

**FOTOQUÍMICA DE 1,2,3-INDANOSRIONA EM PRESENÇA DE
OLEFINAS**

Monica Teixeira da Silva

1995

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

FOTOQUÍMICA DE 1,2,3-INDANOTRIONA EM PRESENÇA DE OLEFINAS

Monica Teixeira da Silva

Sob a orientação dos Professores

José Carlos Netto Ferreira

Raimundo Braz Filho

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

Itaguaí, Rio de Janeiro

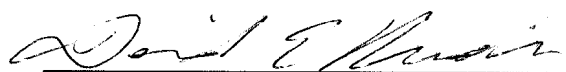
Março de 1995.

FOTOQUÍMICA DE 1,2,3-INDANOTRIONA EM PRESENÇA DE OLEFINAS

Monica Teixeira da Silva

APROVADA EM 06/03/95.

Prof. Dr. David Ernest Nicodem (IQ-UFRJ)



Prof. Dr. Silas Varella Fraiz Júnior (ICE-UFRRJ)



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



Prof. Dr. Marco Edilson Freire de Lima (ICE-UFRRJ)



(suplente)

Aos meus pais e ao Marcelo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor José Carlos Netto Ferreira, cuja orientação e estímulo tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Professor Raimundo Braz Filho, cuja co-orientação e incentivo foram valiosos na elaboração deste trabalho.

Aos professores Mário Geraldo de Carvalho e Vitor Marcos Rumjanek pelos espectros de RMN.

À Professora Maria do Socorro Silvino da Cunha pela amizade e incentivo.

Aos funcionários: Osmar Goulart Cunha, José Carlos Pimentel, Áurea de Almeida Tatagiba e Eli Baldez Siqueira pela amizade e colaboração na confecção desta tese.

Ao Darí Cesarin Sobrinho e à Flávia Pereira Puget pelo auxílio durante o trabalho experimental.

Aos amigos, Suzana dos Santos Pires, Lídia Vieira Frauenhoff, Isabel Craveiro Moreira, Javier Rincon Velândia, Solange Aparecida dos Santos, Paulo Afonso de Almeida e Simone Mary da Costa pela convivência e companheirismo durante este período.

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

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

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	i i
ÍNDICE DE FIGURAS	i i i
ÍNDICE DE ESQUEMAS	i x
RESUMO	x i v
ABSTRACT	x v
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO	2 1
2. EXPERIMENTAL	
2.1. APARELHOS	2 2
2.2. REAGENTES	2 3
2.3. SÍNTESES	
2.3.1. Síntese de 1,2,3-indanotriona	2 3
2.3.2. Síntese de cicloexeno	2 4
2.3.3. Síntese de 2-metil-2-butenos	2 5
2.4. FOTOQUÍMICA DE 1,2,3-INDANOTRIONA NA PRESENÇA DE OLEFINAS	2 5
3. RESULTADOS	2 9
4. DISCUSSÃO	6 0
5. CONCLUSÃO	8 0
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1 2 6

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Produtos obtidos após a irradiação de 1,2,3-indanotriona em presença de olefinas.	40
Tabela 3.2	Dados de infravermelho (KBr) para os produtos I-VIII .	42
Tabela 3.3	Dados de RMN para o composto I em $(CD_3)CO$	43
Tabela 3.4	Dados de RMN para o composto II em $CDCl_3$.	45
Tabela 3.5	Dados de RMN para o composto III em $CDCl_3$.	47
Tabela 3.6	Dados de RMN para o composto IV em $CDCl_3$.	49
Tabela 3.7	Dados de RMN para o composto V em $CDCl_3$.	51
Tabela 3.8	Dados de RMN para o composto VI em $CDCl_3$.	53
Tabela 3.9	Dados de RMN para o composto VII em $CDCl_3$.	55
Tabela 3.10	Dados de RMN para o composto VIII em $(CD_3)_2CO$.	57
Tabela 3.11	Dados de RMN para o composto IX em $CDCl_3$.	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Comparação qualitativa das energias para abstração de hidrogênio de diferentes doadores de hidrogênio R-H por estados excitados triplete de cetonas aromáticas e alifáticas.	5
Figura 1.2	Espectro de absorção do transiente obtido pela excitação de 1,2,3-indanotriona (6) 0,1 mM em acetonitrila a 308 nm. Decaimento para o triplete de 6 monitorado a 570 nm.	1 8
Figura 3.1	Espectro de IV de I (KBr).	8 1
Figura 3.2	Espectro de RMN ¹³ C totalmente desacoplado de I em (CD ₃) ₂ CO e TMS como referência interna.	8 2
Figura 3.3	Espectro de RMN ¹³ C-PND e RMN ¹³ C-DEPT com (Θ)=90° e Θ=135° de I em (CD ₃) ₂ CO e TMS como referência interna.	8 3
Figura 3.4	Espectro de RMN ¹ H de I em (CD ₃) ₂ CO e TMS como referência interna.	8 4
Figura 3.5	Espectro de RMN ¹ H e NOE de I em (CD ₃) ₂ CO e TMS como referência interna.	8 5

Figura 3.6	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- $^{-1}\text{J}_{\text{CH}}$) de I em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.	8 6
Figura 3.7	Espectro de massas (70 e V) de I .	8 7
Figura 3.8	Espectro de IV de II (KBr).	8 8
Figura 3.9	Espectro de RMN_{13}C totalmente desacoplado de II em CDCl_3 e TMS como referência interna.	8 9
Figura 3.10	Espectro de RMN_1H de II em CDCl_3 e TMS como referência interna.	9 0
Figura 3.11	Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{H}\times^1\text{H}$ -COSY) de II em CDCl_3 e TMS como referência interna.	9 1
Figura 3.12	Espectro de massas (70 e V) de II .	9 2
Figura 3.13	Espectro de IV de III , IV e V (KBr).	9 3
Figura 3.14	Espectro de RMN_{13}C -PND e RMN_{13}C -DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de III , IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.	9 4
Figura 3.15	Espectro de RMN_1H de III , IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.	9 5
Figura 3.16	Espectro de RMN_1H e NOE de III , IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.	9 6

Figura 3.17	Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{Hx}^1\text{H}$ -COSY) de III , IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.	97
Figura 3.18	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{Hx}^{13}\text{C}$ -COSY- $^1\text{J}_{\text{CH}}$) de III , IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.	98
Figura 3.19	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de duas e três ligações [$^1\text{Hx}^{13}\text{C}$ -COSY- $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e 3)] de III , IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.	99
Figura 3.20	Espectro de massas (70 e V) de III e V .	100
Figura 3.21	Espectro de massas (70 eV) de IV .	101
Figura 3.22	Espectro de IV de VI (KBr).	102
Figura 3.23	Espectro de RMN^{13}C totalmente desacoplado de VI em CDCl_3 e TMS como referência interna.	103
Figura 3.24	Espectro de RMN^{13}C -PND e RMN^{13}C -DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de VI em CDCl_3 e TMS como referência interna.	104
Figura 3.25	Espectro de RMN^1H de VI em CDCl_3 e TMS como referência interna.	105

Figura 3.26	Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{Hx}^1\text{H}$ -COSY) de VI em CDCl_3 e TMS como referência interna.	106
Figura 3.27	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{Hx}^{13}\text{C}$ -COSY- $^1J_{\text{CH}}$) de VI em CDCl_3 e TMS como referência interna,	107
Figura 3.28	Espectro de massas (70 e V) de VI .	108
Figura 3.29	Espectro de IV de VII KBr.	109
Figura 3.30	Espectro de RMN_{13}C -PND e RMN_{13}C -DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de VII em CDCl_3 e TMS como referência interna.	110
Figura 3.31	Espectro de RMN^1H de VII em CDCl_3 e TMS como referência interna.	111
Figura 3.32	Espectro de massas (70 e V) de VII .	112
Figura 3.33	Espectro de IV de VIII (KBr).	113
Figura 3.34	Espectro de RMN_{13}C -PND e RMN_{13}C -DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.	114
Figura 3.35	Espectro de RMN^1H de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.	115

Figura 3.36	Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{Hx}^1\text{H}$ -COSY) de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.	116
Figura 3.37	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{Hx}^{13}\text{C}$ -COSY- $^1J_{\text{CH}}$) de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.	117
Figura 3.38	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de duas e três ligações [$^1\text{Hx}^{13}\text{C}$ -COSY- nJ_{CH} ($n=2$ e 3)] de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.	118
Figura 3.39	Espectro de massas (70 eV) de VIII .	119
Figura 3.40	Espectro de IV de IX (KBr).	120
Figura 3.41	Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado de IX em CDCl_3 e TMS como referência interna.	121
Figura 3.42	Espectro de RMN ^1H de IX em CDCl_3 e TMS como referência interna.	122
Figura 3.43	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{Hx}^{13}\text{C}$ -COSY- $^1J_{\text{CH}}$) de IX em CDCl_3 e TMS como referência interna.	123

Figura 3.44	Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de duas e três ligações [$^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e 3)] de IX em CDCl_3 e TMS como referência interna.	124
Figura 3.45	Espectro de massas (70 e V) de IX .	125
Figura 4.1	Aproximações possíveis para as reações ene entre 1,2,3-indanotriona e (<i>E</i>)- ou (<i>Z</i>)-3-metil-2-penteno.	62
Figura 4.2	Aproximações possíveis para a reação de abstração de hidrogênio entre 1,2,3-indanotriona e 2,4,4-trimetil-1-penteno.	66
Figura 4.3	Aproximações possíveis para a reação de abstração de hidrogênio entre 1,2,3-indanotriona e 2-metil-2-buteno.	66
Figura 4.4	Interação dos orbitais para adição de carbonilas n,π^* a olefinas.	67
Figura 4.5	Efeitos dos substituintes na velocidade de supressão de fluorescência por etilenos ricos em elétrons (éteres enólicos) e deficientes em elétrons (cianoetilenos).	71
Figura 4.6	Aproximações possíveis para as reações de (a) fotocicloadição [2+2] entre 1,2,3-indanotriona e 2-metil-2-buteno e (b) abstração de hidrogênio.	72

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1	Reações de abstração de hidrogênio de estados excitados n,π^* , de cetonas.	2
Esquema 1.2	Reações de abstração de hidrogênio de benzofenona.	4
Esquema 1.3	Reações de fotocicloadição [2+2] de estados excitados n,π^* de cetonas a etilenos ou acetilenos.	6
Esquema 1.4	Reação de fotocicloadição [2+2] entre benzofenona e 2-metilpropeno.	
Esquema 1.5	Reação de fotocicloadição [2+2] entre benzofenona e <i>cis</i> - ou <i>trans</i> -2-buteno.	7
Esquema 1.6	Reação de fotocicloadição [2+2] entre acetona e 2,3-dimetil-2-buteno.	8
Esquema 1.7	Reações de fotocicloadição [2+2] entre acetona e cianoetilenos.	8
Esquema 1.8	Fotoquímica de aloxan em etanol.	9

Esquema 1.9	Mecanismo de formação de aloxantina (2) a partir de aloxan em solução alcoólica.	10
Esquema 1.10	Fotoquímica de ninidrina [R = H (5 a)] ou de seus hemicetais [R = i-Pr (5 b); R = t-Bu (5c)].	11
Esquema 1.11	Fotoquímica de oxomalonato de dietila em cicloexano.	11
Esquema 1.12	Fotoquímica de oxomalonato de dietila em presença de olefinas.	12
Esquema 1.13	Reação de fotocicloadição [4+2] entre 1,2-naftoquinona e olefinas.	12
Esquema 1.14	Mecanismo de fotocicloadição [4+2] entre 1,2-naftoquinona e 1,1-diariletilenos.	13
Esquema 1.15	Fotoquímica de fenantrenoquinona em presença de olefinas com hidrogênio alílico.	14
Esquema 1.16	Formação do radical cetila 7 por abstração de hidrogênio por 1,2,3-indanotriona do 1,4-cicloexadieno ou por clivagem α da ninidrina.	15
Esquema 1.17	Mecanismo de formação de anidrido ftálico pela fotólise de 1,2,3-indanotriona.	16
Esquema 1.18	Equilíbrio no estado estacionário entre 1,2,3-indanotriona e ninidrina.	18

Esquema 3.1	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de I .	44
Esquema 3.2	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de II .	46
Esquema 3.3	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de III .	48
Esquema 3.4	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de IV .	50
Esquema 3.5	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de V .	52
Esquema 3.6	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de VI .	54
Esquema 3.7	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de VII .	56
Esquema 3.8	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de VIII .	58
Esquema 3.9	Proposta mecanística para a reação de condensação da ninidrina com acetona.	38
Esquema 3.10	Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de IX .	60

Esquema 4.1	Mecanismo para a reação ene entre cetonas e olefinas com hidrogênio alílico.	61
Esquema 4.2	Reação ene entre 1,2,3-indanotriona e (<i>E</i>)- ou (<i>Z</i>)-3-metil-2-penteno.	62
Esquema 4.3	Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2,4,4-trimetil-1-penteno.	64
Esquema 4.4	Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a cicloexeno.	64
Esquema 4.5	Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona à mistura 2-metil-2-buteno: 2-metil-1-buteno (12:1).	65
Esquema 4.6	Proposta mecanística para a reação de fotocicloadição [2+2] de 1,2,3-indanotriona a 2-metil-2-buteno.	70
Esquema 4.7	Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio do carbono 4 do 2-metil-2-buteno.	72
Esquema 4.8	Reação entre fenantrenoquinona e 2-metil-2-buteno.	73
Esquema 4.9	Proposta mecanística para a reação de fotocicloadição [2+2] de 1,2,3-indanotriona a 2,3-difenil-1,4-dioxeno.	74
Esquema 4.10	Proposta mecanística para a reação de fotocicloadição [2+2] de butanodiona a 1,4-dioxol.	75

Esquema 4.11 Proposta mecanística para a fotocicloadição [2+2] de acetona a éteres enólicos.	75
Esquema 4.12 Reação de Diels-Alder entre 1,2,3-indanotriona e <i>trans</i> -piperileno.	76
Esquema 4.13 Proposta mecanística para a reação de fotocicloadição [4+2] de 1,2,3-indanotriona a <i>trans</i> -piperileno.	77
Esquema 4.14 Reações de fotocicloadição [2+2] de cetonas e cianoetilenos	78

RESUMO

1,2,3-Indanotriona, em CH₂Cl₂, foi irradiada a 300nm em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico (2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno e *trans*-piperileno), grupos fortemente doadores de elétrons (2,3-difenil-1,4-dioxeno), grupos fracamente doadores de elétrons (acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, 1,1-difeniletileno e 4-metilestireno) ou grupos aceptores de elétrons (fumarato de metila e chalcona) a fim de se estudar o comportamento fotoquímico com estes diferentes substratos.

A reação de abstração de hidrogênio com as olefinas que apresentam hidrogênio alílico, ou seja, 2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno e 2-metil-2-buteno:2-metil-1-buteno (12:1), é preferencial à reação de fotocicloadição [2+2] no último caso, sendo a única observada para as duas primeiras olefinas, fornecendo os produtos 2-hidroxi-2-[2'-neopentil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona (**I**); 2-hidroxi-2-[2'-cicloexen-1'-ila]-1,3-indanodiona (**II**); 2-hidroxi-2-[1',2'-dimetil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona (**III**), 2-hidroxi-2-[2'-metil-2'-buten-1'-ila]-1,3-indanodiona (**IV**) e 2-hidroxi-2-[2'-etil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona (**V**); respectivamente.

Nas reações com 2-metil-2-buteno e 2,3-difenil-1,4-dioxeno observou-se a formação de produtos de fotocicloadição [2+2], isto é, as oxetanas 2-espiro-2'-[3',4',4'-trimetil-oxetana]-1,3-indanodiona (**VI**) e 2-espiro-2'-[3',4'-difenil-oxetana]-1,3-indanodiona (**VII**), respectivamente, que podem ser formadas via intermediários birradicais 1,4 a partir de um ataque C-C ou C-O, ou por par de íons radicais.

As olefinas que possuem grupos aceptores de elétrons ou fracamente doadores de elétrons não forneceram produtos quando em presença do estado excitado triplete de 1,2,3-indanotriona. O mesmo resultado foi encontrado com acetileno dicarboxilato de dimetila. Por outro lado, *trans*-piperileno reagiu termicamente por um processo Diels-Alder, fornecendo o diidropirano **VIII** (2-espiro-2'-[6'-metil-3',6'-diidro-2'H-pirano]-1,3-indanodiona).

Técnicas modernas de RMN, espectrometria de massas e infravermelho permitiram a elucidação estrutural dos produtos de reação **I-VIII**.

ABSTRACT

The photochemistry of 1,2,3-indanetrione (**6**) in the presence of olefins containing allylic hydrogen (2,4,4-trimethyl-1-pentene, cyclohexene, 2-methyl-2-butene, 2-methyl-1-butene and *trans*-piperylene), strongly electron donors (2,3-diphenyl-1,4-dioxene), weakly electron donors (acenaphthylene, *cis*-stilbene, *trans*-stilbene, 1,1-diphenylethylene and 4-methylstyrene) or electron acceptors (methyl fumarate and chalcone) was investigated.

In the presence of olefins containing allylic hydrogen a dramatic preference for hydrogen abstraction was observed. Thus, 2,4,4-trimethyl-1-pentene leads to the formation of **I**; cyclohexene to **II** and the mixture 2-methyl-2-butene:2-methyl-1-butene (12:1) gives the products **III**, **IV** e **V**.

The reaction with 2-methyl-2-butene and 2,3-diphenyl-1,4-dioxene gives [2+2] photocycloaddition products, **VI** e **VII**, respectively. These products can be formed from the intermediacy of either 1,4-biradicals or radical ion pairs.

The irradiation of **6** in the presence of olefins containing electron acceptors or weakly electron donors did not lead to any product formation. On the other hand, *trans*-piperylene reacted thermally by a Diels-Alder reaction, yielding the dihydropyran **VIII**.

Modern NMR techniques, mass spectrometry and infrared spectroscopy allowed the structural determination for products **I-VIII**.

1-INTRODUÇÃO

As reações de policetonas vicinais envolvem grupos carbonila de alta reatividade devido às interações eletrostáticas que os desestabilizam. Os compostos cíclicos, em que os grupos são eclipsados, são particularmente mais reativos já que eles não têm conformação estrelada possível em compostos de cadeia aberta. Assim, o grupo carbonila central é mais reativo porque a formação de produtos leva a uma diminuição das interações entre os grupos vicinais.¹

As cetonas absorvem nos comprimentos de onda mais acessíveis do ultravioleta e muitas cetonas aromáticas reagem sob luz solar, levando a produtos que podem ser facilmente purificados e analisados. Por isso são muito usadas como substratos em estudos fotoquímicos.

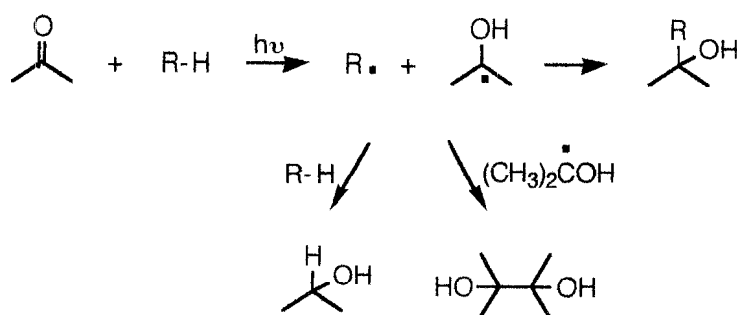
As cetonas alifáticas absorvem fracamente ($\epsilon \sim 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em torno de 280 nm como resultado de uma transição $n\text{-}\pi^*$ proibida por simetria. O cruzamento intersistema do estado excitado singlete n,π^* para o correspondente estado excitado triplete é geralmente eficiente e, uma vez que a energia e a distribuição eletrônica do triplete não são muito diferentes de seu singlete de energia mais baixa, os dois estados freqüentemente reagem da mesma forma, tendo, entretanto constantes de velocidade diferentes. As reações observadas na irradiação direta de cetonas saturadas podem então ser derivadas do singlete, do triplete ou de ambos os estados.

Para cetonas conjugadas (α,β -insaturadas ou cetonas aromáticas) os estados excitados singlete n,π^* e π,π^* são próximos em energia, e o estado de energia mais baixa, especialmente em um triplete, pode ser n,π^* ou π,π^* . Isto é importante porque a reação fotoquímica ocorre através do estado excitado de energia mais baixa e as propriedades radicalares do estado excitado n,π^* , não são apresentadas pelo estado

estado excitado de característica π,π^* . Isto significa que o tipo de produto e a eficiência da reação podem ser afetados drasticamente pelos efeitos dos substituintes que influenciam a energia relativa, e igualmente pela natureza do solvente utilizado na reação.²

O cruzamento intersistema é muito eficiente em cetonas aromáticas e por isso a maioria das reações fotoquímicas, nestes casos, ocorre via o estado excitado tripleto. Esta formação eficiente do tripleto, junto com a absorção em comprimento de onda longo e a pequena diferença de energia entre o singlete e o tripleto, fazem com que as cetonas aromáticas sejam bastante úteis como sensibilizadores tripleto.

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



Esquema 1.1 Reações de abstração de hidrogênio de estados excitados n,π^* de cetonas.

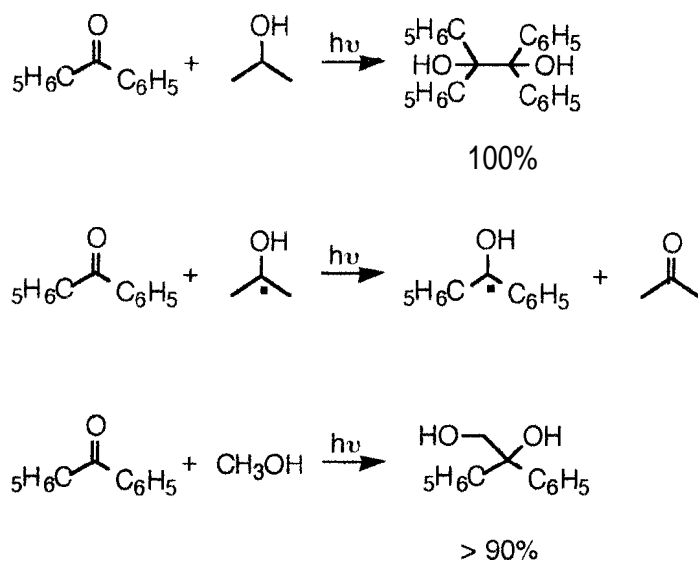
O doador de hidrogênio pode ser um hidrocarboneto saturado, apesar de a reação não ser eficiente. Os álcoois primários e secundários ou éteres com C-H

adjacente ao oxigênio, os alquil benzenos ou os alquenos com hidrogênio alílico são bons doadores de hidrogênio por formarem radicais que são estabilizados por ressonância. Assim, os solventes utilizados em reações térmicas, assim como etanol, éter etílico e tetraidrofurano são inapropriados na fotoquímica de compostos carbonílicos, quando não são utilizados como substratos.

Certas cetonas, assim como a benzofenona dão bons rendimentos de produtos de redução diméricos, um pinacol, na irradiação com metanol ou 2-propanol. Estudos mecanísticos revelaram que apenas um fóton é absorvido para gerar dois radicais aril cetila, o que significa que o radical derivado do álcool alifático doa um hidrogênio a uma segunda molécula da cetona no estado fundamental. O suporte para este mecanismo é visto na predominância de um produto de fotoadição quando uma solução extremamente diluída de benzofenona em metanol é irradiada, onde a velocidade da reação entre o radical $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ e a benzofenona no estado fundamental é fortemente reduzida (esquema 1.2).³ A formação dos pinacóis é dificultada a altas temperaturas, enquanto que a formação de produtos de fotorredução são favorecidos.²

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

Os efeitos que influenciam a cinética das reações de abstração de hidrogênio são: a energia de dissociação da ligação R-H, a energia de formação da ligação O-H, efeitos polares ou de transferência de carga na energia do estado de transição em relação à energia dos reagentes, efeitos estéricos na aproximação entre o reagente e o substrato e, efeito do solvente no reagente, no substrato e no estado de transição.⁵



Esquema 1.2 Reações de abstração de hidrogênio de benzofenona.

Cada um desses efeitos influencia a constante de velocidade para a abstração de um átomo de hidrogênio pelo estado excitado n,π^* do composto carbonílico. As energias de ativação são da ordem de 3 a 7 kcal/mol, quando a formação do par de radicais é exotérmica e, a reação reversa geralmente requer pouca ou nenhuma energia de ativação na ausência de efeitos estéricos favoráveis ou de ressonância, para estabilizar o estado de transição. Assim, a energia de ativação não pode ser menor que a entalpia em uma reação endotérmica e, somente reações exotérmicas terão energia de ativação suficientemente pequenas para produzir reações competitivas com a desativação do estado excitado.⁶

A figura 1.1 mostra um diagrama qualitativo da energia de excitação (E^*) em função da energia de dissociação da ligação R-H (D_{R-H}). A contribuição da energia de formação da ligação O-H na entalpia global da reação (ΔH) é constante para uma

dada cetona, pois o mesmo radical cetila é formado em todos os casos. Em geral, a abstração de hidrogênio de uma hidroxila em um álcool saturado, um benzeno ou um hidrocarboneto saturado é endotérmica, enquanto que a abstração de hidrogênio de um carbono α de um álcool, um fenol, ou um hidrogênio alílico é exotérmica, se a energia de excitação é menor que 70 kcal/mol.⁷

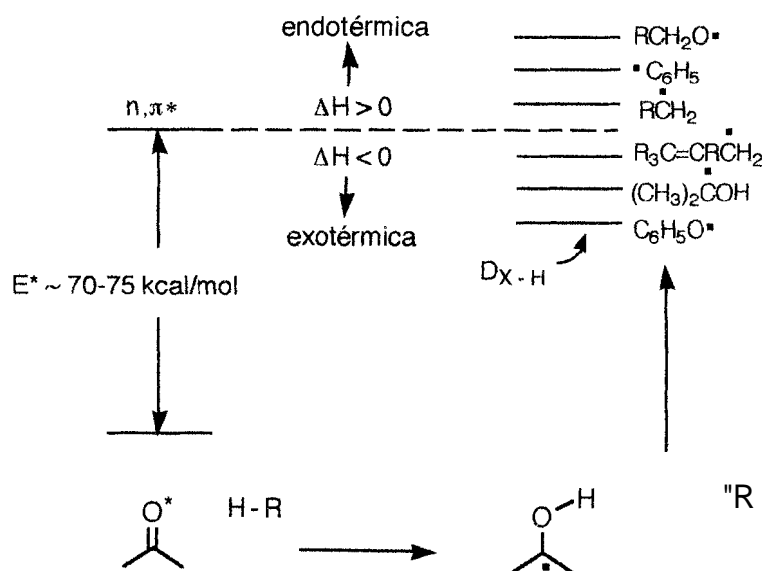
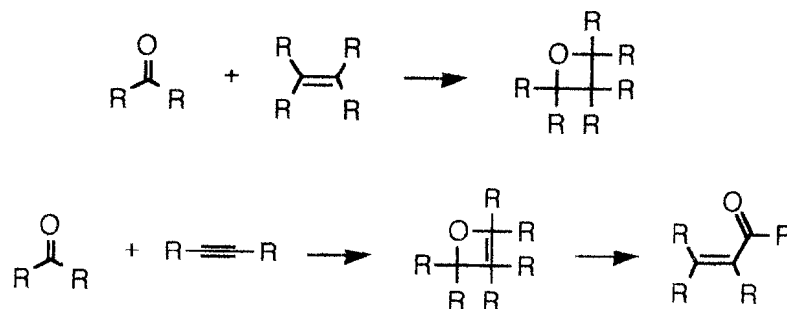


Figura 1.1 Comparação qualitativa das energias para abstração de hidrogênio de diferentes doadores de hidrogênio R-H por estados excitados triplete de cetonas aromáticas e alifáticas.

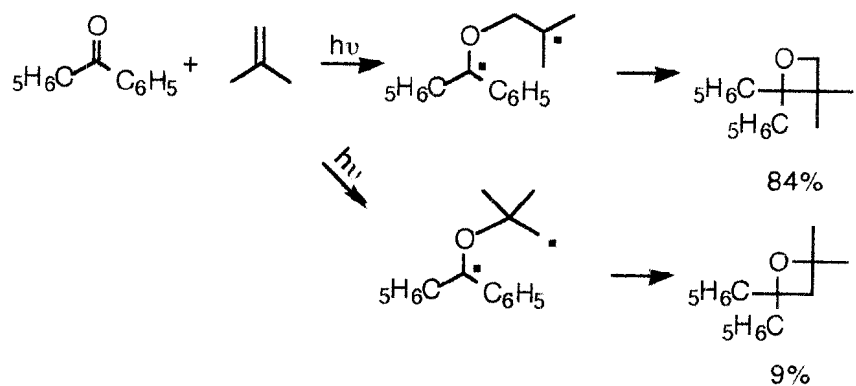
A reação de cetonas excitadas com alquenos podem produzir, por outro lado, produtos de cicloadição, uma vez que, devido ao caráter eletrofílico do estado excitado n, π^* , elas reagem facilmente com compostos que possuam ligações múltiplas carbono-carbono. A reação resultante é normalmente uma cicloadição, conhecida como reação de Paterno-Büchi, fornecendo um anel heterocíclico de quatro membros, isto é, uma oxetana a partir de um alqueno, ou uma oxetena a partir

de um alquino (esquema 1.3).²

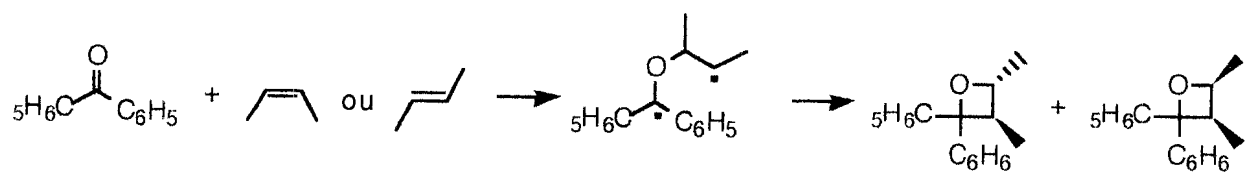


Esquema 1.3 Reações de fotocicloadição [2+2] de estados excitados n,π^* de cetonas a etilenos ou a acetilenos.

Quando uma cetona reage com um etileno alquil substituído ou com um alqueno rico em elétrons, como um éter vinílico, o mecanismo envolve o ataque pelo triplete da cetona ao alqueno no estado fundamental para gerar um birradical 1,4, que depois cicliza para formar produtos, que são formados via os birradicais mais estáveis. Assim, na reação de benzofenona com 2-metilpropeno o produto principal advém de um birradical secundário (esquema 1.4). Como é de se esperar para o estado excitado triplete, a estereosseletividade é baixa e portanto, benzofenona fornece a mesma mistura de estereoisômeros quando reage com *cis*- ou *trans*-2-buteno (esquema 1.5), porque o birradical triplete têm tempo de vida suficiente para perder a memória estereoquímica devido à rotação da ligação C-C.⁸ Isto ocorre porque o birradical não pode ciclizar antes da mudança de spin, ao contrário do que ocorre em reações com o estado singlete, onde têm-se o spins opostos e, conseqüentemente, menor tempo de vida para o birradical.⁵

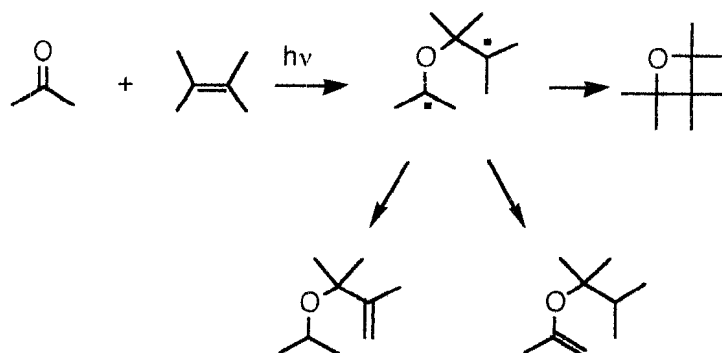


Esquema 1.4 Reação de fotocicloadição [2+2] entre benzofenona e 2-metilpropeno.



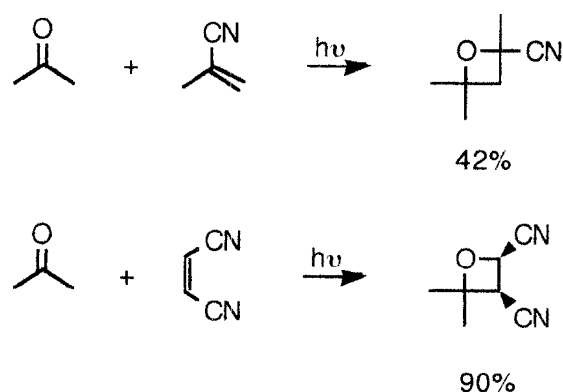
Esquema 1.5 Reação de fotocicloadição [2+2] entre benzofenona e *cis*- ou *trans*-2-buteno.

A maior evidência para a formação do intermediário birradical vem da observação da formação de um éter vinílico e de um éter alílico como co-produtos na reação de acetona com 2,3-dimetil-2-buteno, os quais resultam de um desproporcionamento intramolecular (esquema 1.6).⁹



Esquema 1.6 Reação de fotocicloadição [2+2] entre acetona e 2,3-dimetil-2-butenos.

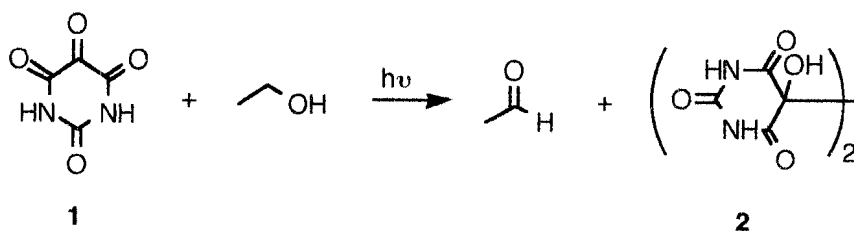
Os etilenos substituídos por grupos ciano reagem com cetonas por um mecanismo diferente. A orientação da fotocicloadição é oposta à encontrada com alquenos ricos em elétrons e a reação é altamente estereosseletiva (esquema 1.7). Este processo envolve a formação e subsequente decaimento de um complexo excitado entre o singlete n,π^* da cetona e o alqueno. As cetonas aromáticas dão cruzamento intersistema tão eficientemente que uma reação no estado singlete raramente é observada.^{10,11}



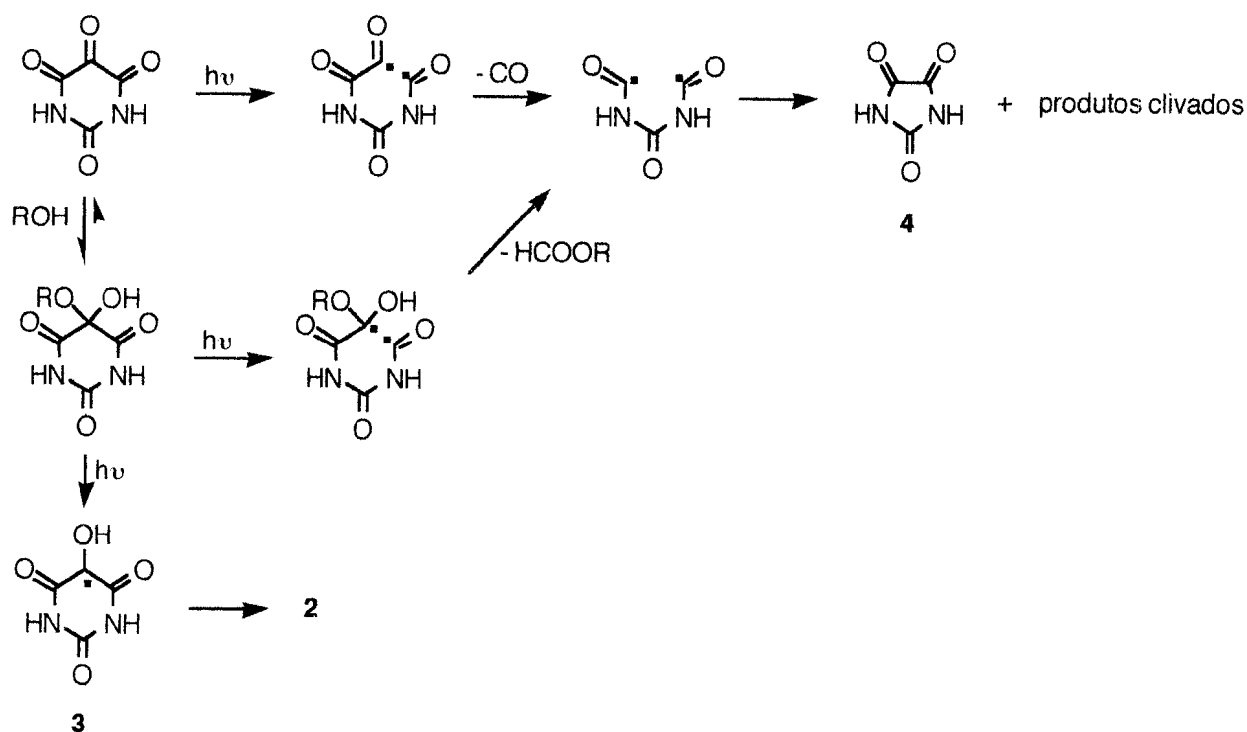
Esquema 1.7 Reações de fotocicloadição [2+2] entre acetona e cianoetilenos.

Os dienos conjugados também formam oxetanas, ou pela reação com o singlete n,π^* de cetonas alifáticas,^{12,13} ou pela interação com o triplete de cetonas aromáticas.¹⁴ Neste processo leva-se em conta que os dienos são bons supressores de estados tripletes de compostos carbonílicos e que a reação triplete, embora extremamente ineficiente, está em competição direta com a supressão triplete.

O primeiro estudo fotoquímico de composto tricarbonílico vicinal foi feito por Ciamician e Silber em 1903.¹⁵ A exposição à luz solar de uma solução de aloxan (**1**) em etanol forneceu acetaldeído e o pinacol aloxantina **2** (esquema 1.8). O mesmo resultado foi obtido em álcool isopropílico.¹⁶ Inicialmente foi sugerido que esta reação era análoga à fotopinacolização de outras cetonas, como a benzofenona, que envolve abstração de um átomo de hidrogênio pelo estado excitado triplete da cetona, seguido da dimerização dos radicais cetila. Entretanto, como o aloxan existe praticamente como um hemicetal em solução alcóolica, a analogia mecanística pode não ser válida. Estudos mais recentes sugeriram que o pinacol resulta da dimerização dos radicais semitrionas (**3**) formados pela clivagem β do hidrato do hemicetal,^{16,17} O mecanismo de formação ácido parabânico (**4**) e vários outros produtos de clivagem não é muito claro (esquema 1.9).

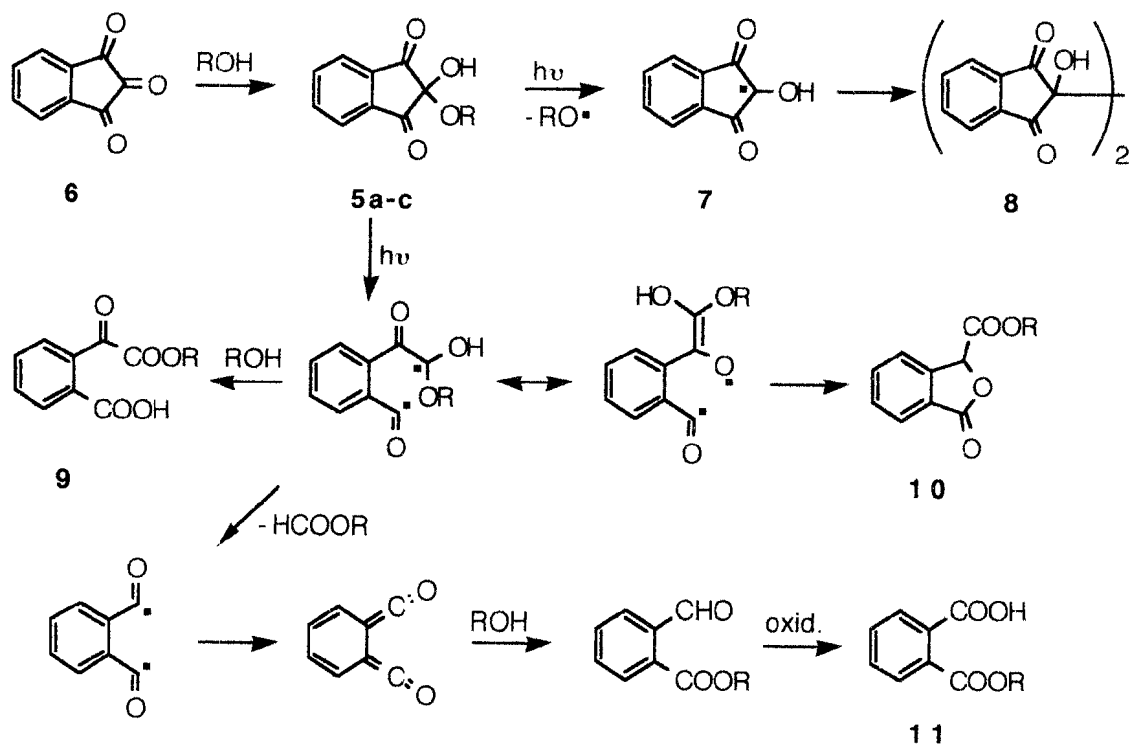


Esquema 1.8 Fotoquímica de aloxan em etanol.



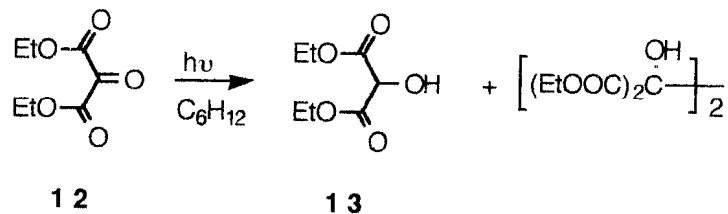
Esquema 1.9 Mecanismo de formação de aloxantina (2) a partir de aloxan em solução alcoólica.

Um estudo detalhado da fotopinacolização da ninidrina¹⁸ (**5a**) e dos seus hemicetais **5b** e **5c**^{18,19} ($\text{R} = i\text{-Pr}$ e $t\text{-Bu}$, respectivamente) sugere um mecanismo similar. Estas espécies, **5 a-c**, são formadas pela reação de 1,2,3-indanotriona (**6**) no estado fundamental com compostos hidroxílicos, água ou álcoois, e irradiadas dão o pinacol hidrindantina (**8**) como principal produto e outros produtos de clivagem α (**9-11**) (esquema 1.10).



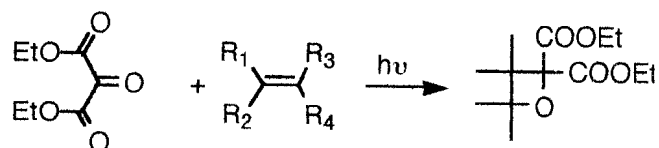
Esquema 1.10 Fotoquímica de ninidrina [R = H (5 a)] ou de seus hemicetais [R = i-Pr (5b); R = t-Bu (5c)].

Por outro lado, na irradiação de oxomalonato de dietila (1 2) em cicloexano a reação de pinacolização deve envolver um mecanismo de abstração de hidrogênio, devido à formação do tartronato de dietila (1 3), que é um produto de fotorredução da carbonila (esquema 1.11).²⁰



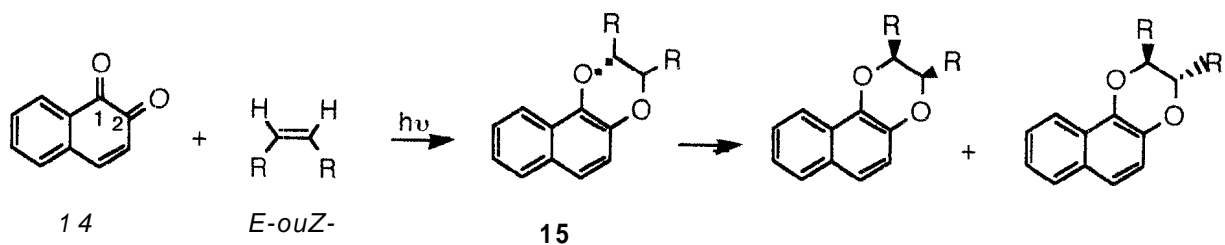
Esquema 1.11 Fotoquímica de oxomalonato de dietila em cicloexano.

O oxomalonato de dietila possui energia triplete de 54 kcal/mol e suas reações fotoquímicas a 366 nm, em presença de olefinas, levam à formação de oxetanas (esquema 1.12) com rendimento quântico de 0,3.²⁰ Esta reação é análoga à reação de Paterno-Büchi de monocetonas, inclusive quanto à regioespecificidade, devendo ocorrer por formação de um birradical 1,4, resultante do ataque do átomo de oxigênio da carbonila no estado excitado à olefina no estado fundamental.



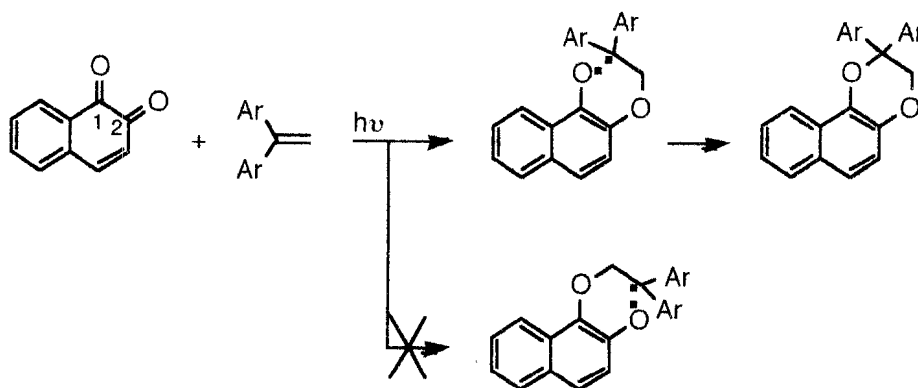
Esquema 1.12 Fotoquímica de oxomalonato de dietila em presença de olefinas.

Por outro lado, estudos recentes da fotoquímica de 1,2-naftoquinona (**14**) com olefinas mostraram que não há abstração de hidrogênio ou formação de oxetana, e sim uma reação de fotocicloadição [4+2]. A partir dos resultados quanto à estereoquímica e regioquímica dos produtos, concluiu-se que o átomo de oxigênio da carbonila na posição 2 no triplete de **14** ataca seletivamente um dos carbonos olefínicos formando um intermediário birradical-1,6 (**15**), mais estável devido à formação de um anel aromático, que depois cicliza (esquema 1.13).²¹



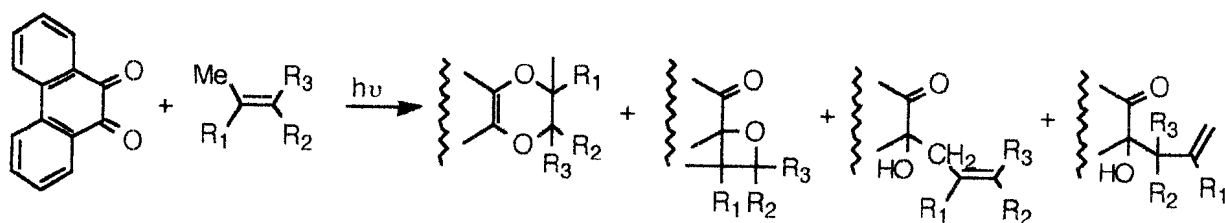
Esquema 1.13 Reação de fotocicloadição [4+2] entre 1,2-naftoquinona e olefinas.

A evidência para a formação do birradical como apresentado, vem da observação da reação de **14** com 1,1-diariletilenos, que fornece apenas um regioisômero (esquema 1.14). Assim, o átomo de oxigênio da carbonila na posição 2 do tripleto de **14**, por ter um caráter eletrofílico maior do que o átomo de oxigênio na posição 1, reage seletivamente com o átomo de carbono etilênico.



Esquema 1.14 Mecanismo de fotocicloadição [2+2] entre 1,2-naftoquinona e 1,1-diariletilenos.

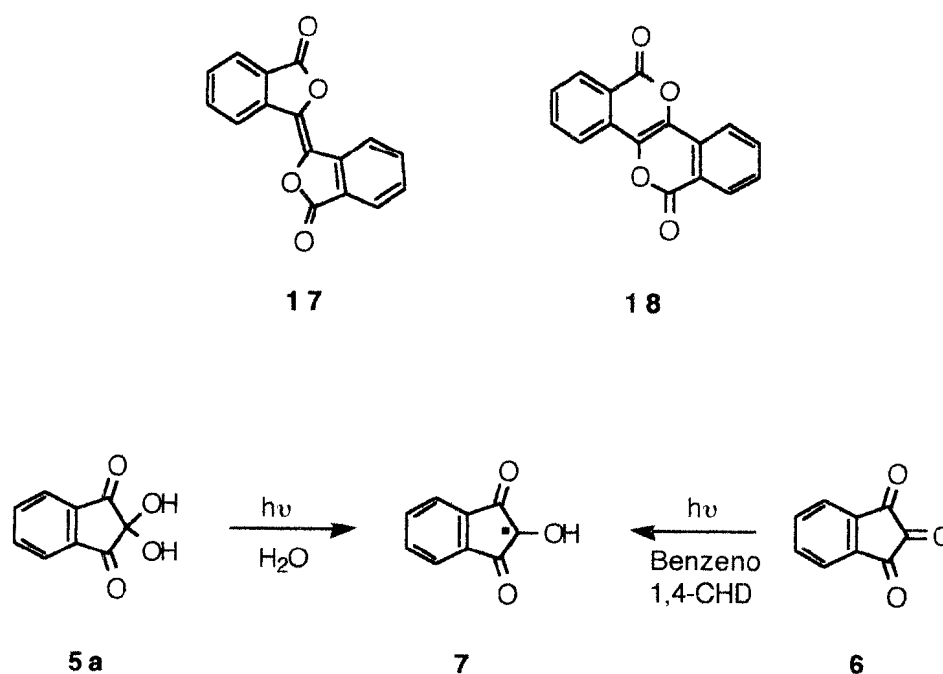
Na reação de fenantrenoquinona (**16**) com olefinas que apresentam hidrogênio alílico a cicloadição compete com a reação de abstração de hidrogênio (esquema 1.15). Neste caso, cicloadições [4+2] também são favorecidas. O aumento do rendimento quântico e da quantidade de produto derivado de abstração de hidrogênio é dependente do número de substituintes metila na ligação dupla.²²



Esquema 1.15 Fotoquímica de fenantrenoquinona em presença de olefinas com hidrogênio alílico.

O espectro de absorção no estado fundamental de uma solução de 1,2,3-indanotriona (**6**) em benzeno mostra máximo a 300 nm (com uma forte absorção com máximo abaixo de 300 nm) e a 610 nm (absorção fraca).²³ O mesmo comportamento é encontrado em outros solventes, tais como acetonitrila seca ou diclorometano.²³ A emissão de fosforescência a 77 K para esta cetona em butironitrila-acetato de butila (95:5)²⁴ mostra estrutura vibracional característica de estado triplete n,π^* , de compostos carbonílicos, além de uma banda de emissão fraca a 682 nm, o que corresponde a uma energia para o estado excitado triplete de 42 kcal/mol.²³

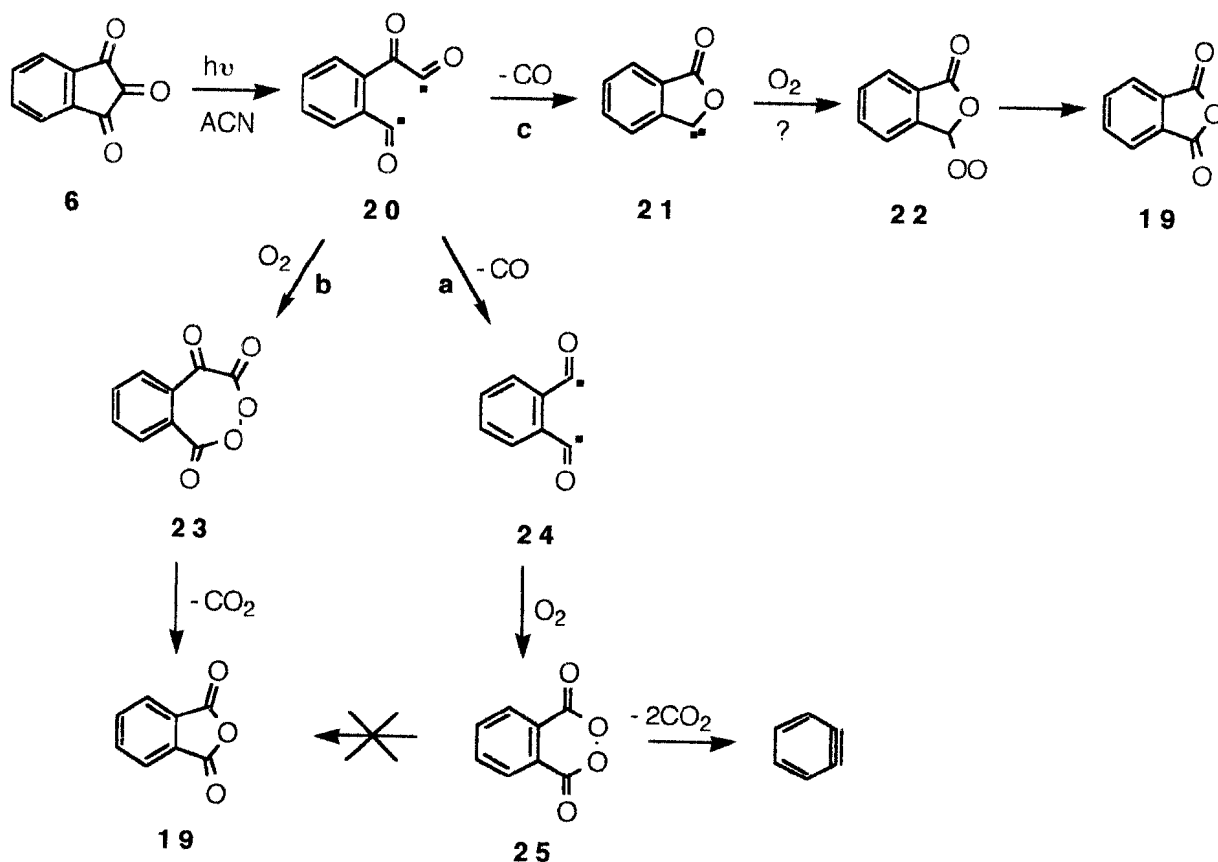
A irradiação de uma solução degasada de **6** em acetonitrila, por 250 horas, leva à formação de dois produtos, **17** e **18**. Entretanto, na presença de um doador de hidrogênio, como 1,4-cicloexadieno ou tolueno, o decaimento do estado triplete da triona leva à formação do radical 2-hidroxi-1,3-indanodiona-2-ila (**7**) com uma constante de velocidade de $1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, medida por fotólise de pulso de laser de nano-segundo. Este radical mostra absorção máxima abaixo de 320 nm e tempo de vida acima de 10 μs . O mesmo transiente é obtido quando da fotólise de ninidrina em água (esquema 1.16). No primeiro caso o mecanismo envolve abstração de hidrogênio alílico do 1,4-cicloexadieno e, no segundo, foi proposto¹⁸ que o processo fotoquímico envolve uma clivagem da ligação C-OH, formando **7**, que depois dimeriza, fornecendo hidrindantina (**8**).



Esquema 1.16 Formação do radical cetila **7** por abstração de hidrogênio por 1,2,3-indanotriona do 1,4-cicloexadieno ou por clivagem α da ninidrina.

A fotólise de **6** em solução de acetonitrila em presença de oxigênio leva à formação do anidrido ftálico (**19**) como único produto.²³ Três mecanismos foram propostos para esta reação (esquema 1.17), sendo que duas evidências são mostradas contra o mecanismo **a**: a termólise e fotólise de **5** levam à perda de duas moléculas de CO_2 para gerar benzino²⁵ que reage com olefinas deficientes em elétrons e dienos, gerando produtos de cicloadição [2+2] e [4+2], respectivamente; e a fotólise de benzociclobutanodiona (**26**) em nitrogênio leva aos produtos **17** e **18**.^{26, 27} Em acetonitrila, em solução degasada ou em solução aerada, a fotólise de **26** dá o oxocarbeno **21**, que pode ser formado a partir do birradical **24**. O oxocarbeno **21**

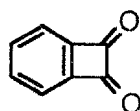
pode ser formado pelo caminho **c**; por outro lado, este carbeno deve ter um estado fundamental singlete e pode não reagir com oxigênio.²⁸ Entretanto, outros carbenos singlete que não reagem com o oxigênio nas pequenas escalas de tempo dos experimentos com laser, o fazem em tempos maiores.²⁹ Finalmente, os produtos **17** e **18** não são encontrados na irradiação de **6** em presença de oxigênio, o que sugere que o caminho **b** seja o mais viável, embora o **c** não possa ser totalmente descartado. A presença de CO₂ durante a reação está de acordo com esta sugestão.



Esquema 1.17 Mecanismo de formação de anidrido ftálico pela fotólise de 1,2,3-indanotriona.

O longo tempo de irradiação necessário para produzir **17** e **18** em nitrogênio, bem como a possibilidade de **20** capturar oxigênio, indicam que a perda de CO por **20** é um processo lento. Assim, somente na ausência de oxigênio observa-se os produtos **17** e **18**, derivados do birradical **24** e/ou do carbeno **21**. Estes dados concordam com os obtidos na fotólise por pulso, que mostra que o estado triplete de **6** decai com uma cinética de primeira ordem, sem absorção inicial de outros intermediários.²³

Por outro lado, a pirólise de **6** a 600°C leva a uma mistura complexa de produtos derivados de uma clivagem α da carbonila com subsequente perda de CO, dando como principal produto o composto 1,2-benzociclobutanodiona (**26**).³⁰



26

A excitação com laser (308 nm) da triona **6** em acetonitrila seca leva à formação de um transiente que mostra bandas de absorção triplete-triplete em 360 e 570 nm (figura 1.2),²³ os quais são suprimidas por oxigênio ($1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e por β -caroteno ($2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Usando 1,3-cicloexadieno a constante de velocidade é de $4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ em benzeno, que é um valor inesperado uma vez que um processo de transferência de energia entre **6** e esse dieno deveria ser endotérmico. Dois mecanismos foram sugeridos para explicar o porque desta alta constante de velocidade: o mecanismo pode não envolver transferência de energia, mas refletir interações de transferência de carga; ou o processo pode envolver uma pequena concentração de ninidrina triplete produzida através de um equilíbrio no estado estacionário (esquema 1.18).

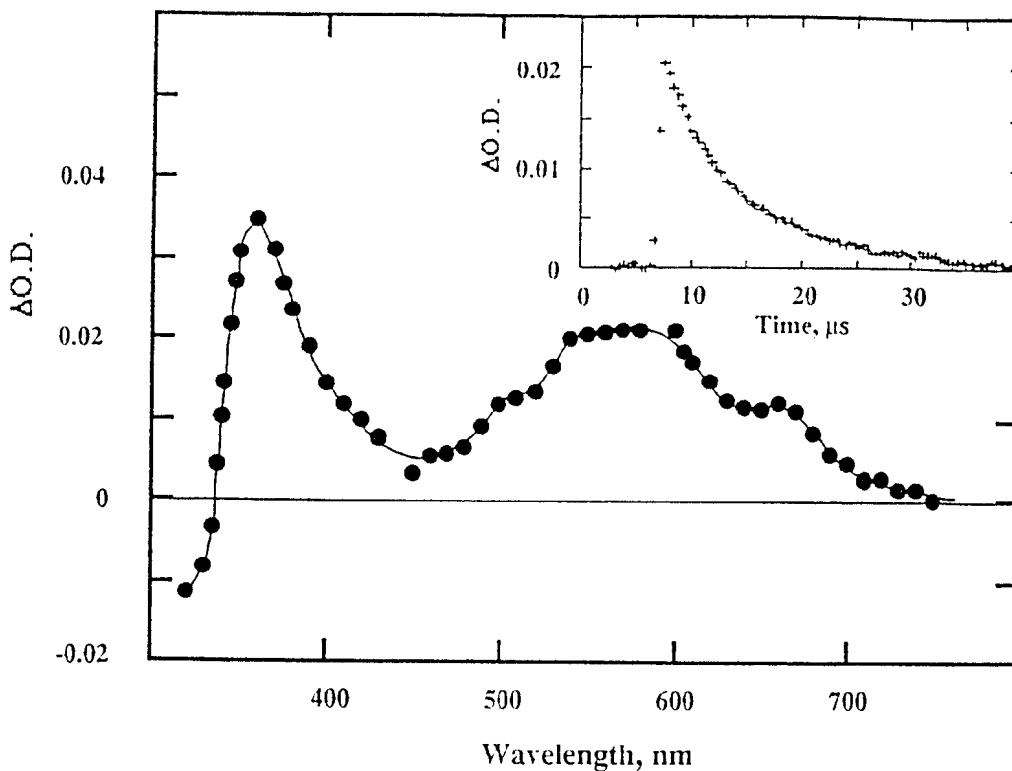
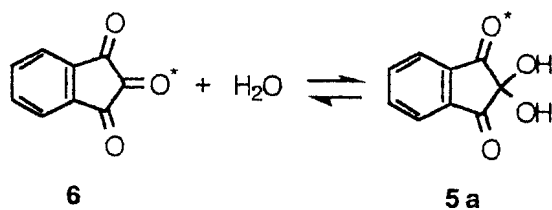


Figura 1.2 Espectro de absorção do transiente obtido pela excitação de uma solução 0,1mM de 1,2,3-indanotriona (**6**) em acetonitrila a 308 nm. Decaimento para o tripleto de **6** monitorado a 570 nm.



Esquema 1.18 Equilíbrio no estado estacionário entre 1,2,3-indanotriona e ninidrina.

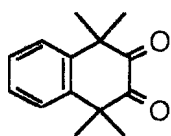
Estudos usando emissão de fosforescência do oxigênio singlete no infravermelho próximo ($\lambda \sim 1,27 \mu\text{m}$) foram feitos como uma prova adicional do envolvimento do triplete **6** sob a excitação com laser.²³ Assim, soluções degasadas de **6** e fenazina (usada como padrão, com rendimento quântico de geração de oxigênio singlete de 0,84)³¹ em benzeno foram irradiadas com um pulso atenuado de um laser de nitrogênio. A partir da inclinação do gráfico de intensidade de fosforescência x dose do laser para **6** e fenazina foi determinado um rendimento quântico de 0,64 para **6**, que é bem superior ao observado para outras cetonas n,π^* .³¹ Isto demonstra que há um pequeno intervalo de energia entre o triplete de **6** e o singlete, confirmando que o espectro da figura 1.1 corresponde ao do estado triplete de **6**.²³

O espectro de emissão de fosforescência revela que 1,2,3-indanotriona tem uma baixa energia triplete (42 kcal/mol), com característica n,π^* , o que está de acordo com os dados obtidos do espectro de absorção, onde se pode observar a existência de uma transição S_0-S_1 de baixa energia (46,9 kcal/mol). Apesar desta baixa energia, **6** mostra uma alta reatividade para abstração de hidrogênio do 1,4-cicloexadieno, como medido pela fotólise de pulso com laser.²³

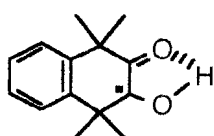
É conhecido que a reatividade de cetonas n,π^* frente a doadores de hidrogênio é influenciada pela entalpia da reação.^{32,33} Assim, as constantes de velocidade para abstração de hidrogênio observadas para o biacetil ($E_T = 56$ kcal/mol) e para a benzofenona ($E_T = 69$ kcal/mol), em presença de 2-propanol são $3,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $3,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.^{34,3}

O triplete 1,1,4,4-tetrametil-1,4-diidro-2,3-naftalenodiona (**27**) ($E_T = 55$ kcal/mol)

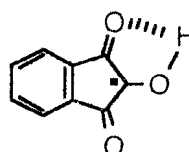
pode abstrair hidrogênio tão ou mais rápido que o triplete de benzofenona, e isto ocorre devido à habilidade do segundo grupo carbonila da dicetona em estabilizar o estado de transição (**28**), por ponte de hidrogênio, levando à formação de produtos.³⁵ A mesma explicação pode ser usada para justificar a rápida abstração de hidrogênio observada por **6** na reação com 1,4-cicloexadieno. Assim, a presença de dois grupos carbonilas vicinais e coplanares ao centro radicalar em **7** pode resultar em uma estabilização extra.²³



27



28



7

1.1 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é o de identificar e caracterizar os produtos da reação fotoquímica entre 1,2,3-indanotriona com compostos com ligações múltiplas carbono-carbono, bem como os mecanismos envolvidos, os quais podem ocorrer por abstração de hidrogênio, caso a olefina apresente hidrogênio alílico, ou por formação de birradicais-1,4, dando produtos de fotocicloadição [2+2].

2. EXPERIMENTAL

2.1. APARELHOS

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

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

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H), Carbono 13 (RMN ^{13}C) e Correlação Homo e Heteronuclear (HOMOCOSY e HETCOSY) foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo AC 200 (200 MHz). Como referência interna foi usado tetrametilsilano em CDCl_3 ou $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ como solvente, conforme indicado, com os deslocamentos químicos dados em ppm (δ) e as constantes de acoplamento (J) dadas em Hertz (Hz).

Os espectros de massas foram obtidos através do acoplamento da cromatografia de gás-espectrometria de massas computadorizada (CG-EM) em um espectrômetro de massas Hewlett Packard modelo 5970/5890 empregando uma coluna capilar HP 54, de sílica fundida, de 50 m, adquirida à J & W. Os picos principais foram obtidos por impacto eletrônico com o espectrômetro operando a 70 eV.

As irradiações fotoquímicas foram feitas em um reator Rayonet New England Inc. com 9 lâmpadas RPR-3000 ($\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$).

2.2. REAGENTES

Ninidrina, 2,4,4-trimetil-1-penteno, *trans*-piperileno, acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, acetileno dicarboxilato de dimetila, 1,1-difeniletileno, fumarato de metila, 4-metilestireno e chalcona foram adquiridos à Aldrich Chemical e usados como recebidos.

Álcool *terc*-amílico foi adquirido à Carlo Erba e usado como recebido.

Ácido ortofosfórico, cloreto de tionila, sulfato de magnésio, cloreto de sódio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e os solventes diclorometano, acetonitrila e acetona, com grau espectrofotométrico, foram adquiridos ao Grupo Química.

Cicloexanol, clorofórmio e acetona foram adquiridos à Merck, sendo que os dois últimos foram previamente destilados antes de sua utilização.

2,3-1Difenil-1,4-dioxeno foi gentilmente cedido pelo Prof. Roberto Marchiori do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro e usado como recebido, tendo sido sintetizado segundo a referência 36.

2.3. SÍNTESES

2.3.1. SÍNTESE DE 1,2,3-INDANOTRIONA³⁷

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

O cloreto de tionila foi então destilado à pressão reduzida e o produto, de

coloração violeta intensa, com ponto de fusão de 254-255°C [lit. (Schonberg & Moubacher, 1943)³⁷ 255°C], depois de permanecer sob vácuo por 6 horas, foi armazenado em ampolas seladas a vácuo.

2.3.2. SÍNTESE DE CICLOEXENO³⁸

Um balão de três bocas de 250 ml foi adaptado com uma coluna de fracionamento com um termômetro na extremidade superior, um funil de adição e na terceira boca com um termômetro. Um condensador de camisa dupla foi ligado à coluna. 12,5 g de ácido ortofosfórico a 85% foram colocados no balão, o qual foi aquecido em um banho de óleo a 160-170°C. Por meio de um funil de adição, 75 g de cicloexanol (0,75 moles) foram adicionados por 2 horas. Após a adição de todo o cicloexanol, a temperatura do banho foi aumentada para 200°C e mantida por 30 minutos. A temperatura na extremidade superior não passou de 90°C. O destilado foi recolhido em um erlenmeyer resfriado com gelo e saturado com cloreto de sódio. Separou-se a camada superior, que foi seca com MgSO₄ anidro, e destilou-se o cicloexeno bruto para separá-lo do cicloexanol residual, coletando-se a fração que saiu a 82°C. O rendimento da reação foi de 80%.

RMN₁H - CDCl₃- δ (ppm): 5,66 (H vinílico, m), 1,97 (2H alílico, m) e 1,61 (2H-4, m); e os dados de RMN₁₃C -CDCl₃ - δ (ppm): 127,12 (C olefínico), 25,09 (C-3) e 22,57 (C-4). Os dados de RMN estão em acordo com os dados da literatura.³⁹

2.3.3. SÍNTESE DE 2-METIL-2-BUTENO³⁸

A um balão de 500 ml adaptou-se uma coluna de fracionamento com um condensador e um balão resfriado em um banho de gelo e sal. Transferiu-se para o balão 50 ml de ácido sulfúrico concentrado previamente diluído em 100 ml de água e adicionou-se 80 ml de álcool *terc*-amílico. O produto foi destilado a 31°C e transferido para um funil de separação para a remoção de H₂SO₃ com NaOH 10% e, então, seco com MgSO₄ anidro.

Os produtos obtidos foram o 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno na razão de 12:1 e não foram separados. RMN¹H - CDCl₃- δ (ppm): 5,17 (H vinílico, m), 1,66 (sl), 1,58 (sl), e 1,55 (dl, J=6,6 Hz) para o 2-metil-2-buteno; e 4,67 (H vinílico, m), 2,02 (q, J=7,5 Hz), 1,67 (sl) e 1,02 (t, J=7,5 Hz) para o 2-metil-1-buteno. Pela integração dos prótons metílicos em 1,55 ppm e 1,02 ppm foi possível calcular a proporção dos produtos na mistura. RMN¹³C - CDCl₃- δ (ppm): 131,76 (C olefínico), 118,51 (CH olefínico), 25,42 (C-1), 17,00 (C-5) e 13,17 (C-4), para o 2-metil-2-buteno; e 147,00 (C olefínico), 108,44 (CH₂ olefínico), 30,61(C-4), 22,49 (C-3) e 12,45 (C-5), para o 2-metil-1-buteno, e estão em acordo com os dados da literatura.⁴⁰

2.4. FOTOQUÍMICA DE 1,2,3-INDANOTRIONA NA PRESENÇA DE OLEFINAS

Foram preparadas 100 ml de soluções saturadas de 1,2,3-indanotriona (com uma concentração de 2,9 mg/ml, aproximadamente) com diferentes olefinas em excesso, em diclorometano que, após degasadas, foram irradiadas a temperatura ambiente até a completa descoloração da solução verde inicial para uma solução amarela, o que se deu em 1 hora para as olefinas que apresentam hidrogênio alílico,

e em 4 horas para o 2,3-difenil-1,4-dioxeno. Os produtos foram purificados por cromatografia em camada fina preparativa, usando clorofórmio:acetona (9:1) como eluente, e analisados por RMN¹H, RMN¹³C, IV e CG-EM (figuras 3.1-3.45).

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

No momento em que as soluções com olefinas que apresentam hidrogênio alílico estavam sendo degasadas, ocorreu uma pequena perda na intensidade da cor da solução verde inicial. A análise por cromatografia em camada fina mostrou a presença de pequenas quantidades dos produtos. Para cada olefina preparou-se duas soluções que foram degasadas no escuro (cobertas com papel alumínio), para que se pudesse confirmar se isto se dava devido à presença de luz natural que estaria sendo absorvida pela amostra, ou se a reação estaria ocorrendo termicamente. No escuro, nenhuma mudança ocorreu na coloração, fato este confirmado pela análise por cromatografia em camada fina, onde foi detectada somente a presença dos reagentes. As soluções foram então colocados no Rayonet, uma coberta com papel alumínio e outra não, a fim de ficarem na mesma temperatura, e observou-se que na amostra irradiada houve uma completa descoloração da solução após 1 hora e na outra a coloração permaneceu a mesma. A análise por cromatografia em camada fina confirmou que no segundo caso não houve formação de produtos. A segunda amostra permaneceu no Rayonet por 72 horas sem que ocorresse a reação, exceto no caso da solução com piperileno em que, mesmo no escuro, o produto se forma após 1 hora na temperatura do reator.

Foram feitos estudos dessas mesmas reações a baixa temperatura com lâmpada de mercúrio de alta pressão de 450 W imersa em 100 ml de amostra em

uma camisa resfriada com um banho a -10°C , a fim de se verificar a influência da temperatura e confirmar a natureza fotoquímica da reação. Nestas condições as reações foram mais rápidas (20 minutos) e forneceram os mesmos produtos.

As olefinas usadas foram: 2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno, 2-metil-2-buteno:2-metil-1-buteno (12:1), 2,3-difenil-1,4-dioxeno, *trans*-piperileno, acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, 1,1-difeniletileno, fumarato de metila, 4-metil-estireno e chalcona. O mesmo procedimento foi feito com acetileno dicarboxilato de dimetila.

A reação com 2,4,4-trimetil-1-penteno resultou em um produto sólido branco (**I**) com ponto de fusão de $58-61^{\circ}\text{C}$, caracterizado pelos espectros das figuras 3.1-3.7.

A reação com cicloexeno forneceu um produto sólido branco (**II**) com ponto de fusão de $120-121^{\circ}\text{C}$ [lit. (Bryon & Gill, 1992)⁴¹ $120-121^{\circ}\text{C}$] identificado pelos espectros das figuras 3.8-3.12.

Na irradiação com a mistura de 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno obteve-se quatro produtos cristalinos (produtos **III**, **IV**, **V** e **VI**). Os produtos **III**, **IV** e **V** não puderam ser separados por cromatografia em camada fina preparativa ou por cromatografia líquida de alta pressão por apresentarem características semelhantes, e foram identificados por RMN¹H e RMN¹³C, e confirmados pelos espectros HOMOCOSY e HETCOSY [$n_{\text{JCH}}(n=1, 2 \text{ e } 3)$], bem como pelos espectros de massas e de infravermelho (figuras 3.13-3.21). O produto **VI** foi caracterizado pela utilização das mesmas técnicas e apresenta-se misturado com o produto **IX**, que não pôde ser separado (figuras 3.22-3.28).

A reação com 2,3-difenil-1,4-dioxeno forneceu um óleo amarelo (**VII**) (figuras 3.29-3.32).

A reação com *trans*-piperileno forneceu cristais amarelos (**VIII**) com ponto de fusão de $55-57^{\circ}\text{C}$ (figuras 3.33-3.39).

Acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, 1,1-difeniletileno, fumarato de metila, 4-metilestireno, chalcona e acetileno dicarboxilato de dimetila não reagiram com 1,2,3-indanotriona após 72 horas de irradiação.

Não foi possível determinar os rendimentos quânticos para as reações porque ao se analisar a amostra por cromatografia com fase gasosa após um período de irradiação de 30 segundos já se tinha uma conversão de 90% da triona. Neste caso, foram utilizadas 2 ml de soluções saturadas de 1,2,3-indanotriona com as olefinas, que ao serem analisadas antes da irradiação já apresentavam 20% de conversão devido à absorção de luz durante o processo de preparação das amostras. A mesma amostra após a irradiação por um período de 30 segundos apresentava uma conversão de 90% e, exposta à luz solar pelo mesmo período, uma conversão de 40%, fatos estes que inviabilizaram os cálculos para a determinação dos rendimentos quânticos, que são normalmente feitos a uma conversão entre 10 e 20 %.

3. RESULTADOS

As estruturas para os produtos obtidos na irradiação de 1,2,3-indanotriona com 2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno, 2-metil-2-buteno:2-metil-1-buteno (12:1), 2,3-difenil-1,4-dioxeno e *trans*-piperileno encontram-se listadas na tabela 3.1.

Na tabela 3.2 encontram-se listados os dados de IV para as bandas de absorção do grupo carbonila, da ligação dupla olefínica e do grupo hidroxila ou do grupo éter, conforme o caso, em números de ondas para os compostos **I-VIII**.

Nas tabelas 3.3-3.10 estão os dados de RMN¹H, RMN¹³C, bem como os dados de HOMOCOSY e HETCOSY [nJ_{CH} ($n=1, 2$ e 3)] para os compostos **I-VIII**. Não foi possível obter todos os dados de RMN¹³C e HETCOSY para os compostos **II** e **VII**, principalmente os carbonos quaternários, devido à pequenas quantidades de amostra.

Os esquemas 3.1-3.8 mostram os mecanismos de fragmentação para os principais picos obtidos nos espectros de massas para os compostos **I-VIII**.

Os espectros na região do infravermelho (figuras 3.1, 3.8, 3.13, 3.22, 3.29 e 3.32) mostraram, em todos os casos, absorções em torno de 1590, 1450 e 715 cm^{-1} , as quais revelaram a natureza aromática das substâncias **I-VIII**; e em 1720-1750 cm^{-1} devido à presença de carbonila conjugada (tabela 3.2). A presença de uma segunda carbonila nos produtos **I-V** em 1714-1721 cm^{-1} se deve à absorção do grupo ligado por ponte de hidrogênio. Os produtos **VI** e **VIII** também apresentaram duas absorções por não se tratarem de moléculas simétricas. Para os produtos **I-V** as absorções a 3440-3459 e 1634-1647 cm^{-1} são correspondentes ao estiramento dos grupos hidroxila e da dupla ligação olefínica, respectivamente. A absorção em torno de 1000 cm^{-1} para os produtos **VI** e **VII** é característica de estiramento assimétrico da ligação C-O em oxetana.²⁰ Para o produto **VII**, a absorção em 1260 cm^{-1} se deve ao

estiramento assimétrico da ligação C-O-C-O.

A comparação entre os espectros de RMN¹³C-PND (Proton Noise Decoupled) e RMN¹³C-DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), registrados com $\Theta=90^\circ$ (somente sinal de CH) e $\Theta=135^\circ$ (sinais de CH e CH₃ em fase oposta a de CH₂) permitiu reconhecer os sinais de carbonos metílicos, metilênicos, metínicos e quaternários (figuras 3.2, 3.3, 3.9, 3.14, 3.23, 3.24, 3.30 e 3.34). O resultado desta análise mostrou a presença de sinais de carbono sp², sendo dois carbonos quaternários e quatro CH, correspondentes ao anel aromático e sinais de carbonila conjugada com o anel em torno de 198 ppm, o que justifica a presença da unidade que se originou da 1,2,3-indanotriona (tabelas 3.3-3.10). Os sinais dos carbonos sp² quaternários estão em torno de 141 ppm e dos CH, em torno de 124 e 136 ppm. O sinal em 124 ppm corresponde aos carbonos 4 e 7, que são mais protegidos do que os carbonos 5 e 6 ($\delta\sim 136$), devido aos efeitos gama das carbonilas. A ausência de sinais para alguns carbonos quaternários nos espectros dos produtos **II** e **VII** (figuras 3.9 e 3.34) pode ser justificada pela baixa intensidade (longo tempo de relaxamento estimulado pela inexistência de átomos de hidrogênio na vizinhança) em decorrência de pequenas quantidades de amostra.

Em todos os espectros de RMN¹H (figuras 3.4, 3.10, 3.15, 3.25, 3.31 e 3.35) pode-se observar um multiplete em torno de 8,0 ppm que confirma a presença do anel aromático.

O produto **I** apresentou dois carbonos sp² correspondentes ao carbono quaternário 2' e ao CH₂ 3' em δ 141,63 e δ 118,94, respectivamente (figuras 3.3 e 3.4). A presença de carbono sp³ quaternário em 78,32 ppm indica a presença de carbono ligado a oxigênio (C-2). Os carbonos sp³ em 44,44 e 50,03 ppm foram atribuídos aos carbonos 1' e 4', respectivamente, pela observação de dois carbonos

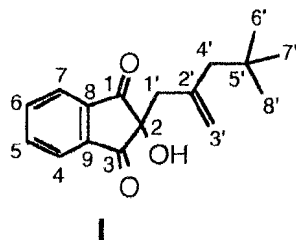
metilênicos no espectro de RMN¹³C-DEPT. O carbono 1' está mais protegido porque possui dois efeitos gama dos oxigênios das carbonilas, enquanto que o carbono 4' possui três efeitos beta das metilas ligadas ao carbono 5'. Os carbonos quaternário 5' em δ 32,04 e metílicos 6', 7' e 8' em δ 29,80 estão coerentes com a estrutura proposta.

O espectro de RMN¹H para o composto **I** (figura 3.4) mostrou a presença de sinais em: 8,05-7,92 (m) correspondente ao anel aromático; 2,72 (s) atribuído aos hidrogênios na posição 1'; 4,73 e 4,54 (m) aos prótons olefínicos; 1,64 (sl) aos prótons 4'; e 0,80(s) às metilas. Estes dados foram confirmados através de experiências de efeito nuclear Overhauser (NOE-Nuclear Overhauser Effect) (figura 3.5) que mostrou interações entre os prótons H-1' e H-4', H-3'a e H-1', H-3'a e H-3'b, H-4' e H-3'b, e H-4' e H-6',7',8'.

A atribuição dos sinais de RMN¹H e RMN¹³C foi assegurada pelo espectro de correlação heteronuclear a uma ligação (¹Hx¹³C-COSY-¹J_{CH}, figura 3.6), observando-se as interações dos carbonos em δ 123,84 e δ 137,8 com os hidrogênios em δ 8,05-7,92 (m), δ 44,44 com δ 2,72 (s), δ 118,94 com 4,73 (m) e com 4,54 (m), δ 50,03 com 1,64 (sl) e δ 29,80 com δ 0,80 (s).

A análise dos dados fornecidos pelo espectro de massas de **I** (figura 3.7) permitiu propor uma racionalização mecanística para a formação dos fragmentos representados pelos principais picos registrados, a qual é mostrada no esquema 3.1. O pico base (100%) em m/z 57 corresponde ao cátion *tert*-butila. Apesar da ausência do pico correspondente ao íon molecular (M⁺ 272), os picos da parte aromática em m/z 162 (93,0%), 160 (11,6%), 146 (62,8%), 134 (25,58%), 133 (18,6%), 132 (37,2%), 105 (62,8%), 104 (81,4%), 77 (33,7%) e 76 (53,5%), confirmam a estrutura proposta para o produto **I**. No esquema 3.1 e subseqüentes os fragmentos assinalados com

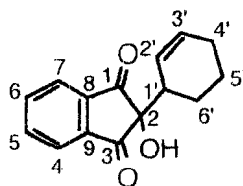
asterisco correspondem àqueles cuja intensidade relativa já foi indicada anteriormente.



O espectro de RMN¹³C do composto **II** apresentou sinais de carbono sp² em δ 135,44 e δ 122,27, típicos dos CH do anel aromático (figura 3.9). O carbono com deslocamento químico a 72 ppm indica a presença do carbono quaternário 2 ligado a oxigênio. O sinal em δ 24,09 é característico de CH₂ ligado a um carbono insaturado enquanto que as absorções em δ 17,94 e δ 16,66 estão coerentes com os carbonos 5' e 6', respectivamente.

A interpretação do espectro de RMN¹H para o produto **II** apoiou-se no espectro bidimensional de correlação homonuclear (¹Hx¹H-COSY) (figuras 3.10 e 3.11), garantindo-se as interações de: H-4,7 [7,91-7,84 ppm (m)] com H-5,6 [8,06-8,01 ppm (m)]; H-1' [3,60 ppm (m)] com H-6' [1,38-1,32 ppm (m)]; H-2' [5,51 ppm (m)] com H-3' [5,35 ppm (m)] e com H-4' [1,69 ppm (m)]; H-4' com H-5' [1,18-1,13 ppm (m)]; e H-5' com H-6'.

O espectro de massas (figura 3.12) não mostrou o pico correspondente ao íon molecular em M⁺242, mas forneceu confirmação adicional para a estrutura proposta através dos picos correspondentes à parte aromática, que estão devidamente justificados no esquema 3.2. O pico base (100%) em m/z 146 corresponde à perda de CH₂=CHCH=CH₂ pelo íon molecular seguida de um rearranjo e perda de CH₂CO.



II

Os espectros de RMN¹³C-PND e RMN¹³C-DEPT para os produtos **III**, **IV** e **V** mostraram sinais de carbono sp² correspondentes aos carbonos quaternários 2' em 143,59 ppm para o produto **III** e 143,76 ppm para os produtos **IV** e **V**; aos CH₂ 3' em 116,21 e 114,89 ppm, para os produtos **III** e **V**; e ao CH 3' do produto **IV** em 126,48 ppm (figura 3.14). Através dos espectros de correlação heteronuclear a duas ligações foi possível atribuir o sinal em δ 143,59 ao produto **III** e em δ 143,76 aos produtos **IV** e **V**, pela observação das interações com os hidrogênios 1' a duas ligações (tabelas 3.5-3.6). A análise inicial do espectro da mistura dos produtos **III**, **IV** e **V** mostra que o C-2 mais desprotegido em 79,45 deverá ser atribuído ao produto **III** devido ao efeito β do grupo metila ligado ao carbono 1'.

Os espectros de RMN¹H para estes produtos mostraram sinais característicos de hidrogênios vinílicos na região de 5,5-4,5 ppm, que foram devidamente caracterizados pelas análises dos espectros de correlação homonuclear entre e heteronuclear (figuras 3.15, 3.17, 3.18 e 3.19).

A partir da integração dos espectros de RMN¹H dos prótons em δ 1,07, δ 5,27, δ 0,81 (figura 3.15) e δ 1,94 (figura 3.25) foi possível determinar um rendimento de 42% para **III**, 32% para **IV**, 10% para **V** e 16% para **VI**.

A elucidação das estruturas **III**, **IV** e **V** foi possível através dos espectros bidimensionais de correlação homonuclear (¹Hx¹H-COSY) e heteronuclear de hidrogênio e carbono através de uma, duas e três ligações [¹Hx¹³C-COSY-nJ_{CH}(n=1,2

e 3) e pela experiência de efeito nuclear Overhauser (NOE) nos hidrogênios olefínicos (figuras 3.16-3.19). A presença de três sinais correspondentes às carbonilas em δ 199,53, δ 199,86 e δ 200,89, bem como as devidas atribuições, foi observada pelo acoplamento a três ligações com os hidrogênios na posição 1' em δ 2,80 (q, $J=7,2$ Hz) para o produto **III**, δ 2,56 (s) para o produto **IV** e δ 2,62 (s) para o produto **V**. Os prótons 3' foram assinalados através da observação dos acoplamentos de dois carbonos sp_2 (CH_2) em δ 116,21 e δ 114,89 com os prótons de deslocamento químico 4,79 (sl), e de um carbono sp_2 monoprotonado em δ 126,48 com os prótons em δ 5,27 (m). Os sinais dos carbonos na posição 2 foram confirmados pelo acoplamento a duas ligações com os prótons 1' dos três produtos e a três ligações com os prótons 4' do produto **III**. Todos os demais sinais foram assinalados inequivocamente pela observação dos acoplamentos previstos para as estruturas propostas, onde pode-se observar o acoplamento a duas ligações (${}_2J_{CH}$) entre: C-8,9 e H-4,7, C-2' e H-1', e C-5,6 e H-4,7.

O produto **III** apresenta também interações a duas ligações entre C-2' e H-5', C-1' e H-4', e C-4' e H-1'; e a três ligações entre: C-2 e H-4', C-2' e H-4', C-1' e H-3', C-1' e H-5', C-3' e H-1', C-3' e H-5', e C-5' e H-3'.

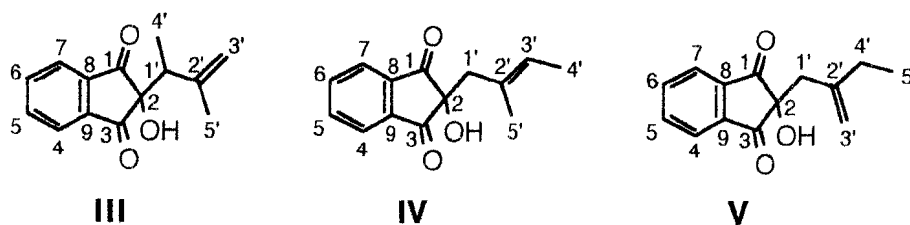
No espectro de correlação heteronuclear pode-se observar acoplamento a três ligações entre: C-3' e H-1', C-1' e H-5', e C-5' e H-1', para o produto **IV**; C-1' e H-3', e C-3' e H-1', para o produto **V**.

O espectro de correlação homonuclear ($^1Hx^1H$ -COSY) confirma as interações de: H-4,7 [7,96-7,89 ppm (m)] com H-5,6 [7,89-7,82 ppm (m)], H-1' [2,80 ppm (q, $J=7,2$ Hz)] com H-4' [1,07 ppm (d, $J=7,2$ Hz)], e H-3' [4,79 ppm (sl)] com H-5' [1,54 ppm (sl)], para o produto **III**; H-4,7 [7,96-7,89 ppm (m)] com H-5,6 [7,89-7,82 ppm (m)], H-3' [5,27

ppm (m)] com H-4' [1,39 ppm (d)], e H-3' com H-5' [1,38 ppm (sl)], para o produto **IV**; [7,96-7,89 ppm (m)] com H-5,6 [7,89-7,82 ppm (m)], e H-4' [1,81 ppm (q, J=7,4 Hz)] com H-5' [0,81 ppm (t, J=7,4 Hz)], para o produto **V**.

Os resultados do NOE pela irradiação na frequência dos hidrogênios 3' confirmam as atribuições através da observação das interações dos prótons em δ 4,79 (sl) com os prótons H-1' do produto **III** em δ 2,80 (q, J=7,2), e dos prótons em δ 5,27 (m) com os prótons H-1' [δ 2,56 (s)] e H-4' [δ 1,39 (sl)] do produto **IV**.

Não foi possível obter uma boa resolução para os produtos **III** e **V** no cromatógrafo de gás (CG-EM) e por isso o espectro de massas da figura 3.20 representa a mistura destes dois produtos, onde pode-se observar a presença do íon molecular em 230, com intensidade relativa de 100% (esquemas 3.3 e 3.5). O espectro de massas para o produto **IV** (figura 3.21) não forneceu o pico relativo ao íon molecular, mas forneceu confirmações adicionais através dos picos relativos à parte aromática da substância, os quais encontram-se demonstrados no esquema 3.4. O pico base (100%) em m/z 104 corresponde à perda de uma molécula de 2-metil-1-buteno seguida da perda de duas moléculas de CO.

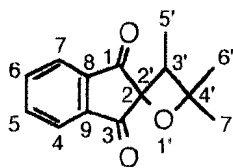


Para o produto **VI** têm-se sinais de carbonos quaternários sp^3 em 86,22 atribuído ao carbono 4' e 89,64, ao carbono 2 (mais desprotegido devido ao efeito alfa das carbonilas), ligados a oxigênio (tabela 3.8). A presença de três grupos metila em 7,96 (C-5'), 24,03 (C-6') e 27,09 (C-7') e um carbono metínico em 48,68 confirmam

a formação de oxetana (figuras 3.23 e 3.24). O espectro de correlação heteronuclear a uma ligação ($^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$, figura 3.27) relaciona estes carbonos com os prótons de deslocamento químico 1,01(d, J=7,1), 1,14 (s), 1,29 (s) e 1,94 (q, J=7,1) (figura 3.25), respectivamente. Os sinais não considerados dos espectros se devem a presença do produto **IX** que foi analisado pelos espectros das figuras 3.40-3.45.

O espectro de correlação homonuclear ($^1\text{Hx}^1\text{H-COSY}$) confirma as interações entre os hidrogênios H-3' em δ 1,94 (q, J=7,1 Hz) e H-5' em δ 1,01 (d, J=7,1 Hz) (figura 3.26).

O espectro de massas de **VI** (figura 3.28) confirma a estrutura proposta na tabela 3.1 pela observação do pico base (100%) correspondente ao íon molecular em $M^+ + 230$ e dos picos correspondentes à parte aromática em m/z 215 (69,8), 172 (19,8), 162 (17,4), 161 (60,5), 160 (39,5), 133 (20,9), 132 (20,9), 105 (59,3), 104 (50,0), 77 (27,9) e 76 (17,4). O pico em m/z 215, relativamente intenso (69,8%), representa um fragmento produzido pela perda de um radical metila (esquema 3.6).

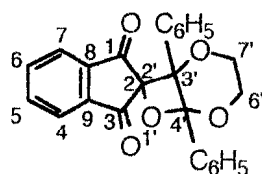


VI

O produto **VII** pode ser confirmado pela presença dos sinais de carbono sp^2 dos grupos fenila ligados ao anel de oxetana em δ 133,52 (C-7"), δ 130,47 (C-9",11"), δ 129,67 (C-10"), δ 129,18 (C-3",5"), δ 128,66 (C-4"), δ 128,39 (C-8",12") e δ 128,07 (C-2",6") (figura 3.30). Sinais de carbonos metilênicos sp^3 em 62,70 e 65,72 confirmam a estrutura proposta e foram diferenciados pelo efeito γ do oxigênio que confere menor deslocamento químico ao carbono 6'. O espectro de RMN^1H mostra os

sinais correspondentes às fenilas em 7,55-7,31 (m), ao anel desprotegido pelas carbonilas em 8,07-8,02 (m), e aos hidrogênios 6' e 7' em 4,19-4,16 (m) e 4,13-4,10 (m), respectivamente, que são característicos para CH₂ ligados a oxigênio (figura 3.31, tabela3.9).

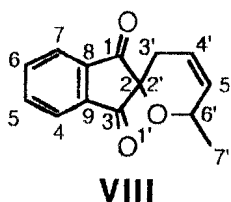
O espectro de massas de **VII** (figura 3.32) não apresentou o pico correspondente ao íon molecular (M⁺) em 398, mas forneceu confirmações adicionais para a estrutura proposta através dos picos demonstrados no esquema 3.8. O pico base (100%) corresponde ao cátion C₆H₅CO⁺ (m/z 105), que pela perda de uma molécula de CO fornece o pico em m/z 77, com intensidade relativa de 97,7%.



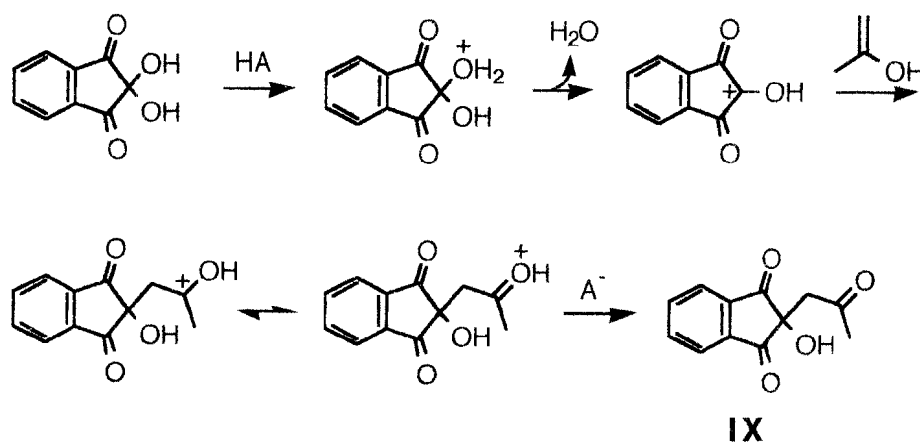
VII

No produto **VIII** a diferença nos deslocamentos químicos entre as carbonilas 1 e 3 e nos carbonos do anel aromático se deve à não simetria da molécula originada pela posição da metila no anel de seis membros (figura 3.34). O espectro de correlação homonuclear (¹Hx¹H-COSY) mostrou interações entre: H-4' [δ 6,0-5,7 (m)] e H-3'a [δ 2,55 (dl, J=18,1 Hz)]; H-4'e H-3'b [δ 2,14 (dl, J=18,1 Hz)]; H-4'e H-6' [δ 4,72 (m)]; H-5' [δ 6,0-5,7 (m)] e H-3'a; H-5'e H-3'b; H-5' e H-6'; e H-6'e H-7' [δ 1,22 (d, J=6,7)] (figura 3.36). A atribuição dos deslocamentos químicos para os prótons e carbonos foi estabelecida inequivocamente pelos espectros bidimensionais de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono através de uma, duas e três ligações [¹Hx¹³C-COSY-nJ_{CH} (n=1,2 e 3)] (figuras 3.37 e 3.38), tendo sido possível assinalar todos os deslocamentos químicos descritos na tabela 3.10.

O espectro de massas (figura 3.39) forneceu confirmações adicionais através dos picos correspondentes ao íon molecular (M^{+}) em 228 (95,3%) e aos picos correspondentes à parte aromática em m/z 200 (100%), 186 (93,0%), 185 (52,3%), 158 (15,1%), 157 (17,5%), 160 (7,0%), 132 (79,1%), 104 (69,8%) e 76 (25,6%) (esquema 3.8).



O produto IX se forma através da condensação da ninidrina, resultante da reação entre 1,2,3-indanotriona não reagida e água, com a acetona usada como solvente durante o processo de purificação do produto por cromatografia em camada fina preparativa. Como a acetona é o melhor solvente para a separação dos produtos de irradiação, não foi possível utilizar outro para evitar que isto ocorresse. Esta reação é catalisada pela acidez da sílica, levando à protonação da ninidrina, perda de água, e subsequente ataque da acetona enolizada conforme mostrado no esquema 3.9.



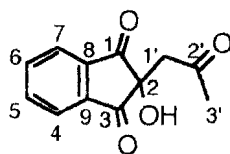
Esquema 3.9 Proposta mecanística para a reação de condensação da ninidrina com acetona.

O espectro na região do infravermelho mostrou absorções em 3322 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação O-H; em 1748 e 1707 cm^{-1} , correspondentes às carbonilas; e em 1592, 1430 e 740 cm^{-1} , ao anel aromático (figura 3.40).

Os dados de RMN_1H e RMN_{13}C , bem como os dados de HETCOSY [$n_{\text{JCH}}(n=1, 2 \text{ e } 3)$], encontram-se listados na tabela 3.11.

Através dos espectros de RMN_{13}C totalmente desacoplado e $\text{RMN}_{13}\text{C-DEPT}$ foi possível identificar o produto **IX**, onde observou-se a presença da carbonila em δ 198,40, dos carbonos sp^2 do anel aromático em 140,77 (quaternário), 136,25 (CH) e 124,10 (CH), confirmando a unidade que se originou da ninidrina (figura 3.41). A carbonila em 206,25 ppm refere-se à unidade que se originou da acetona. A presença de um carbono quaternário sp_3 em δ 73,06, de um CH_2 em δ 47,68 e de um CH_3 em δ 29,80, confirmam a estrutura proposta. O espectro de RMN^1H mostrou os sinais de H-4,7 em 8,00-7,94 (m), H-5,6 em 7,90-7,84 (m), H-1' em 3,30 (s) e H-3' em 2,10 (s) (figura 3.42). Todos estes deslocamentos químicos foram confirmados pelos espectros de correlação heteronuclear que mostraram interações a duas ligações entre: C-4,7 com H-1', C-2' com H-1'e H-3', e C-5,6 com H-4,7; e a três ligações entre: C-1,3 com H-1' (figuras 3.43 e 3.44).

O espectro de massas confirma a estrutura pela presença do íon molecular em 218 (57,7%) (figura 3.45). O esquema 3.10 mostra o mecanismo para os principais picos obtidos no espectro de massas.



IX

Tabela 3.1: Produtos obtidos após a irradiação de 1,2,3-indanotriona em presença de olefinas.

PRODUTO	ESTRUTURA
2-hidroxi-2-[2'-neopentil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona	<p style="text-align: center;">I</p>
2-hidroxi-2-[2'-cicloexen-1'-ila]-1,3-indanodiona	<p style="text-align: center;">II</p>
2-hidroxi-2-[1',2'-dimetil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona	<p style="text-align: center;">III</p>
2-hidroxi-2-[2'-metil-2'-buten-1'-ila]-1,3-indanodiona	<p style="text-align: center;">IV</p>
2-hidroxi-2-[2'-etil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona	<p style="text-align: center;">V</p>

Tabela 3.1 (continuação): Produtos obtidos após a irradiação de 1,2,3-indanotriona em presença de olefinas.

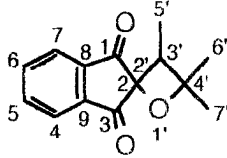
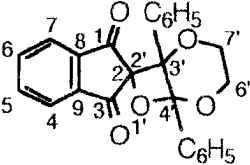
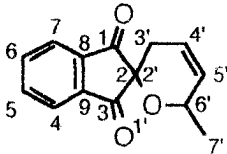
PRODUTO	ESTRUTURA
2-espiro-2'-[3',4',4'-trimetil-oxetana]-1,3-indanodiona	 <p style="text-align: center;">VI</p>
2-espiro-2'-[3',4'-difenil-3',4'-etilenodioxo-oxetana]-1,3-indanodiona	 <p style="text-align: center;">VII</p>
2-espiro-2'-[6'-metil-3',6'-diidro-2'H-pirano]-1,3-indanodiona	 <p style="text-align: center;">VIII</p>

Tabela 3.2: Dados de infravermelho (KBr) para os produtos I-VIII.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
v (cm ⁻¹)								
C=O	1748	1741	1747	a	a	1748	1720	1749
	1714	1721	1715	b	b	1701	—	1712
C=C	1636	1647	1634	c	c	—	—	1642
O-H	3459	3440	3445	d	d	—	—	—
C-O	—	—	—	—	—	984	1109	1060
						1260		

a- Banda sobreposta com a banda na região de 1747 cm⁻¹.

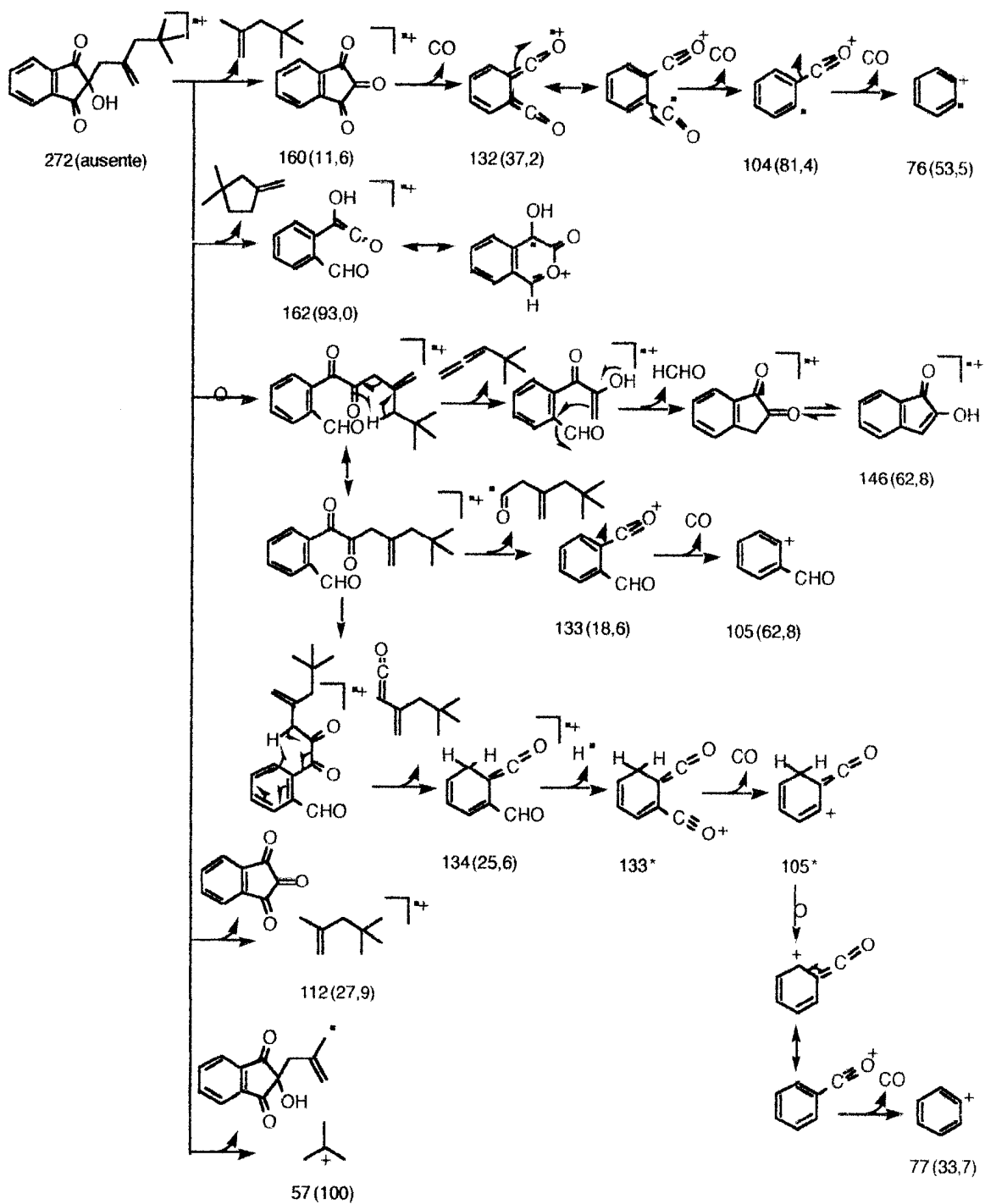
b- Banda sobreposta com a banda na região de 1715 cm⁻¹.

c- Banda sobreposta com a banda na região de 1634 cm⁻¹.

d- Banda sobreposta com a banda na região de 3445 cm⁻¹.

Tabela 3.3: Dados de RMN para o composto I em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

$^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$			
C	δC	δH	$^1\text{H}\times^1\text{H-NOE}$
1,3	201,33		
2	78,32		
8,9	141,87		
2'	141,63		
5'	32,04		
CH			
4,7	123,84	8,05-7,92(m)	
5,6	137,29	8,05-7,92(m)	
CH ₂			
1'	44,44	2,72(s)	2H-4', H-3'a
3'	118,94	Ha - 4,73(m)	2H-1', H-3'b
		Hb-4,54(m)	H-3'a, 2H-4'
4'	50,03	1,64(sl)	3H-6',7',8'; 2H-1', H-3'b
CH ₃			
6',7',8'	29,80	0,80(s)	

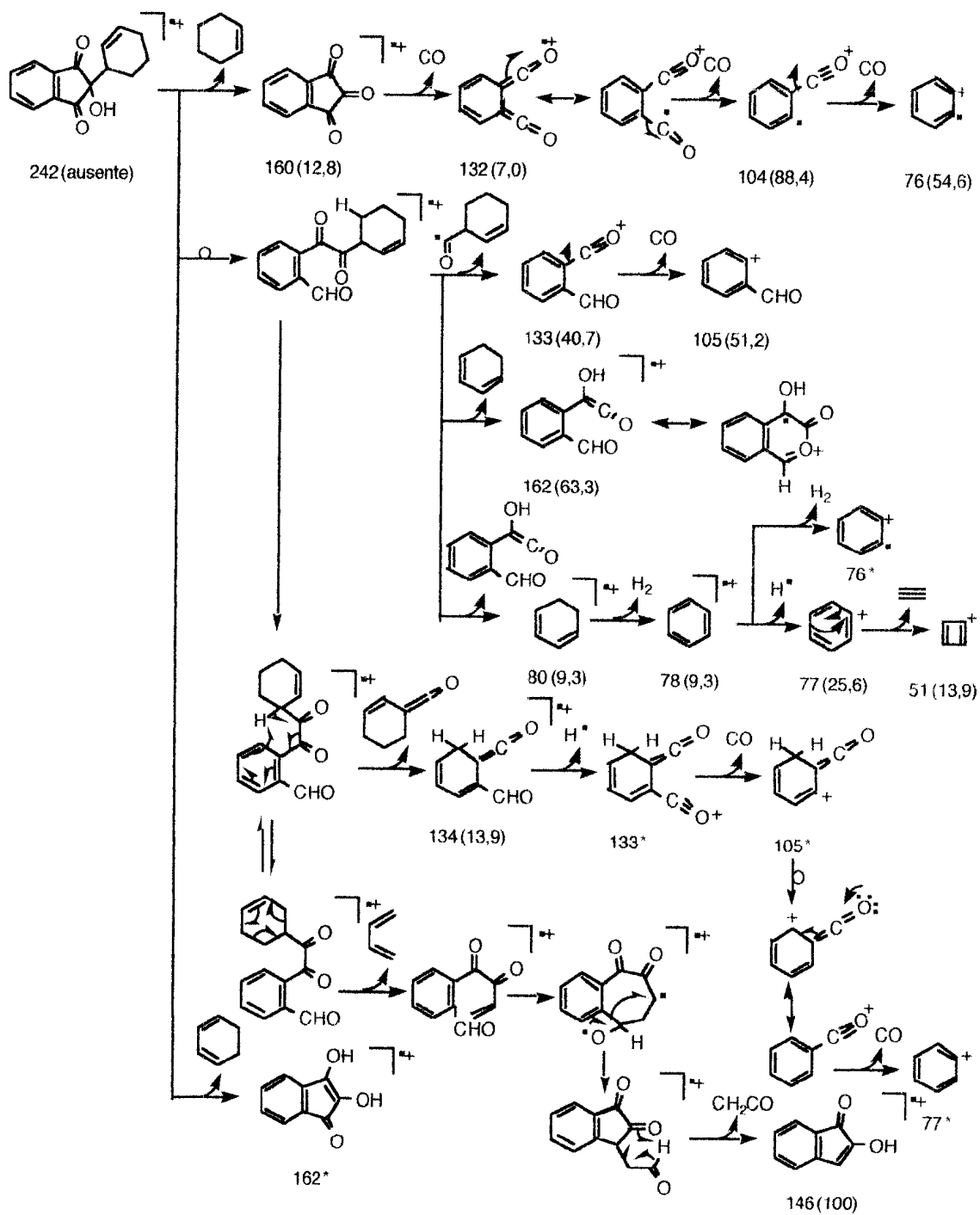


Esquema 3.1 Proposta de racionalização mecânica para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de I.

Tabela 3.4 : Dados de RMN para o composto II em CDCl_3 .

C	δC	δH	$^1\text{H}\times^1\text{H}$ -COSY
1,3	a		
2	72,00		
8,9	a		
CH			
4,7	122,27	7,91-7,84(m)	H-5,6
5,6	135,44	8,06-8,01(m)	H-4,7
1'	a	3,60(m)	2H-6'
2'	a	5,51(m)	H-3', 2H-4'
3'	a	5,35(m)	H-2'
CH ₂			
4'	24,09	1,69(m)	H-2', 2H-5'
5'	17,94	1,18-1,13(m)	2H-4', 2H-6'
6'	16,66	1,38-1,32(m)	H-1', 2H-5'

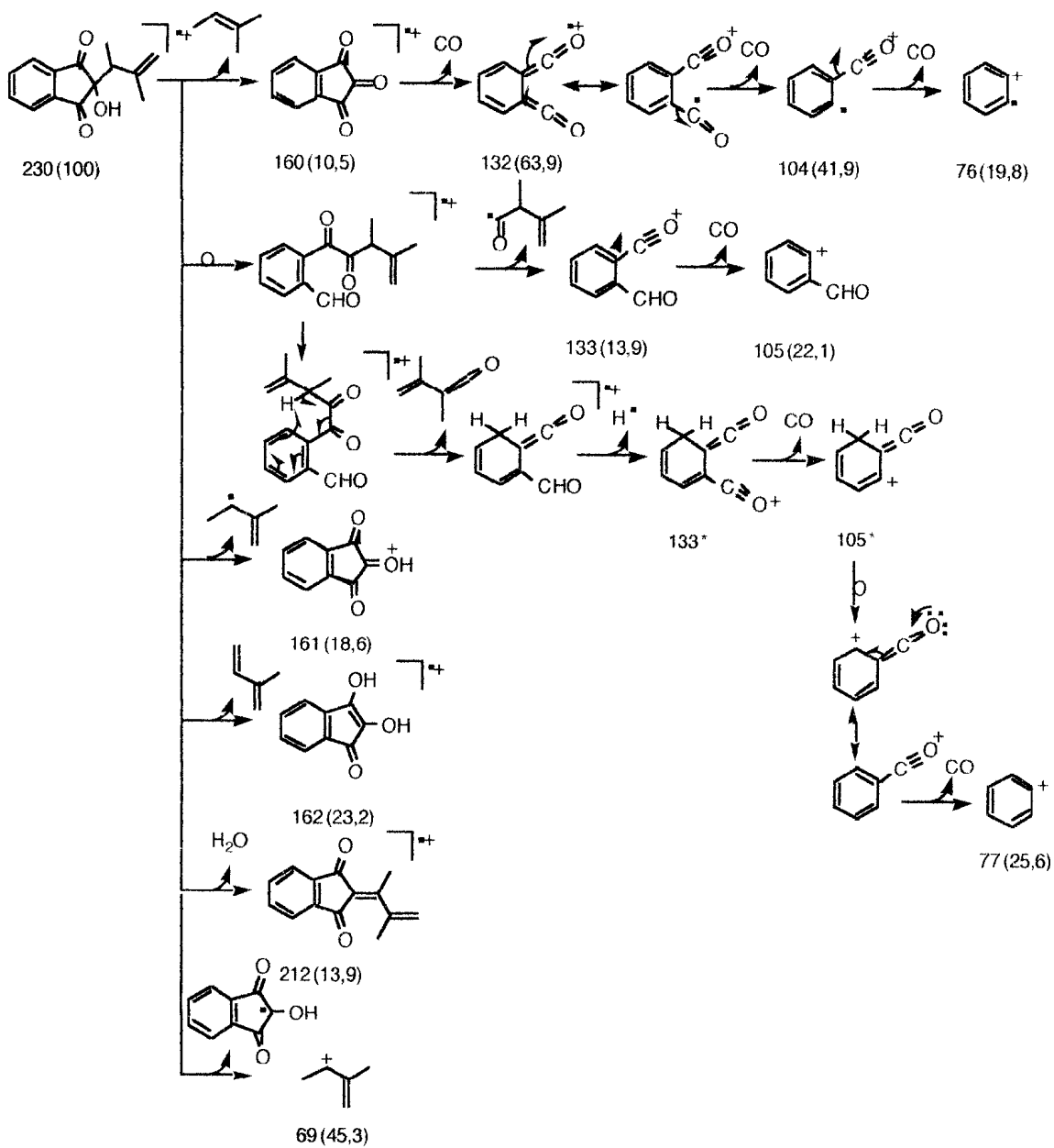
^aDados não assinalados devido a pequena quantidade de amostra.



Esquema 3.2 Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de II.

Tabela 3.5 : Dados de RMN para o composto III em CDCl_3 .

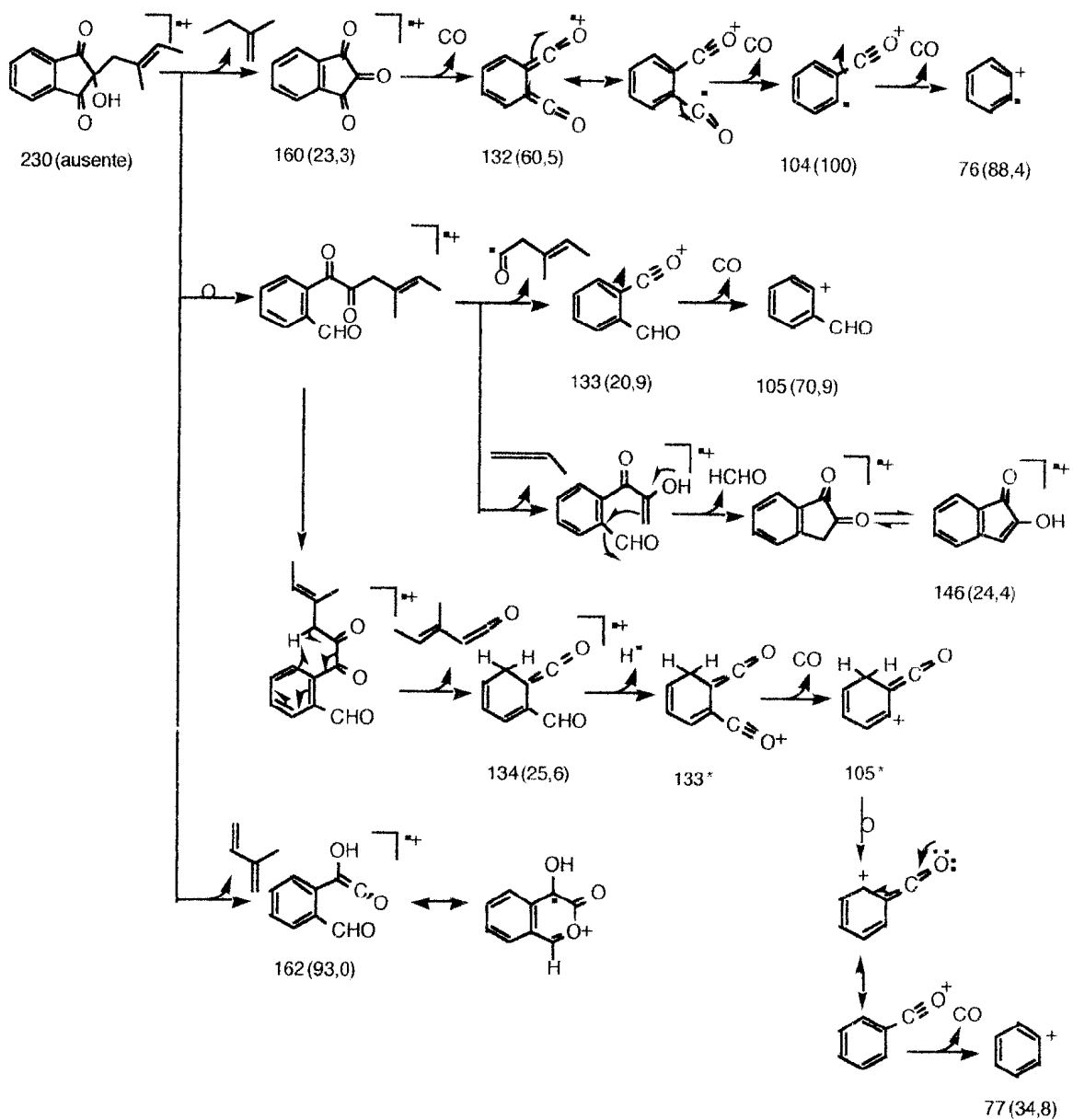
C	$^1\text{Hx}^{13}\text{C} - \text{COSY} - ^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C} - \text{COSY} - ^n\text{J}_{\text{CH}} (n=2 \text{ e } 3)$		
	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	$^1\text{Hx}^1\text{H} - \text{COSY}$ $^1\text{Hx}^1\text{H} - \text{NOE}$
1,3	199,53			H-1'	
2	79,46		H-1'	3H-4'	
8,9	140,38		H-4,7		
2'	143,59		H-1', 3H-5'	3H-4'	
CH					
4,7	123,48	7,96-7,89(m)			H-5,6
5,6	136,28	7,89-7,82(m)	H-4,7		H-4,7
1'	47,59	2,80(q,J=7,2)	3H-4'	2H-3',3H-5'	3H-4'
CH ₂					
3'	116,21	4,79(sl)		H-1', 3H-5'	3H-5' H-1'
CH ₃					
4'	13,14	1,07(d,J=7,2)	H-1'		H-1'
5'	20,21	1,54(sl)		2H-3'	2H-3'



Esquema 3.3 Proposta de racionalização mecânica para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de III.

Tabela 3.6 : Dados de RMN para o composto **IV** em CDCl_3 .

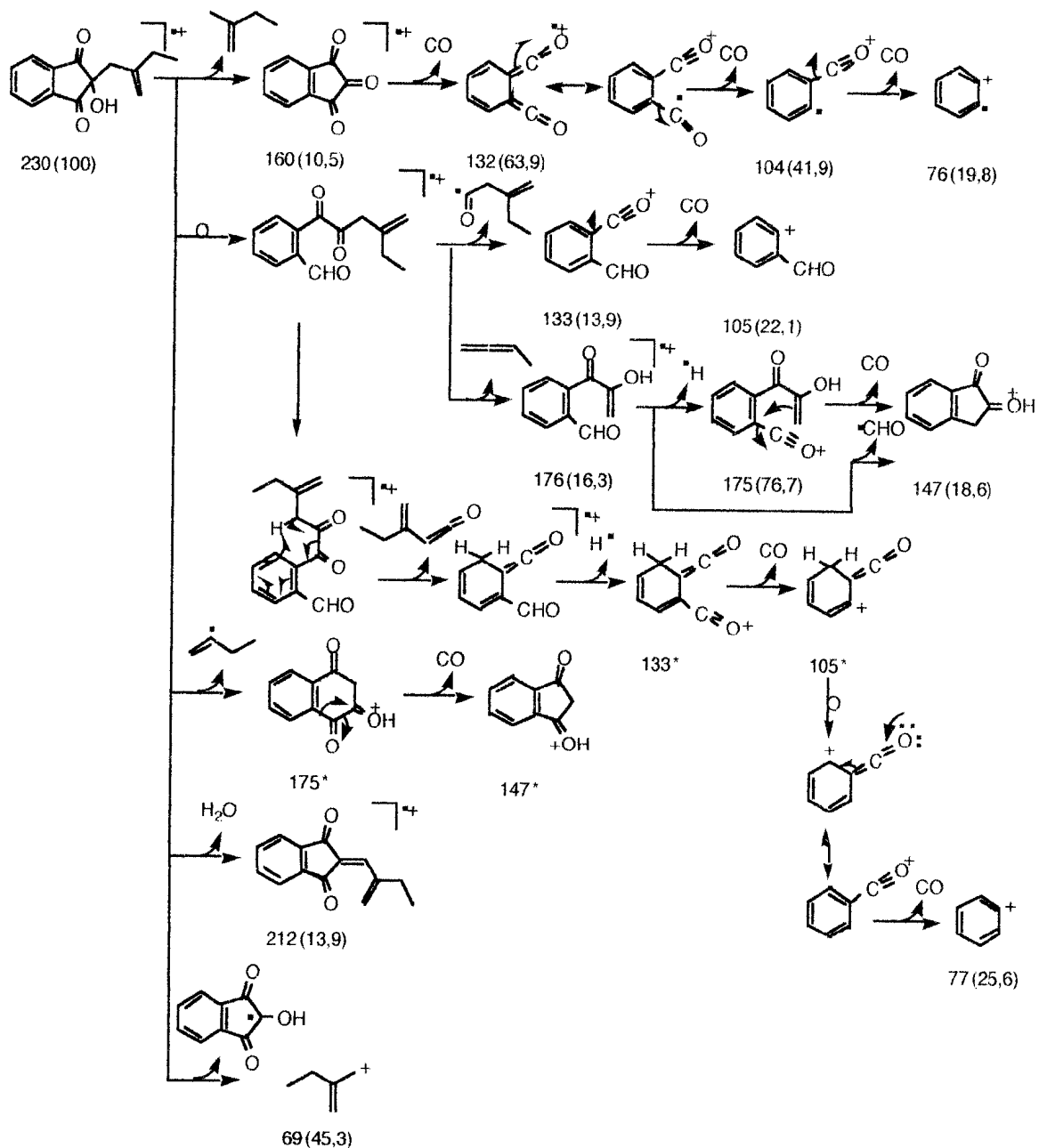
C	$^1\text{Hx}^{13}\text{C} - \text{COSY} - ^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{Hx}^{13}\text{C} - \text{COSY} - ^n\text{J}_{\text{CH}} (n=2 \text{ e } 3)$		
	δC	δH	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	$^1\text{Hx}^1\text{H} - \text{COSY}$ $^1\text{Hx}^1\text{H} - \text{NOE}$
1,3	199,86			2H-1'	
2	78,03		2H-1'		
8,9	141,13		H-4,7		
2'	143,76		2H-1'		
CH					
4,7	123,48	7,96-7,89(m)			H-5,6
5,6	136,28	7,89-7,82(m)	H-4,7		H-4,7
3'	126,66	5,27(m)		2H-1'	3H-4', 3H-5' 2H-1', 3H-4'
CH ₂					
1'	46,65	2,56(s)		3H-5'	
CH ₃					
4'	13,50	1,39(d)			H-3'
5'	16,90	1,38(sl)		2H-1'	H-3'



Esquema 3.4 Proposta de racionalização mecanística para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de IV.

Tabela 3.7 : Dados de RMN para o composto V em CDCl_3 .

C	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^nJ_{\text{CH}}$ (n=2 e 3)		
	δC	δH	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$ - COSY
1,3	200,20			2H-1'	
2	78,01		2H-1'		
8,9	140,74		H-4,7		
2'	143,77		2H-1'		
CH					
4,7	123,27	7,96-7,89(m)			H-5,6
5,6	136,28	7,89-7,82(m)	H-4,7		H-4,7
CH ₂					
1'	43,03	2,62(s)		2H-3'	
3'	114,89	4,79(sl)		2H-1'	
4'	38,92	1,81(q,J=7,4)			3H-5'
CH ₃					
5'	11,81	0,81(t,J=7,4)			2H-4'

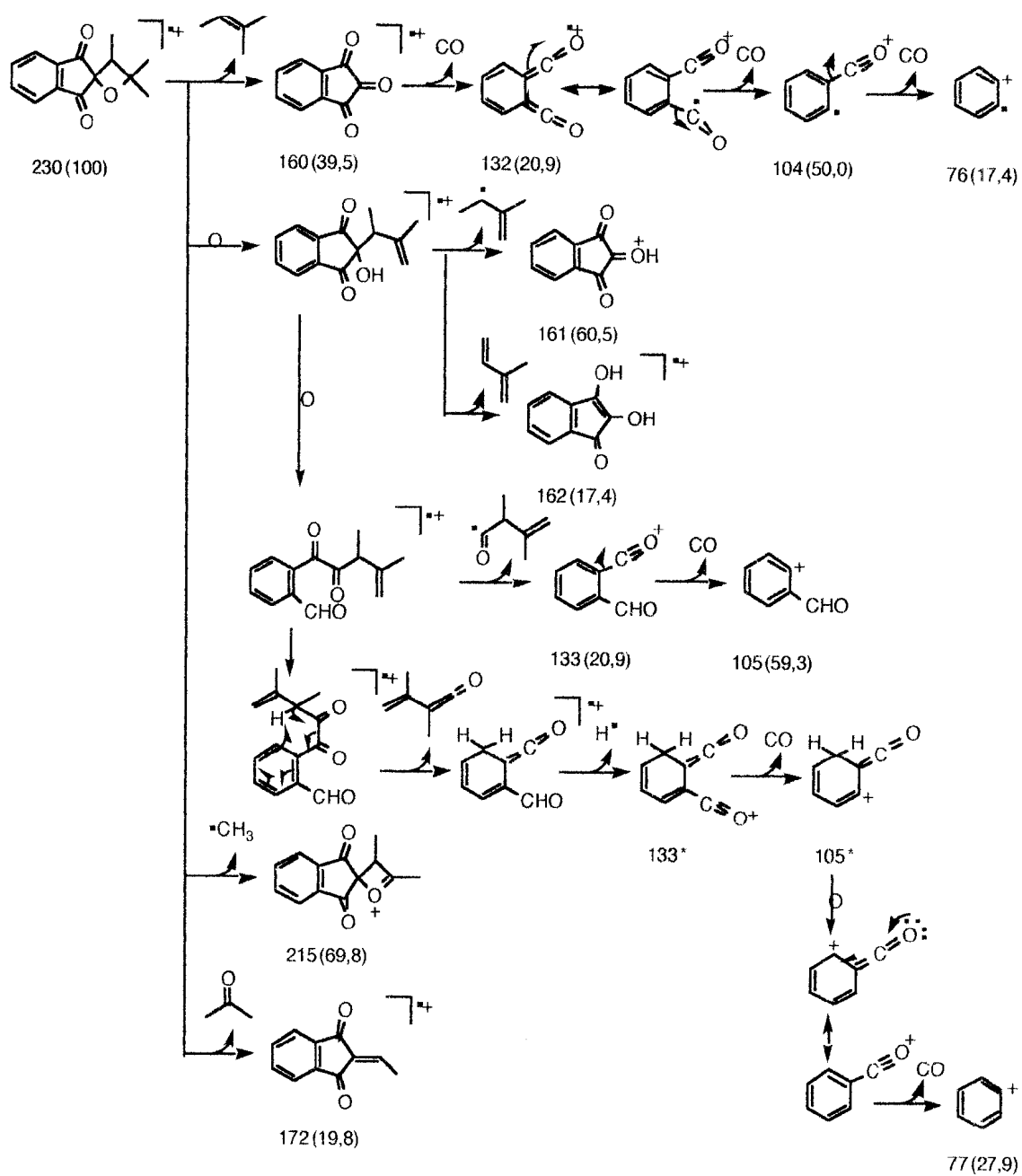


Esquema 3.5 Proposta de racionalização mecânica para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de **V**.

Tabela 3.8: Dados de RMN para o composto VI em CDCl_3 .

$^1\text{H}\times^{13}\text{C} - \text{COSY} - ^1J_{\text{CH}}$			
C	δC	δH	$^1\text{H}\times^1\text{H} - \text{COSY}$
1,3	201,56		
2	89,64		
8,9	140,79		
4'	86,22		
CH			
4,7	124,06	7,84-7,44(m)	
5,6	136,90	7,84-7,44(m)	
3'	48,65	1,94(q,J=7,1)	H-5'
CH ₃			
5'	7,92	1,01(d,J=7,1)	H-3'
6 ^a	23,94	1,14(s)	
7 ^a	27,96	1,29(s)	

^aSinais assinalados com a mesma letra podem ser trocados.



Esquema 3.6 Proposta de racionalização mecânica para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de VI.

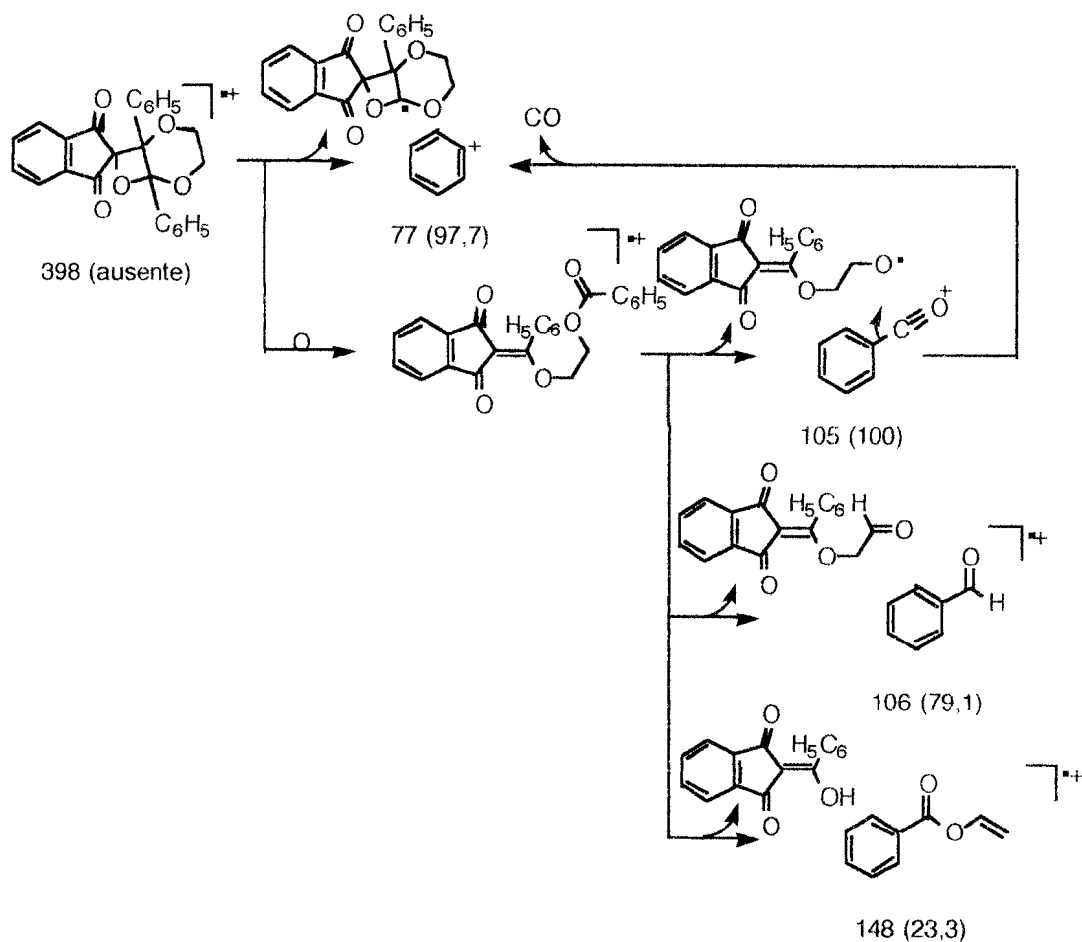
Tabela 3.9: Dados de RMN para o composto VII em CDCl₃.

C	δC	δH
1,3	a	
2	a	
8,9	a	
3'	a	
4'	a	
1"	a	
7"	133,52 ^b	
CH		
4,7	125,55	8,07-8,02(m)
5,6	133,13	8,07-8,02(m)
2",6"	128,07 ^c	7,56-7,24(m)
3",5"	129,18 ^d	7,56-7,24(m)
4"	128,66 ^e	7,56-7,24(m)
8",12"	128,39 ^c	7,56-7,24(m)
9",11"	130,47 ^d	7,56-7,24(m)
10"	129,67 ^e	7,56-7,24(m)
CH ₂		
6'	62,70	4,19-4,16(m)
7'	65,72	4,13-4,10(m)

^aDados não assinalados devido a pequena quantidade de amostra.

^bPode ser o deslocamento químico do carbono 7".

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



Esquema 3.7 Proposta de racionalização mecânica para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de **VII**.

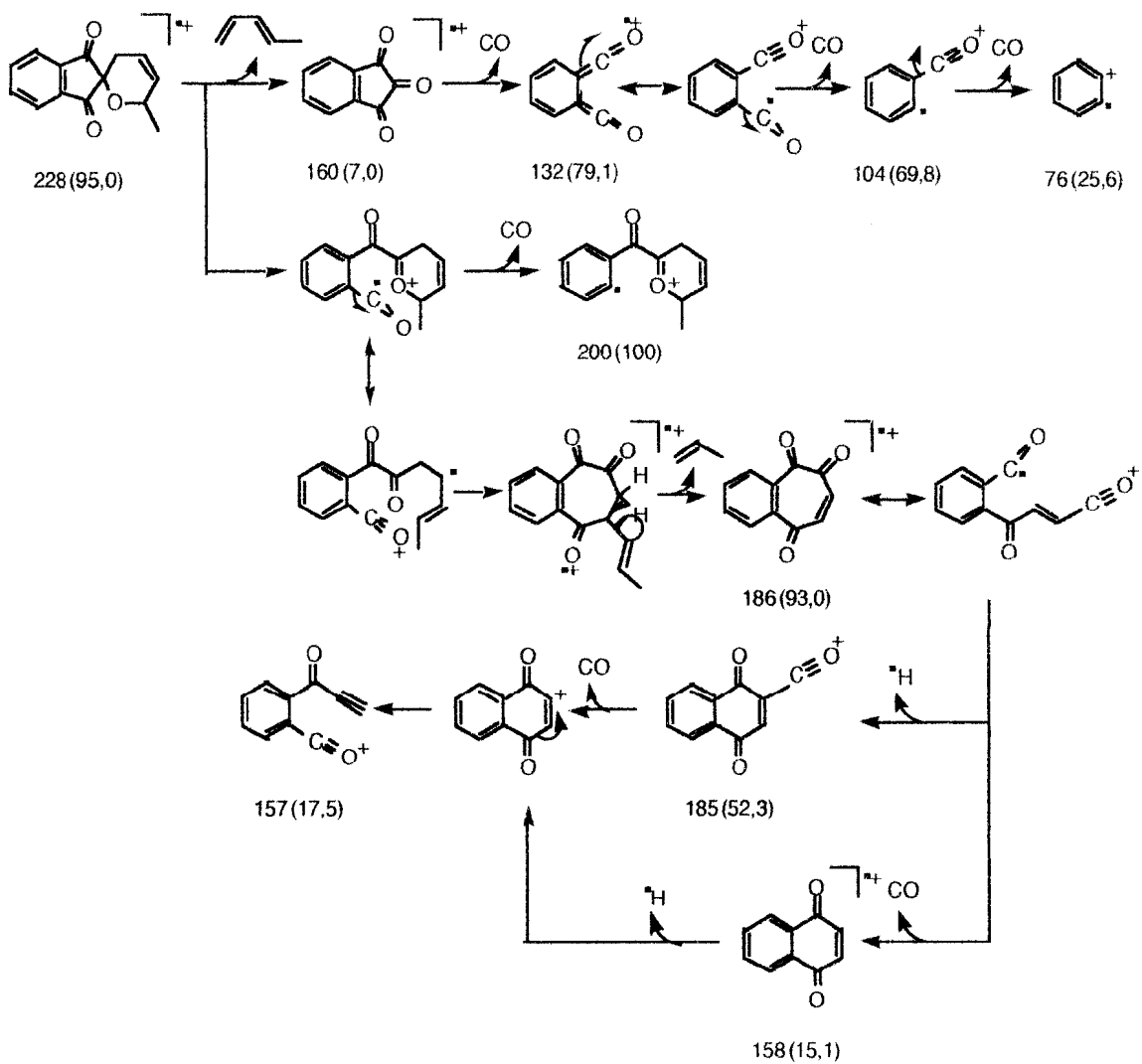
Tabela 3.10: Dados de RMN para o composto VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

C	$^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$		$^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ - COSY - $^nJ_{\text{CH}}$ (n=2 e 3)		
	δC	δH	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	$^1\text{H}\times^1\text{H}$ -COSY
1	198,20 ^b			H-7, 2H-3'	
2	75,31		H-3'a	H-4'	
3	197,00 ^b			H-3'a, H-4	
8	140,93 ^a		H-7	H-4, H-6	
9	140,56 ^a		H-4	H-7, H-5	
CH					
4	124,37 ^c	8,10-7,91(m)			
5	137,38 ^d	8,10-7,91(m)			
6	137,11 ^d	8,10-7,91(m)			
7	124,20 ^c	8,10-7,91(m)			
4'	120,52	6,00-5,70(m)	2H-3'		2H-3', H-6'
5'	131,19	6,00-5,70(m)		3H-7'	2H-3', H-6'
6'	68,85	4,72(m)	H-5' ^e , 3H-7'	H-4' ^e	H-4', H-5', 3H-7'
CH ₂					
3'	25,68	2,55(dl, J=18,1)	H-4' ^f	H-5' ^f	H-4', H-3'b
		2,14(dl, J=18,1)			H-4', H-3'a
CH ₃					
7'	21,10	1,22(d, J=6,7)			H-6'

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

^ePode ser interação do C-2 com H-5' e/ou H-4'.

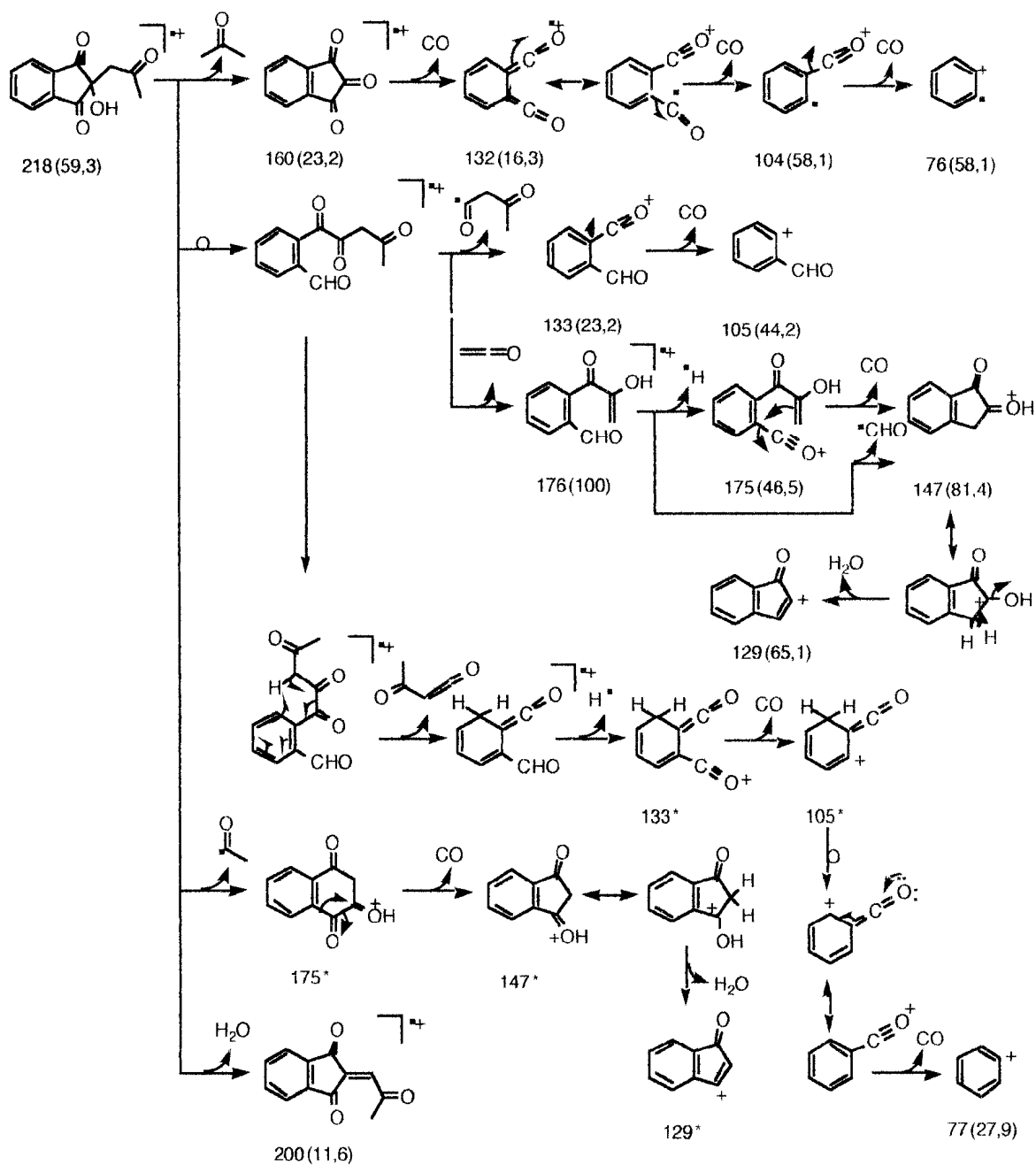
^fPode ser interação do C-3' com o H-5' e/ou H-4'.



Esquema 3.8 Proposta de racionalização mecânica para justificar os principais picos registrados no espectro de massas VIII.

Tabela 3.11: Dados de RMN para o composto IX em CDCl₃.

C	¹ Hx ¹³ C - COSY - ¹ J _{CH}		¹ Hx ¹³ C - COSY - ⁿ J _{CH} (n=2 e 3)	
	δC	δH	² J _{CH}	³ J _{CH}
1,3	198,40			2H-1'
2	73,06		2H-1'	
8,9	140,77			
2'	206,25		2H-1', 3H-3'	
CH				
4,7	124,10	8,00-7,94(m)		
5,6	136,25	7,90-7,84(m)	H-4,7	
CH ₂				
1'	47,68	3,30(s)		
CH ₃				
3'	29,80	2,10(s)		

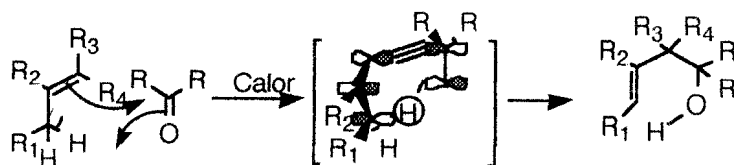


Esquema 3.10 Proposta de racionalização mecânica para justificar os principais picos registrados no espectro de massas de IX.

4. DISCUSSÃO

Os produtos **I-V**, obtidos pela reação entre 1,2,3-indanotriona e 2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno e 2-metil-2-buteno, possuem características semelhantes àqueles entre esta tricetona e olefinas em reações térmicas ou catalisadas por ácido de Lewis.⁴¹

O grupo carbonila central da triona, por ser extremamente eletrofílico, sofre adição ene com uma grande série de alquenos e com alquinos terminais em solventes apróticos a temperaturas entre 70°C e 130°C ou em presença de ácido de Lewis. Esta reação é regiosseletiva pois trata-se de uma reação concertada com transferência de hidrogênio (esquema 4.1). A aproximação dependerá de fatores estéricos e da natureza do hidrogênio alílico que participará da reação,⁴¹ como nas reações com (*E*)-e (*Z*)-3-metil-2-penteno, onde são possíveis as duas aproximações indicadas na figura 4.1. Há uma preferência para a transferência do hidrogênio alílico *sin* ao hidrogênio vinílico porque as interações estéricas são menores. O isômero *E* é mais reativo do que o *Z* e forma apenas um produto pela transferência do hidrogênio alílico secundário. Por outro lado o isômero *Z* forma dois produtos, sendo que a transferência do hidrogênio ocorre preferencialmente do sítio alílico primário *sin* ao hidrogênio vinílico (esquema 4.2).



Esquema 4.1 Mecanismo para a reação ene entre cetonas e olefinas com hidrogênio alílico.

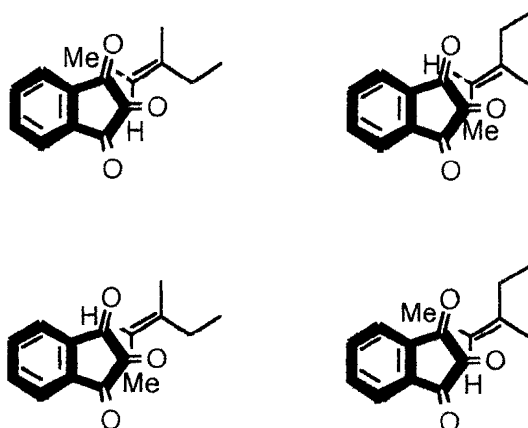
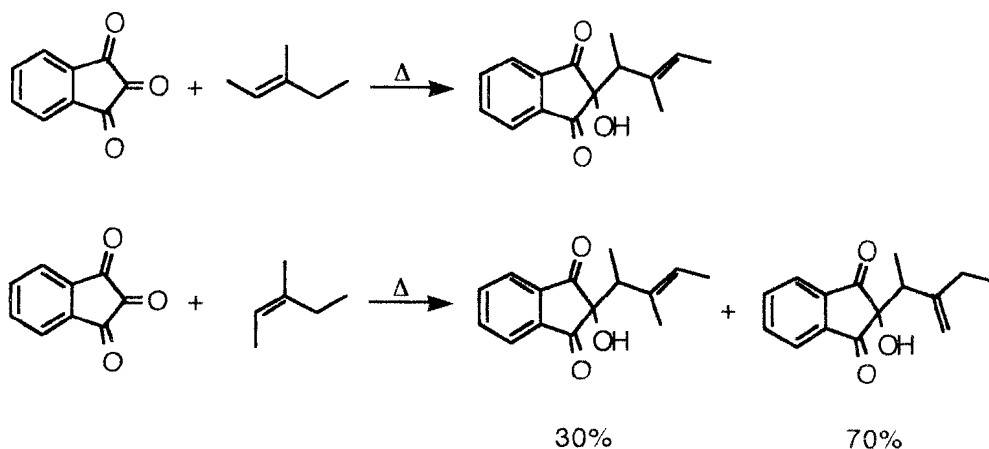


Figura 4.1 Aproximações possíveis para as reações ene entre 1,2,3-indanotriona (*E*)- ou (*Z*)-3-metil-2-penteno.



Esquema 4.2 Reação ene entre 1,2,3-indanotriona e (*E*)- ou (*Z*)-3-metil-2-penteno.

Em sistemas conjugados o processo Diels-Alder é favorecido em detrimento das reações ene porque estas possuem fatores estereoeletrônicos menos favoráveis (um grande intervalo HOMO-LUMO, menor contribuição de transferência de carga, grandes efeitos estéricos e pouca sobreposição de orbitais) e as energias de ativação

são maiores devido à necessidade de clivagem de uma ligação σ C-H ao invés de uma ligação π conjugada.⁴¹

As reações catalisadas por ácido de Lewis têm a desvantagem de serem muito lentas devido à baixa solubilidade da triona em solventes apróticos a temperatura ambiente. Em éteres a solubilidade é maior, mas estes tendem a complexar com o catalisador diminuindo muito a velocidade da reação.

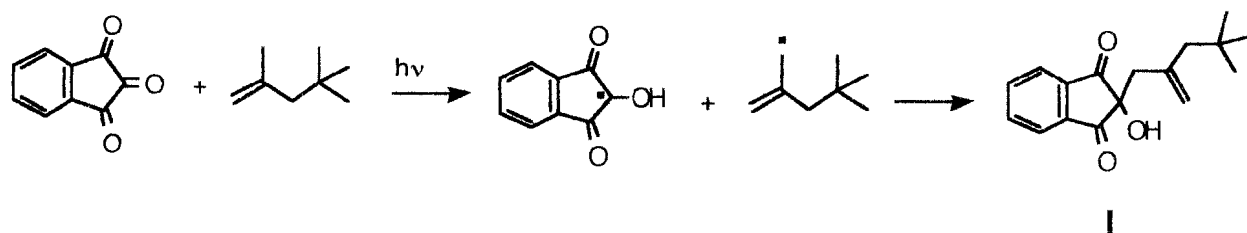
As reações térmicas (70 a 130°C) são feitas a temperaturas bem maiores do que as fotoquímicas (temperatura ambiente) e a descoloração das soluções é bem mais lenta (4 a 145 horas). Como os processos são bimoleculares, dependerão da concentração dos reagentes e, conseqüentemente, da solubilidade da triona. O THF aumenta a solubilidade, mas a velocidade da reação é bem menor devido a interações eletrônicas entre o substrato e o solvente. As diferenças na reatividade e regioseletividade são conseqüência de fatores estéricos. A ausência de produtos rearranjados, característica de envolvimento de um carbocátion intermediário ou de um processo radicalar, implica em mecanismos concertados para as reações ene e, assim, maior estereosseletividade

Já as reações fotoquímicas foram rápidas a temperatura ambiente (1 hora) e a baixas temperaturas (20 minutos). O tempo de reação menor nas reações a -10°C se deve à potência da lâmpada usada e à incidência direta na amostra.

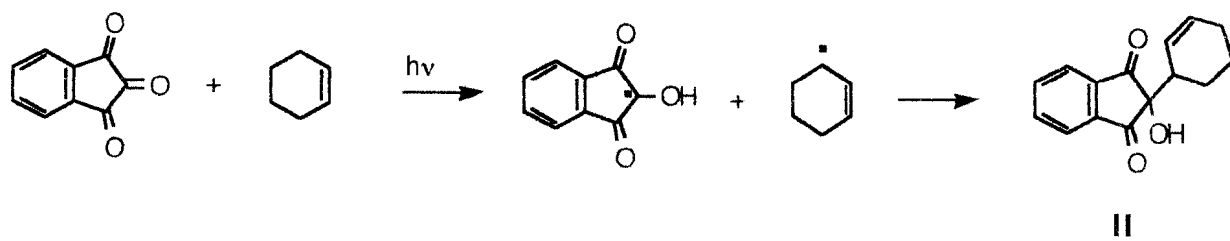
Este resultado já era esperado uma vez que 1,2,3-indanotriona reage pelo mecanismo de abstração de hidrogênio com 1,4-cicloexadieno, com uma constante de velocidade de $1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, apesar de possuir uma baixa energia triplete. Isto ocorre porque o radical cetila formado é estabilizado pelos grupos carbonilas vicinais

ao centro radicalar (item 1).²³

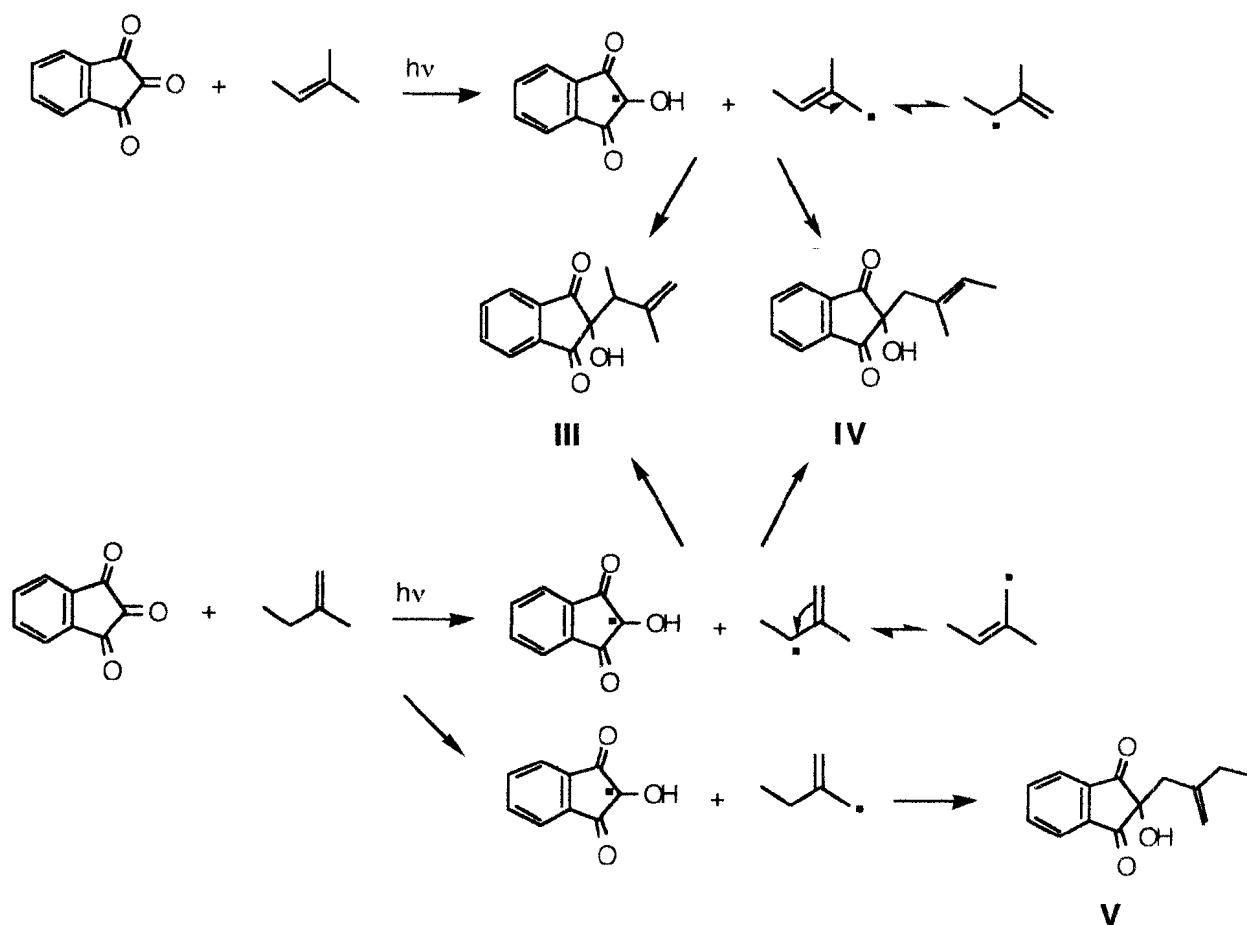
Os produtos **I-V** são formados pelo mecanismo de abstração de hidrogênio alílico das respectivas olefinas (esquemas 4.3-4.5).



Esquema 4.3 Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a 2,4,4-trimetil-1-penteno.



Esquema 4.4 Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotriona a cicloexeno.



Esquema 4.5 Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio de 1,2,3-indanotrioxona à mistura 2-metil-2-buteno:2-metil-1-buteno (12:1).

É esperado que os radicais alílicos formados nas reações de abstração de hidrogênio sejam aqueles de maior estabilidade. No caso do 2,4,4-trimetil-1-penteno não houve abstração de hidrogênio do sítio alílico secundário, que forneceria o birradical mais estável, provavelmente devido a fatores estéricos que tornam a aproximação entre este sítio e a carbonila mais impedida (figura 4.2).

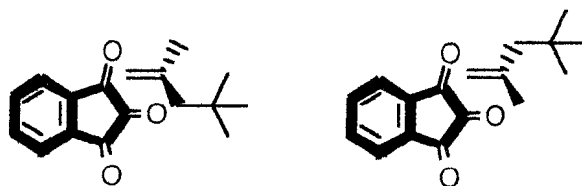


Figura 4.2 Aproximações possíveis para a reação de abstração de hidrogênio entre 1,2,3-indanotrioxona e 2,4,4-trimetil-1-penteno.

A reação com cicloexeno só produziu um produto, como esperado, idêntico ao produzido na reação ene feita em refluxo por 16 horas a 100°C.⁴¹

Na reação com 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno, o produto principal **III** advém do radical secundário mais estável do que o seu precedente primário formado a partir do 2-metil-2-buteno, ou formado diretamente na abstração do hidrogênio alílico secundário no 2-metil-1-buteno. O produto **IV** está em maior quantidade do que **V** porque pode ser formado pelos radicais primários do 2-metil-2-buteno ou do 2-metil-1-buteno (esquema 4.5). Nenhuma evidência para abstração de hidrogênio do carbono 4 do 2-metil-2-buteno foi encontrada nos produtos de reação, o que sugere que algum fator estérico impede a aproximação entre este carbono e o oxigênio da carbonila (figura 4.3).

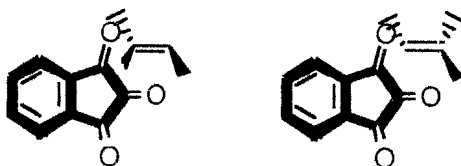


Figura 4.3 Aproximações possíveis para a reação de abstração de hidrogênio entre 1,2,3-indanotrioxona e 2-metil-2-buteno.

A reação entre 1,2,3-indanotriona e 2-metil-2-buteno também fornece produto de fotocicloadição [2+2], formando a oxetana **VI**. A formação deste produto não segue o mecanismo convencional de formação do birradical 1,4 mais estável formado pelo ataque C-O. A reação pode ocorrer via um ataque eletrofílico iniciado pelo orbital n semi-ocupado aos elétrons π da olefina (π -n), definido como "aproximação perpendicular"; ou por um ataque nucleofílico iniciado pelo orbital π^* semiocupado da carbonila ao orbital π^* vazio da olefina ($\pi^*\pi^*$), o qual é definido como "aproximação paralela" (figura 4.4).⁴²

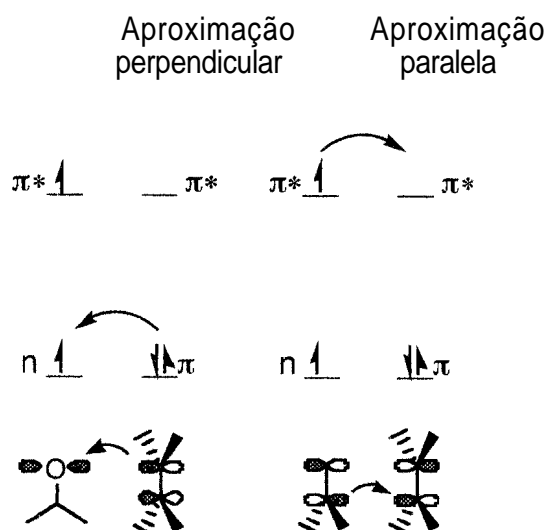


Figura 4.4 Interação dos orbitais para adição de carbonilas n,π^* a olefinas.

A adição de uma cetona excitada a uma olefina por uma geometria paralela, para formar uma ligação C-O e um birradical é simetricamente proibida. Por outro lado, a formação de uma ligação C-C por esta geometria é simetricamente permitida, o que leva a interpretações diferentes para as duas reações.⁴³ A formação da ligação C-O pelo ataque de um estado n,π^* da cetona à olefina, via uma aproximação

paralela, gera um birradical ditópico (novos centros radicalares de baixa energia no átomo de carbono do produto primário), enquanto que a formação de uma ligação C-C, via uma aproximação paralela, gera um birradical tritópico (novos centros radicalares no oxigênio e no carbono, com o centro radicalar no carbono sendo essencialmente degenerado). O resultado desse aumento de topicidade é gerar um caminho alternativo para a aproximação paralela.⁵

O ataque C-C deve ocorrer, em parte, formando o birradical e em parte como uma reação concertada para o tripleto n,π^* , sendo que o último mecanismo é favorecido devido à aproximação paralela.⁴⁴ Por outro lado, há evidências de que ocorre a formação de um exciplexo antes do birradical: o fato do estado excitado n,π^* ser suprimido completamente por etilenos, mas levar a produtos com rendimentos muito abaixo de 100%, é coerente com a desativação (via um exciplexo) para o estado fundamental ao longo da reação; as constantes de velocidade para a supressão são muito mais rápidas do que para a adição radicalar simples, o que não condiz com a formação direta de um intermediário birradical na supressão; e certos produtos não poderem ser justificados pela hipótese do birradical mais estável levam à conclusão de que existe um precursor para o birradical.^{45,46}

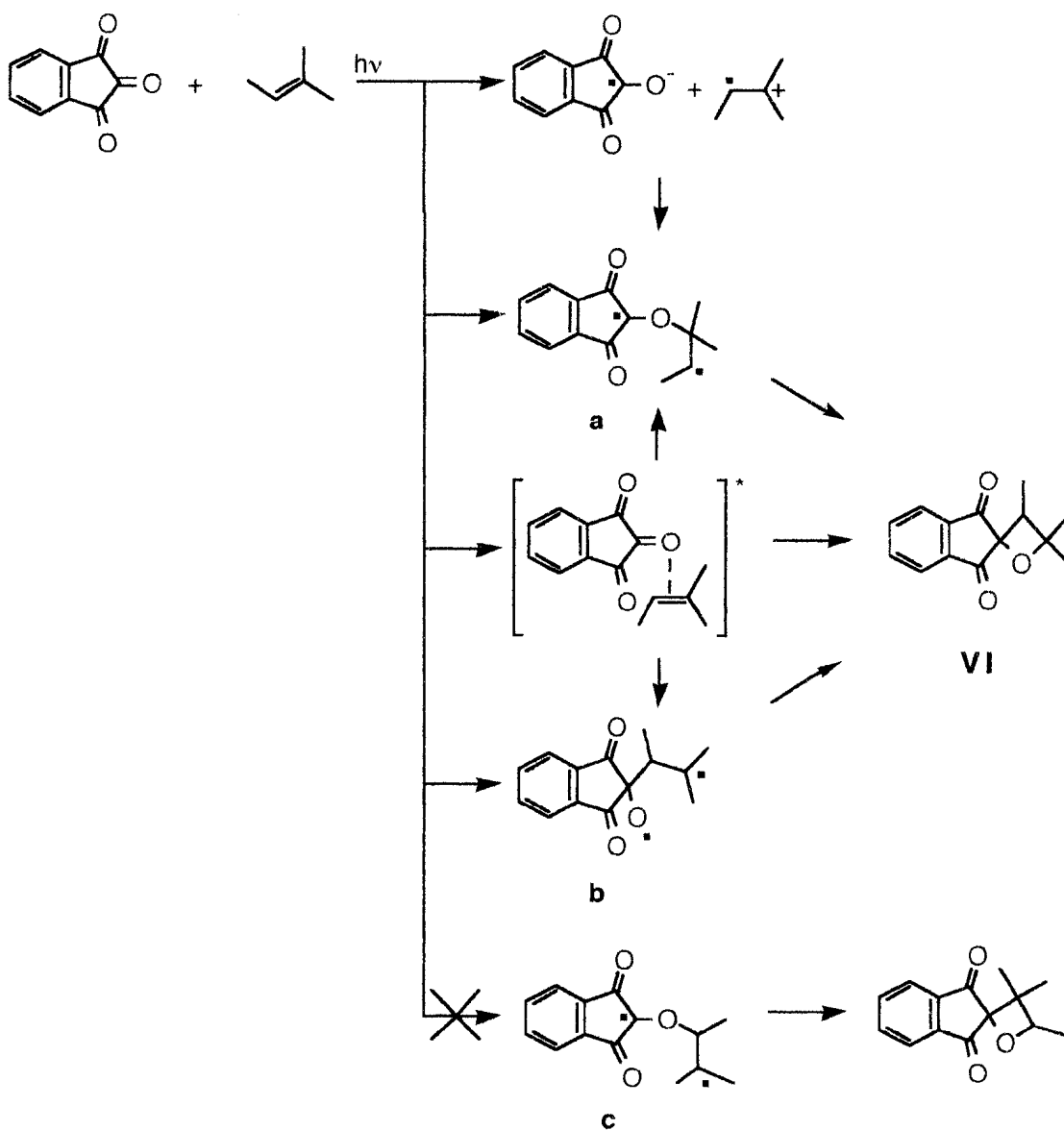
Estas evidências sugerem que o mesmo precursor pode preceder o birradical intermediário na formação da oxetana. Teoricamente este intermediário pode ser um exciplexo ou um par de íons radicalares. A diferenciação entre os dois não tem sido possível e é comum referir-se a este precursor como um exciplexo com fortes características de transferência de carga. É provável que ambas as situações ocorram, dependendo do doador ou do aceptor de elétrons e do solvente utilizado na reação.^{45,46,47} A ocorrência dos íons radicalares foi confirmada por estudos de espectroscopia de absorção e ESR na reação entre ácido *para*-cianobenzóico e

dífeniletileno.⁴⁸

A formação do produto **VI** pode ser dirigida por fatores estéricos que impedem a aproximação perpendicular e a formação do birradical mais estável **c**, favorecendo o ataque C-C e, conseqüentemente, o birradical **b** que, por este mecanismo, é o mais estável (esquema 4.6). A teoria simples prevê uma preferência para a interação perpendicular entre os estados excitados $n\pi^*$ e as olefinas ricas em elétrons e paralela para as olefinas deficientes em elétrons.⁴⁹ A premissa é de que as interações do orbital n com o orbital π^* serão sensíveis a efeitos estéricos próximo aos "lados" (do orbital n da função carbonila), enquanto que as interações do orbital π^* serão sensíveis a fatores estéricos próximo às "faces" da função carbonila. Assim, bloqueadores estéricos nos lados retardam o ataque de olefinas ricas em elétrons, enquanto que bloqueadores nas faces, o ataque de olefinas deficientes em elétrons. A figura 4.5 mostra um sistema experimental que confirma esta teoria.⁵⁰ Por esta razão, o ataque C-C seria favorecido uma vez que a 1,2,3-indanotriona é uma molécula planar e não possui impedimento estérico nas faces, e sim nos lados da função carbonila.

Se o mecanismo envolver a formação do exciplexo, também será dirigido por fatores estéricos e a aproximação, como apresentada no esquema 4.6, será favorecida podendo formar os birradicais **a** ou **b**, pelo ataque C-O ou C-C, respectivamente, ambos formando o mesmo produto, isto é, **VI**

Por outro lado, a possibilidade de formação de um par de íons radicalares como precursor do birradical **a** não pode ser descartada, e a maior estabilidade deste par levaria ao birradical **a** menos estável do que **c**. É possível que o exciplexo seja o precursor do par de íons radicalares, mas ainda não há evidências espectroscópicas para este envolvimento.⁵



Esquema 4.6 Proposta mecanística para a reação de fotocicloadição [2+2] de 1,2,3-indanotriona a 2-metil-2-buteno.

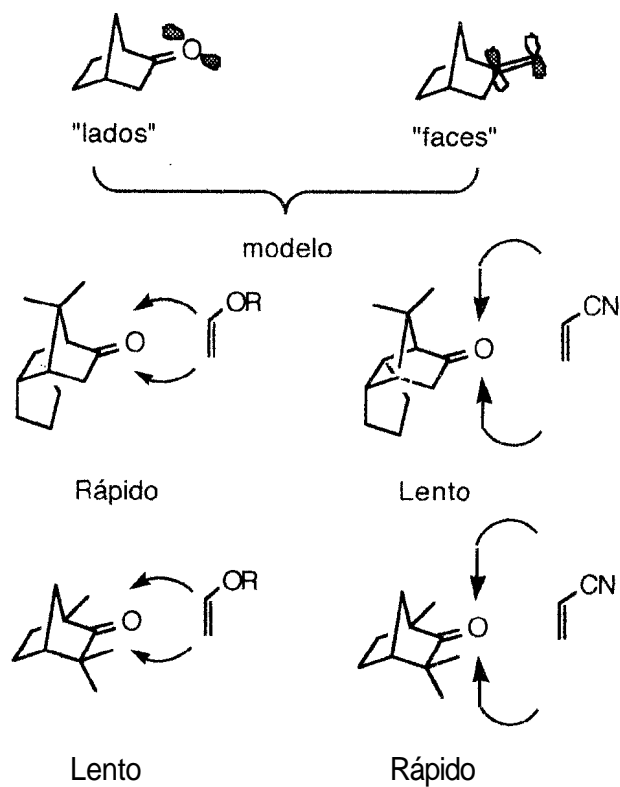


Figura 4.5 Efeitos dos substituintes na velocidade de supressão de fluorescência por etilenos ricos em elétrons (éteres enólicos) e deficientes em elétrons (cianoetilenos).

A natureza topológica das superfícies na aproximação perpendicular é a mesma que para a abstração de hidrogênio (figura 4.6).⁵ Vários estudos assumem que a abstração de hidrogênio e a interação com o sistema π são dois processos que ocorrem paralelamente. Uma alternativa mecanística seria que ambos os processos ocorrem via um exciplexo que se divide entre produtos de adição e de cicloadição, não excluindo a possibilidade de um intermediário comum para os dois processos,^{4,51} o que explicaria a formação dos produtos **III**, **IV**, **V** e **VI**, e a inexistência dos produtos de abstração do hidrogênio alílico do carbono 4 do 2-metil-2-buteno.

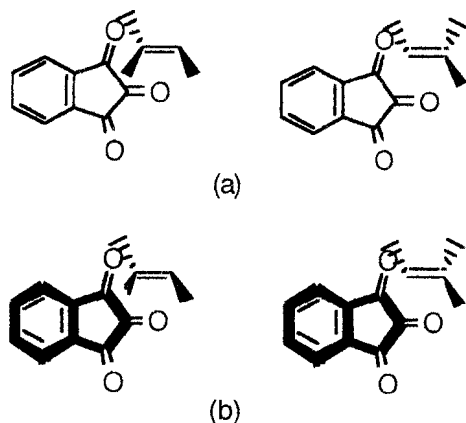
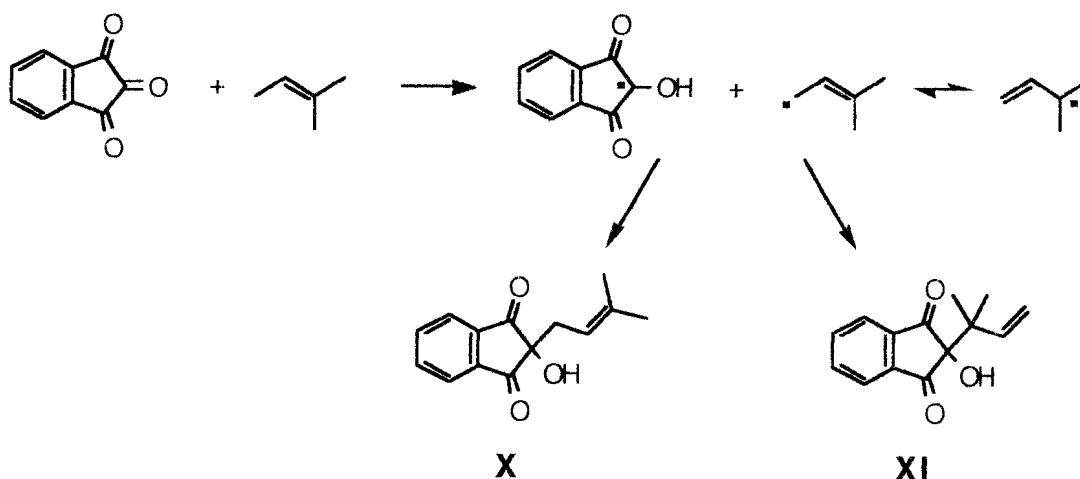


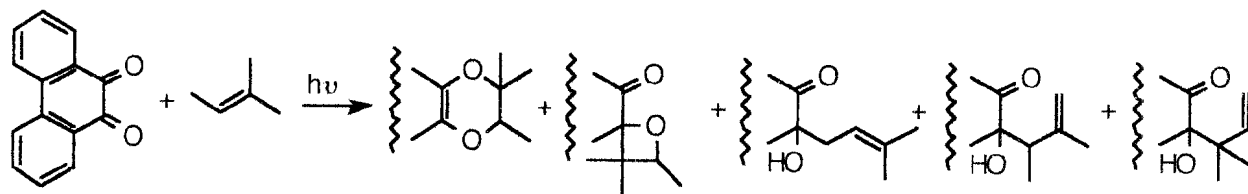
Figura 4.6 Aproximações possíveis para as reações de (a) fotocicloadição [2+2] entre 1,2,3-indanotriena e 2-metil-2-buteno e (b) abstração de hidrogênio.

Se o mecanismo não dependesse de fatores estéricos o principal produto da reação de abstração de hidrogênio com 2-metil-2-buteno deveria advir da abstração do hidrogênio do carbono 4, que forneceria um radical terciário (esquema 4.7). Entretanto, nenhuma evidência espectrométrica foi obtida que justificasse a formação de **X** e **XI**. Estas evidências sugerem que o exciplexo deve ser o precursor dos produtos das reações fotoquímicas de 1,2,3-indanotriena com as olefinas.



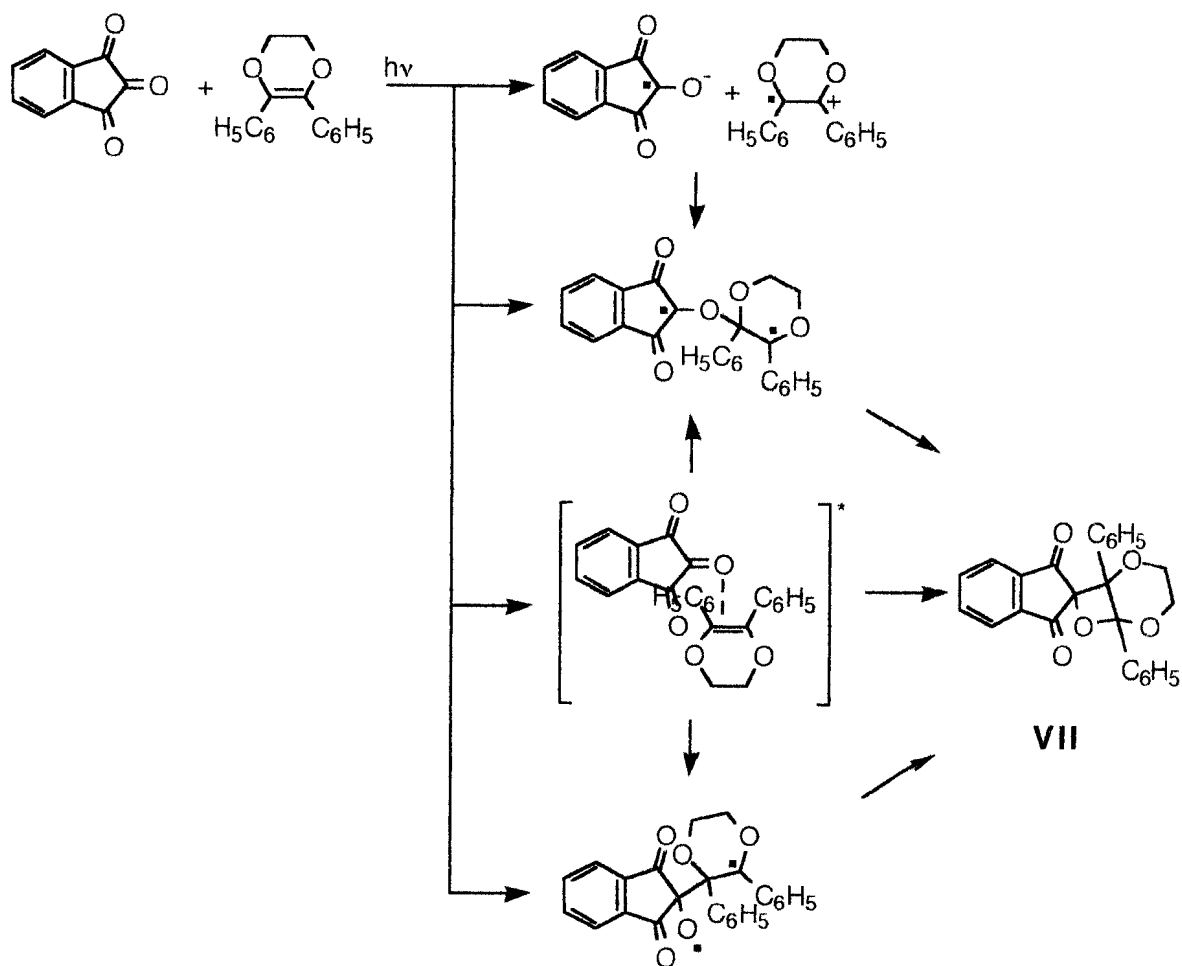
Esquema 4.7 Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio do carbono 4 do 2-metil-2-buteno.

A competição entre as reações de cicloadição e de abstração de hidrogênio também ocorre na reação entre fenantrenoquinona e olefinas com hidrogênio alílico.²² Na reação com 2-metil-2-buteno tem-se 73% de produto de fotocicloadição [4+2], 5% de formação de oxetana e 14% de produtos de abstração de hidrogênio (esquema 4.8). A preferência para a fotocicloadição [4+2] se deve à geração de um sistema aromático, o que não ocorre com a 1,2,3-indanotriona. Neste caso, a estrutura dos produtos obtidos sugere que a aproximação entre a fenantrenoquinona e o 2-metil-2-buteno é oposta à encontrada para a 1,2,3-indanotriona, uma vez que estes são formados preferencialmente pelo caminho dos birradicais mais estáveis, o que sugere que não há impedimento estérico que impeça a aproximação necessária para a formação destes birradicais.



Esquema 4.8 Reação entre fenantrenoquinona e 2-metil-2-buteno.

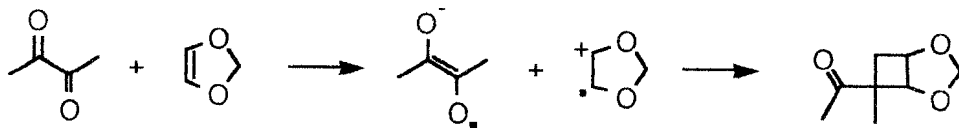
O produto **VII**, pelas mesmas razões, também deverá seguir os mesmos mecanismos possíveis para o produto **VI** (esquema 4.9). Para um éter enólico a interação π (éter enólico)-n (n, π^* da cetona) é favorecida energeticamente sobre a interação $\pi^* \pi^*$, da mesma forma que a interação $\pi^* \pi^*$ para um cianoetileno é favorecida,⁵² ou seja, o ataque C-O é favorecido, mas devido aos efeitos estéticos maiores também deverá ocorrer a aproximação paralela.



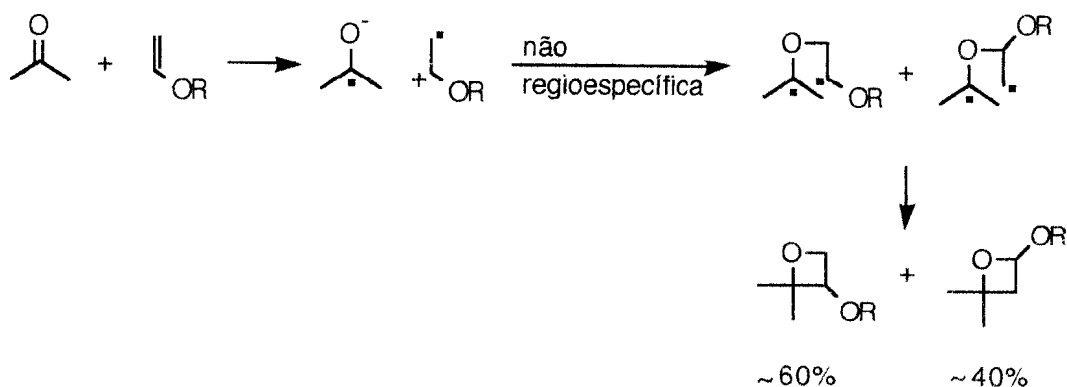
Esquema 4.9 Proposta mecânica para a reação de fotocicloadição [2+2] de 1,2,3-indanotriona a 2,3-difenil-1,4-dioxeno.

No entanto, há grandes evidências da participação do par de íons radicalares que neste caso será estabilizado pelos oxigênios e pelas fenilas vizinhos aos centros catiônico e radicalar, como na reação de butanodiona com 1,4-dioxol, onde o intermediário foi confirmado por espectroscopia de ESR (esquema 4.10).⁵³ Outra evidência vem da reação de acetona com éteres enólicos em que não ocorre a regioespecificidade esperada (esquema 4.11). Para esta reação, foi proposto que o par de íons radicalares precede o birradical, e a reação para o birradical não é tão

regiospecífica quanto a adição direta de um estado excitado n, π^* a um éter enólico.⁴⁵



Esquema 4.10 Proposta mecanística para a reação de fotocicloadição [2+2] de butanodiona a 1,4-dioxol.

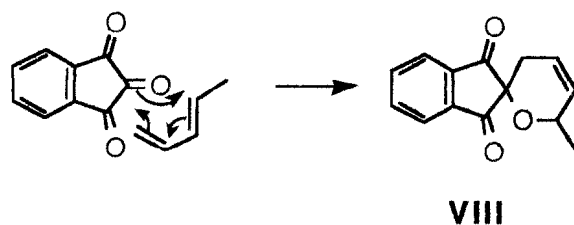


Esquema 4.11 Proposta mecanística para a fotocicloadição [2+2] de acetona a éteres enólicos.

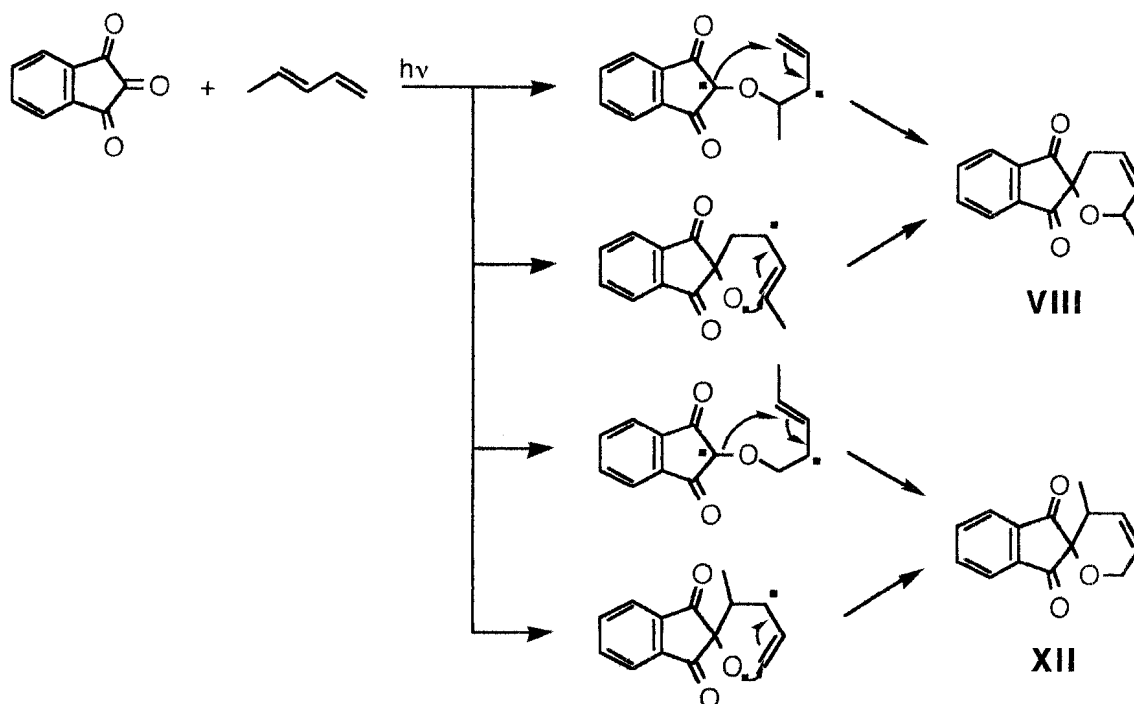
A reação com *trans*- piperileno deu como único produto o 2-espiro-2'-[6'-metil-3',6'diidro-2'H-pirano]-1,3-indanodiona (**VIII**) mesmo na ausência de luz, o que prova que o processo Diels-Alder foi favorecido (esquema 4.12). Este resultado já era esperado, uma vez que esse processo ocorre facilmente a temperatura ambiente.^{41,54}

Em comparação com as reações de abstração de hidrogênio, estas reações são muito mais fáceis de ocorrer por possuírem fatores estereoeletrônicos mais favoráveis e energias de ativação menores, em consequência da necessidade de clivagem de uma ligação π conjugada ao invés de uma ligação σ C-H. As reações de

fotocicloadição [2+2] também possuem grandes efeitos estéricos e menor sobreposição de orbitais, por formarem anéis de quatro membros, enquanto que a reação de Diels-Alder forma anel de seis membros. Por outro lado, um mecanismo fotoquímico para esta cicloadição [4+2], ocorrendo ao mesmo tempo que a reação térmica, deverá ser descartado uma vez que cicloadições concertadas [4+2] são fotoquimicamente proibidas e se ocorresse por formação de um birradical não levaria à formação deste único produto. Por este mecanismo, o produto formado deveria estar em menor quantidade por advir de um birradical intermediário menos estável, formado pelo ataque C-O, o que poderia resultar em quantidades próximas para os dois produtos (**VIII** e **XII**), uma vez que o produto do radical menos estável estaria também se formando termicamente ou pelo caminho que forma o radical mais estável no ataque C-C, que costuma ocorrer em menor proporção (esquema 4.13). Outra evidência de que o mecanismo fotoquímico não ocorre ao mesmo tempo que a reação de Diels-Alder, vem do fato de que o *trans*-piperileno é fracamente doador de elétrons e se esta reação ocorresse pela possibilidade de estabilização por mesomeria do birradical 1,4, o mesmo deveria ocorrer para as reações com acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno e 1,1-difeniletileno, onde os radicais benzílicos formados seriam igualmente estabilizados.



Esquema 4.12 Reação de Diels-Alder entre 1,2,3-indanotriena e *trans*-piperileno.



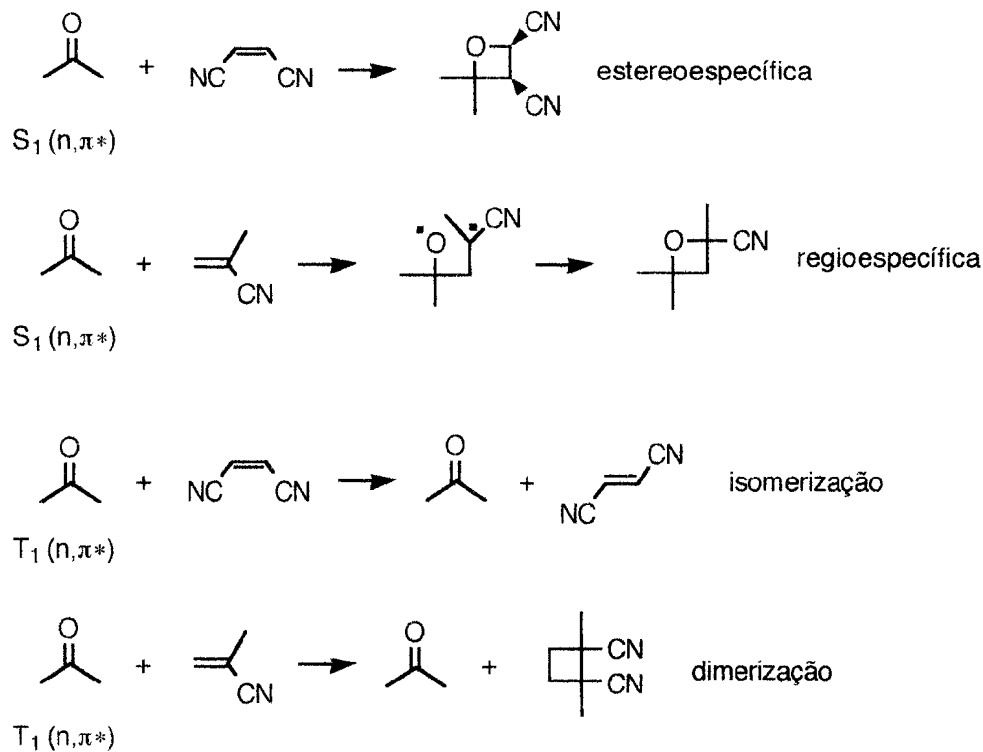
Esquema 4.13 Proposta mecanística para a reação de fotocicloadição [4+2] de 1,2,3-indanotriona a *trans*-piperileno.

O produto XII não é formado pelo mecanismo Diels-Alder devido aos efeitos estéricos maiores, exercido pelo segundo grupo carbonila da 1,2,3-indanotriona no grupo metila do *trans*-piperileno, que dificulta a aproximação para a formação deste produto.

Olefinas sem hidrogênio alílico contendo substituintes fracamente doadores de elétrons ou aceptores de elétrons, tais como acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, 1,1-difeniletileno ou 4-metilestireno, e fumarato de metila ou chalcona, respectivamente, não reagiram térmica ou fotoquimicamente com 1,2,3-indanotriona. Da mesma forma não foi observada a formação de nenhum produto com acetileno dicarboxilato de dimetila. Comportamento semelhante foi observado para reações de butanodiona com substratos deficientes em elétrons.^{10,11,47}

Os resultados da fotocicloadição de cetonas a etilenos deficientes em elétrons,

tais como cianoetilenos, contrastam drasticamente com os obtidos para os etilenos ricos em elétrons. Somente o estado excitado singlete S_1 n,π^* , forma oxetanas com cianoetilenos em rendimentos de cerca de apenas 10%, enquanto que ambos, singlete e tripleto, formam oxetanas com etilenos ricos em elétrons. A supressão de S_1 não produz isomerização *cis-trans* como parte da reação enquanto que a supressão de T_1 sensibiliza reações de isomerização ou dimerização de cianoetilenos, mas não leva à formação de oxetanas. Por outro lado, a formação de oxetanas substituídas com grupos ciano a partir de S_1 é completamente estereoespecífica, enquanto que a reação de S_1 é pouco estereoespecífica com etilenos ricos em elétrons. A formação de oxetanas de S_1 é regioespecífica, mas o produto não está em acordo com o esperado do birradical mais estável formado pela interação $n-\pi^*$ (esquema 4.14).⁵



Uma vez que as olefinas em questão são fracamente doadoras ou deficientes em elétrons, elas tendem a reagir via uma aproximação paralela, com interação π^* - π^* . A ineficiência da reação via o estado excitado singlete é explicada como consequência da formação de um exciplexo devido ao forte impedimento para a interação do singlete formando diretamente o birradical e como consequência da competição entre a formação do birradical e o decaimento para o estado fundamental. A estereoespecificidade da reação é consequência da geometria da aproximação, enquanto que a regioespecificidade, da formação do birradical mais estável formado pelo ataque C-C e de efeitos estéricos.⁵⁵

O estado excitado triplete não forma oxetana porque a aproximação paralela de T_1 forma o birradical que não pode ciclizar para formar a oxetana antes do cruzamento intersistema. Como a mudança do spin é lenta, comparada com a rotação da ligação e/ou com a transferência de energia para o etileno, a formação de oxetana não é competitiva com o caminho da reação, uma vez que os birradicais formados são muitas vezes instáveis quando se têm grupos retiradores de elétrons. Evidentemente a transferência de energia é preferida sobre a mudança de spin, levando a reações de dimerização ou de isomerização.⁵

O estado excitado singlete da 1,2,3-indanotriona decai rapidamente para o triplete de baixa energia (42 Kcal/mol), com rendimento quântico de 0,64, valor este bem superior que o observado para outras cetonas n,π^* .²³ Como O cruzamento intersistema para esta triona é muito eficiente, não formará oxetana com etilenos fracamente doadores ou deficientes em elétrons.

5. CONCLUSÃO

O estado excitado triplete de 1,2,3-indanotriona em presença de etilenos ricos em elétrons, tais como 2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno e 2,3-difenil-1,4-dioxeno, forma produtos de abstração de hidrogênio ou oxetanas.

As reações entre 1,2,3-indanotriona com olefinas que apresentam hidrogênio alílico ocorrem preferencialmente pelo mecanismo de abstração de hidrogênio, que em presença de um substrato adequado, como o 2-metil-2-buteno, compete com a reação de fotocicloadição [2+2].

Não é possível diferenciar os mecanismos envolvidos nas reações com 2-metil-2-buteno e com 2,3-difenil-1,4-dioxeno, uma vez que podem ocorrer a partir de um intermediário birradical formado via um ataque C-O, um ataque C-C ou um par de íons radiculares. Em todos os casos pode ocorrer a formação de um exciplexo antes do intermediário birradical, o que favorece a um mecanismo concertado para a fotocicloadição [2+2], se esta ocorrer a partir de um ataque C-C.

Olefinas que não apresentam hidrogênio alílico e com grupos fracamente doadores ou deficientes em elétrons, tais como acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, 1,1-difeniletileno ou 4-metilestireno, e fumarato de metila ou chalcona, respectivamente, não formam produtos com 1,2,3-indanotriona excitada. Como esta tricetona possui um cruzamento intersistema eficiente, o estado excitado singlete decai rapidamente para o estado triplete, não reagindo fotoquimicamente com estes substratos.

3458.9, 1747.8, 1714.0, 1636.1, 1593.9=

%: 1 scan, 4.0cm-1

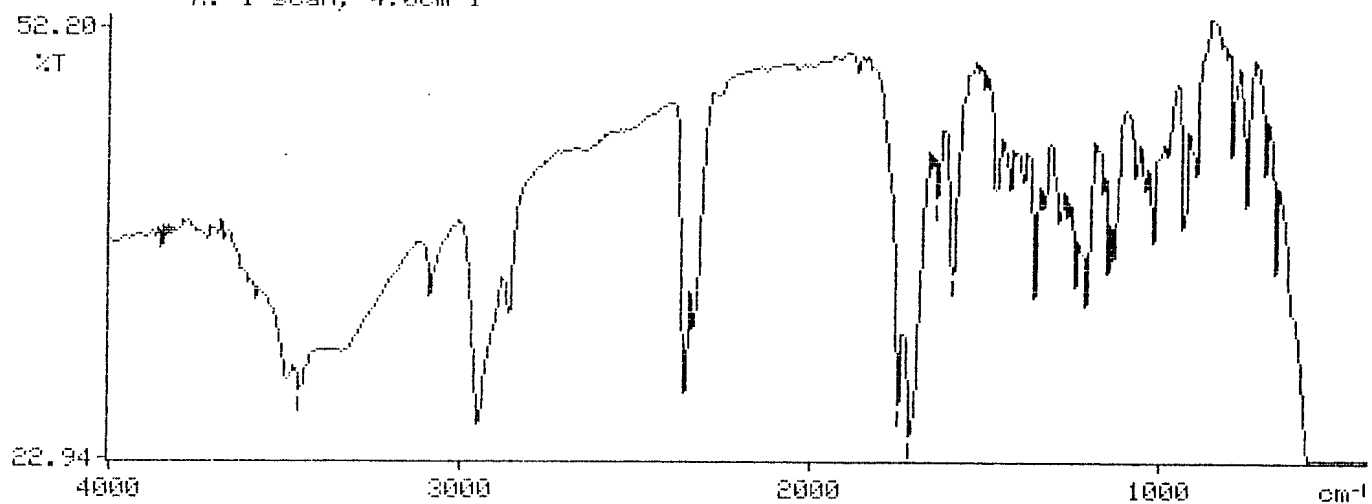


Figura 3.1 Espectro de IV de I (KBr).

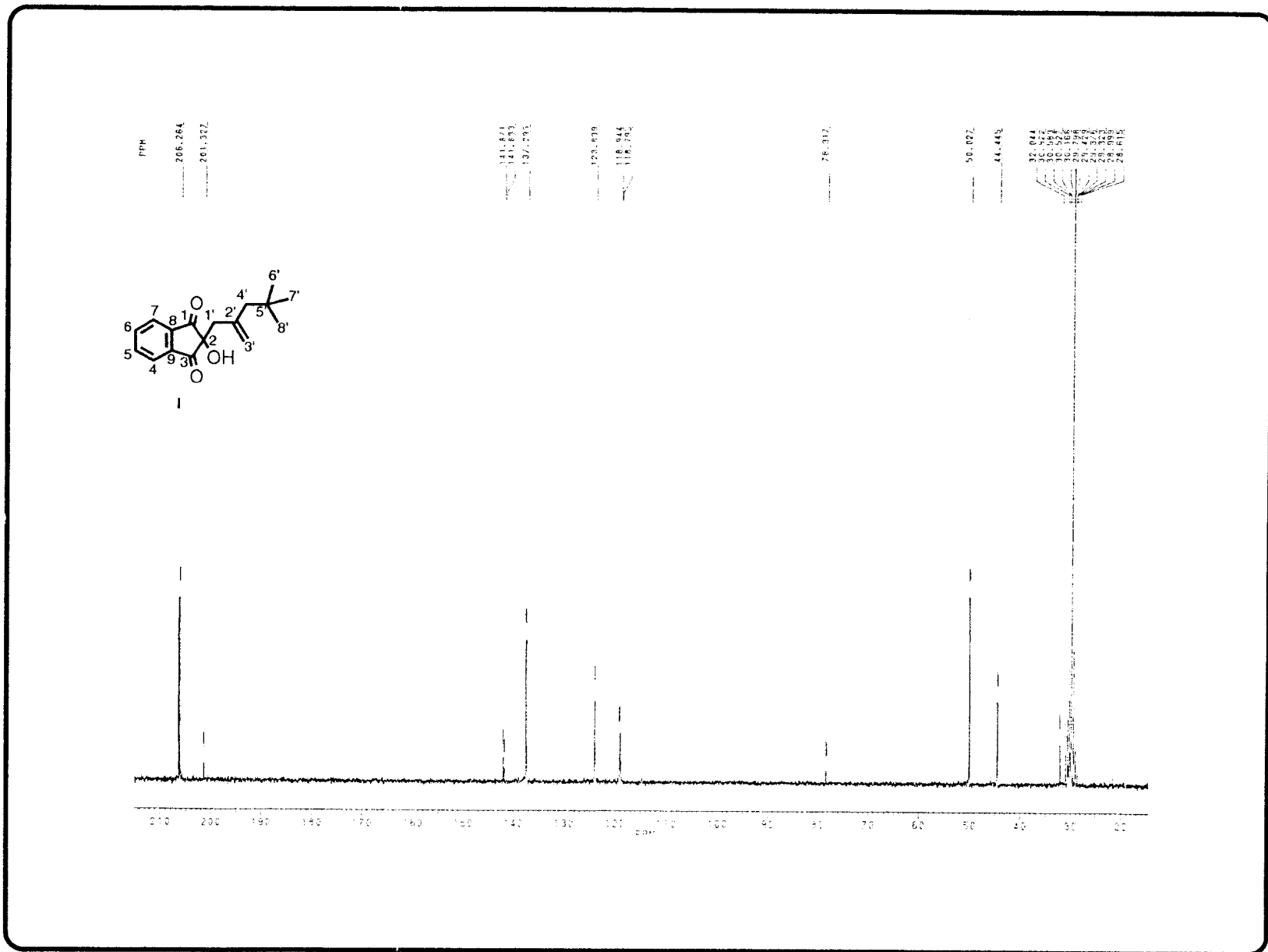


Figura 3.2 Espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado de I em (CD₃)₂CO e TMS como referência interna.

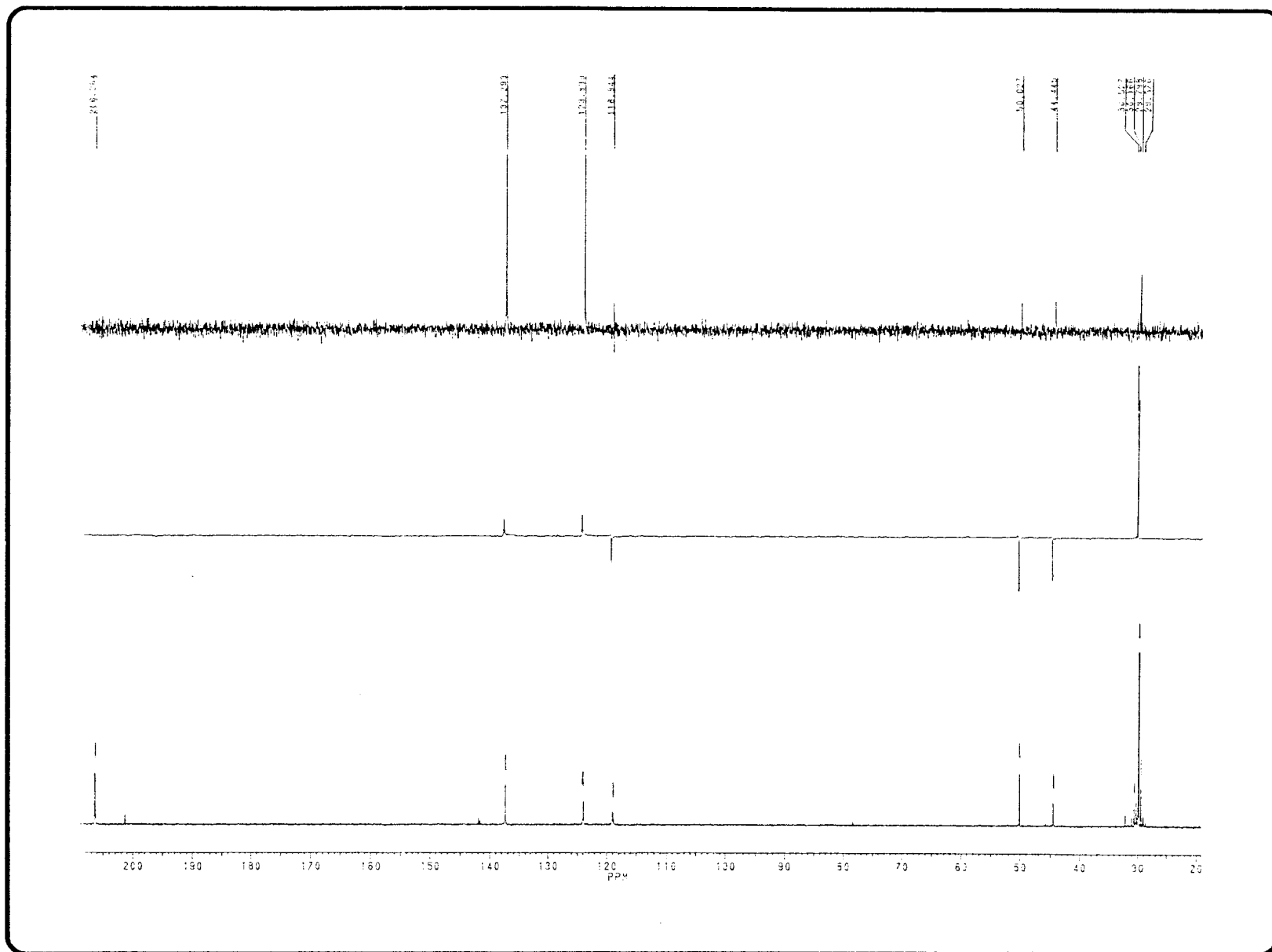


Figura 3.3 Espectro de RMN ^{13}C -PND e RMN ^{13}C -DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de I em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

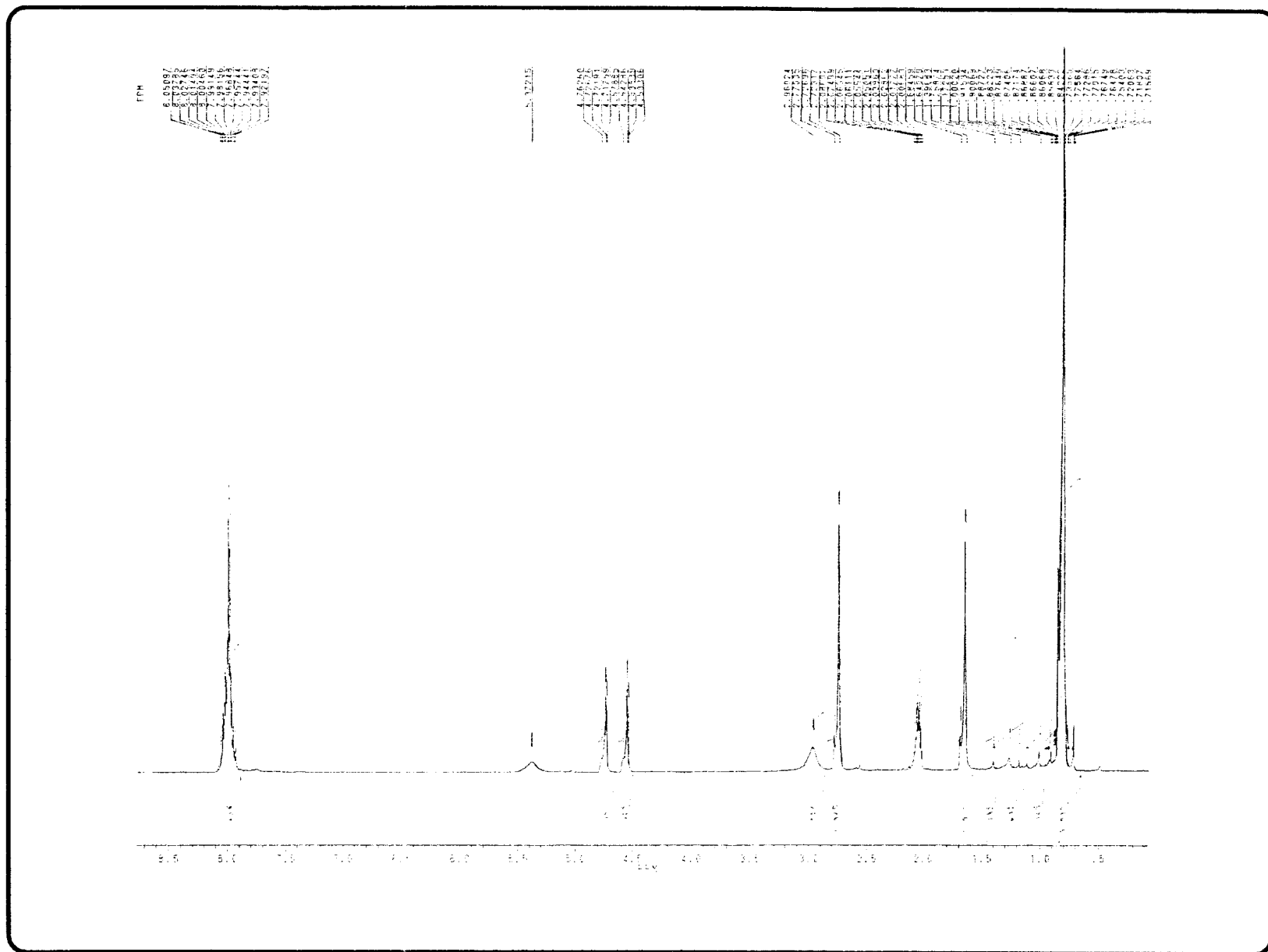


Figura 3.4 Espectro de RMN ^1H de I em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna

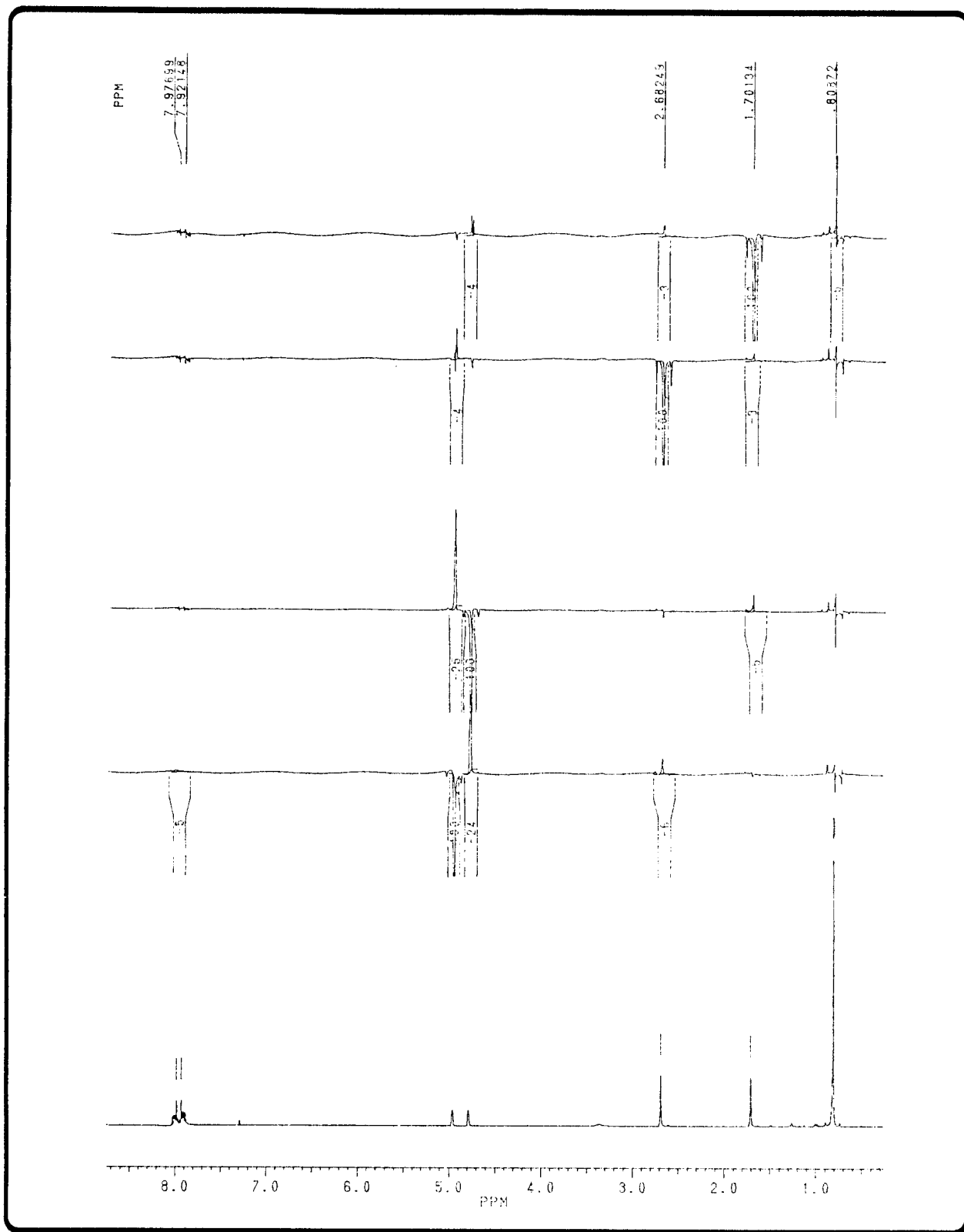


Figura 3.5 Espectro de RMN^1H e NOE de I em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

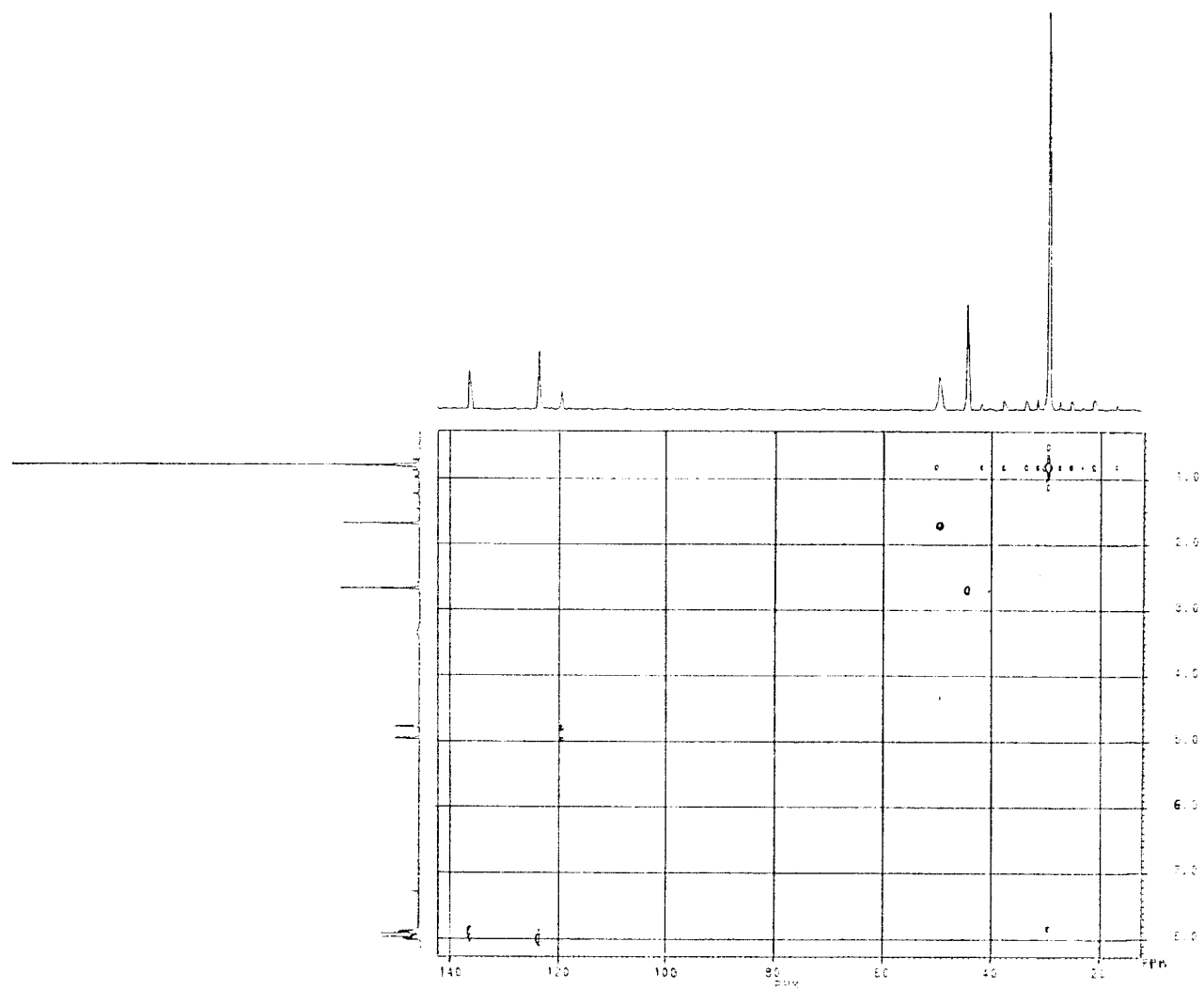


Figura 3.6 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- $^1J_{\text{CH}}$) de I em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

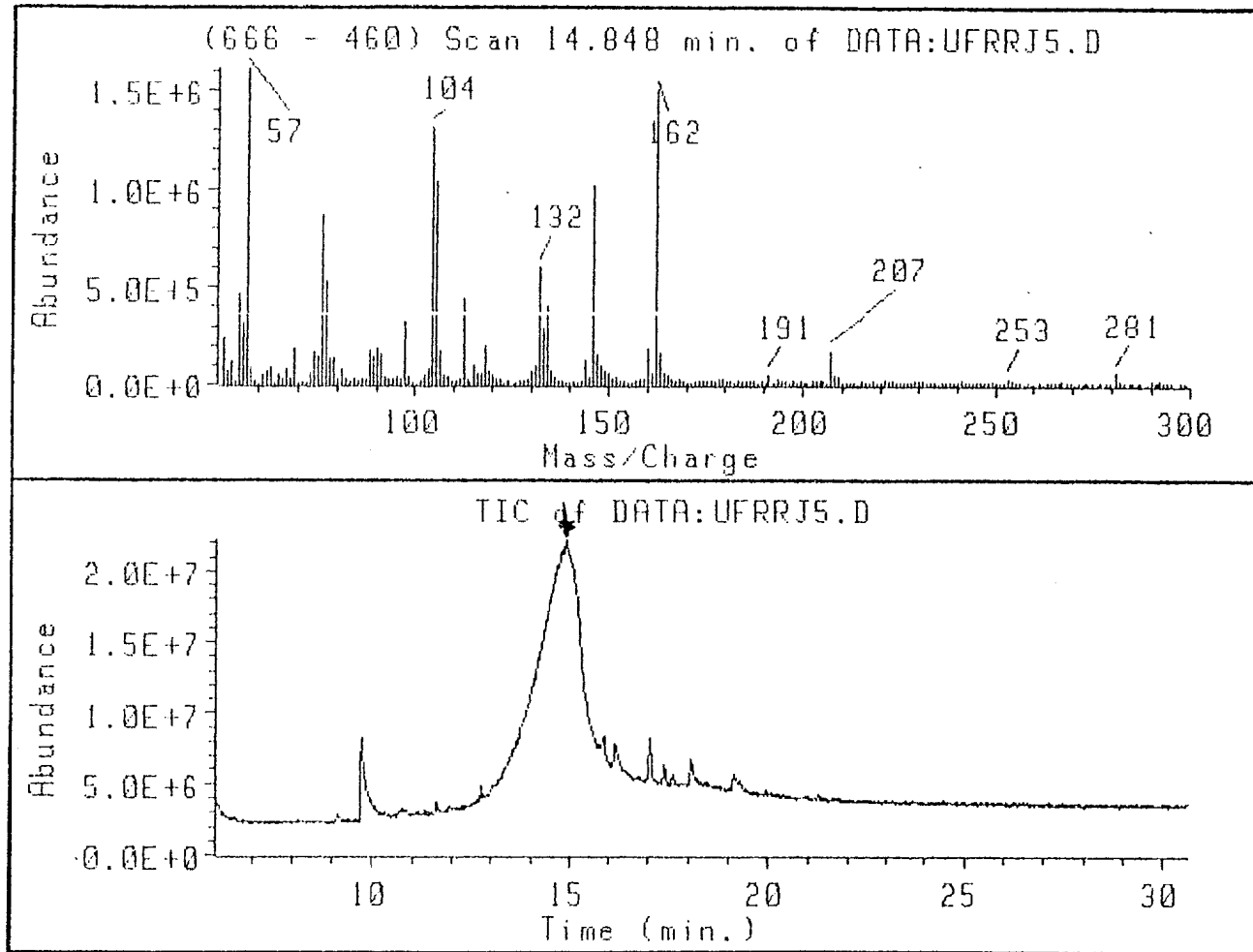


Figura 3.7 Espectro de massas (70 eV) de I.

3439.8, 2918.4, 2360.5, 1721.0, 1647.4, 1594.6=
p/KBr

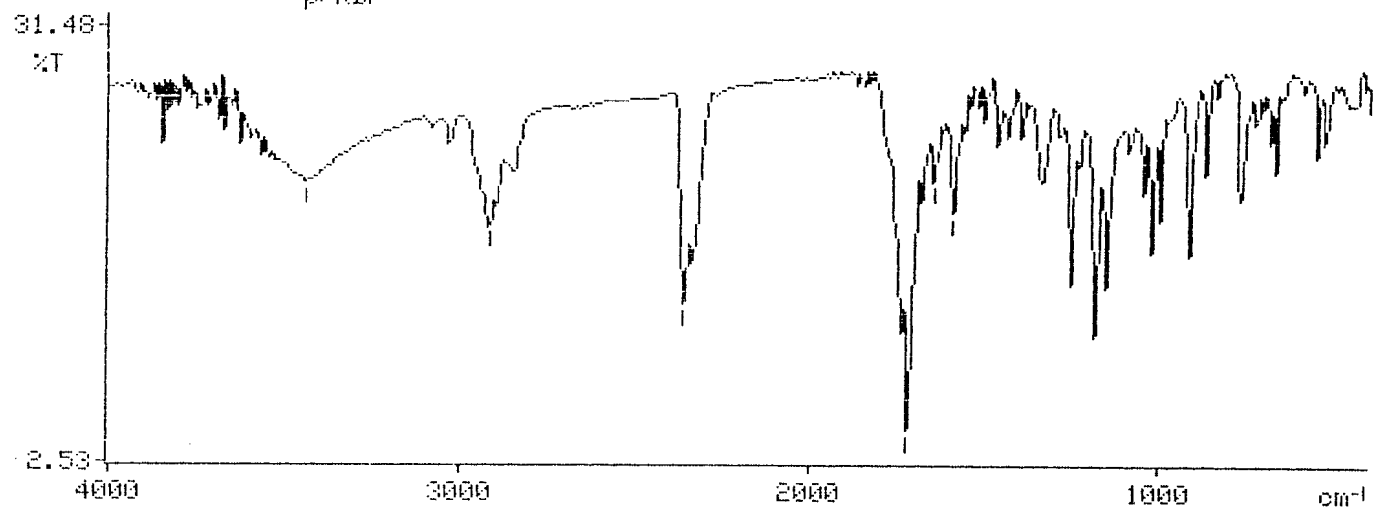


Figura 3.8 Espectro de IV de II (KBr).

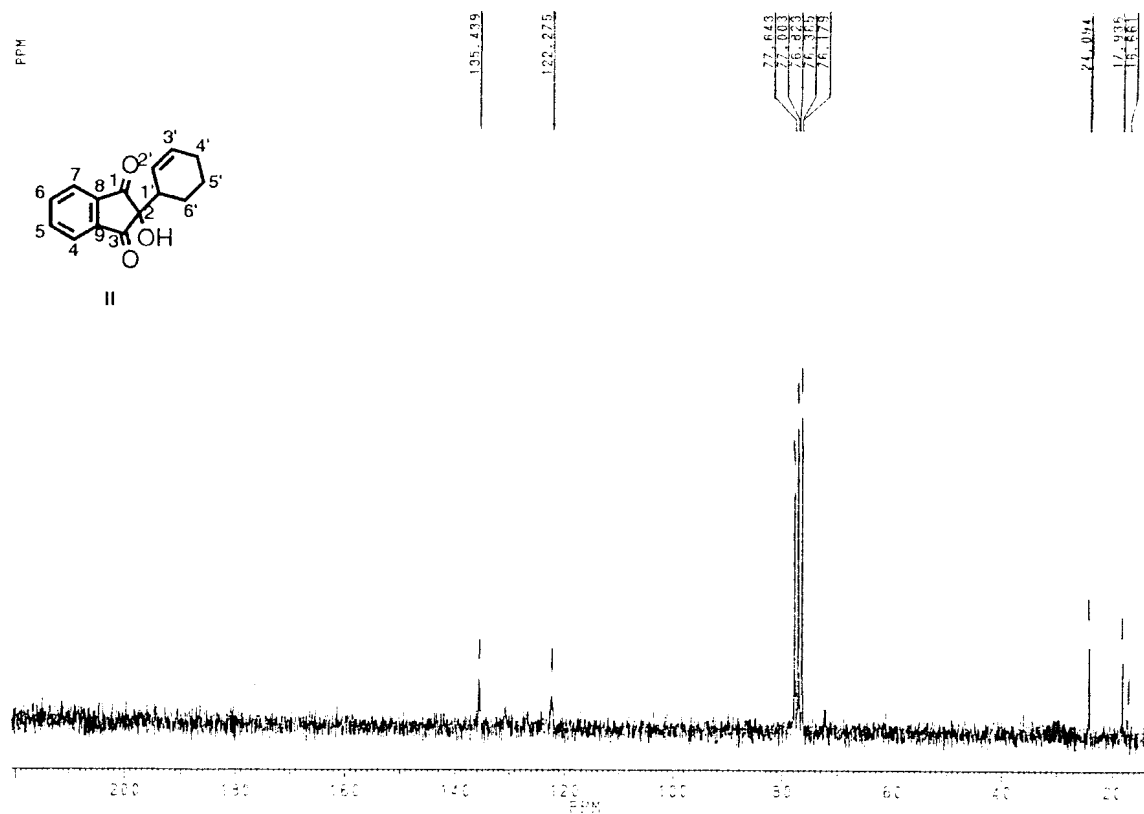


Figura 3.9 Espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado de **II** em CDCl₃ e TMS como referência interna.

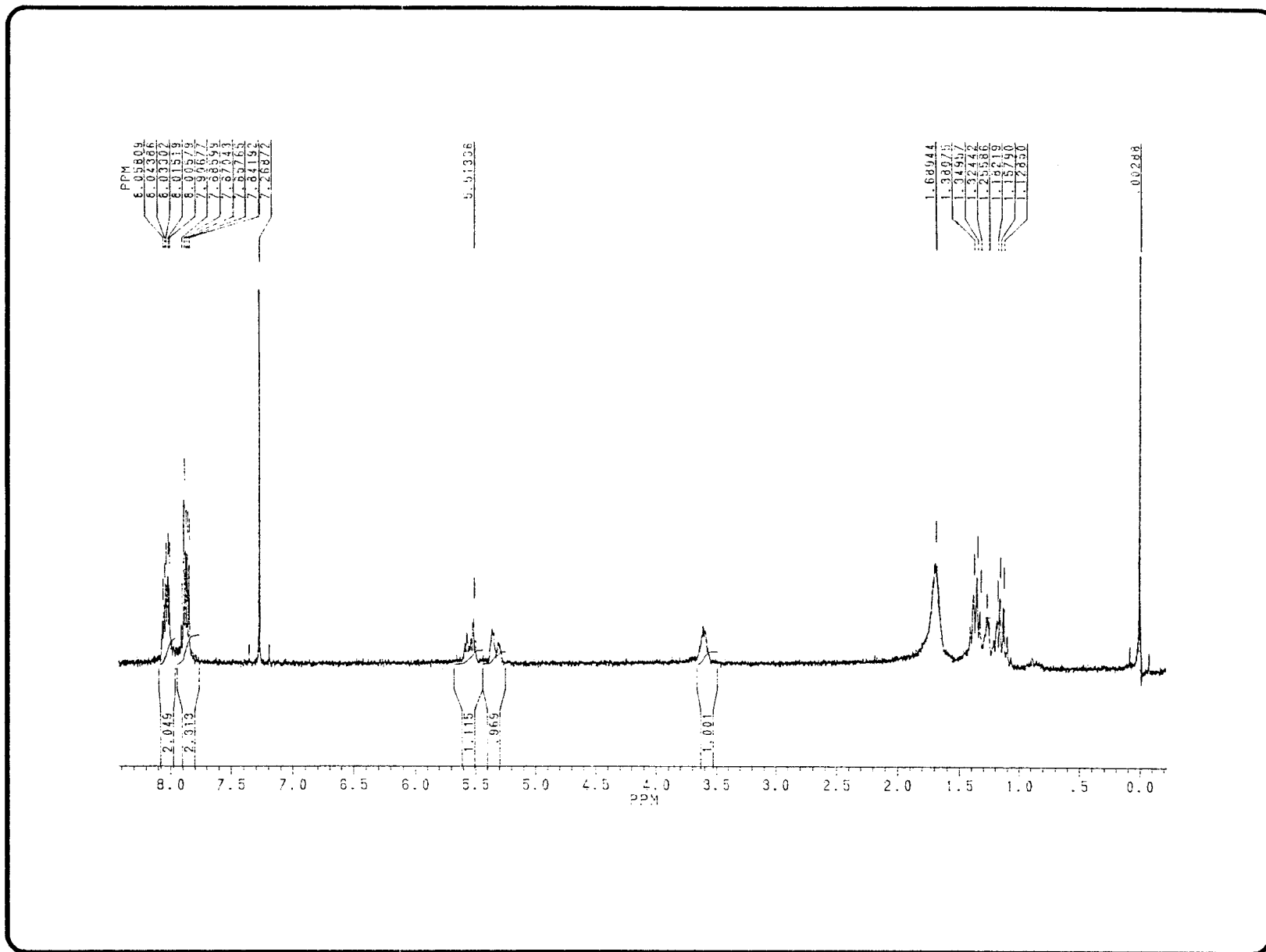


Figura 3.10 Espectro de RMN¹H de II em CDCl₃ e TMS como referência interna.

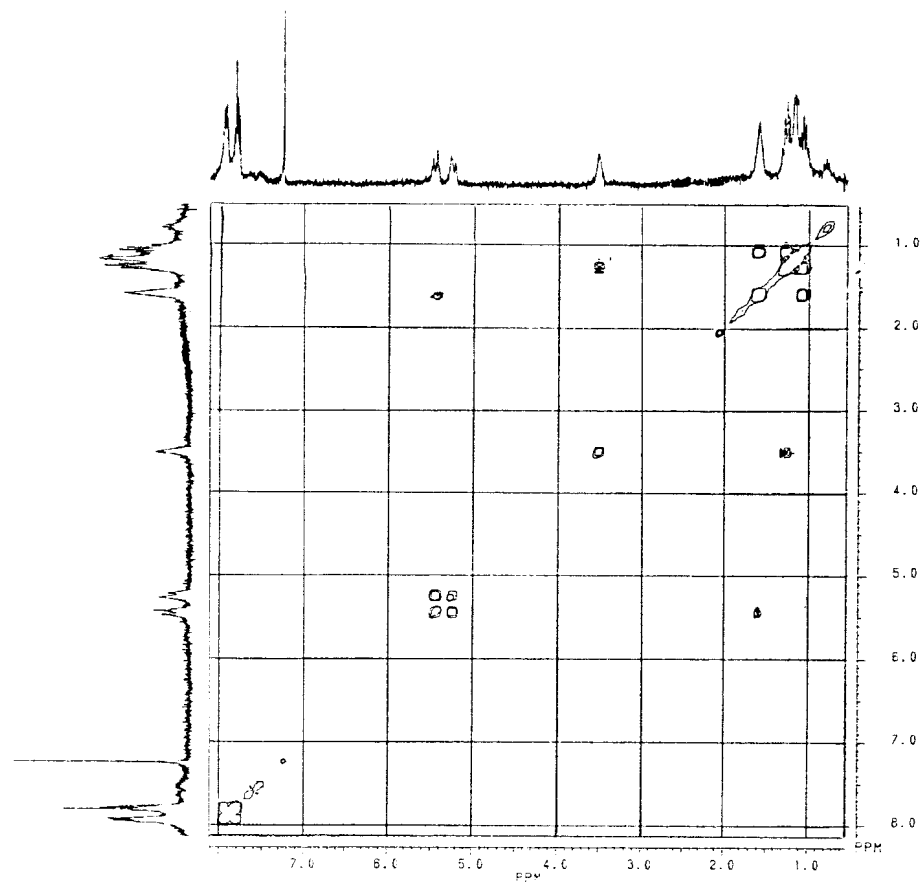


Figura 3.11 Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{H}\times^1\text{H}$ -COSY) de **II** em CDCl_3 e TMS como referência interna.

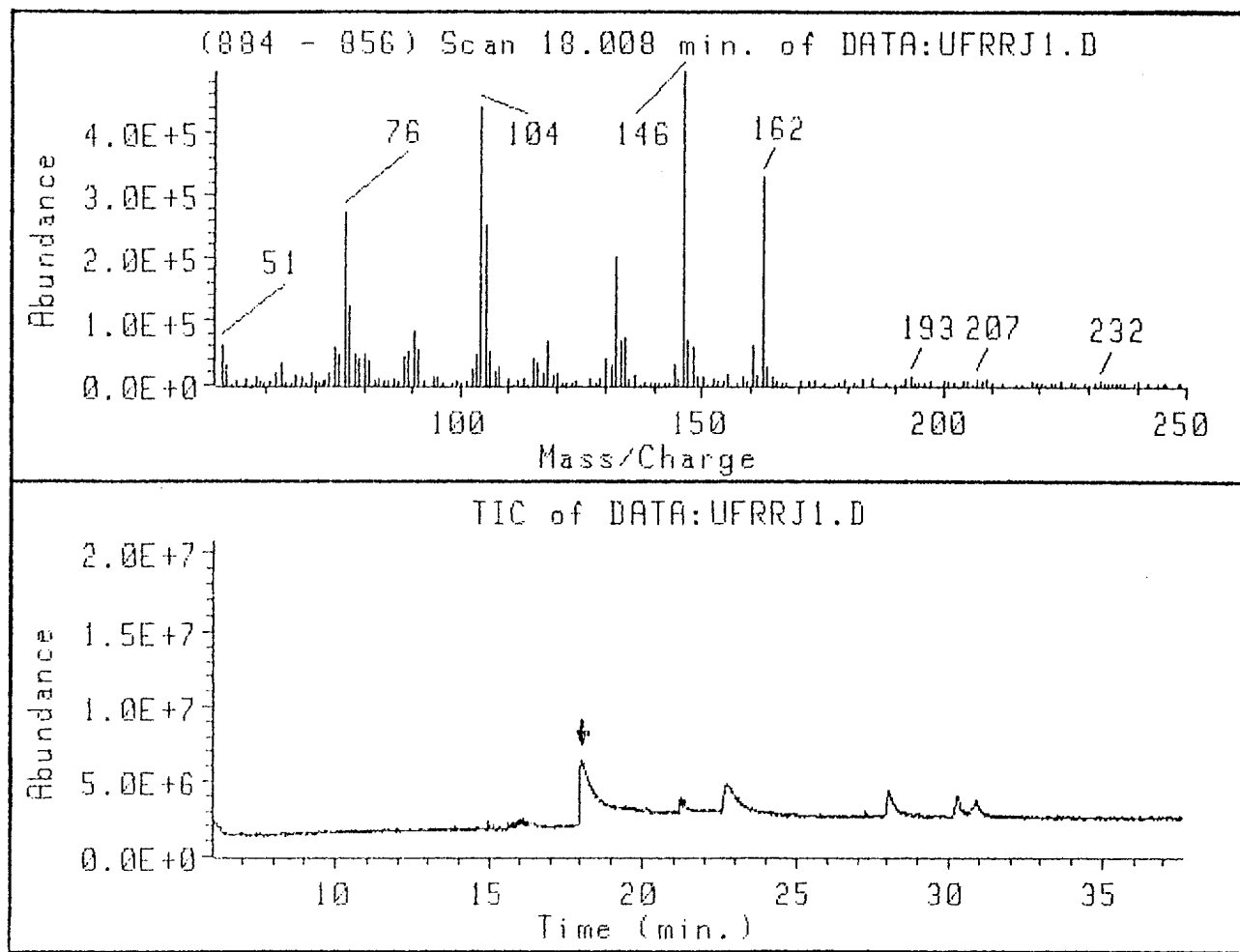


Figura 3.12 Espectro de massas (70 eV) de II .

3445.5, 1715.0, 1591.5, 1252.0=

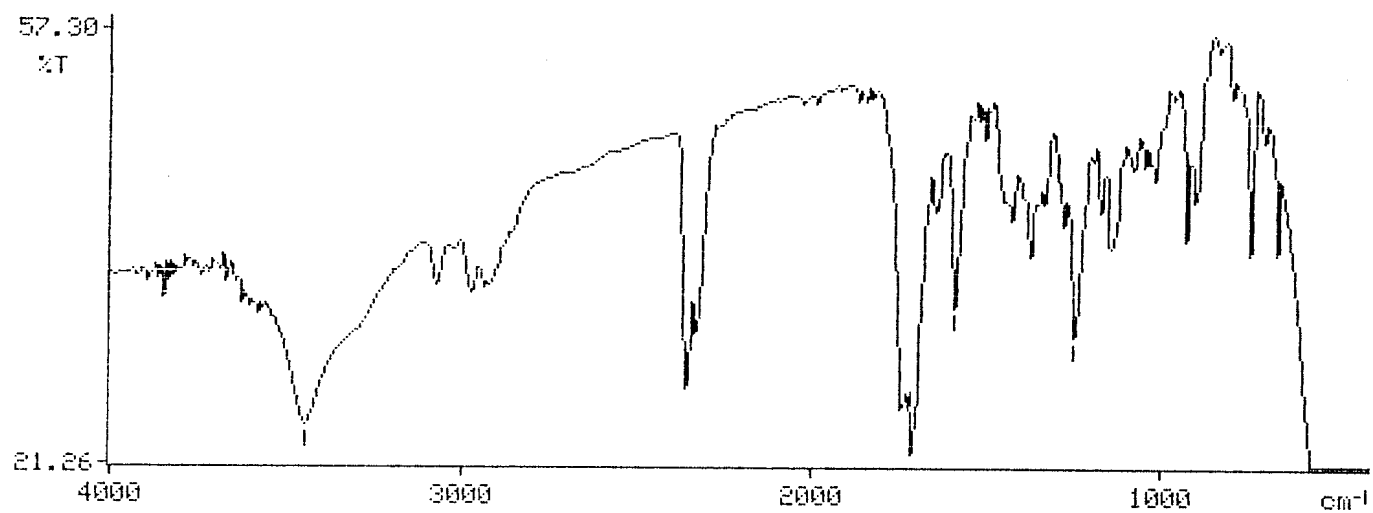


Figura 3.13 Espectro de IV de III, IV e V (KBr).

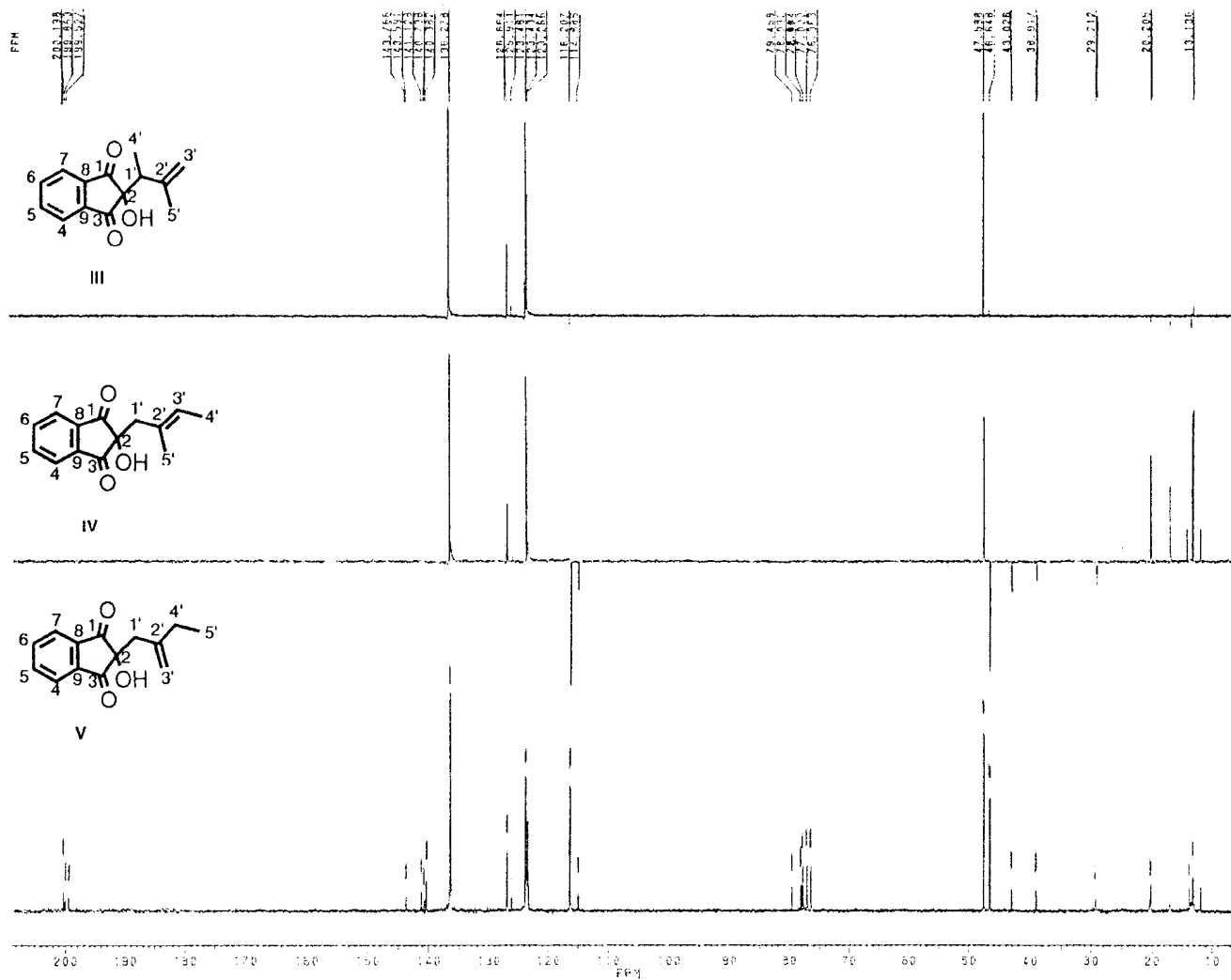


Figura 3.14 Espectro de RMN^{13}C -PND e RMN^{13}C -DEPT com $\theta=90^\circ$ e $\theta=135^\circ$ de III, IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.

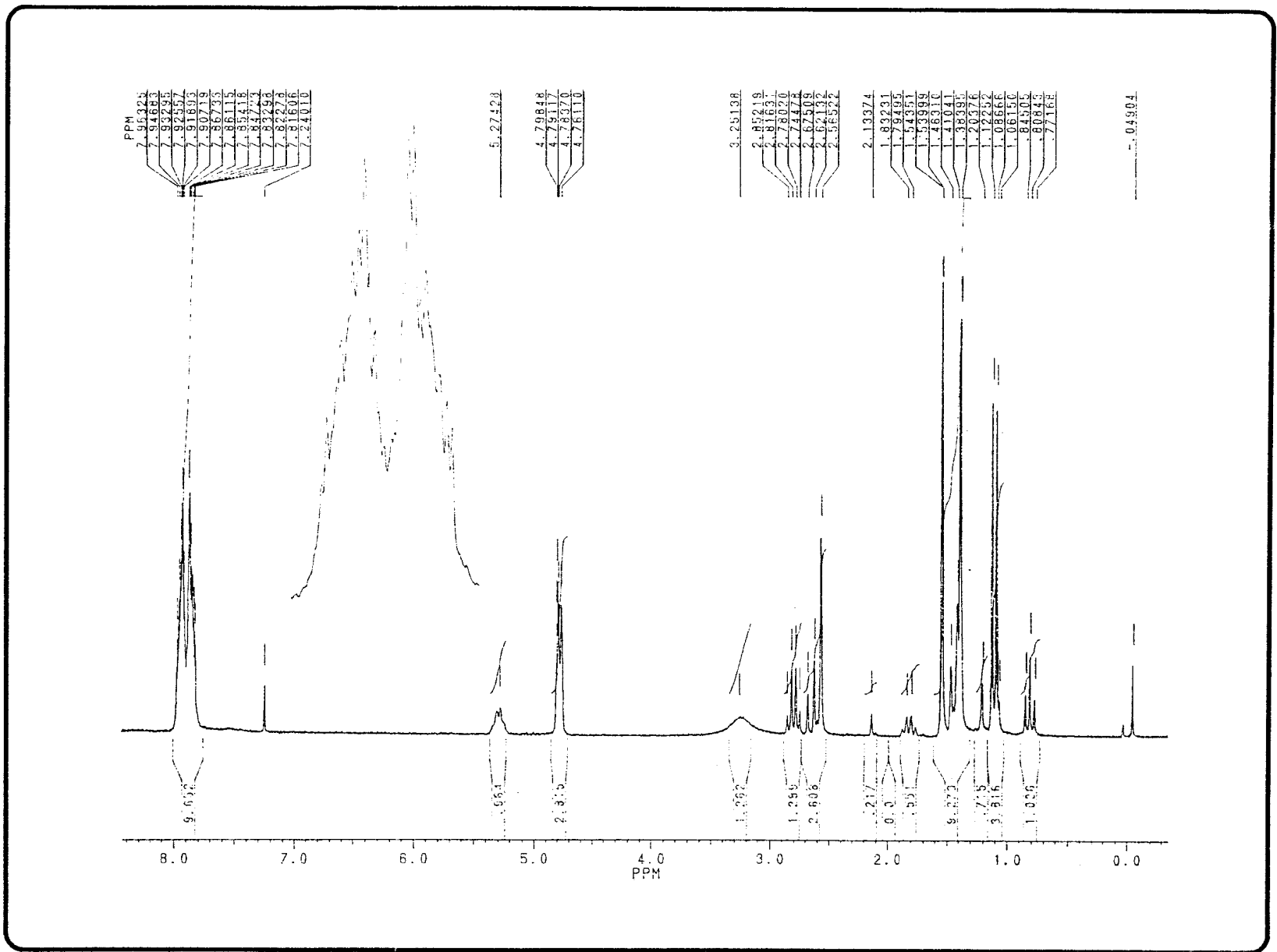


Figura 3.15 Espectro de RMN¹H de III, IV e V em CDCl₃ e TMS como referência interna.

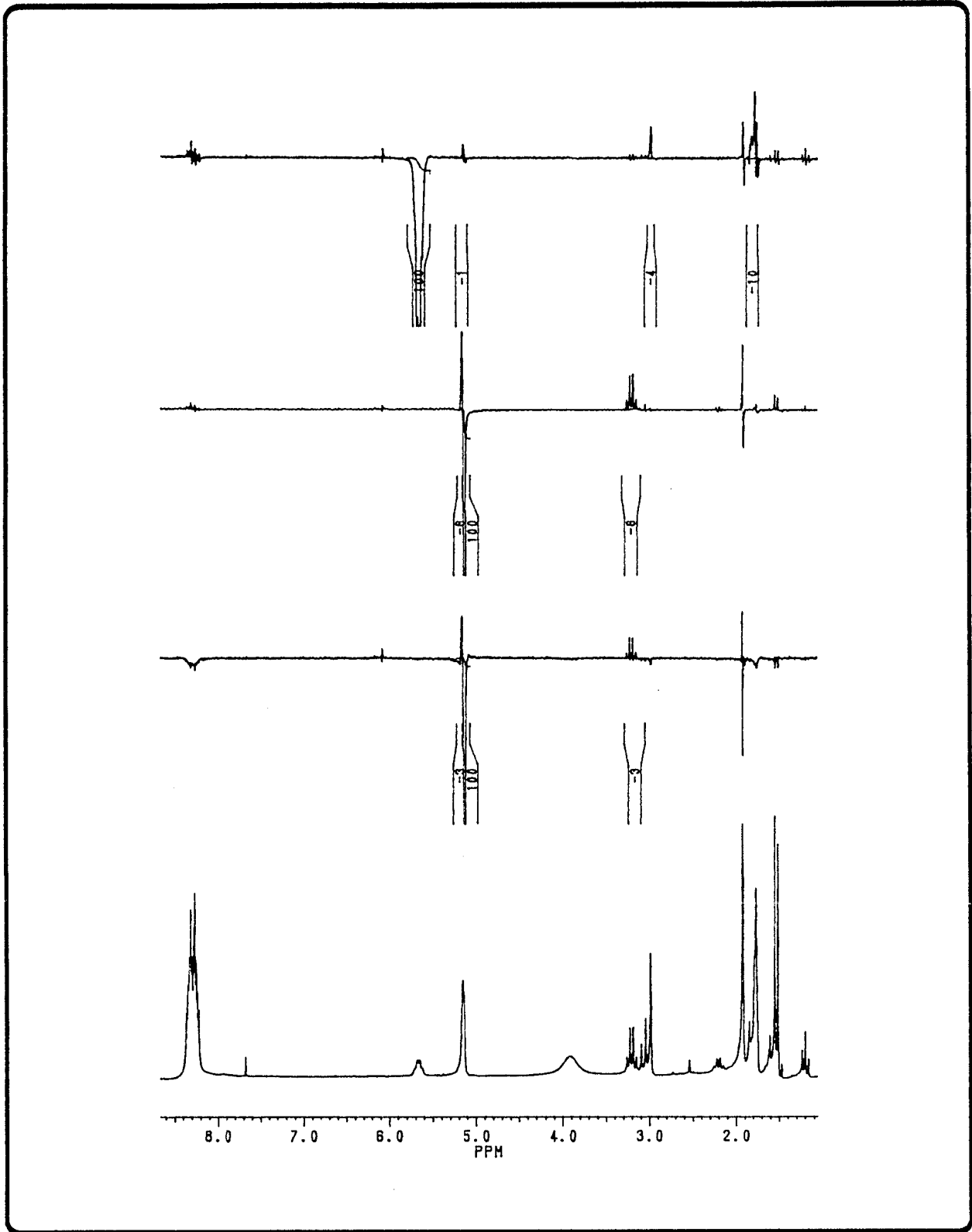


Figura 3.16 Espectro de RMN¹H e NOE de III, IV e V em CDCl₃ e TMS como referência interna.

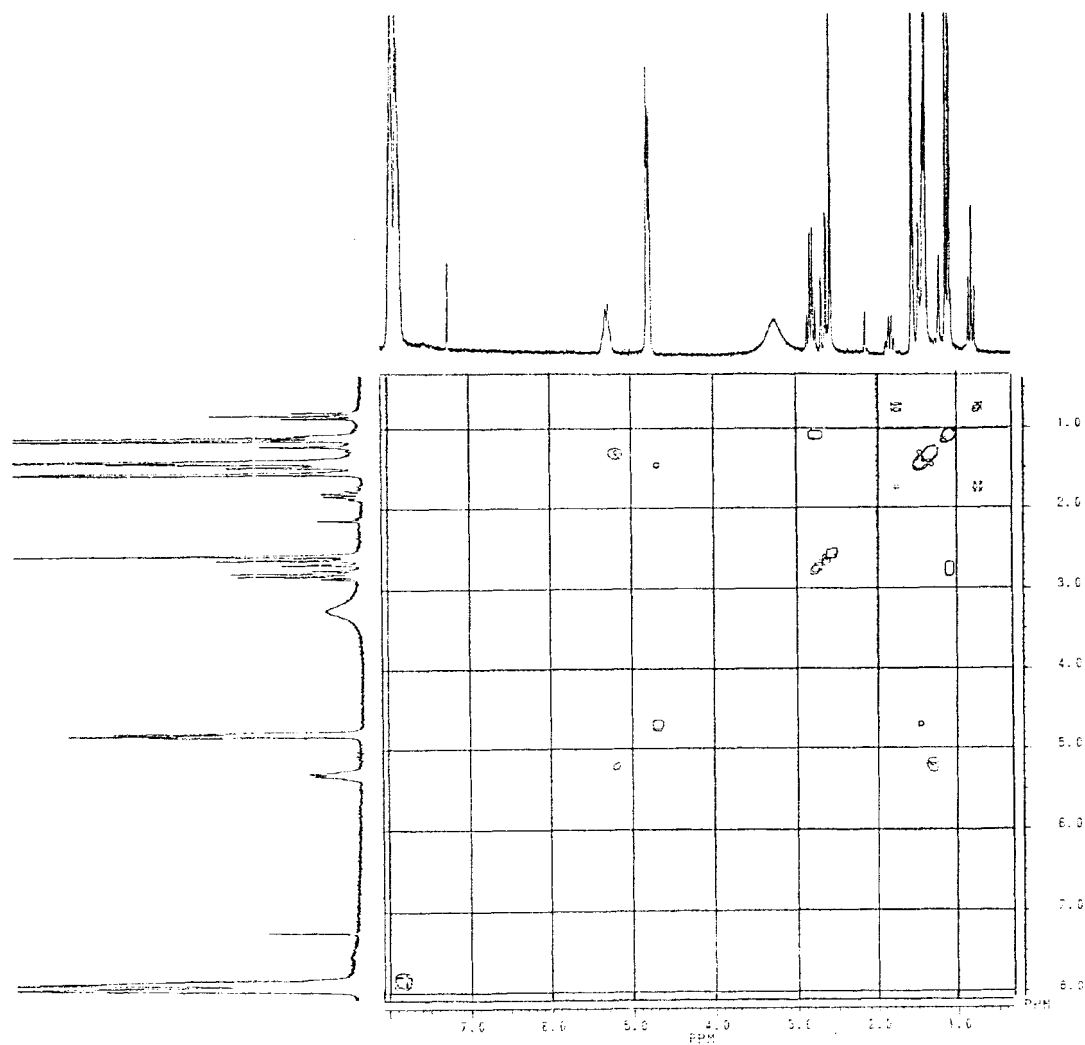


Figura 3.17 Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{H}\times^1\text{H}$ -COSY) de III, IV e V em CDCl_3 e TMS como referência interna.

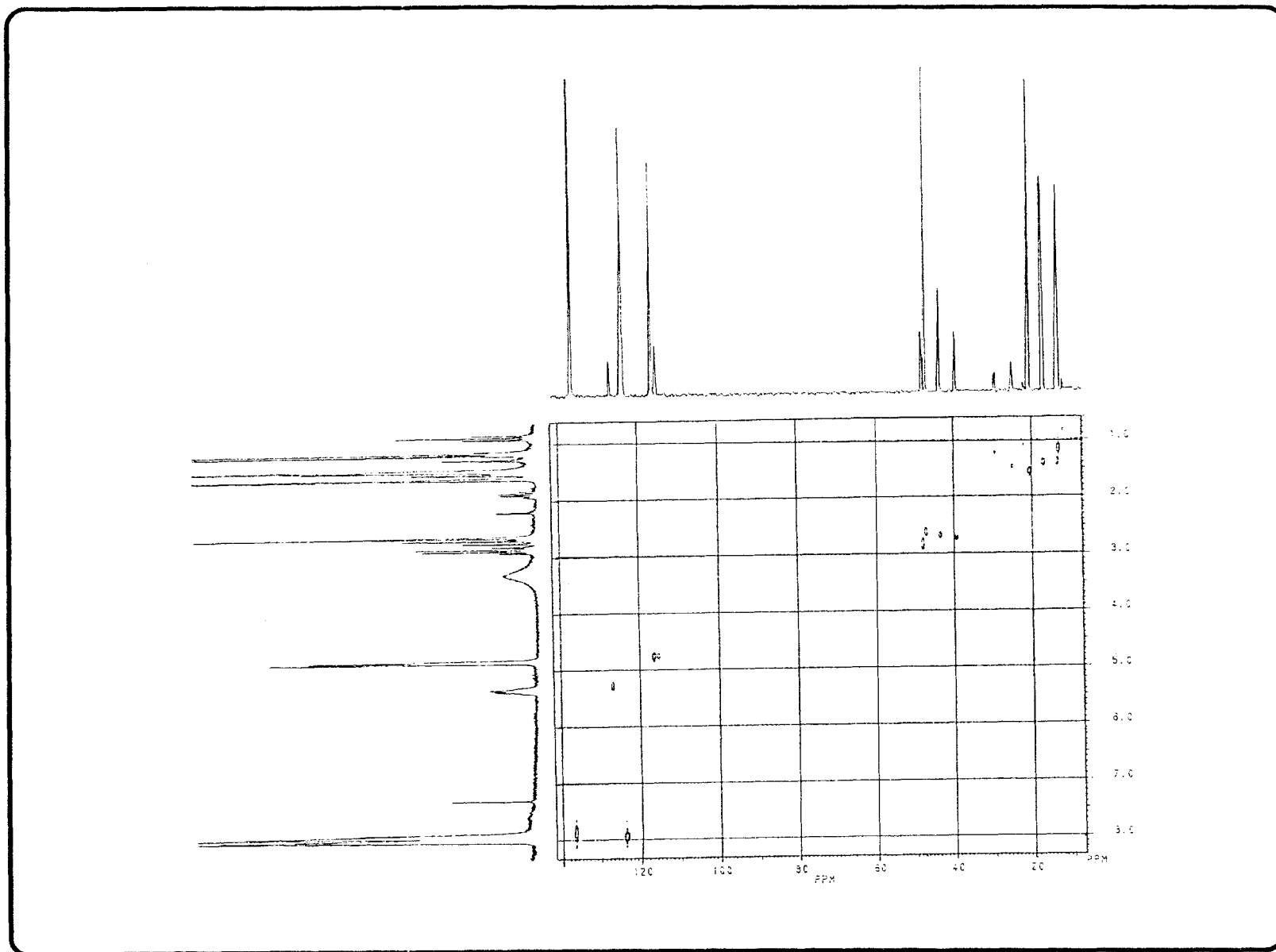


Figura 3.18 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^1\text{J}_{\text{CH}}$) de **III**, **IV** e **V** em CDCl_3 e TMS como referência interna.

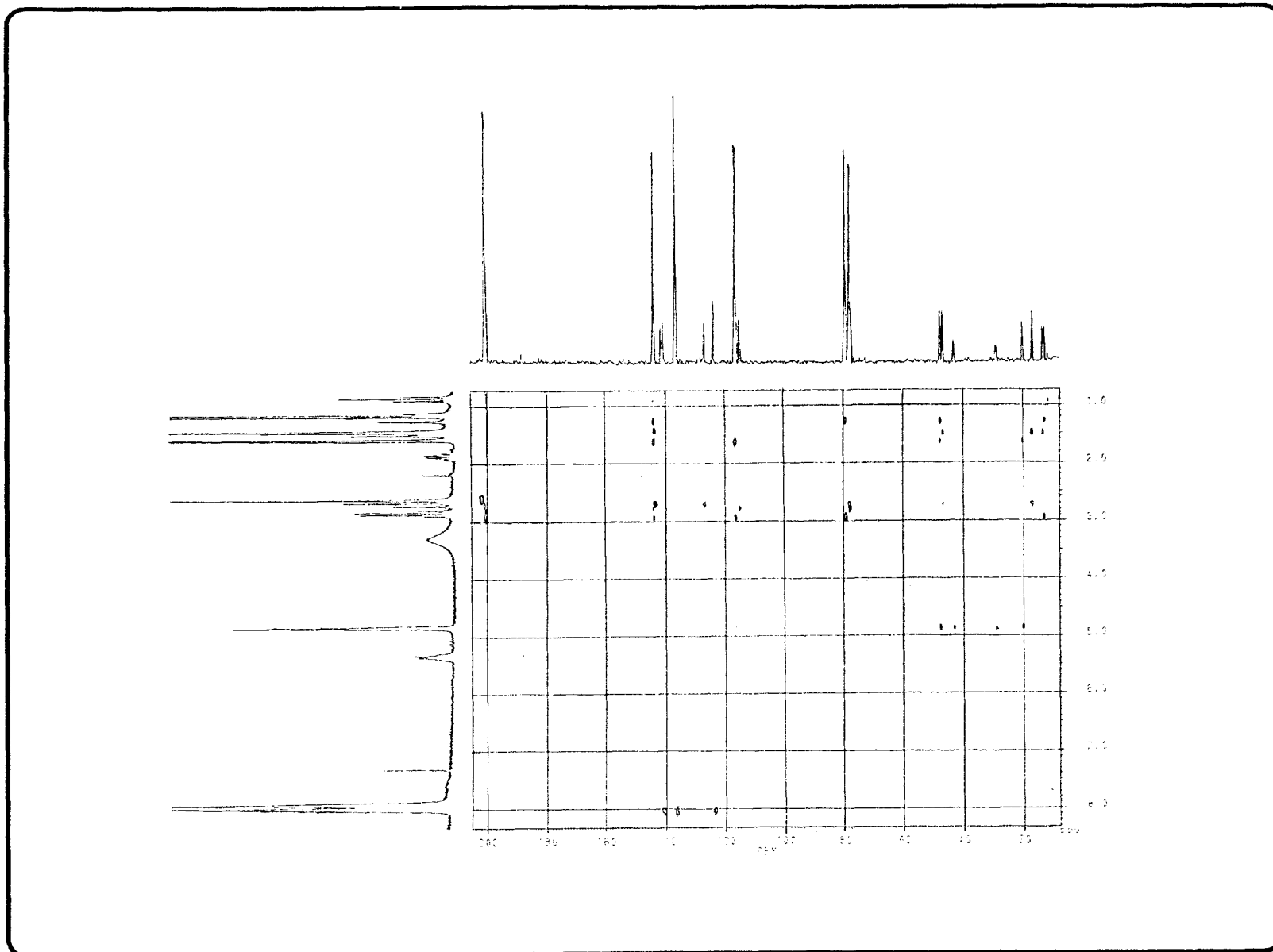


Figura 3.19 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de duas e três ligações [$^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e 3)] de **III**, **IV** e **V** em CDCl_3 e TMS como referência interna.

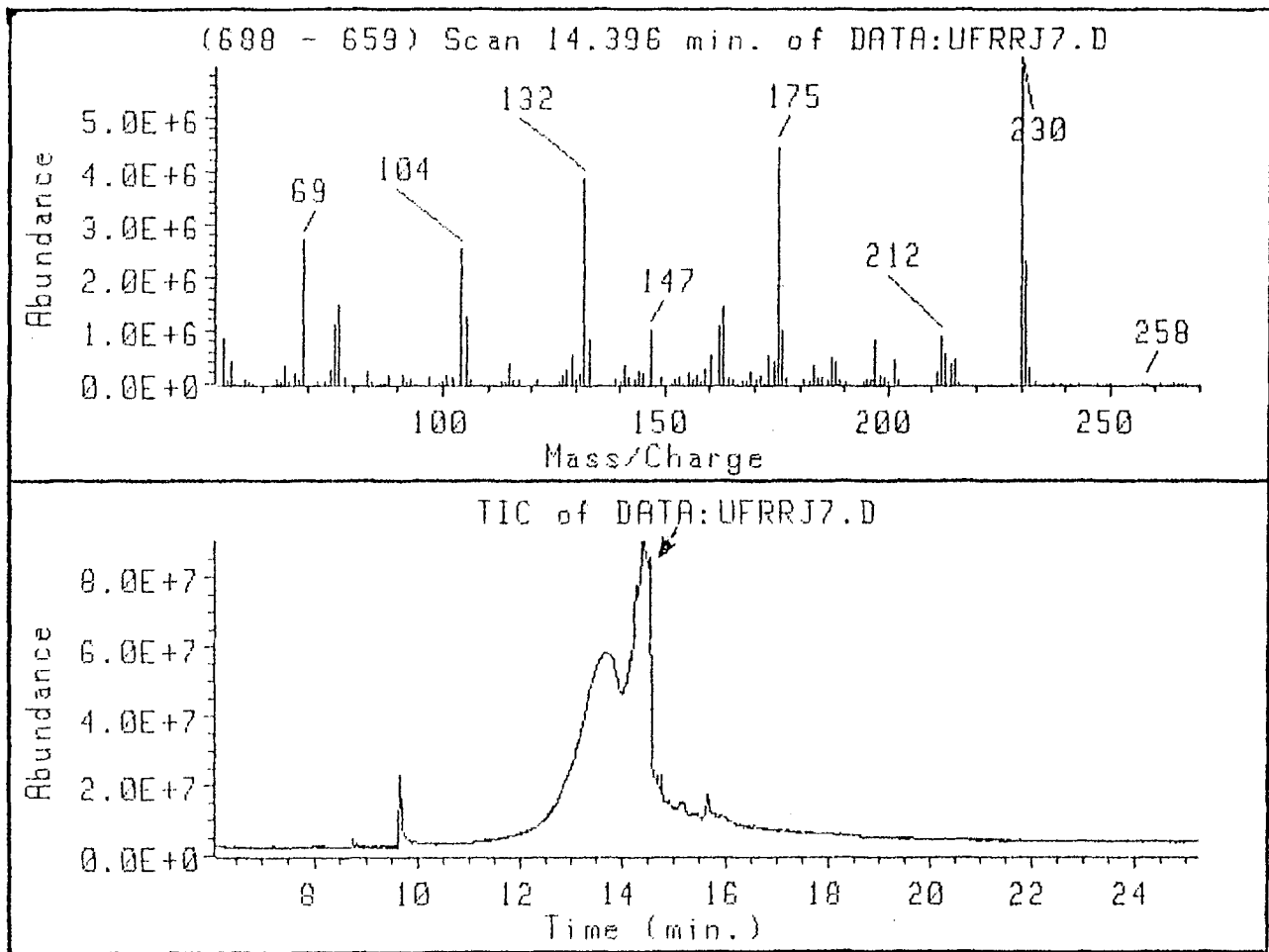


Figura 3.20 Espectro de massas (70 eV) de III e V .

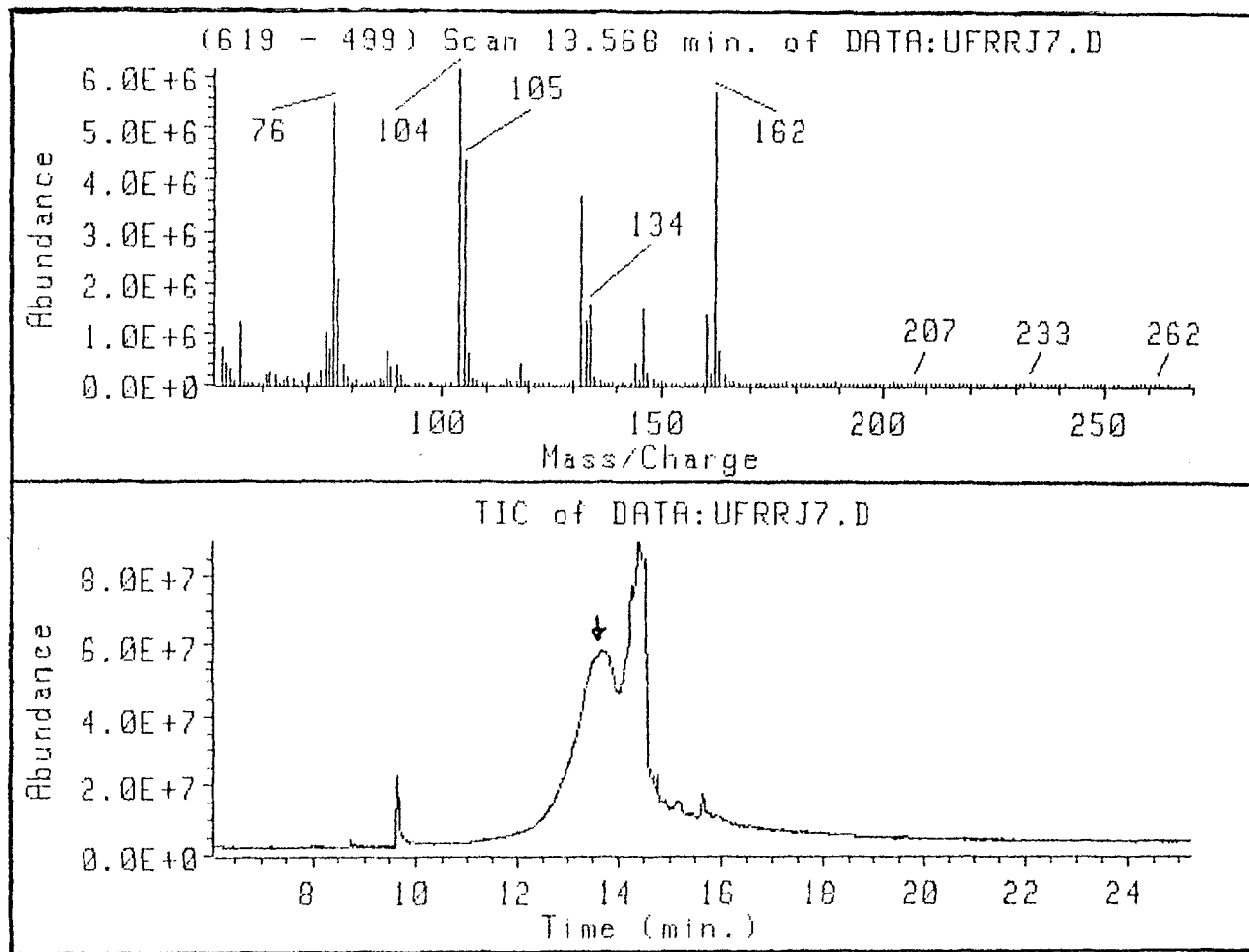


Figura 3.21 Espectro de massas (70 eV) de IV .

3414.7, 2979.9, 1747.7, 1700.7, 1601.5, 984.2, 954.6 =
p-KBr

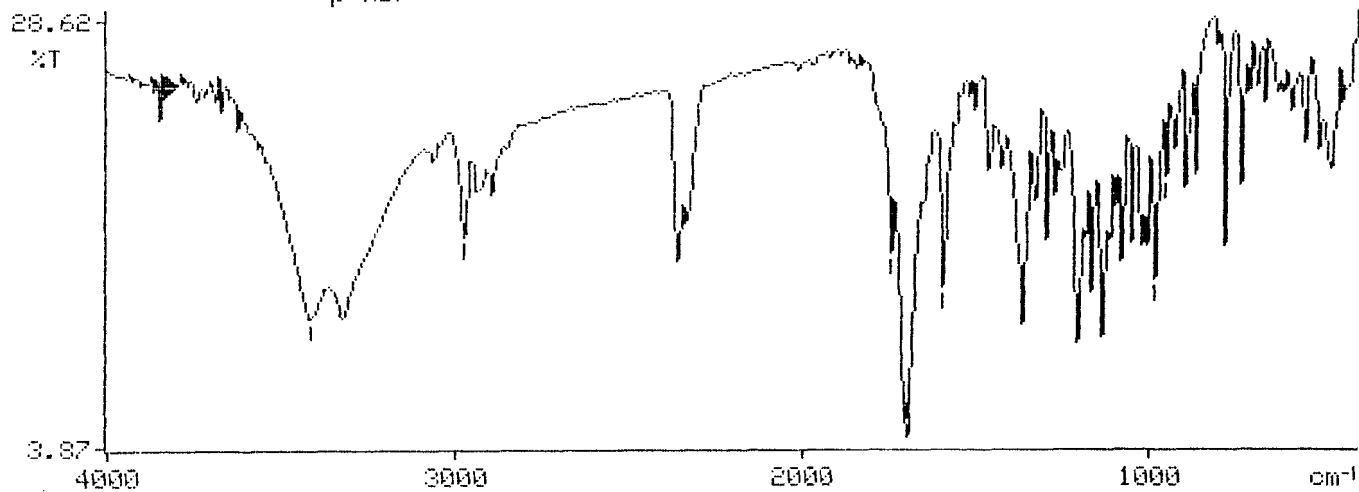


Figura 3.22 Espectro de IV de VI (KBr).

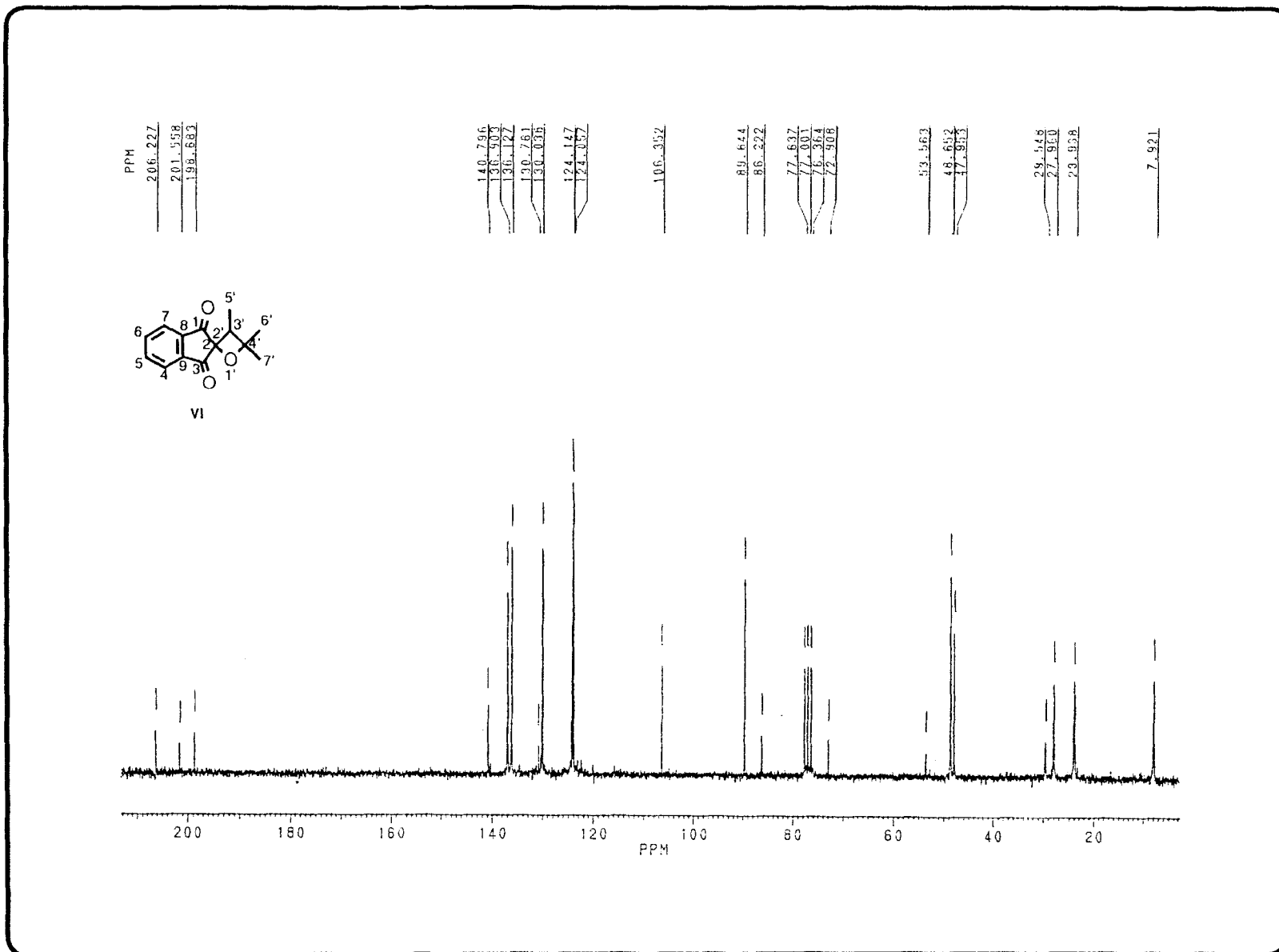


Figura 3.23 Espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado de VI em CDCl₃ e TMS como referência interna.

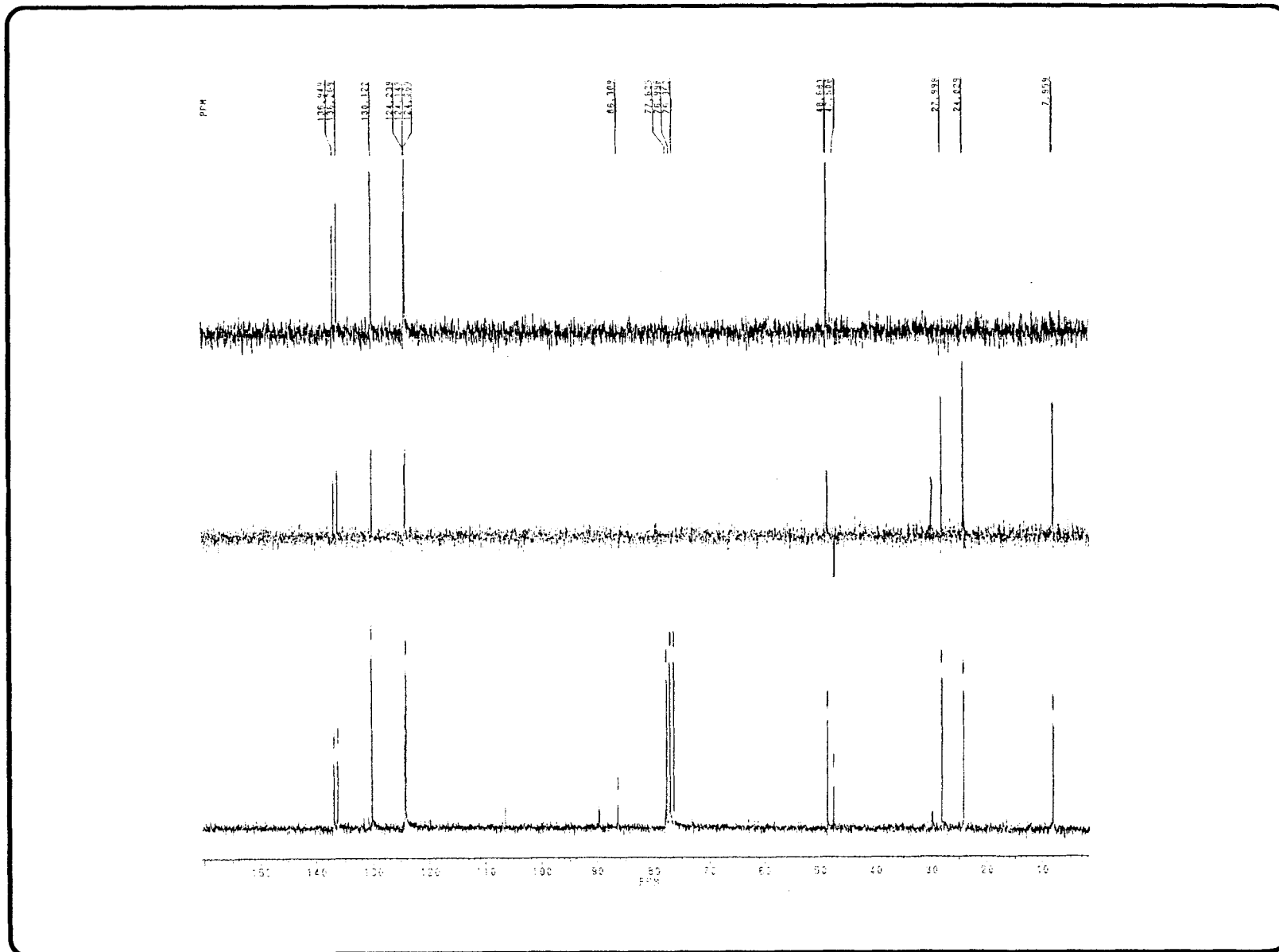


Figura 3.24 Espectro de RMN ^{13}C -PND e RMN ^{13}C -DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de **VI** em CDCl_3 e TMS como referência interna.

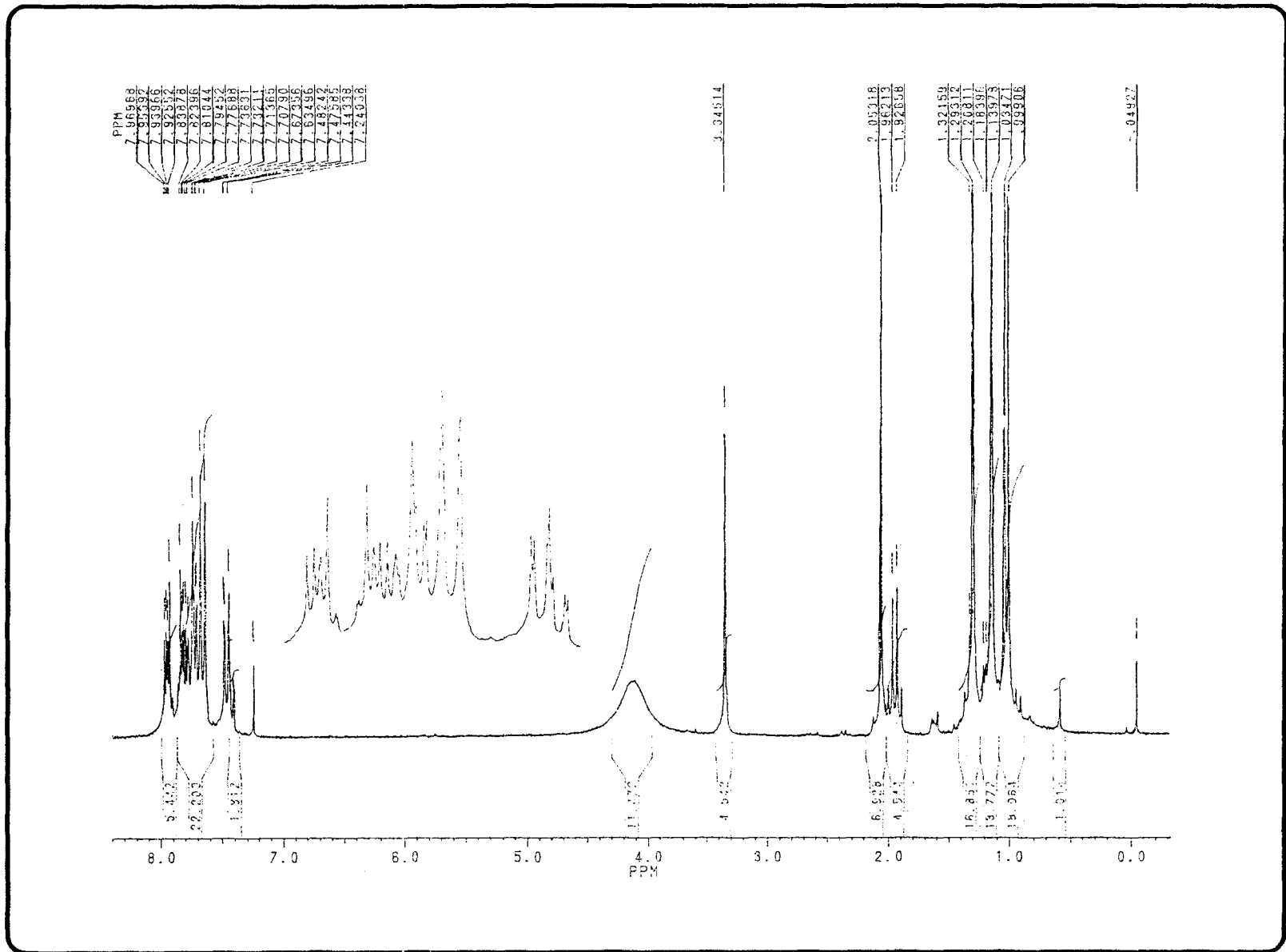


Figura 3.25 Espectro de RMN¹H de VI em CDCl₃ e TMS como referência interna.

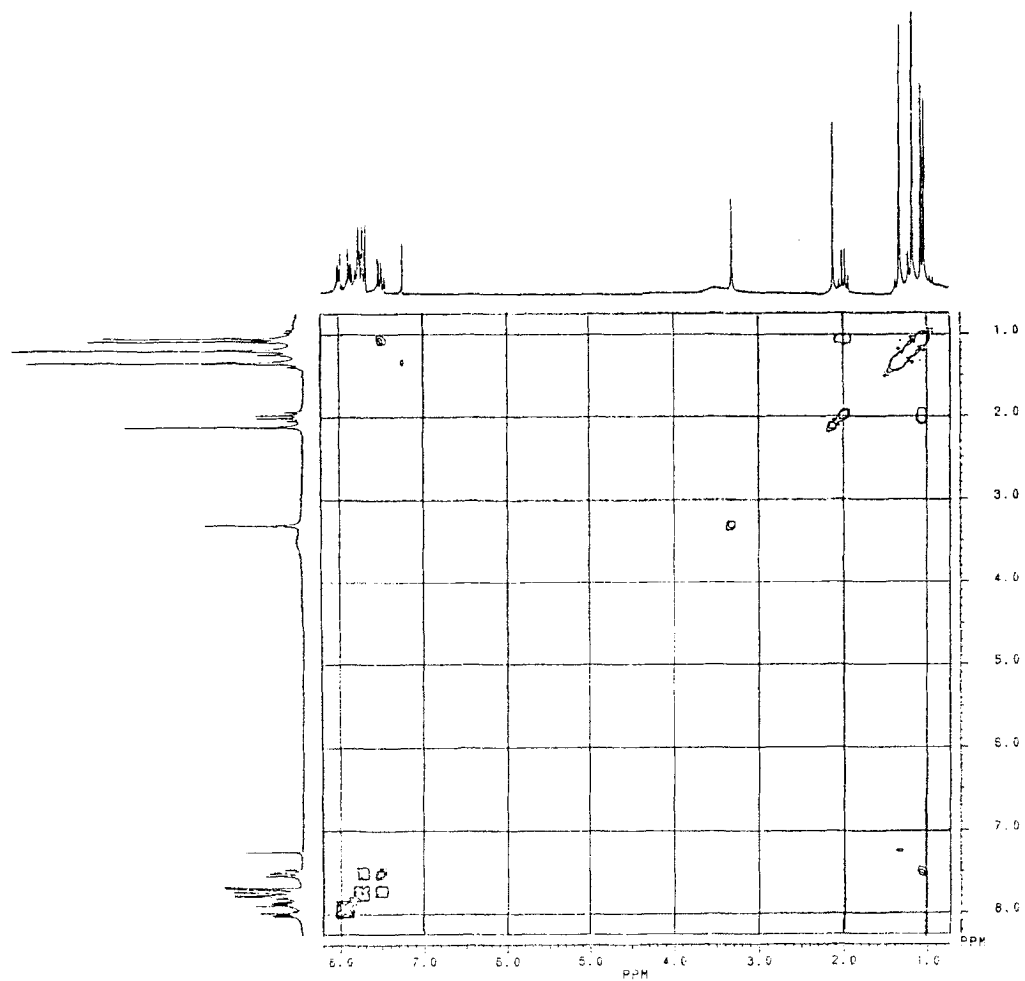


Figura 3.26 Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{H}\times^1\text{H}$ -COSY) de VI em CDCl_3 e TMS como referência interna.

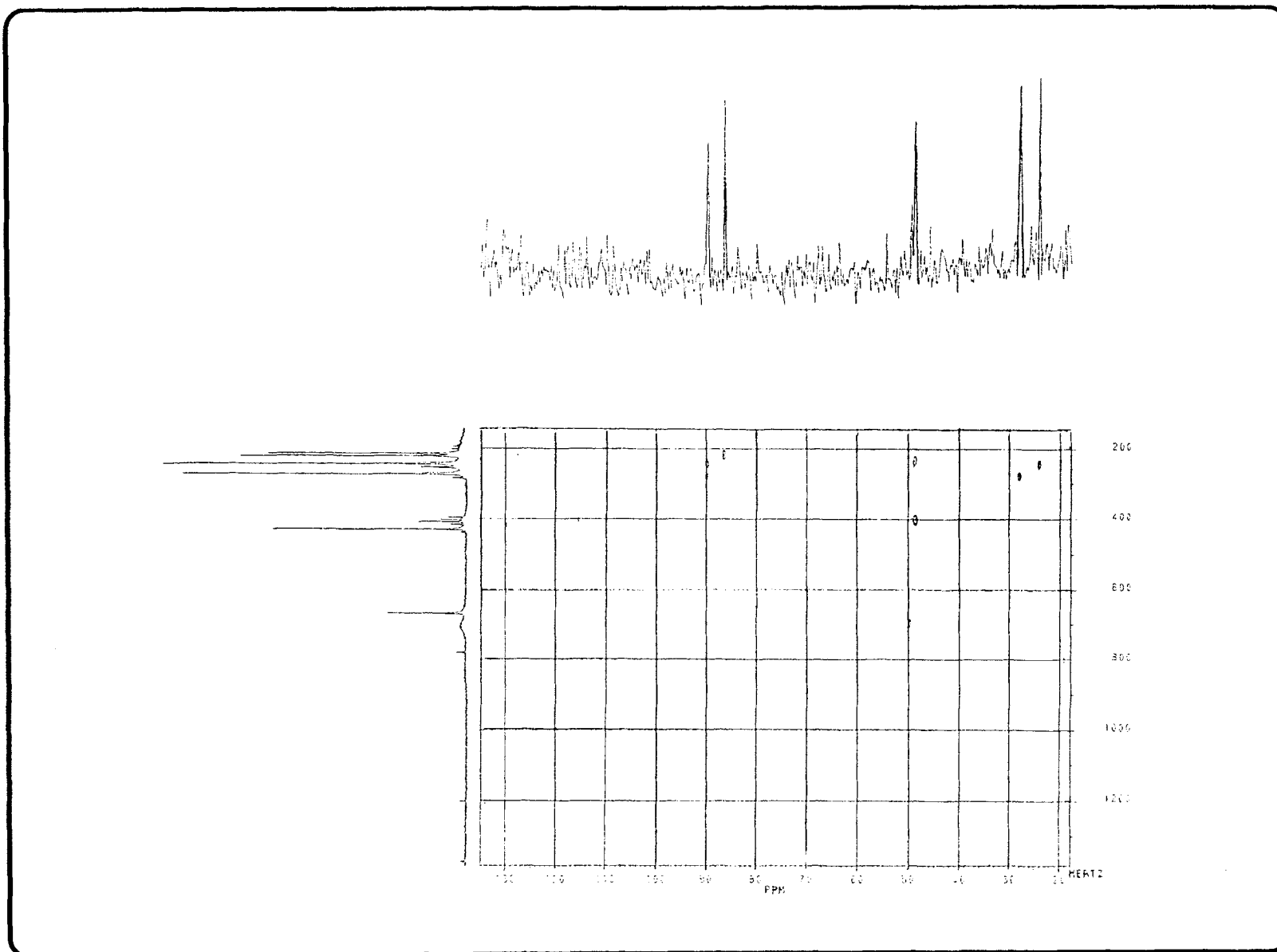


Figura 3.27 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{H}\times^{13}\text{C-COSY-}^1J_{\text{CH}}$) de VI em CDCl_3 e TMS como referência interna.

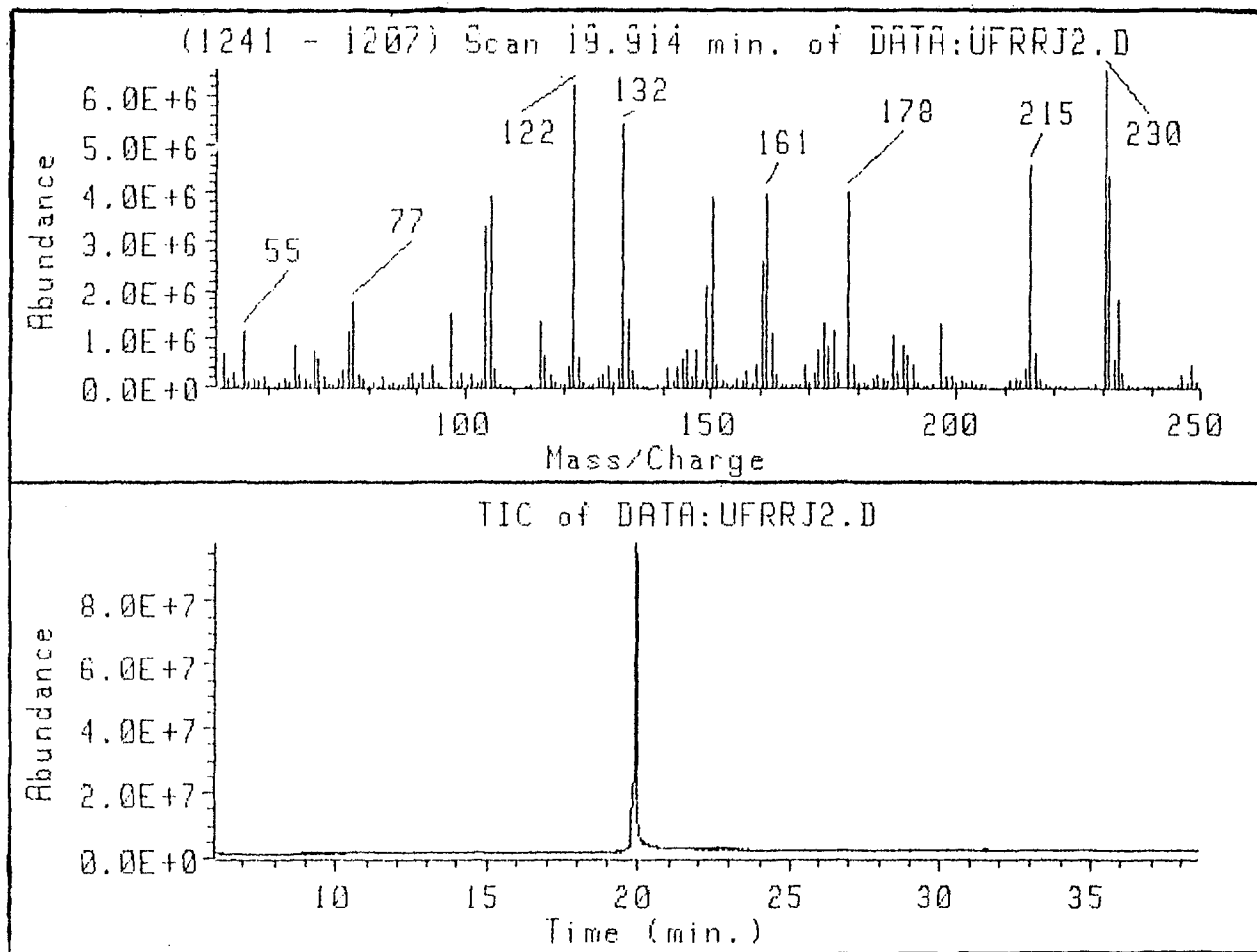


Figura 3.28 Espectro de massas (70 eV) de VI.

3587.7, 1719.5, 1602.2, 899.9=

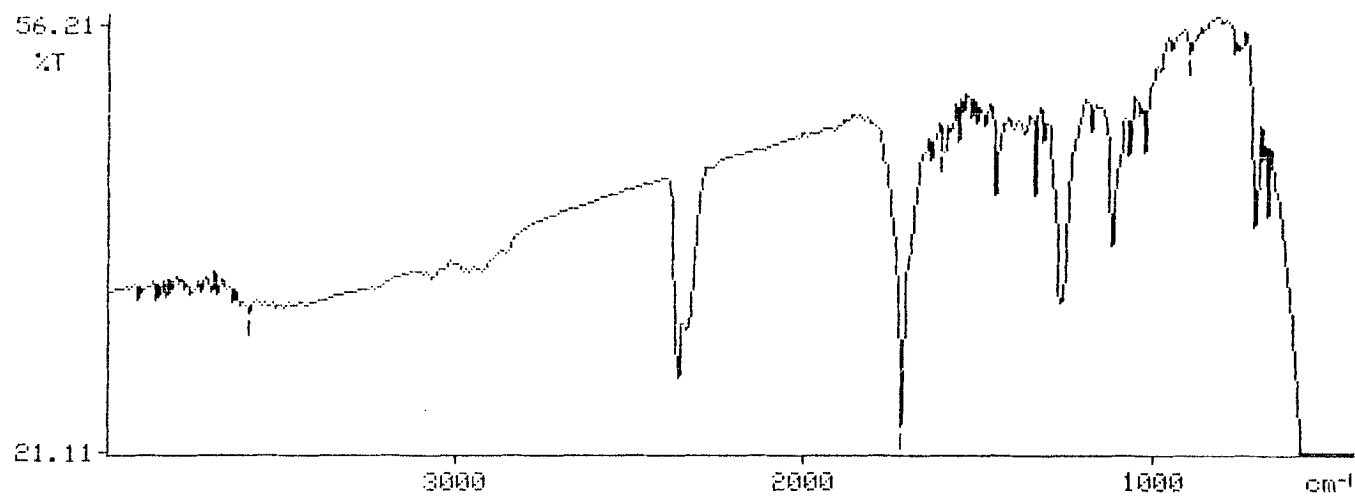


Figura 3.29 Espectro de IV de VII (KBr).

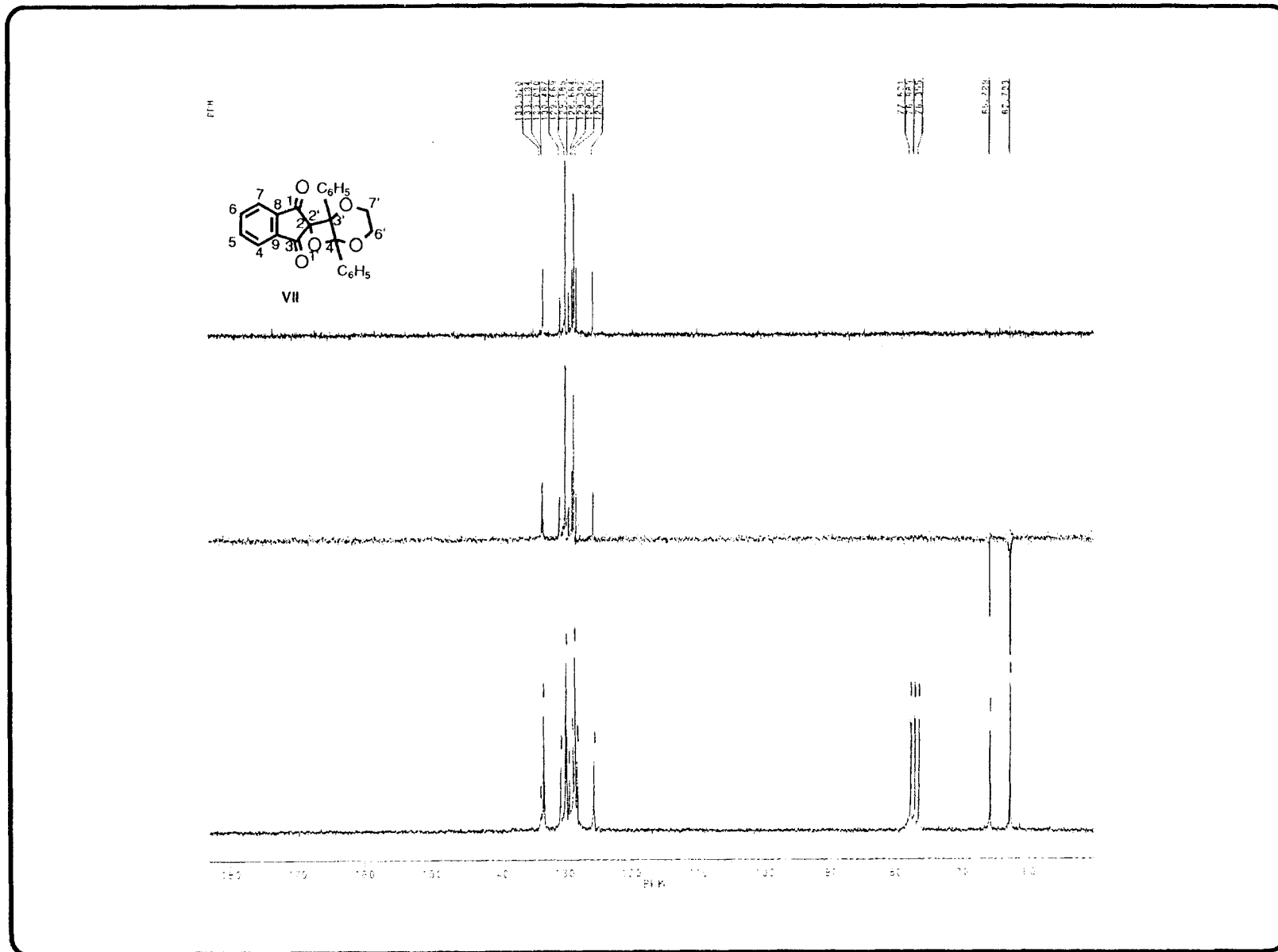


Figura 3.30 Espectro de RMN¹³C-PND e RMN¹³C-DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de VII em CDCl₃ e TMS como referência interna.

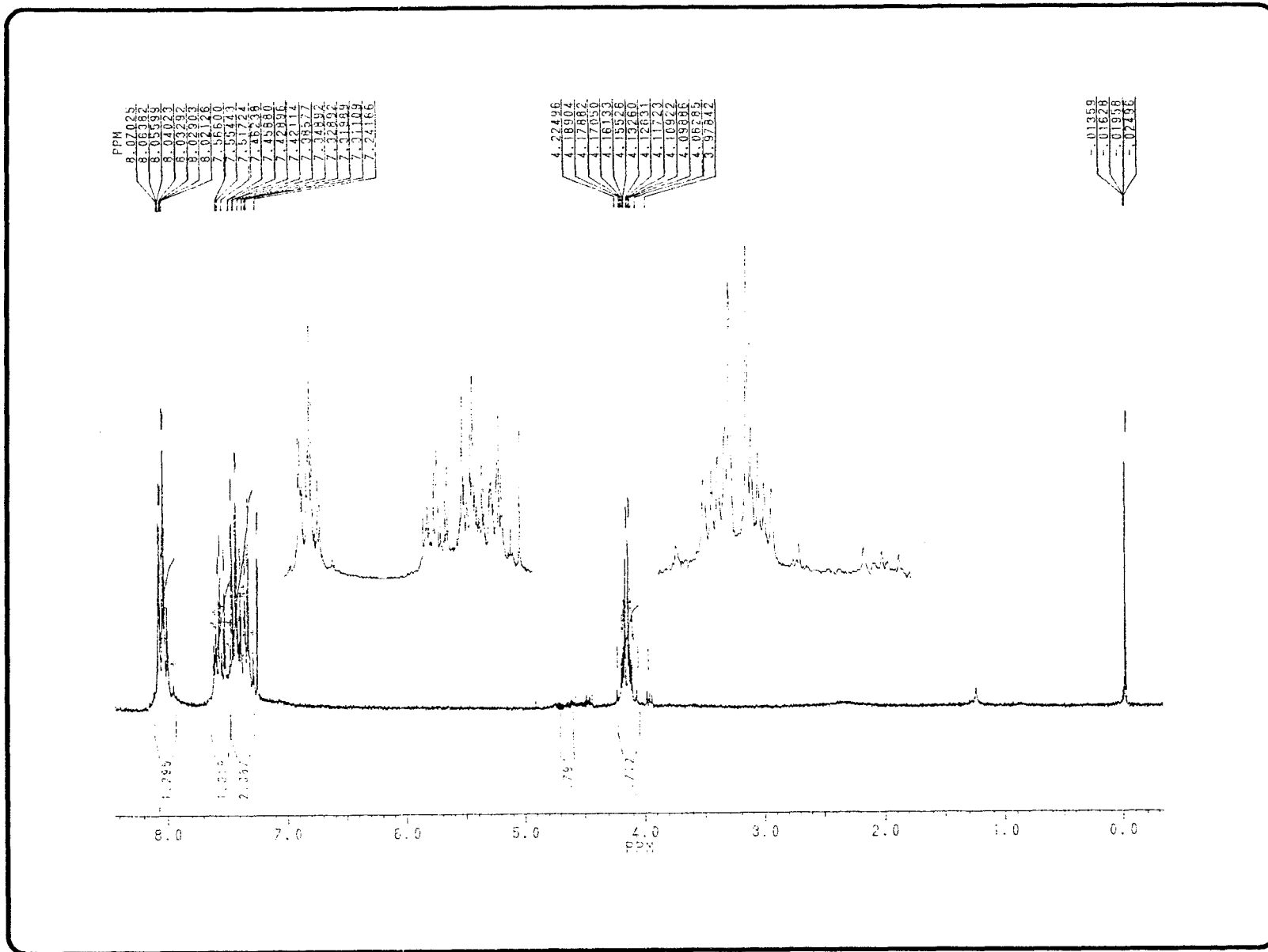


Figura 3.31 Espectro de RMN¹H de **VII** em CDCl₃ e TMS como referência interna.

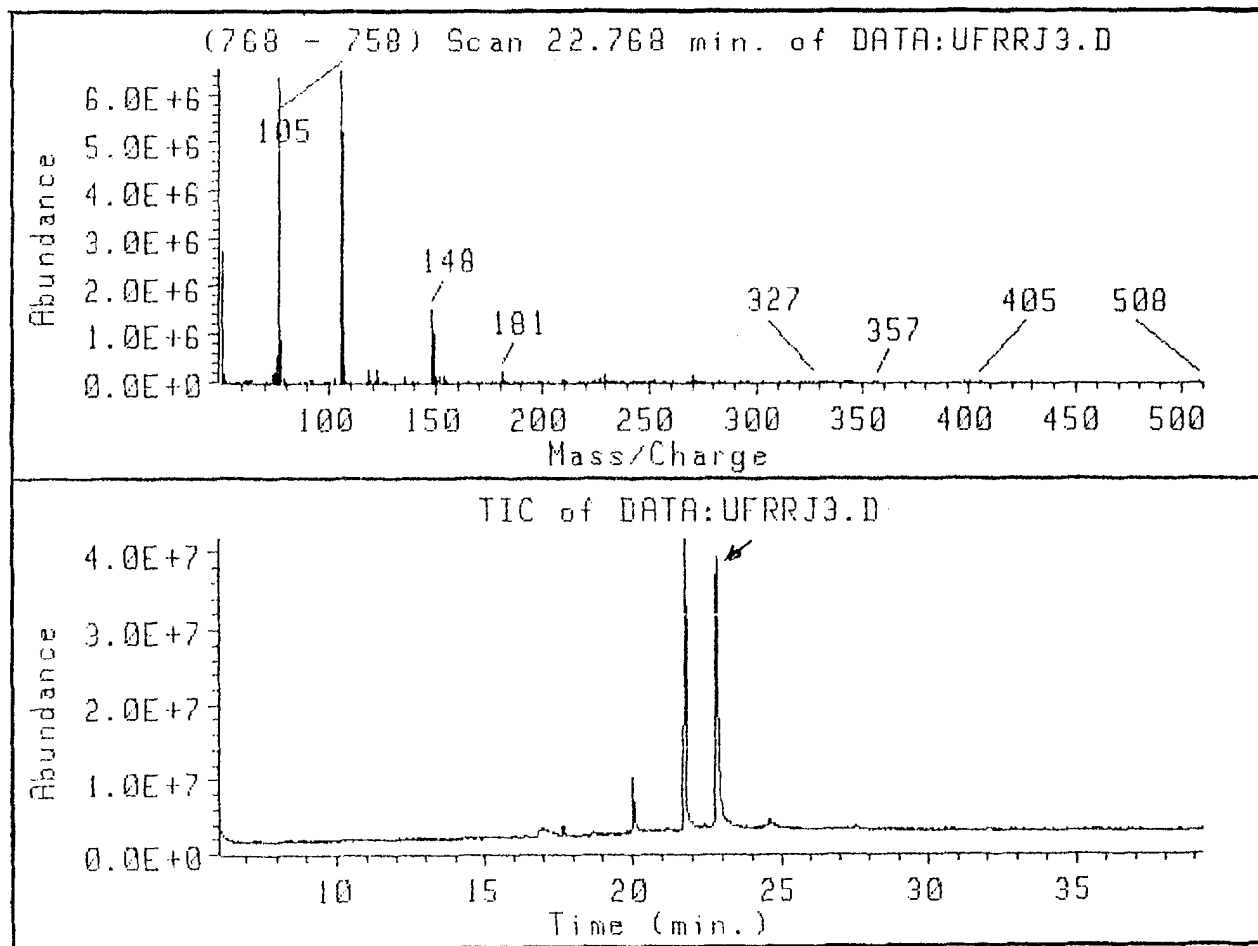


Figura 3.32 Espectro de massas (70 eV) de VII .

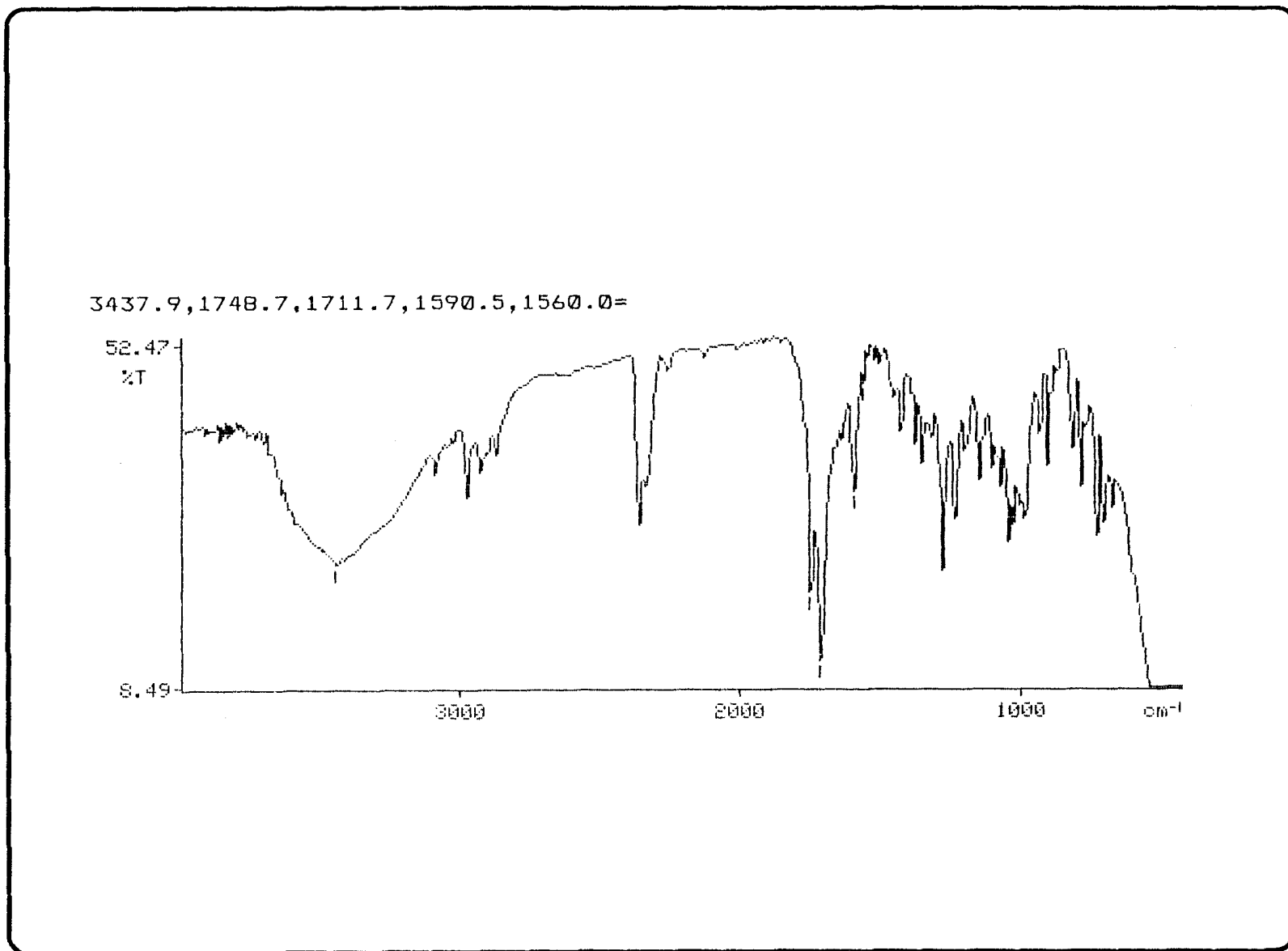


Figura 3.33 Espectro de IV de VIII (KBr).

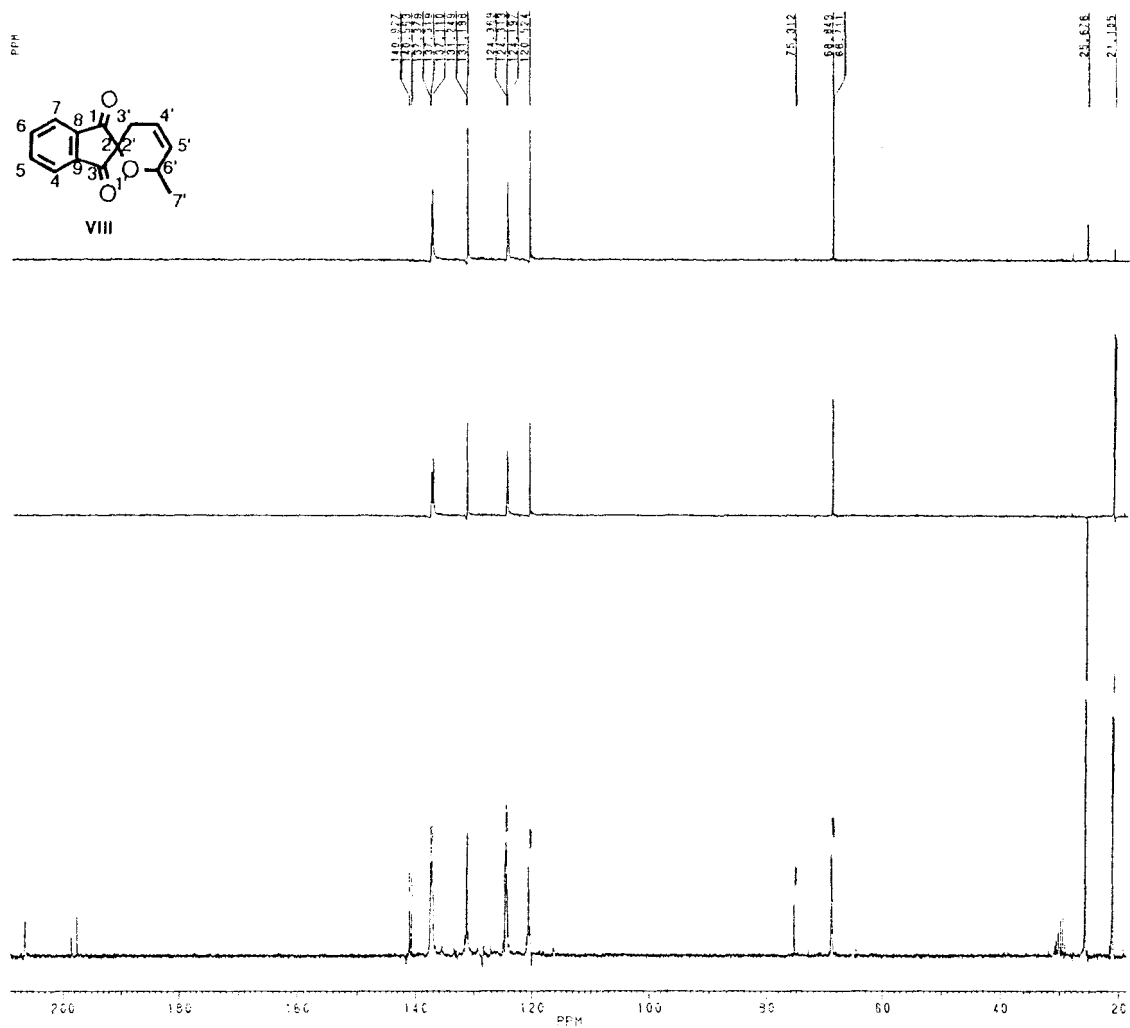


Figura 3.34 Espectro de RMN¹³C-PND e RMN¹³C-DEPT com $\Theta=90^\circ$ e $\Theta=135^\circ$ de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

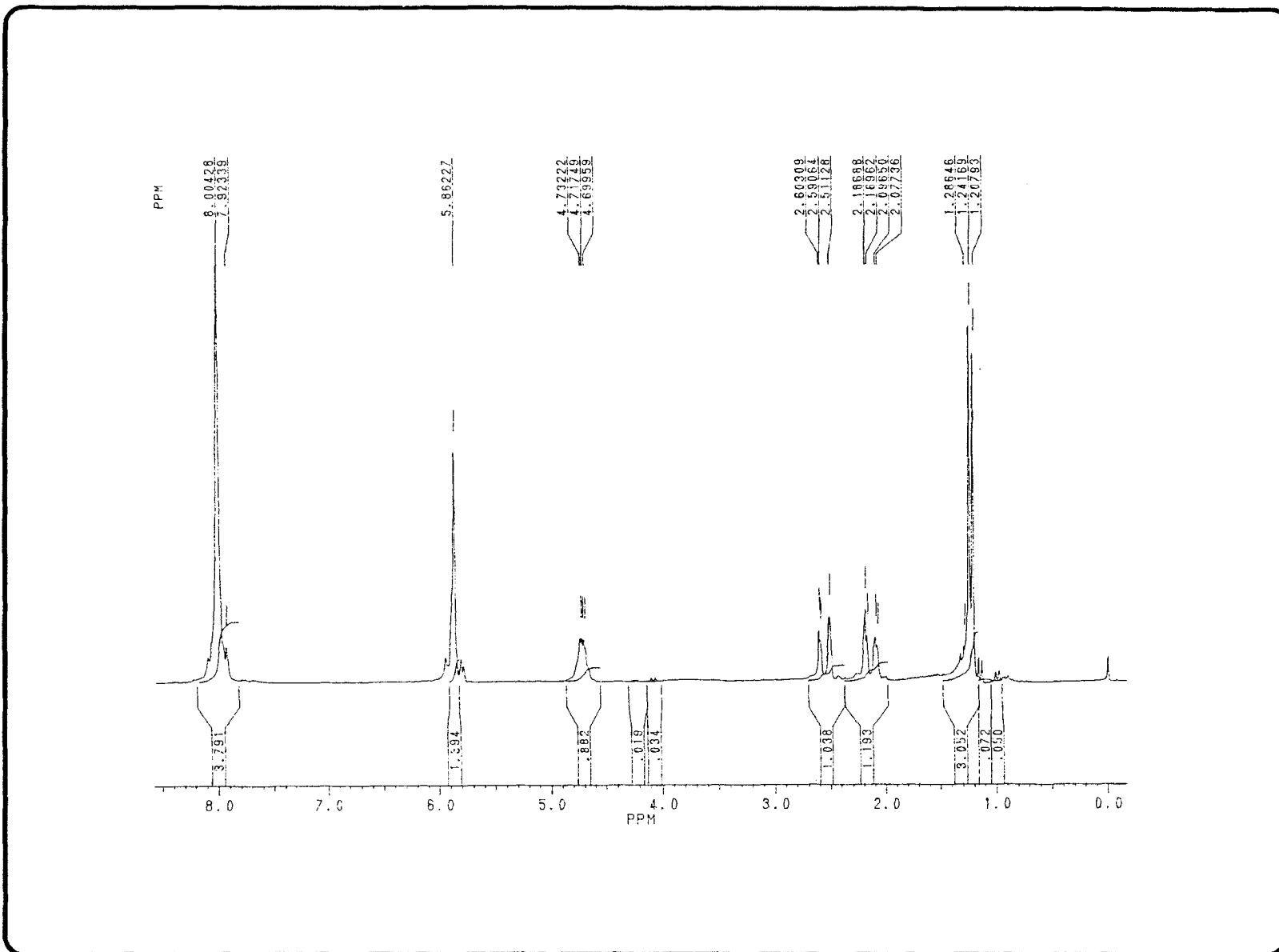


Figura 3.35 Espectro de RMN ^1H de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

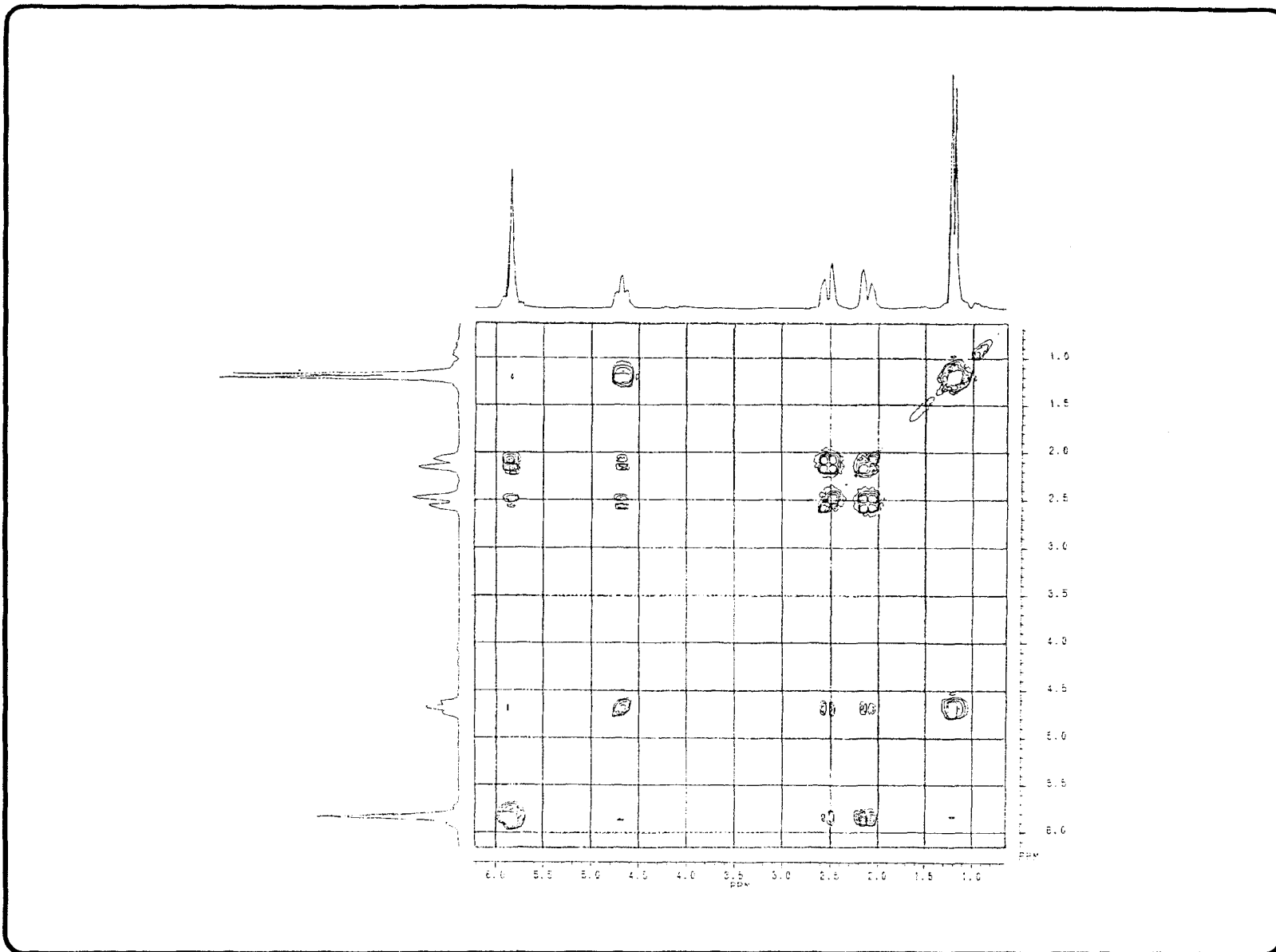


Figura 3.36 Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{H}\times^1\text{H}$ -COSY) de **VIII** em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

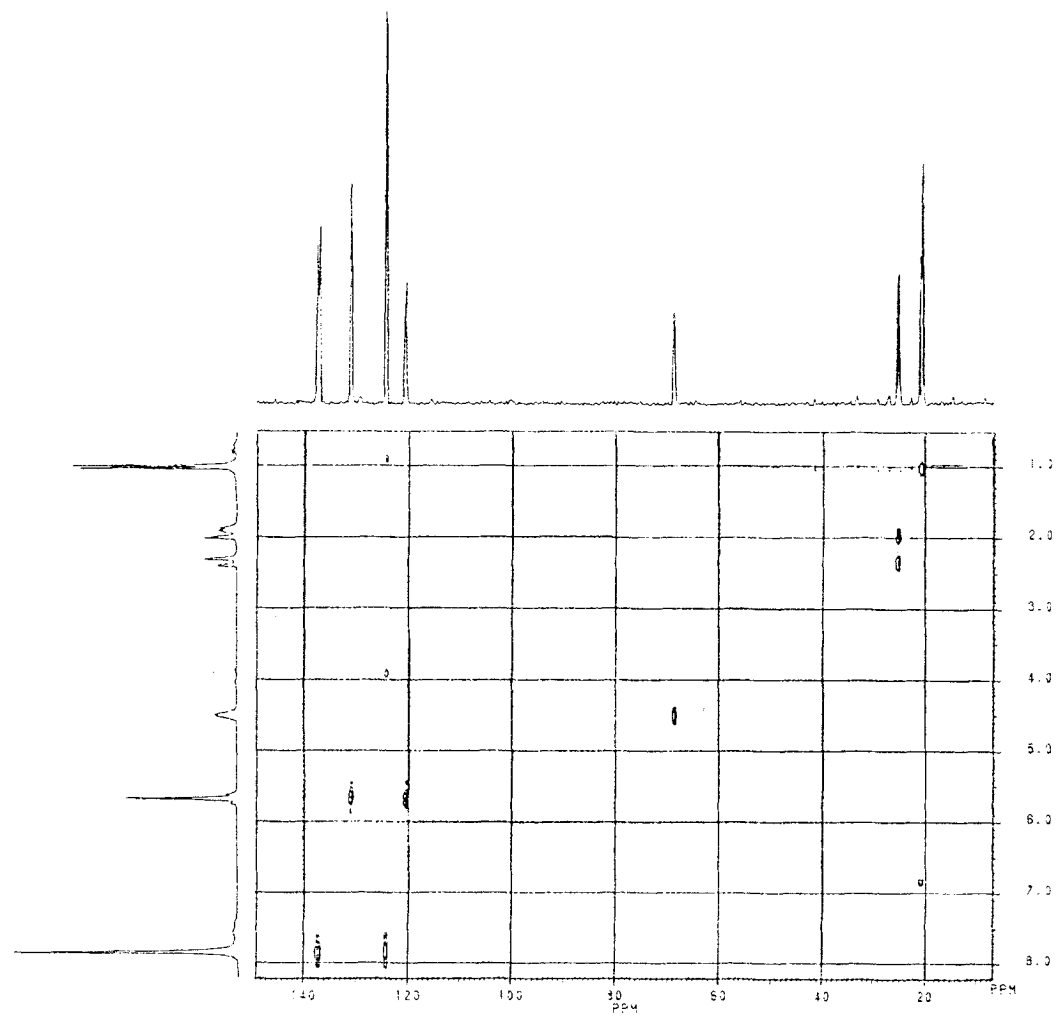


Figura 3.37 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- $^1J_{\text{CH}}$) de VIII em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

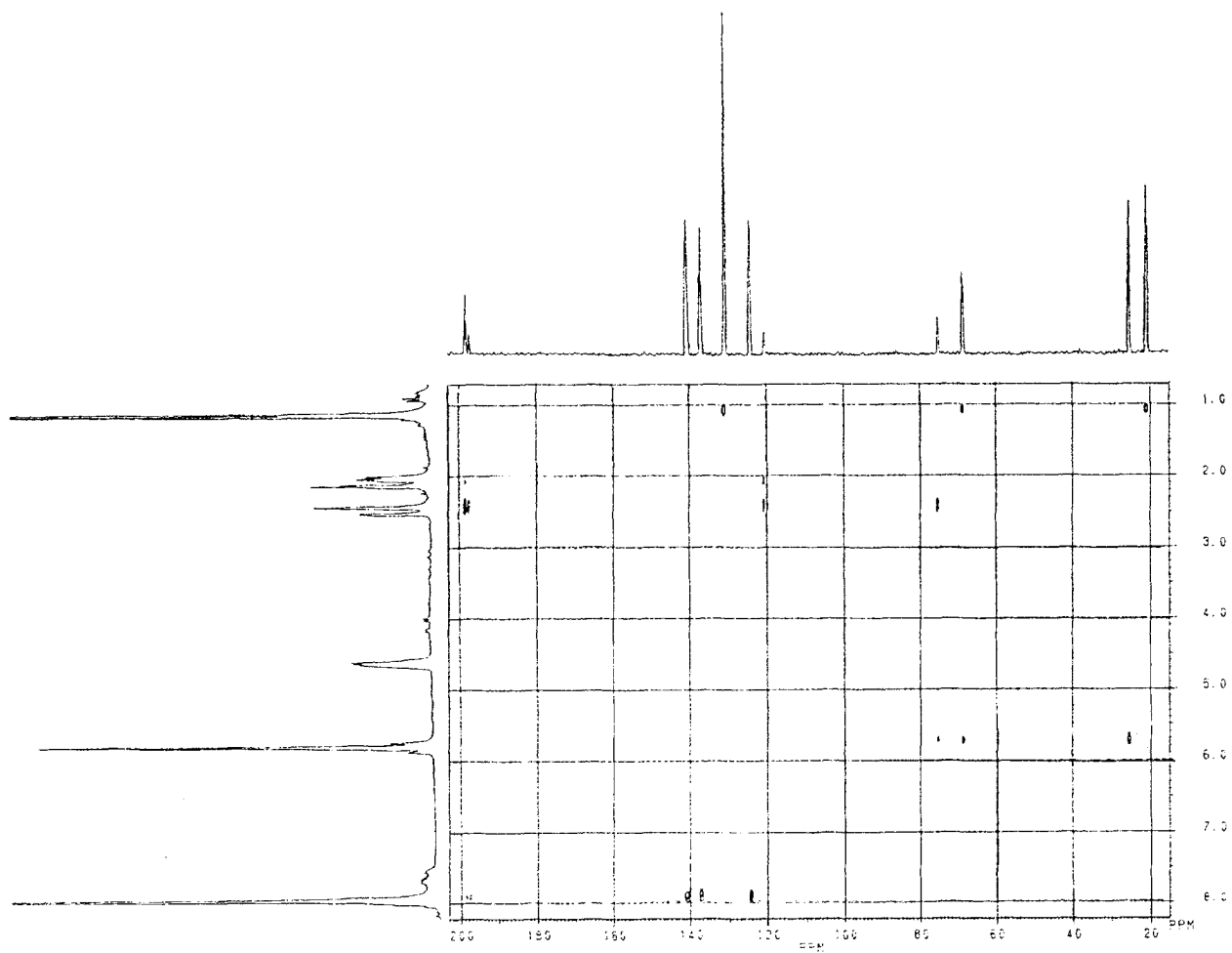


Figura 3.38 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de duas e três ligações [$^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e 3)] de **VIII** em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna.

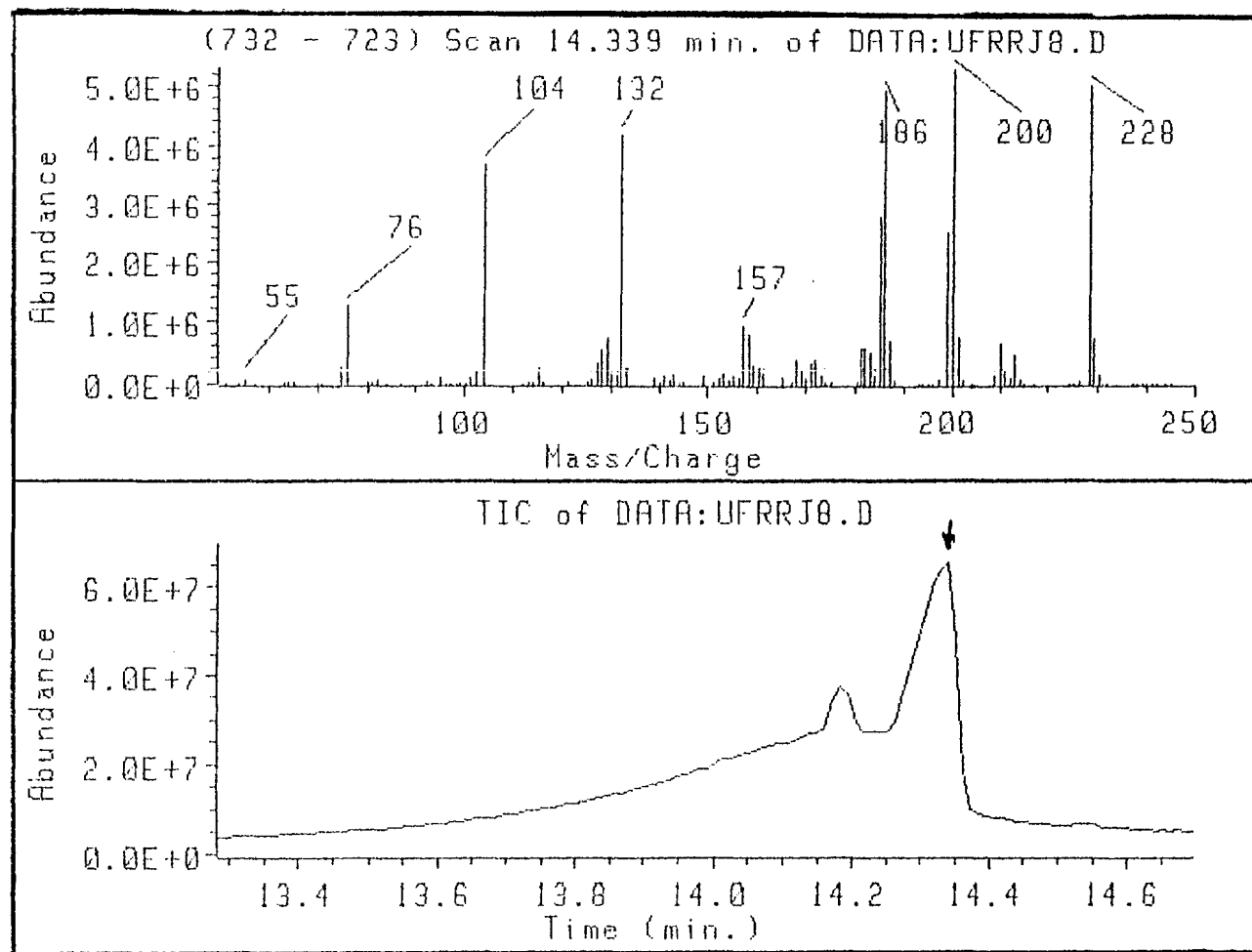


Figura 3.39 Espectro de massas (70 eV) de VIII .

3322.4, 2907.1, 2361.2, 2343.5, 1747.6, 1706.7, 1591.6, 1508.1, 1430.1, 1276.0, 1182.3, 1081.5, 932.8, 739.5, 615.2, 517.8 =
p/KBr

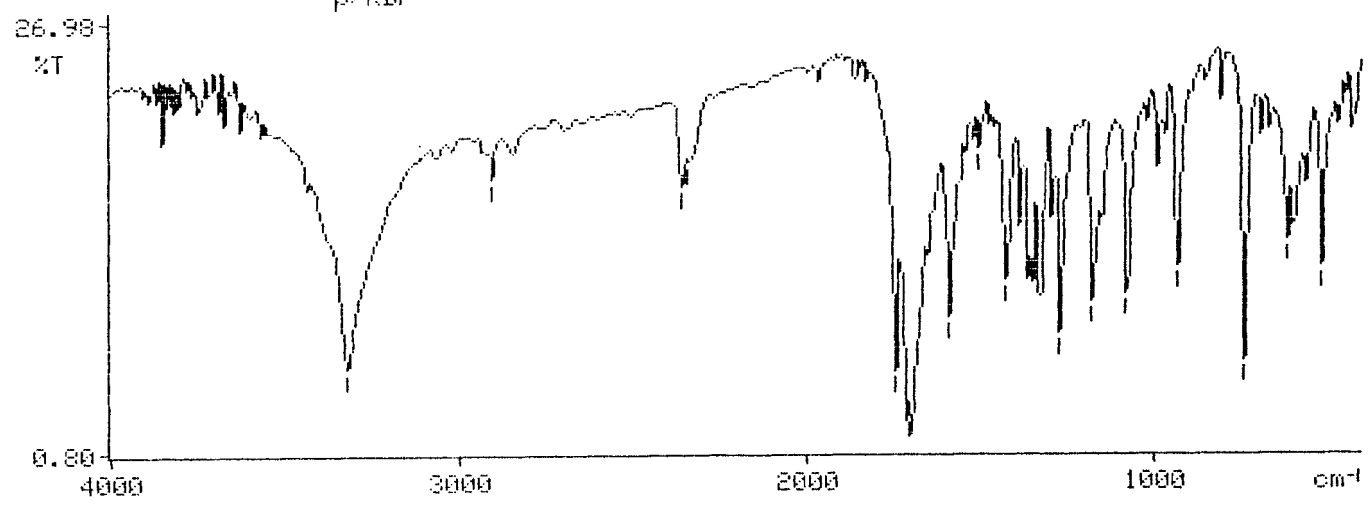


Figura 3.40 Espectro de IV de IX (KBr).

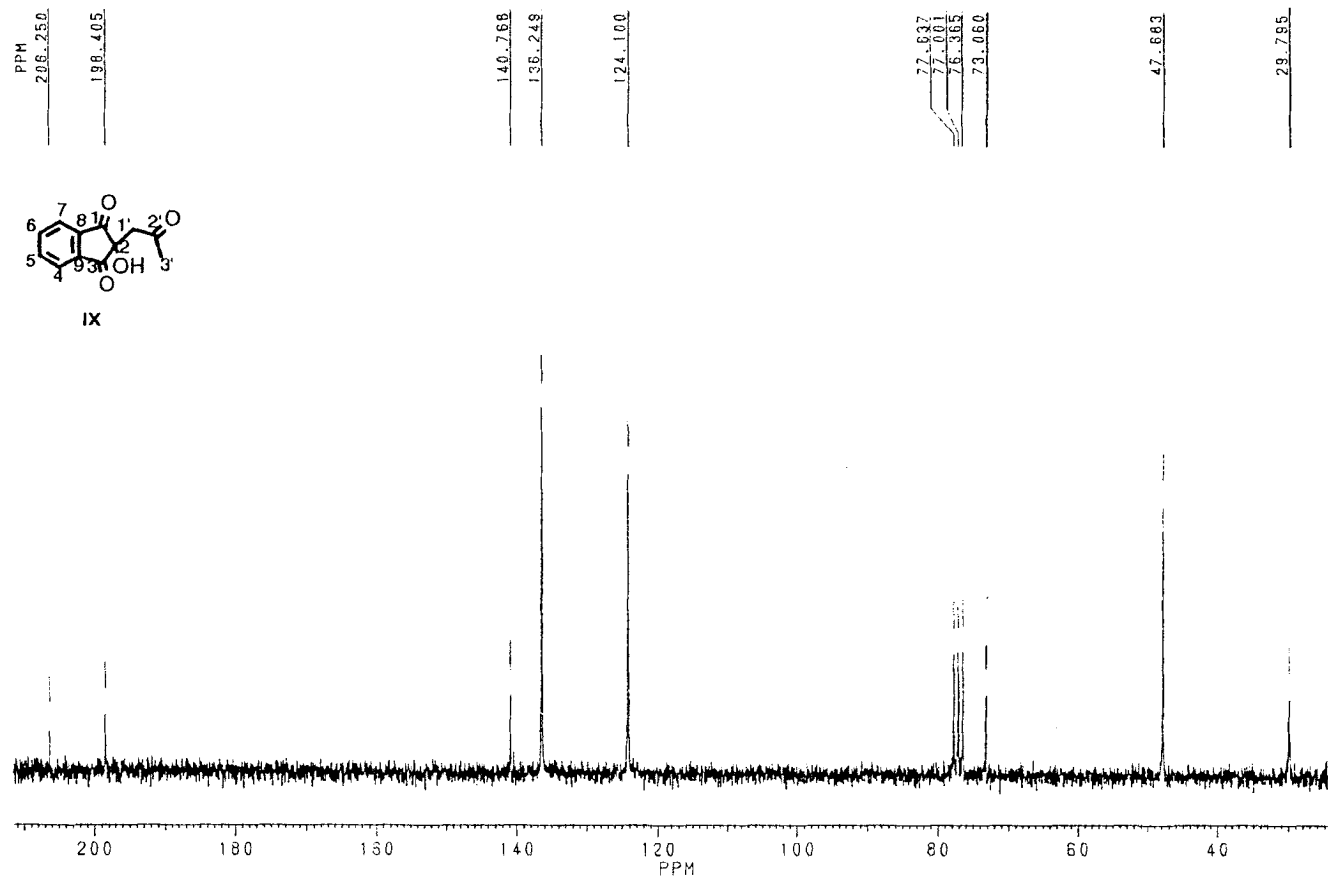


Figura 3.41 Espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado de IX em CDCl₃ e TMS como referência interna.

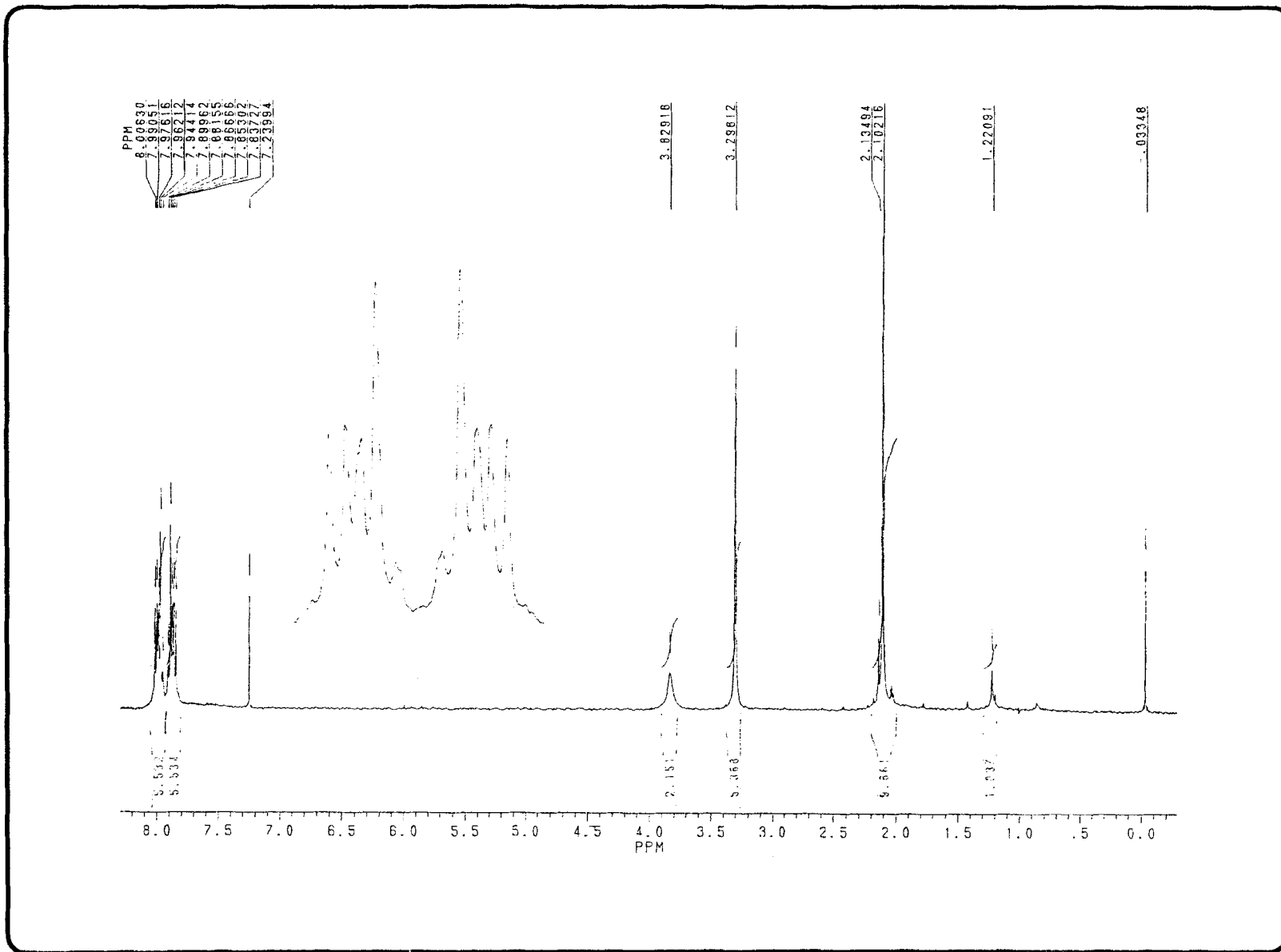


Figura 3.42 Espectro de RMN ^1H de IX em CDCl_3 e TMS como referência interna.

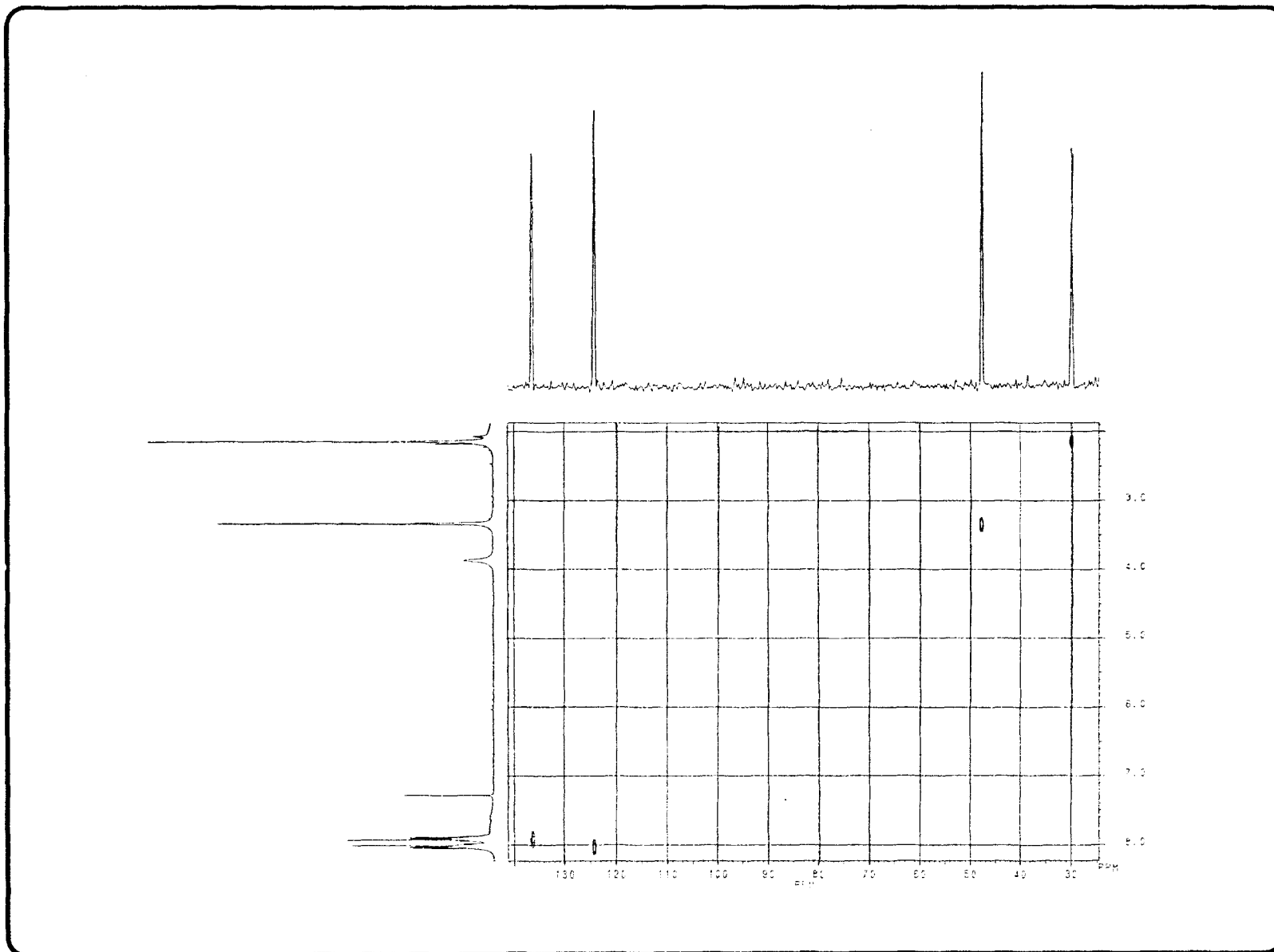


Figura 3.43 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- $^1J_{\text{CH}}$) de **IX** em CDCl_3 e TMS como referência interna.

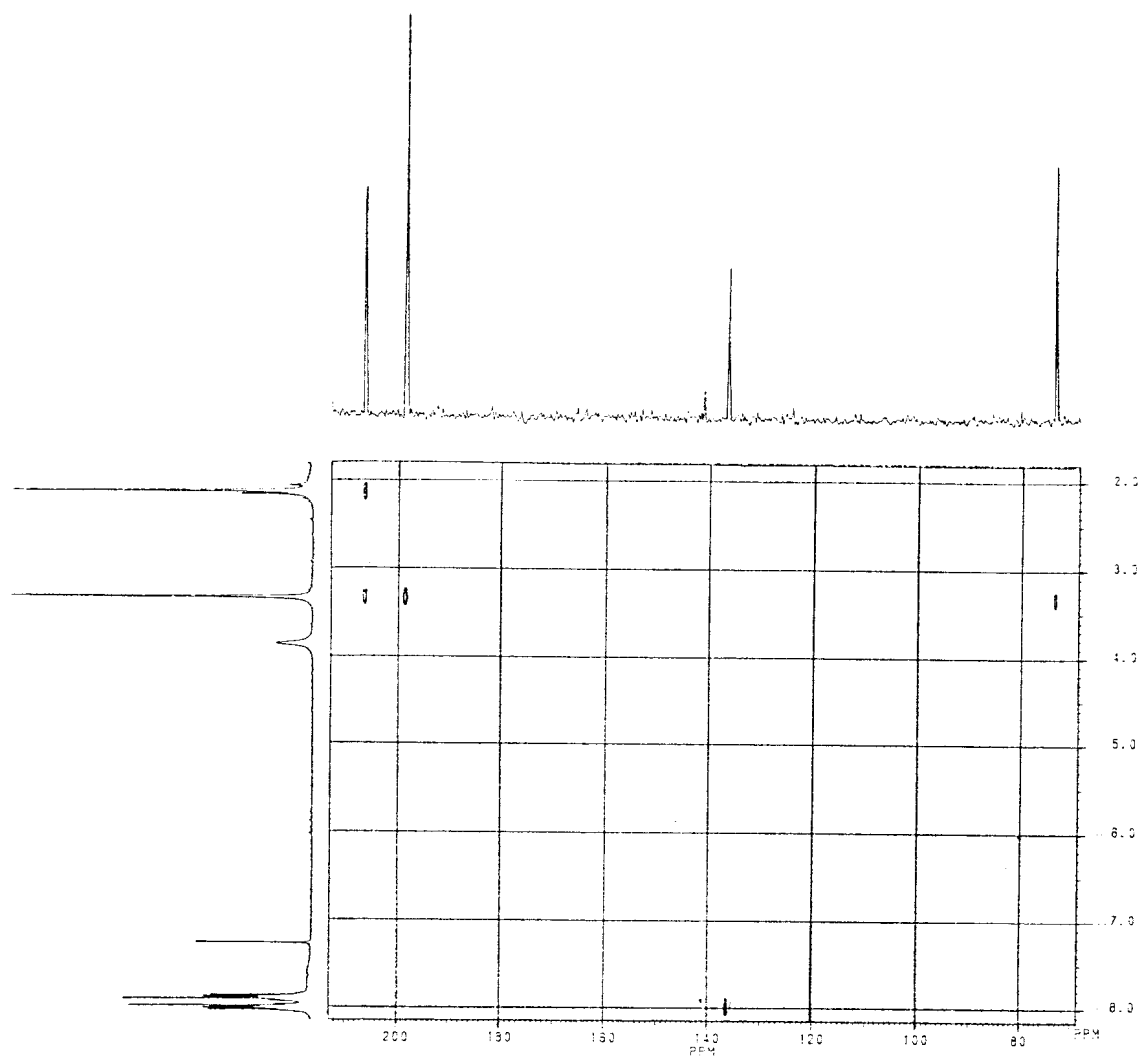


Figura 3.44 Espectro de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de duas e três ligações [$^1\text{H}\times^{13}\text{C}$ -COSY- nJ_{CH} ($n=2$ e 3)] de **IX** em CDCl_3 e TMS como referência interna.

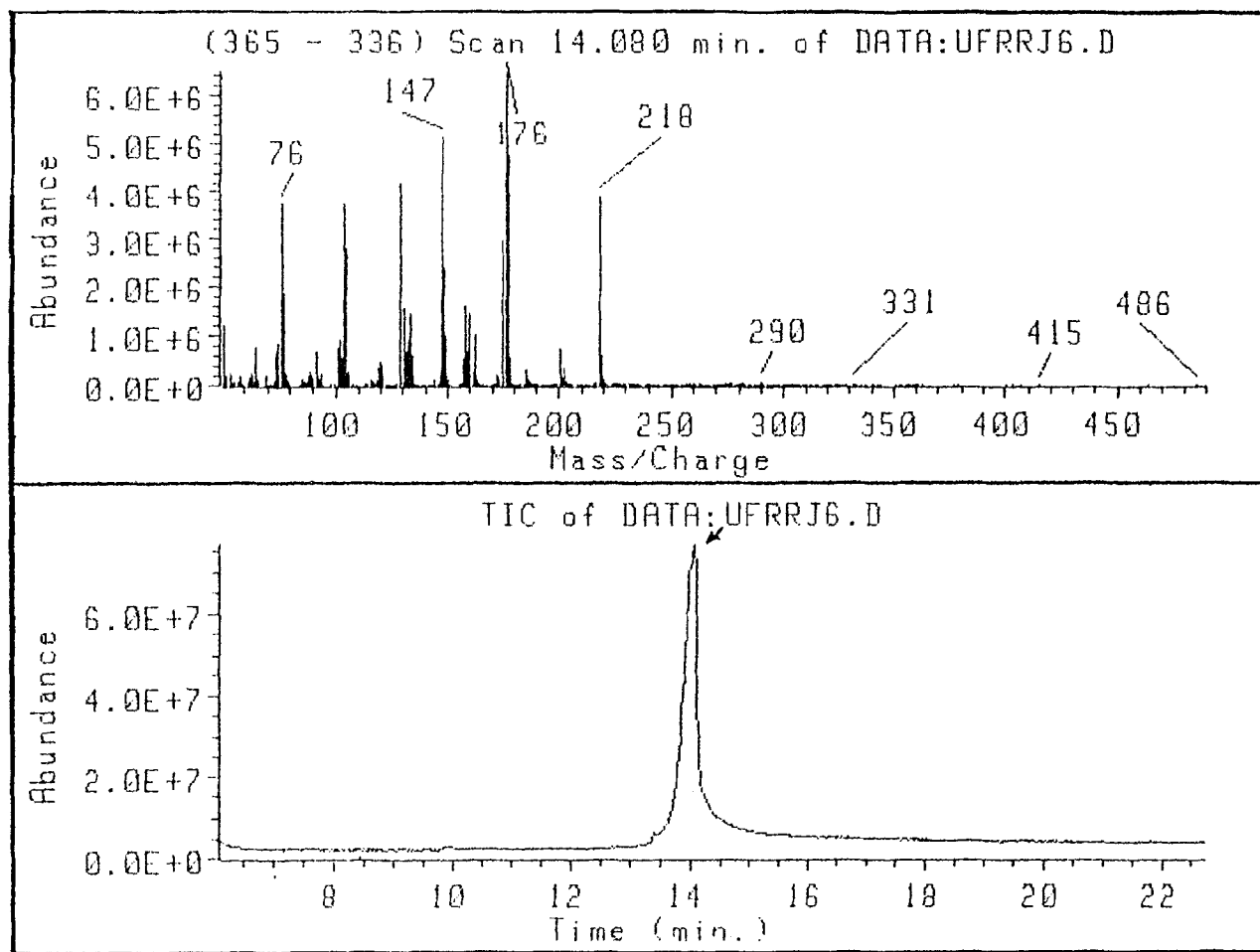


Figura 3.45 Espectro de massas (70 eV) de IX .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Rubin, M. B., *Chem. Rev.*, **75**, 77 (1975).
- 2- Coyle, J. D. (1986), *Introduction to Organic Photochemistry*, p. 107-131, John Wiley New York.
- 3- Scaiano, J. C., Becknell, A. F. and Small, R. D., *Photobiol. A: Chem.*, **44**, 4396 (1988).
- 4- Encimas, M. V. and Scaiano, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 6393 (1981).
- 5- Turro, N. J. (1978), *Modern Molecular Photochemistry*, 2nd ed, Benjamin Cummings, Menlo Park.
- 6- Bennet, J. E., Eire, J. A., Rimmer, C. P. and Summers, R., *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 69 (1974).
- 7- Scaiano, J. C., *J. Photochem.*, **2**, 81 (1974).
- 8- Carless, H. A. J., *Tet. Lett.*, 3173 (1973).
- 9- Carless, H. A. J., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 834 (1974).
- 10- Dalton, J.C., Wriede, P. A. and Turro, N. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 1318 (1970).
- 11- Barltrop, J. A. and Carless, H. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1951 (1972).
- 12- Hautala, R. R., Dawes, K. and Turro, N. J., *Tet. Lett.*, 1229 (1972).
- 13- Hautala, R. R. and Turro, N. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 5595 (1971).
- 14- Liu, R. S. H., Turro, N. J. and Hammond, G. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3406 (1965).
- 15- Ciamician, G. and Silber, P., *Ber.*, **36**, 1575 (1903).
- 16- Moubascher, R. and Othman, A. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2667 (1950).
- 17- Otsuji, Y., Wake, S. and Imoto, E., *Tetrahedron*, **26**, 4139, 4293 (1970).
- 18- Matsuura, T., Sugae, R., Nakashima, R. and Omura, K., *Tetrahedron*, **24**, 6149 (1968).

- 19- Schönberg, A. and Moubascher, R., *J. Chem. Soc.*, 366 (1944).
- 20- Hara, H., Odaira, Y. and Tsutsumi, S., *Tet. Lett.*, 2981 (1967).
- 21- Takuwa, A., *Chem. Lett.*, 5 (1989).
- 22- Farid, S. and Scholz, K. H., *Chem. Comm.*, 412 (1968).
- 23- Netto-Ferreira, J. C. and Scaiano, *Photochem. Photobiol.*, **54** (1),17 (1991).
- 24- Wintgens, V., Tripathi, S., Pouliquen, J. and Kossanyi, J., *J. Photochem.*, **32**, 81 (1986).
- 25- Jones Jr., M. and DeCamp, M. R., *J. Org. Chem.*, **36**, 1536 (1971).
- 26- Staab, H. A. and Ipaktischi, J., *Tet. Lett.*, 583 (1966).
- 27- Staab, H. A. and Ipaktischi, J., *Chem. Ber.*, **101**, 1457 (1968).
- 28- Boate, D. R., Johnston, L. J., Kwong, P. C., Lee-Ruff, E. and Scaiano, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 8858 (1990).
- 29- Sander, W. W., *Spectrochim Acta*, **43 A**, 637 (1987).
- 30- Brown, R. F. C. and Solly, R. K., *Aust. J. Chem.*, **19**, 1045 (1966b).
- 31- Redmond, R. W. and Braslavsky, S. E., *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 523 (1988).
- 32- Previtali, C. M. and Scaiano, J. C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1667 (1972a).
- 33- Previtali, C. M. and Scaiano, J. C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1672 (1972b).
- 34- Turro, N. J. and Engel, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7113 (1969).
- 35- Scaiano, J. C., Wintgens, V. and Netto-Ferreira, J. C., *Photochem. Photobiol.*, **50**, 707 (1989).
- 36- Summerbell, R. K. and Berger, D. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 639 (1959).
- 37- Schönberg, A. and Moubascher, R., *J. Chem. Soc.*, 71 (1943).
- 38- Vogel, A. I. (1989), *Textbook of practical organic chemistry*, 5th ed., John Wiley, New York.

- 39- Breitmaier, E. and Voelter, W. (1987), *Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Application in Organic and Biochemistry*, 3rd ed., VCH, Weinheim.
- 40- Kalinowski, H. O., Berger, S. and Braun, S. (1988), *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley, New York.
- 41- Gill, G. B., Muhammad, S. H. I. and Kirolos, K. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2355 (1992).
- 42- Turro, N. J., et al., *Acc. Chem. Research*, **5**, 92 (1972).
- 43- Dauben, W. G., Salem, L. and Turro, N. J., *Acc. Chem. Research*, **8**, 41 (1975).
- 44- Palmer, I. J., Ragazos, I. N., Bernardi, F., Olivucci, M. and Robb, M. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 2121 (1994).
- 45- Schore, N. E. and Turro, N. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2482 (1975).
- 46- Schore, N. E. and Turro, N. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3079 (1975).
- 47- Loutfy, R. O., Yip, R. W. and Dogra, S. K., *Tet. Lett.*, 2843 (1977).
- 48- Neunteufel, R. A. and Arnold, D. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4080 (1973).
- 49- Turro, N. J., *Pure Appl. Chem.*, **27**, 697 (1972).
- 50- Turro, N. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6978 (1970).
- 51- Maharaj, U. and Winnik, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 2328 (1981).
- 52- Herndon, W., *Tet. Lett.*, 125 (1971).
- 53- Müller, F. and Mattay, J., *Chem. Rev.*, **93**, 99 (1993).
- 54- Schönberg, A. and Singer, E., *Chem. Ber.*, **104**, 160 (1971).
- 55- Turro, N. J. and Ramamurthy, V., *Molec. Photochem.*, **8**, 239 (1977).