preparada uma solução contendo 0,028 mmols do 1,1-dicloro-3-fenil-buteno que foram dissolvidos em 5 mL de cicloexano espectroscópico, transferidos para um tubo de quartzo, onde foi feita desaeração utilizando N₂; esta solução permaneceu sob irradiação por um período máximo de 6 horas, Sendo, em seguida analisada por CG-EM.

**3. RESULTADOS
E
DISCUSSÕES**

Do estudo da fotoquímica⁸⁰ de 1,1-diciano-3-fenil-1-buteno (**V**), realizado anteriormente, verificou-se que a relação entre os rendimentos quânticos para formação do ciclopropano derivado da migração de fenila (rearranjo DPM) e para migração de hidrogênio (rearranjo π -metano, PM), em ciclohexano, é igual a 5,6 (Eq. 3.1).



Irradiações sensibilizadas não resultam em produtos detectáveis, o que se pode interpretar como sendo o **estado excitado singlete** a origem tanto dos produtos di- π -metano quanto π -metano. Além disso, variação no comprimento de onda da irradiação não levou a mudança significativa na relação di- π -metano/ π -metano, o que parece indicar que não são estados excitados diferentes os envolvidos nas reações⁸⁰.

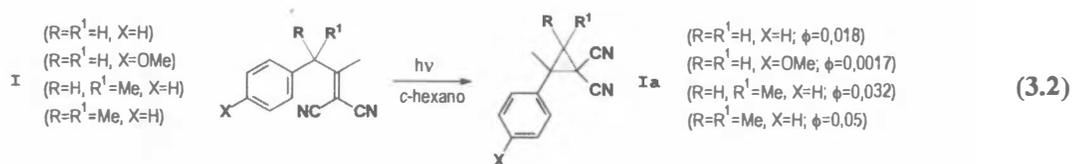
Nestas condições, a razão entre as concentrações de produtos (para baixa conversão) é igual à razão dos respectivos rendimentos quânticos (ϕ), e igual à razão das constantes de velocidade (k) no estado excitado singlete; ou seja, a eficiência dos dois mecanismos de desativação do estado excitado singlete pode ser diretamente comparada, sem outras medidas físico-químicas:

$$\text{razão} = \phi_{\text{DPM}}/\phi_{\text{PM}} = \phi_{\text{DPM}}/\tau_s/\phi_{\text{PM}}/\tau_s = k_{\text{DPM}}/k_{\text{PM}}$$

Por outro lado, em solventes mais polares a razão DPM/PM diminui e pode-se ver que isso se deve só à diminuição da eficácia do processo di- π -metano⁸⁰.

solvente	DPM/PM	ϕ_{DPM}	ϕ_{PM}
hexano	5,6	0,054	0,0095
CH ₂ Cl ₂	3,1	0,030	0,0094
CH ₃ CN	2,2	0,022	0,0091

Além disso, moléculas relacionadas, que possuem metila em C2, fornecem somente o rearranjo di- π -metano (Eq. 3.2)³³:



A metila em C2 parece bloquear o rearranjo π -metano (migração de hidrogênio), mas não é muito claro porque a migração de fenila (no rearranjo di- π -metano) não é igualmente impedida.

Estes resultados podem ser explicados propondo-se que o mesmo movimento intramolecular que leva ao rearranjo DPM, pode levar, também, com mais ou menos eficácia, à transferência de elétron da arila à vinila, com conversão a S_0 , onde ocorre transferência reversa de elétron e reformação do reagente. Já o rearranjo PM se inicia por um movimento independente, que não é afetado por efeitos de polaridade ou do potencial de ionização da arila.

Neste contexto, é interessante mostrar o diagrama da Fig. 3.1, que tem uma certa analogia com a situação proposta.

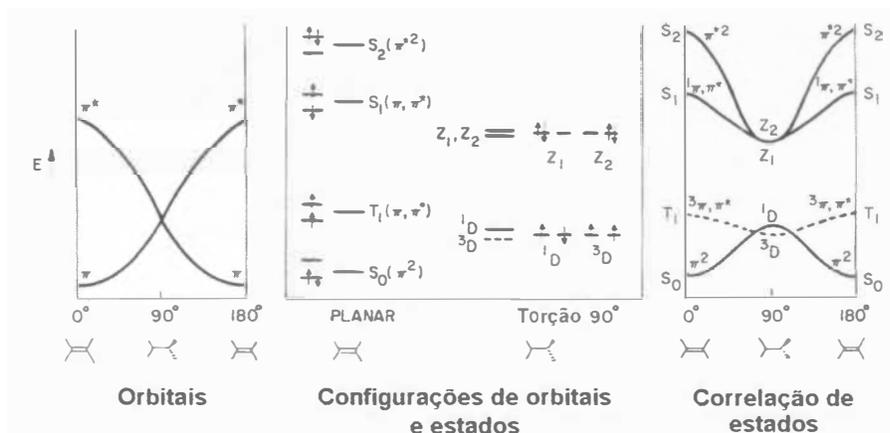
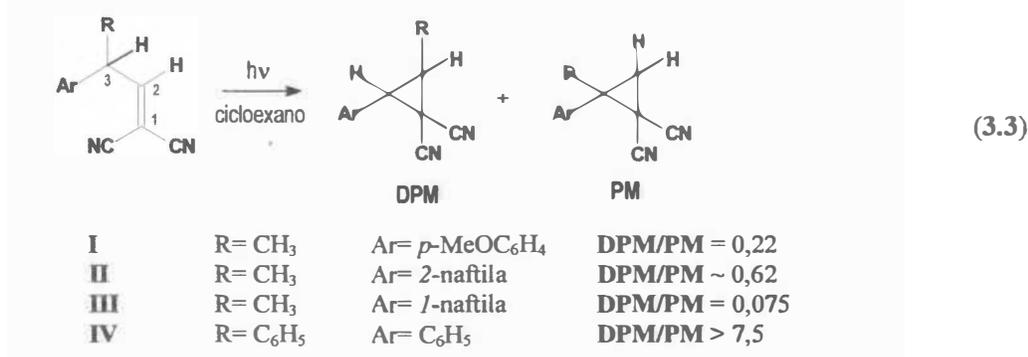


Figura 3.1. Orbitais, configurações de orbitais e diagramas de correlação de estados para torção de uma ligação dupla.⁸¹

Dos substratos escolhidos para o presente trabalho, **I**, **II** e **III** possuem arilas com menor potencial de ionização que a fenila e a outra, **IV**, tem duas fenilas capazes de migrar. A expectativa, se o modelo proposto estiver correto, é diminuição da razão DPM/PM para o três primeiros casos, e aumento para o último. (O composto **V** preparado e irradiado para familiarização e os resultados obtidos confirmam o já mencionado acima.)

Os resultados das irradiações, quanto às razões entre rearranjos di- π -metano e π -metano (Eq. 3.3) podem ser resumidos na relação a seguir:



Os valores da razão nos casos de **II** e **III** foram obtidos por extrapolação para tempo de irradiação = 0 (Fig. 3.2).

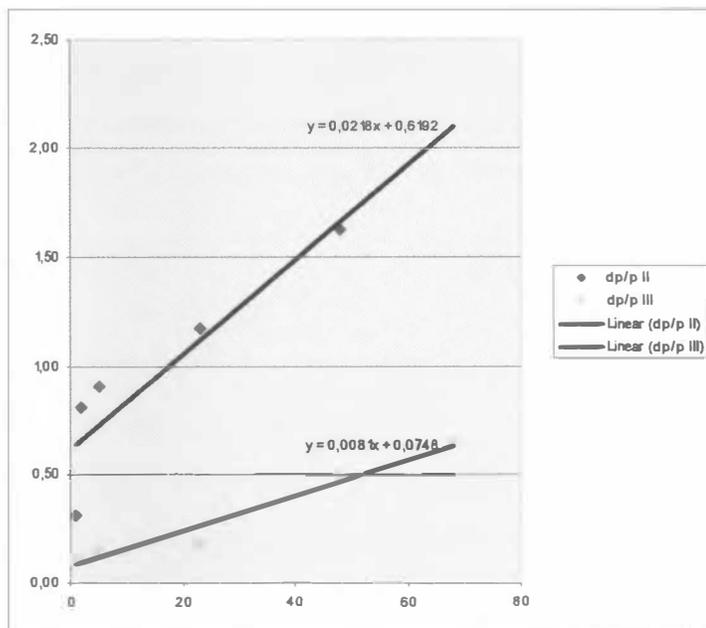
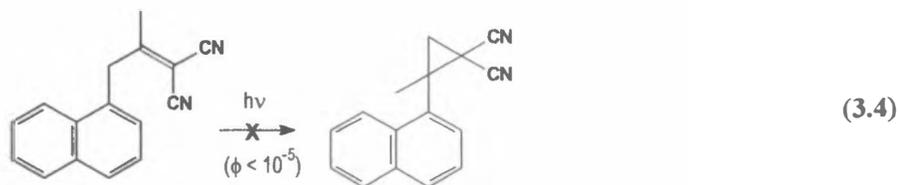


Figura 3.2. Evolução da razão DPM/PM para irradiações de **II** e de **III**.

Como previsto, a presença de duas fenilas disponíveis para migração em **IV**, dá a este composto a maior relação di- π -metano/ π -metano ($> 7,5$) – o que é razoável. Da mesma forma, **I** mostrou uma diminuição marcante na razão.

É interessante que a razão foi bem menor para **III** do que para **II**. Realmente a densidade eletrônica na posição α de naftaleno é maior que para a β (mas, é claro, fatores estéricos podem estar envolvidos).

Estes últimos resultados (referentes a **II** e **III**) podem ser comparados com o resultado abaixo⁸² (Eq. 3.4).

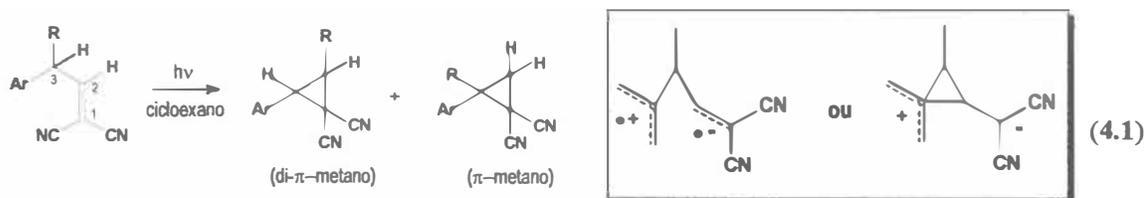


Neste caso, em que o rearranjo PM é impossível, a molécula é muito pouco reativa.

4. CONCLUSÕES

A hipótese que nos parece capaz de explicar os resultados obtidos é que os dois rearranjos – di- π -metano e π -metano – se originem em conformações diferentes do mesmo estado excitado (S_1), resultantes de rotação em torno da ligação C2-C3 (Eq. 4.1).

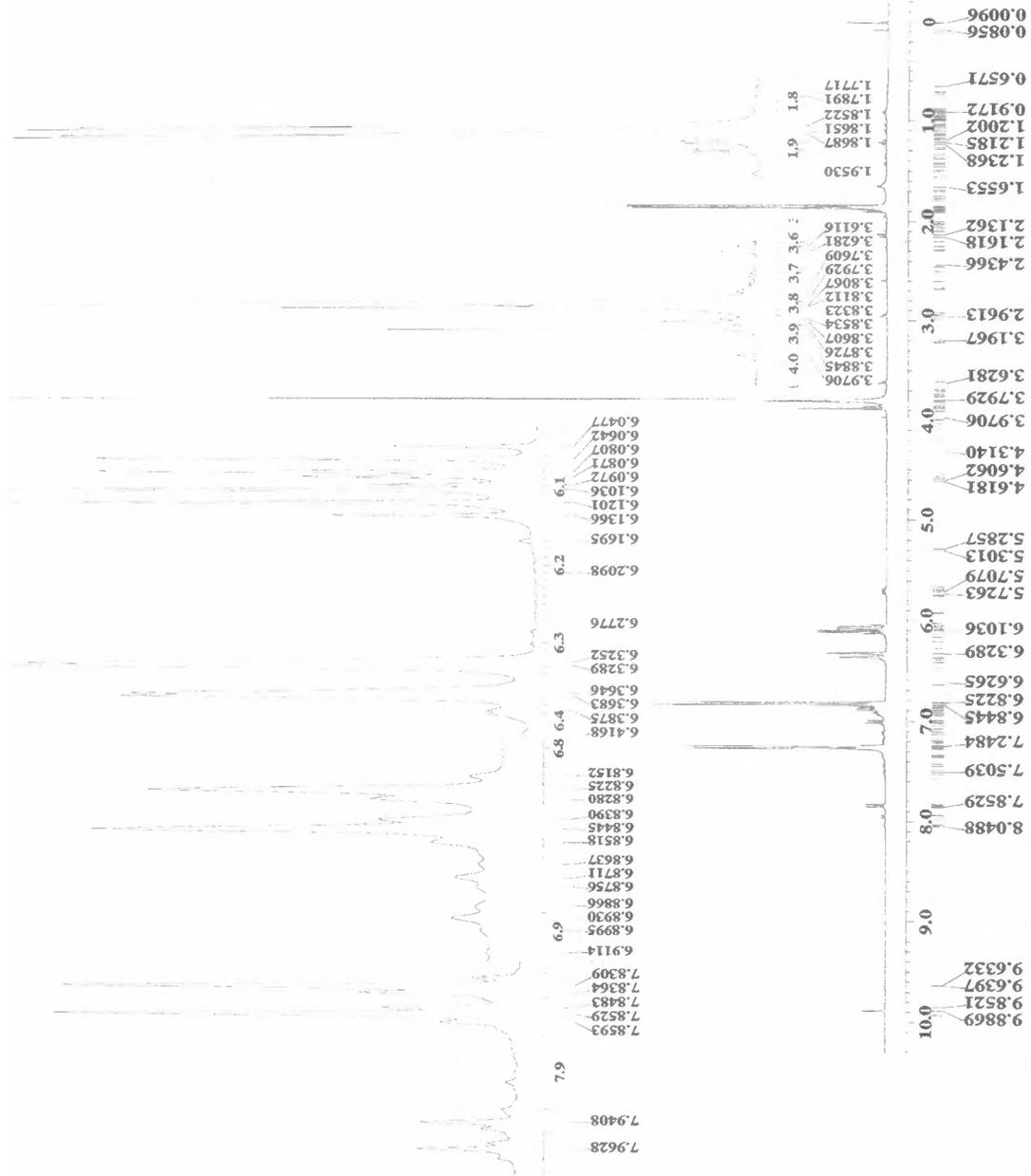
A partir do mesmo movimento inicial de aproximação dos orbitais π em C2 e C4, o sistema pode evoluir, com posterior diferenciação geométrica para o rearranjo DPM ou para transferência de elétrons, à qual se segue conversão a S_0 , transferência reversa e volta a reagente.



A geometria adequada à migração de arila pelo rearranjo di- π -metano é também a que permite desativação, via o íon dipolar mostrado, para arilas com baixo potencial de ionização; o rearranjo π -metano, irá, nesses casos, predominar. Esta interpretação seria confirmada pelo estudo de um análogo de I com um grupo retirador de elétrons, como ciano, no lugar da metoxila – o que deveria dar um valor bem alto para a relação di- π -metano/ π -metano.

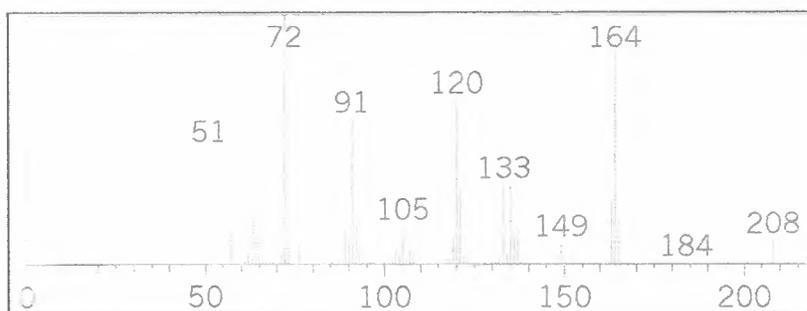
Seria interessante avaliar este sistema com métodos teóricos confiáveis, mas isso parece ainda não ser possível, devido à complexidade, mesmo para V.

ESPECTROS

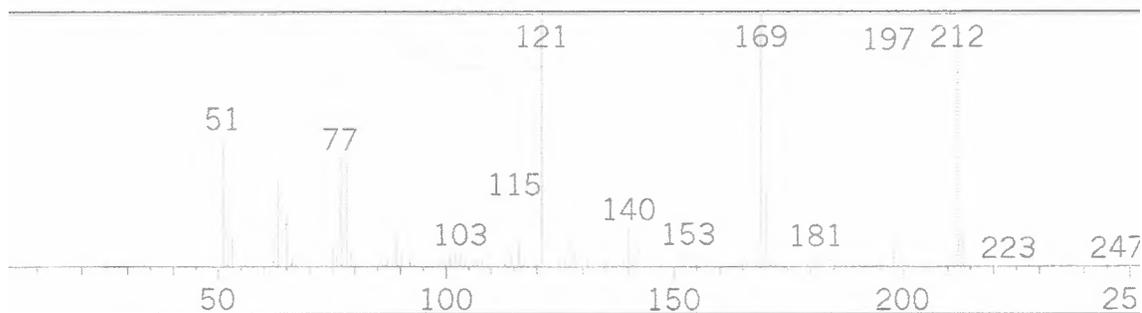


Espectro 2: Espectro de ¹H RMN - 400 MHz - do 1-(p-metoxifenil)-1-propanol

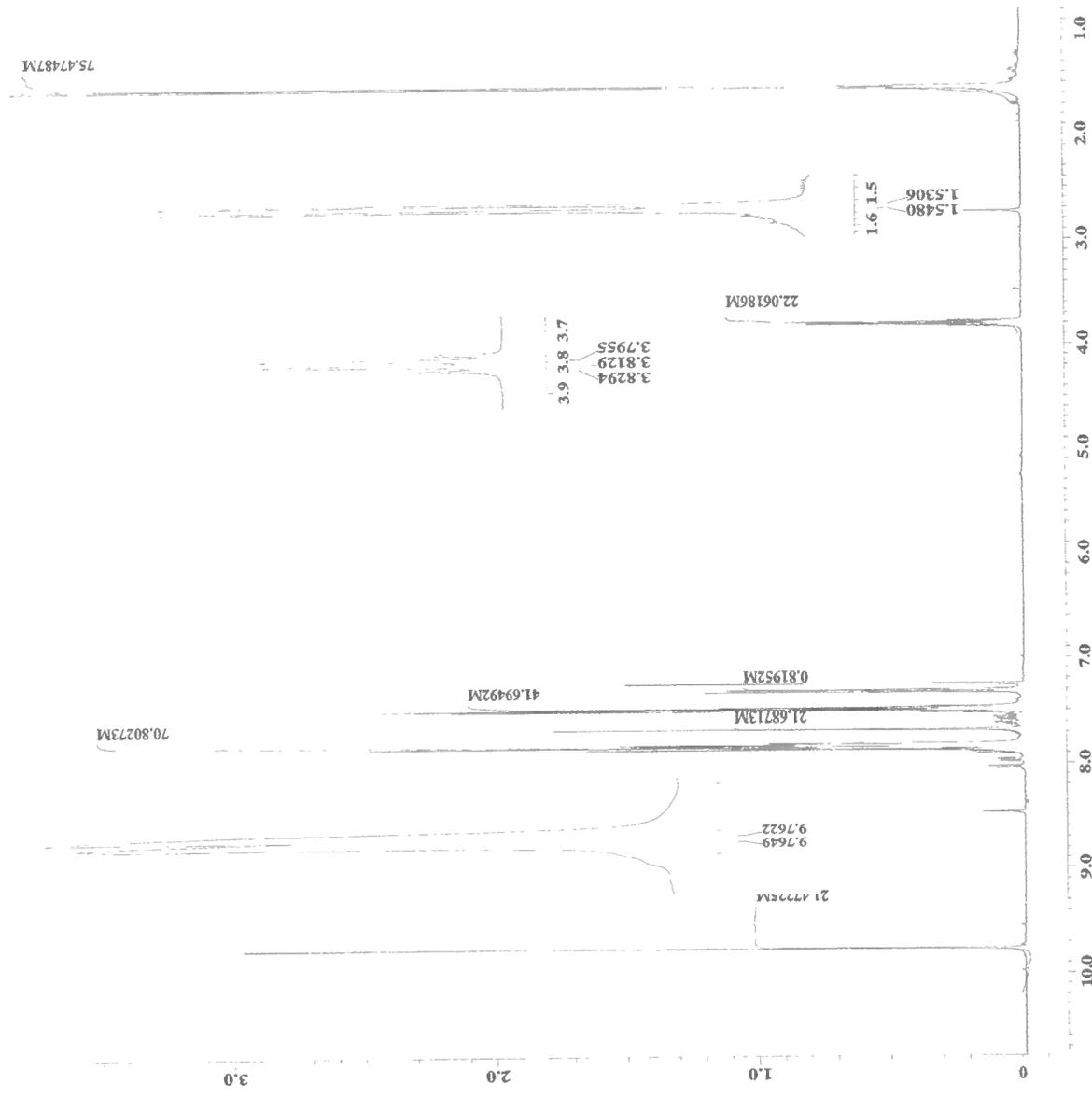
Espectro 3: Espectros de massas do 1-(p-metóxfenil)-propeno $C_{10}H_{12}O$ $M/Z = 148.20$



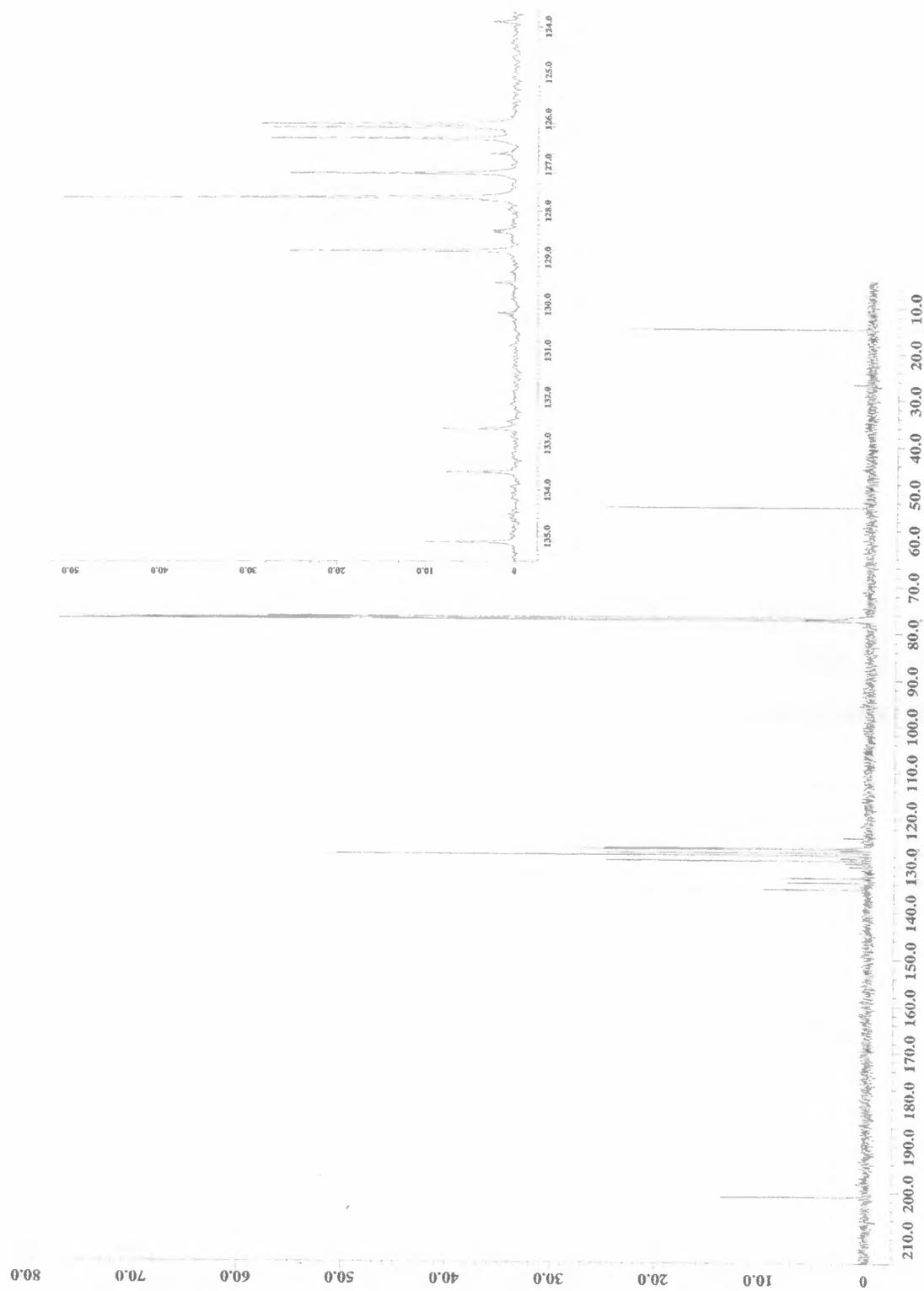
Espectro 4: Espectro de massas do 2-(p-metóxfenil)-propanal $C_{10}H_{12}O_2$ $M/Z = 164.20$



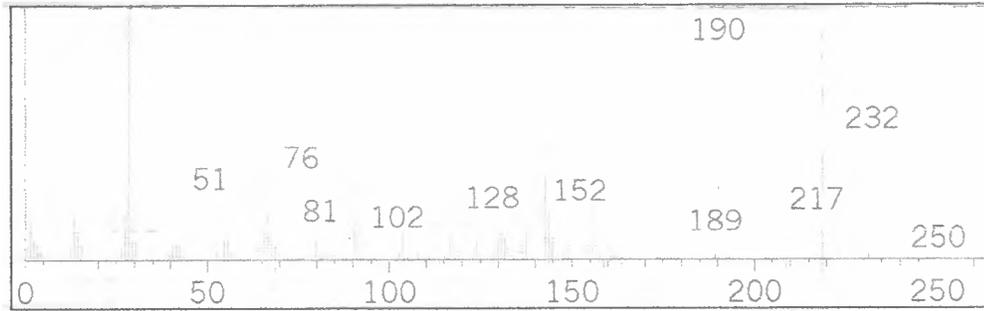
Espectro 5: Espectro de massas do 1,1-diciano-3-(p-metóxfenil)-buteno $C_{13}H_{12}N_2O$ $M/Z = 212.25$



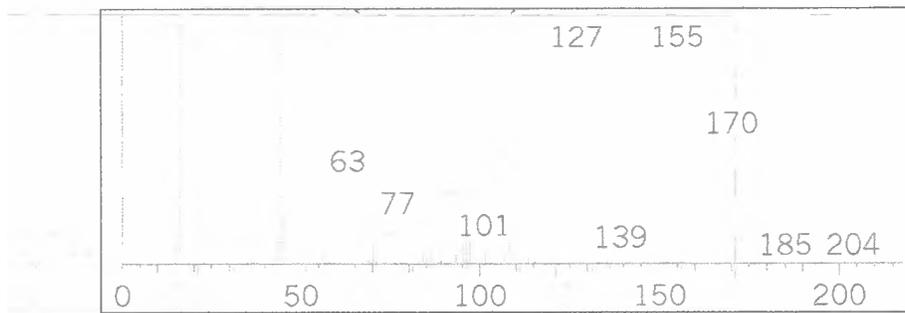
Espectro 6: Espectro de ^1H RMN - 400 MHz - do 2-(2-naftil)-propanal



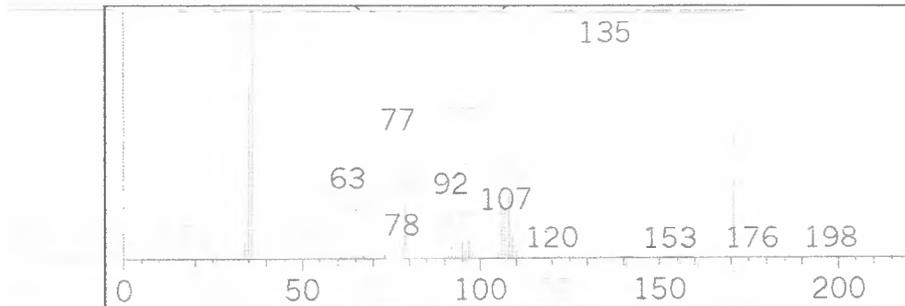
Espectro 7: Espectro de ^{13}C RMN do 2-(2'-nftil)-propanal



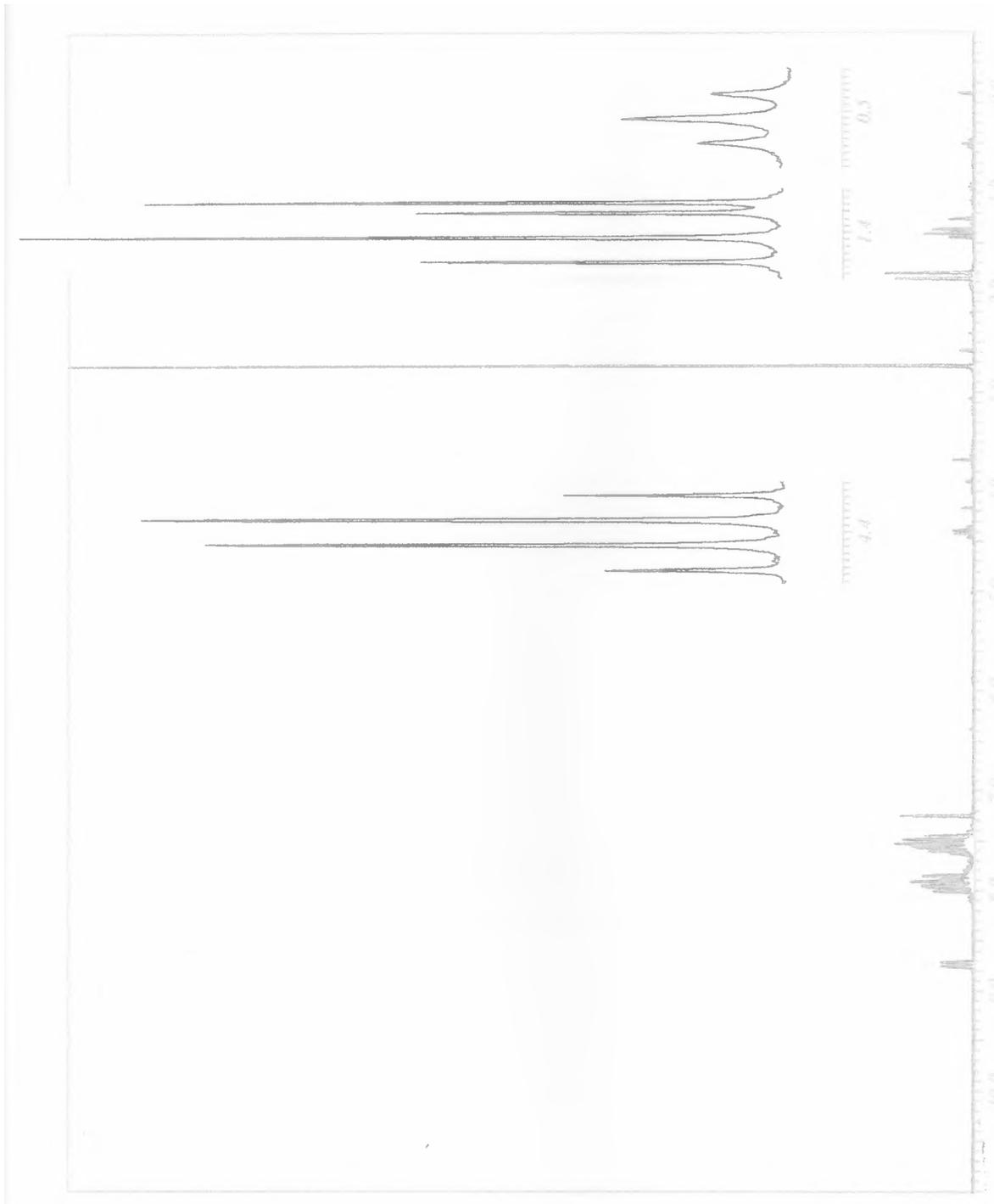
Espectro 8: Espectro de massas do 1,1-diciano-3-(2'-naftil)-buteno - $C_{16}H_{12}N_2$ $M/Z = 232.28$



Espectro 9: Espectro de massas do 1'-acetonaftona e da 2'-acetonaftona - $C_{12}H_{10}O$ $M/Z = 170.21$ – ambos apresentam a mesma fragmentação.



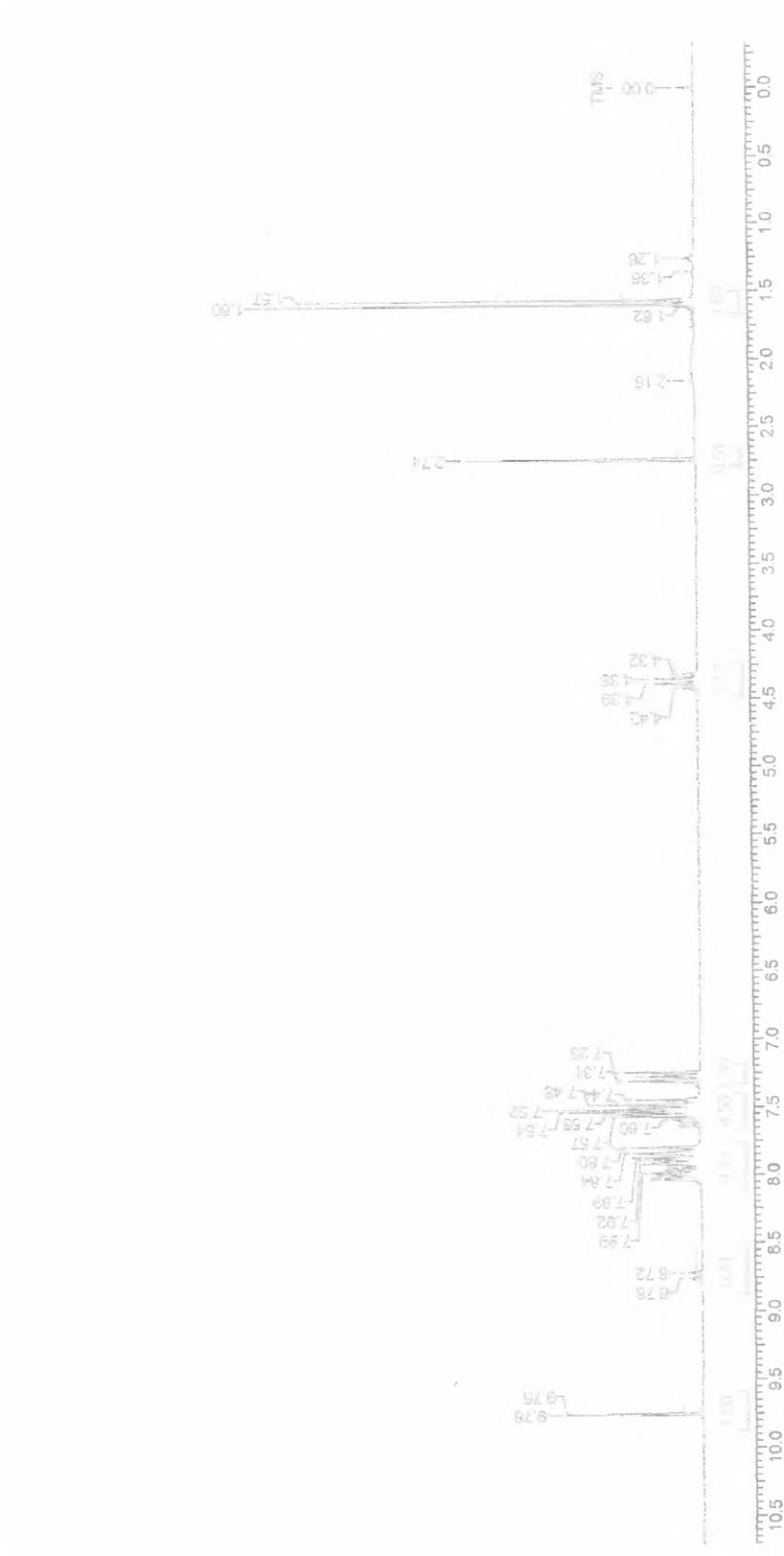
Espectro 10: Espectro de massas do p-metóxi-benzaldeído $C_8H_8O_2$ $M/Z = 136.15$



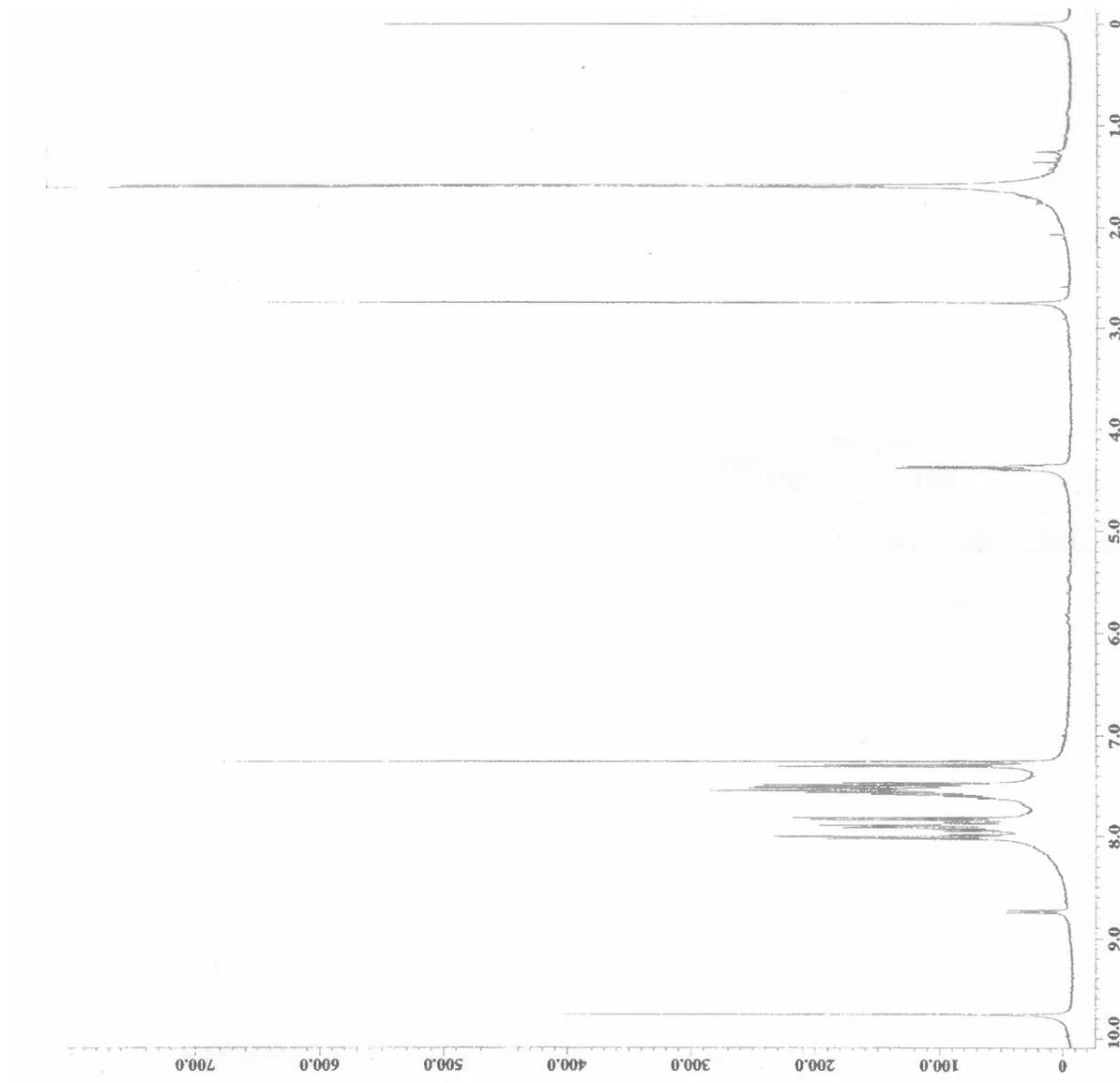
Espectro 11: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - do 1-metil-1-(1-nafil)-2-carbo-etoxi-oxirana



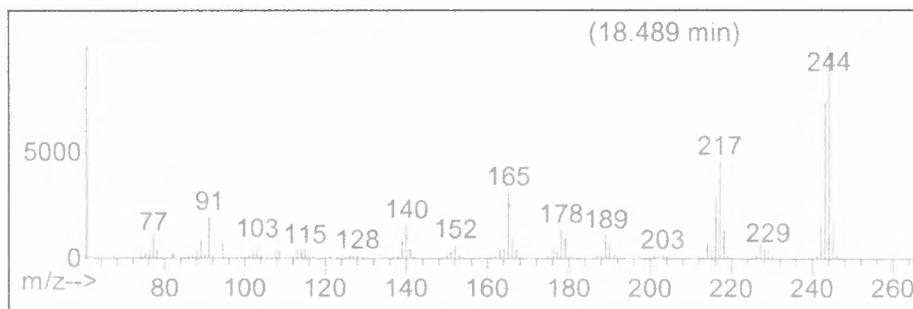
Espectro 12: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - da 1-acetonaftona



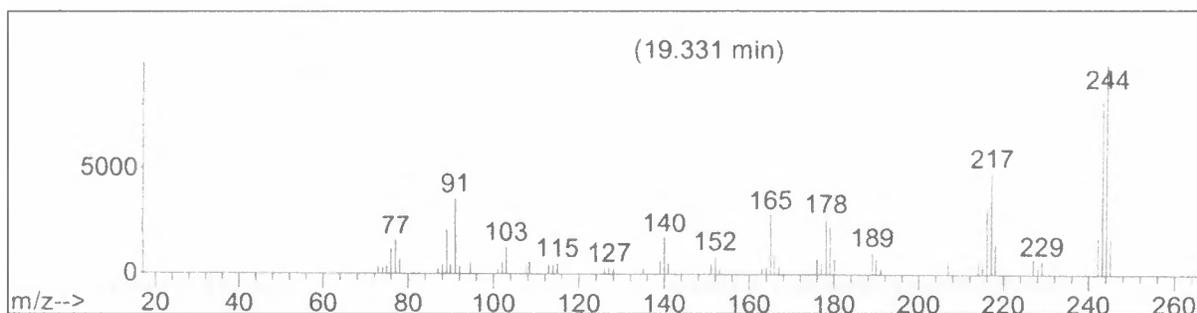
Espectro 13: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - do 2-(1'-naphil)-propanal



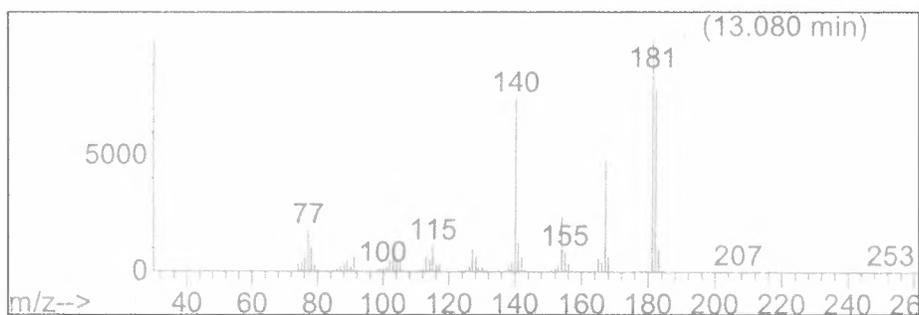
Espectro 14: Espectro de ¹H RMN - 400 MHz - do 2-(1'-nafil)-propanal



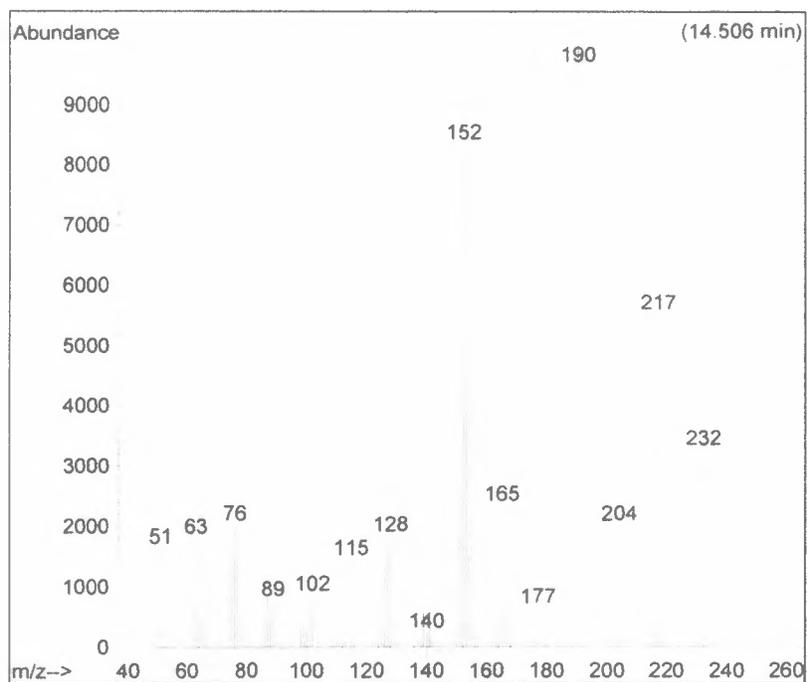
Espectro 15: *Espectro de massas do 1,1-diciano-2-difenil-eteno*



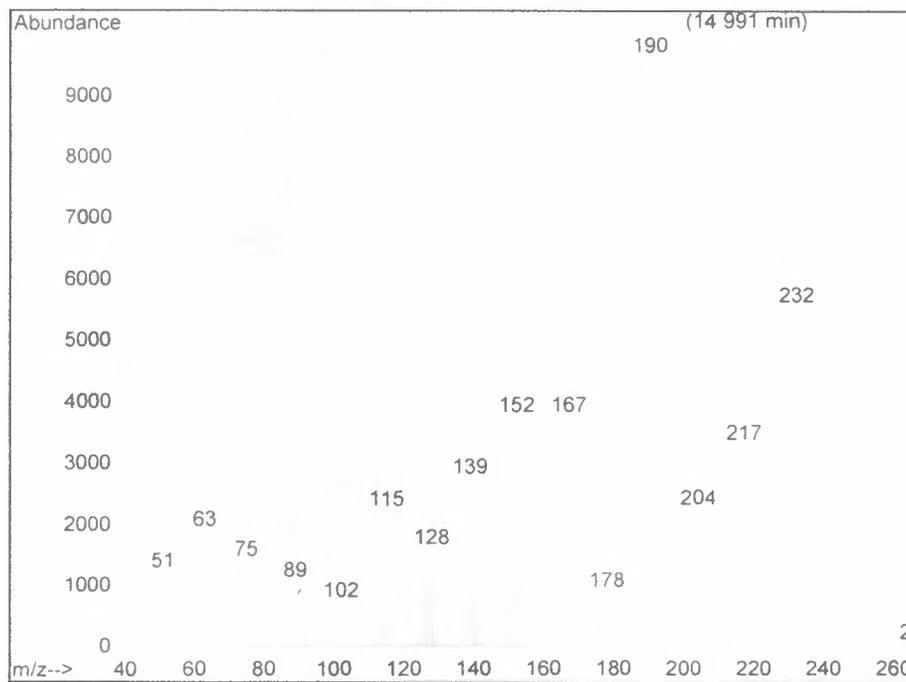
Espectro 16: *Espectro de massas do 1,1-diciano-2-difenil-eteno irradiado*



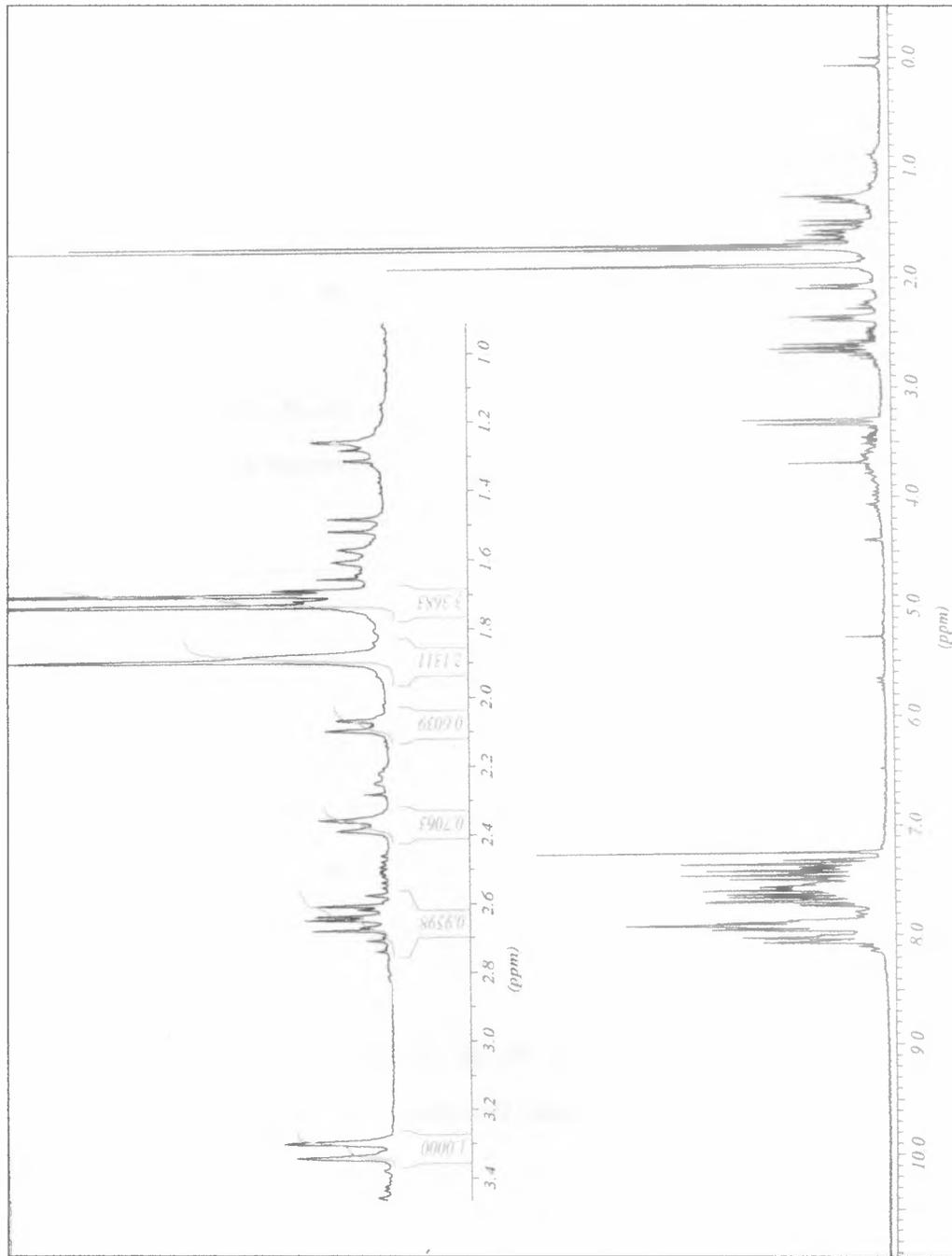
Espectro 17: *Espectro de massas do 1,1-diciano-3-fenilbuteno*



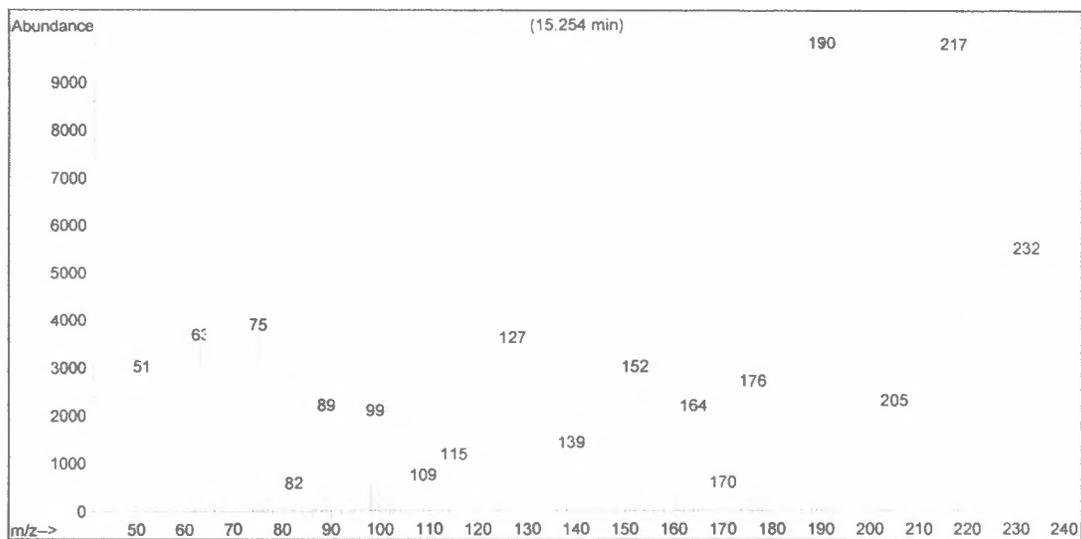
Espectro 18: Espectro de massas do 2-metil-2-(1'-naftil)-1,1-diciano (produto π -metano).



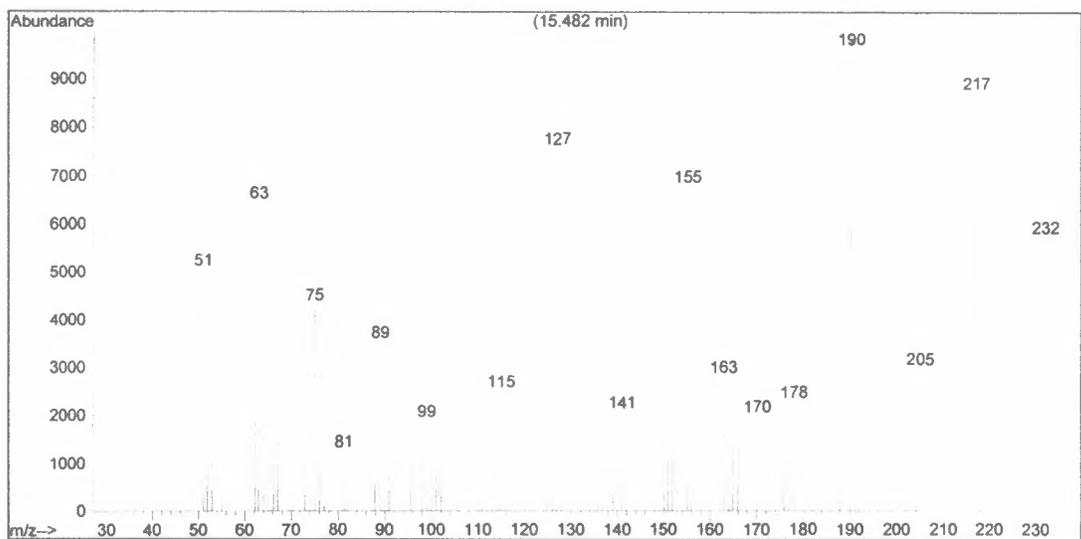
Espectro 19: Espectro de massas do 3-metil-2-(1'-naftil)-1,1-diciano (produto di- π -metano).



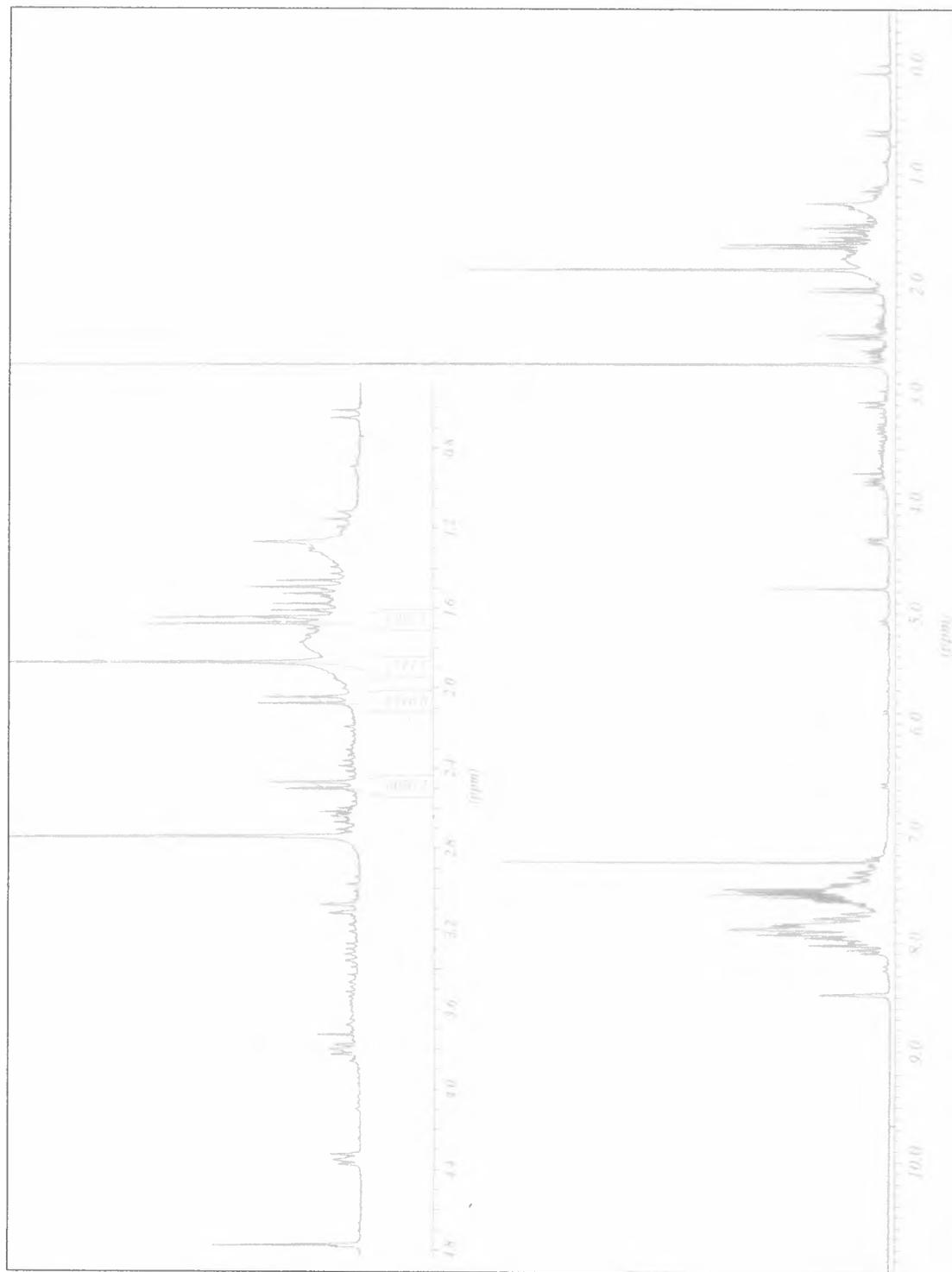
Espectro 20: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - da mistura de produtos da irradiação do 1,1-dicloro-3-(1'-naphil)-buteno.



Espectro 21: Espectro de massas do 2-metil-2-(2'-naftil)-1,1-diciano (produto π -metano).



Espectro 22: Espectro de massas do 3-metil-2-(2'-naftil)-1,1-diciano (produto di- π -metano).



Espectro 23: Espectro de ^1H RMN - 200 MHz - da mistura de produtos da irradiação do 1,1-dicloro-3-(2'-nafil)-buteno.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

1. (a) PATAI, S.; RAPPOPORT, Z. **The chemistry of the cyclopropyl group**. N. Iorque, E.U.A.: Wiley & Sons, 1987. (b) MEIJERE, A., **Small ring compounds in organic synthesis VI**. Berlin, Alemanha: Springer, 2000, p. 207. (c) **Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry**. Stuttgart, Alemanha: Thieme, 1997; v. E 17c.
2. (a) DJERASSI, C.; DOSS, G.A. **New J. Chem.**, v. 14, p. 713, 1990. (b) SALAÜN, J. **Curr. Med. Chem.**, v. 2, p. 511, 1995. (c) SALAÜN, J. **Top. Curr. Chem.**, 207, p. 1-67, 2000. (d) FAUST, R. *Fascinating natural and artificial cyclopropane architectures*. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 40, p. 2251-2253, 2001.
3. (a) DAVIES, H.M.L. *Tandem cyclopropanation/Cope rearrangement: a general method for the construction of seven-membered rings*. **Tetrahedron**, v. 49, p. 5203-5223, 1993. (b) MANN, J. *The synthetic utility of oxyallyl cations*. **Tetrahedron**, v. 42, p. 4611-4659, 1986. (c) PIERS, E. In: Trost, B. M. (org.). **Comprehensive Organic Synthesis, v. 5**. Oxford, Inglaterra: Pergamon Press, 1991, p. 971. (d) HUDLICKY, T.; FAN, R.; REED, J.; GADAMASETTI, K.G. **Org. React.**, v. 41, p. 1, 1992. (e) HUDLICKY, T.; REED, J.W. In: TROST, B.M.; FLEMING, I. (orgs.). **Comprehensive Organic Synthesis, v. 5**. Oxford, Inglaterra: Pergamon Press, 1991, p. 899. (f) GOLDSCHMIDT, Z.; CRAMMER, B. **Chem. Soc. Rev.**, v. 17, p. 229, 1988. (g) HUDLICKY, T.; KUTCHAN, T.M.; NAQVI, S.M. **Org. React.**, v. 33, p. 247, 1985. (h) NONHEBEL, D.C. **Chem. Soc. Rev.**, 347, 1993. (i) REISSIG, H.-U. *Donor-acceptor-substituted cyclopropanes: versatile building blocks in organic synthesis*. **Curr. Chem.**, v. 144, p. 73-135, 1988. (j) SALAÜN, J.R.Y. **Top. Curr. Chem.**, v. 144, p. 1-77, 1988. (k) WONG, H.N.C.; HON, M.-Y.; TSE, C.-W.; YIP, Y.-C.; TANKO, J.; HUDLICKY, T. *Use of cyclopropanes and their derivatives in organic synthesis*. **Chem. Rev.**, v. 89, p. 165, 1989.
4. (a) REISSIG, H.-U. In: HELMCHEN, G., HOFFMANN, R.W., MULZER, J., SCHAUMANN, E. (orgs.). **Stereoselective Synthesis of Organic Compounds; Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)**. Stuttgart, Alemanha: Thieme, 1995, p. 3179. (b) DOYLE, M.P. In: OJIMA, I. (org.). **Catalytic Asymmetric Synthesis**. Weinheim, Alemanha: VCH, 1993, p. 63. (c) KOERT, U. **Nachr. Chem., Tech. Lab.**, v. 43, p. 435, 1995. (d) CHARETTE, A.B.; MARCOUX, J.-F. **Synlett** 1995, p. 1197. (e) REISSIG, H.-U. *Neues bei enantioselektiven synthesen von cyclopropanen (Highlight)*. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 35, p. 971-973, 1996. (f) ARATANI, T. *Catalytic asymmetric synthesis of cyclopropanecarboxylic acids: an application of chiral copper carbenoid reaction*. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p. 1839-1844, 1985. (g) SALAÜN, J. **Chem. Rev.**, v. 89, p. 1247-1270, 1989. (h) LAUTENS, M.; KLUTE, W.; TAM, W. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 49, 1996. (i) HARTLEY, R.C.; CALDWELL, S.T. *Novel methods for the synthesis of three-, four-, five-, six- and seven-membered, saturated and partially unsaturated carbocycles*. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1**, p. 477-501, 2000. (j) Donaldson, W. A. *Synthesis of cyclopropane containing natural products*. **Tetrahedron**, v. 57, p. 8589-8627, 2001.
5. (a) ZIMMERMAN, H.E.; ARMESTO, D. *Synthetic aspects of the di- π -methane rearrangement*. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 3065-3112, 1996. (b) ARMESTO, D.; ORTIZ, M.J.; AGARRABEITIA, A.R. *Di- π -methane Rearrangement*. In: GRIESBECK, A.G.; MATTAY, J.M. (orgs.). **Synthetic Organic Photochemistry, v. 12**. N. Iorque, E.U.A.: Dekker, 2005, p. 161-187. (c) RAO, V.J.; GRIESBECK, A.G. *Oxa di- π -methane Rearrangements*. In: GRIESBECK, A.G.; MATTAY, J.M. (orgs.). **Synthetic Organic Photochemistry, v. 12**. N. Iorque, E.U.A.: Dekker, 2005, p. 189-210.
6. ZIMMERMAN, H.E.; MARIANO, P.S. *Di- π -methane rearrangement. Interaction of electronically excited vinyl chromophores*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 91, p. 1718-1727, 1969.

7. FERREIRA, A.B.B.; SALISBURY, K. *The photochemistry of 1-cyano-2-methyl-3-phenylpropene and ring-substituted derivatives.* **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, p. 25-29, 1982.
8. HIXSON, S.S.; TAUSTA, J.C. *Energy localization and photochemical reactivity. The photochemistry of ethyl 4-(1-naphthyl)-4,4-dimethylbutenoate.* **Tetrahedron Lett.**, v. 15, p. 2007-2010, 1974.
9. ZIMMERMAN, H.E.; AMICK, O.R. *Photochemistry of anthrabarrelene.* **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, p. 3977-3982, 1973.
10. LIAO, C. C.; LIN, S. Y.; HSIEH, H. P. *Photorearrangement of some pyrazinobarrelenes.* **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, p. 545-547, 1990.
11. JANSSEN, R.A.J.; HUMMELEN, J.C.; WUDL, F. *Photochemical fulleroid to methanofullerene conversion via the di- π -methane (Zimmerman) rearrangement.* **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, p. 544-545, 1995.
12. PERRETEEN, J.; CHIHAI, D.M.; GRIFFIN, G.W.; BHACCA, N.S. *Participation of an sp hybrid center in the di- π -methane rearrangement.* **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, p. 3427-3429, 1973.
13. LANKIN, D.C.; CHIHAI, D.M.; GRIFFIN, G. W.; BHACCA, N.S. *The photochemistry of a phenylpropenyl allene.* **Tetrahedron Lett.**, v. 14, p. 4009-4012, 1973.
14. DAUBEN, W.G.; KELLOGG, M.S.; SEEMAN, J.I.; SPITZER, W.A. *Photochemical rearrangement of an acyclic β,γ -unsaturated ketone to a conjugated cyclopropyl ketone. An oxa-di- π -methane rearrangement.* **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 92, p. 1786-1787, 1970.
15. IPAKTSCHI, J. *Photochemie β,γ -ungesättigter ketone II photosensibilisierte umlagerung von bicyclo[2.2.1]Hepten-5-on-2.* **Tetrahedron Lett.**, v. 10, p. 2153-2156, 1969.
16. ARMESTO, D; MARTIN, J.F; PEREZ-OSSORIO, R; HORSPOOL, W.M. *A novel aza-di- π -methane rearrangement. The photoreaction of 4,4-dimethyl-1,6,6-triphenyl-2-azahepta-2,5-diene.* **Tetrahedron Lett.**, v. 23, p. 2149-2151, 1982
17. ARMESTO, D.; HORSPOOL, W.M.; LANGA, F.; RAMOS, A. *Extension of the aza-di- π -methane reaction to stable derivatives. Photochemical cyclization of β,γ -unsaturated oxime acetates.* **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1**, p. 223-228, 1991.
18. ARMESTO, D.; CABALLERO, O.; ORTIZ, M.J.; AGARRABEITIA, A.R.; MARTIN-FONTECHA, M.; TORRES, M.R. *Novel photoreactions of 2-aza-1,4-dienes in the triplet excited state and via radical-cation intermediates. 2-Aza-di- π -methane rearrangements yielding cyclopropylimines and N-vinylaziridines.* **J. Org. Chem.**, v. 68, p. 6661-6671, 2003.
19. TANIFUJI, N.; HUANG, H.; SHINAGAWA, Y.; KOBAYASHI, K. *The di- π -methane rearrangement induced in tris(2-benzo[b]thienyl)methane.* **Tetrahedron Lett.** v. 44, p. 751-754, 2003.
20. JARIKOV, V.V.; NECKERS, D.C. *Photochemistry and photophysics of triarylmethane dye leuconitriles.* **J. Org. Chem.** v. 66, p. 659-71, 2001.
21. EISCH, J.J.; SHAFII, B.; RHEINGOLD, A.L. *Di- π -methane-like photorearrangement of dimesityl(mesitylethynyl)borane: Synthesis, structure, and aromaticity of trimesitylborirene,* **J. Am. Chem. Soc.**, v. 109, p. 2526-2528, 1987.
22. VUPER, M.; BARTON T.J. *1-Methyl-silatricyclo[3.3.0.0]octa-2,6-diene - A silabullvalene.* **J. Chem. Soc. - Chem. Comm.**, v. 21, p. 1211-1212, 1982.

23. HIXSON, S.S. MARIANO, P.S.; ZIMMERMAN, H.E. *Di- π -methane and oxa-di- π -methane rearrangements*. **Chem. Rev.**, v. 73, p. 531-551, 1973.
24. (a) ZIMMERMAN, H.E. *The di- π -methane (Zimmerman) rearrangement*. In: DE MAYO, P. (org.). **Rearrangements in Ground and Excited States**, v. 3, New York, E.U.A.: Academic Press, 1980, p. 131-166. (b) ZIMMERMAN, H.E. *The di- π -methane rearrangement*. In: PADWA, A. (org.). **Organic Photochemistry**, v. 11, N. Iorque, E.U.A.: Dekker, 1991, p. 1-36. (c) ARMESTO, D; ORTIZ, M.J.; AGARRABEITIA, A.R. *Recent advances in di- π -methane photochemistry*. In: RAMAMURTHY, V.; SCHANZE, K.S. (orgs.). **Photochemistry of Organic Molecules in Isotropic and Anisotropic Media. Molecular and Supramolecular Photochemistry**. v. 9. N. Iorque, E.U.A.: Dekker, 2003, p. 1-41. (d) ZIMMERMAN, H.E. *The di- π -methane rearrangement*. In: HORSPOOL, W.M.; SONG, P. (orgs.) **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology**, Boca Raton, Florida., E.U.A.: CRC Press, 1994, p. 184-193. (e) LIAO, C.-C.; YANG, P.-Y. *Photorearrangements of benzobarrelenes and related analogues*. In: HORSPOOL, W.M.; SONG, P. (orgs.) **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology**, Boca Raton, Florida., E.U.A.: CRC Press, 1994, p. 194-203. (f) SCHEFFER, J.R.; YANG, J. *The photochemistry of dibenzobarrelene (9,10-ethenoanthracene)*. In: HORSPOOL, W.M.; SONG, P. (orgs.) **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology**, Boca Raton, Florida., E.U.A.: CRC Press, 1994, p. 204-221. (g) TSUNO, T; SUGIYAMA, K. *The photochemical reactivity of the allenyl-vinyl methane system*. In: HORSPOOL, W.M.; LENCI, F. (orgs.) **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology**, 2a. ed., Boca Raton, Florida., E.U.A.: CRC Press, 2004, p. 30-1 a 30-15. (h) LIAO, C.-C.; PEDDINTI, R.K. *Photochemistry of heteroarene-fused barrelenes*. In: HORSPOOL, W.M.; LENCI, F. (orgs.) **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology**, 2a. ed., Boca Raton, Florida., E.U.A.: CRC Press, 2004, p. 32-1 a 32-17. (i) ARMESTO, D; ORTIZ, M.J.; AGARRABEITIA, A.R. *Novel di- π -methane rearrangements promoted by photoelectron transfer and triplet sensitization*. In: HORSPOOL, W.M.; LENCI, F. (orgs.) **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology**, 2a. ed., Boca Raton, Florida., E.U.A.: CRC Press, 2004, p. 95-1 a 95-16.
25. ZIRNER, J.; WINSTEIN, S. *Photoisomerizations of cyclooctatrienes*. **Proceed. Chem. Soc.** p. 235-237, 1964.
26. GRIFFIN, G.W.; COWELL, J.; PETERSON, R.C.; DODSON, R.M.; KLOSE, G. *Photoisomerization of cyclopropane derivatives. Photointerconversion of propenes and cyclopropanes*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 87, p. 1410-1411, 1965.
27. ZIMMERMAN, H.E.; GRUNEWALD, G.L. *The chemistry of barrelene. A unique photoisomerization to semibullvalene*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 88; p. 183-184, 1966.
28. MEINWALD, J.; SMITH, G.W. *Mercury-photosensitized reactions of 1,4-dienes*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 89; p. 4923-4932, 1967.
29. BARTON, D.H.R.; DEMAYO, P.; SHAFIQ, M. *Photochemical transformations 2. The constitution of lumisantonin*. **J. Chem. Soc.**, p. 140-146, 1958.
30. ZIMMERMAN, H.E.; SCHUSTER, D.I. *Photochemical rearrangements of 4,4-diphenylcyclohexadienone*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 84, p. 4527-4540, 1962
31. ROTH, W.R.; PELTZEN, B. *Photolysis of bicyclo[4,2,0]octa-2,4-diene, cycloocta-1,3,5-triene and cycloocta-1,3,6-triene*. **Ang. Chem., Inter. Ed.**, v. 3, p. 440-442, 1964.
32. (a) ZIMMERMAN, H.E.; BINKLEY, R.W.; GIVENS, R. S.; SHERWIN, M.A. *The mechanism of the conversion of barrelene to semibullvalene*. **J. Amer. Chem. Soc.**; v. 89, p. 3932-3933, 1967. (b) ZIMMERMAN, H.E.; BINKLEY, R.W.; GIVENS, R. S.; SHERWIN, M.A. *The Barrelene*

- to Semibullvalene Transformation. Correlation of Excited-State Potential Energy Surfaces with Reactivity. **J. Amer. Chem. Soc.**; v. 89, p. 3316-3323, 1969.
33. FERREIRA, A.B.B.; SALISBURY, K. *Substituent effects in the di- π -methane rearrangement of 1,1-dicyano-2-methyl-3-phenylprop-1-ene*. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, p. 995, 1978.
34. ZIMMERMAN, H.E.; PRATT, A.C. *Unsymmetrical substitution and the direction of the di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 92, p. 6259-6267, 1970.
35. BENDER, C.O.; BROOKS, D.W.; CHENG, W.; DOLMAN, D.; O'SHEA, S.F.; SHUGARMAN, S. *Polar substituents in barrelene photochemistry: mechanistic aspects of the photochemistry of 2-cyanobenzobarrelene*. **Can. J. Chem.**, v. 56, p. 3027-3037, 1979.
36. (a) ZIMMERMAN, H.E.; COTTER, B.R. *Substituent effects and the di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 7445-7453, 1974. (b) ZIMMERMAN, H.E.; GRUENBAUM, W.T. *Unusual regioselectivity in the di- π -methane rearrangement. Inhibition and control by electron-donating substituents*. **J. Org. Chem.**, v. 43, p. 1997-2005, 1978. (c) ZIMMERMAN, H.E.; WELTER, T.R. *Control of regioselectivity and excited singlet reaction rates by substitution in the di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 100, p. 4131-4145, 1978.
37. CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J.; **Advanced organic chemistry. Part A (Structure and Mechanisms)**, 4a. ed. New York, E.U.A.: Plenum Press, 2000, p. 605-651 e 747-753.
38. WOODWARD, R.B.; HOFFMANN, R., **The Conservation of Orbital Symmetry**. Weinheim, Alemanha: Verlag, 1971.
39. ZIMMERMAN, H.E. *Möbius-Hückel concept in organic chemistry. Application of organic molecules and reactions*. **Acc. Chem. Res.**, v. 4, p. 272-280, 1971.
40. ZIMMERMAN, H.E.; BAECKSTROM, P., JOHNSON, T., KURTZ, D.W. *C-1 stereochemistry of the di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 1459-1465, 1974.
41. ZIMMERMAN, H.E.; ROBINS, J.D., MCKELVEY, R.D., SAMUEL, C.J.; SOUSA, L.R. *Stereochemistry at the methane carbon in the di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 4630-4643, 1974.
42. ZIMMERMAN, H.E.; PRATT, A.C. *Stereochemical aspects of the di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 92, p. 6267-6271, 1970.
43. ZIMMERMAN, H.E.; SULZBACH, H.M.; TOLLEFSON, M.B. *Experimental and theoretical exploration of the detailed mechanism of the rearrangement of s: diradical intermediates and transition states*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 6548-6556, 1993.
44. REGUERO, M.; BERNARDI, F.; JONES, H.; OLIVUCCI, M.; RAGAZOS, I.N.; ROBB, M.A. *A concerted nonadiabatic reaction path for the singlet di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 2073-2074, 1993.
45. LEWIS, F.D.; ZUO, X.; KALGUTKAR, R.S.; WAGNER-BRENNAN, J.M.; MIRANDA, M.A.; FONT-SANCHIS, E.; PEREZ-PRIETO, J. *Temperature-dependent photochemistry of 1,3-diphenylpropenes. The di- π -methane reaction revisited*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 123, p. 11883-11889, 2001.
46. ZIMMERMAN, H.E.; EPLING, G.A. *Multiplicity control of reaction pathways*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 94, p. 8749-8761, 1972.
47. ZIMMERMAN, H.E.; SCHISSEL, D.N. *Di- π -methane rearrangements of highly sterically congested molecules: Inhibition of free-rotor energy dissipation*. **J. Org. Chem.**, v. 51, p. 196-207, 1986.

48. KUMAGAI, T.; MURAKAMI, K.; HOTTA, H.; MUKAI, T. Photochemical reaction of 5,5-dicyanomethylenebicyclo[2.2.2]oct-2-ene as a model for a light-energy conversion and storage system. **Tetrahedron Lett.**; v. 23, p. 4705, 1982.
49. (a) ZIMMERMAN, H.E.; FACTOR, R.E. Di- π -methane hypersurfaces and reactivity; multiplicity and regioselectivity; relationship between the di- π -methane and bicycle rearrangements. **Tetrahedron** v. 37, p. 125-141, 1981. (b) ZIMMERMAN, H.E.; ARMESTO, D.; AMEZUA, M.G.; GANNETT, T.P.; JOHNSON, R.P. *Unusual organic photochemistry effected by cyano and methoxy substitution*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, p. 6367-6383, 1979.
- 50 (a) ZIMMERMAN, H.E.; ALBRECHT, F.X.; HAIRE, M.J. *Multiplicity and molecular flexibility in controlling molecular reactivity*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 97, p. 3726-3740, 1975. (b) MARIANO, P.S.; KO, J.-K. *The di- π -methane rearrangement. Stereochemistry*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 95, p. 8670-8678, 1973. (c) DAUBEN, W.G.; SPITZER, W.A. *Photochemistry of 3,3-diphenylcyclohexene. The vinyl-aryl di- π -methane rearrangement in a nonconjugated system*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 92, p. 5817-5818, 1970.
51. SU, M.-D. *Mechanism for di- π -methane rearrangements in nonconjugated systems*. **Chem. Phys. Letters**, v. 237, p. 317-322, 1995
52. WILSEY, S. *A computational study of the factors controlling triplet state reactivity in 1,4-pentadienes*. **J. Org. Chem.**, v. 65, p. 7879-7888, 2000.
53. FRUTOS, L.M.; SANCHO, U.; CASTAÑO, O. *Triplet versus singlet photoreaction mechanism in the barrelene di- π -methane rearrangement*. **Org. Lett.**, v. 6, p. 1229-1231, 2004.
54. MARIANO, P.S.; STAVINOHA, J.L. *Synthetic aspects of photochemical electron transfer reactions*. Em HORSPOOL, W.M. (org.). **Synthetic organic photochemistry**. N. Iorque, E.U.A.: Plenum, 1984, p. 145-257.
55. ARMESTO, D.; CABALLERO, O.; AMADOR, U. *Novel photorearrangements of 2-aza-1,4-dienes to produce vinylaziridines and cyclopropylimines*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 12659-12660, 1997.
56. ARMESTO, D.; ORTIZ, M.J.; AGARRABEITIA, A.R.; MARTIN-FONTECHA, M. *Di- π -methane reactions promoted by SET from electron-donor sensitizers*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 9920-9921, 2001.
57. JIMÉNEZ, M.C.; MIRANDA, M.A.; TORMOS, R. *Di- π -methane photorearrangement of trans-1,3-diphenylpropene upon excitation to higher singlet states in polar solvents*. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 2341-2342, 2000.
58. ARMESTO, D.; ORTIZ, M.J.; AGARRABEITIA, A.R.; MARTIN-FONTECHA, M. *Novel oxa-di- π -methane and Norrish type I reactions in the S_2 (π, π^*) excited state of a series of β, γ -unsaturated ketones*. **Org. Lett.**, v. 7, p. 2687-2690, 2005.
59. (a) NAGENDRAPPA, G. *Organic synthesis under solvent free condition. An environmentally benign procedure - II*. **Resonance**, v. 7, n. 11, p. 64-69, 2002. (b) ZIMMERMAN, H.E.. *The quantitative cavity concept in crystal lattice organic photochemistry*. In: HORSPOOL, W.M.; LENCI, F. (orgs.) **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 2a. ed.**, Boca Raton, Florida., E.U.A.: CRC Press, 2004, p. 75-1 a 75-11. (c) KANUMALLE, L.S.; NATARAJAN, A.; Ramamurthy, V. *Medium effects in photochemical processes: organized and confined media*. In: GRIESBECK, A.G.; MATTAY, J.M. (orgs.). **Synthetic Organic Photochemistry, v. 12**. N. Iorque, E.U.A.: Dekker, 2005, p. 553-618.
60. ZIMMERMAN, H.E.; ZURAW, M.J. *Photochemistry in a box. Photochemical reactions of molecules entrapped in crystal lattices*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 111, p. 7974-7989, 1989.

61. POKKULURI, P.R.; SCHEFFER, J.R.; TROTTER, J. *Surface versus bulk reactivity in solid state organic chemistry*. **Tetrahedron Lett.**, v. 30, p 1601-1604, 1989.
62. PITCHUMANI, K.; WARRIER, M.; KANUMALLE, L.S.; RAMAMURTHY, V. *Triplet photochemistry within zeolites through heavy atom effect, sensitization and light atom effect*. **Tetrahedron**, v. 59, p. 5763-5772, 2003.
63. (a) PITCHUMANI K.; WARRIER M.; SCHEFFER J.R.; RAMAMURTHY, V. *Novel approaches towards the generation of excited triplets of organic guest molecules with zeolites*. **J.Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 1197-1198, 1998. (b) IHMELS, H.; SCHNEIDER, M.; WAIDELICH, M. *Medium-dependent type selectivity in photoreactions of a crown ether-annelated dibenzobarrelene derivative*. **Org. Lett.**, v. 4, p. 3247-3250, 2002. (c) RAMAMURTHY, V.; SHAILAJA, J.; KANUMALLE, L.S.; SUNOJ, R.B.; CHANDRASEKHAR, J. *Controlling chemistry with cations: photochemistry within zeolites*. **J.Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 1987-1999, 2003.
64. JANZ, K.M.; SCHEFFER, J.R. *The use of ionic chiral sensitizers in the crystalline state: application to the di- π -methane photorearrangement of a beznonorbornadiene derivative*. **Tetrahedron Lett.**, v. 40, p. 8725-8728, 1999.
65. (a) SHAILAJA, J.; SIVAGURU, J.; UPPILI, S.; JOY, A.; RAMAMURTHY, V. *The use of a confined space (zeolite) in enantio- and diastereo-selective photoreactions*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 48, p. 319-328, 2001. (b) JOY, A.; ROBBINS, R.J.; PITCHUMANI, K.; RAMAMURTHY V. *Asymmetrically modified zeolite as a medium for enantioselective photoreactions: reactions from spin forbidden excited states*. **Tetrahedron Lett.**, v. 38, p. 8825-8828, 1997.
66. DING, J.; DESIKAN, V.; HAN, X.; XIAO, T.L.; DING, R.; JENKS, W.S.; ARMSTRONG, D.W. *Use of chiral ionic liquids as solvents for the enantioselective photoisomerization of dibenzobicyclo[2.2.2]octatrienes*. **Org. Lett.**, v. 7, p 335-337, 2005.
67. BENITEZ, M.; BRINGMANN, G.; DREYER, M.; GARCIA, H.; IHMELS, H.; WAIDELICH, M.; WISSEL K. *Design of a chiral mesoporous silica and its application as a host for stereoselective di- π -methane rearrangements*. **J. Org. Chem.**, v. 70, p. 2315-2321, 2005.
68. (a) EVANS, S.V.; GARCIA-GARIBAY, M.; OMKARAM, N.; SCHEFFER, J.R.; TROTTER, J.; Wireko, F. *Use of chiral single crystals to convert achiral reactants to chiral products in high optical yield*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 108, p. 5648-5650, 1986. (b) GARCIA-GARIBAY, M.; SCHEFFER, J.R.; TROTTER, J.; Wireko, F. *Determination of the absolute steric course of a solid-state photorearrangement by anomalous dispersion X-ray crystallography*. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 111, p. 4985-4986, 1989.
69. (a) LOOK, S.A.; FENICAL, W. *Erythrolides: unique marine diterpenoids interrelated by a naturally occurring di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, p. 5026-5027, 1984. (b) TAGLIALATELA-SCAFATI, O.; DEO-JANGRA, U.; CAMPBELL, M.; ROBERGE, M.; ANDERSEN, R.J. *Diterpenoids from Cultured Erythropodium caribaeorum*. **Org. Lett.**, v. 4, p. 4085-4088, 2002.
70. (a) ZIMMERMAN, H.E.; CÍRKVA, V. *The tri- π -methane rearrangement*. **Org. Lett.**, v. 2, p. 2365-2367, 2000. (b) ZIMMERMAN, H.E.; CÍRKVA, V. *Excited and ground-state versions of the tri- π -methane rearrangement*. **J. Org. Chem.**, v. 66, p. 1839-1851, 2001 (c) ZIMMERMAN, H.E.; NOVAK, T. *Regioselectivity of the Tri- π -methane Rearrangement*. **J. Org. Chem.**, v. 68, p. 5057-5066, 2003.

71. ZIMMERMAN, H.E.; CHEN, W. *The diverted di- π -methane rearrangement*. **Org. Lett.**, v. 4, p. 1155-1157, 2002.
72. (a) AKHTAR, I.A.; MCCULLOUGH, J.J.; VAITEKUNAS, S. *Photo-rearrangement of 2-cyanobicyclo[2.2.1]hept-2-ene - observation of 1,2-sigmatropic and 1,3-sigmatropic shifts*. **Can. J. Chem.**, v. 60, p. 1657-1663, 1982. (b) MCCULLOUGH, J.J.; MANNING, C. *Preparation and Photochemistry of Cyclohexene-1-carbonitriles*. **J. Org. Chem.**, v. 43, p. 2839, 1978. (c) KUMAGAI, T.; SEGAWA, T.; ENDO, Z.-I.; MUKAI, T. *Photoreaction of α -phenylcrotononitrile derivatives: the facile cyclopropane ring formation*. **Tetrahedron Lett.**, v. 27, p. 6225-6228, 1986.
73. (a) HIXSON, S.S. *Relative and absolute rate constants for photochemical 1,2-migration of hydrogen, methyl, and phenyl in trans-beta-substituted-styrenes*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p. 1271-1273, 1976. (b) ZIMMERMAN, H.E.; LITTLE, R.D. *Novel photochemical 1,4-phenyl migration. Role of the second π bond in the di- π -methane rearrangement*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 5143-5152, 1974.
74. PATAI, S. (ed), **"The Chemistry of the Carbonyl Group"**, Nova Iorque, E.U.A.: Interscience (John Wiley & Sons), p. 593, 1966.
75. ADAMS, R. **Organic Reactions**, Vol. 15, Nova Iorque, E.U.A.: John Wiley, p. 204, 1967.
76. LEHNERT, W. **Tetrahedron**, v. 29, p. 635, 1973.
77. ADAMS, R. **Organic Reactions**, Vol. 15, Nova Iorque, E.U.A.: John Wiley, p. 220, 1967.
78. KIKUCHI, H.; KOGURE, K.; TOYODA, M. *A facile preparation of 2-arylpropionaldehyde from 1-aryl-1-propene*. **Chem. Lett.**, p. 341-344, 1984.
79. RIEU, J.P.; BOUCHERLE, A.; COUSSE, H.; MOUZIN, G. *Methods for the synthesis of anti-inflammatory 2-aryl propionic acids*. **Tetrahedron**, v. 42, p. 4095-4131, 1986.
80. (a) SILVA, F.A., **"Rearranjo Di- π -metano de derivados de 3-Fenilpropeno com Retiradores de Elétrons em C1"**, Dissertação de Mestrado, CPGQO-UFRRJ, 1990 (FERREIRA, A.B.B., orientador). (b) SILVA, F.A. **"Fotoquímica de moléculas acíclicas do sistema arilvinil-metano"**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – Instituto de Química, 1998. (NEUMANN, M. G.; Orientador) (c) SILVA, F.A.; FERREIRA, A.B.B.; NEUMANN, M. G. *The photochemical reaction of 1,1-dicyano-3-phenylbut-1-ene. Simultaneous occurrence of π -methane and di- π -methane rearrangements*. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 10; p. 375-380, 1999.
81. Adaptado de: TURRO, N.J. **Modern Molecular Photochemistry**. California, E.U.A.: Benjamin, 1978, p. 217.
82. FERREIRA, A.B.B. **"Some Aspects of the Di- π -Methane Rearrangement"**, Tese de Doutorado, Universidade de Southampton, Inglaterra, 1977; (SALISBURY, K., orientador).