

A Influência de Átomos de Flúor nos Processos Fotoquímicos de  
Chalcona.

Darí Cesarin Sobrinho

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

A Influência de Átomos de Flúor nos Processos Fotoquímicos de  
Chalcona.

Darí Cesarin Sobrinho

Sob a orientação do Professor  
José Carlos Netto Ferreira

Tese submetida como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Doutor em Química.

Rio de Janeiro

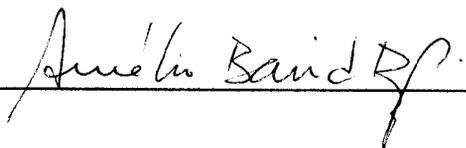
2001

**A Influência de Átomos de Flúor nos Processos Fotoquímicos de  
Chalcona.**

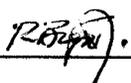
**Darí Cesarin Sobrinho**

**Aprovada em 27 / 07 / 2001**

**Prof. Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira**

  
\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Raimundo Braz-Filho**

  
\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. David Ernest Nicodem**

  
\_\_\_\_\_

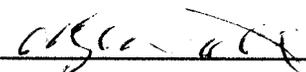
**Prof. Dr. Ira Mark Brinn**

  
\_\_\_\_\_

**Profa. Dra. Nanci Camara de Lucas Garden**

  
\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Mário Geraldo de Carvalho**

  
\_\_\_\_\_  
**(suplente)**

*Quando algum profeta vier lhe contar  
que o nosso Sol está prestes a se apagar  
mesmo que pareça que não há mais lugar  
você ainda tem a velocidade da luz pra alcançar.*

*Raul Seixas*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor, orientador e amigo Dr. José Carlos Netto-Ferreira, cuja orientação e estímulo tornaram possível a realização deste trabalho.

Especiais ao amigo e professor Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira, por sua amizade e companheirismo, que através de suas idéias geniais tem mostrado uma forma inusitada de ver o mundo em que vivemos.

Ao professor Dr Raimundo Braz-Filho, pelo exemplo de seriedade e ética na conduta da pesquisa científica.

Ao professor Dr. Mario Geraldo de Carvalho, pela oportunidade concedida durante a graduação, que deu origem ao meu gosto pela pesquisa ao tempo das minhas atividades como bolsista de iniciação científica em fitoquímica.

Aos demais professores, funcionários e amigos do Departamento de Química do ICE da UFRRJ, pelo apoio demonstrado.

À Áurea de Almeida Tatagiba pelos espectros de RMN e Eli Baldez pelos espectros de infravermelho.

À minha família e em especial a amiga e companheira Simone M. M. da Costa que sempre me apoiaram durante essa longa jornada.

Aos amigos Mônica Teixeira de Silva, Frances Regiane dos Santos, Irvis Soares Rodrigues, Marcelo Vieira Barroso e Leonardo Zaquieu da Silva pela convivência e companheirismo durante este período.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, CNPq, pela oportunidade concedida.

À Universidade Federal do Ceará pelos espectros de ressonância magnética nuclear.

## BIOGRAFIA

Darí Cesarin Sobrinho, nascido em 03 de Agosto de 1967, filho de Valentin Cesarin e Niuza Maria Teixeira Cesarin.

Graduado em Engenharia Química, em 1989, pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e Mestre em Ciências em 1994, pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

# ÍNDICE

## VOLUME I

ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
RESUMOS	xviii
ABSTRACT	xix
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO	110
EXPERIMENTAL	112
RESULTADOS E DISCUSSÃO	131
CONCLUSÃO	191
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	195

# CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 A Fotoquímica de Chalconas.	1
1.1.1 <i>As Chalconas como Sistemas <math>\alpha,\beta</math>-insaturados.</i>	3
1.1.2 <i>A Estrutura das Chalconas.</i>	4
1.1.2.1 <i>Em Solução.</i>	4
1.1.2.2 <i>No Estado Cristalino.</i>	5
1.1.3 <i>O Espectro Eletrônico.</i>	5
1.1.4 <i>O Estado Excitado.</i>	9
1.1.5 <i>O Meio Reacional.</i>	16
1.1.6 <i>O Efeito do Substituinte.</i>	19
1.1.7 <i>Reatividade.</i>	23
1.1.7.1 <i>As Reações em Solução.</i>	23
1.1.7.2 <i>Reações de Fotocicloadição [2+2].</i>	26
1.1.8 <i>As Reações das Chalconas Frente a Compostos Aceptores de Elétrons (Cloranil).</i>	30
1.1.9 <i>As Fotoquímica dos Compostos <math>\alpha,\beta</math>-insaturados na Presença de Ácidos de Lewis.</i>	31
1.2 Os Processos de Isomerização Z/E em Sistemas Olefínicos Dissubstituídos.	33
1.2.1 <i>Os Caminhos Mecanísticos para os Processo de Isomerização Via Estados Singlete ou Triplete.</i>	34
1.2.1.1 <i>Mecanismo via Caminho Duplo.</i>	35
1.2.1.2 <i>Mecanismo Via Caminho Único.</i>	43
1.2.2 <i>Efeito da Estrutura Sobre os Processos de Fotoisomerização.</i>	45

1.2.2.1 Os <i>Processos de Fotoisomerização em Compostos Cíclicos.</i>	45
1.2.2.2 Os <i>Processos de Fotoisomerização em Polienos.</i>	46
1.2.3 <i>As Propriedades dos Substituintes sobre as Ligações Etilênicas nos Processos de Fotoisomerização.</i>	48
1.2.4 <i>O Efeito do Solvente sobre os Processos de Fotoisomerização.</i>	51
1.2.5 <i>O Efeito da Temperatura sobre o Mecanismo de Fotoisomerização.</i>	51
1.2.6 <i>O Equilíbrio Fotoestacionário no Processo de Fotoisomerização.</i>	53
1.3 <i>Reações de Fotodimerização [2+2] no Estado Sólido.</i>	55
1.3.1 <i>Substituição Intramolecular.</i>	61
1.3.2 <i>Formação de Cristais Mistos.</i>	62
1.3.2.1 <i>Transformação Sólido a Sólido ou Fusão.</i>	64
1.3.2.2 <i>Reações Topotáticas.</i>	65
1.3.2.3 <i>Reações de Separação de Fase.</i>	66
1.3.3 <i>Complexação Hóspede-Hospedeiro (formação de complexos de inclusão).</i>	68
1.3.4 <i>Efeito da Temperatura.</i>	70
1.4 <i>As Reações Envolvendo Sistemas Olefínicos Dissubstituídos Frente a Compostos Aceptores de Elétrons. As Reações Via Cátion Radical.</i>	74
1.4.1 <i>O Processo de Isomerização Z/E.</i>	77
1.4.2 <i>Os Processos de Cicloadição.</i>	81
1.4.3 <i>O Estado Excitado do Clorânio.</i>	84

1.5 Influência de Ácidos de Lewis na Fotoquímica de Sistemas $\alpha,\beta$ -Insaturados.	85
1.5.1 Conceito de Ácido e Base de Lewis.	85
1.5.2 Os Complexos Ácido-Base de Lewis.	87
1.5.3 A Complexação de Compostos Carbonílicos com Ácidos de Lewis.	95
1.5.3.1 Prótons como Ácidos de Lewis.	95
1.5.3.2 A Utilização de $BF_3$ , $SnCl_2$ e $SnCl_4$ como Ácidos de Lewis.	97
1.5.4 O Estado Excitado dos Complexos formados entre compostos $\alpha,\beta$ -insaturados com ácidos de Lewis.	98
1.5.5 A Reatividade Fotoquímica dos Compostos $\alpha,\beta$ -Insaturados Complexados com Ácidos de Lewis.	101
1.6 Objetivo.	110
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL	
2.1 Aparelhos.	112
2.2 Reagentes.	113
2.3 Síntese.	114
2.4 Dados Espectrais.	115
2.5 Vidraria.	123
2.6 Estudo Fotoquímico.	124
2.6.1 Irradiação em Solução Homogênea.	124
2.6.1.1 Análise Preliminar.	124
2.6.1.2 Reatividade Relativa.	125
2.6.1.3 Irradiação em Solução de $CH_2Cl_2$ das Chalconas $CH$ , $CH_3F$ , $CH_4F$ , $CH_3_4F$ , $CH_3_5F$ e $PFCB$ .	126

2.6.1.4 Irradiação em Solução de $CDCl_3$ das Chalconas CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA e DFC.	126
2.6.2 Irradiação no Estado Sólido Cristalino.	127
2.6.3 Irradiação na Presença de Aceptor de Elétron, Cloranil (Cl).	128
2.6.4 Irradiação na Presença de Ácido de Lewis ( $BF_3 \cdot OEt_2$ ).	129
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
3.1 Irradiação de Chalcona CH e seus Derivados Fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA, PFCB e DFC em Meio Homogêneo.	130
3.2 Irradiação da Chalcona CH e seus Derivados Fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA, PFCB e DFC no Estado Sólido Cristalino. A formação de ciclobutanos.	152
3.3 Irradiação da Chalcona CH e seus Derivados Fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA PFCB e DFC na Presença de um Sensibilizador Aceptor de Elétron Cloranil.	176
3.4 Irradiação da Chalcona CH e seus Derivados Fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA e PFCB na Presença de Ácido de Lewis ( $BF_3 \cdot Et_2O$ ) como Catalisador em Solução de $CH_2Cl_2$ .	182

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Superfície de energia potencial para o processo de relaxamento fotoquímico para a acroleína no estado excitado via um ponto de interseção cônica com representação de apenas um dos hidrogênios olefinicos na posição $\beta$ .	13
Figura 1.2 Superfície de energia potencial para os estados excitados singlete e triplete do estilbeno.	35
Figura 1.3 Superfície de energia potencial para o processo de isomerização <i>Z/E</i> de olefinas em função do tempo.	38
Figura 1.4 Representação esquemática para o processo de isomerização triplete através do caminho mútuo.	41
Figura 1.5 Superfícies de energia potencial propostas para o processo de desativação de olefinas via caminho único.	43
Figura 1.6 Superfícies de energia potencial propostas para o <i>E</i> -estirilantraceno (a) e o <i>E</i> -terc-butilantraceno (b).	44
Figura 1.7 Descrição esquemática do conceito de cavidade reacional proposta por Cohen.	57
Figura 1.8 Parâmetros geométricos para o arranjo relativo das ligações duplas e a orientação dos orbitais $\pi$ segundo o conceito da cavidade reacional.	59
Figura 1.9 Descrição do entrosamento orbitalar para a racionalização da reatividade no estado sólido segundo Kearsley.	60
Figura 1.10 Progresso da reação no estado sólido e a relação de solubilidade do produto na fase reagente.	64

Figura 1.11 Diagrama de fase para o sistema binário reagente e produto de irradiação.	65
Figura 1.12 Diagrama de fase para uma reação topotática ou cristal a cristal.	66
Figura 1.13 Representação esquemática da reação com separação de fase.	68
Figura 1.14 Superfície de energia para a isomerização <i>E/Z</i> a partir de estilbenos substituídos em 4,4' a partir do estado excitado de energia mais alta.	80
Figura 1.15 Representação esquemática para as possíveis formas de coordenação da complexação doador-aceptor entre ácidos de Lewis e compostos carbonílicos.	91
Figura 1.16 Energia (eV) e coeficientes dos orbitais de fronteira para a acroleína e acroleína protonada.	99
Figura 3.1 Possíveis diagramas de energia potencial para o estado excitado da chalcona CH e seus derivados fluorados CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> 4F, CH <sub>3</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 3F, CH <sub>2</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 6F, CH <sub>2</sub> 34F, CH <sub>2</sub> 356F, PFCA, PFCB e DFC.	145
Figura 3.2 Superfície de energia potencial para o processo de isomerização de chalconas no estado tripleto.	150
Figura 3.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H (a) para o produto de irradiação no ultravioleta da chalcona CH no estado sólido; (b) para o produto de dimerização de sistemas carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados apresentando configuração <i>anti</i> -cabeça-cabeça e simulado através do programa LAOCOON II.	156

Figura 3.4 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de irradiação no ultravioleta, no estado sólido, para: (a) chalcona CH; (b) chalcona CH<sub>3</sub>F; (c) chalcona CH<sub>4</sub>F e (d) chalcona PFCB. 159

Figura 3.5 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de irradiação no ultravioleta, no estado sólido, de: (a) chalcona CH<sub>3</sub>4F; (b) chalcona CH<sub>3</sub>5F; (c) produto de dimerização de sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados apresentando configuração *sin*-cabeça-cauda, simulado através do programa LAOCOON II. 161

Figura 3.6 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de irradiação no ultravioleta, no estado sólido, de: (a) chalcona CH<sub>2</sub>3F; (b) chalcona CH<sub>2</sub>5F; (c) chalcona CH<sub>2</sub>6F; (d) chalcona CH<sub>2</sub>34F. 162

Figura 3.7 Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de dimerização de sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, simulados através do programa LAOCOON II,<sup>244</sup> apresentando: a) configuração *anti*-cabeça-cauda e (b) configuração *sin*-cabeça-cabeça. 164

Figura 3.8 Resultados do consumo do isômero *E* para as chalconas; a) CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F e b) CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F e CH<sub>2</sub>34F, contra tempo de irradiação, determinado por cromatografia em fase gasosa. 170

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Classificação qualitativa de ácidos e bases segundo o critério de dureza e moleza definido por Pearson.	86
Tabela 1.2 Energias para os complexos doador-aceptor formados entre a interação ácido-base segundo Lewis.	88
Tabela 1.3 Estruturas química e a simbologia usadas na representação dos compostos estudados neste trabalho.	111
Tabela 2.1 Quantidades em mmol dos reagentes utilizados na síntese um grama dos compostos CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F, CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , PFCA, PFCB e DFC bem como os rendimentos e os seus respectivos pontos de fusão.	117
Tabela 2.2 Dados de espectrometria de massas para os compostos CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F, CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , PFCA, PFCB e DFC.	118
Tabela 2.3 Dados de RMN <sup>1</sup> H para os compostos CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F, CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , PFCA, PFCB e DFC.	119
Tabela 2.4 Dados de RMN <sup>13</sup> C para os compostos CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F, CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , PFCA, PFCB e DFC.	120
Tabela 2.5 Dados de IV para os compostos CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F, CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , PFCA, PFCB e DFC em solução de CCl <sub>4</sub> em cela de NaCl com espessura de 0,5 mm.	122

Tabela 3.1 Dados de RMN $^1\text{H}$ obtidos no estudo fotoquímico para a chalcona CH e seus derivados CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> 4F, CH <sub>3</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 3F, CH <sub>2</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 34F e PFCB.	131
Tabela 3.2 Resultados do estudo de fotoisomerização para as chalconas CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> 4F, CH <sub>3</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 3F, CH <sub>2</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 34F e PFCB após tempos longos de irradiação.	132
Tabela 3.3 Dados de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ para os compostos CH <sub>2</sub> 6F, CH <sub>2</sub> 356F, PFCA e DFC irradiados em solução de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	134
Tabela 3.4 Reatividade relativa para o processo de fotoisomerização E/Z dos compostos CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> 4F, CH <sub>3</sub> 5F e PFCB.	136
Tabela 3.5 Rendimentos químicos para a isomerização E/Z e formação de oxetenos para os compostos CH <sub>2</sub> 6F, CH <sub>2</sub> 356F, PFCA e DFC em solução de CDCl <sub>3</sub> , em diferentes períodos de irradiação.	137
Tabela 3.6 Valores para o coeficiente de extinção molar para chalcona CH e seus derivados fluorados CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> 4F, CH <sub>3</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 3F, CH <sub>2</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 6F, CH <sub>2</sub> 34F, CH <sub>2</sub> 356F, PFCA, PFCB e DFC obtidos em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> como solvente.	149
Tabela 3.7a Dados de RMN $^1\text{H}$ para os produtos obtidos na irradiação das chalconas CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> 4F, CH <sub>3</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 3F, CH <sub>2</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 6F, CH <sub>2</sub> 34F e PFCB no estado sólido.	153
Tabela 3.7b Dados de RMN $^{13}\text{C}$ para os produtos obtidos na irradiação das chalconas CH, CH <sub>3</sub> F, CH <sub>4</sub> F, CH <sub>3</sub> 4F, CH <sub>3</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 3F, CH <sub>2</sub> 5F, CH <sub>2</sub> 6F, CH <sub>2</sub> 34F e PFCB no estado sólido.	154

Tabela 3.8 Dados de RMN $^1\text{H}$ para os ciclobutanos obtidos na irradiação da chalcona CH e seus derivados CH4'Me, CH4'Cl, CH4'OMe, CH4,4'Me, CH2Me, CH2OMe, CH-Naf, CH4Bz, CH4Bz1, DAc4,4'Cl descritos na literatura.	158
Tabela 3.9 Porcentagem de fotodímeros formados na irradiação das chalconas CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F CH234F no estado sólido como uma função do tempo de irradiação.	169
Tabela 3.10 Dados de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ ) para os produtos formados na irradiação das chalconas CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F e PFCB em presença de cloranil.	178
Tabela 3.11 Porcentagens dos produtos formados na irradiação das Chalconas CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F e PFCB em presença de Cloranil, calculada a partir da integração dos sinais de RMN $^1\text{H}$ .	179
Tabela 3.12 Resultados da irradiação ( $\lambda = 300\text{nm}$ ) de chalcona CH e de seus derivados fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA e PFCB na presença de Ácidos de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) como catalisador em solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .	184
Tabela 3.13 Resultados da irradiação ( $\lambda = 300\text{nm}$ ) de chalcona CH e de seus derivados fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA e PFCB na presença de Ácidos de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) como catalisador em solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , após 25 horas de irradiação.	185

## RESUMO.

Chalcona (CH) e seus derivados foram sintetizados via reação de condensação, em meio básico, entre as cetonas e aldeídos correspondentes e caracterizados por espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear de próton e de carbono 13 e por espectroscopia no infravermelho.

Os estudos fotoquímicos realizados em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CDCl}_3$ , no estado sólido ou na presença de cloranil permitiram concluir que a substituição por átomos de flúor em diferentes posições e número, em ambos os anéis aromáticos, afeta fortemente tanto a sua reatividade quanto a sua regioquímica.

A irradiação do complexo chalcona/ $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{Et})_2$  fornece uma mistura complexa de produtos de dimerização independente da posição e do número de átomos de flúor presentes como substituintes.

## ABSTRACT.

Chalcone (CH) and its derivatives were synthesized by a condensation reaction, performed in alkaline medium base, between the corresponding ketones and aldehydes and characterized by mass spectrometry,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy.

Photochemical studies for these chalcones were undertaken in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CDCl}_3$  solution, in the solid state, or in the presence of chloranil. From these results we can conclude that the presence of fluorine atoms in both aromatic rings strongly affects their reactivity, as well as their regiochemistry.

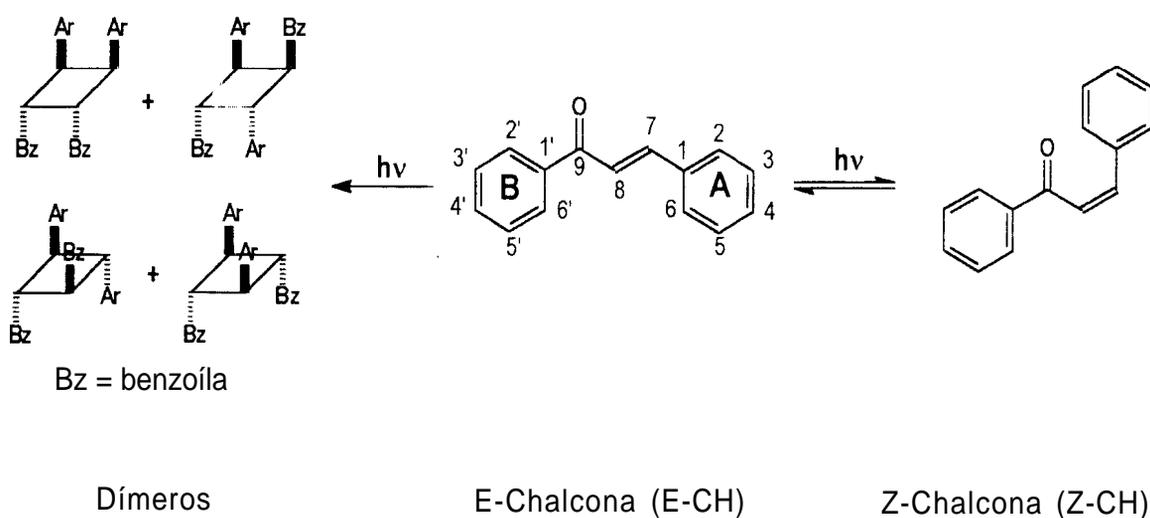
Irradiation of the chalcone/ $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{Et})_2$  complex to a lead mixture of dimerization products, which is independent on the position and number of fluorine atoms present as substituents.

## 1.1 A Fotoquímica de Chalconas.

Benzilidenoacetofenonas (1,3-difenil-(Z)-2-propen-1-ona) são conhecidas como chalconas, produtos naturais encontrados em plantas das espécies *Pyracantha coccinea*<sup>1</sup>, *Paratocarpus Venenosa zoll*<sup>2</sup> e *Bidens pilosa*,<sup>3</sup> entre outras. A importância desta classe de compostos se justifica pela grande diversidade de processos na qual ela toma parte. Na natureza atuam como precursores na biossíntese de flavonas,<sup>4</sup> flavanonas,<sup>5</sup> flavonóides<sup>6</sup> e cromanonas<sup>7</sup> que desempenham atividade biológica essencial na proteção de plantas contra doenças e parasitas. Na indústria possuem aplicações tais como fotoestabilizadores de polímeros,<sup>8</sup> na utilização geral como filtro solar em loções bronzeadoras,<sup>9</sup> em fotografia a cores,<sup>10</sup> em resinas sensíveis à irradiação,<sup>11</sup> como catalisadores para fotopolimerização,<sup>12</sup> padrão cromatográfico para sistemas de eluentes e colunas em cromatografia líquida de alta eficiência,<sup>13</sup> em células coletoras de energia solar<sup>14</sup> e conversor de frequências de luz para a faixa de cor verde e azul.<sup>15</sup>

Compostos derivados de chalconas apresentam grande valor farmacêutico como antibióticos,<sup>16</sup> antimitóticos e citotóxicos,<sup>17</sup> antitumorais,<sup>18</sup> antimalárico<sup>19</sup> e ainda potencial de modulação de resistência a multidrogas.<sup>20</sup>

Nos compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados o processo de fotoisomerização  $Z/E$  ou  $E/Z$  desempenha um papel relativamente importante na etapa de dissipação da energia do estado excitado. Estudos dos processos de fotoisomerização ou fotodimerização para chalcona (CH) e derivados em soluções homogêneas, no estado sólido, assim como em micelas ou cristais líquidos, têm sido publicados na literatura e estão representados pelo Esquema 1.1<sup>21</sup>



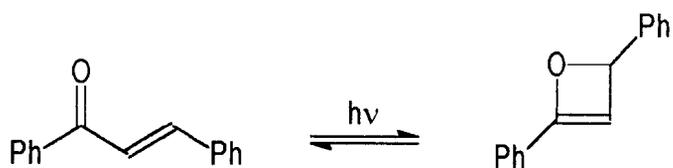
Esquema 1.1

### 1.1.1 As Chalconas como Sistemas $\alpha,\beta$ -insaturados.

A fotoquímica de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas tem sido objeto de estudos extensos,<sup>21</sup> apresentando uma grande variedade de processos, podendo-se citar, entre outros, as reações da carbonila tais como clivagem  $\alpha$ , abstração de hidrogênio, reação de Paternò-Büchi, bem como as reações da ligação dupla do cromóforo C=C tais como isomerização, cicloadição [2+2] e, finalmente, uma variedade de rearranjos do cromóforo C=C-C=O.<sup>22</sup>

A fotofísica e a fotoquímica de  $\alpha,\beta$ -enonas são muito sensíveis à sua estrutura (acíclica ou cíclica), aos substituintes, à polaridade e à viscosidade do solvente e também ao estado de agregação. De um modo geral, as  $\alpha,\beta$ -enonas acíclicas apresentam baixos rendimentos quânticos de fluorescência ou de fosforescência, apresentando normalmente decaimento do estado excitado através de processos não radiativos como isomerização e dimerização [2+2], que ocorrem preferencialmente por mecanismos envolvendo um estado  $^3(\pi-\pi^*)$ , devido ao seu elevado rendimento de cruzamento entre sistemas (CES), possível neste caso como resultado de uma rotação em torno da ligação C=C.<sup>23-25</sup>

Em geral, somente é verificada a formação de oxetenos como produto fotoquímico quando temos excesso de energia sob irradiação direta a 254 nm ou a partir de estados excitados singlete  $^1(\pi-\pi^*)$  de energia mais alta, embora intermediários tripleto não possam ser descartados (Esquema 1.2).<sup>26a,b</sup>

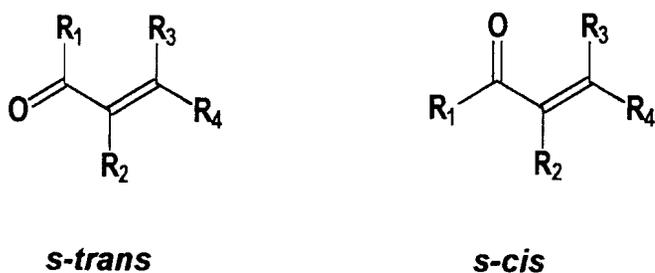


Esquema 1.2

### 1.1.2 A Estrutura das Chalconas.

#### 1.1.2.1 Em Solução.

Em solução, os compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados acíclicos podem apresentar o sistema  $C=C-C=O$  como sendo uma espécie coplanar e a distribuição dos confôrmeros *s-trans/s-cis* no equilíbrio depende principalmente das interações de van der Waals entre os substituintes  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  (Esquema 1.3). Os aldeídos são encontrados predominantemente na forma *s-trans*, as cetonas e ésteres existem como uma mistura das duas formas, enquanto as amidas, em sua maioria, se encontram na conformação *s-cis*.<sup>27</sup>



Esquema 1.3

### 1.1.2.2 *No Estado Cristalino.*

A estrutura cristalina de chalcona foi determinada por difração de raios-x, tendo sido determinado que nestas moléculas os dois grupos fenila estão ligados através de um fragmento C=C-C=O com conformação *cisóide*, possuindo um ângulo *diedro* C-C de 16,9°. As moléculas são arranjadas em camadas alternadas ao longo de um eixo de rotação duplo [001], não apresentando nenhuma distância de contato menor do que 4,3 Å para as ligações olefínicas.<sup>28</sup> As moléculas de 4-metoxichalcona estão empacotadas de acordo com dois conjuntos de eixo de rotação relacionados a coordenadas tridimensionais ao longo do eixo a: o menor contato é de 4,2 Å entre as ligações olefínicas e ocorre ao longo das coordenadas [100]; todos os outros contatos são maiores do que 5 Å. A molécula adota uma conformação *cisóide* no fragmento C=C-C=O, sendo não planar e com um desvio médio na ordem de 0,2 Å.<sup>29</sup>

### 1.1.3. *O Espectro Eletrônico.*

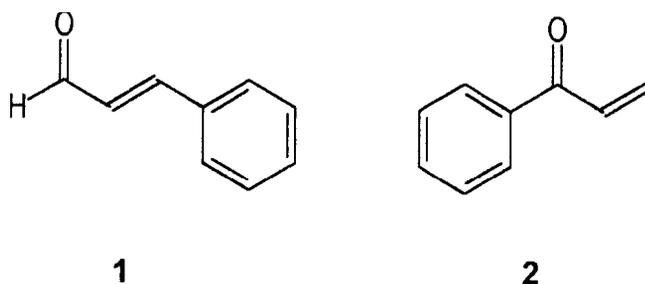
No espectro eletrônico de chalcona estão presentes quatro cromóforos (dois anéis aromáticos, um grupo vinila e uma carbonila). Entre os isômeros da chalcona a forma *E*-(*s*-*cis*) é a mais estável, apresentando uma estrutura quase planar.<sup>30</sup> Inicialmente foi proposta a existência de duas bandas de absorção para a chalcona: uma a 4,0 eV (300 nm) e outra, menos intensa, a 5,5 eV, com as transições eletrônicas localizadas sobre os grupos Ph-CH=CH-C=O e Ph-C=O.<sup>31</sup> Acredita-se que o isômero *Z*-(*s*-*cis*) de chalcona não seja planar devido a

repulsões estéricas entre o oxigênio carbonílico e o anel aromático do grupo estirila.<sup>32</sup>

Duas metodologias de cálculos teóricos foram empregadas para simular os resultados dos espectros de absorção. Os cálculos semi-empíricos CNDO/S3-CI apontam no sentido de que a transição a 4,0 eV (HOMO-LUMO) envolve uma transferência de carga substancial do grupo 1-fenila para o 3-fenila com caráter  $\pi\pi^*$ , sugerindo que esta transição envolve a conjugação de toda a molécula.<sup>33a</sup> Já os cálculos a níveis PPP apontam para uma transição HOMO-LUMO que se encontra localizada em partes específicas da molécula.<sup>33b</sup> A existência de um ombro localizado a 4,8 eV foi atribuída a uma transição acompanhada de transferência de carga a partir do anel aromático do grupo estirila para o cromóforo propenona.

Mais recentemente, alguns pesquisadores têm trabalhado na interpretação do espectro de absorção de forma a analisar as contribuições de cada cromóforo individualmente.<sup>34</sup> Uma análise mais minuciosa dos espectros de absorção da chalcona revela a presença de ombros que estão sobrepostos pela banda a 4,0 eV. Os cálculos *ab initio* realizados por Head-Gordon e col.<sup>35</sup> para os espectros de absorção da chalcona apontam para a possibilidade de cinco transições eletrônicas, sendo a de energia mais baixa a transição a 3,49 eV, a qual foi atribuída a uma transição  $n\pi^*$ . As quatro transições restantes foram então divididas em dois grupos, de acordo com a contribuição de cada conjunto de átomos que está sendo envolvido na transição, sugerindo assim a possibilidade de ocorrerem transições altamente localizadas sobre a molécula. Os estados referentes às bandas em 4,81 e 5,02 eV envolvem uma contribuição

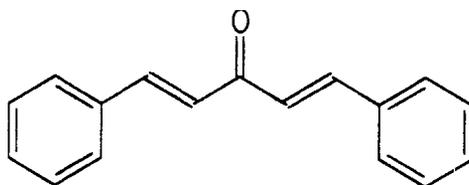
preferencial do anel aromático na posição 3 e pouca do grupo fenila em 1, assemelhando-se ao estado excitado do 3-fenil-(s-cis)-2-propenal (1), enquanto que as bandas a 5,10 e 5,52 eV são relativas aos estados com grande contribuição do anel aromático em 1 e pouca em 3, como no caso do 1-fenil-(s-cis)-2-propen-1-ona (2). Esses resultados contrariam a proposta inicial de que o estado excitado é totalmente deslocalizado na molécula de chalcona, o que foi atribuído ao fato de que a sua excitação leva ao seu desaparecimento e à formação do seu isômero Z de estrutura não planar, o qual, conseqüentemente, apresenta um deslocamento na banda de absorção máxima para o azul.



Nas chalconas ambos os grupos fenila interagem com o grupo carbonila através das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . Tais interações favorecem a deslocalização dos elétrons  $\pi$ , e o grupo carbonílico perde parte de suas propriedades características, fazendo com que as chalconas sejam moléculas com um considerável momento de dipolo (2,9 D, em benzeno). Em solução, quando duas moléculas polares se aproximam, tem origem a formação de uma força de interação do tipo de London entre elas, gerando complexos de associação.<sup>36</sup> Uma conseqüência é que as chalconas substituídas obedecem a lei de Beer somente em concentrações menores do que  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Para altas

concentrações, as medidas de absorvância são maiores do que as esperadas, o que foi atribuído à formação de um complexo de associação.<sup>37</sup>

Um sistema muito semelhante às chalconas são as dibenzilidenoacetonas (3) que em solução adotam a conformação *s-cis/s-cis*<sup>38</sup> e apresentam processos fotoquímicos de transferência de elétron e isomerização *E/Z* nos estados singlete e tripleto, respectivamente.<sup>39,40</sup> O estado tripleto destes compostos parece possuir um caráter  $\pi\pi^*$  significativo, o qual é consistente com o processo fotoquímico de isomerização *E/Z*.



### 3

Cálculos teóricos desenvolvidos por Harvery e col.<sup>41</sup> para a dibenzilidenoacetona (3), utilizando uma correlação estendida de Huckel tipo EHMO, mostraram que o orbital LUMO envolve o sistema  $\pi$  significativamente deslocalizado e com participação do grupo carbonílico. Os orbitais HOMO e HOMO-1 estão relacionados às conformações *s-cis-s-cis/s-cis-s-trans* e às contribuições envolvendo as ligações e antiligações  $\sigma$  e  $\pi$ . Na forma *s-cis/s-cis*, o orbital HOMO exibe contribuições da ligação  $\sigma$  C-C com o orbital não ligante  $\pi$  do átomo de oxigênio, enquanto que o HOMO-1 é um sistema deslocalizado, com a contribuição do grupo C=O. Na forma *s-cis/s-cis* as transições HOMO-LUMO e HOMO-1-LUMO são atribuídas às respectivas transições  $n\pi^*$  não observadas e à

$\pi\pi^*$ . No caso da transição  $\pi\pi^*$ , ocorre uma polarização da molécula ao longo de seu eixo, levando a um deslocamento da carga eletrônica a partir do grupo  $C_\alpha$ - $C_\beta$ - $C_\gamma$  em direção aos grupos C=O e o átomo  $C_\beta$ , indicando uma transição tipo transferência de carga (CT) do anel fenila do grupo cinamoíla para o grupo C=O. Os cálculos indicam ainda que a diferença de energia entre os orbitais moleculares HOMO e HOMO-1 é relativamente pequena (0,047 eV). No caso da forma *s-cis/s-trans* foi observada uma inversão das contribuições dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  durante o processo de transição e, sendo assim, a transição do tipo  $\pi\pi^*$  deverá ser a HOMO-LUMO. Observou-se ainda que o estado excitado tripleto de diarilidenoacetona, não é muito sensível ao meio e muito pouco afetado pela natureza dos substituintes em seus grupos arila.<sup>41</sup>

#### 1.1.4 O Estado Excitado.

Os estados excitados de energia mais baixa para as cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas são representados de acordo com a ocupação dos orbitais, podendo ser de caráter  $^1(n-\pi^*)$ ,  $^3(n-\pi^*)$  e  $^3(\pi-\pi^*)$ . Os estudos de Becker e col.,<sup>42</sup> a partir de considerações teóricas e dos espectros de emissão da acroleína (que representa o composto  $\alpha,\beta$ -insaturado mais simples), sugeriram que a sua fotoexcitação, quando irradiada no comprimento de onda correspondente ao seu máximo de absorção (330 nm), leva diretamente ao estado excitado  $^1(n-\pi^*)$ . O baixo rendimento quântico de fluorescência observado a partir desse estado  $^1(n-\pi^*)$  é devido a uma conversão interna rápida para  $S_0$  ou a um cruzamento entre sistemas eficiente para os estados  $^3(n-\pi^*)$  ou  $^3(\pi-\pi^*)$ . Foi também sugerido que o

estado  $^3(\pi-\pi^*)$  fosse estabilizado pela rotação ao redor da ligação C=C. Assim, uma pequena rotação do ângulo  $\phi$  deste estado pode levar a um cruzamento com a superfície de potencial do estado  $^3(n-\pi^*)$ , apresentando um mínimo de energia na geometria próxima a  $\phi=90^\circ$ . Próximo ao mínimo *twisted*  $^3(\pi-\pi^*)$ , o sistema pode cruzar com o estado  $S_0$ , criando um canal de cruzamento entre sistemas, levando à isomerização da ligação dupla. Além do mais, esse modelo proposto por Becker prevê um processo eficiente de fotoisomerização a partir de um estado  $^3(\pi-\pi^*)$  para a excitação com comprimento de onda menor de 300 nm, e a ausência de um processo de isomerização conformacional *s-cis/s-trans* no estado excitado  $T_1$  de energia mais baixa.

Os cálculos teóricos para acroleína dão informações contraditórias. Os resultados apresentados por Devaquet<sup>43</sup> sugerem que o estado inicialmente formado sob fotoexcitação é o  $^1(n-\pi^*)$ , o qual apresenta um cruzamento entre sistemas com o estado *twisted*  $^3(\pi-\pi^*)$ . Este, por sua vez, cruza com o estado fundamental na geometria de energia mais baixa a  $\phi=90^\circ$ . Por outro lado, os resultados de Dykstra,<sup>44</sup> de Valenta e Grein<sup>45</sup> levaram à conclusão de que a geometria do estado triplete é planar, com um cruzamento proibido entre os estados  $^3(n-\pi^*)$  e  $^3(\pi-\pi^*)$  quando ocorre a rotação da ligação olefínica.

Estudos teóricos mais recentes realizados por Reguero e colaboradores,<sup>46</sup> usando o programa CASSCF a nível 6-31G\*, sugeriram três caminhos diferentes para a relaxação fotoquímica da acroleína partindo do estado excitado planar  $S_1(n\pi^*)$ .

A primeira rota envolve o decaimento radiativo, via emissão de fluorescência, a partir de um mínimo sobre a superfície potencial  $S_1^1(n\pi^*)$ . Este

decaimento não envolve a formação de uma nova espécie após o decaimento, e o sistema irá relaxar de volta ao estado fundamental.

O segundo caminho envolve um decaimento não radiativo via um cruzamento entre sistemas que ocorre na intercessão de energia mais baixa  $S_1^1(n\pi^*)/T_3^3(\pi\pi^*)$  com uma geometria planar localizada somente 4 kcal/mol acima do mínimo  $S_1$ . A partir de  $T_3^3(\pi\pi^*)$  o sistema pode acessar um ponto de interseção cônica  $T_3/T_2, T_1 [T_2^3(n\pi^*) e T_1^3(\pi\pi^*)]$ , o qual também é planar e que fornece um rápido canal de decaimento não radiativo de  $T_3$  para  $T_2, T_1$  (Figura 1.1). Esta seqüência de eventos envolve uma deformação no plano, a qual provoca essencialmente uma inversão na ordem dos comprimentos das ligações com respeito à estrutura no estado fundamental. No ponto de interseção cônica os dois estados eletrônicos triplete  $T_2^3(n\pi^*)$  e  $T_1^3(\pi\pi^*)$  são degenerados. Assim, quando o sistema decai para o estado  $T_2$  ele pode em princípio adquirir dois diferentes valores de energia, dependendo de sua multiplicidade.

No estado excitado  $T_2^3(n\pi^*)$  o vale é representado por um mínimo com estrutura planar. O mínimo planar é uma estrutura dirradicalar pura carbono-oxigênio com uma ligação simples C-O. Já o vale de energia potencial mais baixo para o estado  $T_1^3(\pi\pi^*)$  é um estado *twisted* ( $\phi=90^\circ$ ) decorrente de uma rotação em torno da ligação dupla C=C e apresentando menor energia em relação ao vale sobre o estado excitado  $T_2^3(n\pi^*)$ . Para adquirir esta estrutura *twisted*, o sistema deve simultaneamente rodar em torno da ligação simples C-C, e mudar o comprimento das ligações C=O e C-C para os valores originais do estado fundamental (Figura 1.1).

Neste caso específico o ponto de interseção cônica  $T_3/T_2, T_1$  não é um estado de transição convencional entre o mínimo em  ${}^3(n\pi^*)$  e  ${}^3(\pi\pi^*)$ . Os estados  $T_2 {}^3(n\pi^*)$  e  $T_1 {}^3(\pi\pi^*)$  podem se interconverter através de um mecanismo de cruzamento/recruzamento (Figura 1.1). A evolução do sistema a partir da região de energia potencial mínima sobre a superfície  $T_1 {}^3(\pi\pi^*)$  irá proceder via um segundo cruzamento entre sistemas de  $T_1$  para  $S_0$ , proporcionando assim um canal de desativação para o estado fundamental e, como consequência, a isomerização da ligação olefínica.

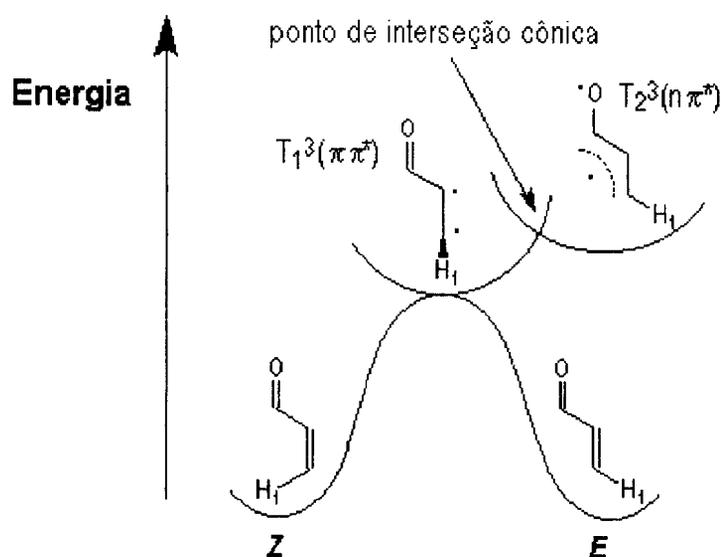


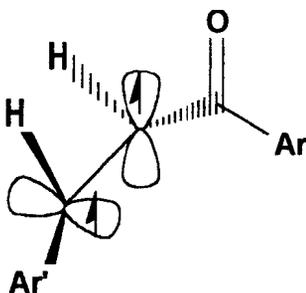
Figura 1.1 Superfície de energia potencial para o processo de relaxamento fotoquímico para a acroleína no estado excitado via um ponto de interseção cônica com representação de apenas um dos hidrogênios olefinicos na posição  $\beta$ .

A terceira rota de desativação não radiativa envolve a passagem através de uma interseção cônica  $S_1/S_0$ , localizada 15 kcal/mol acima do mínimo em  $S_1$  para a *s-trans* acroleína, e 7 kcal/mol para o seu isômero *s-cis*. Irradiando-se com excesso de energia em relação à superfície  $S_1$  (254 nm), pode-se atingir esta intercessão cônica  $S_1/S_0$  e, no caso da conformação *s-cis*, a acroleína pode fornecer um canal de decaimento para o estado fundamental com formação de oxeteno como produto deste decaimento. Estudos espectroscópicos mais recentes sobre *Z*-acroleína indicam um grande acoplamento vibraciona entre  $S_0$  e o estado excitado  $S_1^1(n\pi^*)$  via vibração torcional do esqueleto. Assim, o estágio final da produção fotoquímica de oxeteno pode ocorrer por um decaimento a partir de  $S_1^1(n\pi^*)$  diretamente para  $S_0$ .<sup>47</sup>

A determinação do tempo de vida dos transientes responsáveis pelo processo de decaimento ao estado fundamental também tem recebido grande atenção, uma vez que possibilita a obtenção de uma grande quantidade de informações referentes à configuração do estado excitado.<sup>48</sup> A fotólise por pulso de laser de nanossegundo aplicada ao estudo de chalcona CH e alguns de seus derivados contendo uma larga gama de substituintes polares mostrou que estes compostos formam um transiente com absorção máxima na região de 360 a 550 nm. O tempo de vida destes transientes é independente do substituinte, medindo cerca de 20 ns, em metanol, em todos os casos.<sup>48</sup> Esses tempos de vida estão de acordo com aqueles observados para outros tripletes *twisted*. O grande tempo de vida encontrado para a *para-N,N*-dimetilaminochalcona ( $\tau = 500\text{ns}$ ), o qual mostrou ser uma exceção ao comportamento das outras chalconas, foi atribuído a um estado excitado triplete planar ao redor da ligação dupla com características de transferência de carga (CT) e da transferência intramolecular de carga por rotação (TICT), visto que a planaridade é sempre associada a tempos de vida longos para olefinas triplete.

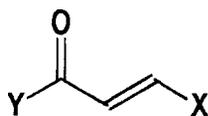
A supressão destes transientes por isopreno, bem como da isomerização *E/Z*, com constantes de velocidade idênticas, revela que o estado triplete é o responsável pela isomerização observada quando da irradiação de *E*-chalcona,<sup>49,50</sup> o que está de acordo com o fato experimental de que o cruzamento entre sistemas para cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas tem valor unitário.<sup>51</sup> Já o pequeno efeito da polaridade do substituinte sobre a constante de velocidade de supressão do estado excitado triplete dos derivados de chalcona por isopreno é conseqüência, possivelmente, de uma geometria *twisted* no estado excitado, e

também do caráter birradical do transiente envolvido no processo de dimerização (Esquema 1.4).



Esquema 1.4

A demonstração de que chalcona adota uma estrutura *twisted* no estado excitado foi feita por Bonneau.<sup>23</sup> Segundo os argumentos de Salen e Rowland<sup>52</sup> para o cruzamento entre sistemas do birradical da olefina *twisted*, o acoplamento spin-orbital será em geral proporcional ao grau do caráter iônico da função de onda singlete. Nesse caso, então, é esperado que este efeito seja aumentado pela presença de substituintes, X e Y, que aumentam a forma de ressonância iônica do estado singlete 4. Estas considerações sugerem um valor alto para a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas e, assim, um tempo de vida curto para o estado excitado singlete para os casos onde existe uma alta contribuição iônica para o singlete *twisted*.



4

### 1.1.5 O Meio Reacional.

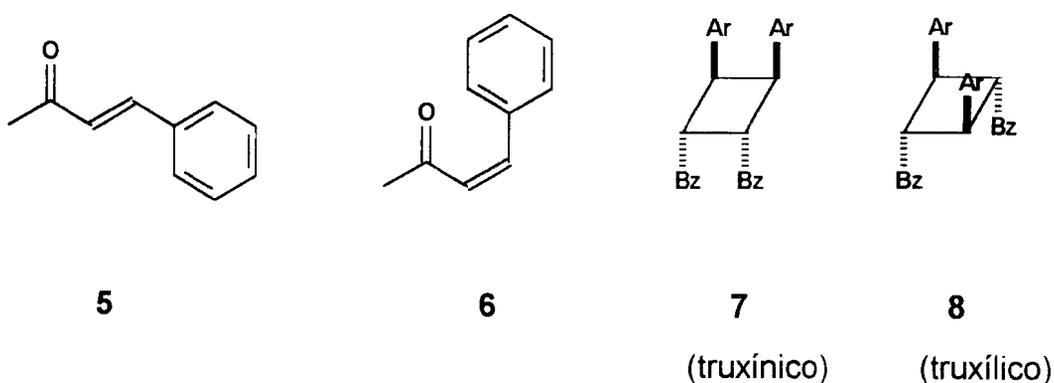
Recentemente foi demonstrado que a viscosidade exerce uma influência considerável sobre as propriedades espectroscópicas, a fotoquímica e a fotofísica de chalconas substituídas.<sup>53-55</sup> Assim, algumas arilchalconas apresentam diferenças consideráveis em seu comportamento fotoquímico quando estudadas em soluções homogêneas ou em micelas. Por exemplo, 4-(2-piridinilvinil)chalcona e 4-(4-piridinilvinil)chalcona, em etileno glicol, mostram um deslocamento batocrômico apreciável no seu espectro de absorção quando comparado àquele obtido em metanol.<sup>56</sup> Por outro lado, o rendimento quântico de fluorescência medido para estas arilchalconas aumenta substancialmente em micelas de SDS (dodecilsulfato de sódio) quando comparado àquele medido em solventes isotrópicos. Tal aumento é seguido de um decréscimo concomitante no rendimento quântico de fotodimerização.

Os estudos realizados com 4-(dimetilamino)chalcona em solução homogênea mostraram que este composto pode apresentar três diferentes estados excitados ( $E^*$ ,  $A^*$ , e  $P^*$ ), onde  $E^*$  representa os estados emissivos apolares,  $A^*$  representa os estados emissivos mais polares TICT e  $P^*$  é formado por uma rotação da ligação dupla e representa um estado birradical. Os estados TICT, por apresentarem uma alta polaridade, são rapidamente formados em solventes polares. Os estados birradicais  $P^*$  são apolares e a sua formação requer grande mobilidade, o que pode ser restrito em ambientes viscosos. Em função destas características, esses compostos são largamente usados como

sondas fluorescentes para o estudo de microambientes em soluções micelares aquosas.<sup>57</sup>

Os resultados dos estudos de 4-(dimetilamino)chalcona em micelas revela que o estado P\* não é atingido após excitação e que o caminho preferencial de relaxamento para o estado fundamental ocorre por um processo emissivo a partir do estado A\* e, em menor extensão, pelo E\*. A restrição à formação do estado P\* é mostrada pelo grande aumento na emissão de fluorescência.<sup>57</sup>

A fotólise de *E*-benzalacetona (5) em éter etílico leva à formação de *Z*-benzalacetona (6) como único produto.<sup>58</sup> Em outros solventes orgânicos os fotodímeros correspondentes 7 e 8, do tipo ácido truxínico e truxílico, são também obtidos.<sup>54,55</sup> A irradiação de 5 em micelas de brometo de cetil (trimetil) amônio (CTAB) fornece ambos os dímeros, 7 e 8, junto com o isômero *Z*.<sup>59</sup> Entretanto, quando a fotólise de 5 foi efetuada em micelas de SDS, uma seletividade apreciável foi observada. Neste caso o dímero 7 foi o principal produto formado, junto com uma pequena quantidade de *Z*-benzalacetona (6).<sup>58</sup>

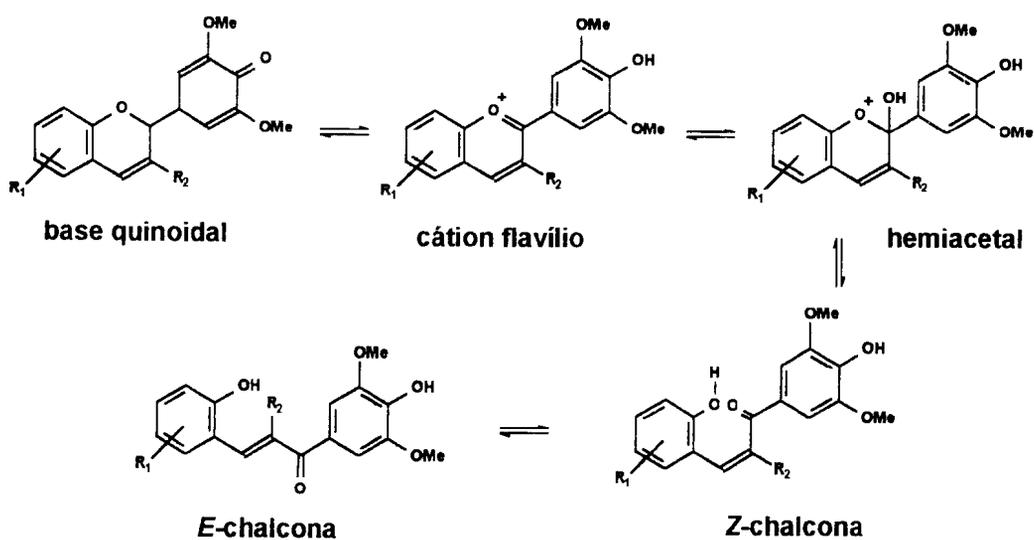


Sistemas organizados, tais como micelas, são extremamente interessantes do ponto de vista do reconhecimento molecular de espécies no estado excitado

em meio ambiente quiral, sendo esperada, entretanto, uma baixa eficiência para o valor do excesso enantiomérico (ee).<sup>60</sup>

Em meio heterogêneo tal como em sílica, a isomerização seletiva *E/Z* de 3-benzoilacrilatos é atribuída à diminuição da flexibilidade conformacional dos substratos adsorvidos sobre a superfície heterogênea.<sup>61</sup>

Antocianidinas são derivados naturais de 2-hidroxicalconas, com essas duas espécies estando em equilíbrio em solução, dependendo do pH em que se encontram. Para Malvin, uma antocianidina natural em soluções com pH < 1 é encontrada apenas na sua forma protonada, enquanto que em pH variando entre 1,1 e 5 várias formas são possíveis, podendo-se citar entre elas as bases quinoidais e a forma hemiacetálica, que levam às chalconas nas configurações *Z* e *E* (Esquema 1.5).<sup>62</sup>



Esquema 1.5

### 1.1.6 O Efeito do Substituente.

É bem conhecido o fato de que substituintes retiradores de elétrons aumentam a fotorreatividade de cetonas aromáticas. Por exemplo, 4-carbometoxibenzofenona é 50% mais reativa do que benzofenona frente à reação de abstração intermolecular de hidrogênio.<sup>63</sup>

O aumento na fotorreatividade de cetonas aromáticas como uma consequência da substituição de átomos de hidrogênio por flúor foi claramente demonstrada por Scaiano e colaboradores<sup>64</sup> no estudo da fotoquímica, em solução homogênea, de decafluorbenzofenona, pentafluorbenzofenona e pentafluoracetofenona. O estado triplete destas cetonas é muito mais reativo frente à reação de supressão envolvendo transferência de elétron e/ou de hidrogênio do que as cetonas correspondentes não fluoradas. No caso de 2-propanol, onde a reatividade pode ser totalmente acompanhada pela abstração de hidrogênio, decafluorbenzofenona é 35 vezes mais reativa do que benzofenona. Decafluorbenzofenona exibe uma correlação excelente entre constantes de velocidade de supressão envolvendo transferência de elétron e o potencial de oxidação do supressor. Uma vez que a mudança na polaridade do solvente acarreta somente um pequeno efeito sobre estas constantes de velocidade, este processo de supressão deve envolver uma transferência parcial de elétron.<sup>64</sup>

A grande diferença na constante de velocidade entre decafluorbenzofenona e benzofenona foi atribuída ao aumento no efeito indutivo

devido às substituições por átomos de flúor, os quais aumentam o grau de polarização de carga do estado  $^3(n\pi^*)$  nas cetonas polifluoradas.<sup>65</sup>

Wagner e col.<sup>66</sup> observaram um aumento da reatividade triplete frente à reação de fotorredução de alquilfenilcetonas com a substituição por átomos de flúor na posição  $\alpha$ , quando comparada com acetofenona. Esse aumento da reatividade atinge um valor máximo com a substituição por dois átomos de flúor e, quando da presença de três átomos de flúor, ocorre uma mudança no estado excitado de menor energia que, de caráter  $^3(n\pi^*)$ , passa a  $^3(\pi\pi^*)$ , tornando assim a  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoracetofenona não reativa frente à reação de abstração de hidrogênio.

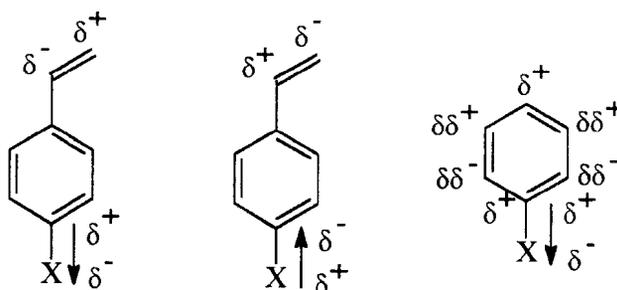
Estudos teóricos<sup>67</sup> visando a identificação dos efeitos dos substituintes em chalconas apontam no sentido de que a densidade de carga sobre o oxigênio carbonílico aumenta com a introdução de substituintes doadores de elétrons e diminui com grupos retiradores, e que esses efeitos são mais fortes quando a substituição ocorre no anel A (Esquema 1.1). No caso do carbono 7 de chalcona ( $C_\beta$ ) verificou-se que este é pouco afetado pela presença de substituintes no anel A ou B. A densidade de carga sobre o carbono 9 ( $C=O$ ) depende de os substituintes estarem sobre o anel A ou B. Estando um substituinte no anel A, grupos doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica enquanto que grupos retiradores diminuem a sua densidade eletrônica. A situação oposta ocorre para substituintes presentes no anel B. No caso do carbono 1, substituintes doadores sobre o anel A diminuem a densidade de carga enquanto que grupos retiradores provocam um aumento, sendo que substituintes no anel B exercem efeitos opostos àqueles observados no caso do anel A.

Solcaniova e col.<sup>68</sup> estudaram a influência de substituintes polares sobre o deslocamento químico dos carbonos nos espectros de RMN <sup>13</sup>C de uma série de chalconas substituídas. Em seus estudos foi verificado que os efeitos são transferidos de diferentes maneiras dependendo da posição do grupo substituinte. Assim, em chalconas substituídas no anel cinamoílico (anel A), os efeitos são maiores sobre o carbono 8 (C<sub>α</sub>) do que sobre o carbono 7 (C<sub>β</sub>), enquanto que nas chalconas contendo substituintes no anel benzoílico (anel B) o efeito é oposto e o carbono 7 (C<sub>β</sub>) sofre maiores efeitos que o carbono 8 (C<sub>α</sub>). Em ambos os casos a influência dos substituintes sobre o carbono carbonílico foi pequena. A densidade eletrônica π calculada também confirma que as mudanças na densidade de carga do carbono carbonílico são pouco influenciadas pelos substituintes. Acredita-se que, semelhante ao caso do estireno,<sup>69</sup> as mudanças induzidas pelos substituintes na densidade de carga do grupo CH=CH-C=O são dominadas por mudanças na densidade de elétrons π, sendo que os resultados da correlação de Hammett confirmam essa hipótese. O fato de que uma boa correlação foi encontrada para C<sub>8</sub>, C<sub>7</sub> e C<sub>1</sub> para o caso de chalconas contendo substituintes no anel A, e nenhuma para chalconas substituídas no anel B, confirma a hipótese de que neste grupo de chalconas o efeito de ressonância é normalmente localizado no anel benzoílico substituído.

Para obter informações sobre as contribuições de ressonância e o efeito indutivo sobre o deslocamento químico em chalconas, a equação de Swain-Lupton,<sup>70</sup> ( $\Delta\delta = \delta_0 + fF + rR$ , onde  $\Delta\delta$  é a variação de deslocamento químico,  $\delta_0$  é o deslocamento químico padrão,  $F$  e  $R$  são os parâmetros dos substituintes para os efeitos de campo e ressonância, respectivamente, e  $f$  e  $r$  são os coeficientes

da equação) foi aplicada, tendo sido obtida uma boa correlação com os parâmetros  $F$  e  $R$  não somente utilizando deslocamentos químicos, mas também com a densidade de carga  $\pi$  de  $C_8$ ,  $C_7$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_1'$ ,  $C_2'$  e  $C_4'$  para substituintes no anel A. Para substituintes no anel B foram obtidos bons resultados para  $C_8$ ,  $C_7$ ,  $C=O$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  e  $C_1'$ . Foi assumido que para a chalcona, assim como para estireno e fenilacetileno, três tipos de efeito de substituintes podem ser transmitidos através das ligações: o indutivo, o mesomérico e o efeito indutivo  $\pi$ . Para chalconas substituídas no anel A o efeito indutivo  $\pi$  contribui mais sobre o deslocamento químico de  $C_7$  e o de ressonância pode primariamente afetar a densidade de elétrons  $\pi$  sobre  $C_8$ . A situação oposta ocorre para chalconas substituídas em B, onde o efeito indutivo  $\pi$  é maior em  $C_8$  e o de ressonância em  $C_7$ . Assim, o aumento na dependência do efeito de campo e o decréscimo no efeito de ressonância para  $C_8$  confirmam a alta localização da interação por ressonância no grupo benzoílico.

No caso do efeito indutivo  $\pi$  o dipolo do substituinte polariza o sistema  $\pi$  da cadeia lateral. O efeito é transmitido através do espaço, mas pode ser modificado pelas propriedades dielétricas da cavidade molecular intermediária, representado pelo grupo aromático. Por exemplo, no caso do estireno (Esquema 1.6) a densidade de carga  $\pi$  é aumentada sobre  $C_7$  e diminuída sobre  $C_8$ . Este é o efeito polar mais importante sobre os deslocamentos químicos em cadeias laterais de compostos insaturados.<sup>71</sup>



Esquema 1.6

### 1.1.7 *Reatividade*

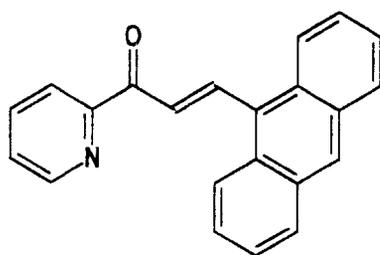
#### 1.1.7.1 *As Reações em Solução.*

O rendimento quântico para a fotoisomerização *E/Z* de chalcona é dependente do comprimento de onda de irradiação. A 313 nm o rendimento quântico *E/Z* é de 0,36, enquanto que o *Z/E* é de 0,135. A 366 nm esses valores são da ordem de 0,48 e 0,23, respectivamente. Em todos os casos o rendimento quântico é independente da concentração de chalcona e insensível à presença de O<sub>2</sub>.<sup>72</sup>

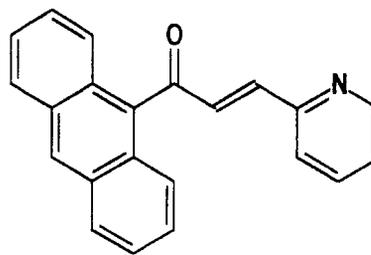
Os dados disponíveis não são suficientes para propor um possível mecanismo, mas a dependência com o comprimento de onda de irradiação indica dois (ou mais) estados excitados que podem estar envolvidos, ou que a fotoquímica é dependente da conformação. Uma das possibilidades levantadas é que as conformações *s-cis* e *s-trans* levem a diferentes caminhos fotoquímicos. Uma segunda possibilidade é que os rendimentos quânticos para o cruzamento

entre sistemas para os isômeros *E* e *Z* da chalcona sejam dependentes do comprimento de onda de irradiação.<sup>72</sup>

Estudos fotoquímicos em solução (CHCl<sub>3</sub>) para 9-antrilpiridilenona (9) constataram que esta cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada sofre um processo de isomerização eficiente *E/Z* enquanto que *E*-1-(9-antril)-3-(2-piridil)-2-propenona (10) é fotoestável.<sup>73</sup> A diferença no comportamento fotoquímico entre estes dois compostos é atribuída à existência de um grupo antraceno conjugado à ligação olefínica da enona, do contrário a alta conjugação leva a um processo de supressão do estado excitado do antraceno por transferência de elétron para o nível  $n\pi^*$ .<sup>74</sup>

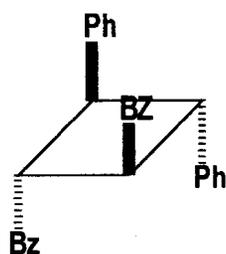


9



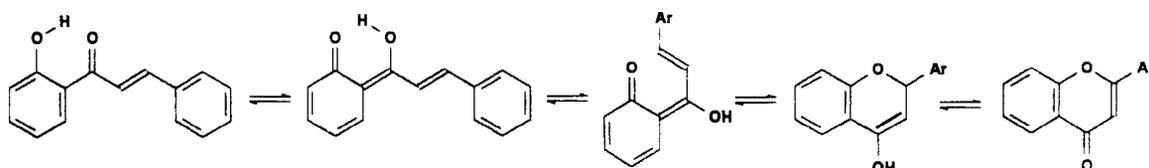
10

Os estudos de fotodimerização de chalcona e seus derivados em solução indicam que este processo apresenta, em sua maioria, rendimento quântico baixo, como pode ser exemplificado para o caso da irradiação da chalcona e 4'-metilchalcona que em solução fornecem o correspondente dímero *anti*-cabeça-cabeça 11 em rendimentos baixos.<sup>29</sup>



11

2'-Hidroxichalcona em solução, a temperatura ambiente, sofre fotociclicação gerando flavanonas (Esquema 1.7). Mitsushima e col<sup>75</sup> propuseram uma seqüência mecanística envolvendo primeiro um processo de fotoenolização, seguido por isomerização *Z/E* ao redor da ligação dupla enólica, no estado excitado singlete, para gerar o tautômero *E*-enol. Este sofre uma reação eletrocíclica 6- $\pi$  posterior, levando ao fechamento do anel do precursor da flavanona.



Esquema 1.7

A isomerização catalisada por ácido de um grande número de chalconas foi estudada há algum tempo.<sup>76</sup> Espécies nucleofílicas podem reagir com a ligação dupla C=C fortemente ativada por grupos retiradores de elétrons, resultando em um grande número de produtos.<sup>77</sup> No caso da isomerização catalisada por base, aparentemente o ataque nucleofílico ocorre na ligação dupla

do isômero *Z*, levando à formação de um carbânion. Este intermediário tem rotação livre e, após a eliminação do nucleófilo, forma o isômero *E* mais estável termodinamicamente. O mecanismo descrito sugere um ataque inicial do nucleófilo sobre o carbono  $\beta$ , que apresenta deficiência eletrônica, como a etapa determinante da velocidade da reação. Os estudos de fotoisomerização realizados com o isômero *Z* de chalcona, com a reação sendo catalisada por pirrolidina ou piperidina em *n*-heptano, apontam no sentido de que a reação é de primeira ordem em relação a ambos os reagentes, isto é chalcona e base.<sup>78</sup>

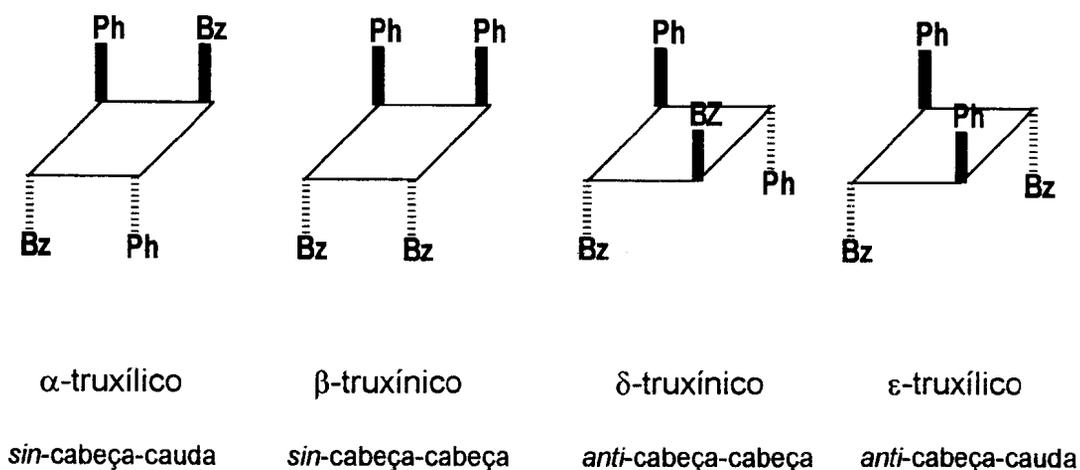
#### 1.1.7.2 Reações de Fotocicloadição [2+2].

A maioria dos estudos realizados com chalcona (CH) no estado sólido, quando irradiada em seu comprimento de onda no máximo de absorção, indica uma grande fotoestabilidade. Os cristais de chalcona são polimórficos apresentando diferentes pontos de fusão.<sup>79</sup> Os cristais da forma I (p.f. 59 °C) 28 são arranjos em camadas alternadas com distância de contato em torno de 5,2 Å. Os cristais do tipo II (p.f. 56 °C) apresentam distância de contato em torno de 4,76 Å em seu estado cristalino, um valor menor do que aquele encontrado para o tipo I, sugerindo que esta forma II pode ou não ser fotoestável.<sup>80</sup> O comportamento fotoestável para chalcona (CH) tem sido atribuído ao modo de empacotamento no estado cristalino do tipo I, com distância de contato entre as ligações duplas reativas na ordem de 5,2 Å, o qual é um valor superior ao limite máximo de 4,2 Å estabelecido pelas regras topológicas (veja item 1.3).<sup>81</sup>

Os estudos realizados com 4'-metoxichalcona revelaram que este composto apresenta uma alta reatividade, levando à formação de uma mistura de

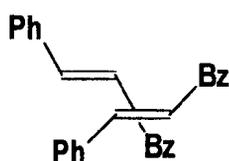
fotodímeros contendo preferencialmente o isômero *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*), com a formação desses dímeros seguindo as regras topológicas.<sup>81</sup>

Chalcona e piridonas formam complexos 1:2 com 1,1,6,6-tetrafenil-hexa-2,4-diino-1,6-diol e apresentam reações eficientes de fotodimerização no estado sólido. Neste sistema, a molécula hospedeira ocupa o centro de inversão cristalográfica e as duas moléculas hóspede, que são ligadas ao hospedeiro por ligações de hidrogênio, estão relacionadas por um centro de inversão. O grau de planaridade atingido pela molécula de chalcona nesta situação é maior do que aquele apresentado no estado sólido cristalino puro. Dos quatro fotodímeros isoméricos possíveis (Esquema 1.8), somente foi observada a formação dos dímeros tipo *sin*-cabeça-cauda com mais de 90% de rendimento,<sup>82,83</sup> tendo sido constatado que a distância entre os dois planos das duplas ligações reagentes é de 3,8 Å.<sup>84</sup>



Esquema 1.8

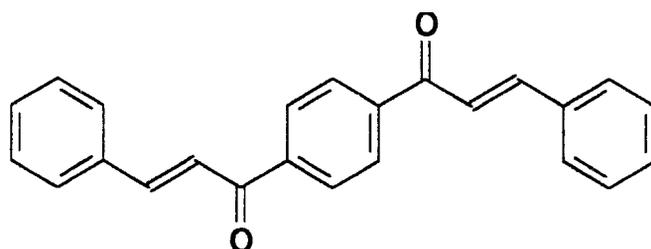
Mais recentemente, estudos realizados no estado fundido (líquido puro) mostraram que chalcona e seus derivados reagem eficientemente e estereoespecificamente, fornecendo o dímero correspondente *anti*-cabeça-cabeça em bons rendimentos.<sup>85</sup> Esse aumento de reatividade para estes compostos no estado fundido foi atribuído à formação de complexos de agregação no estado líquido. O complexo de agregação representado pelo esquema 1.9 parece ser o mais estável, sendo altamente favorecido em situações de alta concentração, enquanto que em solução as moléculas do solvente podem inibir a formação deste complexo de agregação.



Esquema 1.9

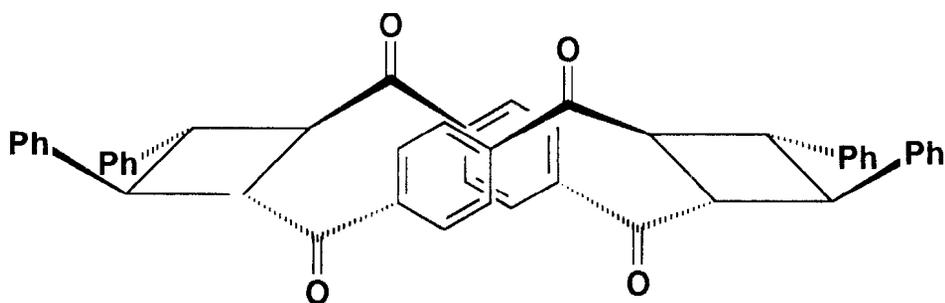
O comportamento fotoquímico de 1,4-dicinamoilbenzeno (12) no estado cristalino foi estudado e os resultados mostram a formação de um produto com uma estrutura tricíclica 13 como resultado de uma dupla fotodimerização [2+2] intramolecular, com ambos os ciclobutanos apresentando configuração tipo *anti*-cabeça-cabeça, oriunda de um empacotamento dos cristais tipo  $\gamma$ .<sup>86</sup> Um segundo produto fotoquímico foi observado, resultante de uma fotodimerização intermolecular dupla, levando à formação de um oligômero com peso molecular em torno de 20.000, sendo que o grau de polimerização aumenta nos últimos

estágios da fotoirradiação, mostrando que a reação ocorre essencialmente por um mecanismo em etapas.



12

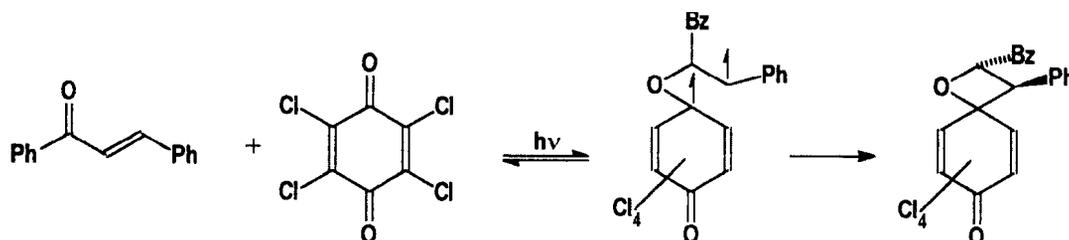
A obtenção aleatória dos produtos de fotodimerização para os cristais de benzalacetofenona foi atribuída por Schmidt ao seu grande tempo de vida triplete quando comparado ao estado singlete na maioria das fotodimerizações topoquímicas.<sup>87</sup>



13

### 1.1.8 As Reações das Chalconas Frente a Compostos Aceptores de Elétron (Cloranil).

A cicloadição fotoinduzida por quinonas e haloquinonas com alcenos, e em especial com chalconas, pode ter lugar sobre o grupo carbonílico ou sobre a ligação dupla olefínica, fornecendo espirooxetanos ou derivados de ciclobutanos, respectivamente, dependendo da estrutura da respectiva quinona e do alceno ou composto insaturado. Os estudos realizados com estilbenos, chalcona e 4-fluorchalcona, bem como com derivados de ácidos cinâmicos (tanto em solução de benzeno quanto de acetonitrila) na presença de cloranil mostraram a formação de *trans*-oxetanas em altos rendimentos (>70%) (Esquema 1.10).<sup>88</sup>



(Bz = benzoíla)

Esquema 1.10

A regioquímica encontrada na formação de oxetanas é consistente com a teoria dos orbitais moleculares de fronteira (TOMF). Neste caso, a explicação para a formação exclusiva de oxetanas *trans*-cabeça-cabeça está relacionada à formação da ligação C<sub>α</sub>-O, conseqüência da interação HSOMO<sub>CA\*</sub>-LUMO<sup>alqueno</sup>, pois o coeficiente dos orbitais atômicos de C<sub>α</sub> em HOMO é significativamente

maior do que de  $C_{\beta}$ .<sup>89</sup> Já o coeficiente do orbital atômico do oxigênio carbonílico é muito maior do que o do átomo de carbono carbonílico.<sup>90</sup> Sendo assim, o máximo de entrosamento orbitalar ocorre entre  $HSOMO_{CA^*}$ - $HOMO^{alqueno}$ . O intermediário dirradicalar do tipo Schenk (esquema 1.10), precursor das *trans*-oxetanas, tem tempo de vida longo o suficiente para permitir a rotação interna da ligação  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$  e, portanto, o intermediário dirradicalar pode ciclizar para gerar *trans*-oxetana ou fornecer o alqueno isomerizado.

O direcionamento da reação, levando exclusivamente à formação de oxetanas e à ausência de ciclobutanos, é atribuído a efeitos de impedimento estérico gerados pelos átomos de cloro da quinona (cloranil) quando na reação de formação dos ciclobutanos.<sup>88</sup>

### 1.1.9 A Fotoquímica dos Compostos $\alpha\beta$ -insaturados na Presença de Ácidos de Lewis.

Os estudos fotoquímicos realizados com derivados de ácidos cinâmicos, compostos que em muitos casos apresentam propriedades químicas muito semelhantes às chalconas, quando na presença de ácidos de Lewis, mostraram um aumento no rendimento do processo de isomerização de *E* para *Z* em solução, como também um aumento na eficiência do processo de fotodimerização tanto em solução como no estado sólido, sendo que neste último caso a reação é altamente estéreo e regioespecífica. Lewis e Oxman mostraram que a posição do estado fotoestacionário para o processo de isomerização *E/Z* de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados pode ser dramaticamente alterada se um ácido de Lewis tal como

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{EtAlCl}_2$  ou  $\text{AlCl}_3$  estiver presente em solução.<sup>91</sup> Em estudos mais recentes com derivados de ésteres cinâmicos,<sup>92</sup> cinamamidas<sup>93</sup> e cumarinas<sup>94</sup> na presença de ácidos de Lewis como  $\text{BF}_3$  e  $\text{SnCl}_4$ , de um modo geral, tem sido observada a formação preferencial de dímeros truxílicos cabeça-cauda (ver seção 1.5).

## 1.2 Os Processos de Isomerização *Z/E* em Sistemas Olefínicos Dissubstituídos.

O processo de fotoisomerização da ligação dupla C=C de olefinas dissubstituídas tem sido extremamente investigado, sendo possíveis vários caminhos mecanísticos para a isomerização, entre os quais podemos destacar:

a) via estados singlete e/ou triplete, iniciados por irradiação direta ou exclusivamente via estado triplete quando sensibilizadores triplete são empregados. Nestes processos o decaimento ao estado fundamental pode se dar por dois caminhos mecanísticos conhecidos como caminho duplo ou mútuo entre os isômeros *Z* e *E* e o caminho único, ocorrendo exclusivamente da forma *Z* para a *E*.

b) via cátion radical, produzida por sensibilização com aceptores de elétron (a ser discutida no tópico 1.4).

c) via radicais livres ou catalisadas por compostos deficientes em elétrons ou com orbitais *d* vazios (a ser discutida no tópico 1.5).

### 1.2.1 Os Caminhos Mecanísticos para os Processo de Isomerização Via Estados Excitados Singlete ou Triplete.

Os sistemas olefínicos dissustituídos do tipo  $\text{Ar-CH=CH-R}$  com alta energia triplete, em solução, quando submetidos à irradiação direta ou sensibilizada, podem isomerizar via um caminho mútuo ou um caminho único,<sup>95</sup> dependendo da influência dos grupos substituintes (Ar e R) sobre a estabilidade do estado excitado. De um modo geral, os derivados de estilbenos com uma energia triplete ( $E_T$ ) maior que a do antraceno (42 kcal/mol)<sup>96</sup> sofrerão preferencialmente isomerização via um caminho mútuo. Já os derivados do antraceno com energia triplete menor do que a espécie não substituída sofrerão um processo via um caminho único de *Z* para *E*, dependendo de R.<sup>97,98</sup> Os caminhos mútuo e único se caracterizam por serem processos que ocorrem de modos diabático e adiabático, respectivamente. Em sistemas tais como o 1-estirilpireno, que possuem um núcleo pireno com energia triplete um pouco maior que a do antraceno, a isomerização pode ocorrer simultaneamente pelos caminhos mútuo e único.<sup>99</sup> Esses mecanismos serão discutidos a seguir e estabelecem as bases fundamentais para o entendimento dos processos de fotoisomerização de olefinas em solução.

### 1.2.1.1 Mecanismo do caminho duplo.

O caminho duplo ou isomerização mútua *Z/E* foi verificado primeiramente para o estilbena e alguns de seus derivados nos anos 60 por Hammond e colaboradores<sup>100-102</sup> sendo que, mais recentemente, Waldeck<sup>103</sup> publicou uma revisão sobre a dinâmica da fotoisomerização de estilbena. Uma interpretação mecanística para este processo pode ser feita pela análise das superfícies de energia potencial para os estados fundamental e excitado, singlete e tripleto, destes compostos (Figura 1.2).<sup>104</sup>

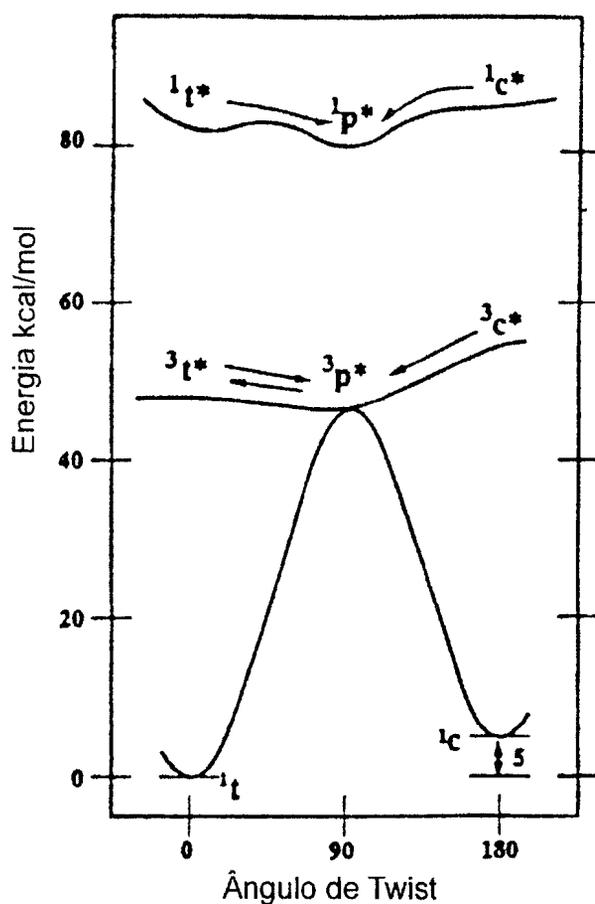


Figura 1.2 Superfície de energia potencial para os estados excitados singlete e tripleto do estilbena, adaptado da referência 104.

No estado eletrônico fundamental existe uma grande barreira para a interconversão entre os diastereoisômeros *Z* e *E*, sendo o primeiro 5 kcal/mol mais energético devido a repulsões estéricas entre os dois grupos fenila. O estado excitado formado inicialmente, tanto o singlete como o triplete do *E*-estilbeno (denominado estado excitado vertical pelo princípio de Franck-Condon) encontra-se em regiões de energia potencial mínima, existindo assim uma barreira para o movimento de rotação ao redor da ligação para atingir o estado *twisted* de 90°, de menor energia ( $^1p^*$  e  $^3p^*$  na Figura 1.2). Para o isômero *Z* no estado excitado triplete aparentemente não existe nenhuma barreira para o movimento de torção em direção à conformação *twisted*, mais estável. A barreira para o *twisted* sobre  $S_1$  é devida a um cruzamento proibido com um estado duplamente excitado (não presente no etileno), no qual a ligação dupla é eficientemente reduzida a uma ligação simples.

Após os estados excitados *Z* e *E* terem atingido o estado *twist* de 90°, eles decaem rapidamente para o estado fundamental via um processo diabático. O decaimento a partir do estado relaxado não vertical aos etenos *Z* e *E* no estado fundamental ocorre com probabilidade aproximadamente igual, isto é, o funil de decaimento sobre  $S_1$  é quase sempre coincidente com a estrutura de transição sobre  $S_0$ . Assumindo que nenhum dos isômeros sofra qualquer processo secundário, as concentrações de *Z* e *E* alcançarão um valor no estado estacionário chamado de estado fotoestacionário: isso significa que, nessas relações particulares de isômeros, a proporção de formação de cada um a partir do estado relaxado não vertical é igual àquela das suas fotoconversões.<sup>105</sup> Para a reação do estado singlete, a concentração relativa dos isômeros no estado fotoestacionário é expressa pela equação 1, em relação ao seu coeficiente de

extinção molar ( $\epsilon$ ) e aos rendimentos quânticos ( $\phi$ ) das reações em ambos os sentidos, no comprimento de onda específico usado no experimento.<sup>106</sup>

$$\frac{[cis]}{[trans]} = \frac{\epsilon_{trans}}{\epsilon_{cis}} \times \frac{\phi_{t \rightarrow c}(\text{direta})}{\phi_{c \rightarrow t}(\text{direta})}$$

eq. 1

Pela utilização de uma aproximação semi-clássica no estudo de fotoisomerização de alquenos e polienos, foi encontrado através de cálculos que a superfície de energia potencial é mais complexa do que se imaginava a princípio (Figura 1.3).<sup>107</sup> O processo de fotoisomerização envolve excitação para a superfície de energia do estado excitado com o ângulo de ligação de  $\phi=0$ , rotação ao redor da ligação que se isomeriza para  $\phi = \phi/2$ , oscilação ao redor do mínimo de energia com posterior cruzamento para a superfície do estado fundamental com conservação do sentido do momento torcional.

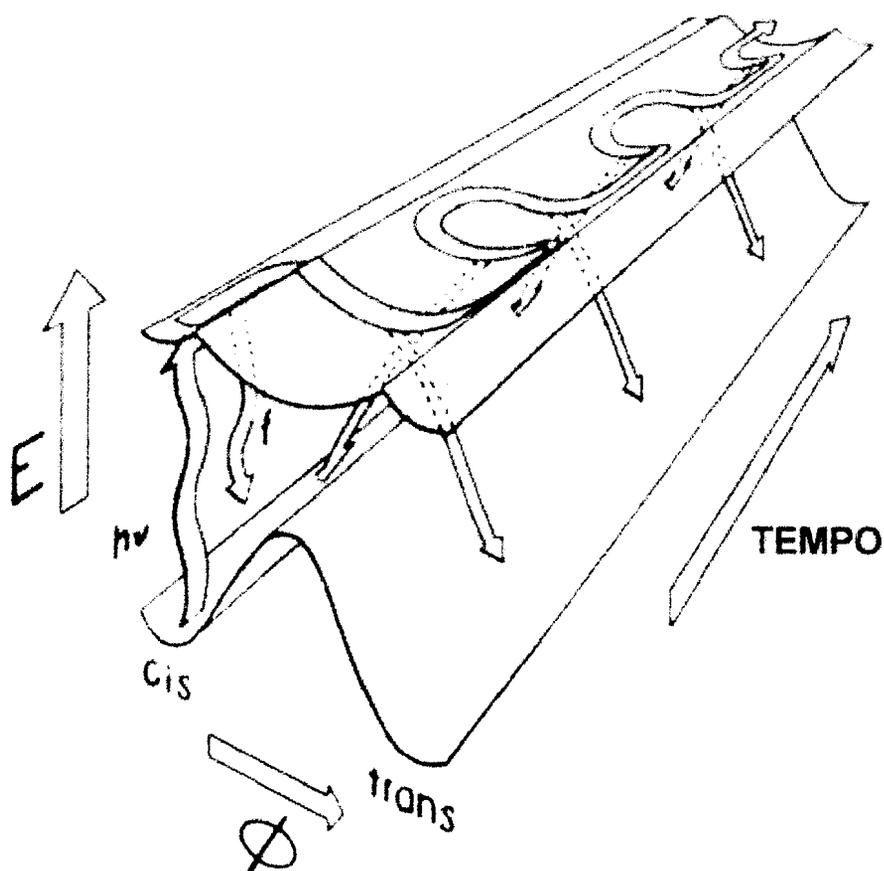


Figura 1.3 Superfície de energia potencial para o processo de isomerização Z/E de olefinas em função do tempo.

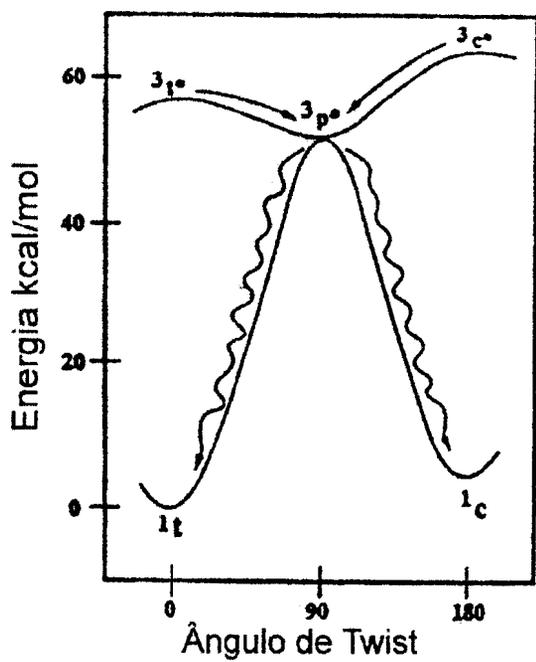
Se for desejável a formação exclusiva de um dos isômeros geométricos de um eteno, deve-se escolher o comprimento de onda que apenas excitará um dos isômeros. Usualmente, tem-se necessidade de sintetizar o isômero Z partindo-se do isômero E, que é mais facilmente obtido por ser termodinamicamente mais estável. Já que o último absorve em maiores comprimentos de onda, a síntese pode ser facilmente realizada utilizando-se "filtros de corte" ou soluções filtro que impeçam a passagem da luz de comprimento de onda mais curto.<sup>106</sup>

O uso de técnicas sofisticadas, resolvidas no tempo (sub-picossegundos), tem possibilitado a determinação do tempo de vida dos estados excitados envolvidos na fotoisomerização de estilbenos.<sup>108</sup> Valores de 70 ps e 1,4 ps foram publicados para o singlete excitado de *E*- e *Z*-estilbeno, respectivamente, em hexano; isto é compatível com uma barreira de ativação para o estado singlete excitado *E*, não existindo equivalência a partir de *Z*. Deduziu-se então que o estado *twisted* tem um tempo de vida muito curto, baseado no raciocínio de que as constantes de conversão *E/Z* e o decaimento por fluorescência a partir do isômero *E* são os mesmos, calculados experimentalmente como sendo 80 ps em hexano a 295 K, sendo que a etapa determinante da velocidade na isomerização geométrica é o cruzamento da barreira ativada termicamente (i.e., decaimento do estado excitado). De fato, foi determinado um valor de  $3\pm 2$  ps para o tempo de vida do estado *twisted* a partir de uma análise cinética dos resultados da fotoexcitação de *Z*-estilbeno através de fotólise por pulso de laser na faixa de femtosegundo (fs), a 312,5 nm.<sup>108</sup>

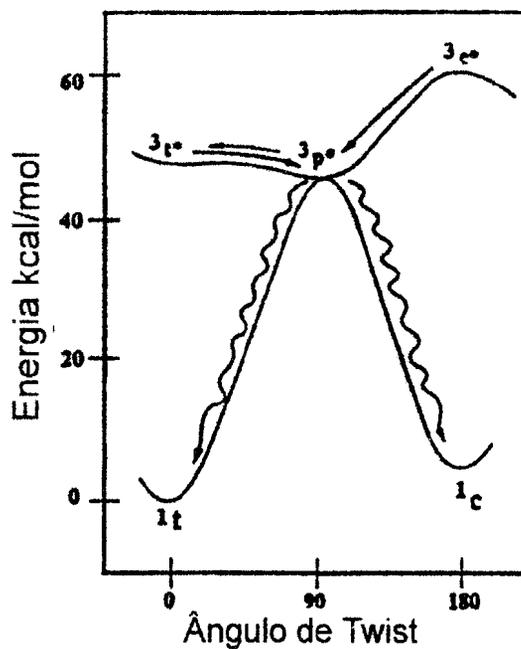
Como mencionado anteriormente, a interconversão *Z/E* de etenos 1,2-dissubstituídos também pode ocorrer através do estado excitado triplete.<sup>109,110</sup> Os isômeros excitados triplete *Z* e *E* (assim como para as espécies singlete excitadas) sofrem fácil relaxamento para um estado *twisted* comum, seguida por uma transição não radiativa rápida. Quando a excitação triplete é muito ineficiente através de cruzamento entre sistemas, uma alta concentração pode ser obtida pela transferência de energia utilizando moléculas excitadas triplete como sensibilizadores. Para a interconversão sensibilizada, as absorbâncias dos isômeros *Z/E* no estado triplete, diferentemente das reações no estado singlete, não controlam as suas concentrações no estado fotoestacionário. O fator principal

que afeta a razão do estado fotoestacionário é a quantidade de energia do sensibilizador triplete em relação à quantidade de energia do aceptor, uma vez que para ocorrer a transferência de energia o sensibilizador triplete deve conter mais energia do que o eteno correspondente. Entretanto, os isômeros *Z* e *E* de etenos 1,2-dissubstituídos possuem diferentes energias no estado excitado triplete, e alguns sensibilizadores podem ter energia triplete entre esses dois valores. Assim, um isômero torna-se preferencialmente sensibilizado, sendo formado um estado fotoestacionário rico no isômero de menor energia triplete.

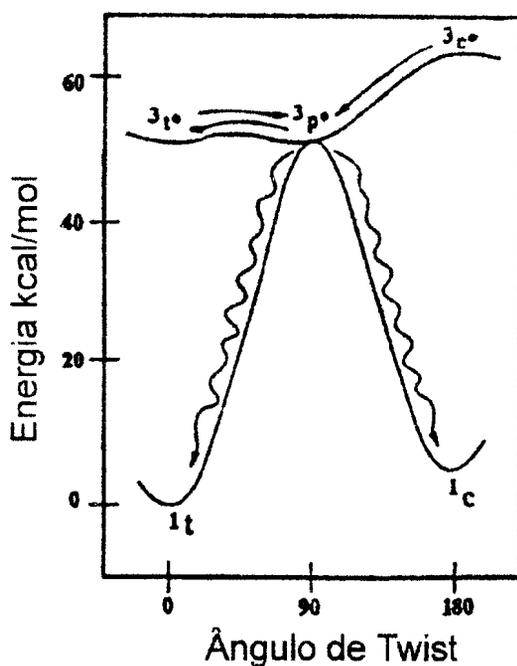
Através de estudos de supresão com oxigênio e azuleno foi possível classificar os processos de isomerização triplete através do *caminho mútuo* em três categorias, segundo a estabilidade dos estados excitados, o que está representado na figura 1.4.<sup>111</sup>



(a)



(b)



(c)

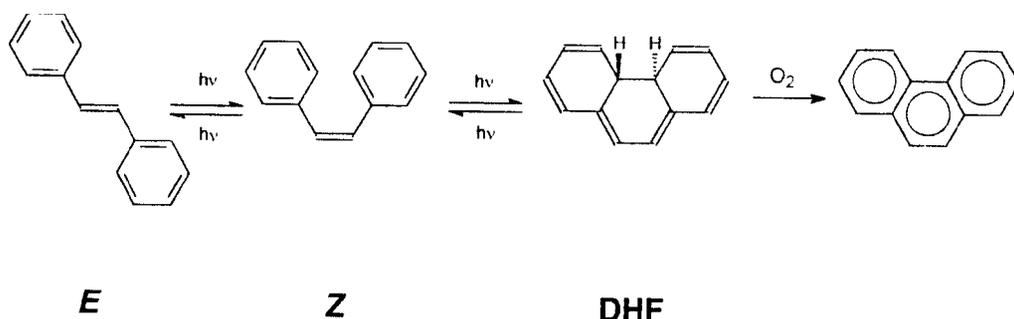
Figura 1.4 Representações esquemáticas para o processo de isomerização triplete através do caminho mútuo.

No primeiro caso (Figura 1.4a), onde não há nenhum processo de supressão, acredita-se que tanto  $^3c^*$  como  $^3t^*$  encontram-se em regiões de máximos sobre a curva de energia potencial, sendo dessa forma rapidamente convertidos na forma *twisted* mais estável  $^3p^*$ , e então exclusivamente desativados ao estado fundamental para gerar o estado fotoestacionário dos isômeros *Z/E*.

Em uma segunda aproximação (Figura 1.4b), onde ocorre supressão apenas pelo azuleno (um supressor mais eficiente de estado tripleto), acredita-se que o estado  $^3t^*$  encontra-se em um mínimo sobre a superfície potencial, mas com maior energia do que a forma  $^3p^*$ , sendo dessa forma o estado fotoestacionário formado pela desativação preferencial de  $^3p^*$ .

Finalmente, a supressão do estado excitado  $^3t^*$  tanto por azuleno como por oxigênio sugere que este se encontre em uma região de mínimo de energia potencial e ainda com energia próxima ou abaixo da forma  $^3p^*$ , possibilitando que o estado fotoestacionário seja determinado por desativação tanto de  $^3t^*$  como de  $^3p^*$  (Figura 1.4c).

O maior canal de relaxamento do *Z*-estilbeno excitado é o seu decaimento para as formas *Z* e *E* no estado fundamental. A formação de diidrofenantreno (DHF) é um caminho menos importante, mas pode ter implicações importantes na dinâmica da reação (esquema 1.11).<sup>112</sup>



esquema 1.11

### 1.2.1.2 Mecanismo Via Caminho Único.

O mecanismo de isomerização em sentido único foi proposto inicialmente por Arai e colaboradores, em 1983.<sup>97a</sup> Esse caminho reacional se caracteriza por apresentar uma superfície de energia potencial em que toda espécie excitada triplete  $^3c^*$  passe através de  $^3p^*$ , atingindo a conformação  $^3t^*$  de mais baixa energia (Figura 1.5), e então decaindo por um processo unimolecular ao estado fundamental na configuração exclusivamente *E*. Esse processo de desativação pode ser acompanhado por transferência de energia para o estado fundamental ( $^1c$ ) para gerar  $^3c^*$ , dando seqüência a um processo em cadeia chamado de *Processo Quântico em Cadeia* resultando, como conseqüência, um rendimento quântico maior do que a unidade.

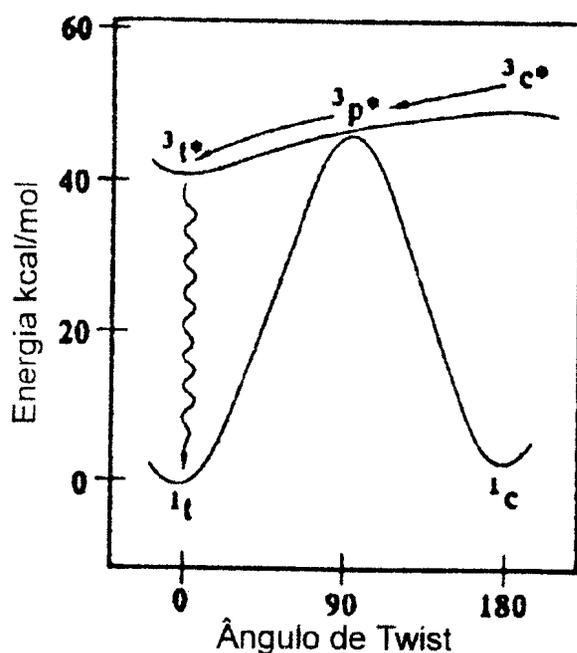


Figura 1.5 Superfícies de energia potencial propostas para o processo de desativação de olefinas via caminho único.

A irradiação direta ou sensibilizada de 2-antriletileno resulta na isomerização em um caminho *Z/E*, com o rendimento quântico aumentando linearmente com a concentração do isômero *Z*, o que justifica o processo em cadeia. Estudos mais recentes por fotólise por pulso de laser para 2-antriletileno mostraram que a verdadeira curva de energia potencial para esse processo se assemelha mais àquela representada na figura 1.6a do que aquela proposta inicialmente e representada pela figura 1.6b. O caminho mecânico está representado no esquema 1.12 e o seu rendimento quântico pode ser obtido pela equação 1.2, onde  $^3s^*$  é o sensibilizador tripleto e *k* são as constantes de velocidade dos processos.<sup>113</sup>

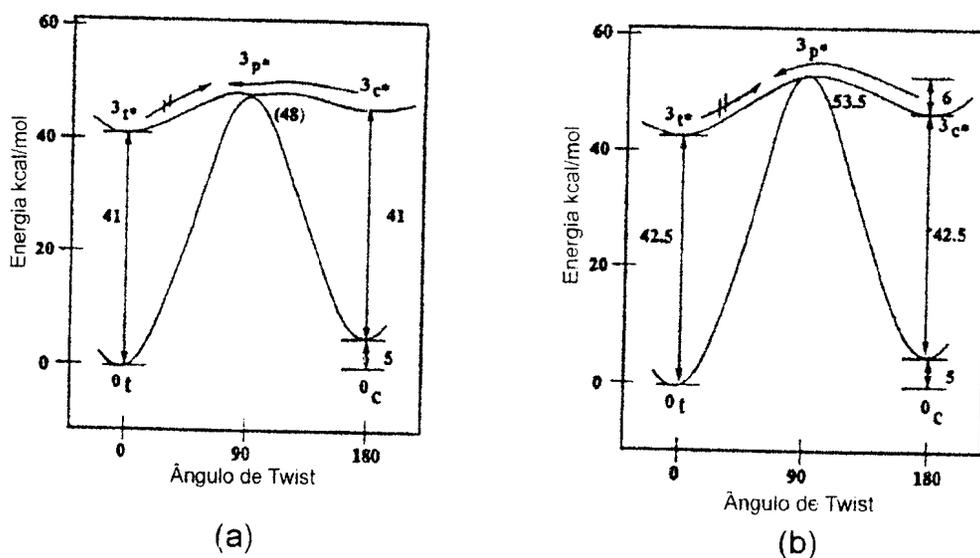


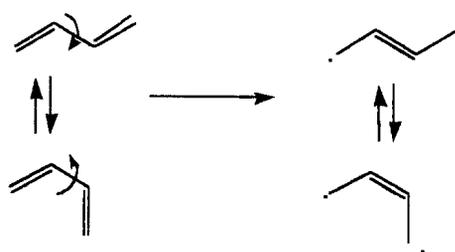
Figura 1.6 Superfícies de energia potencial proposta para o *E*-estirilantreno (a) e o *E*-terc-butilantreno (b).



de fotólise por pulso de laser. Estas propriedades estão de acordo com a espécie transiente sendo o isômero *E* e, a partir dos dados experimentais obtidos entre 232 e 303 K, foi determinada uma energia de ativação de *E* para *Z* de 31 kJ/mol.<sup>106</sup>

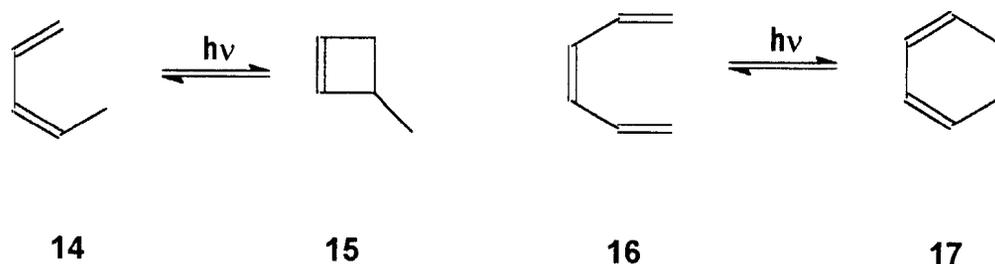
#### 1.2.2.2 Os Processos de Fotoisomerização em Polienos.

Moléculas contendo ligações duplas conjugadas ou ligação dupla conjugada com um grupo aromático apresentando substituição assimétrica, isto é substituintes nas posições *orto* ou *meta* podem existir no estado fundamental como uma mistura de confôrmeros que se interconvertem através da rotação a redor da ligação simples.<sup>116</sup> Dienos conjugados e polienos sofrem isomerização *Z/E* fotoinduzida mas, tanto a conformação ao redor da ligação C-C, conectando grupos insaturados no estado fundamental, quanto a multiplicidade das espécies no estado excitado, têm efeitos significativos sobre a sua fotorreatividade. Visto que a ligação simples C-C tem caráter substancial de ligação dupla no estado excitado, a liberdade de equilíbrio dos confôrmeros ou rotâmeros, que se interconvertem rapidamente no estado fundamental, é perdida no estado excitado (esquema 1.13) e, dessa forma, os isômeros conformacionais no estado excitado apresentarão diferentes propriedades fotoquímicas e fotofísicas.<sup>117</sup> Assim, cada confôrmero possui o seu próprio espectro de absorção, e a distribuição dos produtos será então dependente do comprimento de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$ , o que foi demonstrado primeiramente por Havinga para trienos derivados da vitamina D.<sup>118</sup>



Esquema 1.13

Esta situação torna-se mais complexa com polienos. Por exemplo, para 1,3,5-hexatrieno no estado fundamental existem 3 conformações para cada uma das duas geometrias da ligação C=C central. Um outro ponto a ser considerado é que podem existir restrições para a obtenção do estado não vertical de dienos e trienos enquanto que para a aquisição de uma geometria ortogonal o ângulo de ligação pode ser apreciavelmente menor do que 90°. Isto, juntamente com os aspectos conformacionais, pode resultar em razões de isômeros que são dificilmente racionalizadas em termos da interconversão conhecida para etenos simples. Enquanto a interconversão *Z/E* de dienos conjugados e polienos ocorre a partir de ambos os estados excitados singlete e triplete, a reação é geralmente mais eficiente e limpa no último caso visto que a espécie excitada singlete freqüentemente sofre reações de competição, fornecendo produtos derivados de rearranjos sigmatrópicos ou de reações eletrocíclicas e de cicloadição. Por exemplo, a interconversão geométrica para o penta-1,3-dieno (14) por excitação direta tem que competir com a ciclização eletrocíclica do isômero *s-cis/s-trans* para formar o metilciclobuteno (15), ao passo que o confômero *s-cis/s-cis* do *cis*-1,3,5-hexatrieno (16) fornece cicloexa-1,3-dieno (17) sob irradiação (Esquema 1.14).<sup>118</sup>



Esquema 1.14

### 1.2.3 As Propriedades dos Substituintes Sobre as Ligações Etilênicas nos Processos de Fotoisomerização.

A natureza dos grupos substituintes pode ter um efeito profundo sobre o mecanismo de decaimento do estado excitado. O comportamento fotoquímico da isomerização de sistemas do tipo Ar-CH=CH-R é normalmente determinado pela energia tripleto do grupo Ar. Entretanto, o segundo substituinte R também contribuirá para determinar o modo de fotoisomerização. Sendo assim, a superfície de energia tripleto para olefinas aromáticas pode ser interpretada como um compromisso entre esses dois efeitos.<sup>119</sup>

Nas conformações chave para os processos de desativação ao estado fundamental, os estados excitados  $^3p^*$  e  $^3t^*$  sofrem efeitos de diferentes maneiras. A energia de  $^3t^*$  decresce com o decréscimo da energia tripleto do grupo aromático Ar, enquanto que a energia de  $^3p^*$  não é dependente da energia tripleto de Ar, mas é afetada pela propriedade do segundo substituinte R ser um grupo alquila ou arila.<sup>119</sup>

Estudos da fotoquímica de *E*- e *Z*-1-fenilpropeno em solução de hexano mostraram que a barreira para o *twisting* ao redor da ligação olefínica é de 8,8 e 4,6 kcal/mol para os isômeros *E* e *Z*, respectivamente. A barreira para o isômero

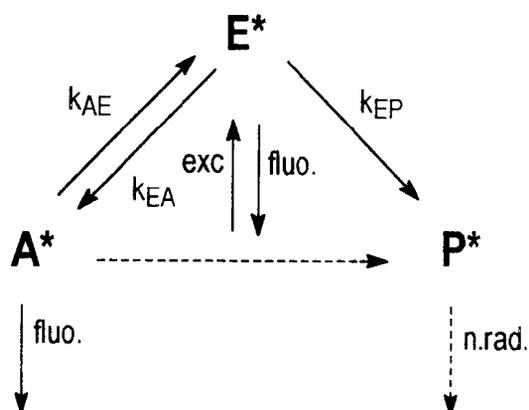
$E$  é suficientemente alta para evitar a isomerização via estado singlete, mas esta ocorre a baixas temperaturas pelo estado triplete acessível via cruzamento entre sistemas. Por outro lado, a temperatura ambiente, o estado excitado de configuração  $Z$  ( $^1c^*$ ) sofre um processo de desativação predominantemente singlete. A presença de substituintes nos anéis aromáticos, tanto doadores, como *para*-metoxila, quanto retiradores de elétrons, como *meta* e *para*-ciano, *para*-carboxila, e *para*-trifluormetila, diminuem a barreira de energia para a isomerização no estado singlete. A fotoisomerização do derivado substituído por um grupo *para*-ciano, a temperatura ambiente, ocorre predominantemente via o estado excitado triplete em hexano e no estado singlete em acetonitrila. Os efeitos dos substituintes e do solvente são melhor correlacionados com a grandeza do intervalo  $S_2-S_1$  do que com a sua estabilidade, sejam de caráter zwitteriônico ou birradicalar. As constantes de velocidade de cruzamento entre sistemas são em muitos casos independentes do substituinte no anel e da polaridade do solvente.<sup>120</sup>

Quando  $R = Ph$  em  $Ar-CH=CHR$ ,  $p^*$  será estabilizado por um radical benzila extra característico de cromóforo *twisted*, o qual tende a favorecer o modo de decaimento via caminho duplo. A energia de  $^3p^*$  corresponde àquela necessária para a quebra da ligação dupla que leva ao dirradical 1,2.<sup>121</sup> Para aril alquenos tais como 1-fenilpropeno, a energia de  $^3p^*$  é estimada como sendo 53 kcal/mol.<sup>121-124</sup> Após a introdução de um segundo grupo arila no lugar de  $R$ , levando a diariletilenos tais como os estilbenos, estima-se que a energia de  $^3p^*$  varie entre 45-49 kcal/mol.<sup>122-125</sup> Estes resultados são completamente consistentes com o critério acima de que a energia de  $p^*$  é governada pela propriedade do segundo grupo substituinte  $R$ , ou seja, a energia triplete do núcleo

aromático  $^3t^*$  torna-se 6-7 kcal/mol mais estável do que  $^3p^*$  quando a energia triplete do núcleo aromático é menor do que aquela do fluorantraceno ou do pireno.<sup>99</sup>

Quando os grupos funcionais aumentam o acoplamento entre os estados singlete e triplete, o mecanismo triplete torna-se mais competitivo. No caso de substituição por um grupo nitro, o mecanismo triplete domina a rota singlete, ao passo que substituintes alquila tornam o mecanismo singlete dominante. No caso do bromo estilbeno a isomerização parece proceder por uma combinação desses dois processos.<sup>126</sup>

A substituição assimétrica sobre o estilbeno pode levar a um comportamento mais variado. Quando temos em uma extremidade um substituinte doador de elétrons eficiente e, em outra, um grupo retirador de elétrons, é possível que ocorra um mecanismo de transferência de carga.<sup>127,128</sup> Uma representação do estado estado *twisted* com transferência interna de carga (TICT) é mostrado no esquema 1.15 o qual, em adição aos estados  $E^*$  (geometria plana) e  $P^*$  (ligação dupla *twisted*), contém um terceiro estado  $A^*$  (ligação simples *twisted*).



Esquema 1.15

Muitos trabalhos podem ser encontrados na literatura sobre a fotoquímica de estilbenos possuindo doadores e aceptores de elétrons tais como 4-ciano-4-dimetilaminoestilbeno (DCS),<sup>129</sup> 4-dimetilamino-4-nitroestilbeno (DNS)<sup>130-134</sup> e até mesmo para 4-dimetilaminoestilbeno (DS),<sup>134</sup> com força doador-aceptor reduzida, sugerindo a formação de um estado TICT.<sup>130-133</sup>

#### 1.2.4 O Efeito do Solvente Sobre os Processos de Fotoisomerização.

Geralmente os solventes podem exercer três tipos de efeito nos processos de isomerização de estilbenos. O mais conhecido é a diminuição da constante de velocidade da reação com o aumento da viscosidade do solvente. O segundo é a sensibilidade da constante de velocidade da reação à polaridade do solvente, conseqüência do momento dipolar do estilbeno pela presença de substituintes assimétricos e o caráter polarizável do estado de transição do *trans*-estilbeno, uma vez que a polaridade pode afetar tanto a dinâmica quanto o caminho da reação. Por último, temos a influência de átomos pesados do solvente sobre o caminho de reação, via o efeito externo de átomos pesados. A influência do solvente sobre a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas no estilbeno pode ser significativa para solventes contendo átomos pesados de halogênio e tem sido extremamente discutida.<sup>106</sup>

#### 1.2.5 Efeito da Temperatura Sobre o Mecanismo de Isomerização.

Lewis e Bassani investigaram a fotoquímica de 1-fenilpropeno em solução de *n*-hexano a diferentes temperaturas (220-575 K), com excitação a 281 nm, a

qual corresponde à banda de menor energia  $S_0-S_1$ .<sup>120</sup> Dois mecanismos de isomerização foram identificados: um independente e outro dependente da temperatura. A baixas temperaturas (290 K), o *E*-fenilpropeno apresenta constante de velocidade de isomerização independente da temperatura, indicando que nenhuma barreira de ativação está envolvida no estado excitado. Foi então sugerido o envolvimento de um estado excitado triplete e que o longo tempo de vida de 11,8 ns pode resultar de um cruzamento entre sistemas pouco eficiente, o que está de acordo com outros autores que também têm proposto uma rota triplete para a isomerização.<sup>135</sup>

Um segundo mecanismo, que prevalece a altas temperaturas, está associado à presença de uma barreira de energia (8,8 kcal/mol para *E*-1-fenilpropano e 4,6 kcal/mol para *Z*-1-fenilpropeno) sobre  $S_1$ , o qual pode levar a um segundo canal de decaimento não radiativo. Em contraste com o processo controlado pela temperatura, este relaxamento para  $S_0$  parece envolver exclusivamente um estado singlete.<sup>120</sup> Enquanto a conversão interna não é significativa a baixas temperaturas, em altas temperaturas esse mecanismo compete com a isomerização singlete. Na temperatura ambiente a forma *Z* sofre isomerização predominantemente via o estado singlete.

A temperatura ambiente, a soma de duas vezes o rendimento quântico para o processo de isomerização independente da temperatura, mais o rendimento quântico de fluorescência de 1-fenilpropeno é menor do que a unidade. Este comportamento somente pode ser explicado pela presença de um canal para o decaimento não radiativo, o qual leva à formação do material de partida. Isto foi mostrado por Lewis e Bassani para um mecanismo de conversão interna (CI).<sup>120</sup> Um canal de decaimento não-radiativo parece operar quando

estirenos são excitados com comprimentos de onda altos o suficiente para poderem popular o estado  $S_2$  e, neste caso, observou-se que o rendimento quântico de isomerização cai a zero, sugerindo um decaimento rápido via conversão interna e a existência de uma grande barreira de ativação sobre a superfície  $S_1$ .<sup>135</sup>

### 1.2.6 O Equilíbrio Fotoestacionário do Processo de Isomerização.

O comportamento de moléculas que sofrem isomerização  $Z/E$  tem sido descrito por 2 modelos mecanísticos.<sup>136</sup> De acordo com o primeiro modelo, as moléculas, ao isomerizarem, perdem a sua energia potencial lentamente. Sendo assim, elas têm tempo de vida suficientemente longo para experimentar grandes variações do ângulo *twisted* a partir do qual podem decair ao estado inicial  $S_0$ . No segundo modelo, a sua liberdade de movimento é fortemente reduzida por atrito, o que sugere uma trajetória em etapas descendentes sobre a superfície  $S_1$ . Se este efeito é suficientemente pronunciado, a distribuição do equilíbrio do *twisted* é direcionada ao centro do vale da superfície potencial, e é a partir daí que ocorre a conversão interna.

De acordo com esses dois critérios a composição de isômeros  $E$  e  $Z$  no estado fotoestacionário para o estilbeno e seus derivados, os quais são desativados via um estado *twisted* singlete ou triplete, dependem fortemente da configuração mais estável do estado excitado. Se o mínimo sobre a curva de energia potencial para o estilbeno corresponder ao estado  $p^*$  (Figura 1.2), então a fração a do isômero  $Z$  dependerá de sua localização em relação à conformação de máxima energia sobre a superfície do estado fundamental. Uma grande

variação de  $a$  pode ser obtida a partir de pequenas variações em relação aos ângulos *twisted* de  $p^*$ .<sup>137</sup>

Os valores de  $a$  para os derivados de estilbeno estão na faixa de 0,4-0,7, enquanto que para as poliamidas essa faixa pode variar de zero a aproximadamente 0,8.<sup>138-141</sup> Segundo a teoria dos orbitais moleculares, este evento ocorre na interseção entre o HOMO  $\phi^2_{-1}$  ( $\phi_1$ =HOMO) e o estado duplamente excitado  $\phi^2_{-1}$  ( $\phi_{-1}$ =LUMO). No caso do estilbeno, o máximo sobre  $S_0$  é quase sempre coincidente com o mínimo  $S_1$ .<sup>138</sup> já para os derivados de cianinas, o mínimo em  $S_1$  não se origina a partir de um cruzamento permitido, mas é relacionado a uma espécie semelhante a de um TICT como configuração predominante.<sup>142</sup>

### 1.3 Reações de Fotodimerização [2+2] no Estado Sólido.

As fotorreações no estado cristalino têm sido estudadas desde o final do século XIX. Os trabalhos pioneiros nessa área começaram com Libermann, em 1889, que estudou a dimerização de olefinas no estado cristalino.<sup>143</sup> Durante a primeira parte do século XX, vários pesquisadores iniciaram a sistematização dos resultados da dimerização no estado cristalino a partir dos derivados de ácidos cinâmicos. Somente após os anos 60, com o aparecimento de técnicas de difração de raios-X, foi possível a Schmidt e colaboradores avançarem no entendimento dos processos de fotodimerização no estado cristalino, estabelecendo regras importantes para esses processos, denominadas de *regras topológicas*,<sup>144</sup> as quais estabelecem que:

- 1) o produto formado em uma reação de fotodimerização é governado mais pelo ambiente do que pela reatividade intrínseca das ligações duplas no estado cristalino.
- 2) a proximidade e o grau de paralelismo dos centros reacionais são de grande importância para a fotodimerização.
- 3) existe uma relação direta entre a configuração e a simetria do produto com a simetria do reagente no cristal.

De acordo com os princípios topoquímicos, as reações no estado sólido se processam com um mínimo de movimento atômico, o que implica que as reações de dimerização só são esperadas se as ligações duplas estiverem com a orientação correta e paralelas.

Algumas reações no estado sólido aparentemente não seguem as regras topológicas. Assim, Craig e Sarti-Fantoni propuseram que na série dos derivados

de antraceno, por exemplo, a fotodimerização procede através de defeitos ou em superfícies ou sítios onde o empacotamento cristalino é desordenado.<sup>145</sup> Estudos realizados por Schmidt com derivados do antraceno demonstraram que esta série de compostos também não segue as previsões sobre as bases do empacotamento cristalino.<sup>146</sup> Chandross e Ferguson sugeriram que a superfície livre, melhor que o volume do sítio cristalino, é o local da reação.<sup>147</sup>

Vários trabalhos de revisão podem ser encontrados na literatura sobre o assunto, os quais apresentam detalhes sobre as várias formas de imperfeições estruturais e a sua caracterização por técnicas físicas, bem como a sua importância nas transformações fotoquímicas.<sup>148</sup>

Uma visão moderna no sentido de um melhor entendimento das fotorreações no estado cristalino é o conceito de *cavidade reacional*, proposto por Cohen.<sup>149</sup> A cavidade reacional é um conceito qualitativo que representa o espaço ocupado pelo reagente. Neste conceito, os movimentos atômicos que se seguem durante a reação exercem pressão sobre as paredes da cavidade, a qual torna-se distorcida, limitando assim os movimentos de deslocamento molecular e o movimento conformacional que são permitidos durante a reação (Figura 1.7).<sup>149</sup>

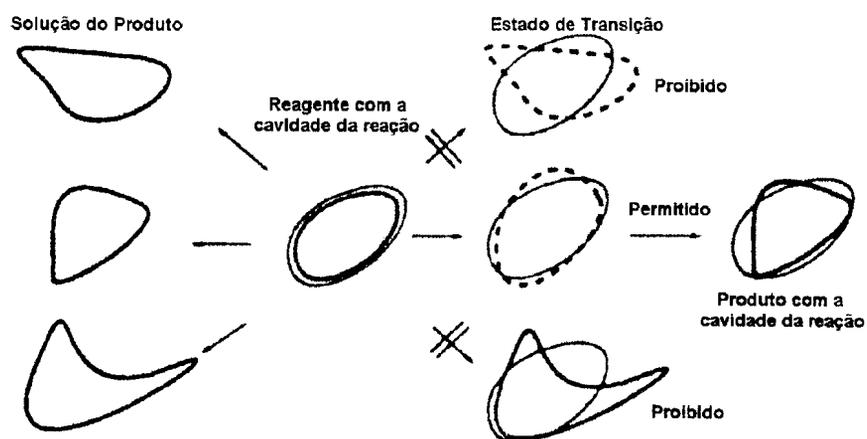


Figura 1.7 Descrição esquemática do conceito de cavidade reacional proposto por Cohen.

A nível molecular, tem sido mostrado que as reações no estado sólido somente podem ocorrer quando existe uma forte similaridade entre a estrutura dos reagentes, o estado de transição e o produto final.<sup>149</sup>

Do ponto de vista do conceito de cavidade reacional, as reações no estado cristalino podem ser divididas em dois grupos:

- 1) aquelas que ocorrem através de uma reação reversível, onde a cavidade reacional é constantemente regenerada;
- 2) aquelas em que a reação é irreversível e o acúmulo do produto formado na reação pode mudar a estrutura cristalina que é responsável pela reatividade no estado sólido. Nesse último caso, as reações devem ser desenvolvidas a baixa conversão para minimizar as perturbações da estrutura cristalina por parte dos produtos.<sup>150</sup>

No estado fundamental espera-se que o cristal seja homogêneo e que as forças intermoleculares sejam uniformes. Após a excitação, o cristal terá dois tipos de molécula, a maioria no estado fundamental e umas poucas no estado

excitado. As forças que operam entre uma molécula excitada e seus grupos vizinhos diferem daquelas existentes entre moléculas no estado fundamental e sua vizinhança. A excitação produz um tipo particular de instabilidade local na estrutura conformacional, podendo levar a um grande deslocamento molecular. Esse deslocamento pode favorecer a formação de excímeros e fotodímeros no cristal, indicando que a dimerização pode ocorrer com a cavidade reacional em condições onde as moléculas não estão idealmente ordenadas. As forças que fazem com que as espécies reagentes atinjam uma orientação perfeita será fornecida pela energia de excitação devido ao aumento das interações atrativas no estado excitado.<sup>151</sup>

Segundo o conceito de cavidade reacional, o arranjo relativo das ligações duplas e a orientação dos orbitais  $\pi$  são identificados através dos seguintes parâmetros geométricos, os quais estão mostrados na Figura 1.8.<sup>152</sup>

- distância centro a centro entre os carbonos  $C_i$ .
- ângulos  $\theta_1$ ;  $\theta_2$  e  $\theta_3$  (para um melhor entrosamento entre os orbitais  $p$  das espécie reagentes, os valores de  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\theta_3$  devem ser  $0,90$  e  $90^\circ$ , respectivamente).
- deslocamento das ligações duplas com respeito uma à outra.

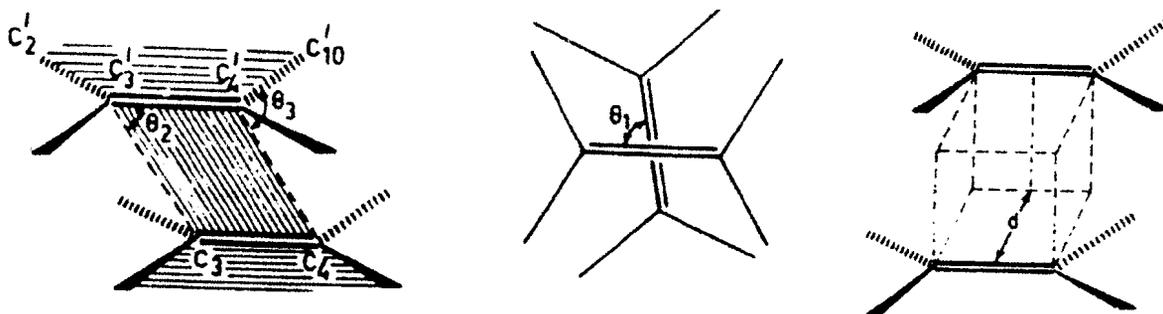


Figura 1.8 Parâmetros geométricos para o arranjo relativo das ligações duplas e para a orientação dos orbitais  $\pi$  segundo o conceito da cavidade reacional.

Já Kearsley tem usado uma única descrição numérica para racionalizar a reatividade de muitos compostos.<sup>153</sup> O entrosamento orbitalar é definido como o inverso do somatório das distâncias entre os lóbulos dos orbitais reagentes 1 e 2.

Lóbulo 1: corresponde à distância T e T' entre os orbitais e reagentes e reflete a quantidade do entrosamento orbitalar e também alguma extensão de sua orientação com respeito um a outro (Figura 1.9).

Lóbulo 2: corresponde às diferenças entre os outros pares de orbitais p.

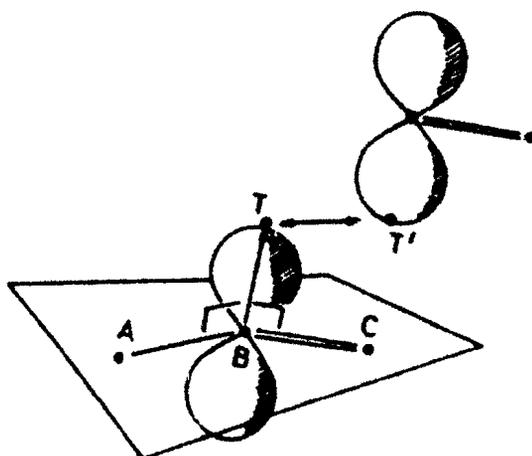


Figura 1.9 Descrição do entrosamento orbitalar para a racionalização da reatividade no estado sólido segundo Kearsley.

Há casos em que o alinhamento dos orbitais p não é paralelo e, mesmo assim, ocorre fotorreatividade entre as ligações duplas reagentes. Essa reatividade é um indicativo de que deve haver liberdade o suficiente no estado sólido para que as moléculas reativas possam sofrer algum tipo de movimento em sua estrutura cristalina durante o período de fotoexcitação, possibilitando assim a fotodimerização. Neste caso, todas as anomalias que ocorrem nas reações topoquímicas podem ser entendidas em função do conceito da cavidade reacional de Cohen<sup>149</sup> aliada à fotorrelaxabilidade de Craig<sup>151</sup> a qual prevê que moléculas em seu estado excitado podem possuir energia o suficiente para promover mudanças conformacionais, mesmo no estado sólido. A fotodimerização pode ser considerada, então, como uma reação ocorrendo em uma microcavidade no seio do cristal.<sup>148b</sup>

A *Engenharia cristalográfica* proposta por Schmidt<sup>81,154</sup> tem como objetivo principal obter moléculas orgânicas com um arranjo cristalino pré-determinado, de tal forma que tenhamos uma reação estereosseletiva. Um dos maiores

problemas encontrados está no entendimento das interações inter-e intramoleculares que levam ao empacotamento observado no estado cristalino dos reagentes.

A indução de formas específicas de cristalização segue três estratégias principais:<sup>148b</sup>

- substituição intramolecular;
- formação de cristais mistos;
- formação de complexos de inclusão.

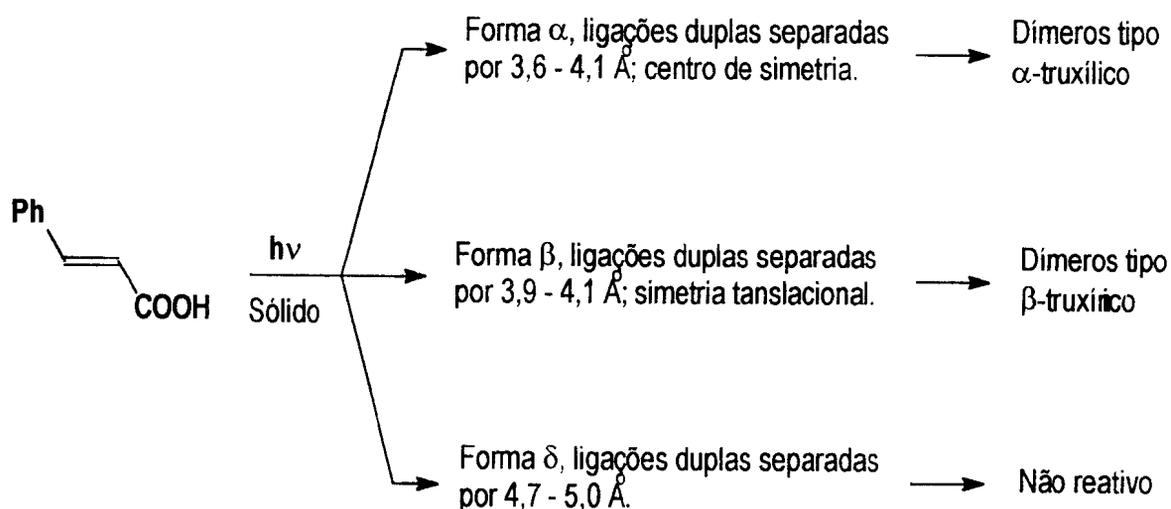
### 1.3.1 *Substituição Intramolecular.*

Na substituição intramolecular as moléculas que não cristalizam em um determinado arranjo molecular são submetidas à substituição com grupos que exercem influência no empacotamento através de interações fracas inter-grupos. Nesse caso, o empacotamento cristalino é controlado por um grande número de pequenas forças atrativas e repulsivas, menos óbvias do que aquelas que são utilizadas na análise da interação com solventes isotrópicos como meio reacional. Entre algumas destas forças podemos citar interações do tipo C-H $\cdots$ O; X $\cdots$ X; S $\cdots$ S; S $\cdots$ X e C=O $\cdots$ X (X=halogênios). Essa estratégia será vantajosa somente se pudermos utilizar um grupo que pode ser facilmente unido antes da cristalização e removido após o seu término.

Nos estudos de engenharia topológica Schmidt e col<sup>146</sup> reconheceram que a substituição por átomos de cloro, e especialmente por dois átomos de cloro, em moléculas aromáticas tende a direcioná-las quando no estado cristalino a

distâncias entre as ligações duplas de aproximadamente 4 Å, levando a estruturas com empacotamento tipo  $\beta$  (Esquema 1.16).

A partir da estrutura cristalina dos átomos de cloro,<sup>155</sup> bromo<sup>156</sup> e iodo<sup>157</sup> tem sido observado que os contatos entre eles, isto é  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  e  $\text{I}\cdots\text{I}$ , são muito menores que o somatório dos raios de van der Waals, indicando a presença de interações atrativas específicas. Isto tem sido confirmado a partir da análise do arranjo do empacotamento de um grande número de moléculas orgânicas substituídas por cloro.



Esquema 1.16

### 1.3.2 Formação de Cristais Mistos.

Uma técnica muito usada para aumentar a fotorreatividade no estado sólido é a *Cristalização Mista*. Cristais mistos ou soluções sólidas são usualmente preparadas por co-cristalização do componente a partir da solução ou da fusão sob condições do equilíbrio termodinâmico. É sabido que para a formação de

cristais mistos os componentes têm que ser quimicamente compatíveis e estruturalmente similares.<sup>150</sup>

Nos casos em que a reação é conduzida a partir de compostos puros, pode se assumir que, após a formação dos primeiros cristais do produto, o meio reacional seja melhor interpretado como uma solução sólida. É importante salientar que os fatores estruturais que facilitam a reatividade e a seletividade no estado sólido também facilitarão a cristalização mista.

Uma reação que leva a pequenas mudanças estruturais irá causar um número mínimo de defeitos, permitindo assim alta seletividade e altos valores de conversão. Inversamente, reações no estado sólido que procedem relutantemente implicam em uma similaridade estrutural pobre entre os reagentes e os produtos, baixa solubilidade sólida, muitas perturbações estruturais e um grande número de sítios e defeitos. Assim, as reações podem ter baixos limites de conversão ou rápida perda de seletividade.<sup>150</sup>

Segundo Schmidt,<sup>158</sup> a conseqüência do acúmulo de produto sobre as propriedades estruturais e químicas dos cristais reagentes pode ser analisada a partir de dois pontos de vista diferentes: um, no qual a acumulação do produto afeta a fase reagente, e o segundo, no qual as mudanças na fase reagente afetam a extensão e o tipo de produto formado. As mudanças na velocidade e seletividade do produto podem algumas vezes ser associadas com a tensão interna,<sup>159</sup> fusão da amostra<sup>160</sup> ou efeitos da superfície.<sup>161</sup> Já as transformações de fase dependem fundamentalmente das propriedades da amostra, como composição, temperatura e o quanto a relaxação é ou não permitida sob excitação.<sup>150</sup>

Seguindo a formação de uma fase cristalina mista e diluída, o progresso da reação no estado sólido pode depender da solubilidade total do produto na fase reagente, do mecanismo de separação de fase e, finalmente, da influência das fases sólidas intermediária e final sobre o material de partida. As possibilidades de transformação de fase que são mais freqüentemente encontradas estão representadas no Figura 1.10.<sup>150</sup>

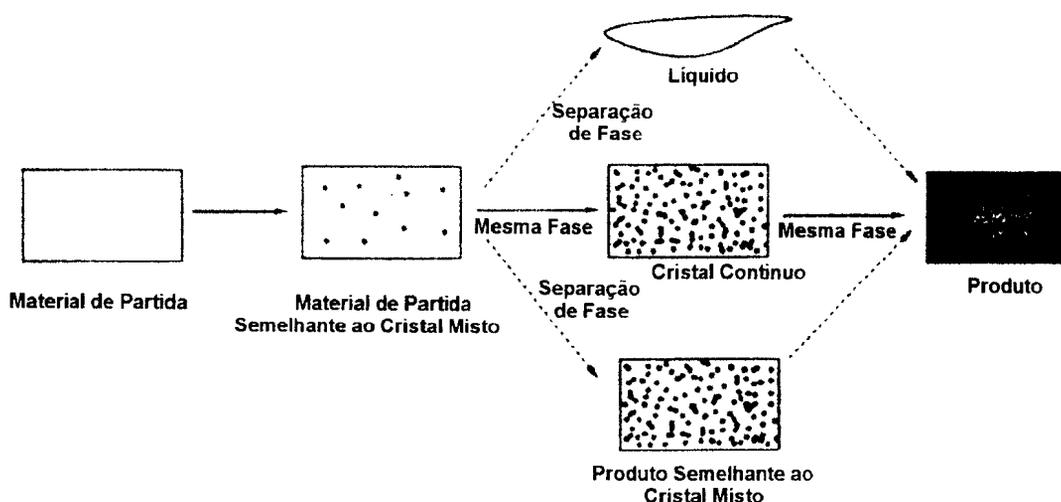


Figura 1.10 Progresso da reação no estado sólido e a relação de solubilidade do produto na fase reagente.

### 1.3.2.1 Transformação Sólido a Sólido ou Fusão.

De uma forma simplificada, podemos assumir que as reações no estado sólido podem ser garantidas se forem desenvolvidas abaixo da região líquida do diagrama de fase dos reagentes e da mistura formada com os produtos. Para os sistemas binários com baixa solubilidade no estado sólido o diagrama de fase pode ser representado pela Figura 1.11. Como indicado pela linha pontilhada, as reações sólido-sólido serão possíveis se forem desenvolvidas abaixo de seu

ponto eutético, com o número de fases estáveis e meta-estáveis aumentando com o número de componentes na mistura.<sup>150</sup>

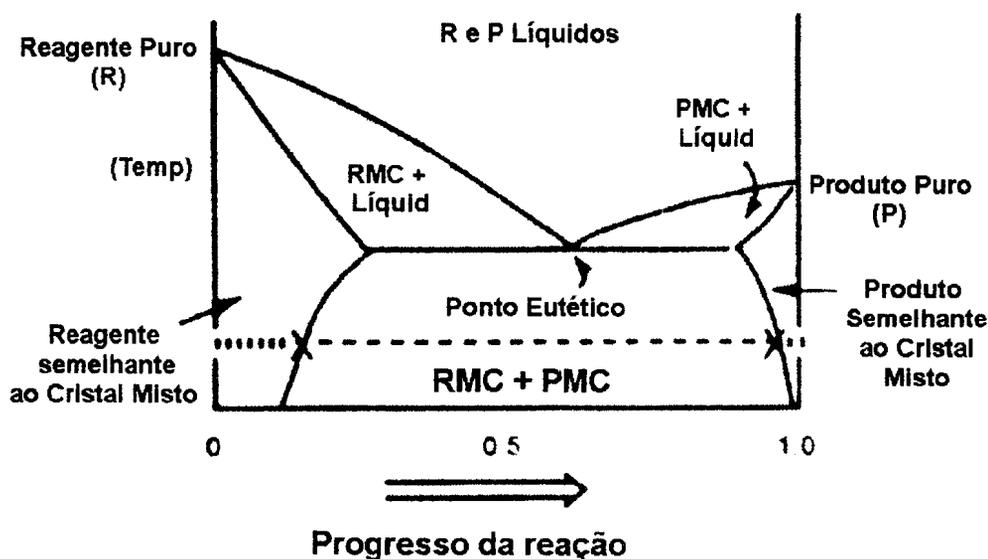


Figura 1.11 Diagrama de fase para o sistema binário de reagente e produto de irradiação.

### 1.3.2.2 Reações Topotáticas.

As reações químicas ideais no estado sólido são aquelas onde os reagentes e os produtos formados são capazes de formar soluções sólidas contínuas com uma única fase cristalina (Figura 1.12). Conseqüentemente, essas reações necessitam de uma alta similaridade geométrica entre os reagentes e os produtos. O seu diagrama de fase é caracterizado por apresentar uma única fase sólida e não possuir um mínimo de temperatura.<sup>150</sup> Essas reações são conhecidas também como *Cristal a Cristal* e, como exemplos, temos a fotodimerização de benzilideno ciclopentanonas,<sup>162</sup> a polimerização de alguns poliacetilenos,<sup>163</sup> a racemização de muitas carboximas,<sup>164</sup> e a dimerização de ácidos cinâmicos.<sup>165</sup> Essas reações são caracterizadas por movimentos atômicos

e moleculares relativamente pequenos, sendo possível o seu monitoramento por cristalografia de raios X.<sup>162-164</sup>

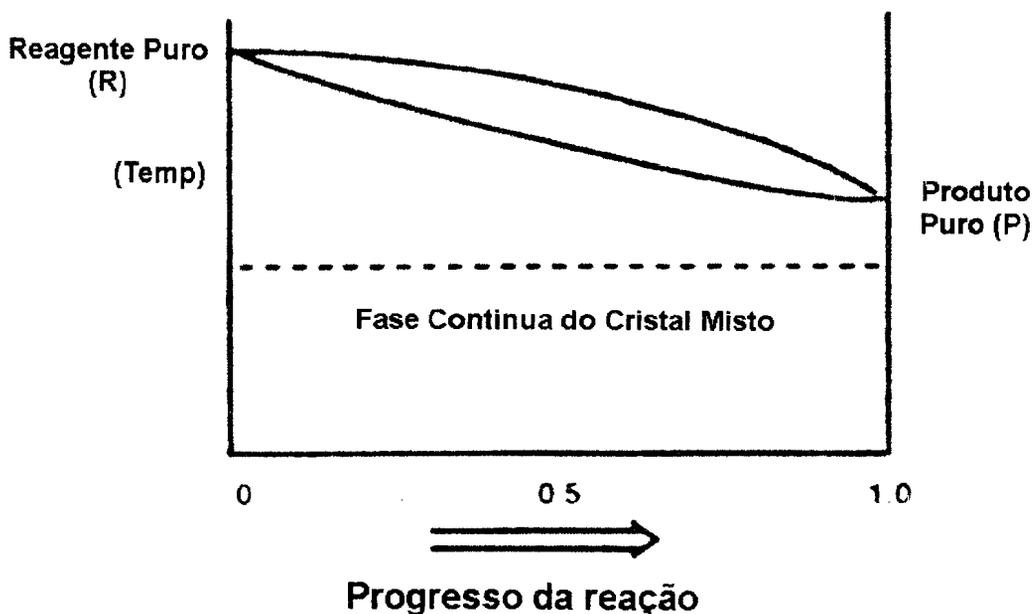


Figura 1.12 Diagrama de fase para uma reação *topotática* ou *cristal a cristal*.

### 1.3.2.3 Reações de separação de fase.

Embora até o momento existam poucas publicações a esse respeito, acredita-se que o mecanismo de separação de fase, seguida de cristalização do produto, seja o mais comum no estado sólido. É admitido ainda que a separação de fase só possa ocorrer após o produto ter excedido a sua solubilidade limite na fase do reagente. Uma reação sólido-a-sólido está representada na linha pontilhada do diagrama de fase da Figura 1.11, tendo início com a formação de cristais semelhantes a cristais mistos (RMC). A reação continua como fase RMC até que a solubilidade limite do produto seja atingida a aproximadamente 20% de conversão. Após esta composição, a RMC não suporta mais o produto, assim ocorrendo a separação de fases. A segregação dos reagentes e dos produtos

resulta na recristalização da fase RMC e na fase cristalina mista semelhante ao produto (PMC), contendo aproximadamente 10% do material de partida (Figura 1.13). O diagrama de fases da Figura 1.11 assume que os reagentes e os produtos estão em equilíbrio, o que provavelmente não é verdadeiro para muitos casos.<sup>150</sup>

A difusão, rotação e movimentos conformacionais são altamente restritos no estado cristalino, sendo esperado dessa forma que a velocidade de relaxação de fase seja baixa. Muitas reações no estado sólido envolvem fases estáveis e meta-estáveis, sendo a separação de fase e a recristalização altamente dependentes do tamanho da partícula. Como o processo de separação de fase e a recristalização requerem muitos movimentos moleculares, é esperado que a solubilidade limite reacional possa exceder em muito aquelas observadas por co-cristalização dos componentes. O envolvimento da fase desordenada pode resultar na perda do controle reacional, mas a influência da fase do produto será negativa ou positiva dependera do tipo de amostra.<sup>150</sup>

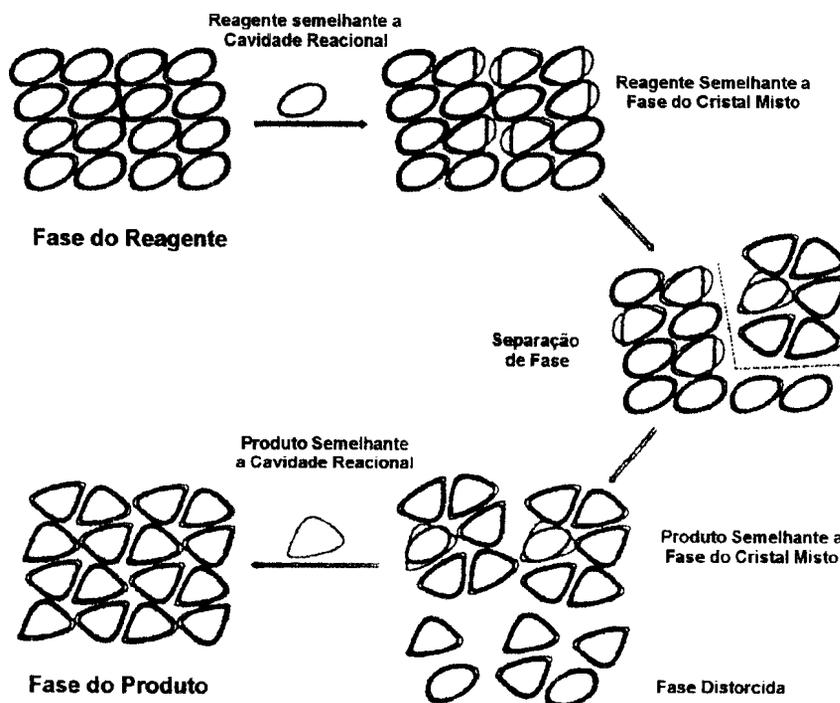


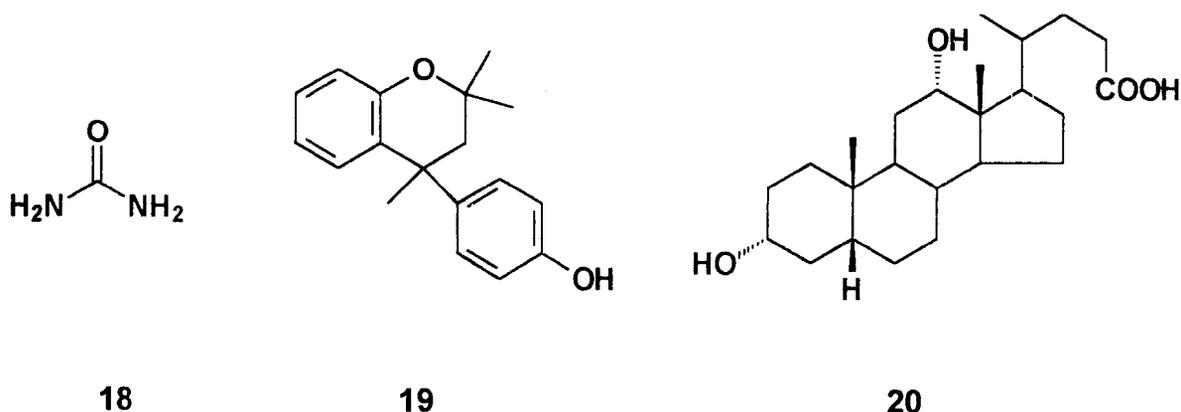
Figura 1.13 Representação esquemática da reação com separação de fase.

### 1.3.3 Complexação Hóspede-Hospedeiro (formação de complexos de inclusão).<sup>14ab</sup>

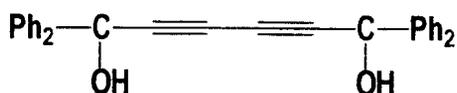
Na estratégia de formação de um complexo de inclusão, uma molécula cristalina hospedeira é escolhida de tal forma que o empacotamento de uma molécula hóspede no estado cristalino seja capaz de aumentar a sua reatividade. Esta aproximação é diferente da estratégia de formação de cristais mistos, visto que a molécula hospedeira é inerte na maioria dos casos e empacota geralmente próxima a si, de tal forma que a molécula hóspede se acomoda facilmente, sendo que nesse caso os pares não necessitam ter a mesma forma ou tamanho. Na literatura são encontradas três interações diferentes que podem ser incluídas na classe do tipo hóspede-hospedeiro. Na primeira, materiais inorgânicos tais como

HgCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> e BF<sub>3</sub> são usados. Estes compostos podem formar complexos fracos com moléculas orgânicas que, sob cristalização, produzem co-cristais nos quais as moléculas são pré-arranjadas para a reação. Fotodimerizações eficientes no estado sólido para a produção de dímeros *α-truxílicos* são observadas para complexos 2:1 de SnCl<sub>4</sub> com os isômeros *E* de cinamatos de metila, *n*-propila e *α*-metil cinamatos de metila.<sup>166</sup>

Alternativamente, moléculas tais como uréia (18), compostos de Dianin (19) e ácido deoxicólico (20) são usadas para formarem canais ou gaiolas quando de sua cristalização, sendo que essas moléculas não formam complexos de inclusão em solução.<sup>167</sup>



Toda e Akagi mostraram que os diacetilenos diol 21 formam complexos de inclusão cristalinos estequiometricamente com uma variedade de moléculas pequenas,<sup>168</sup> Os fatores que contribuem para a formação destes complexos são a ligação de hidrogênio com os dois grupos OH, a natureza linear da ligação acetilênica, e a interação  $\pi$  com os anéis aromáticos.



21

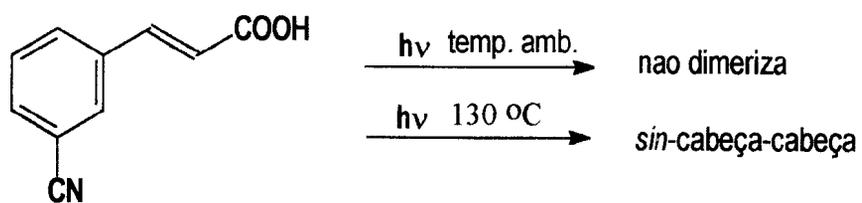
No terceiro conjunto, as moléculas hospedeiras são usadas pela sua natureza tridimensional contendo cavidades que podem ser usadas para incluírem moléculas hóspedes. Este pode formar complexos tanto em solução como no estado sólido. Alguns exemplos incluem ciclodextrinas, criptatos, esferanos e calixarenos.<sup>169</sup>

#### 1.3.4 *Efeito da Temperatura.*

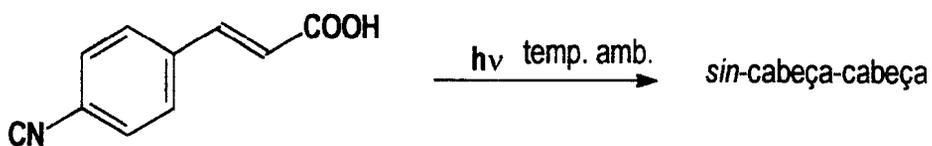
Baseado nas considerações de que a uma dada temperatura os átomos e moléculas em um cristal não estão em repouso, pode-se esperar que o rendimento e a velocidade de uma reação fotoquímica no estado cristalino dependam da temperatura de irradiação. Hasegawa e col,<sup>86</sup> estudaram a fotodimerização dos ésteres derivados do ácido 4-(3-oxo-3-fenil-1-propenil)benzóico que apresentaram variação em sua reatividade a diferentes temperaturas e para diferentes tempos de irradiação, sendo que o rendimento máximo ocorreu próximo de 10 °C, aumentando com o tempo de irradiação. Isto pode significar que os movimentos moleculares necessários para a dimerização são diferentes em cada caso e são favorecidos a diferentes temperaturas para diferentes monômeros. Intuitivamente, pode-se esperar que o efeito da temperatura será grande em sistemas que requerem grandes movimentos para adquirir uma geometria topoquímica favorável.

Neste caso, o rendimento de dimerização é sensível à temperatura, o que pode ser atribuído ao aumento do número de defeitos no cristal.

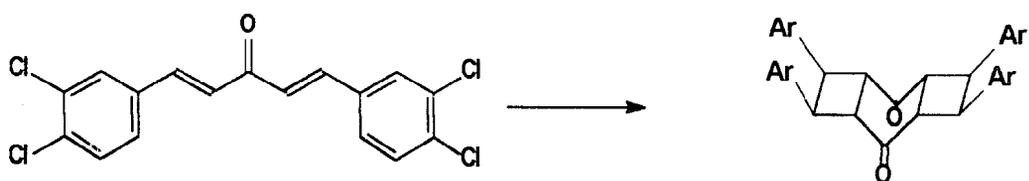
Alguns exemplos específicos de fotodimerização no estado sólido estão mostrados nos esquemas 1.17-1.25.



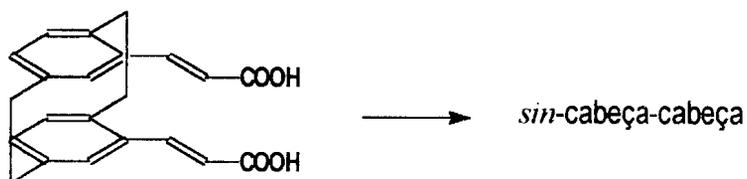
Esquema 1.17<sup>171</sup>



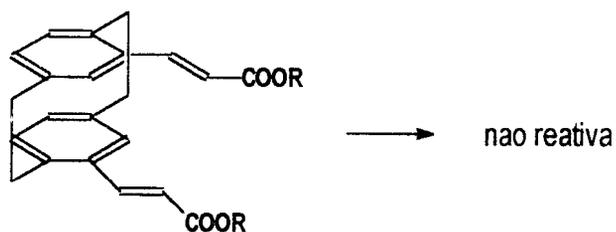
Esquema 1.18<sup>171</sup>



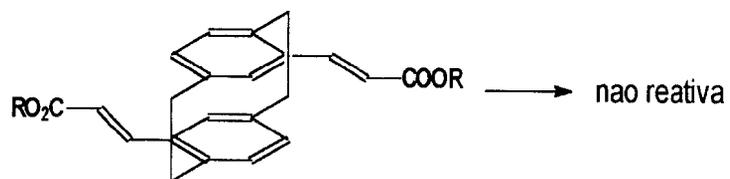
Esquema 1.19<sup>172</sup>



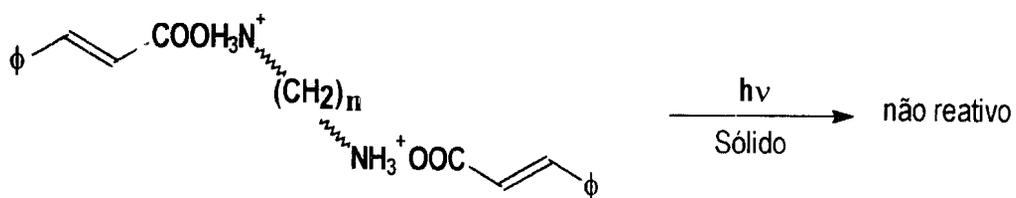
Esquema 1.20<sup>173</sup>



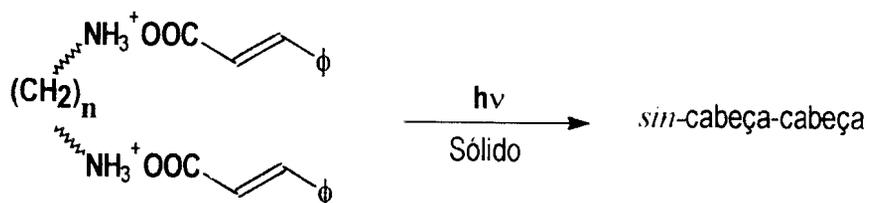
Esquema 1.21<sup>173</sup>



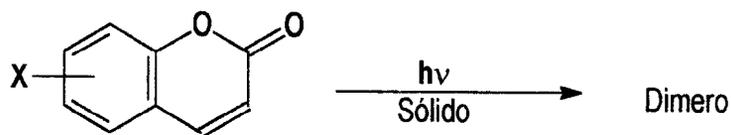
Esquema 1.22<sup>173</sup>



Esquema 1.23<sup>174</sup>



Esquema 1.24<sup>174</sup>



6-metoxicumarina

*sin*-cabeça-cabeça

7-metoxicumarina

*sin*-cabeça-cabeça

8-metoxicumarina

*anti*-cabeça-cauda

4-clorocumarina

*anti*-cabeça-cabeça

*sin*-cabeça-cauda

6-clorocumarina

*sin*-cabeça-cabeça

7-clorocumarina

*sin*-cabeça-cabeça

Esquema 1.25<sup>152</sup>

#### 1.4 As Reações Envolvendo Sistemas Olefínicos Dissubstituídos Frente a Compostos Aceptores de Elétron. As Reações Via Cátion Radical.

Os processos dinâmicos via supressão de estados excitados por transferência de elétron têm sido uma área de grande interesse na fotoquímica. Em uma classificação geral para esse processo podemos dividi-lo em dois grupos, o primeiro com transferência de energia e o segundo com transferência de elétron gerando uma espécie iônica. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, a transferência de energia e elétron pode ser formalmente descrita em termos dos movimentos eletrônicos entre orbitais ocupados e vazios do sensibilizador e do supressor.<sup>175</sup>

A supressão por transferência de energia pode ocorrer de duas formas diferentes.<sup>22,176</sup> Uma pelo mecanismo de troca de elétrons, onde dois elétrons independentes transferem-se em ambas as direções, resultando na formação de um supressor no estado excitado e o sensibilizador no estado fundamental e o segundo no qual a transferência de energia pode se dar por um mecanismo Coulômbico, isto é, por interação dipolo-dipolo, no qual a oscilação dos elétrons do sensibilizador acopla-se com os elétrons do supressor.

A supressão por transferência de elétron é uma reação na qual um elétron salta de um orbital ocupado para um orbital vazio do outro reagente. O sensibilizador excitado pode ser um doador ou um aceptor de elétron. Em cada caso, a supressão por transferência de elétron entre espécies não carregadas pode levar desde um complexo de transferência de carga a um par de íons radicais.<sup>175</sup>

A conservação do spin é normalmente observada em ambos os mecanismos de transferência de energia bem como na transferência de elétron. A transferência de energia triplete-triplete não ocorre pelo mecanismo dipolo-dipolo mas ocorre pela troca de elétrons. Já a transferência de energia singlete-singlete procede por um processo permitido por spin tanto para a troca de elétrons como por interação dipolo-dipolo.<sup>175</sup>

Uma representação mecanística dos processos envolvendo transferência de elétron é dada no esquema 1.27.

Transferência primária de elétron		
supressão singlete	$^1D^* + A$	$^1(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$
supressão triplete	$^3D^* + A$	$^3(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$
Transferência secundária de elétron.		
cruzamento entre sistemas	$^1(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$	$^3(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$
supressão radicalar e recombinação homogênea	$^1(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$ $^3(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$	$^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-}$ $^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-}$
retorno ao estado fundamental	$^1(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$	D + A
recombinação triplete	$^3(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$	$^3D^* + A$ ou D + $^3A^*$
acoplamento	$^1(^2D^{\cdot+} + ^2A^{\cdot-})$	produto de acoplamento
sensibilização	$^2D^{\cdot+} + e^-$ $^2A^{\cdot-}$	produtos A + $e^-$
cossensibilização	$^2D^{\cdot+} + D'$ $^2D'^{\cdot+} + e^-$ $^2A^{\cdot-}$	D + $^2D'^{\cdot+}$ produtos A + $e^-$
transferência em cadeia	$^2D^{\cdot+}$ $^2D'^{\cdot+} + D$ $^2A^{\cdot-}$	$^2D'^{\cdot+}$ D' + $^2D^{\cdot+}$ A + $e^-$

Esquema 1.27

Por transferência primária de elétron é entendido o processo de transferência de um elétron entre uma espécie excitada e uma molécula no estado fundamental, gerando espécies com característica de transferência de carga.

Uma transferência secundária de elétron refere-se aos caminhos reacionais que se seguem à formação do complexo de transferência de carga. Esses podem incluir transferência reversível de elétron para dar os reagentes de partida, dissociação iônica em íons livres, recombinação triplete para gerar um estado excitado de um reagente, ou a formação de outro intermediário ainda com característica de transferência de carga, bem como produtos estáveis.<sup>22,106</sup>

A questão chave na utilização sintética destas reações está em saber se a etapa de transferência primária de elétron é termodinamicamente favorável, via os seus potenciais de redução através da equação de Rahm-Weller (Equação 1.3),<sup>177,178</sup> onde  $E(D^{\cdot+}/D)$  representa o potencial de redução do doador,  $E(A/A^{\cdot-})$  é o potencial de redução do aceptor,  $ED^*$  é a energia do doador no estado excitado e  $\epsilon d_{ssip}$  é a energia de estabilização Coulômbica.

$$\Delta G_{ssip}(\text{Kcal/mol}) = 23,06[E(D^{\cdot+}/D) - E(A/A^{\cdot-}) - \frac{e^2}{\epsilon d_{ssip}}] - ED^*$$

### Equação 1.3

Entre os exemplos mais esclarecedores sobre os processos de transferência de elétron fotossensibilizada temos aqueles que ocorrem entre um sensibilizador deficiente e uma olefina rica em elétrons. Os cátions radicais de hidrocarbonetos insaturados e cíclicos tensionados, gerados dessa forma, podem voltar ao estado fundamental através das reações de isomerização, dimerização,

cicloadição cruzada e substituição nucleofílica, todas com energia de ativação muito abaixo daquela do estado fundamental neutro.<sup>175</sup>

#### 1.4.1 O Processo de Isomerização Z/E.

A isomerização Z/E em olefinas na presença de um sensibilizador aceptor de elétron comumente envolve transferência de elétron da ligação dupla para o sensibilizador excitado, produzindo assim o cátion radical da olefina. Entretanto, também são conhecidos exemplos de doação de elétron para os etenos, produzindo os ânions radicais correspondentes.

A isomerização de olefinas iniciada por transferência de elétron pode ocorrer por dois caminhos.<sup>179,180</sup> Quando a energia triplete da olefina é menor do que a do exciplexo ou do par de íons em contato, a olefina triplete pode ser povoada via um cruzamento entre sistemas a partir de um par de íons singlete ou por reencontro homogêneo dos íons radicais livres.<sup>181</sup> Este mecanismo foi proposto para a isomerização de *E*-estilbeno, o qual possui uma baixa energia no estado triplete.<sup>180,182</sup> Alternativamente, a isomerização de olefinas pode ocorrer por um mecanismo via cátion radical em cadeia.<sup>180</sup> O cátion radical da olefina separado pode, então, interconverter geometricamente para dar os dois intermediários de isomerização,  $Z\text{-D}^{\cdot+}$  e  $E\text{-D}^{\cdot+}$ . Esses cátion radicais *Z* e *E* sofrem uma posterior transferência de elétron do ânion radical, ou de outra molécula da olefina, havendo assim a propagação de um mecanismo em cadeia para a isomerização.<sup>180</sup>

Um exemplo para este tipo de reação é a isomerização Z/E de 1-fenilpropeno sensibilizada por cloranil.<sup>180</sup> Para etenos contendo substituintes

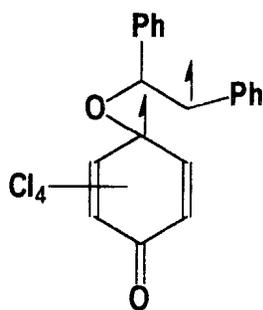
doadores de elétron, a energia do par de íons radicais fica abaixo da sua energia triplete. Assim, esta espécie triplete não está envolvida no processo de isomerização no estado excitado. Por outro lado, para etenos contendo substituintes aceptores de elétron tais como cinamonitrilas, a energia livre para o par de íons é maior do que a energia do eteno triplete. Assim, uma retro-transferência de elétron regenera o eteno triplete e o sensibilizador no estado fundamental. Sendo assim, as interconversões entre os isômeros geométricos dos etenos aceptores de elétron têm o seu estado triplete como o intermediário de reação.

A reação de supressão do singlete de 9,10-dicianoantraceno por *Z*- ou *E*-estilbeno, em acetonitrila, leva à obtenção de produtos contendo 98,8% do isômero *E* e 1,2% de *Z*. O rendimento quântico de isomerização de *Z*-estilbeno aumenta com o aumento da sua concentração, da polaridade do solvente e da diminuição da intensidade da luz de excitação.<sup>183</sup>

Para *E*- e *Z*-estilbeno, e muitos de seus derivados substituídos por grupo arila, os cátions radicais têm sido gerados em solução diretamente por meio de transferência de elétron, induzida por pulso de laser, para o singlete do cianoantraceno utilizado como sensibilizador. Cátions radicais podem ser também indiretamente gerados em sistemas contendo cianoantraceno e bifenila, via transferência de elétron da bifenila para o singlete do cianoantraceno, seguida de transferência secundária de elétron a partir do estilbeno para a bifenila.<sup>184</sup>

Os processos de isomerização *Z/E* sensibilizados por aceptores de elétron tais como cloranil têm-se mostrado competitivos com as reações de fotodimerização, sendo este processo extremamente dependente do meio reacional. Isto é consequência puramente da capacidade do solvente em

estabilizar os íons radicais formados por transferência de elétron. Em solução de benzeno de *E*- ou *Z*-estilbeno, bem como alguns de seus derivados substituídos por grupo arila, a irradiação sensibilizada por cloranil forneceu como produto majoritário oxetanas e uma mistura residual composta em sua maioria de *E*-estilbeno (mais de 90%) e *Z*-estilbeno. Os valores de  $\Delta G_{TE}$  negativos para as associações dos derivados de estilbeno e cloranil sugerem que a reação, em benzeno, procede através de um excíplexo altamente polar ou mesmo por um par de íons radicais em contato, levando a um mecanismo de Schenck com a formação de uma ligação entre a olefina e o cloranil para dar um intermediário dirradical (22). Esta espécie tem um tempo de vida suficientemente longo para permitir a rotação interna da ligação  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ , levando à isomerização *Z/E*. O intermediário dirradical pode então ciclizar para dar *trans*-oxetanas ou sofre quebra da ligação fornecendo os alquenos isomerizados. Este mecanismo também aponta para a formação exclusiva de *trans*-oxetana na fotorreação de cloranil com *Z*- e *E*-estilbenos. Entretanto, quando a fotólise é conduzida em acetonitrila, a formação de oxetana é totalmente suprimida devido à dissociação do par de íons, sendo observada apenas a isomerização *Z/E*. Na isomerização em acetonitrila o estado fotoestacionário não é atingido devido ao consumo dos reagentes durante irradiações prolongadas.



Com o intuito de se obter mais informações sobre a superfície potencial para o processo de isomerização *Z/E* via cátion radical, Kuriama e col., utilizando dois fotons, estudaram a fotoquímica de estilbenos dissustituídos em 4,4' (figura 1.14)<sup>185</sup>, com os resultados sendo consistentes com aqueles obtidos por cálculos de Orbitais Moleculares.<sup>186</sup>

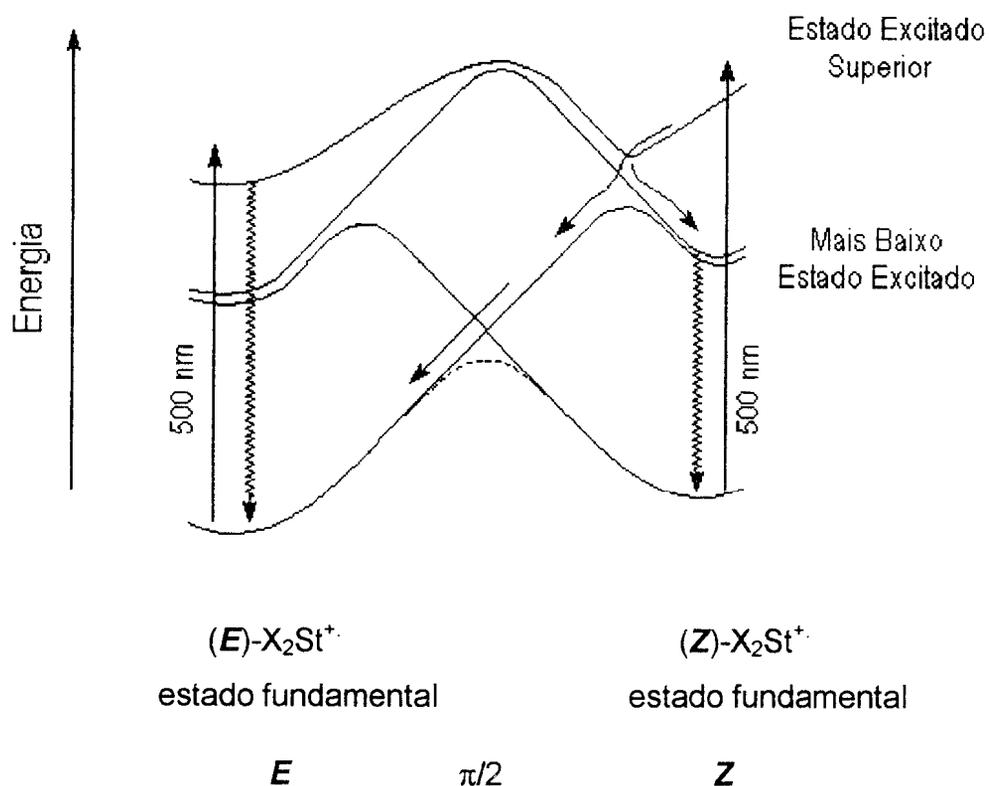


Figura 1.14 Superfície de energia para a isomerização *E/Z* de estilbenos substituídos em 4,4' a partir do estado excitado de energia mais alta.

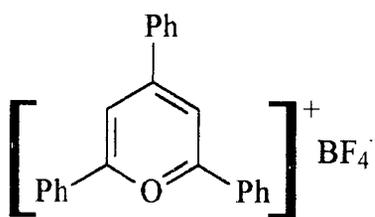
Os estados excitados superiores da forma *Z* (normalmente de configuração excitada HOMO-LUMO) apresentam um cruzamento evitado com o estado excitado de energia mais baixa, o qual leva ao estado fundamental de configuração *E*, através de um cruzamento permitido. A rota não envolve nenhuma barreira de ativação (Figura 1.14). No estado excitado de menor

energia, entretanto, o *twisting* envolvendo alguma barreira de ativação não pode competir com o decaimento rápido para o estado fundamental.<sup>186</sup>

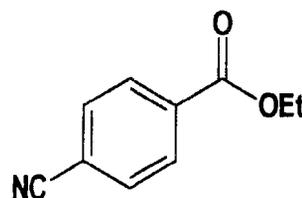
#### 1.4.2 Os processos de cicloadição.

Como já mencionado acima, o segundo caminho mecânico muito comum para o processo de desativação de cátions radicais a partir de olefinas é a formação de produtos estáveis via cicloadição ( $2\pi+1\pi$ ). Para as situações onde as reações de dimerização são favorecidas, estas podem ser divididas em dois grupos, dependendo do meio reacional utilizado e da estrutura dos reagentes.

Em relação ao meio reacional, podemos dizer que, em situações onde é permitida a formação de íons radicais livres, como no caso de solventes polares, o mecanismo de dimerização com uma segunda molécula da olefina no estado fundamental será favorecido. Para ilustrar este caso, podemos citar as reações que se passam em solvente polar como a acetonitrila, que favorece a formação de íons radicais livres como na reação de indeno com o cátion trifenil pirílio (23) ou o éster *para*-cianobenzoato de etila (24) como sensibilizadores.<sup>187</sup>



23



24

Produtos de adição mista também têm sido observados e, como exemplo, podemos citar a fotólise de uma solução contendo sensibilizador, indeno e olefinas com alto potencial de oxidação.<sup>188,189</sup>

Em solução de benzeno, um solvente menos polar, as reações via par de íons radicais íntimo ou separados por solventes predominarão e, conseqüentemente, quando possível, será esperada a formação de maior quantidade de produtos oriundos da reação entre o sensibilizador e o supressor. Como exemplo, podemos citar a reação de 1,1-difeniletileno com *para*-cianobenzoato de metila como sensibilizador em solução de benzeno, levando à formação da oxetana respectiva como produto majoritário.<sup>190</sup>

Do ponto de vista da estrutura e do potencial de oxidação das olefinas e sensibilizadores, as reações secundárias de fotociclização podem ser direcionadas para diferentes sítios reacionais. Quando usamos quinonas como sensibilizador, a reação pode ocorrer sobre a ligação dupla etilênica ou no grupo carbonílico do derivado quinônico, gerando ciclobutanos ou oxetanas, respectivamente.<sup>191</sup>

Com sensibilizadores possuindo substituintes eletronegativos ocorre um envolvimento maior do mecanismo de transferência de elétron como processo fotorreativo. Um exemplo que pode ser citado é a introdução de átomos de halogênio, como cloro, sobre as benzoquinonas. Como conseqüência, temos que as reações fotoquímicas com haloquinonas são mais variadas levando à formação de oxetanas e ciclobutanos, dependendo da olefina usada.<sup>191</sup> Por outro lado, resultados obtidos com benzoquinonas indicam somente a formação de oxetanas, independentemente da estrutura da olefina, refletindo uma reatividade  $n\pi^*$ .<sup>192</sup>

Com respeito ao potencial de oxidação das olefinas, temos que para o caso de olefinas com baixo potencial de oxidação (bons doadores de elétron), o sítio da reação é direcionado para o grupo carbonílico do cloranil (CA), formando oxetanas, e, nesse caso, está envolvido um mecanismo de transferência de elétron muito efetivo. Este resultado em particular se deve ao fato da forte habilidade aceptora de elétrons do cloranil.<sup>191,192</sup>

No caso das reações de cloranil e alquenos terminais de alto potencial de oxidação, tais como alil-etil-éter ou metacrilato de metila,<sup>191</sup> obtém-se ciclobutanos como produto, o que está de acordo com o envolvimento do estado triplete  $\pi\pi^*$  do cloranil.<sup>193</sup>

Se o valor de energia livre para a transferência de elétron ( $\Delta G_{TE}$ ) for negativo, o processo será exotérmico, favorecendo assim o mecanismo de transferência de elétron, com formação preferencial de oxetanas. Quando o valor de  $\Delta G_{TE}$  for positivo, o processo de transferência de elétron é suprimido, o que favorece a fotocicloadição com formação de ciclobutanos.

Algumas exceções às previsões feitas pelo valor da energia livre de Gibbs sobre a seletividade reacional são encontrados na literatura, como por exemplo a reação de cloranil com (*E*)- $\beta$ -bromoestireno com  $\Delta G_{TE} = 13,4$  kcal/mol,<sup>191</sup> bem como a de derivados de éster cinâmicos e chalconas com  $\Delta G_{TE}$  variando entre 6-15 kcal/mol.<sup>191</sup> Nestes casos seria esperada a formação de ciclobutanos, pois mesmo não ocorrendo um mecanismo de transferência de elétron (deduzida pela ausência de supressão da formação de oxetanas pela presença de O<sub>2</sub> no meio reacional, um supressor eficiente de cátion radical), a formação seletiva de oxetanas nesse caso é causada por impedimento estérico.<sup>191</sup>

### 1.4.3 O Estado Excitado do Cloranil.

No espectro na região do visível do cloranil (CA), a absorção em 367 nm em acetonitrila e com  $\epsilon = 250 \text{ L.m cm}^{-1}$  corresponde a uma transição proibida  $\pi\text{-}\pi^*$ . Os espectros são semelhantes em clorofórmio e álcoois como solvente. Em solventes com habilidade para doar elétron como o benzeno, esta banda é encoberta pela absorção em comprimentos de onda longos do complexo de transferência de carga (CTC) formado entre o cloranil e o solvente. A absorção  $n\text{-}\pi^*$  não pode ser observada para o cloranil, pois contrariamente ao que ocorre com benzoquinona, acredita-se que o deslocamento hipsocrômico provocado pelos átomos de cloro submerge esta banda sob a absorção  $\pi\text{-}\pi^*$ .<sup>194</sup>

As reações de cloranil no estado excitado devem ocorrer preferencialmente via um estado excitado tripleto  $\pi\text{-}\pi^*$  devido à grande diferença de energia singleto-triplete entre os estados  $\pi\text{-}\pi^*$  e à alta constante de velocidade para o cruzamento entre sistemas ( $\sim 3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ), a qual é maior do que a constante de velocidade de pseudo primeira ordem para processos controlados por difusão bimolecular.<sup>195</sup>

## 1.5 Influência de Ácidos de Lewis na Fotoquímica de Sistemas $\alpha,\beta$ -insaturados.

### 1.5.1 Conceito de Ácido e Base de Lewis.

A definição de ácido e base de Lewis é ampla, e estende-se além daqueles conceitos formulados por Brønsted e Löwry, pois estabelece como ácido uma espécie que é capaz de aceitar um par de elétrons enquanto que uma base é a espécie capaz de doar um par de elétrons.<sup>196</sup>

A definição de Lewis para ácido inclui uma grande variedade de espécies além daquelas doadoras de prótons, incluindo cátions metálicos, íons carbênio e outros compostos deficientes em elétrons, tais como  $\text{BF}_3$  e  $\text{CH}_2$ , e compostos com orbitais *d* vazios, como os halogênios bromo e iodo.

Uma das maiores dificuldades oriundas da definição de Lewis é que ela não pode ser facilmente quantificada em uma escala, como acontece com o pK<sub>a</sub> para os ácidos próticos. Em 1963 Pearson estabeleceu uma racionalização para esta situação com a introdução do conceito de ácidos e bases *moles* e *duros* (Tabela 1.1). Uma espécie mole é bastante volumosa, polarizável, e com a carga relativamente pequena, enquanto que uma espécie dura é pequena, pouco polarizável e usualmente carregada.<sup>197</sup>

Tabela 1.1 Classificação qualitativa de ácidos e bases segundo o critério de dureza e moleza definido por Pearson.

Ácidos	Bases
<b>Duros</b>	
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , BF <sub>3</sub> , AlMe <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , RCO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , AcO <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ROH, R <sub>2</sub> O RO <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>Intermediários</b>	
Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , SO <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	PhNH <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>Moles</b>	
Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , MeHg <sup>+</sup> BH <sub>3</sub> , Br <sup>+</sup> , I <sup>+</sup> , HO <sup>+</sup> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>	RSH, R <sub>2</sub> S, RS <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , R <sup>-</sup> , H <sup>-</sup>

O princípio de Pearson estabelece que ácidos duros reagem preferencialmente com bases duras enquanto que os ácidos moles reagem preferencialmente com as bases moles, com a interação mole-mole sendo altamente covalente. Bases moles são de baixa eletronegatividade e, assim, seus pares de elétrons apresentam energia HOMO baixa enquanto que os ácidos moles têm orbitais vazios de energia LUMO baixa. As interações duro-duro são altamente eletrostáticas, ou seja, ocorrem entre íons ou moléculas fortemente dipolares e, como ácidos e bases duras tendem a ser pequenos, podem se aproximar bastante mutuamente e, como consequência, aumentam suas atrações coulômbicas. Os ácidos duros possuem alta energia LUMO enquanto que as bases duras atraem fortemente os seus pares de elétrons e, conseqüentemente, apresentam baixa energia HOMO.

As interações mole-duro são fracas do ponto de vista da teoria dos orbitais de fronteira, pois os componentes duros possuem energias tão altas ou tão baixas

que impedem interações covalentes fortes. Além disso, o tamanho e a baixa polaridade do componente mole minimizam as atrações eletrostáticas.

### 1.5.2 Os complexos Ácido-Base de Lewis.

O complexo doador-aceptor  $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$  proposto por Gay-Lussac em 1809 foi usado por G. N. Lewis como um exemplo para ilustrar o seu conceito de ligação doador-aceptor.<sup>198</sup>

Haaland definiu *ligação dativa* como sendo um novo tipo de ligação sobre as bases de seu comportamento de ruptura, o qual é diferente das ligações covalentes.<sup>199</sup> A diferença entre a ligação doador-aceptor (*ligação dativa*) em um complexo ácido-base de Lewis e a ligação covalente normal é que na dissociação do complexo há a formação de dois fragmentos, um possuindo o par de elétrons não ligante, o doador, e o segundo sendo o aceptor dos pares de elétrons, enquanto que na ligação covalente ocorre a formação de dois fragmentos radicalares. Outra diferença é que o comprimento da ligação covalente normal permanece constante nos diferentes estados de agregação, enquanto que as ligações doador-aceptor são freqüentemente mais longas na fase gasosa do que no estado sólido. Dvorak e col encontraram para o comprimento da ligação B-N no complexo  $\text{MeCN}-\text{BF}_3$ , em fase gasosa, um valor de 2,011 Å, enquanto no estado sólido este valor é de 1,630 Å, sendo que o valor de 2,011 Å é intermediário entre o limite normal observado para a ligação covalente normal. As diferenças no comprimento das ligações para os complexos entre as fases gasosa e sólida são atribuídas, normalmente, às distâncias curtas nas interações dipolo-dipolo no estado sólido.

Sob o ponto de vista das reações químicas, a definição de ácidos e bases de Lewis pode ser substituída pelos termos eletrofilicidade e nucleofilicidade, respectivamente.

A base de Brønsted é um caso em especial da teoria da basicidade de Lewis na qual a base estabelece uma ligação específica com um próton. De um modo geral, para as bases derivadas de compostos orgânicos os mesmos efeitos que afetam a basicidade na teoria de Brønsted afetarão de um modo similar as bases de Lewis e, portanto, os efeitos dos substituintes e o meio reacional afetarão significativamente a sua reatividade.<sup>201</sup>

Brown e Holmes encontraram para a entalpia de adição da piridina a  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  e  $\text{BBr}_3$ , em solução de nitrobenzeno, valores de -25,0, -30,8, e -32,0 kcal/mol, respectivamente, seguindo a ordem de estabilização do complexo por mesomeria que é no sentido  $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ .<sup>202</sup>

As energias dos complexos doador-aceptor para  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{SO}_2$  e algumas bases de Lewis estão listadas na Tabela 1.2.<sup>203</sup>

Tabela 1.2 Energias para os complexos doador-aceptor formado entre a interação ácidos-base segundo Lewis.

kcal/mol	$\text{NH}_3$	$\text{NMe}_3$	$\text{HCN}$	$\text{CO}$	$\text{MeCN}$	$\text{bz}^a$	$\text{ac}^b$	$\text{Me}_2\text{O}$
$\text{BH}_3$	30,7 <sup>c</sup>	41,1 <sup>c</sup>	-	25,1 <sup>c</sup>	-	-	-	-
$\text{BF}_3$	22,0 <sup>c</sup>	32,9 <sup>c</sup>	7,2 <sup>d</sup>	4,7 <sup>d</sup>	9,1 <sup>d</sup>	13,0 <sup>e</sup>	12,8 <sup>e</sup>	17,3 <sup>d</sup>
$\text{BCl}_3$	29,7 <sup>c</sup>	40,5 <sup>c</sup>	-	4,0 <sup>d</sup>	6,4 <sup>d</sup>			-
$\text{AlCl}_3$	-	49,3 <sup>c</sup>	-	-	-	-	-	-
$\text{SO}_2$	-	15,5 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-

a) Benzaldeído; b) 2-metilacroleína; c) fortes ligações doador-aceptor; d) fracas ligações de van der Waals doador-aceptor e e) forças de ligações doador-aceptor intermediárias.

Pelos resultados obtidos para os complexos da Tabela 1.2, pode-se verificar que o  $\text{BF}_3$  é um ácido mais fraco do que o  $\text{BH}_3$ . O complexo  $\text{OC-BF}_3$  é teoricamente previsto ser um complexo de ligação de van der Waals pois apresenta pequena energia de ligação ( $D_0$  = energia de dissociação;  $D_0(298 \text{ K}) = 4,7 \text{ kcal/mol}$ ) com uma ligação longa doador-aceptor ( $r_{xy}$  = distância de ligação  $r_{\text{BN}} = 2,824 \text{ \AA}$ ). Os complexos entre  $\text{BF}_3$  e  $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{MeCN}$ , benzaldeído e 2-metilacroleína são intermediários entre o  $\text{OC-BF}_3$  e os complexos com aminas. A substituição de hidrogênio por átomos de flúor e, em especial cloro, sobre o átomo de boro pode ter um efeito profundo sobre o complexo doador-aceptor. Dentre todos os complexos estudados por Reetz e col., o que se mostrou ser o mais forte foi o  $\text{Me}_3\text{N-AlCl}_3$ .<sup>203</sup>

Formaldeído forma um complexo mais fraco com  $\text{BH}_3$  e  $\text{BF}_3$  do que 2-propanol e cetonas. Isto é esperado devido à grande polarizabilidade e habilidade de doação de elétrons dos grupos metílicos quando comparados ao hidrogênio.<sup>203</sup>

Os resultados dos estudos de Reetz indicam também que não existe nenhuma correlação entre a transferência de carga entre doador e aceptor e a força de ligação doador-aceptor. A análise topológica da estrutura eletrônica revela que a força da ligação dos complexos envolvendo  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BF}_3$  e  $\text{BCl}_3$  possui contribuição covalente significativa para a ligação doador-aceptor. As interações eletrostáticas são responsáveis pelos complexos de boro fracamente ligados por forças de van der Waals. No entanto, interações eletrostáticas podem levar a ligações fortes como no caso das interações doador-aceptor nos complexos formados entre  $\text{AlCl}_3$  com aminas, e também no caso de  $\text{SO}_2$ , onde a contribuição covalente é mínima.

Um estudo dos efeitos gerados pela complexação com ácidos de Lewis tem que levar em conta as possíveis formas de complexação doador-aceptor. São muitos os modos de coordenação dos ácidos de Lewis aos compostos carbonílicos (Figura 1.15). Em uma primeira aproximação, podemos destacar as interações puramente eletrostáticas que podem ser consideradas quando a ligação carbono-oxigênio-eletrófilo (C-O-E) for de  $180^\circ$ , e que colocam o ácido de Lewis no final do dipolo negativo da ligação C=O. Uma interação deste tipo deve ocorrer entre o dióxido de carbono e o fluoreto de hidrogênio através da formação de um complexo tipo van der Waals (Figura 1.15a).<sup>204</sup> Outra opção é a união covalente do ácido de Lewis a um par de elétrons não ligante do oxigênio carbonílico, com o ácido estando localizado no plano nodal da ligação  $\pi$  (Figura 1.15b). Esta geometria, por exemplo, é adotada por complexos de van der Waals entre formaldeído e fluoreto de hidrogênio,<sup>205</sup> sendo a geometria estatisticamente preferida nas estruturas cristalinas das ligações de hidrogênio ao oxigênio carbonílico de cetonas.<sup>206</sup> Por fim, temos ainda as ligações formadas a partir de interações de coordenação tipo  $\eta^2$  do ácido de Lewis com a ligação  $\pi_{C=O}$  (Figura 1.15c). Nesse caso, é o próprio grupo carbonila o doador, ocorrendo ainda retro-ligação em direção ao orbital  $\pi_{C=O}^*$ . A coordenação com a face  $\pi$  dos compostos carbonílicos é a de ocorrência mais provável quando se emprega metais de transição como ácidos de Lewis.<sup>207</sup>

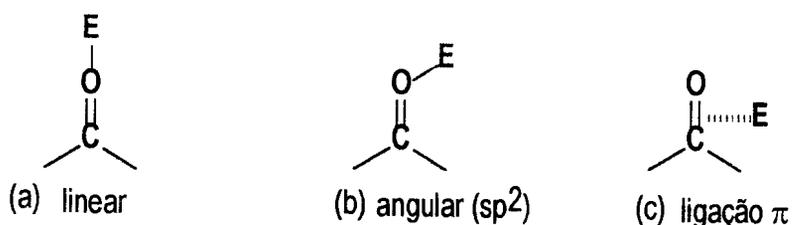


Figura 1.15 Representação esquemática para as possíveis formas de coordenação da complexação doador-aceptor entre ácidos de Lewis e compostos carbonílicos.

A descrição eletrônica das interações entre os ligantes orgânicos e a parte metálica dos ácidos de Lewis leva à discussão entre a interação estabilizante de dois elétrons e a interação desestabilizante de 4 elétrons. As interações estabilizantes consistem do entrosamento dos orbitais de fronteira LUMO do fragmento metálico com o par de elétrons não ligantes do oxigênio para o modo  $\eta^1$ , e o orbital  $\pi^*_{CO}$  com o orbital ocupado do metal para o modo  $\eta^2$ . Entretanto, a interação de quatro elétrons entre o orbital ocupado de energia mais baixa estabelece um papel importante na determinação da estrutura preferida. Estas interações resultam do acoplamento indireto através do centro do metal entre os orbitais ocupados da molécula orgânica e aqueles dos outros ligantes sobre o complexo. Um entrosamento razoável ligante-ligante através da ligação é forte para o modo  $\eta^2$ , assim fazendo essa estrutura energeticamente menos favorecida. O balanço entre estes dois efeitos eletrônicos foi descrito para vários metais, ambientes de ligação e substituintes sobre a molécula orgânica. Os compostos carbonílicos podem apresentar os dois tipos de coordenação, sendo a do tipo  $\eta^1$  sobre os pares de elétrons não ligantes do oxigênio (forma angular) e a  $\eta^2$  sobre a ligação  $\pi$  (ligação tipo  $\pi$ ). Consequentemente, não é somente a forma

topológica e a simetria do orbital de fronteira do metal que são importantes, mas também a sua posição energética com relação aos orbitais  $\sigma$  e  $\pi^*_{CO}$ .<sup>208</sup>

A geometria e a energia dos complexos formados entre  $CH_2O$  e cátions tais como  $H^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $BH_2^+$  e  $Li^+$  foram investigadas do ponto de vista teórico. A preferência geométrica para tais complexos indica que eles são *lineares* para  $CH_2=O-Li^+$  e  $CH_2=O-BH_2^+$  e *angulares* para  $CH_2=O-H^+$  e  $CH_2=OCH_3^+$ , dependendo da natureza do ácido de Lewis. Uma geometria linear é preferida quando é possível uma interação dos elétrons do oxigênio com um orbital aceptor tipo- $\pi$  disponível sobre o ácido de Lewis. Essa geometria é predominante nos complexos formados por interações do tipo eletrostáticas. A geometria angular é preferida se a maior interação for uma transferência de carga do oxigênio carbonílico para um orbital aceptor tipo- $\sigma$  do ácido de Lewis.<sup>209</sup> Os adutos ácidos de Lewis-cetonas, particularmente aqueles envolvendo  $BF_3$ , apresentam geometria angular e uma mistura das conformações *sin* e *anti*.<sup>210</sup>

Os estudos de cristalografia de raio-X realizados por Reetz e col. para o complexo benzaldeído: $BF_3$  ( $Bz-BF_3$ ) mostraram que o átomo de boro está quase no plano da molécula do benzaldeído em uma conformação *anti* em relação ao anel aromático.<sup>211</sup> Os cálculos realizados com o programa MNDO<sup>212</sup> para o acetaldeído revelam que a conformação *anti* é 1,8 kcal/mol mais estável do que a *sin* e que a energia de ativação para o processo de isomerização interna *anti-sin* é de 5,3 kcal/mol. Por outro lado, as cargas sobre os carbonos carbonílicos nas conformações *anti* e *sin* são +0,363 e +0,374, respectivamente, as quais são mais positivas do que o valor de +0,242 encontrado para o aldeído não complexado. A complexação com  $BF_3$  também diminui a energia do orbital  $\pi^*_{CO}$ , tornando essa molécula mais susceptível a um ataque nucleofílico.<sup>213</sup> A extensão da diminuição

da energia dos orbitais LUMO é um pouco menor na conformação *anti* comparada com a *sin*. Conseqüentemente, as interpretações feitas a respeito das geometrias dos complexos de ácidos de Lewis devem ser um resultado da combinação dos orbitais, dos efeitos estéricos e eletrônicos, bem como das forças do empacotamento cristalino quando no estado sólido. Os adutos  $Bz-BF_3$  e  $Bz-BF_2^+$  são de geometrias diferentes como conseqüência do orbital p vazio sobre o átomo de boro.<sup>209</sup>

Na determinação da disposição dos ácidos de Lewis no complexo doador-aceptor, a barreira de rotação é um parâmetro importante a ser considerado. Para a maioria dos aldeídos, a barreira encontra-se entre 0,8-1,4 kcal/mol, sendo a forma mais estável aquela contendo um dos ligantes do ácido eclipsando a ligação C=O. A conformação eclipsada é em média 1-2 kcal/mol mais estável do que a conformação alternada. Os parâmetros estruturais mais importantes são o ângulo de ligação E-O-C e a força da ligação O-E. Ambos podem sofrer grandes mudanças com pequenas alterações na energia. A forma angular em particular tem um momento de dipolo ligeiramente maior do que a forma linear e será estabilizada preferencialmente por solventes polares.<sup>214</sup>

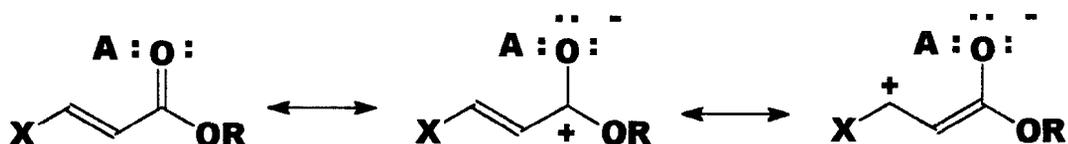
Os cálculos *ab initio* a nível (6-31G\*/3-21G) indicaram que a coordenação do  $BH_3$  *sin* ao grupo metílico do acetaldeído é 2,1 kcal/mol mais estável do que a forma *anti*. Os estudos teóricos realizados para o complexo em fase gasosa revelam uma preferência de 0,9 a 1,5 kcal/mol para o complexo formado entre  $BF_3$ -éter com relação àquele formado por  $BF_3$ -carbonila, sendo a forma angular em torno de 7 a 10 kcal/mol mais estável do que a forma linear, e esta última mais estável do que a complexação sobre a ligação  $\pi$ .<sup>214</sup>

Numa série de aldeídos verificou-se que apenas o acetaldeído pode ser encontrado em ambas as conformações *sin* e *anti* com respeito ao derivado protonado, enquanto que em homólogos superiores é encontrada somente a conformação *anti*. Já para as cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, em alguns casos é possível encontrar desde uma única conformação como também ambas as conformações devido à maior demanda estérica dos substituintes presentes no carbono carbonílico.<sup>215</sup>

A partir de estudos por RMN foram calculados valores de 8-10 kcal/mol para o processo de isomerização interna *sin/anti* para os complexos formados entre cetonas e  $BE_3$ .<sup>216</sup> Como esperado, o efeito da mudança da polaridade do solvente sobre complexos neutros é pequeno quando comparado a complexos carregados. A coordenação pode levar a mudanças conformacionais em sistemas cinâmicos acíclicos.<sup>217</sup> Quando o ligante orgânico é bidentado, a coordenação com o ácido de Lewis pode ter uma grande influência sobre a conformação do substrato, não somente com o anel quelatado, mas também sobre os grupos substituintes.<sup>218</sup>

A constante de equilíbrio para a complexação é dependente tanto da força doadora de elétrons de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados como da sua mobilidade conformacional. Dessa forma, a estabilidade do complexo também irá depender tanto da capacidade doadora da base quanto do ácido aceptor de elétrons. Embasado neste simples argumento de deslocalização de carga (Esquema 1.26) pode-se esperar que os ésteres butenóicos sejam doadores de elétrons mais fracos quando comparados aos ésteres dienóicos e cinâmicos, sendo os ésteres derivados dos ácidos mucônico e fumárico doadores ainda mais fracos. De acordo com esta previsão, espera-se que somente ácidos de Lewis fortes como o

EtAlCl<sub>2</sub> possam formar complexos com o éster butenóico. Enquanto os ésteres dienóicos e cinâmicos formam complexos tanto com EtAlCl<sub>2</sub> como com BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>, os ésteres fumárico e mucônico não são afetados por tais ácidos.<sup>219</sup>



Esquema 1.26

### 1.5.3 A Complexação de Compostos Carbonílicos com Ácidos de Lewis

A utilização de ácidos de Lewis como catalisadores nas reações fotoquímicas de sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, e em particular dos derivados do ácido cinâmico, tem atraído a atenção de inúmeros pesquisadores. Essa classe de catálise em solução se enquadra na categoria de reações homogêneas e, de um modo em geral, as interações catalisador-substrato podem ser interpretadas como reações ácido-base.<sup>196</sup>

#### 1.5.3.1 Prótons como Ácidos de Lewis.

Compostos carbonílicos saturados e ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados podem ser protonados em presença de super-ácidos tais como FSO<sub>3</sub>H e HSO<sub>3</sub>F-SbF<sub>5</sub>(1:1)SO<sub>2</sub>ClF, protonação esta que é dependente dos substituintes nas olefinas. A protonação em meio super-ácido das cetonas  $\beta,\gamma$ - e  $\gamma,\delta$ -insaturadas leva à sua interconversão para os isômeros  $\alpha,\beta$ -insaturados mais estáveis.<sup>215</sup>

A protonação de aldeídos e cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados ocorre no oxigênio carbonílico em preferência à ligação olefínica, sendo que a carga positiva é distribuída entre o oxigênio e o esqueleto carbonílico. Um efeito de desblindagem no espectro de RMN pode ser um indicativo da formação de uma densidade de carga positiva sobre o centro em questão, o que pode ser comprovado para o carbono  $\beta$  de uma série de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados derivados da acroleína estudados por Olah e col.<sup>215</sup>

A protonação dos compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados leva a mudanças estruturais significativas no íon relaxado, incluindo um aumento no comprimento da ligação carbonílica C=O e um decréscimo no comprimento da ligação do carbono carbonílico com o substituinte, o que é essencialmente independente da posição do próton relativo ao substituinte.<sup>220</sup> Já as mudanças nos ângulos O-C-H e O-C-X que ocorrem após a protonação são dependentes do modo como ocorre a complexação, isto é *cis* ou *trans* em relação ao substituinte. Como resultado da protonação, o ângulo H-C-X é maior no íon relaxado do que na base correspondente. No caso do comprimento da ligação H-O e do ângulo H-O-C, nestes íons existe uma pequena dependência com a natureza do substituinte X e a posição *cis* ou *trans* do próton. Assim, a ligação entre o próton e o oxigênio tem a característica estrutural de uma ligação covalente normal.<sup>220</sup>

A protonação de bases semelhantes à acroleína resulta em uma transferência de elétrons para o próton e uma posterior polarização da densidade de elétrons  $\pi$  em direção ao grupo carbonílico carregado negativamente, sendo que a facilidade de polarização da densidade dos elétrons  $\pi$  pode ser o fator responsável pela correlação entre o baixo potencial de ionização e a alta afinidade de prótons pela base.<sup>220</sup>

A protonação de um composto carbonílico aumenta a energia do estado excitado  $n\pi^*$  e, como resultado, tem sido sugerido que a falha em obter-se um estado *twisted* comum como intermediário no sistema neutro esteja associada com a proximidade entre os seus estados  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$ .<sup>221</sup>

O processo de fotoirradiação de compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados, quando protonados, parece proceder via um estado excitado singlete, em função da ausência de supressão da isomerização por oxigênio.<sup>221</sup>

#### 1.5.3.2 A Utilização de $BF_3$ , $SnCl_2$ e $SnCl_4$ como Ácidos de Lewis.

Lewis e col. estudaram intensivamente as reações fotoquímicas de muitos compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados na presença de ácidos de Lewis tais como  $BF_3$ ,  $SnCl_4$  e  $SnCl_2$ , tendo verificado que estes compostos podem servir como catalisadores para a isomerização seletiva *E/Z* e a fotodimerização de derivados de ácidos cinâmicos, bem como a sua cicloadição cruzada com olefinas.<sup>91-94,166,219,222-225</sup>

A complexação destes compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados com  $BF_3$ ,  $SnCl_2$  e  $SnCl_4$ , assim como ocorre com a protonação dos compostos carbonílicos, envolve o oxigênio carbonílico, portanto inibindo reações de desconjugação e abstração de hidrogênio  $\gamma$  pelo isômero *Z*.<sup>219</sup> A grande mudança nos espectros de absorção observada após a adição de  $BF_3$  é um indicativo de uma alta constante de equilíbrio para o processo de complexação, sendo as mudanças espectrais similares àquelas observadas previamente por protonação.<sup>94</sup>

Muitas mudanças estruturais ocorrem pela complexação de ésteres cinâmicos com ácidos de Lewis tais como  $BF_3$  e  $EtAlCl_2$ . Por exemplo, a conformação muda de *s-cis* para *s-trans*, os ângulos de ligação aumentam e as ligações duplas são alongadas enquanto que as simples são encurtadas.<sup>92</sup>

A habilidade dos complexos formados entre ésteres cinâmicos e  $\text{BF}_3$  em adotarem uma estrutura planar foi relacionada ao deslocamento batocrômico da banda de absorção  $\pi\pi^*$ ,<sup>92</sup> e a um aumento no coeficiente de extinção molar e para ambos os isômeros *E* e *Z*. O aumento no comprimento de onda de absorção do complexo *E* vs *Z* possivelmente reflete a diferença na sua planaridade e/ou na sua conformação. A partir da investigação das propriedades espectroscópicas de análogos cíclicos de ésteres cinâmicos foi possível estabelecer a dependência do espectro de absorção do complexo com a mobilidade conformacional. Uma forte complexação com o isômero *E*, quando comparado a *Z*, possivelmente revela a maior basicidade daquele isômero em relação a este.<sup>92</sup>

#### 1.5.4 O Estado Excitado dos Complexos Formados Entre Compostos $\alpha,\beta$ -Insaturados e Ácidos de Lewis.

Na complexação de um ácido de Lewis com o oxigênio carbonílico, uma diminuição da energia dos elétrons não ligantes do oxigênio pode ser esperada e, conseqüentemente, um aumento da energia do estado  $n\pi^*$  relativo ao estado  $\pi\pi^*$ .<sup>219</sup> Borrell e Holmes propuseram que a ineficiência do processo de isomerização *E/Z* no estado singlete é devida a uma barreira para o *twisted* ao redor da ligação dupla central, a qual resulta de um cruzamento das superfícies  $S_1(n\pi^*)$  e  $S_2(\pi\pi^*)$ .<sup>226</sup>

A menor energia do estado  $\pi\pi^*$  para o complexo com ácido de Lewis pode indicar uma ausência da abstração de hidrogênio  $\gamma$  a partir do isômero *Z*. É claro que a ausência de abstração de hidrogênio  $\gamma$  pode ser atribuída também a efeitos estéricos ou aos estados conformacionais.<sup>219</sup>

A coordenação dos elétrons não ligantes dos compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados ou nitrilas irá resultar em uma diminuição da energia dos orbitais  $\pi$ , bem como em uma redistribuição da densidade de elétrons. A Figura 1.6 mostra os orbitais moleculares de fronteira (OMF) para a acroleína livre e protonada, um modelo simples para um complexo ácido-base de Lewis calculado através do programa CNDO/2.<sup>213,227</sup>

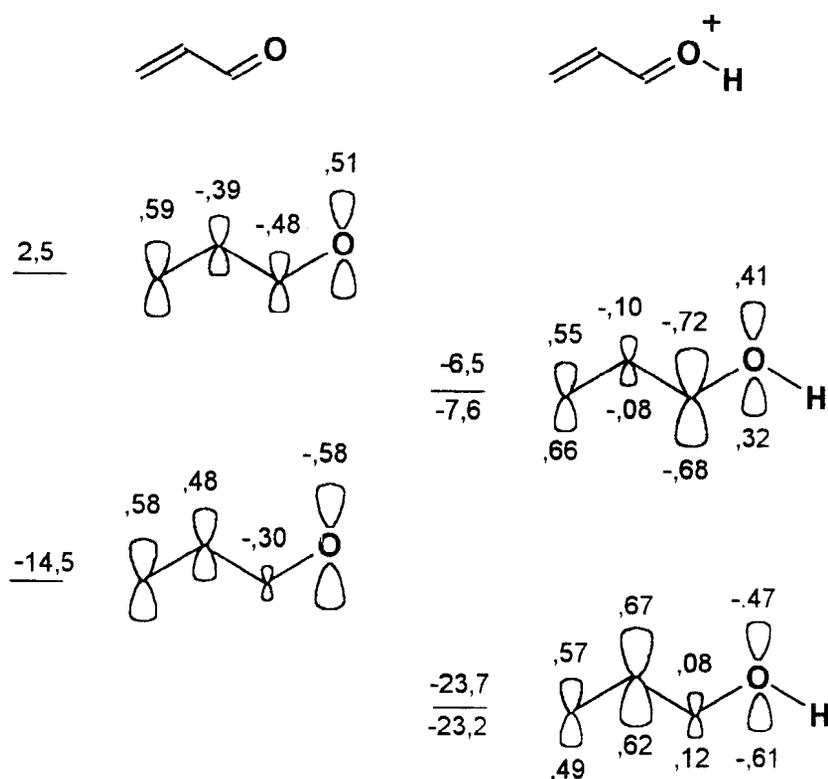


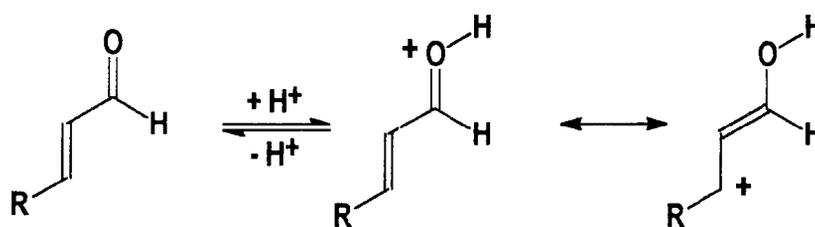
Figura 1.6 Energia (eV) e coeficientes dos orbitais de fronteira para a acroleína e acroleína protonada.

A complexação de cinamamidas com  $\text{BF}_3$  mostra uma diminuição da energia do orbital  $\pi_N$  mas não do  $\pi_S$  ou  $\pi^*$ . Isto pode resultar em uma menor reatividade do singlete  $\pi_S, \pi^*$  para todos os complexos amida- $\text{BF}_3$ .<sup>224</sup>

A energia do orbital LUMO para as cinamamidas é diminuída mais acentuadamente do que o HOMO quando da complexação, resultando em um intervalo de energia HOMO-LUMO menor, e acarretando um deslocamento

batocrômico da banda de absorção  $\pi,\pi^*$ . O coeficiente atômico para o HOMO do éster livre assemelha-se aquele do estireno, com pequeno coeficiente sobre o carbono carbonílico, enquanto o LUMO é deslocalizado sobre todo o sistema  $\pi$ . A protonação do cinamato de metila resulta em uma mudança drástica nos coeficientes dos orbitais de fronteira. O HOMO assemelha-se a um orbital ligante alila, enquanto o LUMO a um orbital alila anti-ligante localizado sobre C1-C2-C3.<sup>92</sup>

O *twisted* ao redor da ligação dupla C=C no estado excitado de complexos formados entre compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados com ácidos de Lewis leva a uma alteração na distribuição de carga. Um bom modelo para a estrutura *twisted* com ângulo de  $90^\circ$  para os derivados de acroleína protonada é aquele com uma carga positiva sobre o C<sub>3</sub>, que é provavelmente muito diferente da polarização associada com um estado excitado *twisted* de  $90^\circ$ , apresentado por uma olefina dirradicalar. No entanto, são esperadas mudanças substanciais na distribuição de carga para ângulos menores que  $60^\circ$  (Esquema 1.27).<sup>221</sup>



Esquema 1.27

Cálculos para a estrutura eletrônica de ácidos cinâmicos realizados por SCF-MO<sup>228</sup> e INDO/S-CI<sup>229</sup> indicam que a banda de absorção de menor energia é pertencente a uma transição pura HOMO-LUMO ( $\pi\pi^*$ ) na qual o HOMO está localizado sobre a porção do grupo estirila e o LUMO sobre a porção da enona. Este tipo de transição de transferência de carga é consistente com a ausência de

um efeito pronunciado do solvente sobre o espectro de absorção ou que substituintes doadores de elétrons na posição *para* do grupo cinamoíla diminuem a energia da banda de absorção de ésteres cinâmicos. Esta absorção, a comprimentos de onda longos, é dependente da planaridade do sistema  $\pi$ , bem como de efeitos eletrônicos gerados pelos substituintes.<sup>230</sup>

O aumento da demanda estérica do éster complexado versus o éster livre pode resultar em um aumento da probabilidade de transição da superfície do estado excitado para o estado fundamental antes do equilíbrio do intermediário *twisted*.<sup>221</sup>

Substituintes doadores de elétrons causam um deslocamento batocrômico no comprimento de onda do máximo de absorção tanto para ésteres cinâmicos livres quanto para os complexados. Substituintes doadores de elétrons  $\pi$  podem aumentar a energia do orbital HOMO, localizado sobre o estireno, enquanto que a complexação com  $\text{BF}_3$  pode diminuir a energia do orbital LUMO, localizado sobre a enona, levando a um deslocamento para o vermelho da banda de absorção de transferência de carga  $\pi\pi^*$ .<sup>231</sup>

#### 1.5.5. A Reatividade Fotoquímica dos Compostos $\alpha,\beta$ -Insaturados Quando Complexados com Ácidos de Lewis.

Um aumento da reatividade no processo de fotoisomerização por complexação com ácidos de Lewis é atribuído a um aumento em ambas as razões  $\epsilon_E/\epsilon_Z$  e  $\Phi_{E/Z}/\Phi_{Z/E}$  mostradas na equação 1.4.<sup>232</sup>

$$[Z]/[E] = \phi_{E/Z}\epsilon_E/\phi_{Z/E}\epsilon_Z$$

Equação 1.4

Em outras palavras, o aumento do rendimento da fotoisomerização  $E/Z$  por complexação com ácidos de Lewis é consequência da excitação seletiva do complexo  $E$  quando comparado ao  $Z$ , uma isomerização mais eficiente do complexo  $E$  versus  $Z$ , e uma grande constante de equilíbrio do éster  $E$  versus  $Z$ . Isto pode ser comprovado baseado no fato de que  $\phi_{E/Z}$  aumenta com o aumento da temperatura, o mesmo não ocorrendo para  $\phi_{Z/E}$ . Um decréscimo na barreira para a rotação, por complexação com ácidos de Lewis, pode levar a um aumento de  $\phi_{E/Z}$  mas não de  $\phi_{Z/E}$ , como observado experimentalmente. Outras propostas mecanísticas para o efeito da complexação com ácidos de Lewis podem ser levantadas, tais como um aumento no cruzamento entre sistemas, a inversão dos estados de energia  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$  e a polarização do composto  $\alpha,\beta$ -insaturado sob complexação.<sup>222</sup>

A variação no grupo alcóxila e a presença de substituintes alquila na posição  $\alpha$  têm pouco efeito na reatividade de derivados de ésteres cinâmicos complexados.<sup>222</sup>

O entendimento da conformação dos complexos de carbonilas com ácidos de Lewis, bem como das suas necessidades estéricas e energias relativas, é necessário à compreensão da origem da seletividade e preferências estereoquímicas em suas reações.<sup>204a</sup>

A possibilidade de isomerização em ambas as ligações duplas  $C=C$  e  $C=O$  simultaneamente, por absorção de apenas um fóton, bem como a possibilidade de formação de um determinado intermediário *twisted* depende da origem do derivado  $\alpha,\beta$ -insaturado que vai se complexar com o ácido de Lewis.<sup>221</sup>

Enals e enonas acíclicas conjugadas, quando protonados, sofrem isomerização  $E/Z$  ao redor da ligação dupla carbono-carbono em meio super-

ácido, sendo que nenhuma outra reação foi verificada, mesmo sob tempos de irradiação prolongados. Já os derivados cinâmicos metilados em orto sofrem ambos os processos de isomerização sobre a ligação dupla, como também na ligação carbono-oxigênio.<sup>221</sup>

O rendimento quântico do processo de fotoisomerização para os derivado  $\alpha,\beta$ -insaturado é altamente dependente da viscosidade do meio reacional, seja ela derivada do efeito do solvente ou da variação da temperatura de reação.<sup>233</sup>

A ausência de uma alteração na concentração do estado fotoestacionário com a variação da temperatura é um indicativo de efeitos similares da viscosidade sobre os processos de isomerização *Z/E* e *E/Z*.<sup>221</sup>

Borrell e Holmes observaram um aumento no rendimento quântico de isomerização para os derivado  $\alpha,\beta$ -insaturado com o aumento da temperatura, o que é um indicativo de uma barreira de rotação ao movimento *twisted* ao redor da ligação  $C=C$ .<sup>226</sup>

O aumento no rendimento nas reações de fotodimerização foi verificado primeiramente para o complexo cumarina- $BF_3$ , que forneceu mais de 85% do dímero *sin*-cabeça-cauda, levando a uma completa inversão na sua regioquímica.<sup>234</sup> Um mecanismo possível para o processo de fotodimerização compreende a reação de um complexo no estado excitado com uma segunda molécula no estado fundamental, não sendo possível se distinguir, entretanto, entre um processo singlete ou triplete. A complexação, semelhante à protonação, pode alterar substancialmente a energia e a densidade de carga dos estados fundamental e excitado do composto  $\alpha,\beta$ -insaturado e, assim, levar a um aumento tanto na reatividade como a mudanças na sua regioquímica. No caso da fotodimerização de cumarinas complexadas foi obtido exclusivamente o isômero

*sin*, o que é esperado para o processo envolvendo excímeros ou excíplexos singlete com o entrosamento máximo do orbital  $\pi$ .<sup>235</sup>

O efeito da concentração de  $\text{BF}_3$  no rendimento quântico para a fotodimerização de cinamato de metila é um indicativo de um mecanismo no qual um complexo eletronicamente excitado (singlete ou triplete) reage com outra molécula do cinamato de metila no estado fundamental para fornecer o produto de dimerização.<sup>92</sup>

O estudo das reações fotoquímicas de derivados de ésteres cinâmicos e cinamamidas na presença de ácidos de Lewis como  $\text{BF}_3$  ou  $\text{SnCl}_4$ , em solução e no estado sólido, do mesmo modo que para cumarinas, tem levado a um entendimento mais profundo do mecanismo de reação. A estrutura do complexo cristalino 2:1 formado entre  $\text{SnCl}_4$  e cinamato de metila a  $-163^\circ\text{C}$  apresenta uma geometria octaédrica com o Sn no centro de inversão, com os compostos orgânicos na conformação *s-cis*.<sup>92,166</sup> A formação exclusiva do dímero *sin*-cabeça-cauda está de acordo com o postulado topológico de fotodimerização no estado sólido.<sup>144</sup>

O aumento observado no rendimento quântico de formação do isômero *sin*-cabeça-cauda com o aumento na concentração de cumarina livre sugere que a fotodimerização catalisada por  $\text{BF}_3$  ocorre tanto pelo mecanismo singlete como pelo triplete.<sup>94</sup>

O aumento da reatividade fotoquímica de cumarinas e ésteres cinâmicos quando complexados com ácidos de Lewis pode ser atribuído ao aumento do tempo de vida singlete e/ou ao aumento da eletrofilicidade dos derivados cinâmicos sob complexação. Tanto cumarina<sup>236</sup> como ésteres cinâmicos<sup>231</sup> têm estado excitado singlete de energia mais baixa com caráter  $n\pi^*$ , o qual sofre um

decaimento rápido ao estado excitado triplete  $\pi\pi^*$  de energia mais baixa. A complexação com os elétrons não ligantes do oxigênio remove este caminho de decaimento.<sup>94</sup>

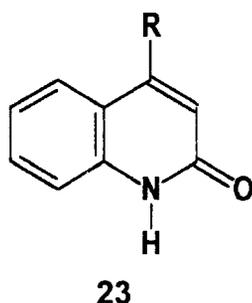
Enquanto a ausência de adição cruzada entre ésteres cinâmicos e várias mono-olefinas foi atribuída ao alto potencial de ionização do éster, o efeito catalítico dos ácidos de Lewis sobre a reação pode resultar em um aumento no tempo de vida singlete ou de uma maior reatividade do éster complexado frente ao éster livre.<sup>219</sup>

Ácidos de Lewis inibem a desconjugação fotoquímica de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados para  $\beta,\gamma$ -insaturados e deslocam o fotoequilíbrio *E/Z* em direção ao isômero *Z*. Na presença de ácidos de Brønsted como o ácido trifluoracético é observada a transformação quantitativa do 2,4-hexadienoato de metila para o 3,4-hexadienoato de metila. O ácido serve como um catalisador do deslocamento sigmatrópico 1,3 de hidrogênio a partir de um enol alênico formado por um deslocamento fotoquímico 1,5 de hidrogênio a partir do éster conjugado.<sup>219</sup>

Mudanças nos substituintes aromáticos do anel cinamoílico irão resultar na mudança do estado fotoestacionário previsto.<sup>237</sup> Foi observado que a complexação inibe a abstração de hidrogênio  $\gamma$  aumentando o processo de fotoisomerização.<sup>91</sup> É possível que o ácido de Lewis iniba os fotoprocessos não produtivos do estado singlete de ésteres cinâmicos, bem como a eletrociclicização para o produto termicamente menos lábil.

A complexação de quinolona e seus derivados, 23, ocorre sobre o par de elétrons *n* do átomo de oxigênio e no plano nodal da ligação  $\pi$ .<sup>238</sup> O decréscimo na energia do orbital não ligante do oxigênio sob complexação resulta na mudança da configuração do estado excitado singlete de energia mais baixa de

$n\pi^*$  para  $\pi\pi^*$ . Esta mudança acarreta um aumento no tempo de vida singlete e uma mudança no mecanismo, de triplete (em etapas) para um mecanismo singlete (concertado).



Uma explicação razoável para o decréscimo nas constantes de velocidade não radiativas é fornecida pelo decréscimo na energia do orbital no sob complexação. Se o menor estado triplete das quinolonas livres é de fato um estado  $n\pi^*$ , então o tempo de vida observado espectroscopicamente e relativo ao estado singlete  $\pi\pi^*$  pode ser determinado pela constante de velocidade da conversão interna  $^2S$  para  $^1S$ . O estado singlete de menor energia  $n\pi^*$  pode sofrer cruzamento entre sistemas rápido para o estado triplete  $\pi\pi^*$ , explicando assim a dimerização eficiente da 2-quinolona. O aumento da energia do estado  $n\pi^*$  sob complexação, acima do menor estado singlete  $\pi\pi^*$ , pode resultar em um decréscimo na taxa de conversão interna e/ou cruzamento entre sistemas.<sup>238</sup>

As reações de dimerização de quinolonas podem ser suprimidas pela presença de olefinas e as constantes de velocidade de supressão observadas são próximas à constante de velocidade de difusão. A alta regioseletividade, mas a baixa estereosseletividade, observada nas adições cruzadas entre quinolonas e olefinas é consistente com um mecanismo no qual a formação inicial de uma ligação ocorre seletivamente entre o C3 da quinolona triplete e a parte menos

substituída da ligação dupla da olefina, produzindo um intermediário triplete birradical 1,4 que cicliza não estereoespecificamente, produzindo uma mistura de ciclobutanos isoméricos. Assim, a irradiação de quinolonas complexadas com  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  na presença de ciclopenteno resulta na formação de ciclobutanos e completa inibição da reação de fotodimerização. O aumento da reatividade de quinolonas complexadas versus não complexadas é compatível com um aumento da eletrofilicidade dos estados fundamental e excitado após complexação.

A presença de um substituinte 4-metila nestes compostos diminui a velocidade de fotodimerização e também leva à formação de adutos de disproporcionamento, possivelmente devido a efeitos estéricos sobre a ciclização do intermediário birradical 1,4. A complexação com  $\text{BF}_3$  resulta em um aumento no tempo de vida e na reatividade do estado singlete da quinolona com alquenos, levando a mudanças no mecanismo de reação do triplete, em etapas, para singlete concertado. O aumento no tempo de vida é atribuído a mudanças na energia relativa ao menor estado  $\pi\pi^*$  e  $n\pi^*$  e ao aumento na reatividade pela diminuição das energias dos orbitais sob complexação.<sup>238</sup>

As *E*-cinamamidas são essencialmente planares e existem preferencialmente na conformação *s-cis*, exceção para as  $\alpha$ -metilamidas, as quais podem adotar a conformação *s-trans* como preferencial, a fim de minimizar as repulsões não ligantes. As *Z*-cinamamidas existem predominantemente em uma conformação não planar *s-trans*. Esta preferência incomum é atribuída à transferência de carga intramolecular do grupo funcional aromático para a função amidica. A eficiência da fotoisomerização é dependente da *N*-alquilação, substituintes aromáticos,  $\alpha$ -alquilação, solvente, e comprimento de onda de irradiação. Esses efeitos são atribuídos à existência de dois estados excitados

singlete  $\pi, \pi^*$ , sendo um reativo e outro não, com as suas energias relativas sendo dependentes dos substituintes.<sup>238</sup>

Foi previamente sugerido por Lewis que a diminuição no rendimento quântico  $\phi$  por alquilação no nitrogênio de *E*-cinamamidas pode resultar da mudança na energia relativa dos dois estados excitados de menor energia  $\pi\pi^*$ , identificados como  $\pi_S, \pi^*$  e  $\pi_N, \pi^*$ , indicando o envolvimento de um orbital HOMO localizado sobre o grupo estirila ou no átomo de nitrogênio, respectivamente.<sup>224</sup> O estado  $\pi_S\pi^*$  pode isomerizar eficientemente como no caso dos ésteres cinâmicos,<sup>222</sup> ao passo que o estado  $\pi_N, \pi^*$  retém a configuração da ligação dupla, resistindo assim à isomerização. A *N*-alquilação leva a um aumento da energia do orbital  $\pi_N$  mas não de  $\pi_S$ . A introdução de um grupo *para*-metoxila no anel aromático pode aumentar a energia do orbital  $\pi_S$  mas não de  $\pi_N$ . Como consequência, podemos ter uma mudança na configuração do estado excitado de menor energia. Inversamente, a introdução de um grupo *para*-trifluormetila pode diminuir a energia do orbital  $\pi_S$  mas não de  $\pi_N$ , levando a um decréscimo na eficiência de isomerização. A complexação altera a conformação de *s-cis* para *s-trans* em alguns casos. São encontradas grandes mudanças na constante de equilíbrio de complexação quando variamos a configuração dos derivados de ésteres cinâmicos de *E* para *Z*, ou quando o grupo estirênico apresentar substituintes doadores ou retiradores de elétrons.<sup>222</sup>

A protonação resulta em um decréscimo na energia de todos os orbitais de fronteira, especialmente  $n_o$ . O LUMO assemelha-se ao sistema alila  $\pi_2$  melhor do que ao orbital  $\pi^*$  do estireno da amida não complexada. Os substituintes aromáticos têm um grande efeito sobre o máximo de absorção de amidas complexadas quando comparado às amidas não complexadas, o que está de

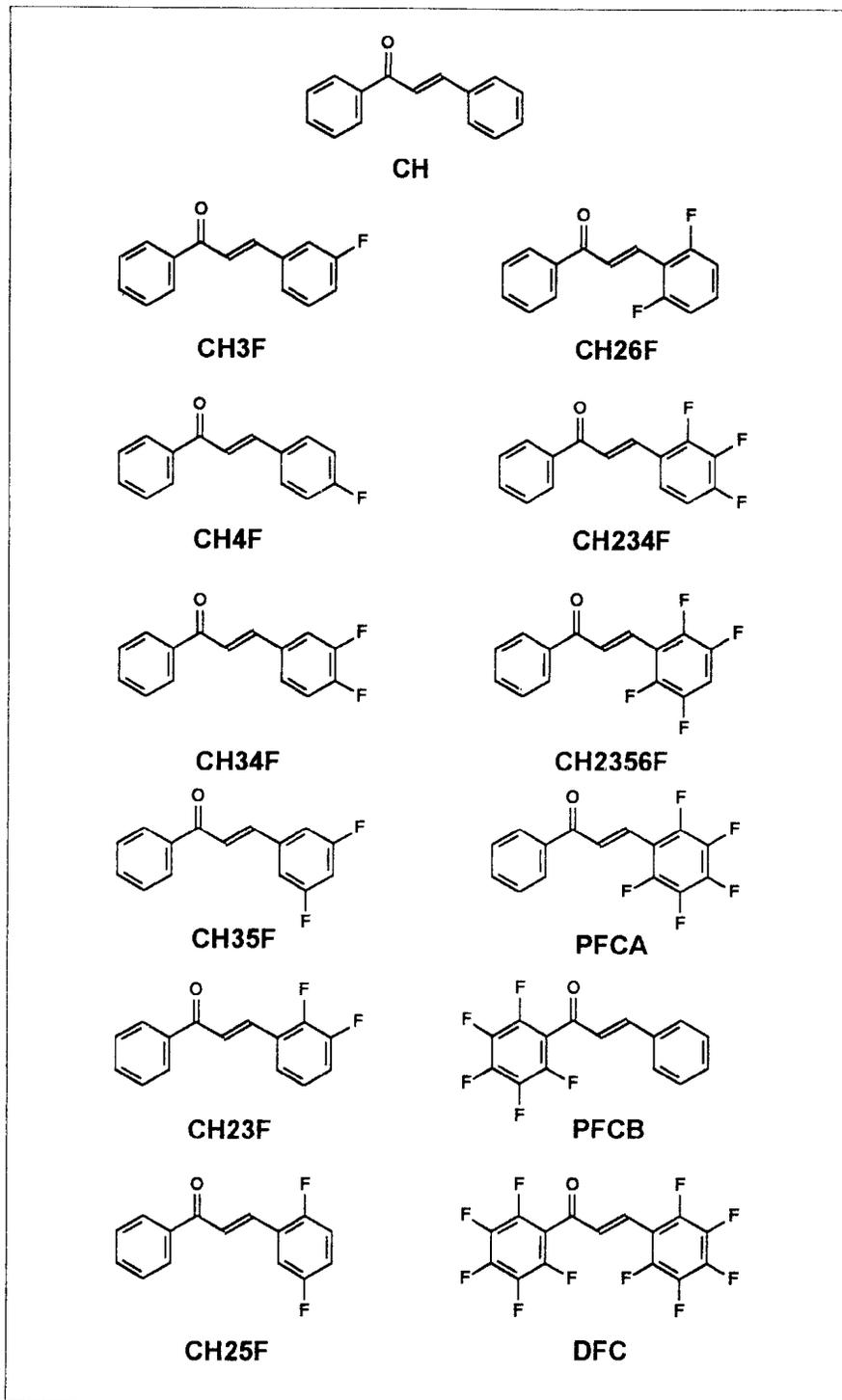
acordo com a grande extensão de uma transferência de carga para o estado  $\pi_S, \pi^*$  da amida complexada.<sup>239</sup>

Sob complexação, é esperado que o estado excitado singlete  $\pi_S, \pi^*$  seja o de menor energia quando comparado ao estado excitado  $\pi_N \pi^*$ , possibilitando assim uma isomerização eficiente devido à diminuição da ordem da ligação C=C.<sup>239</sup>

## 1.6 Objetivo:

O objetivo desse trabalho é a obtenção de informações espectroscópica, químicas e fotoquímica de chalconas fluoradas de estrutura geral, CH apresentando diferentes graus de substituição de átomos de hidrogênio por átomos de flúor em ambos os anéis aromáticos (Tabela 1.3). A fotorreatividade desses compostos será estudada em solução homogênea ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CDCl}_3$ ), no estado sólido cristalino, na presença de aceptores de elétrons (Cloranil), bem como catalizadas por ácido de Lewis ( $\text{Et}_2\text{BF}_3$ ).

Tabela 1.3 Estruturas química e a simbologia usadas na representação dos compostos estudados neste trabalho.



## **CAPITULO 2**

### **EXPERIMENTAL**

## 2.1 Aparelhos

Os espectros de massas foram obtidos através do acoplamento cromatografia de gás-espectrometria de massas computadorizada (CG-EM) em um espectrômetro de massas Hewlett-Packard (HP), modelo 5995, empregando uma coluna capilar HP-5, de sílica fundida, de 12 m, adquirida à HP. Os espectros de massas foram registrados com o espectrômetro de massas operando a 70 eV.

Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um aparelho tipo Kofler, e não foram corrigidos.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), Carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) e de Correlação Homonuclear (HOMO-COSY) e Heteronuclear (HET-COSY) foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo AC 200 (200MHz). Como referência interna foi usado tetrametilsilano em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, com os deslocamentos químicos dados em ppm, na escala  $\delta$ , ou em Hz, conforme indicado.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1420, tendo sido utilizado filme líquido em 0014, com cela de NaCl de espessura 0,5 mm e calibrado com filme de poliestireno a  $1601\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros na região do ultravioleta (UV) foram obtidos em espectrofotômetro Varian modelo DMS-80, tendo sido utilizada solução em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , com cela de quartzo de caminho ótico de 1 cm.

Os cromatogramas em fase gasosa (CG) foram obtidos em um cromatógrafo a gás Varian modelo 3200, empregando uma coluna capilar HP-5, de sílica fundida, de 15 m, adquirida à HP.

## 2.2 Reagentes

Acetofenona e benzaldeído foram adquiridos à Carlo Erba e usados como recebidos.

3-Fluorbenzaldeído; 4-fluorbenzaldeído; 3,4-difluorbenzaldeído; 3,5-difluorbenzaldeído; 2,3-difluorbenzaldeído; 2,5-difluorbenzaldeído; 2,6-difluorbenzaldeído; 2,3,4-trifluorbenzaldeído; 2,3,5,6-tetrafluorbenzaldeído; 2,3,4,5,6-pentafluorbenzaldeído e 2', 3',4,5',6'-pentafluoracetofenona foram adquiridos à Aldrich Chemical e usados como recebidos.

Etanol, grau espectrofotométrico, hidróxido de potássio e de sódio foram adquiridos ao Grupo Química. O solvente benzeno, grau espectroscópico, foi seco sobre sódio metálico antes de sua utilização.

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  foi adquirido à Aldrich Chemical e destilado em atmosfera inerte antes de seu uso.

Cloranil (Aldrich) foi recristalizado três vezes de acetona (grau espectrofotométrico).

## 2.3 Sínteses

Chalcona CH foi sintetizada utilizando-se uma simples reação de condensação aldólica em meio básico (método de Koller e Chadwell), cujo procedimento vai descrito a seguir.<sup>240</sup>

A um balão de 50 ml provido de agitador magnético e contendo, inicialmente, uma mistura de etanol (10 ml) e hidróxido de potássio aquoso a 10% (16 ml), em banho de gelo, foram adicionados 550 mg (5,18 mmol) de benzaldeído (utilizou-se 10% em excesso do aldeído). Em seguida, adicionou-se gota a gota 559 mg (0,57 ml; 4,66 mmol) de acetofenona, mantendo-se a reação sob agitação por 8 horas e posterior repouso por 24 horas. Após este período foram obtidos cristais amarelos que foram lavados com água gelada e posteriormente recristalizados de uma mistura de EtOH/H<sub>2</sub>O. Os cristais obtidos foram secos a pressão reduzida, a temperatura ambiente e ao abrigo da luz.

A síntese dos derivados fluorados foi realizada por um procedimento semelhante ao descrito pelo método de Koller e Chadwell. Em um balão de 50 ml, equipado com agitador magnético, em banho de gelo, contendo 10 ml de EtOH/H<sub>2</sub>O (4:6) e KOH na concentração de 10% molar (conc. 0,0026 g/ml) em relação à da cetona, adicionou-se em uma única porção todo o aldeído (550 mg - 5,2 mmol) e em seguida a metade da massa de cetona (279 mg - 2,33 mmol). Após o início da reação, aproximadamente 1-2 h, adicionou-se o restante da etona e, sob agitação constante, a reação prosseguiu até a obtenção de um precipitado. A mistura reacional foi então filtrada e o resíduo sólido obtido foi lavado com H<sub>2</sub>O gelada até pH neutro (medido em papel de tornassol) e

recristalizado sucessivas vezes de uma mistura de EtOH/H<sub>2</sub>O. Em seguida, os cristais obtidos foram secos sob pressão reduzida e mantidos ao abrigo da luz.

Quando nestas condições a reação ocorria muito lentamente, ou não ocorria, provavelmente devido à baixa concentração de base, esta foi aumentada progressivamente até a reação ter início (mudança na cor da solução, algumas vezes variando de incolor para amarelo claro, ou através da formação de precipitado nas paredes do balão).

## 2.4 Dados Espectrais

A interpretação dos resultados experimentais em termos da elucidação estrutural dos reagentes e produtos, bem como os respectivos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, UV, IV e CG-EM encontram-se listados nos Apêndices I e II, respectivamente.

Na Tabela 2.1 estão apresentadas as quantidades em mmol necessárias para sintetizar 1 grama da chalcona CH e de seus derivados fluorados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub><sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub><sub>5</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>5</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>6</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>3</sub><sub>4</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>3</sub><sub>5</sub><sub>6</sub>F, PFCA, PFCB e DFC. Os rendimentos obtidos após recristalização, assim como os pontos de fusão correspondentes, encontram-se também listados na Tabela 2.1.

Os dados para os principais picos obtidos por impacto eletrônico na espectrometria de massas para OH e os derivados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub><sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub><sub>5</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>5</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>6</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>3</sub><sub>4</sub>F, CH<sub>2</sub><sub>3</sub><sub>5</sub><sub>6</sub>F, PFCA, PFCB e DFC estão listados na Tabela 2.2. Os íons representativos para uma mesma fragmentação encontram-se na mesma linha.

Nas Tabelas 2.3 e 2.4 estão listados os dados de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13, respectivamente, para os compostos CH e os

derivados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, PFCA, PFCB e DFC.

Na Tabela 2.5 estão listados os dados de infravermelho para as bandas de absorção *s-cis* e *s-trans* do grupo carbonila e da ligação dupla olefínica em número de onda para os compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, PFCA, PFCB e DFC.

Tabela 2.1 Quantidades em mmol dos reagentes utilizados na síntese de um grama dos compostos **CH**, **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F**, **CH2356F**, **PFCA**, **PFCB** e **DFC**, bem como os rendimentos obtidos e os seus respectivos pontos de fusão.

siglas	Aldeído (mmol)	Cetona (mmol)	Rendimento (%)	Ponto de fusão (° C)
<b>CH</b>	4,8	5,2	83	56-58 <sup>a</sup>
<b>CH3F</b>	4,4	4,8	80	54-56
<b>CH4F</b>	4,4	4,8	78	85-87
<b>CH34F</b>	4,1	4,8	85	110-111
<b>CH35F</b>	4,1	4,8	80	107-109
<b>CH23F</b>	4,1	4,8	60	69-71
<b>CH25F</b>	4,1	4,8	65	88-90
<b>CH26F</b>	4,1	4,8	40	58-60
<b>CH234F</b>	3,8	4,1	65	78-80
<b>CH2356F</b>	3,5	3,9	68	119-121
<b>PFCA</b>	3,3	3,7	53	147-148
<b>PFCB</b>	3,3	3,7	62	90-94
<b>DFC</b>	2,5	2,8	45	57-58

a- pf. 57-58 °C para o conpostos **CH**.<sup>28</sup>

Tabela 2.2 Dados de espectrometria de massas para os compostos **CH**, **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F**, **CH2356F**, **PFCA**, **PFCE** e **DFC**.

	<b>CH</b>	<b>CH3F</b>	<b>CH4F</b>	<b>CH34F</b>	<b>CH35F</b>	<b>CH23F</b>	<b>CH25F</b>	<b>CH26F</b>	<b>CH234F</b>	<b>CH2356F</b>	<b>PFCA</b>	<b>PFCE</b>	<b>DFC</b>
<b>I</b>	208(13)	226(55)	226(100)	244(100)	244(37)	244(100)	244(100)	244(100)	262(100)	280(40)	298(100)	298(60)	288(80)
<b>II</b>	207(80)	225(44)	225(60)	243(35)		243(30)/ 225(29)	243(29)/ 225(36)	243(20)/ 225(34)	261(15)/ 243(21)	261(13)	279(12)	297(100) 279(2)	366(42)
<b>III</b>	179(18)	197(18)	197(22)	215(14)		215(13)/ 196(11)	215(18)/ 196(11)	215(13)/ 196(11)	233(11)/ 214(9)	232(20)	269(5)		
<b>IV</b>	178(11)	177(7)	196(7)			214(4)/ 195(3)	214(5)/ 195(6)	214(9)/ 195(3)			268(1)/ 251(11)	262(1)/ 251(3)	341(5)
<b>V</b>	165(9)		183(9)	201(5)		201(6)	201(7)	201(5)	219(6)	203(16)			
<b>VI</b>	131(36)	149(27)	149(40)	167(31)		167(34)	167(42)	167(44)	185(30)	175(23)		131(14)	
<b>VII</b>	105(31)	105(50)	105(38)	105(33)	105(53)	105(56)	105(67)	105(56)	105(67)	105(83)	105(97)		
<b>VIII</b>	103(38)		121(31)	119(6)/ 139(18)		119(27)/ 139(24)	119(36)/ 139(29)	119(33)/ 139(27)	137(29)/ 157(29)	127(13) 155(16)		103(24)	
<b>IX</b>	77(100)	77(100)	77(64)	77(38)	77(100)	77(65)	77(82)	77(73)	77(78)	77(100)	77(67)	77(22)	

a - Os valores entre parênteses representam a intensidade dos fragmentos em porcentagem relativa ao pico base (100%).

Tabela 2.3 Dados de RMN <sup>1</sup>H para os compostos CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA, PFCB e DFC.

	CH	CH3F	CH4F	CH34F	CH35F	CH23F	CH25F	CH26F	CH234F	CH2356F	PFCA	PFCB	DFC
H <sub>8</sub>	7,48	7,49	7,44	7,45	7,49	7,64	7,59	7,84	7,60	7,80	7,83	7,01	7,30
H <sub>7</sub>	7,80	7,74	7,76	7,69	7,67	7,84	7,83	7,93	7,78	7,89	7,76	7,50	7,60
H <sub>2</sub>	7,60	7,30	7,55	7,15	7,17	a	a	a	a	a	a	7,60	a
H <sub>3</sub>	7,45	a	7,10	a	a	a	6,50	7,35	a	a	a	7,45	a
H <sub>4</sub>	7,40	7,10	a	a	6,90	7,10	6,60	7,00	a	7,09	a	7,30	a
H <sub>5</sub>	7,45	7,30	7,10	7,40	a	7,40	a	7,30	7,90	a	a	7,45	a
H <sub>6</sub>	7,60	7,30	7,60	7,30	7,17	7,50	6,60	a	7,30	a	a	7,60	a
H <sub>2,6'</sub>	8,20	7,99	7,99	7,98	8,00	8,00	7,90	8,10	8,00	8,00	8,01	a	a
H <sub>3,5'</sub>	7,50	7,50	7,50	7,55	7,50	7,56	7,00	7,52	7,45	7,50	7,50	a	a
H <sub>4'</sub>	7,55	7,55	7,55	7,65	7,60	7,60	7,10	7,62	7,55	7,60	7,60	a	a

a - Deslocamentos químicos não assinalados devido a presença de átomos de flúor como substituintes.

Tabela 2.4 Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  para os compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, PFCA, PFCB e DFC.

	CH	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>4</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	PFCA	PFCB	DFC
C=O	190,39	189,65	189,81	189,61	189,58	189,77	198,88	189,85	189,37	189,,33	189,22	183,70	182,86
C <sub>7</sub>	144,71	142,87	143,13	142,06	141,79	135,60	135,90	130,15	135,05	127,94	127,66	148,20	131,97
C <sub>8</sub>	121,99	122,79	121,34	122,61	124,16	125,20	125,30	127,06	124,70	129,99	128,60	126,06	130,07
C <sub>1</sub>	134,79	136,80	130,83	131,98	138,10	a	a	a	a	a	a	133,58	a
C <sub>2</sub>	128,85	115,60	130,10	117,70	110,90	b	155,00	161,70	150,40	b	b	129,09	b
C <sub>3</sub>	128,52	162,70	115,80	151,60	163,20	b	117,90	111,70	139,90	b	b	128,85	b
C <sub>4</sub>	130,45	114,40	163,70	150,60	105,40	118,86	118,40	131,10	151,90	106,82	b	131,66	b
C <sub>5</sub>	128,52	130,20	115,80	116,30	163,20	124,42	160,50	111,70	112,50	b	b	128,85	b
C <sub>6</sub>	128,85	115,60	130,10	117,70	110,90	124,42	117,20	161,70	123,29	b	b	129,09	a
C <sub>1</sub> '	138,13	137,59	137,77	137,64	137,55	137,43	137,61	137,53	137,36	137,21	a	a	a

Tabela 2.4 Continuação.

C <sub>2</sub> '/ C <sub>6</sub> '	128,37	128, 27	128,22	128,34	128,47	128,49	128,49	128,45	128,31	128,00	128,37	b	b
C <sub>3</sub> '/ C <sub>5</sub> '	128,37	128,41	128,38	128,54	128,66	128,37	128,,64	128,34	128,51	128,00	128,37	b	b
C <sub>4</sub> '	132,67	132,74	132,61	132,90	133,12	133,55	133,06	132,83	132,98	a	132,67	b	b

a - Deslocamentos químicos não assinalados devido à sua baixa intensidade no espectro.

b - Deslocamentos químicos não assinalados devido à complexidade dos sinais pela a substituição por átomos de flúor.

Tabela 2.5 Dados de IV para os compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, PFCA, PFCB e DFC em solução de CCl<sub>4</sub> em cela de NaCl com espessura de 0,5mm.

	CH	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>4</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	PFCA	PFCB	DFC	
C=O													
<i>s-cis</i>	1670,0	1671,0	1671,8	1670,6	1674,6	1676,9	1674,3	1673,2	1674,6	1677,0	1670,0	1682,0	1690,0
<i>s-trans</i>	1640,0	1654,0	1652,0	1652,0	1650,0	1654,0	1655,0	1650,0	a	a	1650,0	1665,0	1675,0
C=C													
<i>s-cis</i>	a	a	a	1606,0	1614,0	1610,0	1610,9	1615,5	a	1615,0	a	1625,0	1625,0
<i>s-trans</i>	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	1650,0	1647,0

a - Sinais não registrados devido à sobreposição das bandas de absorção

## 2.5 Vidraria

Todo o material de vidro utilizado nos processos de preparação e na manipulação das amostras foi limpo de acordo com o roteiro abaixo:

- A vidraria foi colocada em imersão em uma solução de etanol/água, com 10% de NaOH, durante 24 horas;
- Enxaguada com água corrente;
- Enxaguada com água destilada;
- Enxaguada com etanol P.A.;
- Enxaguada com acetona P.A.;
- Enxaguada com acetona grau espectroscópico;
- Seca em estufa a 150°C.

## 2.6 Estudos Fotoquímicos.

### 2.6.1 Irradiação em Solução Homogênea.

A escolha da região de irradiação deu-se através de estudos feitos na região do ultravioleta UV (200 a 350 nm), tendo-se chegado à conclusão de que a região de máximo de absorção de luz a aproximadamente 300 nm seria a melhor região para os estudos fotoquímicos (Figuras 2.117-2.129).

A irradiação dos compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>ClF, CH<sub>2</sub>BrF, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, PFCa, PFCB e DFC em solução 0,01 mol/L em 300 nm foi realizada em ampolas seladas de Pyrex. A solução da chalcona, contida em ampola de vidro Pyrex, foi devidamente degasada por uma corrente de argônio durante 30 min, para a eliminação de oxigênio, e posteriormente selada. A análise do progresso da reação foi feita por cromatografia de gás e espectroscopia na região do ultravioleta na faixa de comprimento de onda entre 200-350 nm.

#### 2.6.1.1 Análise Preliminar.

Uma primeira análise foi realizada com o intuito de verificar a reatividade dos compostos estudados. O experimento consistiu na irradiação das amostras na região do ultravioleta em um reator fotoquímico Rayonet equipado com 16 lâmpadas de baixa pressão de mercúrio (9 W cada), emitindo na faixa de 300 nm. A irradiação foi efetuada em intervalos de tempos de 0,1; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 20 e 40 horas, de modo a classificar as chalconas de acordo com a sua reatividade. A partir dos resultados experimentais obtidos, foi possível classificar as chalconas

estudadas em dois grupos. O primeiro, no qual as soluções possuíam relativa estabilidade foquímica a tempos de irradiação prolongados, e que apresentavam, após irradiação, uma coloração variando de amarelo palha a amarelo mais intenso, e que incluiu os derivados CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F e PFCB. O segundo grupo, composto pelos derivados CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, PFCA e DFC, apresentaram-se nas condições experimentais preliminares altamente reativos e, após um curto período de tempo (< 30 min), já mostravam uma coloração variando de marrom intensa a vinho, indicando um processo de fotodegradação e que não puderam ser analisados por cromatografia gasosa.

#### 2.6.1.2 *Reatividade Relativa.*

O estudo da reatividade relativa para os compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F e PFCB foi realizado em um sistema de irradiação composto de um carrossel e uma lâmpada Hannovia de vapor de mercúrio de média pressão (450 W) centrada em uma camisa de refrigeração de Pyrex equipada com circulação de água destilada. Foram irradiadas simultaneamente oito soluções de mesma concentração de cada derivado, sendo que uma ampola de cada uma das chalconas foi retirada do sistema de irradiação no mesmo intervalo de tempo. A análise do progresso da reação foi feita por espectroscopia na região do ultravioleta na faixa de comprimento de onda entre 200-350 nm (Figuras 2.117-2.129 e Tabela 3.4).

### 2.6.1.3 Irradiação em Solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ das Chalconas CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F e PFCB.

Uma solução em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , de concentração 0,01 mol/L, para os compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F e PFCB, contendo aproximadamente 20 mg da chalcona, foi submetida a irradiação com luz ultravioleta de comprimento de onda maior do que ( $\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$ ) durante períodos de tempo variados, à temperatura de aproximadamente 30 °C, no sistema descrito anteriormente. Em seguida as amostras foram concentradas em corrente de argônio em banho de gelo a 0 °C e, posteriormente, secas durante 2 horas e analisadas por RMN <sup>1</sup>H em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência (Tabela 3.1). A concentração dos produtos foi calculada pela integração das áreas dos sinais dos hidrogênios olefínicos H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub> (Tabela 3.2).

### 2.6.1.4 Irradiação em Solução de $\text{CDCl}_3$ das Chalconas CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e DFC.

O estudo fotoquímico para os compostos CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e DFC, os quais se apresentaram muito reativos, foi realizado em solução de  $\text{CDCl}_3$ , diretamente em tubos de ressonância, com a amostra devidamente degasada pelo processo de congelamento em nitrogênio líquido e posterior elevação da temperatura, sob pressão reduzida, para a remoção do oxigênio dissolvido (método do congelamento-evacuação-aquecimento). As amostras assim preparadas foram submetidas à irradiação no ultravioleta ( $\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$ ) em um reator fotoquímico Rayonet, equipado com 6 lâmpadas, e analisadas imediatamente por RMN <sup>1</sup>H (Tabelas 3.1 e 3.3) A concentração dos produtos foi calculada pela integração das áreas dos sinais dos hidrogênios olefínicos H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub> (Tabela 3.5).

### 2.6.2 Irradiação no Estado Sólido Cristalino.

O material submetido aos estudos fotoquímicos no estado sólido cristalino foi obtido através da cristalização dos compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, PFCA, PFCB e DFC sobre a superfície interior de um tubo de ensaio de Pyrex, por evaporação a partir de uma solução em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de concentração 0,5 mol/L. As ampolas contendo as chalconas assim depositadas, e formando uma camada fina de cristais, foram degasadas com argônio, seladas e posteriormente irradiadas com luz ultravioleta ( $\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$ ).

A análise da concentração dos produtos foi realizada por cromatografia em fase gasosa (Tabela 3.9).

### 2.6.3 Irradiação na Presença do Aceptor de Elétron Cloranil (Cl).

Os estudos fotoquímicos para os compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, PFCA, PFCB e DFC, em presença de cloranil, consistiram na irradiação de uma solução da chalcona (0,1 mol/L) e de (0,05 mol/L) de cloranil (Cl), em benzeno, com luz de comprimento de onda  $\lambda > 400$  nm, sob atmosfera de argônio. A fonte de luz foi uma lâmpada de mercúrio de média pressão Hannovia (450 W), montada em uma camisa de refrigeração contendo uma solução aquosa de nitrito de sódio (10% p/v), usada como filtro de luz para comprimentos de onda menores do que 400 nm. A solução contendo cloranil (Cl) e a chalcona correspondente foi purgada com argônio seco por 30 min. O progresso da reação foi monitorado por espectroscopia no ultravioleta e a análise dos produtos foi feita por RMN <sup>1</sup>H (Tabela 3.10).

#### 2.6.4 Irradiação na Presença de Ácidos de Lewis ( $BF_3 \cdot OEt_2$ ).

A irradiação de chalcona CH e seus derivados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, PFCA, PFCB e DFC na presença de  $BF_3 \cdot OEt_2$  foi realizada em solução de  $CH_2Cl_2$ . O preparo das amostras para os estudos fotoquímicos teve como ponto de partida a secagem do solvente  $CH_2Cl_2$  com cloreto de cálcio. O solvente foi então destilado e posteriormente degasado com uma corrente de argônio durante 30 minutos. O  $BF_3 \cdot OEt_2$  foi destilado em atmosfera inerte na temperatura de 126 °C. As amostras para irradiação foram preparadas a partir da adição de 7 ml de uma solução de  $BF_3 \cdot OEt_2$  0,002 mol/L em  $CH_2Cl_2$ , a um tubo de ensaio Pyrex contendo previamente os compostos CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, PFCA, PFCB ou DFC, em atmosfera inerte, de tal forma a produzir uma solução 0,01 mol/L das chalconas.

Todas as amostras foram irradiadas simultaneamente na região do ultravioleta ( $\lambda_{irr} > 300$  nm), à temperatura de 30° C, em um sistema de irradiação composto de um carrossel e uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão Hannovia (450W), equipada com camisa de refrigeração.

Foi retirada simultaneamente uma amostra de cada uma das chalconas e o acompanhamento da reação fotoquímica foi realizado por espectroscopia no ultravioleta no intervalo de comprimento de onda de 200 a 350 nm e por cromatografia em fase gasosa. A análise dos produtos foi feita por espectrometria de massas acoplada à cromatografia em fase gasosa (CG-EM) (Tabela 3.12 e 3.13).

## **CAPÍTULO 3**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 3.1. Irradiação de Chalcona CH e de seus Derivados Fluorados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA, PFCB e DFC em Meio Homogêneo.

Os resultados dos estudos fotoquímicos de chalcona (CH) e seus derivados fluorados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA, PFCB e DFC em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e CDCl<sub>3</sub> estão apresentados nas Tabelas 3.1 a 3.5.

A atribuição dos sinais referentes aos isômeros *E* e *Z* foi feita a partir dos sinais dos hidrogênios olefínicos H<sup>7</sup> e H<sup>8</sup>, através das constantes de acoplamento  $J = 16$  e  $12$  Hz para os isômeros *E* e *Z*, respectivamente. Os rendimentos químicos foram calculados pela integração da área destes hidrogênios olefínicos a partir dos espectros de ressonância magnética nuclear RMN <sup>1</sup>H da mistura de reação (Volume II).

A atribuição dos sinais referentes aos produtos secundários formados na irradiação de CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e DFC teve como ponto de partida a constante de acoplamento  $J = 10$  Hz (entre os núcleos de hidrogênio H<sup>7</sup> e H<sup>8</sup>, pertencente ao anel ciclobutânico) e o deslocamento químico nos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (Apêndice II).

A partir destes resultados, pode-se constatar que a fotorreatividade dessas chalconas está diretamente ligada à presença de átomos de flúor como substituintes e que o comportamento fotoquímico depende do número e da posição desses substituintes. Assim, os compostos estudados podem ser classificados, de acordo com a natureza do produto de reação, em dois grupos. O primeiro grupo é formado pelos derivados CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>34F e PFCB que, quando submetidos à irradiação com luz

de comprimento de onda de 300 nm, resultaram na formação de uma mistura dos isômeros **E** e **Z** como produtos (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 Dados de RMN <sup>1</sup>H obtidos no estudo fotoquímico para a chalcona **CH** e seus derivados **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH234F** e **PFCB**.

	<b>CH<sup>a</sup></b>	<b>CH3F<sup>a</sup></b>	<b>CH4F<sup>a</sup></b>	<b>CH34F<sup>a</sup></b>	<b>CH35F<sup>a</sup></b>	<b>CH23F<sup>b</sup></b>	<b>CH25F<sup>b</sup></b>	<b>CH234F<sup>b</sup></b>	<b>PFCB<sup>a</sup></b>
<b>E-H<sub>α</sub></b>	7,48	7,49	7,44	7,45	7,49	c	7,59	c	7,01
<b>E-H<sub>β</sub></b>	7,80	7,74	7,76	7,69	7,67	7,83	7,83	7,83	7,50
<b>Z-H<sub>α</sub><sup>d</sup></b>	6,62	6,66	6,62	6,68	c	6,83	6,83	6,85	6,47
<b>J E (Hz)</b>	15,7	15,7	15,7	15,7	15,9	15,9	15,80	16,0	16,0
<b>J Z (Hz)</b>	12,8	12,8	12,8	12,9	c	12,6	12,9	12,7	12,0

a - estudo realizado em solução 0,01 mol/L de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;

b - estudo realizado em solução 0,05 mol/L de CDCl<sub>3</sub>;

c - sinal não observado devido à sobreposição com a região de hidrogênios aromáticos.

d - sinal referente a **Z-H<sub>β</sub>** encontra-se superposto pelo sinal dos hidrogênios aromáticos.

Os resultados dos estudos do processo de fotoisomerização para os derivados CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH234F e PFCB, após longos períodos de irradiação, estão mostrados na Tabela 3.2. Nas condições experimentais (com as concentrações variando entre 0,01 e 0,05 mol/L) não foi possível o estabelecimento preciso da concentração do estado fotoestacionário dos compostos devido à reação de fotodimerização em solução que, para chalcona apresenta um rendimento quântico muito baixo, o qual é muito inferior àquele observado para o processo de isomerização ( $\phi = 0,36$   $\lambda_{exc.} = 313$  nm em solução de cicloexano<sup>72</sup> e  $\phi = 0,54$  encontrado por Mitina e col.<sup>241</sup>). Desta forma, os valores apresentados na Tabela 3.2 são referentes aos valores máximos obtidos antes de ser observado o aparecimento considerável dos produtos de fotodimerização (>1%).

Tabela 3.2 Resultados do estudo de fotoisomerização para as chalconas CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH234F e PFCB após tempos longos de irradiação.

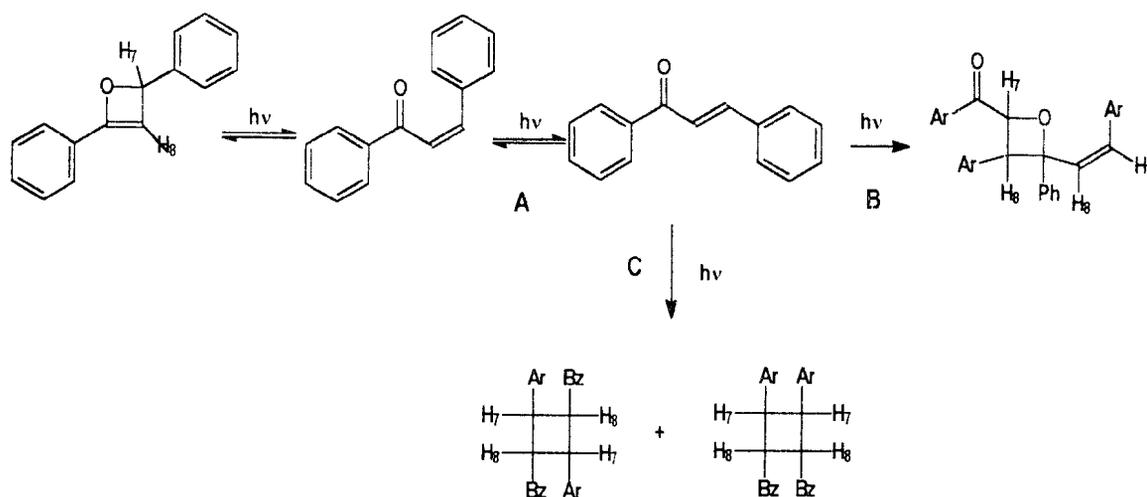
	CH <sup>a</sup>	CH3F <sup>a</sup>	CH4F <sup>a</sup>	CH34F <sup>b</sup>	CH35F <sup>b</sup>	CH23F <sup>c</sup>	CH25F <sup>c</sup>	CH234F <sup>c</sup>	PFCB <sup>a</sup>
<b>Z</b>	73	66	63	73	71	67	68	73	65
<b>E</b>	27	34	37	27	29	33	32	27	35

a - 30 horas de irradiação

b - 10 horas de irradiação

c - 90 minutos de irradiação.

O segundo grupo é composto pelos derivados CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e DFC, os quais apresentam uma reatividade pouco peculiar e ainda não registrada na literatura para chalconas (Esquema 3.1). Assim, a irradiação em 300 nm leva à formação inicial do isômero Z. Este sofre uma reação subsequente, possivelmente com a formação de um dos três produtos descritos a seguir: a primeira possibilidade é um oxeteno, obtido a partir de uma reação intramolecular da chalcona em sua configuração exclusivamente Z, representado pela rota A (Esquema 3.1). Alternativamente, pode-se postular a formação de uma oxetana (rota B) ou de um ciclobutano (rota C) como resultado da reação intermolecular entre o isômero Z no estado excitado com uma segunda molécula da chalcona na configuração Z no estado fundamental, descritos pelas rotas B e C, respectivamente, no Esquema 3.1.



Esquema 3.1

Dos três caminhos reacionais propostos, a formação de oxetenos (Rota A) parece ser a mais viável segundo o ponto de vista dos resultados experimentais. Assim, os valores para os deslocamentos químicos encontrados nos espectros de

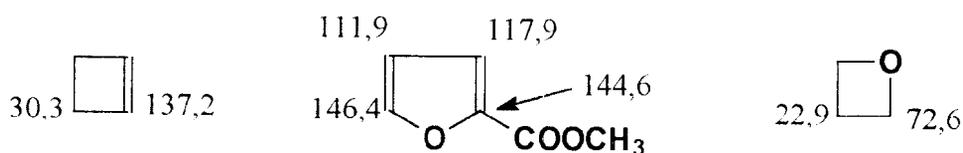
RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Tabela 3.3) sugerem apenas sinais de dois núcleos de hidrogênio na forma de dubletos nas regiões de  $\delta = 6,1$  e  $6,9$  ppm com constantes de acoplamento de  $J = 10$  Hz, aproximadamente. Os valores encontrados para os sinais de carbono na região de 105-110 ppm (Tabela 3.3) estão de acordo com os valores encontrados para sistemas semelhantes (Esquema 3.2).<sup>242</sup>

Tabela 3.3 Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os compostos CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e DFC irradiados em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	CH <sub>2</sub> 6F	CH <sub>2</sub> 356F	PFCA	DFC
H <sub>8</sub>	5,92	6,08	6,00	6,15
H <sub>7</sub>	a	6,98	6,85	6,95
C <sub>7</sub>	a	a	b	b
C <sub>8</sub>	111,2	105,4	b	b

a - sinais não observados devido a possível sobreposição com os núcleos aromáticos;

b - sinais não calculados.



Esquema 3.2.

A formação de uma oxetana (rota B) pode ser descartada devido às seguintes evidências. Primeiro, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para as oxetanas deveriam apresentar dois conjuntos de sinais provenientes dos hidrogênios olefínicos, um pertencente aos dois hidrogênios do anel da oxetana e o segundo conjunto de hidrogênios olefínicos provenientes do grupo 2-fenilvinila, que provavelmente absorveriam na região de campo mais alto em relação a todos os demais sinais, os quais não foram observados nos espectros (Figuras 2.87; 2,94; 2.101 e 2.112). Segundo, as constantes de acoplamento observadas para  $\text{H}^7$  e  $\text{H}^8$  deste novo produto são de aproximadamente  $J = 10$  Hz, relativamente maiores do que as encontradas para as oxetanas formadas na fotorreação entre chalconas, tais como CH e CH<sub>4</sub>F, e cloranil e já descritas na literatura.<sup>88</sup> Neste caso, os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento observados foram de  $\delta = 5,35$  e  $6,33$  com  $J = 8,14$  Hz, e  $\delta = 5,30$  e  $6,28$  com  $J = 7,96$  Hz, respectivamente, para a oxetana derivada de chalcona e de 4-fluorchalcona. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados neste trabalho e descritos no item 3.3.

A formação de ciclobutanos oriundos de uma reação  $[2_\pi+2_\pi]$  entre as ligações olefínicas de CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e DFC também pode ser descartada uma vez que a multiplicidade e a região de absorção dos deslocamentos químicos não são as esperadas para tais derivados. Assim, espera-se que os sinais dos núcleos de hidrogênio pertencentes ao sistema ciclobutânico sejam multipletos complexos absorvendo na região de 4 a 6 ppm<sup>242</sup> (ver item 3.2), isto é, devem absorver em campo mais alto, como pode ser verificado para os resultados para a irradiação no estado sólido (Tabela 3.7a), diferentemente daqueles observados na Tabela 3.3.

Segundo a classificação das chalconas do ponto de vista da sua reatividade, pode-se verificar, de um modo geral, que a presença de mais de um átomo de flúor sobre o resíduo cinamoílico da chalcona leva a um aumento na sua fotorreatividade. No entanto, a posição dos substituintes parece estar relacionada ao caminho reacional para a formação dos produtos (Tabelas 3.1 - 3.5).

Tabela 3.4 Reatividade relativa para o processo de fotoisomerização *E/Z* dos compostos CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F e PFCB.

	CH <sup>a</sup>	CH3F <sup>a</sup>	CH4F <sup>a</sup>	CH34F <sup>a</sup>	CH35F <sup>a</sup>	PFCB <sup>a</sup>
$k(X10^{-3})$	2,7	3,6	1,5	3,5	7,5	0,6
$R^b$	0,96	0,92	0,93	0,95	0,88	0,97

a - resultados obtidos a partir da análise do consumo do isômero *E* por espectroscopia na região do ultravioleta monitorada a 300 nm para a mistura reacional.

b - coeficiente de correlação

Tabela 3.5 Rendimentos químicos para a isomerização *E/Z* e formação de oxetenos para os compostos **CH26F** **CH2356F**, **PFCA** e **DFC** em solução de  $\text{CDCl}_3$ , em diferentes períodos de irradiação.

	CH26F			CH2356F		
(min)	<i>E</i> <sup>a</sup>	<i>Z</i> <sup>b</sup>	<i>O</i> <sup>c</sup>	<i>E</i> <sup>a</sup>	<i>Z</i> <sup>b</sup>	<i>O</i> <sup>c</sup>
0	100	0	0	100	0	0
5	82	18	0	72	23	0
20	48	52	0	46	45	9
45	26	54	20	16	50	34
90	9	36	55	0	59	41

a - % do isômero de configuração *E*;

b - % do isômero de configuração *Z*;

c - % do oxeteno;

Tabela 3.5 Continuação

PFCA				DFC			
t(min)	E <sup>a</sup>	Z <sup>b</sup>	O <sup>c</sup>	t(min)	E <sup>a</sup>	Z <sup>b</sup>	O <sup>c</sup>
0	100	0	0	0	100	0	0
3	82	18	0	2	92	8	0
7	74	26	0	4	84	16	0
12	53	47	0	8	73	27	0
25	38	50	12	16	65	35	0
55	17	55	28	32	20	66	14
85	18	42	38	60	4	49	47
d	d	d	d	120	0	18	82

a - % do isômero de configuração **E**; b - % do isômero de configuração **Z**;  
 c - % do isômero oxeteno; d - tempos e percentagens não calculados devido a perda de resolução do espectro de RMN <sup>1</sup>H como consequência da formação de produtos secundários possivelmente provenientes de fotodegradação.

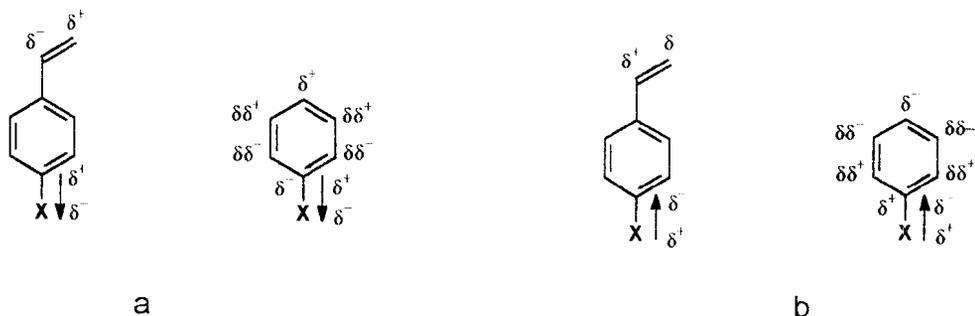
A presença de apenas um átomo de flúor no anel **A** exerce pouco efeito sobre a reatividade das fluorchalconas relativa à chalcona **CH**. Por exemplo, no caso da substituição na posição 3 (**CH3F**) ocorre um pequeno aumento na reatividade da chalcona enquanto que uma diminuição da reatividade é observada

quando a substituição é no carbono 4 (CH<sub>4</sub>F) (Tabela 3.4) A presença de dois ou mais átomos de flúor sobre sistema cinamoílico acarreta um acentuado aumento na fotorreatividade para o processo de isomerização *E-Z*. Esse aumento no rendimento do processo de isomerização é observado para os derivados CH<sub>3</sub>4F e CH<sub>3</sub>5F sendo este o mais reativo (Tabela 3.4), bem como para compostos possuindo dois ou mais átomos de flúor, e substituídos na posição 2 tais como CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F e CH<sub>2</sub>34F (Tabela 3.2). No caso especial dos derivados CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e DFC a fotoisomerização foi seguida da formação de oxetenos, como um produto secundário, além de produtos de fotodegradação (Tabela 3.5).

É importante se assinalar que a partir do estudo fotoquímico realizado para o derivado pentassubstituído no anel benzoílico, isto é PFCB, observou-se que mesmo com a presença de 5 átomos de flúor no anel, houve uma diminuição da sua fotorreatividade, como se pode constatar pela sua menor reatividade relativa quando comparada à da chalcona CH (Tabela 3.4).

A sistematização dos resultados apresentados deve levar em conta, principalmente, os efeitos mesomérico e indutivo  $\pi$  dos substituintes nos grupos estirila e fenilpropenoíla, os quais estão representados nos Esquemas 3.3 - 3.5. No Esquema 3.2a, vemos que a polarização da cadeia lateral vinílica induzida por substituintes retiradores de elétrons por efeito indutivo  $\pi$  resulta em um aumento na densidade de elétrons  $\pi$  no carbono C<sub>7</sub> e um decréscimo em C<sub>8</sub>, enquanto que no caso do efeito indutivo doador esse processo se inverte (Esquema 3.3b). Para o efeito mesomérico, a mudança na densidade de carga gerada pelos substituintes se concentra principalmente no carbono C<sub>8</sub> e acarreta uma diminuição na sua densidade eletrônica, com grupos retiradores de elétrons

(Esquema 3.4a), e um aumento quando os substituintes forem doadores de elétrons por mesomeria (Esquema 3.4b).

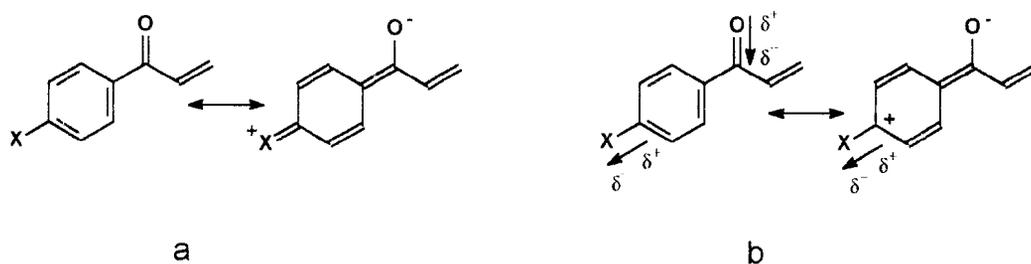


Esquema 3.3



Esquema 3.4

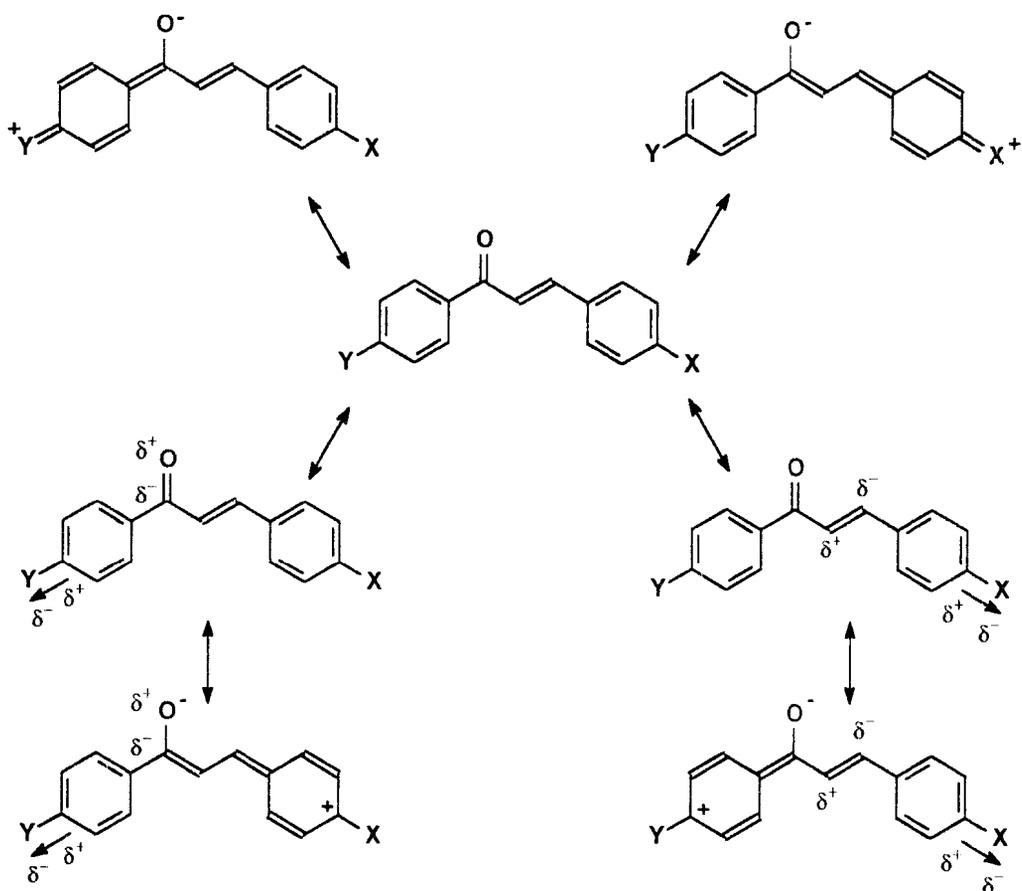
Para o sistema 1-fenil-2-propem-1-ona, mostrado no Esquema 3.4, vemos que a influência do efeito indutivo  $\pi$  dos átomos de flúor, quando presentes no anel benzoílico, exerce pouco efeito sobre a ligação olefínica, mas pode acarretar grandes mudanças na densidade eletrônica sobre o carbono e o oxigênio carbonílicos (Esquema 3.5a). Nesse caso, a maior contribuição do substituinte sobre a ligação olefínica ocorre pelo efeito mesomérico, o qual tende a deixar o oxigênio carbonílico mas rico em elétrons e com isso diminuir o efeito provocado pela mesomeria da carbonila sobre os carbonos  $C_7$  e, principalmente,  $C_8$  (Esquema 3.5b).



Esquema 3.5

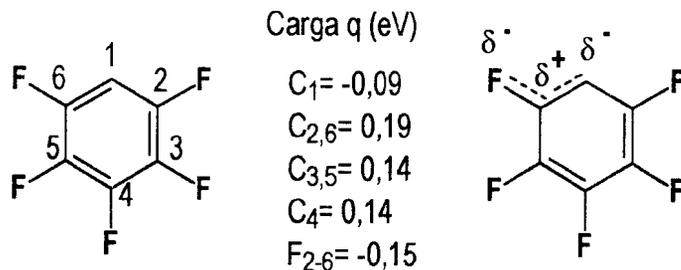
De modo geral, as chalconas podem ser consideradas como um sistema composto por esses dois sistemas e, conseqüentemente, a influência dos substituintes sobre o sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado corresponde ao somatório de ambos (Esquema 3.6).

Nos compostos estudados, isto é CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA, PFCB e DFC, os átomos de flúor estão dispostos em diferentes posições do anel (*orto*, *meta* ou *para*) como também em maior número do que aqueles apresentados no Esquema 3.6, mas de modo geral, os resultados podem ser extrapolados da argumentação acima.



Esquema 3.6

Os resultados apresentados na literatura sugerem que a densidade de carga nos carbonos  $C_7$  e  $C_8$  de chalconas depende fortemente da capacidade dos substituintes serem doadores ou retiradores de elétrons, não existindo nenhuma relação geral para os valores de  $\rho_I$  e  $\rho_R$ , o que indica que os efeitos polares e mesoméricos são transmitidos independentemente. Já os resultados de estudos teóricos acerca da influência dos átomos de flúor como substituintes em anéis aromáticos mostram que o efeito mesomérico, no caso de um anel penta-substituído, contribui predominantemente no carbono  $C_1$  (Esquema 3.7).<sup>243</sup>



Esquema 3.7.

Os valores encontrados para os deslocamentos químicos dos carbonos  $C_7$ ,  $C_8$  e  $C_9$  (carbono carbonílico), (Tabela 2.4) bem como os resultados de infravermelho para a carbonila obtidos para os compostos  $CH_3F$ ,  $CH_4F$ ,  $CH_3_4F$ ,  $CH_3_5F$ ,  $CH_2_3F$ ,  $CH_2_5F$ ,  $CH_2_6F$ ,  $CH_2_3_4F$ ,  $CH_2_3_5_6F$  PFCA, PFCB e DFC, (Tabela 2.5) indicam que a densidade eletrônica  $\pi$  sobre os carbonos  $C_8$  e, principalmente  $C_7$ , está diretamente ligada à presença de átomos de flúor, como pode ser verificado pelos menores valores de deslocamento químico para  $C_7$  (campo mais alto, maior densidade eletrônica  $\pi$ ) e maiores deslocamentos químicos para  $C_8$  (campo mais baixo, menor densidade eletrônica  $\pi$ ) quando comparados com os valores obtidos para a chalcona CH (Tabela 2.4). Esses valores de deslocamento químico em campo mais alto sugerem que o efeito indutivo  $\pi$  retirador de elétrons no estado fundamental sobrepõe ao efeito mesomérico doador apresentado pelos átomos de flúor, o qual é dependente de sua localização bem como do número de átomos presentes.

A ação das unidades contendo átomos de flúor sobre o grupo carbonila dos compostos estudados reflete um aumento da característica de ligação dupla como consequência do efeito resultante total (indutivo e mesomérico), o que é representado pelos maiores números de onda nos espectros de infravermelho (Tabela 2.5).

Sendo assim, podemos atribuir a diferença de reatividade de CH3F e CH4F, quando comparados com CH34F e CH35F, como sendo decorrente, principalmente, do efeito indutivo acceptor  $\pi$  do átomo de flúor que se sobrepõe ao seu efeito mesomérico doador. Uma comparação entre as reatividades relativas de isomerização para CH3F e CH4F (Tabela 3.4) revela que a presença de flúor na posição 4 (*para*-) diminui a sua reatividade, enquanto que na posição 3 (*meta*-), onde o efeito indutivo é mais significativo, é observado um pequeno aumento na reatividade na reação de isomerização. Com a presença de dois ou mais átomos de flúor, como no caso de CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA, e DFC o mecanismo do efeito indutivo  $\pi$  é significativamente aumentado, o que leva a um acréscimo na reatividade destes compostos.

Uma explicação plausível para o aumento da fotorreatividade das chalconas que apresentam substituição por mais de um átomo de flúor pode estar relacionada ao aumento na velocidade do processo de isomerização como consequência da estabilização do estado excitado triplete *twisted*  $\pi\pi^*$  por efeito indutivo  $\pi$  versus o mesomérico, o que favoreceria o mecanismo de decaimento do estado excitado pelo processo de isomerização *E/Z*.

Na Figura 3.1 estão representados uma suposição para os possíveis níveis de energia para os estados fundamental e excitado das chalconas estudadas, em

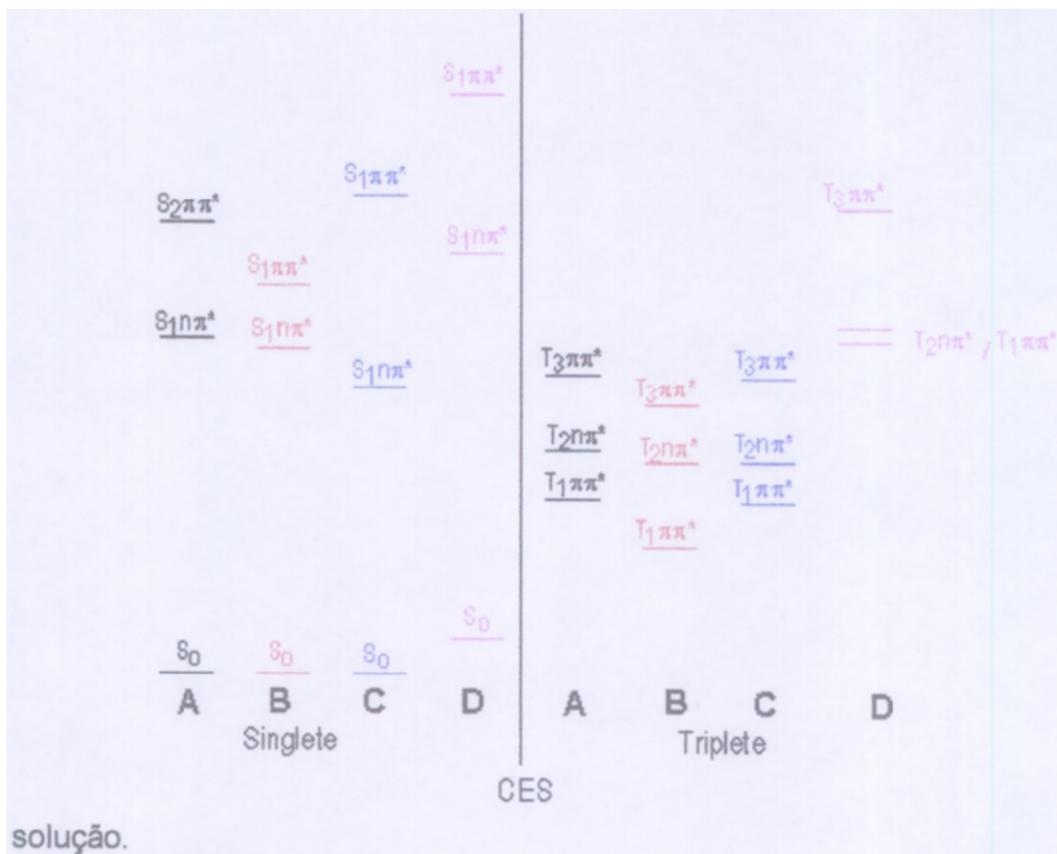
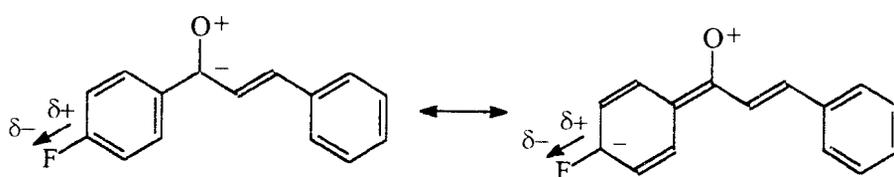


Figura 3.1 Possíveis diagramas de energia potencial para o estado excitado da chalcona **CH** e seus derivados fluorados **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F**, **CH2356F**, **PFCA**, **PFCB** e **DFC**.

Discutindo primeiramente o processo de isomerização *E/Z*, vemos que esse caminho reacional envolve diretamente um estado excitado  $\pi\pi^*$  com ruptura da ligação olefínica entre os carbonos  $C_7$  e  $C_8$ . Sendo assim, a maior reatividade dos compostos possuindo mais de um átomo de flúor como substituinte no anel **A** pode estar relacionada a uma maior estabilização do estado excitado dirradical *twisted*  $\pi\pi^*$ , com característica reduzida de transferência de carga (TC), representado pelos níveis de energia em vermelho (**B**) na Figura 3.1. A

estabilização do estado excitado  $\pi\pi^*$  com relação aos estados  $n\pi^*$  não provoca o aparecimento de nenhuma barreira ao processo de isomerização, mas, pelo contrário, aproxima a superfície do estado excitado *twisted* de mais baixa energia à superfície do estado fundamental de geometria também *twisted* e altamente energética.

No caso da menor reatividade apresentada pelo derivado PFCB, ela pode estar relacionada a um processo de desestabilização do estado excitado  $\pi\pi^*$  simultaneamente a uma pequena estabilização do estado excitado  $n\pi^*$ , representado pelos níveis de energia em azul (C) na Figura 3.1. A estabilização do estado  $S_1$   $n\pi^*$  com relação ao estado  $T_3$   $\pi\pi^*$  pode fazer com que o processo de cruzamento entre sistemas seja diminuído, reduzindo com isso o processo de isomerização. Este comportamento está de acordo com os efeitos gerados por substituintes retiradores de elétrons quando presentes no anel benzoílico, os quais provocam uma diminuição da densidade eletrônica no oxigênio e no carbono carbonílico, apresentando entretanto pouca influência sobre os centros  $C_7$  e  $C_8$  do sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado (Tabela 2.4) e, portanto, sobre a estabilização do estado excitado  $\pi\pi^*$  (Esquema 3.8).



Chalcona excitada  $n\pi^*$

Esquema 3.8

Uma segunda hipótese que pode ser levantada para explicar a maior reatividade do processo de isomerização *E/Z* para os derivados possuindo mais de um átomo de flúor é que esta reatividade estaria relacionada a um aumento no coeficiente de extinção molar para a transição  $\pi\pi^*$  como uma função da substituição por flúor no anel cinamoílico. Entretanto, essa hipótese pode ser descartada face os valores muito próximos para os coeficientes de extinção molar encontrados para os derivados CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, PFCA, PFCB e DFC e mostrados na Tabela 3.6.

Com relação à formação dos produtos secundários (oxetenos) a partir dos compostos CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, PFCA e DFC, pode-se concluir dos dados experimentais que tais produtos são oriundos exclusivamente do isômero *Z*. Os compostos CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F e CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F quando irradiados em solução no tubo de ressonância não forneceram os oxetenos. Isto indica que, para a formação de oxetenos, é necessária a presença de dois átomos de flúor na posição orto em relação à ligação olefínica da chalcona. Sendo assim, o mecanismo envolvido em sua formação tem origem diferente daquele envolvido no processo de isomerização reversa partindo do isômero *Z* para obtenção de *E*. O mecanismo mais provável para a formação do oxeteno está mostrado na Figura 3.1 (D) e envolve a excitação do isômero *Z* possuindo um estado  $S_0$  de energia mais alta quando comparado ao isômero *E*, e excitado exclusivamente ao estado  $S_1n\pi^*$  de energia mais baixa, representado pelos níveis de energia em violeta (D) na Figura 3.1. Este estado seria estabilizado na configuração *Z* pelo efeito indutivo através das ligações  $\sigma$ , bem como por um provável efeito de campo entre o anel

aromático e o oxigênio carbonílico, o que o tornaria com energia potencial inferior aos estado  $T_3 \pi\pi^*$ . Na configuração *Z*, o anel aromático cinamoílico provavelmente estará afastado do plano do sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado, evitando assim que o estado excitado  $T_3 \pi\pi^*$  seja estabilizado pelo efeito indutivo  $\pi$ , o qual necessita de uma conformação planar para ser transmitido eficientemente à ligação olefínica. A ausência de estabilização por efeito indutivo  $\pi$  deste estado excitado faz com que o mecanismo de cruzamento entre sistemas seja ineficiente e, conseqüentemente, a desativação ao estado fundamental toma um caminho diferente daquele normalmente observado para os sistemas  $\alpha,\beta$ -insaturados. Esse mecanismo proposto para o processo de formação de oxetenos pode ser embasado nos deslocamentos químicos mostrados para os carbonos  $C_7$  e  $C_8$  no espectro de RMN  $^{13}C$  (132,4 e 126,6 ppm, respectivamente) para o derivado DFC em sua configuração *Z* (Tabela 3.3). Esses valores de deslocamentos químicos encontrados para o isômero *Z* em campo mais alto e mais baixo do que os correspondentes núcleos no isômero *E* (144,7 e 121,9 ppm para os carbonos  $C_7$  e  $C_8$ , respectivamente) são um indicativo da menor deslocalização eletrônica da nuvem  $\pi$  por mesomeria devido à falta de planaridade da molécula em relação ao grupo cinamoíla quando na configuração *Z*.

Tabela 3.6 Valores para o coeficiente de extinção molar para chalcona **CH** e seus derivados fluorados **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F**, **CH2356F**, **PFCA**, **PFCB** e **DFC** obtidos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como solvente no intervalo de concentração entre  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  mol/L.

<b>Composto</b>	$\epsilon$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\lambda_{\text{max}}$
<b>CH</b>	3,70	308
<b>CH3F</b>	3,79	299
<b>CH4F</b>	1,47	310
<b>CH34F</b>	3,13	303
<b>CH35F</b>	4,14	295
<b>CH23F</b>	4,42	294
<b>CH25F</b>	3,56	290
<b>CH26F</b>	2,77	296
<b>CH234F</b>	3,21	294
<b>CH2356F</b>	3,65	288
<b>PFCA</b>	2,42	289
<b>PFCB</b>	2,89	308
<b>DFC</b>	3,10	292

Os resultados apresentados para o aparente "estado fotoestacionário" dos compostos CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> e PFCB (Tabela 3.2) mostraram pequenas variações com relação à chalcona CH, sugerindo que a posição para o mínimo de energia potencial do estado excitado triplete *twisted* (*t*<sup>\*</sup>) é relativamente a mesma que o apresentado por CH (Figura 3.2).

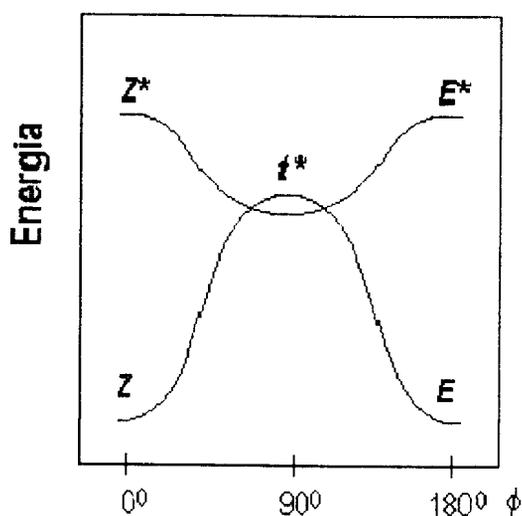


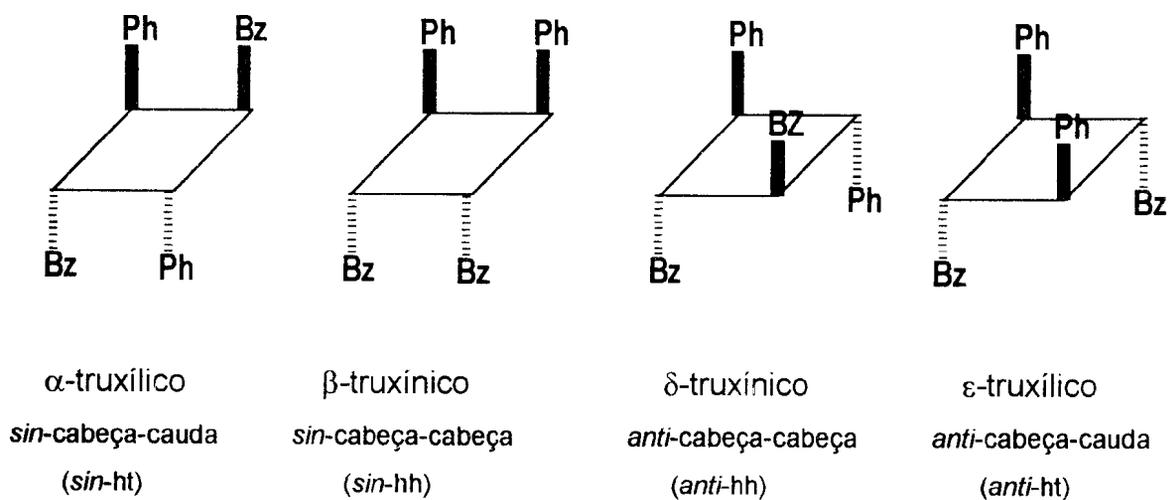
Figura 3.2 Superfície de energia potencial para o processo de isomerização de chalconas no estado triplete.

A elevada porcentagem do isômero Z obtido no processo fotoquímico pode ser atribuída a dois fatores. O primeiro, no qual o intermediário *twisted*  $\pi\pi^*$  apresenta um ângulo  $\phi$  para a região de menor energia sobre a curva de energia potencial um pouco deslocado ( $< 90^\circ$ ) com relação ao valor máximo sobre a curva  $S_0$ , o que favoreceria uma maior obtenção das olefinas em sua configuração Z. Esse comportamento pode estar relacionado a possíveis interações de campo entre o anel aromático A e o oxigênio carbonílico quando o ângulo  $\phi$  do intermediário excitado *twisted* for menor do que  $90^\circ$ .

O segundo fator, que também pode estar concorrendo para a maior porcentagem do isômero *Z* como produto de fotoisomerização, é a excitação preferencial do isômero *E*, uma vez que esse último apresenta forte absorção em comprimento de onda maior do que 300 nm quando comparado ao seu isômero *Z*.<sup>71</sup> No entanto, essa hipótese pode ser em parte descartada como sendo o fator principal no caso da alta concentração do isômero *Z* para os compostos CH26F, CH2356F, PFCA e DFC, uma vez que nas condições reacionais não há a formação de um estado fotoestacionário do durante o período inicial de irradiação.

3.2 Irradiação das Chalconas CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFC, PFCB e DFC no Estado Sólido Cristalino. A formação de ciclobutanos.

A reatividade fotoquímica no estado cristalino para as chalconas CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA, PFCB e DFC, da mesma forma que em solução, é dependente tanto da posição quanto do número de átomos de flúor que estão presentes como substituintes, e pode ser dividida em quatro grupos, de acordo com a estereoquímica dos produtos obtidos (Tabela 3.7), sendo que no presente estudo foram obtidos quatro diferentes ciclobutanos isoméricos (Esquema 3.9).



Esquema 3.9

Tabela 3.7a Dados de RMN  $^1\text{H}$  para os produtos obtidos na irradiação das chalconas **CH**, **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F** e **PFCB** no estado sólido.

Deslocamento químico de $^1\text{H}^a$	ppm		ppm		ppm		ppm	
Configuração	<i>anti</i> -hh		<i>sin</i> -ht		<i>anti</i> -ht		<i>sin</i> -hh	
Dímeros	$\delta$ -truxínico		$\alpha$ -truxílico		$\epsilon$ -truxílico		$\beta$ -truxínico	
<b>CH</b>	3,92	4,60	4,80	4,90	4,46	4,72	-	-
<b>CH3F</b>	3,88	4,50	4,74	4,83	4,42	4,68	-	-
<b>CH4F</b>	3,84	4,53	4,78	4,88	4,37	4,70	-	-
<b>CH34F</b>	-	-	4,74	4,82	-	-	-	-
<b>CH35F</b>	-	-	4,77	4,81	-	-	-	-
<b>CH23F</b>	-	-	-	-	-	-	4,87	5,22
<b>CH25F</b>	-	-	-	-	-	-	4,70	4,85
<b>CH26F</b>	-	-	-	-	-	-	4,85	5,33
<b>CH234F</b>	-	-	-	-	-	-	4,82	5,14
<b>PFCB</b>	3,80	4,19	-	-	-	-	-	-

a - dados para os pares de prótons  $\text{H}_7$  e  $\text{H}_8$  do núcleo ciclobutânico dos fotodímeros.

Tabela 3.7b Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  para os produtos obtidos na irradiação das chalconas **CH**, **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F** e **PFCB** no estado sólido.

Deslocamento químico de $^{13}\text{C}^a$	ppm		ppm		ppm		ppm	
Configuração	<i>anti-hh</i>		<i>sin-ht</i>		<i>anti-ht</i>		<i>sin-hh</i>	
Dímeros	$\delta$ -truxínico		$\alpha$ -truxílico		$\epsilon$ -truxílico		$\beta$ -truxínico	
<b>CH</b>	47,58	47,86	42,37	50,59	44,70	49,07	-	-
<b>CH3F</b>	47,09	47,37	42,00	50,25	44,40	48,71	-	-
<b>CH4F</b>	47,40	47,64	41,45	51,00	44,00	49,00	-	-
<b>CH34F</b>	-	-	41,25	50,42	-	-	-	-
<b>CH35F</b>	-	-	41,95	50,02	-	-	-	-
<b>CH23F</b>	-	-	-	-	-	-	34,60	48,60
<b>CH25F</b>	-	-	-	-	-	-	39,26	47,37
<b>CH26F</b>	-	-	-	-	-	-	35,10	47,69
<b>CH234F</b>	-	-	-	-	-	-	34,20	48,47
<b>PFCB</b>	47,73	52,64	-	-	-	-	-	-

a - dados para os pares de carbonos  $\text{C}_7$  e  $\text{C}_8$  do núcleo ciclobutânico dos fotodímeros.

A atribuição dos dímeros a suas respectivas estruturas baseou-se nos dados apresentados na literatura para a fotodimerização de alguns derivados de chalcona (Tabela 3.8), bem como nos padrões de multiplicidade dos sinais nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , pela interpretação dos deslocamentos químicos apresentados nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e pela comparação com os espectros obtidos para os respectivos dímeros através de cálculos teóricos realizados por Montaudo e col. utilizando o programa LAOCOON II (Figuras 3.3 - 3.7).<sup>244</sup>

A confirmação destas estruturas, quando possível, foi realizada por cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massas (Esquema 5.1 e Tabela 5.1; apêndice I).

Dos quatro fotodímeros isoméricos formados a partir das *E*-chalconas somente o isômero *anti*-cabeça-cauda ( $\epsilon$ -truxílico) apresenta-se como um sistema do tipo  $A_2B_2$  devido à presença nesse derivado de dois planos e um eixo  $C_2$  de simetria. No caso dos demais isômeros, temos sistemas do tipo  $AA'BB'$ , sendo que nesse caso apenas o dímero *sin*-cabeça-cabeça apresenta um plano de simetria, enquanto os demais apresentam somente um eixo de simetria  $C_2$ . Quanto ao padrão de multiplicidade dos sinais dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os núcleos ciclobutânicos, tem-se que para o sistema  $A_2B_2$  ( $\epsilon$ -truxílico) os sinais devem apresentar-se como sinais tripleto, sendo que aqueles referentes ao sistema do tipo  $AA'BB'$  devem ser mais complexos e geralmente semelhantes a multipletos, com exceção do dímero *sin*-cabeça-cabeça que deve apresentar-se como um multipeto muito semelhante a um duplo-tripeto.

Na figura 3.3a estão representados os sinais de RMN  $^1\text{H}$  obtidos experimentalmente para os hidrogênios  $\text{H}_7$  e  $\text{H}_8$  do produto de fotodimerização da chalcona CH. Nesse caso, é possível observar a presença de três conjuntos de sinais entre 3,8 e 5,0 ppm. O sinal de maior intensidade em 3,92 e 4,55 ppm foi atribuído ao dímero *anti*-cabeça-cabeça ( $\delta$ -truxínico), como pode ser observado pela comparação com os resultados apresentados por Caccamese, que determinou a estrutura do produto de fotodimerização de chalcona CH por cristalografia de raios-X (Figura 3.3b).<sup>245</sup>

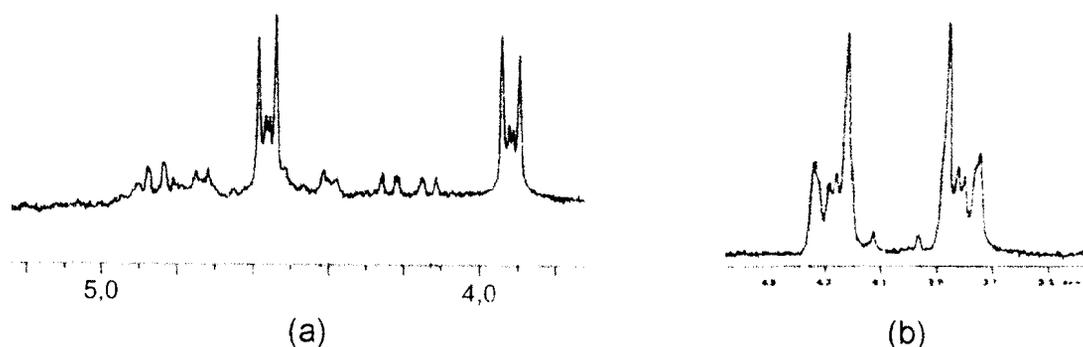


Figura 3.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (a) para o produto de irradiação no ultravioleta da chalcona CH no estado sólido; (b) para o produto de dimerização de sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados apresentando configuração *anti*-cabeça-cabeça e simulado através do programa LAOCOON II.<sup>244</sup>

Os demais sinais, presentes em menor quantidade, foram atribuídos aos dímeros *sin*-cabeça-cauda ( $\alpha$ -truxílico) e o *anti*-cabeça-cauda ( $\epsilon$ -truxílico). Os sinais multipletos absorvendo entre 4,8 e 5,0 ppm foram atribuídos aos dímeros *sin*-cabeça-cauda por comparação com os resultados de deslocamento químico apresentados por Toda e col. e obtidos experimentalmente pela irradiação da

chalcona CH e seus derivados 2-metilchalcona (CH<sub>2</sub>Me), 2-metoxichalcona (CH<sub>2</sub>OMe) e 1-naftilchalcona (CH-Naf), quando incluídos em 1,1,6,6-tetrafenilhexa-2,4-diacetileno-1,6-diol, e que tiveram a sua estrutura determinada por cristalografia de raios-X (Tabela 3.8).<sup>82</sup> OS sinais absorvendo na faixa entre 4,4 e 4,7 ppm podem ser atribuídos ao dímero *anti*-cabeça-cauda ( $\epsilon$ -truxílico) por exclusão, já que não foi encontrada nenhuma referência sobre a formação deste tipo de dímero na literatura na fotoquímica de chalcona.

Na Figura 3.4 estão representados os sinais referentes aos hidrogênios H<sup>7</sup> e H<sub>8</sub> para o produto de fotodimerização dos compostos CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F e PFCB (Figuras 3.4b, 3.4c e 3.4d respectivamente), os quais apresentaram espectros muito semelhantes ao da chalcona CH (Figura 3.4a). Em uma análise direta pode se constatar nas figuras 3.4b e 3.4c a presença de três conjuntos de sinais multipletos entre 3,9 e 5,0 ppm, tendo sido atribuído ao dímero de maior porcentagem a configuração do tipo ácido  $\delta$ -truxínico, *anti*-cabeça-cabeça. Os sinais de menor porcentagem foram atribuídos aos dímeros  $\alpha$ -truxílico e  $\epsilon$ -truxílico por comparação com os resultados apresentados na literatura (referências a-d na Tabela 3.8) e com o espectro apresentado na Figura 3.3a

No caso em especial para o produto da irradiação de PFCB (Figura 3.4d) é verificado aparentemente a existência de apenas um conjunto de sinais, o qual pode ser atribuído ao dímero de configuração  $\delta$ -truxínico por comparação com a chalcona CH (Figura 3.4a). A falha na detecção dos demais fotodímeros os quais estão presentes nos resultados obtidos para as chalconas CH, CH<sub>3</sub>F e CH<sub>4</sub>F pode ser atribuído a completa supressão ou a baixas taxas de conversão fotoquímica, as quais não podem ser detectada pela técnica de ressonância magnética de hidrogênio.

Tabela 3.8 Dados de RMN  $^1\text{H}$  para os ciclobutanos obtidos na irradiação da chalcona **CH** e seus derivados **CH4'Me**, **CH4'Cl**, **CH4'OMe**, **CH4,4'Me**, **CH2Me**, **CH2OMe**, **CH-Naf**, **CH4Bz**, **CH4Bz1**, **DAc4,4'Cl** descritos na literatura.

Deslocamento químico de $^1\text{H}$	ppm		ppm		ppm		
Configuração	<i>anti</i> -hh		<i>sin</i> -ht		<i>sin</i> -hh		
Dímeros	$\delta$ -truxínico		$\alpha$ -truxílico		$\beta$ -truxínico		Ref.
<b>CH</b>	3,97	4,61	-	-	-	-	a
<b>CH4'Me<sup>e</sup></b>	3,95	4,57	-	-	-	-	a
<b>CH4'Cl<sup>e</sup></b>	3,90	4,54	4,75	4,94	-	-	a
<b>CH4'OMe<sup>e</sup></b>	3,88	4,58	-	-	-	-	a
<b>CH4,4'Me<sup>e</sup></b>	4,86	4,54	-	-	-	-	a
<b>CH</b>	-	-	4,85	4,95	-	-	b
<b>CH2Me<sup>e</sup></b>	-	-	4,93	5,05	-	-	b
<b>CH2OMe<sup>e</sup></b>	-	-	4,97	5,10	-	-	b
<b>CH-Naf<sup>e</sup></b>	-	-	5,21	5,77	-	-	b
<b>CH4Bz<sup>e</sup></b>	-	-	4,74	4,87	-	-	c
<b>CH4Bz<sup>e</sup></b>	-	-	-	-	4,40	4,90	c
<b>DAc4,4'Cl<sup>e</sup></b>					5,5	5,9	d

a - Toda, F.; Tanaka, K.; Kato, M., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1998**, 1315.

b - Toda, F.; Tanaka, K., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 593.

c - Hasegawa, M.; Arioka, H.; Harashina, H.; Nohara, M.; Kubo, M.; Nishikubo, T., *Israel J. Chem.*, **1985**, 25, 302.

d - Green, B. S.; Schmidt, G. M. J., *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 4253.

e - 4'-metilchalcona (**CH4'Me**), 4'-clorochalcona (**CH4'Cl**), 4'-metoxichalcona (**CH4'OMe**), 4,4'-dimetilchalcona (**CH4,4'Me**), 2-metilchalcona (**CH2Me**), 2-metoxichalcona (**CH2OMe**), 1-naftilchalcona (**CH-Naf**), 4-(3-oxo-3-fenil-1-propenil)benzoato de etila (**CH4Bz**) e (4,4'-diclorodibenzalacetona **DAc4,4'Cl**).

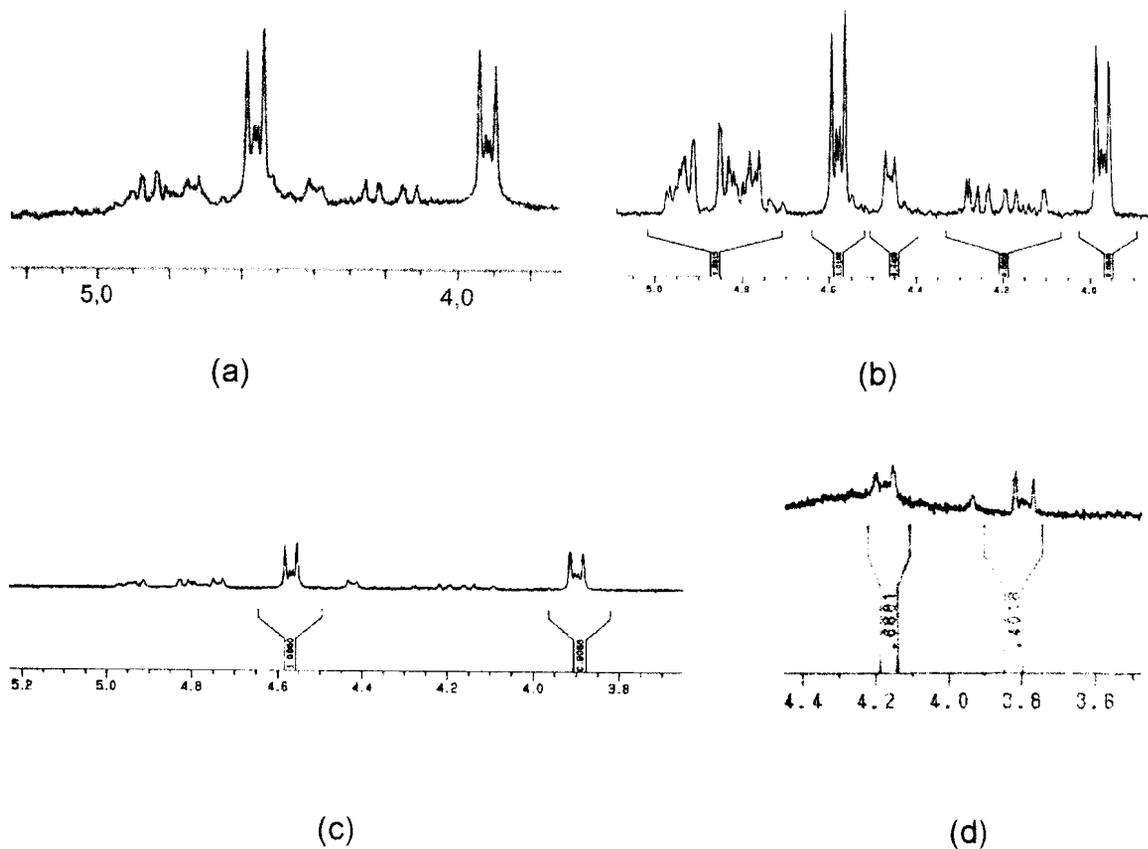
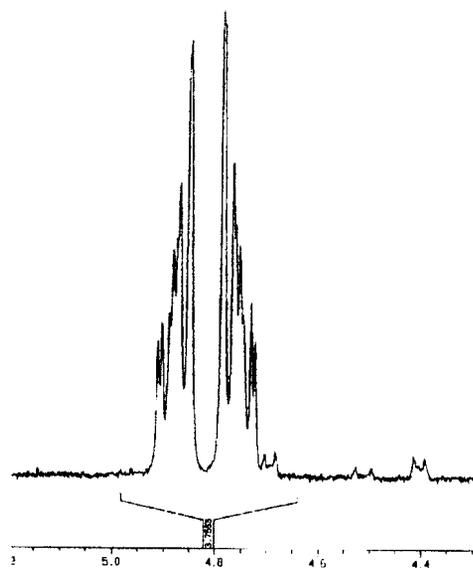


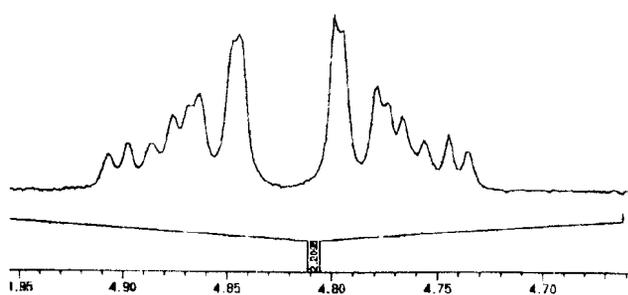
Figura 3.4 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de irradiação no ultravioleta, no estado sólido, para: (a) chalcona **CH**; (b) chalcona **CH<sub>3</sub>F**; (c) chalcona **CH<sub>4</sub>F** e (d) chalcona **PFCB**.

Os resultados dos estudos fotoquímicos realizados para os derivados CH34F e CH35F estão representados na Figura 3.5(a e b), respectivamente. A atribuição dos sinais nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , absorvendo na faixa entre 4,7 e 4,9, como sendo referentes aos hidrogênios  $\text{H}_7$  e  $\text{H}_8$  do dímero  $\alpha$ -truxílico sin-cabeça-cauda para as chalconas CH34F e CH35F foi feita com base nos resultados experimentais apresentados na literatura para os dímeros da chalcona CH e seus derivados 4'-metilchalcona ( $\text{CH}_4'\text{Me}$ ), 4'-clorochalcona ( $\text{CH}_4'\text{Cl}$ ), 4'-metoxichalcona ( $\text{CH}_4'\text{OMe}$ ), 4,4'-dimetilchalcona ( $\text{CH}_4,4'\text{Me}$ ) (Tabela 3.8), que tiveram a sua estrutura determinada por cristalografia de raios-X,<sup>82</sup> bem como na comparação dos valores de deslocamento químico encontrados experimentalmente para os núcleos  $\text{C}_7$  e  $\text{C}_8$ , absorvendo na região entre 41 e 50 ppm tanto para CH34F quanto para CH35F, com aqueles encontrados para os dímeros derivados das chalconas CH, CH3F e CH4F (Tabela 3.7b).

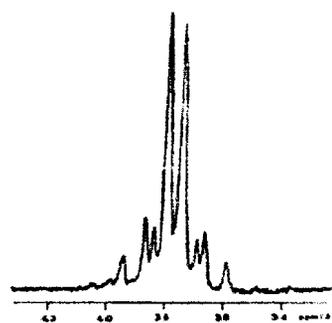
Uma comparação da multiplicidade dos sinais encontrados experimentalmente nos estudos por RMN  $^1\text{H}$  para os núcleos  $\text{H}_7$  e  $\text{H}_8$  dos dímeros derivados das chalconas CH34F e CH35F (Figura 3.5a e b) com o padrão de multiplicidade encontrado para os espectros de RMN  $^1\text{H}$  simulados por Montaudo, utilizando o programa LAOCOON II<sup>244</sup> (Figura 3.5c), foi possível constatar uma grande semelhança entre ambos, indicando que o resultado de simulação por esse programa é satisfatório no que diz respeito aos modos de acoplamento dos núcleos de hidrogênio, sendo no entanto pouco confiável quanto aos valores de deslocamento químico.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de irradiação no ultravioleta, no estado sólido, de: (a) chalcona **CH34F**; (b) chalcona **CH35F**; (c) produto de dimerização de sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados apresentando configuração *sin*-cabeça-cauda, simulado através do programa LAOCOON II.<sup>244</sup>

Os estudos realizados para os derivados **CH23F**, **CH25F**, **CH26F** e **CH234F** estão representados na Figura 3.6. A atribuição desses sinais teve como base o padrão dos sinais de RMN  $^1\text{H}$  para os núcleos  $\text{H}_7$  e  $\text{H}_8$  (comparação com espectros teóricos obtidos por simulação, Figura 3.7) e principalmente a região dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio e carbono (Tabela 3.7).

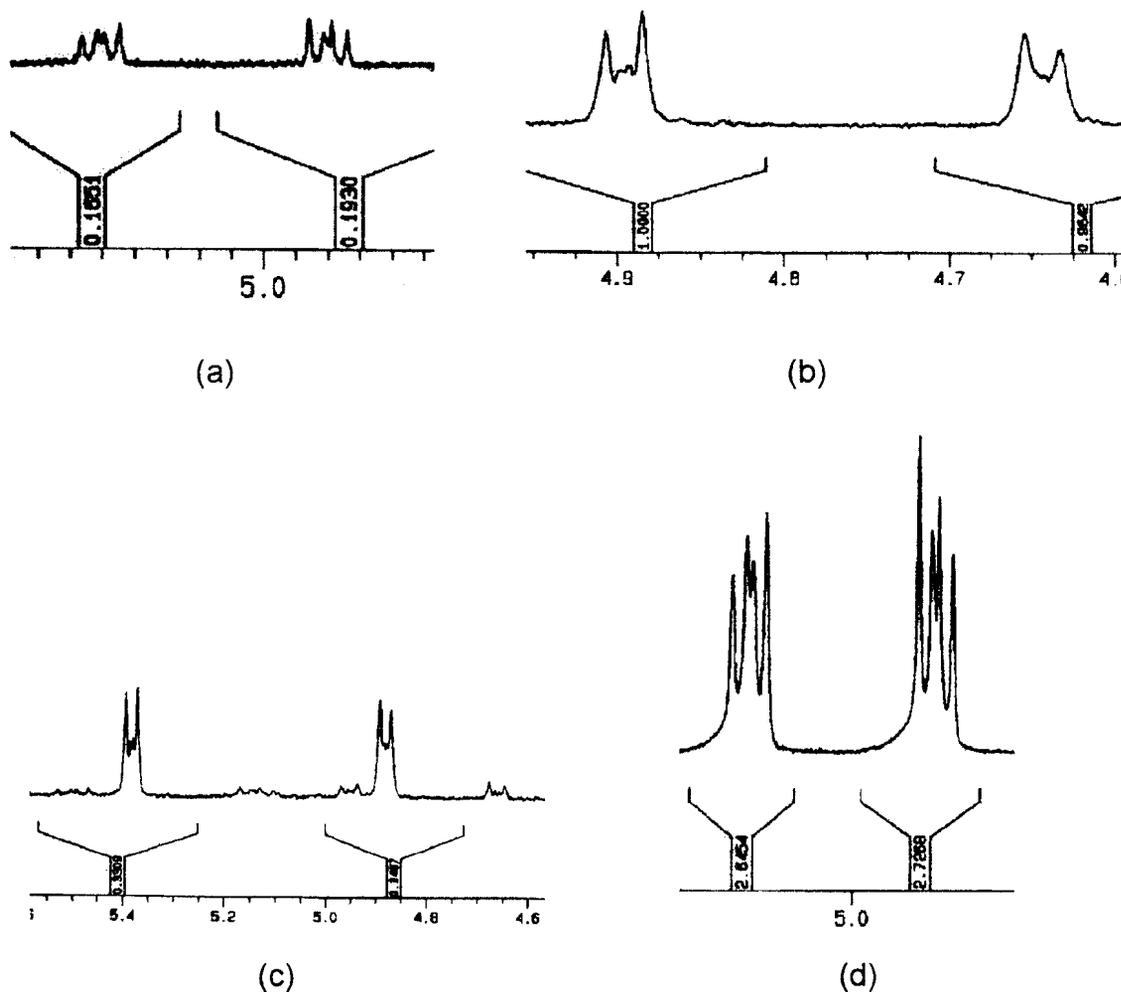


Figura 3.6 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de irradiação no ultravioleta, no estado sólido, de: (a) chalcona **CH23F**; (b) chalcona **CH25F**; (c) chalcona **CH26F**; (d) chalcona **CH234F**.

Nos resultados obtidos pela simulação em computador utilizando o programa LAOCOON II (Figuras 3.7a e 3.7b) temos dois conjuntos de multipletos os quais foram atribuídos por Montaudo<sup>244</sup> como sendo pertencentes a sistemas típicos  $A_2B_2$  e  $AA'BB'$ , respectivamente. No espectro representado na Figura 3.7a vemos um sinal apresentando um menor número de acoplamentos e assemelhando-se muito a um tripleto, o qual foi atribuído ao dímero *anti*-cabeça-cauda ( $\epsilon$ -*truxílico*), enquanto que no espectro representado pela Figura 3.7b temos um sinal mais complexo, o qual sugere um maior número de acoplamentos e, conseqüentemente, um sistema menos simétrico que pode ser atribuído ao dímero *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*). A comparação entre os espectros apresentados na Figura 3.6 e os obtidos por simulação computacional (Figura 3.7) mostra que o produto resultante da irradiação das chalconas CH23F, CH25F, CH26F e CH234F é, possivelmente, de configuração *sin*-cabeça-cabeça (tipo ácido  $\beta$ -*truxínico*).

Com relação à região de deslocamento químico dos sinais referentes aos núcleos de hidrogênio e carbono para o anel ciclobutânico (Tabelas 3.7a e 3.7b), temos que nas configurações *sin*-cabeça-cabeça e *anti*-cabeça-cauda tanto os hidrogênios  $H_7$  e  $H_8$  quanto os carbonos  $C_7$  e  $C_8$  sofrem efeitos de proteção e desproteção diferentes, tanto em modo quanto em intensidade, por parte das carbonilas e dos anéis aromáticos.

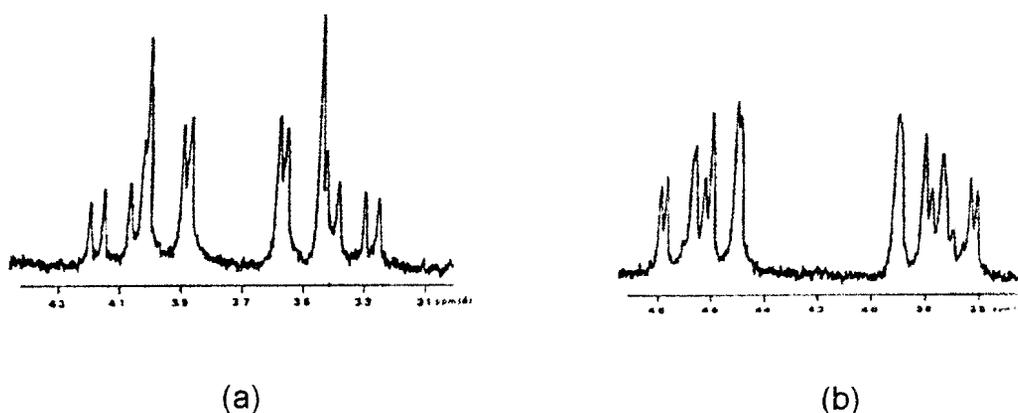
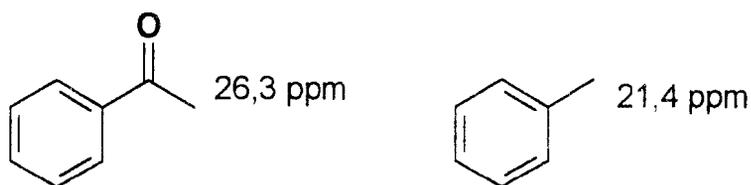


Figura 3.7 Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o produto de dimerização de sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, simulados através do programa LAOCOON II,<sup>244</sup> apresentando: a) configuração *anti*-cabeça-cauda e (b) configuração *sin*-cabeça-cabeça.

A atribuição dos respectivos dímeros, no que tange à região dos deslocamentos químicos ( $\delta$ ), mostra que, para o caso do dímero *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*), o núcleo  $\text{H}_7$  sofre um efeito de desproteção por anisotropia a partir da carbonila situada no vértice oposto ao anel ciclobutânico, o qual deve ser muito efetivo devido a mudanças conformacionais sofridas pela molécula, a fim de minimizar as interações desestabilizantes geradas pelas carbonilas que estão situadas em carbonos vicinais em uma relação *sin*. O mesmo não ocorre para a configuração *anti*-cabeça-cauda ( $\epsilon$ -*truxílico*) e, conseqüentemente, esta última deve apresentar os sinais do núcleo  $\text{H}_7$  deslocados para campo mais alto (Tabela 3.7a). Com relação aos hidrogênios  $\text{H}_8$ , na configuração *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*) esse núcleo sofre um efeito de desproteção por anisotropia muito efetivo exercido por um anel aromático situado no vértice oposto do anel ciclobutânico, enquanto que o mesmo não ocorre para  $\text{H}_8$  na configuração *anti*-

cabeça-cauda ( $\epsilon$ -*truxílico*) e, conseqüentemente, este último também deve absorver em campo mais alto (Tabela 3.7a).

No caso dos núcleos de carbono, esses centros estão dispostos de maneiras diferentes, de tal forma que o núcleo C<sub>7</sub> está ligado diretamente a um anel aromático enquanto C<sub>8</sub> está ligado a um carbono carbonílico, justificando assim, em parte, um maior deslocamento químico para este último (Esquema 3.10).<sup>242</sup> No entanto, na configuração *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*) o núcleo C<sub>7</sub> experimenta um pronunciado efeito 1, de proteção, gerado pela carbonila que se encontra situada no vértice oposto do anel ciclobutânico. O mesmo não acontece para C<sub>7</sub> na configuração *anti*-cabeça-cauda ( $\epsilon$ -*truxílico*) e, conseqüentemente, este último deve absorver em campo mais baixo (Tabela 3.7b). Para C<sub>8</sub> temos que, tanto na configuração *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*) quanto na *anti*-cabeça-cauda ( $\epsilon$ -*truxílico*), os efeitos 1, de proteção gerados pelos anéis aromáticos são praticamente semelhantes e, com isso, os carbonos C<sub>8</sub> devem absorver praticamente na mesma região do espectro de RMN em ambas as situações (Tabela 3.7b).



Esquema 3.10

Os argumentos sugerindo que os núcleos de H e C nos espectros de RMN sofrem efeitos de proteção e desproteção mais pronunciados quando estes encontram-se em uma relação eclipsada com uma carbonila ou um anel aromático situados em vértices opostos do anel ciclobutânico estão baseados na

comparação do deslocamento químico para os sinais apresentados pelos dímeros *sin*-cabeça-cauda ( $\alpha$ -*truxílico*) e *anti*-cabeça-cabeça ( $\delta$ -*truxínico*) (Tabela 3.7). No caso do dímero *sin*-cabeça-cauda ( $\alpha$ -*truxílico*) a absorção para os sinais referentes aos núcleos H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub> e C<sub>7</sub> absorvendo em campo mais baixo do que para o dímero *anti*-cabeça-cabeça ( $\delta$ -*truxínico*) é conseqüência, principalmente, dos efeitos de desproteção por anisotropia gerados pelas carbonilas e pelos anéis aromáticos, no caso dos hidrogênios, e de proteção  $\gamma$  para os carbonos.

A única referência na qual é proposta a formação do dímero de configuração do tipo *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*) para um derivado de chalcona diz respeito à fotodimerização da dibenzalacetona, indicando para o deslocamento químico dos hidrogênios H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub> ligados ao anel ciclobutânico valores de 5,5 e 5,9 ppm, respectivamente.<sup>171</sup> Esses valores de deslocamento químico encontrados em campo relativamente mais baixo para os dímeros *sin*-cabeça-cabeça possivelmente são conseqüência dos efeitos de desproteção gerados pelos grupos substituintes presentes no anel ciclobutânico quando na configuração *sin*. Nesse caso em especial, a absorção de H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub> em campo mais baixo do que os verificados para os dímeros derivados das chalconas CH23F, CH25F, CH26F e CH234F são conseqüência da menor flexibilidade de sua estrutura tricíclica, com isso apresentando efeitos de desproteção por anisotropia mais pronunciados.

A utilização da espectrometria de massas por impacto de elétrons na confirmação da determinação das configurações cabeça-cabeça e cabeça-cauda referentes aos ciclobutanos é pouco conclusiva devido à facilidade de fragmentação do íon molecular com a perda de um grupo benzoíla (Ph-CO) e a ausência e/ou baixa intensidade dos sinais provenientes de fragmentações que

seriam típicas para os ciclobutanos isoméricos. No entanto, a presença de picos referentes a uma fragmentação resultante de uma clivagem assimétrica do íon molecular, como formação de um fragmento em baixa intensidade com  $m/z = 252$  para os derivados CH<sub>2</sub>3F e CH<sub>2</sub>6F, sugere um dímero de configuração cabeça-cabeça, o mesmo ocorrendo para os derivados CH e CH<sub>3</sub>F ou CH<sub>4</sub>F, que formam dímeros de configuração cabeça-cabeça e, conseqüentemente, apresentam fragmentos de clivagem simétrica, a partir do íon molecular, com  $m/z = 180$  e  $252$ , respectivamente.<sup>246</sup> Um segundo fator que leva a atribuição da formação de dímeros *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*) para os derivados contendo átomos de flúor na posição 2 é a presença de um pico de baixa intensidade (< 5%) com massa  $m/z = 305$  no espectro de massas dos compostos CH<sub>2</sub>3F e CH<sub>2</sub>6F e  $m/z = 341$  para CH<sub>2</sub>34F. Estes fragmentos são provenientes de uma fragmentação do tipo McLaferty que somente é possível no caso dos dímeros que adotam uma configuração *sin* (Esquema 5.1 e Tabela 5.1; apêndice I).<sup>256</sup>

No caso dos compostos CH<sub>3</sub>4F e CH<sub>3</sub>5F não foi empregada a cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massas não só porque a estrutura dos dímeros já havia sido confirmada por comparação com os dados apresentados na literatura<sup>81</sup> como também pela ausência de fragmentos típicos para os dímeros *sin*-cabeça-cauda (Tabela 5.1; apêndice I).

O grupo de chalconas formado por CH, pelos derivados apresentando apenas uma substituição por átomos de flúor, tais como os derivados CH<sub>3</sub>F e CH<sub>4</sub>F levou à produção de uma mistura de ciclobutanos, com predominância do derivado de configuração *anti*-cabeça-cabeça ( $\delta$ -*truxínicos*), e no caso, em particular, o derivado pentassubstituído no anel B (PFCB) temos a formação aparentemente do dímero de configuração *anti*-cabeça-cabeça ( $\delta$ -*truxínicos*).

Enquanto a chalcona CH teve a sua estrutura cristalina parcialmente destruída durante o processo de irradiação (fusão parcial da amostra), os derivados CH3F, CH4F e PFCB mantiveram-se em seu estado cristalino.

Os derivados CH34F e CH35F compõem um segundo grupo, que se caracteriza pela formação estereoespecífica dos fotodímeros  $\alpha$ -*truxílicos* em bons rendimentos (Tabela 3.9). Já os derivados CH23F, CH25F, CH26F e CH234F levaram à produção dos fotodímeros  $\beta$ -*truxínicos* de forma estereoespecífica com alto rendimento de fotocicloadição para o composto mais substituído, isto é CH234F (Tabela 3.9).

Os compostos apresentando alto grau de substituição por flúor, isto é, CH26F, CH2356F, PFCA e DFC mostraram-se altamente reativos, com a possível formação de fotopolímeros e/ou produtos de decomposição, o que impediu a realização dos estudos fotoquímicos no estado sólido.

Tabela 3.9 Porcentagem de fotodímeros formados na irradiação das chalconas **CH**, **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH23F**, **CH25F**, **CH26F** e **CH234F** no estado sólido como uma função do tempo de irradiação.

Tempo (horas)	1	3,5	10
Dímeros <sup>a</sup>	%	%	%
<b>CH</b>	0	16	32
<b>CH3F</b>	3	17	59
<b>CH4F</b>	2	40	78
<b>CH34F</b>	40	95	100
<b>CH35F</b>	32	94	100
<b>CH23F</b>	2	37	66
<b>CH25F</b>	0	2	3
<b>CH26F</b>	0	38	61
<b>CH234F</b>	48	94	100
<b>PFCB</b>	0	8	15

a - análise realizada por cromatografia à gás.

A classificação das chalconas estudadas quanto à sua reatividade está representada pelos resultados do consumo do isômero *E* das chalconas contra tempo de irradiação, determinado por cromatografia em fase gasosa (Figuras 3.8a e 3.8b).

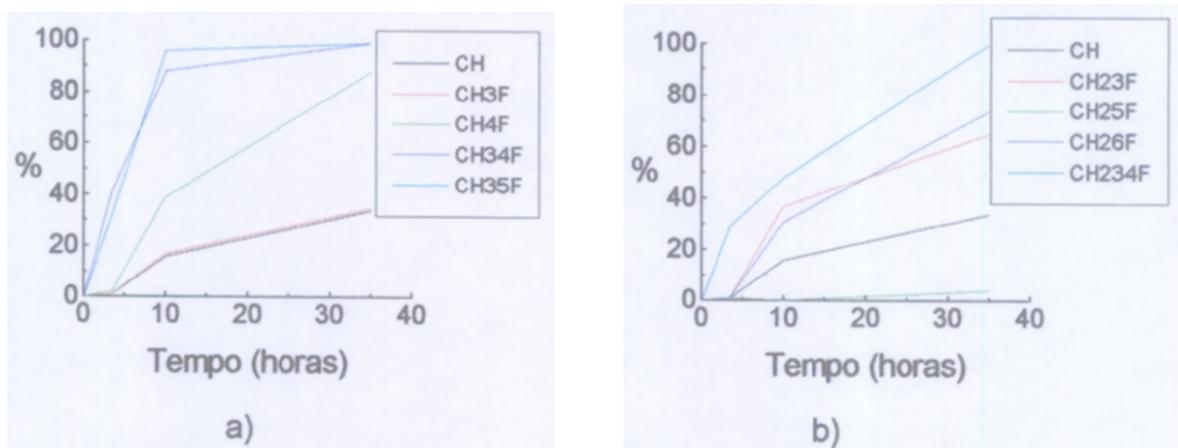


Figura 3.8 Resultados do consumo do isômero *E* para as chalconas; a) **CH**, **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F** e b) **CH23F**, **CH25F**, **CH26F** e **CH234F**, contra tempo de irradiação, determinado por cromatografia em fase gasosa.

De um modo geral, os resultados apresentados neste trabalho nos levaram a concluir que a presença de átomos de flúor como substituintes nos anéis aromáticos influencia de forma marcante o comportamento fotoquímico das chalconas quando irradiadas no estado cristalino. De acordo com os resultados apresentados na literatura, a baixa reatividade apresentada por chalcona (**CH**) é consequência do seu arranjo cristalino, a qual pode apresentar-se em duas formas, tipo I e tipo II (p.f. = 59 e 56 °C, respectivamente)<sup>28,80</sup>, sendo que em todos os dois arranjos as distâncias entre as ligações duplas são maiores do que 4,3 Å. Assim, a ausência de reatividade está de acordo com o previsto pela teoria do controle topológico estabelecido por Schmidt, que estabelece que compostos

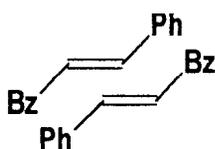
contendo ligações duplas separadas por mais de 4,2 Å são fotoestáveis no estado sólido cristalino.<sup>154</sup>

A obtenção de fotodímeros nos estudos realizados no presente trabalho no estado cristalino para a chalcona, CH, contrariando os resultados apresentados na literatura, provavelmente se deve à forma pela qual se obteve os cristais que foram submetidos à irradiação. O processo de recristalização por evaporação sobre a superfície de um tubo de ensaio de Pyrex (ver parte experimental), deve proporcionar a formação de um cristal com um grande número de falhas ou defeitos em sua estrutura cristalina, o que possivelmente deve favorecer a reação de fotodimerização. Isto também justificaria a sua liquefação em uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão (56/59 °C) durante o processo de irradiação, que foi realizado a 30° C.

A engenharia cristalográfica proposta por Schmidt<sup>154</sup> estabelece que a presença de átomos de halogênio como cloro, principalmente em compostos diclorossustituídos, aumenta drasticamente o rendimento de formação de ciclobutanos e direciona o processo de fotodimerização dos derivados de ésteres cinâmicos para a obtenção de ciclobutanos do tipo  $\beta$ -*truxínico*. Nossos estudos permitiram verificar que a presença de apenas um átomo de flúor como substituinte sobre o sistema cinâmico (anel A), independentemente de sua posição (CH<sub>3</sub>F ou CH<sub>4</sub>F), é insuficiente para provocar algum tipo de mudança estrutural no arranjo cristalino desta chalcona, quando comparadas com a chalcona não substituída, como pode ser verificado pela distribuição dos produtos formados, acarretando entretanto um pequeno aumento em sua reatividade (Figuras 3.8a e 3.8b, respectivamente).

A ausência de mudanças sobre a forma, e a menor reatividade fotoquímica apresentada pelo derivado PFCB (Tabela 3.9), quando comparado aos demais compostos fluorados e à chalcona CH, é consequência do efeito gerado pelos substituintes presentes no anel benzoílico sobre a sua estrutura cristalina. Esse efeito, diferente das demais chalconas estudadas, pode ser justificado por uma mudança no seu equilíbrio conformacional, uma vez que PFCB apresenta uma maior porcentagem do confômero *s-trans* em solução quando comparado a CH, consequência da menor coplanaridade do grupo benzoílico Ar-C=O com o grupo estirila -CH=CH-Ph restante da molécula.<sup>247</sup> Esse arranjo de menor coplanaridade pode estar dificultando o empacotamento molecular necessário ao derivado PFCB para a reação de fotodimerização no estado cristalino e, conseqüentemente, acarretando uma diminuição em sua reatividade.

Com relação aos derivados contendo dois ou três átomos de flúor substituídos no anel A (sistema cinamoíla), a sua fotorreatividade é significativamente alterada, sendo altamente dependente da posição dos átomos de flúor sobre o anel. Uma comparação entre CH34F e CH35F mostra que em ambos os casos há uma reação estereoespecífica com a formação exclusiva do dímero *sin-cabeça-cauda* ( $\alpha$ -*truxílico*), o que possivelmente reflete a forma de empacotamento preferencial mostrado no Esquema 3.11, que se deve a possíveis intrerações intermoleculares durante o processo de cristalização por evaporação.



Esquema 3.11

Os maiores rendimentos observados para os derivados CH35F e CH34F quando comparados com a chalcona CH (Tabela 3.9) podem estar relacionados com a aproximação das ligações duplas reativas como consequência da substituição sobre o anel aromático cinamoílico.

Na análise dos produtos obtidos para os compostos CH23F, CH25F, CH26F e CH234F, uma característica peculiar deste grupo é a presença de substituintes na posição 2, bem como a preferência para a fotodimerização estereoespecífica com formação de dímeros *sin*-cabeça-cabeça. Novamente uma explicação para essa fotorreatividade, levando à obtenção de dímeros *sin*-cabeça-cabeça quando da substituição por átomos de flúor, pode estar relacionada com as interações (intermoleculares) provocadas pelos substituintes durante o processo de recristalização, o que altera a forma de empacotamento no estado cristalino.

Uma comparação entre os compostos CH34F e CH35F e aqueles apresentando flúor na posição 2 mostra uma competição pela configuração *sin*-cabeça-cauda ( $\alpha$ -*truxílico*) para os primeiros versus *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*) para os últimos. Uma interpretação lógica para essa diferença de comportamento se deve exclusivamente à presença do flúor na posição 2. Durante o processo de recristalização por evaporação as moléculas tornam-se cada vez mais próximas umas das outras, de tal forma que, no arranjo topoquímico mais favorável, as interações repulsivas tenderão a ser minimizadas, enquanto que as atrativas tenderão a um máximo. A presença do átomo de flúor na posição 2 faz com que essas moléculas adotem, em solução, uma conformação *sin* entre o átomo de flúor e a ligação olefínica.<sup>248</sup> É possível, então, que essa preferência conformacional torne o empacotamento das moléculas no

estado cristalino, que leva à produção dos ciclobutanos *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*), termodinamicamente mais estável quando comparado com a *sin*-cabeça-cauda ( $\alpha$ -*truxílico*), devido a possíveis interações atrativas intermoleculares entre os átomos de flúor na posição 2, sendo que na configuração *sin*-cabeça-cauda ( $\alpha$ -*truxílico*) essas interações atrativas não existiriam. O mesmo efeito deve tornar-se improvável no empacotamento *sin*-cabeça-cabeça ( $\beta$ -*truxínico*) para os derivados CH34F e CH35F e, conseqüentemente, estes derivados preferem aquele arranjo que leva à formação de ciclobutanos *sin*-cabeça-cauda ( $\alpha$ -*truxílico*).

O alto rendimento do derivado CH234F, quando comparado a CH23F, CH25F e CH26F, possivelmente reflete a maior interação intermolecular estabilizante gerada pelo maior número de átomos de flúor, conseqüentemente diminuindo as distâncias entre as ligações duplas.

Nas condições experimentais empregadas os compostos CH34F CH35F e CH234F levaram à produção de fotodímeros quase que quantitativamente (mais de 90% de rendimento) mesmo sob prolongados períodos de irradiação (mais do que 10 horas) (Tabela 3.9).

Uma explicação para os altos rendimentos encontrados no processo de dimerização dos compostos CH34F, CH35F e CH234F está relacionada ao fato de que provavelmente eles apresentem uma estrutura cristalina para os reagentes muito semelhante tanto à do estado de transição quanto à do produto de fotodimerização, sendo que, nesse caso, a reação se processaria via um mecanismo cristal a cristal, justificando assim a sua alta estereosseletividade.

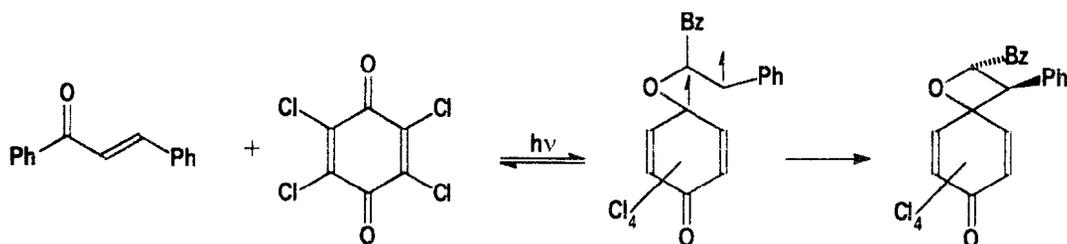
A alta instabilidade fotoquímica apresentada pelos compostos CH2356F, PFCA e DFC, levando a produtos de polimerização e/ou decomposição,

possivelmente reflete a alta reatividade apresentada por compostos polifluorados, como demonstrado para a decafluorbenzofenona.<sup>64</sup>

Tal argumento acima não se aplica a PFCB porque esta chalcona não apresenta decomposição da amostra, permanecendo no estado cristalino durante a irradiação, enquanto que os compostos citados acima mostram indicações evidentes de decomposição apresentando coloração de marron a preto sob período prolongado de exposição à luz.

3.3 Irradiação da Chalcona (CH) e de seus Derivados Fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA, PFCB e DFC na Presença de Cloranil, um Sensibilizador Aceptor de Elétron.

Os resultados da irradiação de chalcona CH e de seus derivados fluorados CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F, CH2356F, PFCA, PFCB e DFC na presença de cloranil em solução de benzeno estão apresentados nas Tabelas 3.10 e 3.11. Neste trabalho, de forma geral, foram obtidas *trans*-oxetanas como produtos da reação fotoquímica da reação entre o cloranil no estado excitado e uma molécula da chalcona no estado fundamental (Esquema 3.12).



Esquema 3.12

A atribuição dos sinais referentes aos produtos de reação foi feita a partir dos sinais de ressonância magnética nuclear dos hidrogênios H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub> correspondentes ao anel oxetânico e através das constantes de acoplamento J = 8 Hz, comparadas com os resultados apresentados na literatura para CH e CH4F.<sup>88</sup> Os rendimentos respectivos foram calculados a partir das áreas correspondentes a estes hidrogênios obtidos dos espectros de RMN da mistura de reação (Apêndice II).

Assim como nos dois casos estudados anteriormente (em solução homogênea e no estado sólido), observou-se que a fotorreatividade desses compostos está diretamente ligada à presença de átomos de flúor como substituintes, com o comportamento fotoquímico sendo dependente do número e da posição desses substituintes. Assim, os compostos estudados, de acordo com a fotorreatividade apresentada, podem ser classificados em quatro grupos. O primeiro conjunto, formado pelas chalconas OH, CH3F, CH4F e CH34F mostrou-se o mais reativo (Tabela 3.11), com formação exclusivamente de *trans*-oxetanas. O segundo grupo formado pelos derivados CH35F, CH23F, CH25F, CH26F e CH234F apresentou-se menos reativo, mas levando também à formação de *trans*-oxetanas. Um terceiro grupo, formado pelos compostos mais substituídos, isto CH2356F, PFCA e DFC não foi reativo fotoquimicamente quando na presença de cloranil. E finalmente, temos o derivado PFCB que, nas mesmas condições reacionais das demais chalconas estudadas, levou à formação de *trans*-oxetana e uma quantidade considerável de fotoisomerização *E/Z* (Tabelas 3.10 e 3.11).

Tabela 3.10 Dados de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) para os produtos formados na irradiação das chalconas CH, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F e PFCB em presença de cloranil.

a	CH	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>4</sub> F	CH <sub>3</sub> 4F	CH <sub>3</sub> 5F	CH <sub>2</sub> 3F	CH <sub>2</sub> 5F	CH <sub>2</sub> 6F	CH <sub>2</sub> 34F	PFCB
<i>E</i> -H <sub><math>\alpha</math></sub>	7,48	7,49	7,44	7,45	7,49	7,62	7,59	7,85	7,58	7,01
<i>E</i> -H <sub><math>\beta</math></sub>	7,80	7,74	7,76	7,69	7,67	7,74	7,83	7,93	7,70	7,50
<i>ox</i> -H	5,35	5,34	5,30	5,29	5,33	5,50	5,46	5,61	5,47	5,15
<i>ox</i> -H	6,33	6,26	6,28	6,22	6,20	6,31	6,24	6,25	6,28	6,04
<i>Jox</i> <sup>b</sup>	8,02	7,80	8,18	8,02	8,04	7,58	8,14	8,10	8,10	8,00

a - as abreviações *E* e *ox* representam a configuração *E* para a chalcona considerada e a oxetana, respectivamente.

b - constante de acoplamento  $^3J_{\text{H,H}}$  expressa em Hz.

Tabela 3.11 Porcentagens dos produtos formados na irradiação das Chalconas CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F e PFCB em presença de Cloranil, calculada a partir da integração dos sinais de RMN <sup>1</sup>H.

a	CH	CH3F	CH4F	CH34F	CH35F	CH23F	CH25F	CH26F	CH234F	PFCB
<b>E</b>	55,8	62,5	59,6	61,9	89,9	80,7	85,7	88,2	88,9	63,0
<b>Z</b>	b	b	b	b	b	b	b	b	b	15,9
<b>Ox</b>	44,2	37,5	40,4	38,1	10,1	7,6	14,3	11,8	11,1	21,1

a - as abreviações **E**, **Z** e **ox** representam as configurações **E** e **Z** para as chalconas consideradas e a oxetana, respectivamente.

b - não foi observado a formação do isomero **Z**.

Segundo a Tabela 3.11, os valores obtidos para o rendimento da reação mostram que, quando se aumenta o número de átomos de flúor no anel cinamoílico da chalcona, observa-se uma redução na sua reatividade para a formação de oxetanas, o que ocorre sem que haja a formação de outros produtos por um processo fotoquímico secundário. Essa diminuição na reatividade com o aumento do número de átomos de flúor pode ser explicada pelos efeitos gerados pelos substituintes sobre a ligação olefínica no estado fundamental das chalconas estudadas. O mecanismo proposto na literatura para o processo de formação de oxetanas envolve o ataque do cloranil no estado excitado sobre a chalcona no estado fundamental, levando inicialmente à formação do birradical 1,4 com a formação de uma ligação oxigênio-carbono (-O-C $\alpha$ -) (Esquema 3.12). Este birradical, por sua vez, pode reagir levando à formação da oxetana respectiva ou retornar aos reagentes iniciais com a isomerização concomitante da ligação

dupla. A reação de formação do birradical 1,4 será favorecida por substituintes que aumentem a densidade de carga eletrônica sobre o carbono  $C_{\alpha}$  e desfavorecida por substituintes que diminuem a densidade eletrônica sobre  $C_{\alpha}$ . Como discutido no ítem 3.1, os átomos de flúor levam a uma diminuição na densidade eletrônica sobre  $C_{\alpha}$  e um aumento sobre  $C_{\beta}$  através do efeito indutivo  $\pi$ . Essas mudanças na densidade de carga, provocadas pela substituição por átomos de flúor sobre a ligação dupla, fazem com que o entrosamento entre os coeficientes atômicos do átomo de oxigênio da molécula de cloranil no estado excitado com aquele para uma molécula de chalcona no estado fundamental (interação HSOMOCA\*-LUMOCH) seja diminuído no caso dos derivados contendo dois ou mais átomos de flúor, como em CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, e CH234F. Isto tem como reflexo uma diminuição da reatividade de tais compostos frente a reações de cicloadição (Tabela 3.11), ou até mesmo uma inibição de tal processo, como no caso das chalconas CH2356F, PFCA e DFC.

A ausência do processo de isomerização para as chalconas CH, CH3F, CH4F, CH34F, CH35F, CH23F, CH25F, CH26F, CH234F frente à reação com cloranil provavelmente reflete a estabilidade da ligação carbono-oxigênio ( $-C_{\alpha}-O-$ ) formada durante o tempo de vida do biradical 1,4, bem como a maior constante de velocidade de formação da oxetana quando comparada com a reação de retorno aos reagentes. Essa maior constante de velocidade para o processo de ciclização com relação à volta aos reagentes iniciais provavelmente é consequência do maior coeficiente de carga eletrônica sobre o carbono  $C_{\beta}$  gerado pelos átomos de flúor presentes no sistema cinamoílico.

A fotoquímica do derivado PFCB frente a cloranil mostrou-se particularmente diferente daquela apresentada pelos demais compostos

estudados. Nesse caso especial, a formação de *trans*-oxetana, juntamente com uma ocorrência considerável do processo de isomerização *E/Z*, deve estar relacionada à influência dos átomos de flúor presentes no anel benzoílico sobre o coeficiente dos orbitais atômicos da ligação dupla (discutida em maiores detalhes na seção 3.1). Os valores de deslocamento químico para os carbonos  $C_{\alpha}$  e  $C_{\beta}$  para esta chalcona (126,06 e 148,21, respectivamente) mostram que há uma diminuição da densidade de carga em ambos os centros em questão. Sendo assim, o efeito dos átomos de flúor sobre o processo de formação do birradical 1,4 entre o cloranil no estado excitado e a chalcona PFCB deve estar sendo dificultado pelo menor coeficiente atômico sobre  $C_{\alpha}$  da chalcona. Já a ocorrência do processo de isomerização para esse derivado pode estar relacionada com a menor densidade de carga sobre o carbono  $C_{\beta}$  do birradical 1,4, provocada pela presença de flúor no anel benzoílico e, conseqüentemente, diminuindo a constante de velocidade para o processo de ciclização a partir deste birradical, o que tornaria o processo de retorno aos reagentes competitivo ao processo de ciclização.

A ocorrência exclusiva da formação de *trans*-oxetana na reação entre cloranil e chalconas, contrariando as expectativas de formação de ciclobutanos, se deve provavelmente a possíveis interações estéricas entre os átomos de cloro presentes no cloranil com os substituintes nas chalconas, como sugerido por Jian-Hua e col.<sup>88</sup>

3.4 Irradiação da Chalcona (CH) e de seus Derivados Fluorados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e PFCB na presença de Ácido de Lewis (BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O) como Catalisador em Solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Os resultados preliminares dos estudos fotoquímicos da irradiação de chalcona CH e de seus derivados fluorados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F, PFCA e PFCB na presença de ácido de Lewis (BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O) como catalisador, em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, estão apresentados nas Tabelas 3.12 e 3.13. Estes resultados correspondem a tempos de irradiação fixos e, assim, muitos desses rendimentos não são totalmente otimizados.

Neste trabalho, de forma geral, foram obtidos produtos de fotoisomerização *E/Z* bem como uma mistura complexa de ciclobutanos isoméricos, com predominância de dois isômeros em especial (Tabela 3.13). A atribuição da possível formação de fotodímeros (ciclobutanos) foi feita com base nos tempos de retenção encontrados nos cromatogramas em fase gasosa, os quais coincidem com aqueles apresentados pelos fotodímeros encontrados nos estudos no estado sólido (ver seção 3.2), bem como pelo padrão de fragmentação dos espectros de massas apresentados no apêndice II. Na tabela 5.2 estão listados os fragmentogramas pertencentes aos sinais de maior porcentagem relativa encontrados nos respectivos cromatogramas em fase gasosa.

A baixa intensidade e a presença de poucos picos massa/carga impediram a determinação dos possíveis dímeros formados durante o processo fotoquímico. No entanto, a presença de picos com massa/carga superior ao valor do peso molecular da respectiva chalcona reagente indica a formação de estruturas diméricas. Outro fator importante a ser considerado é a mudança no

padrão de fragmentação dos produtos formados na presença de ácidos de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) em relação aos dímeros obtidos nos estudos realizados no estado sólido. Essa diferença nos espectros de massas indicam que os dímeros formados na presença de  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  podem ser de configuração diferente daqueles obtidos no estado sólido.

A ocorrência do processo de fotoisomerização *E/Z*, bem como o de fotodimerização, quando na presença de  $\text{BF}_3$ , está de acordo com os resultados obtidos por Lewis e col. em estudos semelhantes utilizando ésteres derivados do ácido cinâmico.<sup>92</sup>

Tabela 3.12 Resultados da irradiação ( $\lambda = 300\text{nm}$ ) de chalcona **CH** e de seus derivados fluorados **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F**, **CH2356F**, **PFCA** e **PFCE** na presença de Ácido de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) como catalisador em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Tempo (h)	10		25	
	%		%	
Chalcona	<i>E + Z</i> <sup>a</sup>	<i>d</i> <sup>b</sup>	<i>E + Z</i> <sup>a</sup>	<i>d</i> <sup>b</sup>
<b>CH</b>	70	30	0	100
<b>CH3F</b>	72	28	30	70
<b>CH4F</b>	77	23	32	68
<b>CH34F</b>	76	24	57	43
<b>CH35F</b>	54	46	25	75
<b>CH25F</b>	45	55	34	66
<b>CH26F</b>	58	42	34	66
<b>CH234F</b>	29	71	17	83
<b>CH2356F</b>	35	65	29	71
<b>PFCA</b>	37	63	20	80
<b>PFCE</b>	100	0	84	16

a - *E + Z* % da mistura de isômeros *E* e *Z*-chalcona.

b - *d* % da mistura de ciclobutanos obtidos na irradiação da chalcona

Tabela 3.13 Tempo de retenção para os dímeros obtidos na irradiação ( $\lambda = 300\text{nm}$ ) de chalcona **CH** e de seus derivados fluorados **CH3F**, **CH4F**, **CH34F**, **CH35F**, **CH25F**, **CH26F**, **CH234F**, **CH2356F**, **PFCA** e **PFCE** na presença de Ácido de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) como catalisador em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , após 25 horas de irradiação.

CH		CH3F		CH4F		CH34F		CH35F		CH25F	
$t/r^a$	%										
10,07	9,0	7,51	15,5	7,87	4,6	7,91	17,3	7,71	5,2	8,20	18,7
10,51	4,7	8,02	14,7	8,35	27,5	8,31	39,8	8,08	20,3	8,29	36,2
11,52	14,7	10,37	11,8	10,38	6,8	11,77	30,7	10,60	10,5	10,41	2,3
11,73	6,0	11,31	21,5	11,06	7,9	12,25	12,1	11,25	23,9	10,51	6,5
12,09	39,3	11,58	4,9	11,84	16,2			11,65	40,1	10,67	1,3
12,19	26,6	11,64	6,4	12,39	31,5					10,75	19,6
		11,82	24,8	13,18	5,2					10,92	1,9
										12,04	1,7
										12,91	12,7

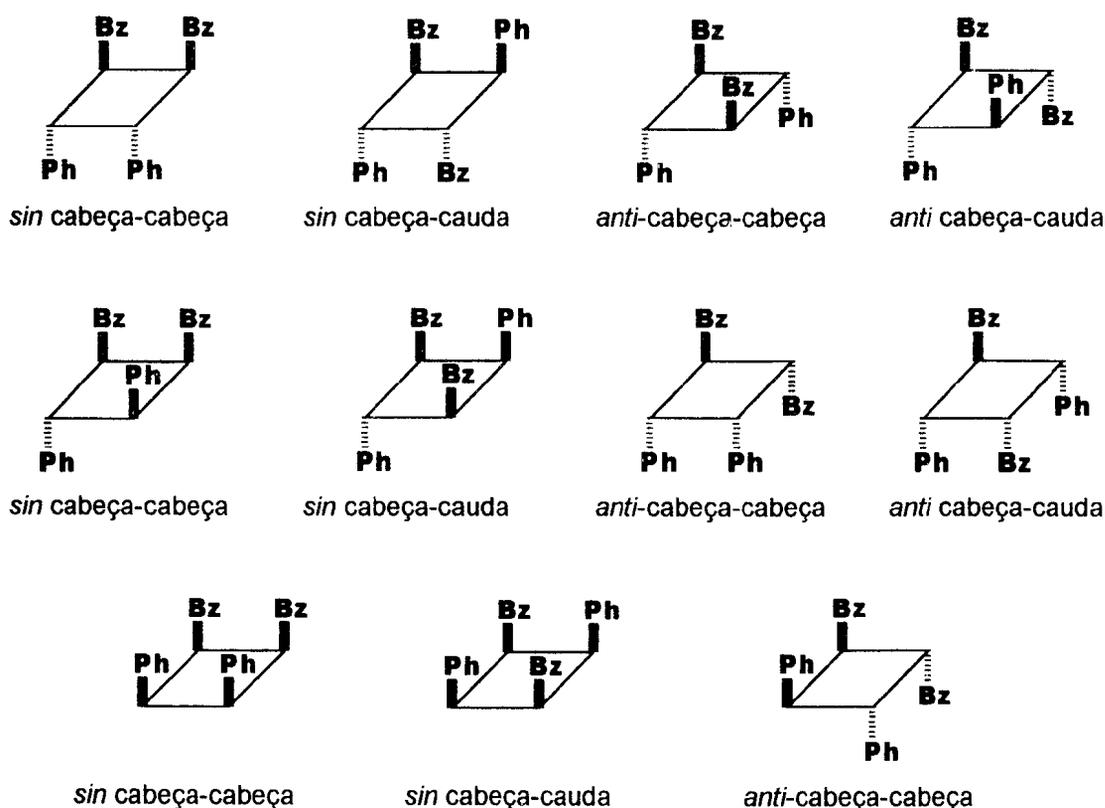
a - tempo de retenção, em minutos, para coluna capilar HP5, 15 m,  $T_{\text{coluna-inicial}} = 50^\circ \text{C}$  por 1 min, rampa de programação  $30^\circ \text{C/min}$ ,  $T_{\text{coluna-final}} = 280^\circ \text{C}$  por 15 min.

Tabela 3.13 Continuação.

CH26F		CH234F		CH2356F		PFCA		PFCB	
$t/r^a$	%	$t/r^a$	%	$t/r^a$	%	$t/r^a$	%	$t/r^a$	%
8,11	8,2	8,24	17,7	8,00	29,2	7,76	15,3	7,44	84,4
8,34	26,21	10,67	45,2	10,50	29,3	7,96	4,7	10,45	4,8
10,66	11,6	11,86	20,5	11,33	1,6	11,02	27,3	10,75	10,7
10,78	38,9	12,40	2,3	11,43	2,2	11,17	3,0		
12,10	7,4	12,87	3,6	1,60	1,6	11,54	15,0		
12,26	7,56	13,06	10,7	11,64	1,8	11,55	1,9		
				11,68	1,8				
				11,83	12,4				
				12,05	8,2				

a - tempo de retenção, em minutos, para coluna capilar HP5, 15 m,  $T_{\text{coluna-inicial}} = 50^\circ \text{C}$  por 1 min, rampa de programação  $30^\circ \text{C/min}$ ,  $T_{\text{coluna-final}} = 280^\circ \text{C}$  por 15 min.

Em seus trabalhos Lewis, e col.<sup>91-93</sup> mostraram que a reação de fotoisomerização *E/Z* e a formação de uma mistura complexa de fotociclobutanos resulta da reação de um complexo éster cinâmico-BF<sub>3</sub> no estado excitado com uma molécula do éster não complexa no estado fundamental. Esse tipo de mecanismo de reação, diferentemente daquele proposto para as reações no estado sólido, que estão submetidas ao controle topológico, pode levar a uma mistura diferente e mais complexa de fotociclobutanos. Esta complexidade da mistura de fotociclobutanos é conseqüência também da presença no meio reacional de isômeros de chalcona de configuração *Z*, visto que o processo de fotoisomerização é competitivo com o processo de fotodimerização. Nesse caso, portanto, é possível a formação de 11 ciclobutanos isoméricos a partir das 12 prováveis formas de fotodimerização (Esquema 3.13).



Esquema 3.13

Lewis atribuiu o aumento da reatividade dos composto carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados por ele estudado e complexados com ácidos de Lewis, ao aumento do tempo de vida do estado excitado e à estabilização dos orbitais atômicos HOMO e LUMO através da remoção da densidade de elétrons dos orbitais ligantes  $\pi$ .<sup>92</sup> A energia do LUMO é diminuída mais acentuadamente que a do HOMO, resultando em um menor intervalo de enegia HOMO-LUMO. O coeficiente atômico do éster livre HOMO assemelha-se a um orbital ligante alílico, enquanto o LUMO é semelhante ao orbital não ligante alílico. Segundo Lewis, a transição eletrônica resultante do processo de fotoexcitação para os complexos  $\alpha,\beta$ -insaturados- $\text{BF}_3$ , utilizando cálculos a nível PPP, é uma transição  $\pi_{\text{HOMO}} - \pi_{\text{LUMO}}$  relativamente pura (> 95%).<sup>92</sup>

Na ausência de ácido de Lewis, a fotodimerização dos compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados é altamente ineficiente em solução diluída devido à competição com o processo de fotoisomerização  $E/Z$ , que é muito rápido. Para os derivados de ésteres cinâmicos o processo de fotodimerização aumenta de  $< 10^{-4}$ , na ausência de  $\text{BF}_3$ , para 0,011 em presença de 0,125 equivalente de catalisador.<sup>91-93</sup>

No caso das chalconas complexadas com  $\text{BF}_3$  o aumento na eficiência do processo de fotociclodimerização (altas taxas de conversão, Tabela 3.12), quando comparado com a reação em solução de solventes isotrópicos, como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , na qual não se observou fotodimerização (ver seção 3.1), pode estar associado tanto ao aumento no tempo de vida do estado excitado quanto ao aumento da reatividade como conseqüência do decréscimo do intervalo de energia HOMO/LUMO que ocorre sob complexação.

A partir destes resultados (Tabelas 3.12 e 3.13), pode-se constatar, de um modo geral, que a fotorreatividade dessas chalconas, quando catalisadas por ácido de Lewis, não está diretamente ligada à presença dos átomos de flúor como substituintes, tanto com relação do número quanto à posição da substituição, e que o comportamento fotoquímico é dependente principalmente da presença do catalisador. Em todos os casos, exceto para o derivado PFCB, o rendimento de fotodimerização é extremamente superior àqueles obtidos para as chalconas não complexadas (ver seção 3.1).

A menor reatividade relativa apresentada pelo derivado PFCB quando comparado com as demais chalconas estudadas possivelmente pode refletir a forma pela qual os átomos de flúor estão interagindo com os elétrons  $\pi$  do sistema carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado. No caso de chalcona (CH) e de seus derivados fluorados no anel A os átomos de flúor atuam diretamente na nuvem de elétrons  $\pi$  da ligação dupla olefínica como demonstrado no esquema 3.5 (ver seção 3.1) e, nesse caso, como a complexação com  $\text{BF}_3$  também atua sobre a ligação olefínica, e conseqüentemente sobre a energia do orbital  $\pi$ , os processos de fotoisomerização e fotodimerização não são afetados.

No caso do derivado PFCB, o processo de deslocalização dos elétrons  $\pi$  a partir dos átomos de flúor que se encontram presentes como substituintes no anel B é preferencialmente localizado sobre o grupo carbonílico sob complexação (Esquema 3.5, ver seção 3.1). Portanto, a estabilização dos orbitais  $\pi_{\text{HOMO}}$  e  $\pi_{\text{LUMO}}$  sobre o grupo C=O deve estar competindo com o processo de estabilização dos orbitais  $\pi_{\text{HOMO}}$  e  $\pi_{\text{LUMO}}$  localizados sobre a ligação olefínica C=C. Conseqüentemente, há uma diminuição tanto da reatividade de fotoisomerização quanto de fotodimerização, como constatado pelos baixos valores para os

rendimentos obtidos para tais processos, mesmo quando submetidos a prolongados tempos de irradiação (Tabela 3.13).

Um segundo fator que pode estar contribuindo para a baixa reatividade dos processos de fotoisomerização e fotodimerização é o fato da molécula de PFCB apresentar uma menor coplanaridade em sua estrutura,<sup>247</sup> o que pode diminuir a estabilização dos orbitais  $\pi_{\text{HOMO}}$  e  $\pi_{\text{LUMO}}$  e, conseqüentemente, diminuir o rendimento desses processos fotorreativos.

Os resultados aqui apresentados são insuficientes para uma conclusão definitiva mas indicam que a fotoquímica dos derivados fluorados de chalcona na presença de ácido de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) é diferente daquela realizada no estado sólido onde a obtenção dos derivados diméricos está sujeita ao controle topológico.

## **CAPITULO 4**

## **CONCLUSÃO**

## 4.1 Conclusão

A fotoquímica das Chalconas aqui estudadas é altamente dependente tanto do número quanto da posição dos átomos de flúor presentes como substituintes. Levando em conta os resultados apresentados nos estudos realizados em solução, no estado sólido, na presença de cloranil e complexado com ácido de Lewis  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ , pode-se concluir que a posição, bem como o número de átomos de flúor presentes em diferentes situações influenciam de forma marcante a sua reatividade. De modo geral, podemos separar as chalconas estudadas em quatro grupos distintos. O primeiro grupo formado pelas chalconas (CH), 3-fluorchalcona (CH3F) e 4-fluorchalcona (CH4F) mostrou em solução uma reatividade fotoquímica muito semelhante à encontrada na literatura para a fotoquímica de chalcona (CH) levando a formação de um estado fotoestacionário com predominância do isômero de configuração Z (73; 63 e 63 %, para as chalconas CH, CH3F e CH4F respectivamente). Esse mesmo grupo, quando irradiado no estado sólido, apresenta reatividade muito semelhante a descrita na literatura para CH, levando a formação de uma mistura de fotodímeros com predominância do isômero de configuração *anti*-cabeça-cabeça ou *δ-truxínico* (32; 59 e 78%, para as chalconas CH, CH3F e CH4F respectivamente). Na presença de cloranil, os compostos CH, CH3F e CH4F também apresentam a reatividade semelhante aquela encontrada na literatura com a formação exclusiva de *trans*-oxetana em bons rendimentos (44; 37; e 40 %, para as chalconas CH, CH3F e CH4F respectivamente).

O segundo grupo formado pelos compostos contendo dois átomos de flúor, 3,4-difluorchalcona (CH34F) e 3,5-difluorchalcona (CH35F) apresentou-se

ligeiramente mais reativos que o primeiro tanto quando irradiado em solução como no estado sólido, sendo que neste último além de ser mais reativo leva a formação do dímero de configuração *sin*-cabeça-cauda ou  $\alpha$ -*truxílico* em bons rendimentos (aproximadamente 100 %, para as chalconas CH34F e CH35F).

No caso da irradiação na presença de cloranil, as chalconas CH34F e principalmente CH35F levam a formação de oxetanas em menor rendimento (38 e 10%, para as chalconas CH34F e CH35F respectivamente) quando comparado ao grupo formado pelas chalconas CH, CH3F e CH4F.

O terceiro grupo é formado pelas chalconas possuindo átomos de flúor na posição 2, (2,3-difluorchalcona CH23F, 2,5-difluorchalcona CH25F, 2,6-difluorchalcona CH26F, 2,3,4-trifluorchalcona CH234F, 2,3,5,6-tetrafluorchalcona CH2356F, 2,3,4, 5,6-pentafluorchalcona PFCA e 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decafluorchalcona DFC) e, se caracteriza por apresentar em alguns casos reatividade completamente diferente daquelas exibidas pelas chalconas estudadas nos dois primeiros grupos. No caso dos estudos fotoquímicos em solução de CDCl<sub>3</sub> para as chalconas possuindo átomos de flúor na posição 2, esses são muito mais reativos e se caracterizam por não apresentarem um estado fotoetacionário e ainda levar à produtos de fotodegradação quando expostos a prolongados períodos de irradiação. Além do mais, as chalconas CH26F, CH2356F, PFCA e DFC, quando irradiados em solução levam possivelmente a formação de oxetenos como um produto secundário.

No estado sólido o grupo das chalconas que sustentam átomos de flúor na posição 2, também apresentam reatividade fotoquímica maior que aquelas pertencentes aos dois grupos anteriores, levando inclusive a formação de produtos de fotodegradação quando expostas a prolongados períodos de

irradiação, como ocorre para o caso das chalconas CH2345F, PFCA e DFC. Já as chalconas CH23F, CH25F, CH26F e CH234F levam a formação de dímeros de configuração *sin*-cabeça-cabeça  $\beta$ -*truxínico* (66; 3, 61 e 100%, para as chalconas CH23F, CH25F, CH26F e CH234F respectivamente).

No caso das chalconas apresentando átomos de flúor na posição 2 frente a cloranil, esses são menos reativos que as chalconas pertencentes aos dois grupos anteriores e levam a formação de oxetanas (7; 14; 12 e 11%, para as chalconas CH23F, CH25F, CH26F e CH234F respectivamente). Nas mesmas condições reacionais as chalconas CH2356F, PFCA e DFC não são reativas quando na presença de cloranil.

O quarto e último grupo é formado exclusivamente pela chalcona 2',3',4',5',6'-pentafluorchalcona PFCB. A chalcona PFCB no caso em particular quando irradiada em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> apresenta um estado fotoestacionário (65% para o isômero de configuração *Z*) muito semelhante ao grupo formado pelas chalconas CH, CH<sub>3</sub>F e CH<sub>4</sub>F. No estado sólido a irradiação do derivado PFCB leva a formação do dímero de configuração *anti*-cabeça-cabeça  $\delta$ -*truxínico* (15%) enquanto que na presença de cloranil leva a formação de *trans*-oxetana além de considerável processo de fotoisomerização (21, 16 % para os processos de fotocicloadição e fotoisomerização respectivamente). No entanto, a diferença existente entre a fotoreatividade da chalcona PFCB com relação ao grupo formado por CH, CH<sub>3</sub>F e CH<sub>4</sub>F, está em sua menor reatividade o que é representada pela sua menor converção comparada a da chalcona CH quando estas se encontram em condições similares.

Os estudos realizados para a chalcona CH e seus derivados fluorados CH<sub>3</sub>F, CH<sub>4</sub>F, CH<sub>3</sub>4F, CH<sub>3</sub>5F, CH<sub>2</sub>3F, CH<sub>2</sub>5F, CH<sub>2</sub>6F, CH<sub>2</sub>34F, CH<sub>2</sub>356F,

PFCA e PFCB, quando na presença de ácido de Lewis  $\text{BF}_3 \cdot (\text{OEt})_2$  mostraram que a fotoquímica do complexo formado entre a chalcona e o ácido de Lewis é praticamente independente da posição e do número de átomos de flúor que estão presentes como substituintes, conseqüentemente o processo fotoquímico é regido principalmente pelas interações ácido-base provocado pela complexação chalcona- $\text{BF}_3$  como pode ser verificado pela mistura complexa de produto de dimerização.

De acordo com os resultados gerais apresentados nos estudos realizados em solução, no estado sólido, na presença de cloranil e complexados com ácido de Lewis  $\text{BF}_3 \cdot (\text{OEt})_2$ , pode-se concluir que os efeitos gerados pelos átomos de flúor sobre os processos fotoquímicos estão correlacionados principalmete com o efeito indutivo e ao efeito indutivo  $\pi$  exercido pelo átomo de flúor. Esse efeito é expresso pela maior reatividade dos derivados contendo mais de um átomo de flúor como substituinte no caso dos estudos realizados em solução e no estado sólido e uma menor reatividade fotoquímica quando na presença de cloranil.

A diferença de reatividade para as chalconas apresentando átomos de flúor no anel B, quando comparado com os derivados contendo átomos de flúor no anel A, é consequência da forma com que se dá a transmissão dos efeitos gerados pelos átomos de flúor sobre a ligação carbonílica e a ligação olefínica, o que resulta em uma reatividade particular para o derivado possuindo átomos de flúor sobre o anel B.

## **CAPITULO 5**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 5 Referências Bibliográficas

- 1 Bilia, A. R.; Morelli, I.; Marsili A., *Tetrahedron*, **1994**, 50, 5181.
- 2 Hano, Y.; Itoh, N.; Hanoaka, A.; Yoshimitsu, I.; Nomura, T., *Heterocycles*, **1995**, 41, 191.
- 3 Sashida, Y.; Ogawa, K. M.; Kitada, M.; Karikone, H.; Mimaki, Y.; Shimomura, H., *Chem. Pharm. Bull.*, **1991**, 39, 709.
- 4 Chawla, H. M.; Chakrabarty, K., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1984**, 1511.
- 5 Matsushima, R.; Hirao, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 518.
- 6 Chawla, H. M.; Chiber, S. S.; Sharwa, A., *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 19,2713.
- 7 Miquel, J. F., *Comp. Rend.*, **1964**, 254, 4479.
- 8 a) Gunder, O. A.; Vlasov, V. G.; Koval, L. N.; Krasovitski, B. M., *Chem. Abst.*, **1968**, 69, 36699y; b) Budde, K.; Quella, F.; Mathes, A.; Melchior, W.; Müller, H.; Nuyken, O.; Spiegel, S., *Angew. Makromol. Chem.*, **1992**,194,103.
- 9 Fischer, F.; Schuchardt, W.; Walter, H., *Chem. Abst.*, **1970**, 73, 7093y.
- 10 Schellenberg, W. D.; Jakoby, H., *Chem. Abst.*, **1961**, 55, 7119e.
- 11 Kawaki, T.; Kobayashi, M.; Hayashi, K.; Watanabe, M.; Honda, W., *Chem. Abst.*, **1989**, 110, 58274y.
- 12 Okuma, O.; Takenochi, M.; Miyagawa, M., *Chem. Abst.*, **1989**, 110, 66933c.
- 13 a) Walczak, B.; Dreux, M.; Chretien, J. R., *Chomatographia*, **1991**, 31, 575;  
b) Azzaovi, K.; Morin-Allory, L., *Chromatographia*, **1995**, 40, 690.
- 14 Chudgar, N. K.; Shah, S. N., *Liquid Crystals*, **1989**, 4, 661.
- 15 Karaki-Doy, T.; Nakagawa, T.; Kasai, T. Y.; Goto, Y., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 4257.
- 16 Bowden, K.; Dalpozzo A. D.; Duah, C. K., *J. Chem. Research.*, (s) **1990**, 377.

- 17 Alias, Y.; Awang, K.; Hadi, A.; Thoison, O.; Sevent, T.; Pais, M., *J. Nat. Prod.*, **1995**, *58*, 1160.
- 18 Iwata, S.; Nishino, T.; Nagata, N.; Satomi, Y.; Nishino, H.; Shibata, S., *Biol. Pharm. Bull.*, **1995**, *18*, 1710.
- 19 Li, R.; Kenyon, G. L.; Cohen, F. E.; Chem, X.; Gong, B.; Miller, R. E.; Nuzum, E. O.; Resenthal, P. J.; McKerrow, J. H., *J. Med. Chem.*, **1995**, *38*, 5031.
- 20 Bois, F.; Beney, C.; Boumendjel, A.; Mariotte, A. M.; Conseil, G.; Di Pietro, A., *J. Med. Chem.*, **1998**, *41*, 4161.
- 21 a) Chapman, O. L., *Org. Photochem.*, **1967**, *1*, 23.; b) de Mayo, P. de, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 41; c) Baldwin, S. W., *Org. Photochem.*, **1987**, 123.
- 22 Turro, N. J.; *in Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings, Menlo Park, 2nd. Ed., **1978**.
- 23 Bonneau, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3816.
- 24 Schuster, D. I.; Dunn, D. A.; Heibel, G. E.; Brown, P. B.; Rao, J. M.; Woning, J.; Bonneau, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6245.
- 25 Yamauchi, S.; Hirota, N.; Higuchi, J., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 2129.
- 26 a) Friedric, L. E.; Schuster, G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 7204; b) Friedric, L. E.; Schuster, G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1193.
- 27 Montaudo, G.; Librando, V.; Caccamese, S.; Maravign, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 6365.
- 28 Rabinovich, D., *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 11.
- 29 Rabinovich, D.; Schmidt, G. M. J., *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 6.
- 30 Venkateschwarlu, G.; Subrahmanyam, B., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci)* **1990**, *102*, 45.

- 31 Katzenellenbogen, E. R.; Branch, G. E. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1615.
- 32 Szmant, H. H.; Basso, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 4397.
- 33 a) Ohno, K.; Itoh, Y.; Harnada, T.; Isogai, M.; Kakuta, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 182A, 17.
- b) Sukhorukov, A. A.; Zadorozhnyi, B. A.; Laurushin, V. F., *Teor. Eksp. Khim.*, **1970**, 6, 602.
- 34 Stoyanou, S. I.; Dobrev, A. A.; Antonov, L. M., *Monatsh. Chem.*, **1994**, 125, 259.
- 35 Oumi, M.; Mavrice, D.; Head-Gordon, M., *Spectrochim. Acta Part A*, **1999**, 55, 525.
- 36 Tsukerma, S. V.; Surov, Y. N.; Lavrushin, V. F., *Zh. Obshch.*, **1967**, 38, 524.
- 37 Blanco, S. E.; Ferretti, F. H., *Talanta*, **1998**, 45, 1103.
- 38 Tanaka, H.; Yamada, K. I.; Kawazura, H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 231.
- 39 Harvey, P. D.; Aubry, C.; Gan, L. B.; Drouin, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, 57, 465.
- 40 Harvey, P. D.; Gan, L. B.; Aubry, C., *Can. J. Chem.*, **1990**, 68, 2278.
- 41 Harvey, P. D.; Daoust, B., *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 2777.
- 42 Becker, R. S.; Inuzuka, K.; King, J., *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52, 5164.
- 43 Devaquet, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 5160.
- 44 Dykstra, C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7182.
- 45 Valenta, K.; Grein, F., *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 601.
- 46 Reguero, M.; Olivucci, M.; Bernard, F.; Robb, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2103.

- 47 Innes, K. K., *J. Mol. Spectrosc.*, **1983**, 97, 420.
- 48 Caldwell, R. A.; Singh, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5139.
- 49 Wynberg, H.; Gruen, M. B.; Kellogg, R. M., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 2828.
- 50 Montaudo, G.; Caccamese, S., *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 710.
- 51 Wagner, P. J.; Scheve, B. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2888.
- 52 Salem, L.; Rowland, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1972**, 11, 92.
- 53 Sharafy, S.; Muszkat, A. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4119.
- 54 House, H., *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1374.
- 55 Sudgen, J. K., *Synth. Commun.*, **1976**, 6, 93.
- 56 El-Zeiny, M. E.; Abdel-Kader, M. H.; Issa, R. M.; El-Daly, S. A., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 146, 331.
- 57 Yun-Bao, J.; Xiu-Juan, W.; Li, L., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 12367.
- 58 Singh, A. K.; Lalitha, S., *Ind. J. Chem. B*, **1987**, 26, 935.
- 59 Nakamura, M.; Sato, T., *Chem. Abst.*, **1980**, 92, 21455k.
- 60 Herzog, H.; Koch, H.; Scharf, H. D.; Runsink, J., *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 1737.
- 61 Hasegawa, T.; Yamazaki, Y.; Yoshioka, M., *J. Phys. Org. Chem.*, **1995**, 8, 31.
- 62 a) Lima, J. C.; Danesh, P.; Figueiredo, P.; Pina, F. S.; Maçanita, A., *Photochem. Photobiol.*, **1994**, 59, 412. b) Matsushima, R.; Suzuki, N.; Murakami, T.; Morioka, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, 109, 91.
- 63 Wagner, P. J.; Truman, R. J.; Scaiano, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7093.
- 64 Boate, D. R.; Johnston, L. J.; Scaiano, J. C., *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 927.
- 65 Dedinas, J.; Regan, T. H., *J. Phys. Chem.*, **1972**, 76, 3926.
- 66 Wagner, P. J.; Thomas, M. J.; Puchalsk, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7739.

- 67 Leska, J.; Zaharadnik, P., *Czechoslov. Chem. Commun.*, **1973**, 3365.
- 68 Solániová, E.; Toma, S.; Gronowitz, S., *Org. Mag. Res.*, **1976**, 8, 439.
- 69 Hamer, G. K.; Peat, I. R.; Reynolds, W. F., *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 897.
- 70 Swain, C. G.; Lupton, E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4328.
- 71 Craik, D. J.; Brownlee, R. T. C., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1970**, 14, 1.
- 72 Nicodem, D. E.; Matos, J. A. M. G., *J. Photochem.*, **1981**, 15, 193.
- 73 Constable, E. C.; Smith, D. R., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 935.
- 74 Hirayama, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1982**, 78, 2411.
- 75 Tokumura, K.; Nagaosa, K.; Ohta, Y.; Matsushima, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 295, 516.
- 76 a) Noyce, D. S.; Pryor, W. A.; King, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5423.  
b) Noyce, D. S.; Jorgenson, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2420.
- 77 Bernasconi, C. F., *Tetrahedron*, **1989**, 45, 4017.
- 78 Bowder, K.; Duah, C. K.; Ranson, R. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 109.
- 79 Weygand, C., *Ann. Chem.*, **1929**, 472, 154.
- 80 Ohkura, K.; Kashino, S.; Haisa, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, 46, 627.
- 81 a) Craig, D. P.; Mason, R.; Pauling, P.; Santry, D. P., *Proc. Roy. Soc. A*, **1965**, 286, 98. b) Williams, D. E., *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 3770. c) Leiserowitz, L.; Schmidt, G. M. J., *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2372.
- 82 a) Tanaka, K.; Toda, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 593. b) Toda, F.; Tanaka, K.; Sekikawa, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 279.
- 83 Kaftory, M.; Tanaka, K.; Toda, F., *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2154.
- 84 Toda, F.; Tanaka, K.; Kato, M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 1315.

- 85 Hasegawa, M.; Nahara, M.; Saigo, K.; Mori, T.; Nakanishi, H., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 561.
- 86 Hasegawa, M.; Saigo, K.; Mori, T.; Uno, H.; Nohara, M.; Nakanishi, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2788.
- 87 Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1969.
- 88 a) Jian-Hua, X.; Long-Cheng, W.; Jian-Wei, X.; Bao-Zhen, Y.; Han-Cheng, Y., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 571. b) Chuan-Feng, C.; Zhao-Guo, Z.; Bao-Zhen, Y.; Jian-Hua, X., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 9221.
- 89 Houk, K. N.; Sims, J.; Duke, R. E.; Strozier, R. W.; George, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7278.
- 90 Hayakawa, T.; Araki, K.; Shiraishi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 1643.
- 91 Lewis, F. D.; Oxman, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7345.
- 92 Lewis, F. D.; Quillen, S. L.; Hale, P. D.; Oxman, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1261.
- 93 Lewis, F. D.; Elbert, J. E.; Uptagrove, A. L.; Hale, P. D., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 553.
- 94 Lewis, F. D.; Barancyk, S. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8653.
- 95 Arai, T.; Tokumar, K., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 23.
- 96 Murov, S. L., *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker: N Y, **1973**; p3.
- 97 a) Arai, T.; Karatsu, T.; Tokumar, K.; Sakuragi, H., *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 2873. b) Karatsu, T.; Tsuchiya, M.; Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumar, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 169, 36.
- 98 Hamaguchi, H.; Tasumi, M.; Karatsu, T.; Arai, T.; Tokumar, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1698

- 99 Okamoto, H.; Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 2881.
- 100 Hammond, G. S.; Saltiel, J.; Lamola, A. A.; Turro, N. J.; Bradshaw, J. S.; Cowan, D. O.; Counsell, R. C.; Vogt, V.; Dalton, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3197.
- 101 Herkstroeter, W. G.; Hammond, G. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4769.
- 102 Hammond, H. A.; Demeyer, D. E.; Williams, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5180.
- 103 Waldeck, D. H. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 415.
- 104 Arai T.; Karatsu, T.; Tsuchiya, M.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 149, 161.
- 105 Saltiel, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1036
- 106 Gilbert, A.; Baggott, J., *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell Scientific Publication. Oxford, **1991**.
- 107 Weiss, R. M.; Warshel, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6131.
- 108 Fleming, G. R., *Ann. Rew. Phys. Chem.*, **1986**, 37, 81.
- 109 a) Saltiel, J.; Marchand, G. R.; Kirter-Kaminska, E.; Smothers, W. K.; Mueller, W. B.; Charlton, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3144. b) Saltiel, J.; Rousseau, A. D.; Thomas, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7631.
- 110 Saltiel, J.; Chaulton, J. L.; *Rearrangement in Ground and Excited States*; P. de Mayo, Ed; Academic Press: New York, **1980**, Vol. 3.
- 111 a) Tokumaru, K.; Arai, T., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1992**, 65, 1. b) Arai, T.; Okamoto, H.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157,46.

- 112 a) Muszkat, K. A.; Fischer, J. *J. Chem. Soc. B*, **1967**, 662, b) Takashi, M.; Shin-Ya, K.; Yusaburo, S.; Mitsuo K., *Chem. Lett.*, **1995**, 217; c) Evans, C. H.; Reynisson, J.; Geirsson, J. K. F.; Kuaran, A.; McGimpsey, W. G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, 115, 57.
- 113 Misawa, H.; Karatsu, T.; Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 146, 405.
- 114 Gopal, V. R.; Reddy, A. M.; Rao, V. J., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 7966.
- 115 Zimmermann, H. E.; Kamm, K. S.; Wertherma, D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7821.
- 116 Mazzucato, U.; Momicchioli, F., *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1679.
- 117 Saltiel, J.; Choi, J.; Sears Jr, D. F.; Eaker, D. W.; Mallory, F. B; Mallory, C. W., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13162.
- 118 Havinga, H. J., *Adv. Photochem.*, **1979**, 11, 305.
- 119 Arai, T.; Karatsu, T.; Misawa, H.; Kuriyama, Y.; Okamoto, H.; Hiresaki, T.; Furuuchi, H.; Zeng, H.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 989.
- 120 a) Lewis, F. D.; Bassani, D. M.; Caldwell, R. A.; Unett, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10477; b) Bearpark, M. J.; Plivucci, M.; Wilsey, S.; Bernardi, F.; Robb, A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6944.
- 121 Ni, T; Caldwell, R. A.; Melton, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 457.
- 122 Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K., *Chem. Lett.*, **1980**, 1335.
- 123 Arai, T.; Karatsu, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K., *Chem. Lett.*, **1981**, 1377.
- 124 Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K.; Sakaguchi, Y.; Nakamura, J.; Hayashi, H., *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 98, 40.
- 125 Gorner, H.; Eaker, D. W.; Saltiel, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7164.

- 126 Laarhoven, W. H.; Cuppen, T. J. H. M.; Castel, N.; Fischer, E., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1989**, *49*, 137.
- 127 Butt, Y. C. C.; Sigh, A. K.; Baretz, B. H.; Liu, R. S. H., *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2091.
- 128 Fischer, E., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1988**, *43*, 291.
- 129 Rettig, W.; Majenz, W., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *154*, 335.
- 130 Görner H., *J. Photochem.*, **1980**, *13*, 269.
- 131 Létard, J. F.; Lapouyad, R.; Rettig, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2441.
- 132 Letard, J. F.; Lapouyade, R.; Rettig, W., *Mol. Cryst Liq. Cryst.*, **1993**, *236*, 41.
- 133 Letard, J. F.; Lapouyad, R.; Rettig, W., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *222*, 209.
- 134 Lapouyad, R.; Kuhn, A.; Letard, J-F.; Rettig, W.; *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *208*, 48.
- 135 a) Rockley, M. G.; Salisbury, K., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 1582.  
b) Nakagawa, C. S.; Sigal, P., *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 3529. c) Swiderck, P.; Fraser, M-J.; Michaud, M.; Sanche, L., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 70.
- 136 Warshel, A.; Chu, Z. T.; Hwang, J. K., *Chem. Phys.*, **1991**, *158*, 303.
- 137 Caselli, M.; Momicchioli, F.; Ponterin, G., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *216*, 41.
- 138 Görner, H.; Schulte-Frohiinde, D., *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 107.
- 139 Dempster, D. N.; Morrow, T.; Rankin, R.; Thompson, G. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **1972**, *68*, 1479.
- 140 Lougnot, D. J.; Brunero, P.; Fouassier, J. P.; Faure, J., *J. Chim. Phys.*, **1982**, *79*, 343.
- 141 Ponterini, G.; Momicchioli, F., *Chem Phys.*, **1991**, *151*, 111.
- 142 Momicchioli, F.; Baraldi, I; Berthier, G., *Chem. Phys.*, **1988**, *123*, 103.

- 143 a) Libermann, C., *Chem. Ber.*, **1889**, 22, 124; b) Libermann, C., *Chem. Ber.*, **1889**, 22, 782
- 144 Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J.; Sonntag, F. I., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2000.
- 145 Craig, D. P.; Sarti-Fantoni, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1966**, 742.
- 146 a) Bart, J. C. J.; Schmidt, G. M. J., *Isr. J. Chem.*, **1971**, 9, 429.  
b) Heller, E.; Schmidt, G. M. J., *Isr. J. Chem.*, **1971**, 9, 449.
- 147 Chandross, E. A.; Ferguson, J., *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 3564.
- 148 a) Ramamurthy, V.; Venkatesan, K., *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 433; para uma lista mais completa de artigos de revisão ver referências 4-13 deste trabalho.  
b) Ramamurthy, V.; Venkatesan, K., in *Photochemistry in Organized and Constrained Media*, Ramamurthy, V., Ed. VCH Publishers, **1991**, NY.
- 149 a) Cohen, M. D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1975**, 14, 386; b) Cohen, M. D., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 43, 1211.
- 150 Garcia-Garibay, M. A.; Constable, A. E.; Jernelius, J.; Choi, T.; Cizmeciyan, D.; Shin, S. H., L. Echegoyen and A. E. Kaifer (eds). in *Physical Supramolecular Chemistry*, **1996**, 289.
- 151 Craig, D. P.; Lindsay, R. N.; Mallett, C. P., *Chem. Phys.*, **1984**, 89, 187.
- 152 Gnanaguru, K.; Ramasubbu, N.; Venkatesan, K.; Ramamurthy, V., *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2337.
- 153 Kearley, S. K. in *Organic Solid State Chemistry*, G. R. Desiraju, ed. Elsevier, Amsterdam, **1987**, 69.
- 154 Schmidt, G. M. J., *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
- 155 Stevens, E. D., *Mol. Phys.*, **1979**, 37, 27.
- 156 Vonnegut, B.; Warren, B. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 2459.
- 157 VanBolhuis, F. B.; Koster, P. B.; Migchelsen, T., *Acta Cryst.*, **1967**, 23, 90.

- 158 Schmidt, G. M. J., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2014.
- 159 McBride, J. M., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 304.
- 160 McBride, J. M.; Segmuller, B. E.; Hollingsworth, M. D.; Mills, D. E.; Weber, B. A., *Science*, **1986**, 234, 830.
- 161 Pokkuluri, P. R.; Scheffer, J. R.; Trotter, J., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 1601.
- 162 Jones, W.; Nakanishi, H.; Thomas, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 610.
- 163 Wegner, G., *Pure Appl. Chem.*, **1977**, 49, 443.
- 164 Ohashi, Y., *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 268.
- 165 Modarelli, D. A.; Morgan, S.; Platz, M. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7034.
- 166 Lewis, F. D.; Oxman, J. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 466.
- 167 a) Weisingerlewin, Y. W.; Vaida, M.; Popovitzbiro, R.; Chang, H. C.; Mannig, F.; Frolow, F.; Lahav, M.; Leiserowitz, L., *Tetrahedron*, **1987**; 43, 1449, b) Rao, B. N.; Turro, N. J.; Ramamurthy, V., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 460.
- 168 Toda, F.; Akagi, K., *Tetrahedron Lett.* **1968**, 33, 3695.
- 169 a) Lehn, J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89. b) Cram, D. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 1039.
- 170 a) Hasegawa, M.; Arioka, H.; Harashina, H.; Nohara, M.; Kubo, M.; Nishikubo, T., *Isr. J. Chem.*, **1985**, 25, 302; b) Hasegawa, M.; Shiba, S., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 1490.
- 171 Green, B. S.; Schmidt, G. M. J., *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11, 4249.
- 172 Dihurjati, M. S. K.; Sarma, J. A. R. P.; Desiraju, G. R., *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1991**, 1702.

- 173 Greiving, H.; Jones, P. G.; Bubenitschek, P.; Desvergne, J. P.; Bouas-Laurent, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1075.
- 174 Ito, Y.; Boreka, B.; Trotter, J.; Scheffer, J. R., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 6083.
- 175 Kavarnos, G. J.; Turro, N. J., *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 401.
- 176 Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836.
- 177 Rehm, D.; Weller, A., *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 259.
- 178 Weller, A., *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **1982**, 133, 193.
- 179 Matles, S. L.; Farid, S., *Org. Photochem.*, **1983**, 233.
- 180 Roth, H. D.; Schilling, M. L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4303.
- 181 Weller, A., *Z. Phys. Chem., (Wiesbaden)*, **1982**, 130, 129.
- 182 Lewis, F. D.; Simpson, J. T., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2015.
- 183 Lewis, F. D.; Petisce, J. R.; Oxaman, D. J.; Nepras, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 203.
- 184 Lewis, F. D.; Bedell, A. M.; Dykstra, R. E.; Elbert, J. E.; Gould, I. R.; Farid, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8055.
- 185 Kuriyama, Y.; Hashimoto, F.; Tsuchiya, M.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K., *Chem. Lett.*, **1994**, 1371.
- 186 Oshyama, T.; Takahashi, O.; Morihashi, K.; Kikuchi, O.; Tokumaru, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1622.
- 187 Farid, S.; Shealer, S. E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 677.
- 188 Mizuno, K.; Kaji, R.; Otsuji, Y., *Chem. Lett.*, **1977**, 1027.
- 189 Mizuno, K.; Kaji, R.; Okada, H.; Otsuji, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 594.
- 190 Neunteufel, R. A.; Arnold, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 4080.

- 191 Xu, J. H.; Song, Y. L.; Zhang, Z. G.; Wang, L. C.; Xu, J. W., *Tetrahedron*, **1994**, 50, 1199.
- 192 Bryce-Smith, D.; Evans, E. H.; Gilbert, A.; McNeill, H. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 1587.
- 193 Barltrop, J. A.; Hesp, B., *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1625.
- 194 Guerry-Butly, E.; Haselbach, E.; Pasquier, C.; Suppan, P. D., *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 912.
- 195 Peover, M. E., *Nature (London)*, **1961**, 191, 702.
- 196 Jones, R. A. Y., in *Physical and Mechanistic Chemistry*, Cambridge University Press, **1979**.
- 197 a) Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.; b) Pearson, R. G.; Songstad, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1827.
- 198 Lewis, G. N., in *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; The Chemical Catalog Co., Inc.: New York, **1923**.
- 199 a) Haaland, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 101, 1017; b) Haaland, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 992.
- 200 Dvorak, M. A.; Ford, R. S.; Suenram, R. D.; Lovas, F. J.; Leopold, K. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 108.
- 201 Hine, J., in *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, **1975**, N.Y., cap 6, p. 159.
- 202 Brow, H. C.; Holmes, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 2173.
- 203 Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8741.
- 204 a) Baiocchi, F. A.; Dixon, T. A.; Joyner, C. H.; Klemperer, W., *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 6544.; b) Lovejoy, C. M.; Schuder, M. D.; Nesbitt, D. J., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 5337.

- 205 Kollman, P.; McKelvey, J.; Johansson, A.; Rothenberg, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 955.
- 206 Murray-Rust, P.; Glusker, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1018.
- 207 Harman, W. D.; Fairlie, D. P.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 8223.
- 208 Delbecq, F.; Sautet, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2446.
- 209 Raber, D. J.; Raber, N. K.; Chandrasekhar, J.; Raguéschleyer, P., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4076.
- 210 Fratiello, A.; Kubo, R.; Chow, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 1205.
- 211 Reetz, M. T.; Hullmann, M.; Massa, W.; Berger, S.; Rademacher, P.; Heymanns, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2405.
- 212 Dewar, M. J. S.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4899.
- 213 Houk, K. N.; Strozier, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4094.
- 214 LePage, T. J.; Wiberg, K. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6642.
- 215 Olah, G. A.; Halpern, Y.; Mo, Y. K.; Liang, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3554.
- 216 Hatman, J., S.; Silbs, P.; Farsen, S, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 3497.
- 217 Loncharich, R. J.; Schwartz, T. J.; Houk, K. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 14.
- 218 Keck, G. E.; Castellino, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3847.
- 219 Lewis F. D.; Howard, D. K.; Barancyk, S. V.; Oxman, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3016.
- 220 Bene, J. E. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1673.
- 221 Childs, R. F.; Cochrane, A. W., *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 1086.

- 222 Lewis, F. D.; Oxman, J. D.; Gibson, L. L.; Hampsch, H. L.; Quillen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3005.
- 223 Lewis, F. D.; Howard, D. K.; Oxman, J. D.; Uthagrove, A. L.; Quillen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5964.
- 224 Lewis, F. D.; Elbert, J. E.; Uthagrove, A. L.; Hale, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5191.
- 225 Lewis, F. D.; Barancyk, S. V.; Burch, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3866.
- 226 Borrell, P.; Holmes, J. D., *J. Photochem.*, **1972/1973**, *1*, 433.
- 227 Houk, K. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4092.
- 228 Nakamura, K.; Kikuchi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1967**, *40*, 1027.
- 229 Zuccarello, F.; Buemi, G.; Fasone, S.; Gandolfo, C.; Raudino, A.; Grasso, D., *Z. Phys. Chem. (Munich)*, **1982**, *130*, 63.
- 230 Sandris, C., *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 3569.
- 231 Lewis, F. D.; Quillen, S. L.; Elbert, J. E.; Schneider, S.; Geiselhart, P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1989**, *47*, 173.
- 232 Lewis, F. D.; Oxman, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 7345.
- 233 Görner, H.; Schulte-Frohlinde, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4388.
- 234 Lewis, F. D.; Howard, D. K.; Oxman, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3345.
- 235 Lewis, F. D., *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 152.
- 236 Mantulin, W. W.; Song, P. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5122.
- 237 Ishigami, T.; Nakazato, K.; Uehara, M.; Endo, T., *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 863.

- 238 Lewis, F. D.; Reddy, G. D.; Elber, J. E.; Tillberg, B. E.; Meltzer, J. A.; Kojima, M., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5311.
- 239 Lewis, F. D.; Elber, J. E.; Uthagrove, A. L.; Hale, P. D., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 533.
- 240 Kohler, E. P.; Chadwell, H. M., in *Org. Synth. Coll.*; John Wiley: New York, **1932**, Vol I, pp 78.
- 241 Mitina, V. G.; Zadorozhny, B. A.; Laurashin, V. F., *Zh Obshch. Khim.*, **1975**, *45*, 2715.
- 242 Breitmaier, E.; Voelter, W., in *Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Application in Organic Chemistry and Biochemistry*, 3rd ed., VCH, Weinheim, **1987**.
- 243 Davis, D. W.; Shirley, A.; Thomas, T. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6565.
- 244 Montaudo, G.; Caccamese, S.; Librando, V., *Org. Mag Res.*, **1974**, *6*, 534.
- 245 Caccamese, S.; McMillan, J. A.; Montaudo, G., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 2703.
- 246 Stewart, D.; Robertson, G. W.; Morrison I. M. *Rap. Comm. Mass. Spect.*, **1992**, *6*, 45.
- 247 Cesarin-Sobrinho, D.; Braz-Filho, R.; Netto-Ferreira, J. C., *Quim.Nova*, em impressão.
- 248 Abraham, R., J.; Angioloni, S.; Edgar, M.; Sancassan, F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 41.
- 249 Ardanaz, C. E.; Kavka, J.; Curcuruto, O.; Traldi, P.; Guidugli, F., *Rap. Comm. Mass Spect.*, 1991, *5*, 569.

*Um passo a frente que  
você não está mais no mesmo lugar.*

*Chico Science*