

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE
JANEIRO**

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

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO FOTOQUÍMICO DE S,S-DIOXIDOTIOXANTONA
EM PRESENÇA DE OLEFINAS POR FOTÓLISE NO
ESTADO ESTACIONÁRIO E POR PULSO DE LASER**

ELIETE S. L. DA SILVA

2006

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

**ESTUDO FOTOQUÍMICO DE S,S-DIOXIDOTIOXANTONA EM
PRESENÇA DE OLEFINAS POR FOTÓLISE NO ESTADO
ESTACIONÁRIO E POR PULSO DE LASER**

ELIETE S. L. DA SILVA

Sob a orientação do Professor

José Carlos Netto Ferreira

e Co-orientação do Professor

Aurélio Baird Buarque Ferreira

**Dissertação submetida como requisito
parcial para obtenção do grau de
mestre em química orgânica, no
Programa de Pós-graduação em
Química Orgânica, Área de
concentração Fotoquímica Orgânica.**

Seropédica, RJ

Novembro de 2006

547
R219e
T

Raposo, Eliete S. L. da Silva, 1975-
Estudo fotoquímico de S,S-
Dioxidotioxantona em presença de olefinas
por fotólise no estado estacionário e por
pulso de laser / Eliete S. L. da Silva
Raposo - 2006.
176 f. : il.

Orientador: José Carlos Netto
Ferreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro,
Instituto de Ciências Exatas.

Bibliografia: f. 25-36.

1. Química orgânica - Teses. 2.
Olefinas - Teses. 3. Fotoquímica - Teses.
I. Ferreira, José Carlos Netto. II.
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Instituto de Ciências Exatas.
III. Título.

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

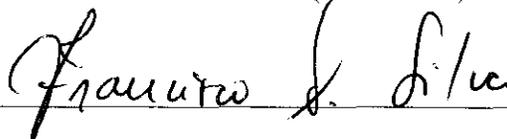
ELIETE SILVEIRA L. DA SILVA RAPOSO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no curso de Pós-graduação em Química Orgânica, área de concentração em Fotoquímica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 14 / 11 / 2006

Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira (IQ-UFBA)

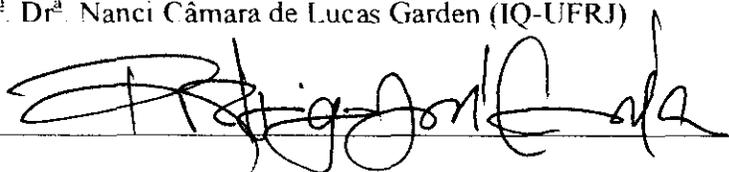
(Orientador)



Prof. Dr. Francisco Assis da Silva (IQ-UFRRJ)



Prof.^ª Dr.^ª Nanci Câmara de Lucas Garden (IQ-UFRJ)



Prof. Dr. Rodrigo José Correa (IQ-UFRJ)

**Ao meu marido, que me apoiou,
confiou, acreditou e me ajudou a
conquistar esta vitória e a minha
família, por todo o incentivo.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, cuja presença e proteção pude sentir a cada dia, pois Ele é o refúgio e minha cidadela, meu Deus em quem eu confio.

Ao professor e orientador Dr. José Carlos Netto Ferreira, que pela orientação, como um excelente professor e amigo que é, tomou esta dissertação possível.

Ao professor Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira, que foi extremamente importante pra mim em toda a minha vida acadêmica, como meu professor na graduação e como meu professor e co-orientador nesta dissertação. O incentivo e a dedicação que esses dois professores dispuseram a mim foi essencial para moldar meu caráter acadêmico. São pessoas que vejo não somente como professores e pesquisadores, mas como grandes amigos, nos quais posso confiar.

Aos meus amigos, o professor Dr. Dani Cesarim Sobrinho e Julio Sena Maia, os quais muito me ajudaram e me incentivaram, principalmente pelo auxílio durante todo o trabalho experimental.

Ao meu querido amigo Ari, que sempre esteve disposto a me ajudar com a interpretação dos espectros e minha amiga Rose, que da mesma forma, ajudou-me muito.

A minha querida e amiga Catarina, que nos momentos em que mais precisei esteve sempre presente, com apoio, incentivo e a boa amizade. A ela sou muito grata.

A todos os meus colegas da pós graduação, pois cada um, no seu dia-a-dia, ajudou-me com a amizade, o carinho e o ânimo, que tantas vezes precisei.

Um agradecimento especial a minhas amigas do alojamento F1, quarto 23, que com muitíssimo bom humor conseguimos vencer todos os obstáculos que apareceram.

A todos os professores desta instituição de ensino, principalmente a professora Dr. Rosane Nora, pois sem o conhecimento que esses Professores me passaram e dividiram comigo, nada disto poderia ter sido possível. A presença deles, não somente em salas de aulas, mas também nos corredores da universidade, mostravam-me que esta profissão é digna de respeito e de muito orgulho.

A todos os funcionários e colegas do Departamento de Química do ICE da UFRRJ, por todo o apoio demonstrado.

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

RESUMO

A reação de carbonila excitada triplete com alcenos pode envolver uma interação com o sistema π levando à formação de um birradical 1,4 via um processo de transferência de carga. Este birradical pode ciclizar por um cruzamento entre sistemas e levar à formação de oxetanas via uma reação de fotocicloadição [$2\pi + 2\pi$] conhecida como a reação de Paterno-Büchi. As oxetanas são compostos orgânicos extremamente importantes devido às suas propriedades farmacológicas e à sua ampla utilização como intermediários em síntese de produtos naturais ou polímeros de interesse comercial, e a reação de Paterno-Büchi é o método mais utilizado na sua síntese.

A S,S-dióxidotioxantona (**1**) no estado estacionário foi irradiada na presença de olefinas e seus produtos foram identificados por espectroscopia de massas e RMN de ^1H e ^{13}C .

A irradiação da S,S-dióxidotioxantona (**1**) no estado estacionário, em diclorometano, não resultou na formação de novos produtos. Em 2-propanol, tolueno e cicloexano, estudos espectrométricos revelaram a formação do pinacol correspondente.

Estudos por fotólise por pulso de laser em acetonitrila mostraram que o triplete de S,S-dióxidotioxantona (**1**) (λ_{max} a 375 e 520 nm; $\tau = 2,0 \mu\text{s}$) é suprimido por oxigênio, β -caroteno e 1,3-cicloexadieno com controle difusional. O espectro de fosforescência de **1** em EPA, a 77K, revelou uma energia triplete de 66,3 kcal/mol. As constantes de velocidade de supressão para metanol, etanol, 2-propanol, cicloexano, tolueno, fenol e indol, conhecidos supressores por transferência de hidrogênio, e para DABCO e trietilamina, supressores por transferência de elétron, variaram entre $7,1 \times 10^6 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para metanol e $3,1 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para trietilamina.

Estudos por fotólise por pulso de laser de **1** em acetonitrila, e em presença das olefinas 2-penteno, cicloexeno, 2-metil-1-buteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2,3-dimetil-2-buteno e *trans-beta*-metil estireno e dos éteres *n*-butil vinílico e *iso*-butil vinílico, revelaram que a sua reatividade é quase independente do grau de substituição na ligação dupla, tendo sido obtidos valores de constante de velocidade de supressão entre $8,8 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para 1,1-difeniletileno e $4,4 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o éter *n*-butil vinílico.

A partir dos valores para as constantes de velocidade de supressão observados, e para os estudos no estado estacionário, pode-se concluir que a reatividade no estado excitado triplete de S,S-dióxidotioxantona é dominada pelo caráter $n\pi^*$ do grupo carbonila.

ABSTRACT

Steady state irradiation of S,S-thioxanthonedioxide (1), in dichloromethane, did not result in the formation of new products. In 2-propanol, toluene and cyclohexene, spectrometric studies revealed the formation of the corresponding pinacol.

Steady state irradiation of S,S-thioxanthonedioxide (1) in the presence of olefins resulted in the formation of oxetanes and/or hydrogen abstraction products, which were identified by mass spectrometry and ^1H and ^{13}C NMR.

Laser flash photolysis study in acetonitrile shows a transient ($\tau = 2.0$, λ_{max} at 375 and 520 nm) that was quenched by oxygen, β -carotene and 1,3-cyclohexadiene with diffusion-controlled rate constant. The phosphorescence spectrum of 1 in EPA, at 77K, shows a triplet energy of 66.3 kcal / mol.

Rate constants for the quenching of S,S-thioxanthonedioxide triplet for methanol, ethanol, 2-propanol, cyclohexane, toluene, phenol and indol, well known hydrogen transfer quenchers, and for DABCO and triethylamine, known as electron transfer quenchers, have been measured by laser flash photolysis, with values ranging from $7.1 \times 10^6 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ for methanol and $3.1 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ for triethylamine.

Laser flash photolysis study of the reaction of S,S-thioxanthonedioxide, in acetonitrile, in the presence of several olefins, such as 2-pentene, cyclohexene, 2-methyl-1-butene, 2,4,4-trimethyl-1-pentene, 2,3-dimethyl-2-butene and trans-beta-methyl styrene, butyl vinyl ether and iso-butyl vinyl ether, revealed that its reactivity is almost independent on the olefin substitution. Quenching rate constant values ranging from $8.8 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ for 1,1-diphenylethylene to $4.4 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ for n-butyl vinyl ether were obtained.

These results indicate that the reactivity of the triplet excited state of S,S-thioxanthonedioxide is dominated by the $n\pi^*$ triplet state of the carbonyl group.

SUMÁRIO

1 Introdução	1
1.1 Fotoquímica de compostos carbonilados	8
1.2 Principais reações e processos fotoquímicos envolvendo compostos carbonilados	9
1.3 Processos de transferência de energia	9
1.3.1 Reação Tipo I de Norrish	10
1.3.2 Reação Tipo II de Norrish	13
1.3.3 Reação de abstração de hidrogênio	14
1.3.4 Formação de oxetanas (reação de Patternò-Büchi)	16
1.3.5 Reação de transferência de elétron	18
1.3.6 Reações com olefinas	19
1.4 Fotólise por pulso de laser de nanosegundos	21
1.5 Objetivos	24
2 Revisão de literatura	25
2.1 Fotoquímica de sulfonas	25
3 Materiais e métodos	37
3.1 Equipamentos	37
3.2 Reagentes	38
3.3 Síntese da S,S-dioxidotioxantona	39
3.4 Fotoquímica da S,S-dioxidotioxantona	40
3.4.1 Estado estacionário	40
3.4.2 Fotólise por pulso de laser	41
4 Resultados e discussão	45
4.1 Fotólise no estado estacionário	45
4.2 Espectro de emissão de fosforescência	106
4.3 Fotólise por pulso de laser de nanosegundos	108
5 Conclusão	147
6 Bibliografia	148

Esquemas:

Esquema 1:

Proposta mecanística para a supressão de benzofenona por 1,3-cicloexadieno 10

Esquema 2:

Formação dos radicais acila e alquila a partir da carbonila excitada 10

Esquema 3:

Clivagem para 2,2-dimetil-3-heptanona a partir da carbonila excitada, sendo observada apenas a formação dos radicais mais estáveis 12

Esquema 4:

Possíveis clivagens para a 2-metilcicloexanona levando à formação de produtos a partir dos radicais mais estáveis. 13

Esquema 5:

Produção de um birradical-1,4 como intermediário principal em uma reação Tipo II de Norrish 14

Esquema 6:

Ocorrência de abstração de hidrogênio e a eficiência do processo influenciada pela mudança de solvente. 15

Esquema 7:

Fotorredução da benzofenona em presença de cicloexano e 2-propanol 16

Esquema 8:

Formação de oxetana a partir de um composto carbonilado excitado e uma olefina

18

Esquema 9:

Proposta mecanística para a reação de transferência de elétron entre a benzofenona e DABCO com a formação do par de íons radicais. 19

Esquema 10:

Proposta mecanística para a reação de transferência de elétron entre a benzofenona e trietilamina coma a formação do par de íons radicais. 19

Esquema 11:

Proposta mecanística para a reações entre olefinas e carbonilas no estado excitado triplete 20

Esquema 12:

Proposta mecanística para uma possível reação de abstração de hidrogênio a partir de 5 no estado excitado, sendo observado apenas entre os produtos fotoquímicos a olefina destacada. 28

Esquema 13:

Proposta mecanística para a formação de olefinas por reações térmicas de um sulfóxido genérico (a) e fotoquímicas do composto 10 (b). 29

Esquema 14:

Fotorredução do sulfóxido de dibenzotiofeno pela perda de oxigênio. 30

Esquema 15:

proposta mecanística para a perda de oxigênio a partir de um sulfóxido excitado no estado triplete. 31

Esquema 16:

Mecanismo envolvendo a formação do radical sulfenila a partir do seu sulfóxido 31

Esquema 17:	
Exemplos de transformações que apresentam clivagem alfa e ésteres sulfênicos como intermediários	32
Esquema 18:	
Proposta mecanística para a perda de SO₂ de dibenzotiofeno sulfona no estado excitado	33
Esquema 19:	
Síntese da S,S-dióxidotioxantona a partir da oxidação de tioxantona	40
Esquema 20 :	
Formação do pinacol (19) a partir da irradiação de 1 em em 2-propanol	45
Esquema 21:	
Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2,3-dimetil-2-buteno	46
Esquema 22:	
Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2,4,4-trimetil-1-penteno	47
Esquema 23:	
Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2-metil-1-buteno	48
Esquema 24:	
Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2-penteno	49
Esquema 25:	
Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a cicloexeno	50
Esquema 26:	

Produtos formados a partir da irradiação de 1 com vinil-butil-éter	51
Esquema 27:	
Produtos formados a partir da irradiação de 1 com isobutil-vinil-éter	52
Esquema 28:	
Produtos formados a partir da irradiação de 1 com <i>trans</i>-estilbeno	53
Esquema 29:	
Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio e de fotocicloadição de 1 no estado excitado triplete e 2,3-dimetil-2-buteno	55
Esquema 30:	
Proposta mecanística para a formação dos produtos 27, 28 e 29 a partir de 1 no estado excitado triplete e 2-penteno	56
Esquema 31:	
Aproximações possíveis para reações de fotocicloadição [2+2] entre S,S – dióxidotioxantona no estado excitado triplete e 2-penteno	57
Esquema 32:	
Proposta mecanística para a formação de 32 e 33 e aproximação possível para a reação de fotocicloadição de 1 e cicloexeno	57
Esquema 33:	
Proposta mecanística para a formação dos produtos 23 e 24 a partir de 1 no estado excitado triplete e 2,4,4-trimetil-1-penteno	58
Esquema 34:	
Proposta mecanística para a formação dos produtos 25 e 26 a partir de 1 no estado excitado triplete e 2-metil-1-buteno	59

Esquema 35:

Aproximações possíveis para reações de fotocicloadição [2+2] entre S,S – dióxidotioxantona no estado excitado triplete e o éter *iso*-butilvinílico 60

Esquema 36:

Aproximações possíveis para reações de fotocicloadição [2+2] entre S,S – dióxidotioxantona no estado excitado triplete e o éter butil-vinílico 60

Esquema 37:

Proposta mecanística para a supressão de 1 no estado excitado triplete por 1,3-cicloexadieno 135

Esquema 38:

Proposta mecanística para a supressão de 5 no estado excitado triplete por cicloexano e 2-propanol, com a formação do radical cetila como transiente. 137

Esquema 39:

Formação do exciplexo entre 1 e tolueno 140

Esquema 40:

Formação dos pares de íons radicais a partir de 1 no estado excitado triplete e fenol 141

Esquema 41:

Proposta mecanística para a formação do radical indolila e do ânion radical derivado de 1 no estado excitado triplete e indol, como supressor 143

Esquema 42:

Proposta mecanística para a formação dos pares de íons radicais a partir de 5 no estado excitado triplete com DABCO e trietilamina, respectivamente. 144

Figuras

Figura 1 :

Reação termodinamicamente favorável — ($R_0 \rightarrow P_1$, $R^* \rightarrow P_1$ e $R^* \rightarrow P_2$) e não-favorável - - - ($R_0 \rightarrow R^*$ e $R_0 \rightarrow P_2$) 1

Figura 2:

Processos de excitação eletrônica 3

Figura 3:

Diagrama de energia de excitação e desativação radiativa 5

Figura 4:

Diagrama das rotas de excitação e desativação eletrônica 6

Figura 5:

Diagrama de sensibilização de transferência de energia de uma molécula no estado excitado tripleto 7

Figura 6:

Ataque eletrofílico iniciado pelo orbital n semi-ocupado da cetona aos elétrons π da olefina e ataque nucleofílico iniciado pelo orbital π^* semiocupado da carbonila ao orbital π^* vazio da olefina ($\pi^* - \pi^*$) 17

Figura 7:

Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser. 22

Figura 8:

Espectros de emissão de fosforescência ($\lambda_{exc} = 308$ nm) para 17 e 18 em solução de vidro rígido de etanol a 77 K. 35

Figura 9:		
	Espectro de UV para 1 em diclorometano	61
Figura 10:		
	Espectro de IV de 1	62
Figura 11:		
	Espectro de RMN ^1H para 1 em CDCl_3 e TMS como referência interna	63
Figura 12:		
	Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado para 1 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna	64
Figura 13:		
	Espectro de Massa (70 eV) de 1	65
Figura 14:		
	Espectro de IV de 19	66
Figura 15:		
	Espectro de RMN ^1H para 19 em CDCl_3 e TMS como referência interna	67
Figura 16:		
	Espectro de Massas (70 eV) para 19	68
Figura 17:		
	Espectro de RMN ^1H para os produtos 20, 21 e 22 em CDCl_3 e TMS como referência interna	69

Figura 18:		
Espectro de Massas (70 eV) para 20		70
Figura 19:		
Espectro de Massas (70 eV) para 21		71
Figura 20:		
Espectro de Massas (70 eV) para 22		72
Figura 21:		
Espectro de RMN ¹H para os produtos 23 e 24 em CDCl₃ e TMS como referência interna		73
Figura 22:		
Espectro de Massas (70 eV) para 23		73
Figura 23:		
Espectro de Massas (70 eV) para 24		74
Figura 24:		
Espectro de RMN ¹H para os produtos 25 e 26 em CDCl₃ e TMS como referência interna		75
Figura 25:		
Espectro de Massas (70 eV) para 25		76
Figura 26:		
Espectro de Massas (70 eV) para 26		77
Figura 27:		

Espectro de RMN ^1H para os produtos 27, 28, 29, 30 e 31 em CDCl_3 e TMS como referência interna	78
Figura 28: Espectro de Massas (70 eV) para 27	79
Figura 29: Espectro de Massas (70 eV) para 28	80
Figura 30: Espectro de Massas (70 eV) para 29	81
Figura 31: Espectro de Massas (70 eV) para 30	82
Figura 32: Espectro de Massas (70 eV) para 31	83
Figura 33: Espectro de RMN ^1H para o produto 32 em CDCl_3 e TMS como referência interna	84
Figura 34: Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado para 32 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna	85
Figura 35: Espectro de Massas (70 eV) para 32	86
Figura 36: Espectro de RMN ^1H para o produto 33 em CDCl_3 e TMS como referência interna	87

Figura 37:		
	Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado para 33 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna	89
Figura 38:		
	Espectro de Massas (70 eV) para 33	90
Figura 39:		
	Espectro de RMN ^1H para o produto 34 em CDCl_3 e TMS como referência interna	91
Figura 40:		
	Espectro de Massas (70 eV) para 34	92
Figura 41:		
	Espectro de RMN ^1H para o produto 35 em CDCl_3 e TMS como referência interna	93
Figura 42:		
	Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado para 35 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna	94
Figura 43:		
	Espectro de Massas (70 eV) para 35	95
Figura 44:		
	Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado para 36 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna	96

Figura 45:		
	Espectro de Massas (70 eV) para 36	97
Figura 46:		
	Espectro de RMN ¹³C totalmente desacoplado para 37 em (CD₃)₂CO e TMS como referência interna	98
Figura 47:		
	Espectro de Massas (70 eV) para 37	99
Figura 48:		
	Espectro de RMN ¹H para o produto 38 em CDCl₃ e TMS como referência interna	100
Figura 49:		
	Espectro de RMN ¹³C totalmente desacoplado para 38 em (CD₃)₂CO e TMS como referência interna	101
Figura 50:		
	Espectro de Massas (70 eV) para 38	102
Figura 51:		
	Espectro de emissão de fosforescência para S,S-dioxiotioxantona em EPA a 77K	107
Figura 52.		
	Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila.	108
Figura 53:		
	Traço Cinético para o decaimento de 1 em acetonitrila ($\lambda_{exc}=355$ nm).	109

Figura 54:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a auto-supressão de 1 em acetonitrila.	111
Figura 55:		
	Curvas de Decaimento para 1, em ACN, na ausência e na presença de solução $2,7 \times 10^{-4} \text{ Mol.L}^{-1}$ de 1,3-cicloexadieno	112
Figura 56:		
	Gráfico de Stern-volmer para a supressão de 1 por 1,3-cicloexadieno em ACN	113
Figura 57:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por metanol	114
Figura 58:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por etanol	115
Figura 59:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-propanol	116
Figura 60:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por cicloexano	117
Figura 61:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por fenol	118
Figura 62:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por tolueno	119
Figura 63:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por trietilamina	120

Figura 64:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por DABCO	121
Figura 65:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 1,4-cicloexadieno	122
Figura 66:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por indol	123
Figura 67:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por éter butil vinílico	124
Figura 68:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por éter <i>iso</i> -butil vinílico	125
Figura 69:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-metóxi – propeno	126
Figura 70:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-penteno	127
Figura 71:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por cicloexeno	128
Figura 72:		
	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-metil-1-buteno	129

- Figura 73:**
Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 1,1-difeniletieno 130
- Figura 74:**
Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2, 4, 4-trimetil-1-penteno 131
- Figura 75:**
Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2, 3-dimetil-2-buteno 132
- Figura 76:**
Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por *trans-beta*-metil estireno 133
- Figura 77:**
Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de cicloexeno. O radical cetila formado absorve na região entre 450 a 550 nm 138
- Figura 78:**
Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de 2-propanol. O radical cetila formado absorve na região entre 450 e 550 nm. 139
- Figura 79:**
Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de tolueno. O radical cetila formado absorve na região entre 450 e 550 nm. 140

Figura 80:

Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de fenol. 142

Figura 81:

Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de indol. 143

Figura 82:

Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de trietilamina. Ânion radial absorvendo na região em 605 nm do espectro. 145

Tabelas

Tabela 1:

Concentrações dos supressores utilizados no estudo por fotólise por pulso de laser

42

Tabela 2:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H dos produtos 7, 8 e 9. RMN

^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

46

Tabela 3:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H dos produtos 23 e 24. RMN

^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

47

Tabela 4:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H dos produtos 25 e 26. RMN

^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

48

Tabela 5:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H dos produtos 27, 28, 29, 30 e

31. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

49

Tabela 6:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H dos produtos 32 e 33. RMN

^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

50

Tabela 7:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H dos produtos 34 e 35. RMN

^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

51

Tabela 8:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H dos produtos 36 e 37. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) 52

Tabela 9:

Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H do produto 38. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) 53

Tabela 10. Distribuição dos Produtos obtidos no estudo fotoquímico de S,S-dioxidotioxantona em presença de olefinas e éteres vinílicos 54

Tabela 11.

Constantes de velocidade de supressão para a S,S-dióxidotioxantona. 134

Tabela 12.

Constantes de velocidade de supressão para Benzofenona, Tioxantona e S,S-dioxidotioxantona 143

1 INTRODUÇÃO

A fotoquímica é o estudo das reações químicas iniciadas pela luz. A Mecânica Quântica afirma que as moléculas existem em uma variedade de estados eletrônicos que diferem em energia eletrônica e função de onda enquanto que a Química convencional envolve reações de moléculas em seu estado fundamental, ou seja, em um estado com energia eletrônica, vibracional e rotacional igual a zero. A Fotoquímica Orgânica estuda as reações que podem ocorrer quando as moléculas estão em um estado eletronicamente excitado ⁽¹⁾, sendo uma de suas vantagens o fato de que reações que não são favoráveis termodinamicamente, cujos reagentes estão no estado fundamental (R_0), podem ocorrer a partir de seus estados excitados (R^*), como pode-se observar na Figura 1 ⁽²⁾ :

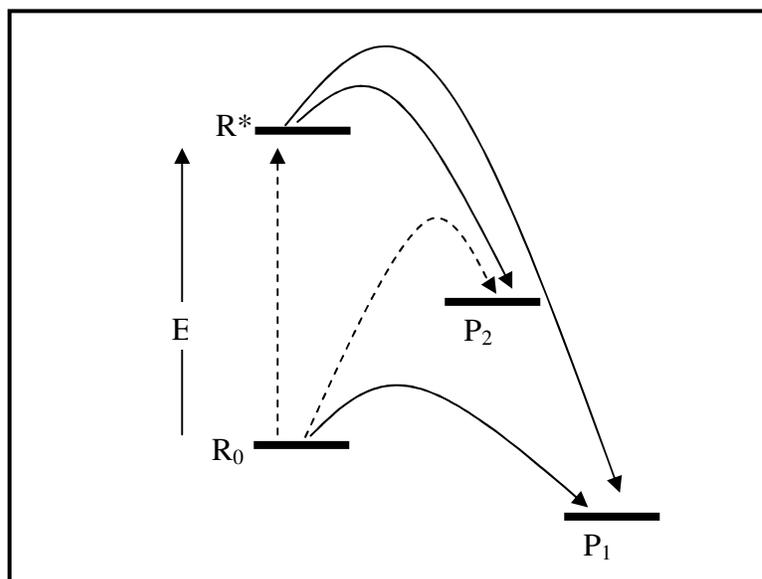


Figura 1 : Reação termodinamicamente favorável — ($R_0 \rightarrow P_1$, $R^* \rightarrow P_1$ e $R^* \rightarrow P_2$) e não-Favorável - - - ($R_0 \rightarrow R^*$ e $R_0 \rightarrow P_2$)

A radiação eletromagnética pode ser explicada como tendo natureza dupla. Ela é propagada através do espaço sob a forma de onda, obedecendo a equação 1 ⁽³⁾:

$$c = \nu \lambda$$

Equação 1

onde:

c é a velocidade da radiação eletromagnética;

ν a frequência e

λ o comprimento de onda da radiação.

Ao mesmo tempo, a absorção ou a emissão de radiação pela matéria ocorre somente através de um quantum discreto de energia, o que é governado pela equação 2⁽³⁾:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Equação 2

onde

E é a energia absorvida ou emitida e

h é a constante de *Planck*.

A absorção de radiação por uma molécula na região do ultravioleta (200-400 nm) ou do visível (400-800 nm) pode resultar em um estado excitado de alta energia e esta energia pode ser comparada, em magnitude, à energia de dissociação das ligações nas moléculas orgânicas. A excitação eletrônica de uma molécula resulta na promoção de um elétron de um orbital molecular ocupado ligante π ou não-ligante n para um outro, antiligante π^* ou σ^* , de maior energia, processo este que é quantizado. Os processos de excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ são os responsáveis pela maior parte das reações fotoquímicas orgânicas. O comprimento de onda da luz associado a estas duas transições é observado na região acessível do ultravioleta/visível do espectro eletromagnético. O processo de transição eletrônica é mostrado na Figura 2 onde pode-se comparar as energias envolvidas em cada uma das transições eletrônicas. A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado: quanto menor for esta diferença, maior será o comprimento de onda da absorção. Na transição eletrônica duas possibilidades de arranjo eletrônico são possíveis: o arranjo no qual os elétrons estão com seus *spins* emparelhados e o arranjo no qual os elétrons estão com seus *spins* paralelos. No primeiro caso temos um estado excitado de multiplicidade 1, o qual chamamos de singlete e é designado por S_1 , e no segundo caso temos um estado excitado de multiplicidade 3, chamado de triplete,

designado por T_1 . O subscrito 1 depois de S e T define o primeiro estado excitado singlete e triplete, respectivamente, enquanto que o estado fundamental com os *spins* emparelhados é representado por S_0 . Ao se comparar energeticamente estes dois estados excitados observa-se que o triplete apresenta menor energia em conformidade com a regra de Hund que afirma que “o estado de arranjo mais estável, ou de menor energia, de elétrons em átomos ou moléculas é o que tem uma maior multiplicidade”. Em adição a isto, o estado excitado triplete terá um tempo de vida maior comparado com o do singlete, conseqüência do fato de que esta transição triplete-singlete é uma transição proibida por *spin*.⁽¹⁾ Assim, este último apresenta um tempo de vida na ordem de 10^{-9} a 10^{-5} segundos enquanto que aquele tem um tempo de vida na ordem de 10^{-5} a 10^{-3} segundos.

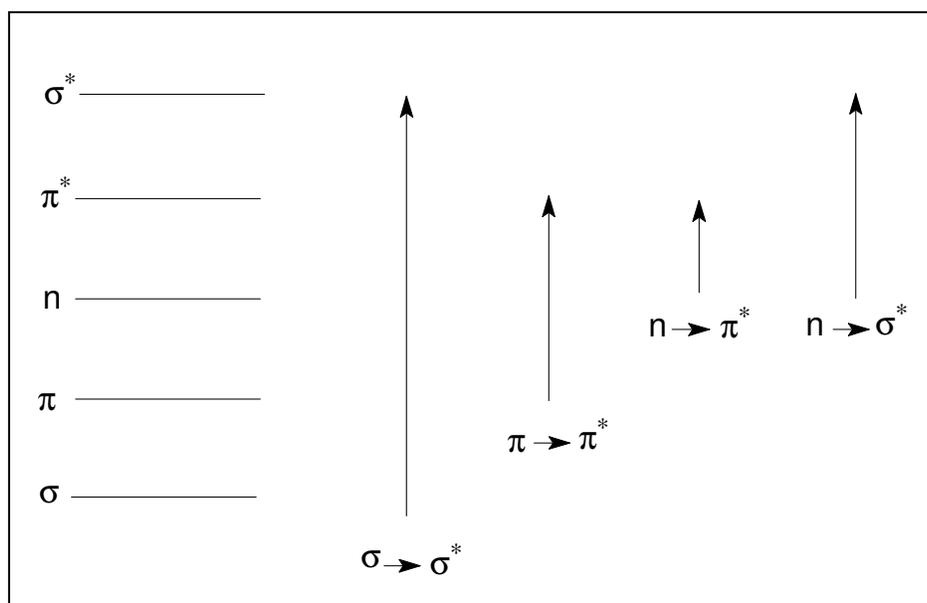


Figura 2: Processos de excitação eletrônica

A absorção de energia por uma molécula no estado fundamental, como foi dito anteriormente, conduz ao estado excitado singlete ou triplete e o excesso de energia acumulada neste estado pode resultar em dissociação ou ionização da molécula, ou ser reemitido na forma de calor ou de luz. A primeira Lei da fotoquímica, a Lei de Grothus-Drapper, relata que somente a radiação absorvida por uma molécula pode, de forma efetiva, causar uma conversão química.

Além do mais, nem todo fóton ($h\nu$) absorvido por uma molécula produzirá necessariamente uma conversão química. A energia de excitação pode ser perdida por emissão de luz, isto é **fluorescência** ou **fosforescência**, ou por **colisão molecular** (emissão de calor). Os processos que envolvem emissão de luz são exemplos de desativação radiativa. A fluorescência é a emissão da radiação acompanhada da desativação de uma espécie excitada para um estado de menor energia com a mesma multiplicidade, por exemplo $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_2 \rightarrow T_1$, e é um processo permitido por *spin*. A fosforescência é a emissão da radiação acompanhada da desativação de uma espécie excitada para um estado excitado de menor energia com multiplicidade diferente, por exemplo $T_1 \rightarrow S_0$ e este processo é proibido por *spin*. Enquanto a fluorescência e a fosforescência são processos radiativos, a **conversão interna** e o **cruzamento entre sistemas** não o são. A conversão interna (**CI**) envolve a transição de um estado excitado para outro de mesma multiplicidade. O cruzamento entre sistemas (**CES**) é a conversão de um estado excitado para outro de diferente multiplicidade e fornece o caminho mais favorável para a formação do estado excitado triplete⁽¹⁾. O cruzamento entre sistemas é mais eficiente quando os estados excitados singlete e triplete têm energias comparáveis, devendo ser necessariamente exotérmico. Compostos carbonílicos conduzem a uma alta população no estado triplete por esta rota, uma vez que nestes compostos o acoplamento *spin*-órbita, responsável pelas transições S_1-T_1 e T_1-S_0 , tem um valor elevado. As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, o diagrama de energia de excitação e desativação radiativa e o diagrama das rotas de excitação e desativação eletrônica.

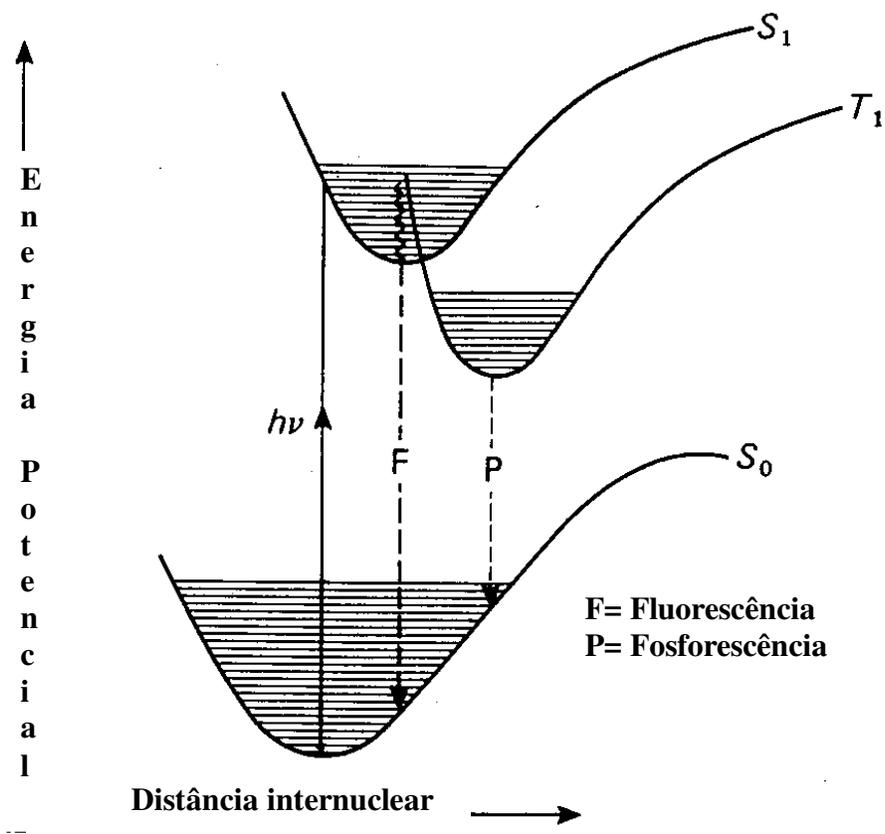


Figura 3 – Diagrama de energia de excitação e desativação radiativa

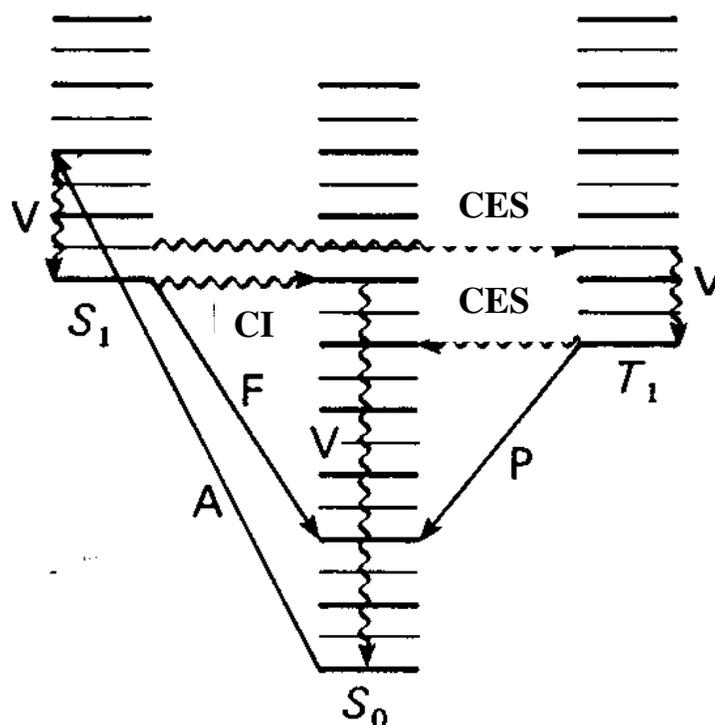


Figura 4 – Diagrama das rotas de excitação e desativação eletrônica

A = absorção (10^{-15} s)

F = Fluorescência (10^{-9} - 10^{-5} s)

P = Fosforescência (10^{-5} - 10^{-3} s)

V = Cascata vibracional (10^{-10} s)

CI = Conversão Interna (10^{-10} s)

CES = Cruzamento entre Sistemas (10^{-11} s)

A irradiação de uma molécula normalmente resulta na absorção de um fóton com competição subsequente entre desativação radiativa, não-radiativa e reação química. Alternativamente podem ser observados processos de transferência de energia: a **sensibilização** e a **supressão**. A sensibilização é a excitação de uma molécula que se encontra no estado fundamental pela transferência de energia de uma outra que se encontra no estado excitado. Por outro lado, a supressão é a desativação, ou a transferência de energia, de uma molécula que se encontra no estado excitado para uma outra que se encontra no estado fundamental. Assim, para um mesmo par, do ponto de vista da espécie excitada, em presença de uma outra no estado

fundamental, estaremos vendo a supressão daquela. De forma análoga, do ponto de vista da espécie no estado fundamental, estaremos observando a sensibilização. Estas transferências de energia se dão a partir de uma colisão molecular. Um diagrama de sensibilização por transferência de energia de uma molécula no estado excitado triplete para outra no estado fundamental é apresentado na Figura 5.

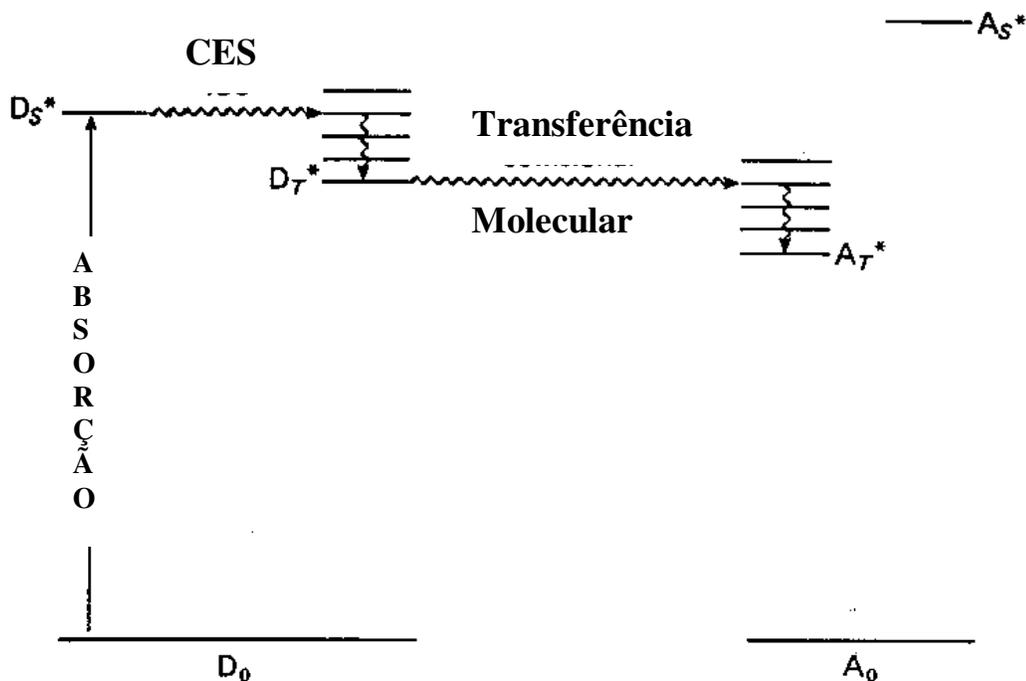


Figura 5 – Diagrama de sensibilização de transferência de energia de uma molécula no estado excitado triplete

A eficiência de um processo fotoquímico é definida através do rendimento quântico observado Φ , onde:

$$\Phi = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moléculas que reagem por unidade de volume e tempo}}{\text{N}^\circ \text{ de fótons absorvidos por unidade de volume e tempo}}$$

A magnitude do rendimento quântico e o efeito de suas variáveis, tais como temperatura, pressão e concentração, são muito importantes porque podem fornecer informações precisas

sobre a natureza da reação. O rendimento quântico para a formação de alguns produtos específicos pode ou não ser o mesmo rendimento quântico para a decomposição do material de partida, dependendo da natureza e da complexidade da reação. Na maioria das reações fotoquímicas, o rendimento quântico varia de zero a um.

1.1 FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS CARBONILADOS

As reações fotoquímicas de caráter intramolecular para compostos carbonílicos acíclicos, aromáticos ou saturados são dominados por dois tipos de mecanismos reacionais: tipo I de Norrish e tipo II de Norrish.

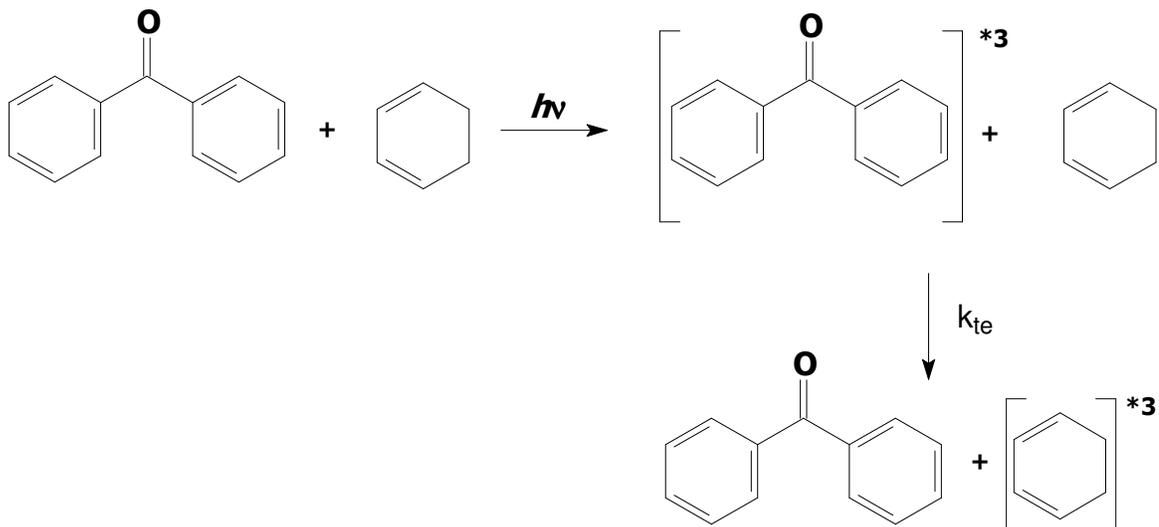
As cetonas aromáticas possuem estados eletrônicos excitados singlete e triplete de energia mais baixa ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$) e, devido a isso, possuem absorção associada a comprimentos de onda longos comparados aos cromóforos isolados ⁽³⁾. Por exemplo, as bandas ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$) de fenilcetonas ocorrem a 320 nm e 280 nm, respectivamente, com variações devido ao solvente e aos substituintes no anel. O valor do rendimento quântico de cruzamento entre sistemas é aumentado pela conjugação e pode chegar próximo à unidade. As reações podem ocorrer tanto no estado excitado singlete quanto no triplete, mas no caso de cetonas aromáticas ocorre, quase que unicamente, no estado excitado triplete devido aos valores altos para o rendimento quântico de cruzamento entre sistemas. Em relação à polaridade do solvente, tem-se que solvente polar desestabiliza o estado $\pi\pi^*$ e estabiliza o estado $n\pi^*$, efeito batocrômico e hipsocrômico respectivamente, e este efeito pode levar a uma inversão na configuração dos estados excitados de energia mais baixa. Por exemplo: o efeito hipsocrômico da polaridade do solvente sobre $n\pi^*$, no caso de solventes próticos, é uma estabilização do orbital n por ponte de hidrogênio, com pouco efeito sobre π^* . Em relação à presença de substituintes doadores de elétrons em conjugação com o anel aromático, tem-se que nas posições *orto* e *para* os substituintes estabilizam o estado ($\pi\pi^*$), pois a densidade de elétrons é aumentada, e desestabilizam o estado ($n\pi^*$); por exemplo, acetofenona ($E_T = 305$ kJ/mol) apresenta um estado excitado triplete de característica $n\pi^*$. Entretanto a introdução de um grupo metoxila em *para*, como no caso de *para*-metoxiacetofenona, acarreta uma inversão nos estados excitados e o triplete de energia mais baixa passa a ser $\pi\pi^*$ ($E_T = 297$ kJ/mol). Mas, se forem utilizados substituintes retiradores de

elétrons na posição *meta*, o estado ($n\pi^*$) passa a ser o mais estabilizado, onde um movimento da densidade de elétrons distante do átomo de oxigênio da carbonila na transição $n \rightarrow \pi^*$ torna este estado estabilizado ($\pi\pi^*$) devido à presença de grupos aceptores de elétrons. Isto é de extrema importância na reatividade de fenilcetonas, uma vez que a natureza do seu estado excitado determina a eficiência fotoquímica tanto da abstração inter- ou intramolecular de hidrogênio pelo grupo carbonila quanto da reação de cicloadição à olefina⁽⁴⁾.

1.2 PRINCIPAIS REAÇÕES E PROCESSOS FOTOQUÍMICOS ENVOLVENDO COMPOSTOS CARBONILADOS

1.3 PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA: ⁽⁵⁾

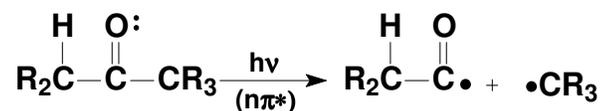
Como dito anteriormente, processos que ocorrem por transferência de energia são aqueles nos quais um dos reagentes absorve fótons alcançando o estado excitado, com esta energia sendo transferida então para uma outra molécula desde que a multiplicidade seja mantida e que o processo seja exotérmico. Substâncias clássicas que são usadas com este propósito são oxigênio, β -caroteno, 1,3-cicloexadieno e 1-metilnaftaleno. Por exemplo, o 1,3-cicloexadieno é um conhecido supressor de triplete, apresentando energia para o seu triplete de 53 kcal/mol ⁽⁶⁾. O Esquema 1 apresenta o mecanismo proposto para o processo de transferência de energia entre benzofenona e 1,3-cicloexadieno, em que a benzofenona é o doador de energia e 1,3-cicloexadieno o acceptor de energia triplete (ou o supressor), com a constante de velocidade de supressão sendo numericamente igual à constante de velocidade de difusão para o solvente empregado.



Esquema 1: Proposta mecânica para a supressão de benzofenona por 1,3-cicloexadieno

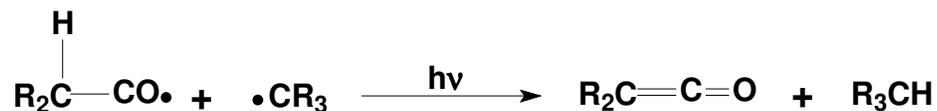
1.3.1 REAÇÃO TIPO I DE NORRISH⁽¹⁾:

Este processo é caracterizado por uma clivagem inicial da ligação carbono-carbonila para fornecer os radicais alquila e acila (Esquema 2), podendo estes radicais reagir por três caminhos diferentes:

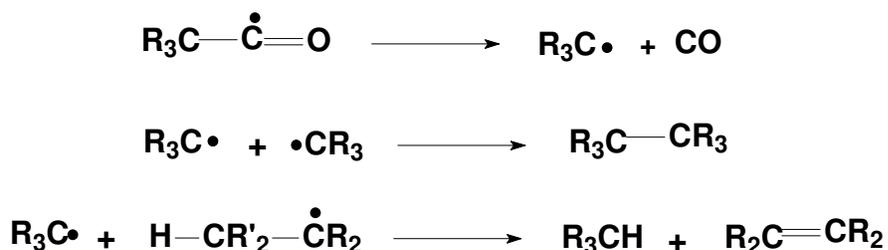


Esquema 2: Formação dos radicais acila e alquila a partir da carbonila excitada

a) A abstração de um hidrogênio- α para formar um ceteno e um alcano:



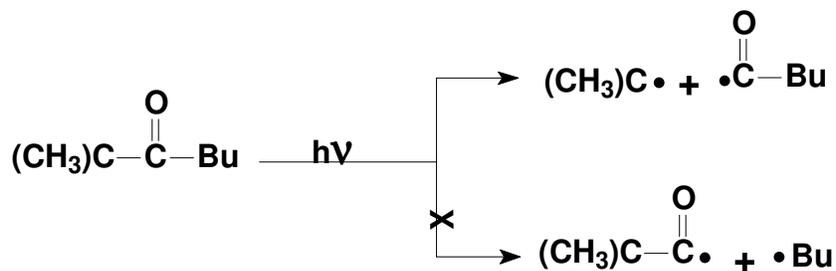
b) A descarbonilação do radical acila fornecendo monóxido de carbono e um novo radical alquila que pode se recombinar com o radical alquila inicialmente formado na clivagem da ligação carbono-carbonila e formar um alcano ou hidrogênio, formando um alcano e um alceno:



c) A abstração intermolecular de um hidrogênio pelo radical acila formando um aldeído e um alceno:



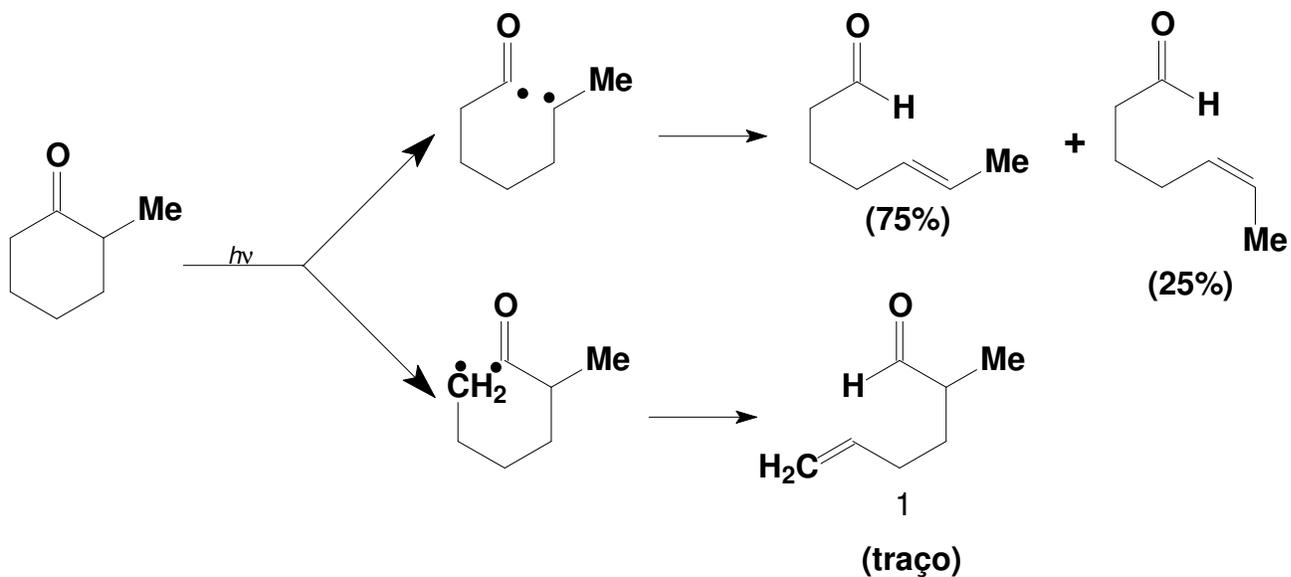
Os produtos formados a partir da clivagem da ligação carbono-carbonila, através de um processo tipo I de Norrish, são obtidos a partir da quebra da ligação que fornecer o radical alquila mais estável. Por exemplo, no composto 2,2-dimetil-3-heptanona, a clivagem dar-se-á preferencialmente entre o grupamento *tert*-butila e a carbonila, uma vez que o radical *tert*-butila formado é muito mais estável do que o radical *n*-butila, formado pela clivagem entre este grupo e a carbonila (Esquema 3).



Esquema 3: Clivagem para 2,2-dimetil-3-heptanona a partir da carbonila excitada, sendo observada apenas a formação dos radicais mais estáveis

O papel da multiplicidade do *spin* na clivagem- α na reação de tipo I de Norrish ainda não é muito claro. Algumas reações se processam a partir dos estados singlete e triplete, enquanto que outras somente a partir do estado excitado triplete. A multiplicidade pode ser identificada com um supressor de triplete. Por exemplo, na fotólise de 2,2-dimetil-3-heptanona, ciclopentanona e 2-metilciclopentanona, em fase condensada, a clivagem- α ocorre através dos estados excitados singlete e triplete, enquanto que a fotoquímica, em cicloexano, de 2- e 3-metilcicloexanona e 2,2-, 2,5- e 2,6-dimetilcicloexanona é completamente suprimida por dienos em benzeno, levando à conclusão de que a fotoquímica destes compostos, que fornecem como produtos aldeídos insaturados, se dá no estado excitado triplete.

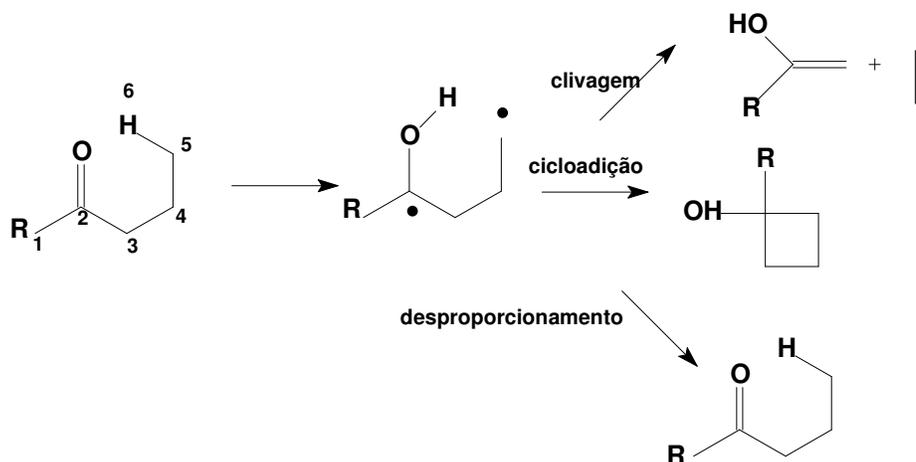
A fotólise da 2-metilcicloexanona (Esquema 4) ⁽⁷⁾ fornece uma mistura de 3:1 de *trans*- e *cis*-5-heptenal com apenas traços de 2-metil-5-hexenal. Estes resultados implicam em que a clivagem da ligação entre C₁ e C₂ para fornecer o heptenal é favorecida por um fator de, no mínimo, 50% em relação à clivagem da ligação entre C₁ e C₆ para fornecer o hexenal. Este resultado é consistente com a estabilidade relativa do radical localizado no carbono secundário comparada à do carbono primário, que é muito menor.



Esquema 4: Possíveis clivagens para a 2-metilcicloexanona levando à formação de produtos a partir dos radicais mais estáveis.

1.3.2 REAÇÃO TIPO II DE NORRISH⁽¹⁾:

Este processo é caracterizado pela transferência intramolecular de um hidrogênio ligado a um átomo de carbono- γ para o oxigênio carbonílico, levando à formação de um birradical-1,4. Este produz uma metil cetona e um alceno pela clivagem da ligação α,β -carbono-carbono ou resulta em um ciclobutanol pela formação de uma ligação carbobo-carbono entre os centros radicalares formados. Os exemplos mais comuns envolvem um estado de transição com um anel de seis membros e produzem um birradical-1,4 como intermediário principal (Esquema 5)⁽⁸⁾.



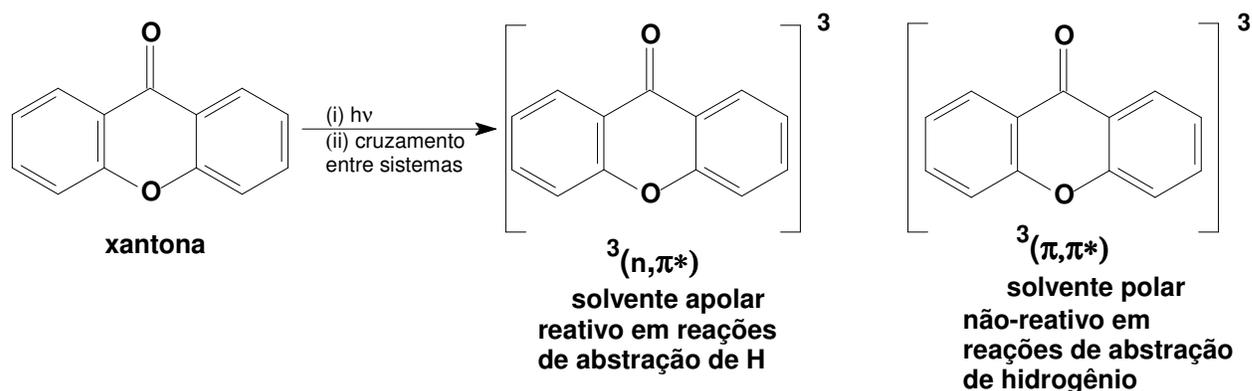
Esquema 5: Produção de um birradical-1,4 como intermediário principal em uma reação Tipo II de Norrish

1.3.3 REAÇÃO DE ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Este tipo de reação pode ocorrer através de uma reação intermolecular ou intramolecular com uma unidade C-H que se encontra espacialmente próxima do grupo carbonílico excitado. A eficiência da reação depende da força da ligação C-H ou da conformação da molécula. A energia e a configuração do estado excitado ($n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$) também contribuem para esta eficiência.

Cetonas que possuem o estado triplete $n\pi^*$ como o de energia mais baixa abstraem hidrogênio eficientemente de moléculas doadoras, enquanto que o triplete de cetonas $\pi\pi^*$ (por exemplo, fluorenonas e bifenilcetonas) possui uma eficiência baixa. Os valores das constantes de velocidade de abstração de hidrogênio variam de acordo com o solvente, com o produto da reação de abstração de hidrogênio sendo um radical cetila e um radical livre derivado da molécula doadora de hidrogênio.

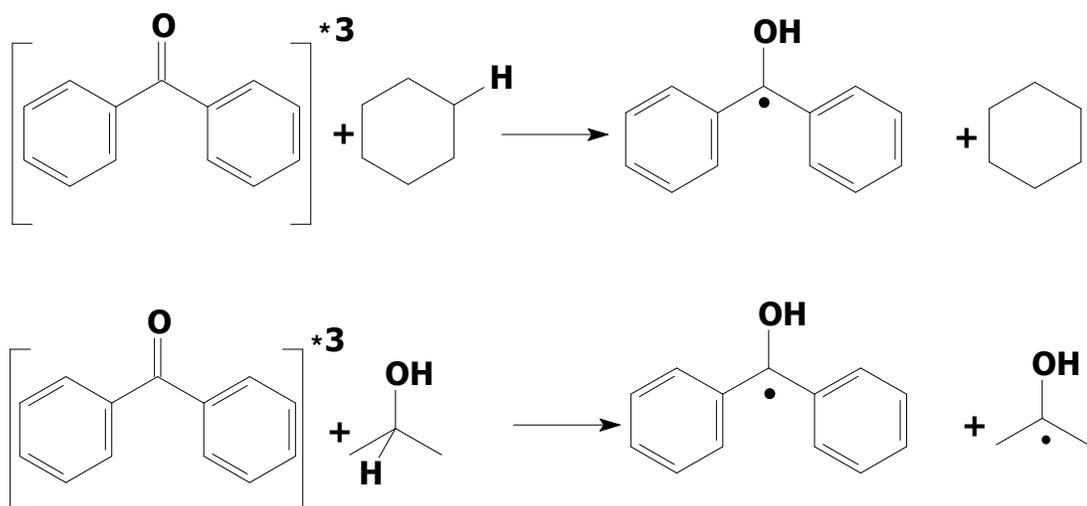
Um exemplo de uma cetona aromática onde ocorre abstração de hidrogênio e a eficiência do processo é controlada pela inversão de estados, influenciada pela mudança de solvente, é o caso da xantona⁽⁹⁾, como mostrado no Esquema 6:



Esquema 6: Ocorrência de abstração de hidrogênio e a eficiência do processo influenciada pela mudança de solvente.

A reatividade da xantona em diferentes solventes foi determinada pelo estudo com fotólise por pulso de laser ($\lambda_{exc}=337$ nm, pulso de 8 ns, energia de 1-10mJ/pulso), tendo sido observada a formação de um transiente a 655 nm (estado excitado tripleto), com $\Phi_{CES} = 0,97 \pm 0,05$. A abstração de hidrogênio é eficiente em concentrações baixas de 2-propanol, com um valor de $k_H = 1,1 \times 10^8$ L mol⁻¹ s⁻¹. Em concentrações mais altas deste doador de hidrogênio o valor de k_H decresce drasticamente por 500 vezes ($k_H = 2,2 \times 10^5$ L mol⁻¹ s⁻¹), com este efeito sendo consistente com a inversão de estados $(n\pi^*)^3$ e $(\pi\pi^*)^3$, a qual é dependente da polaridade do solvente ⁽⁹⁾.

Alcanos e álcoois são exemplos de compostos utilizados em reações que ocorrem por transferência de hidrogênio. Para a benzofenona, por exemplo, a constante de supressão é igual a $3,6 \times 10^5$ L.mol⁻¹.s⁻¹ em presença de cicloexano, e de $3,2 \times 10^6$ L.mol⁻¹.s⁻¹ em 2-propanol conforme as reações abaixo (Esquema 7):



$$k_{\text{supressão}} = 3,6 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (cicloexano)}$$

$$k_{\text{supressão}} = 3,2 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (2-propanol)}$$

Esquema 7: Fotorredução da benzofenona em presença de cicloexano e 2-propanol

Reações que ocorrem por transferência de hidrogênio promovem uma fotorredução na carbonila que se encontra no estado excitado com a conseqüente fotooxidação do doador de hidrogênio. Os radicais cetila formados no meio reacional podem se unir por meio de uma ligação covalente formando uma classe de compostos conhecidos como pinacol, ou podem formar a carbonila e o álcool novamente.

A ligação que é quebrada é aquela que irá fornecer o radical mais estável. No caso do 2-propanol, o hidrogênio abstraído é aquele que leva à formação do radical cetila, como mostrado no Esquema 6, anterior. A constante de velocidade de abstração de hidrogênio é dependente do radical formado: quanto maior a estabilidade do radical formado, maior será o seu valor.

1.3.4 FORMAÇÃO DE OXETANAS (REAÇÃO DE PATERNÒ-BÜCHI)

A reação de carbonila excitada triplete com alkenos pode envolver uma interação com o sistema π levando à formação de um birradical 1,4 via um processo de transferência de carga ⁽¹⁰⁾.

Este birradical pode ciclizar por um cruzamento entre sistemas e levar à formação de oxetanas via uma reação de fotocicloadição $[2\pi + 2\pi]$ conhecida como a reação de Paternò-Büchi. As oxetanas são compostos orgânicos extremamente importantes devido às suas propriedades farmacológicas⁽¹¹⁾ e à sua ampla utilização como intermediários em síntese de produtos naturais⁽¹²⁻¹⁴⁾ ou polímeros de interesse comercial, e a reação de Paternò-Büchi é o método mais utilizado na sua síntese.

Esta reação de fotocicloadição $[2\pi + 2\pi]$ pode ocorrer via um ataque eletrofílico iniciado pelo orbital n semi-ocupado da cetona aos elétrons π da 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 (π^* - π^*), o qual é definido como “aproximação paralela” (Figura 6).

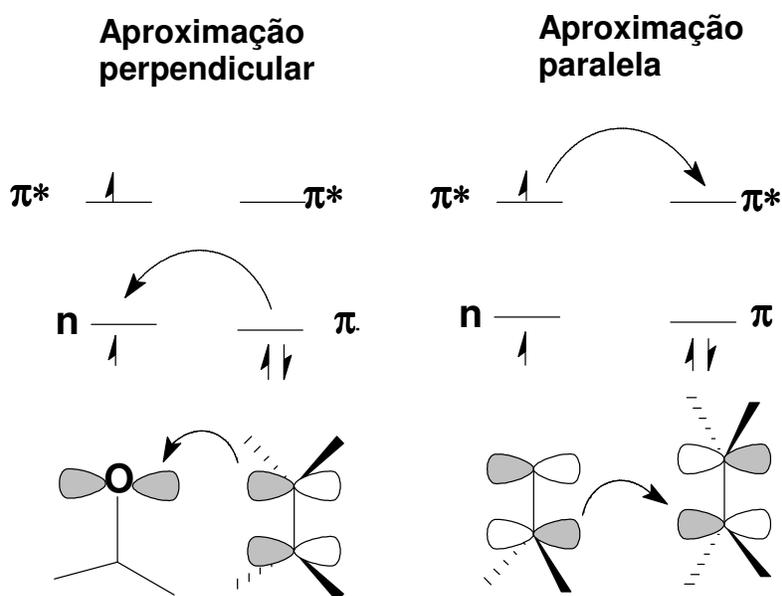
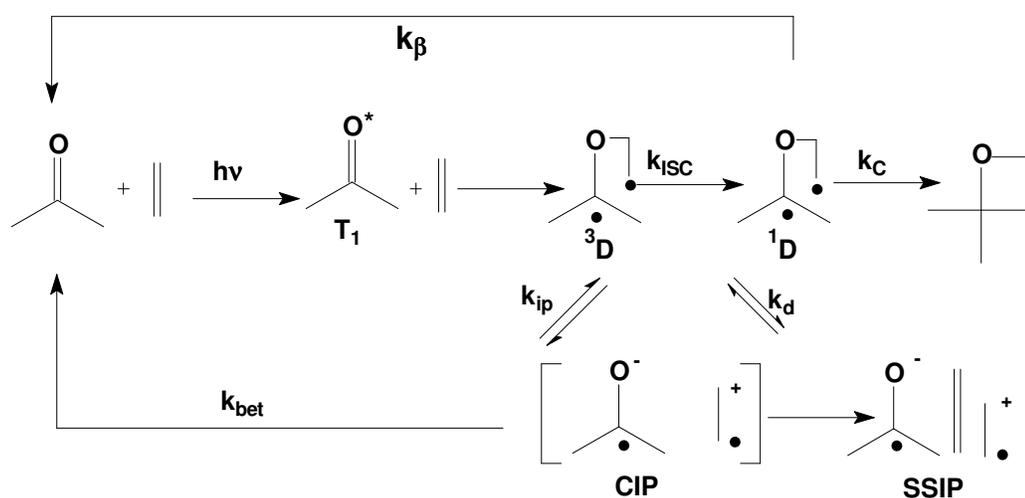


Figura 6: Ataque eletrofílico iniciado pelo orbital n semi-ocupado da cetona aos elétrons π da olefina e ataque nucleofílico iniciado pelo orbital π^* semiocupado da carbonila ao orbital π^* vazio da olefina (π^* - π^*)

A fotocicloadição de cetonas a etilenos ricos em elétrons ocorre preferencialmente por uma aproximação perpendicular. A excitação da cetona leva à formação de um estado excitado singlete que sofre cruzamento entre sistemas rápido para o estado tripleto T_1 . Este reage com a

olefina formando o birradical-1,4 tripleto, que pode não ciclizar para formar a oxetana ou sofrer retroclivagem homolítica, regenerando os materiais de partida no estado fundamental, antes de ser convertido ao birradical singlete pelo cruzamento entre sistemas. Ambos os birradicais podem, entretanto, sofrer uma retroclivagem heterolítica formando um par de íons radicais que podem estar separados pelo solvente ou decair para o estado fundamental por um segundo processo de transferência de elétron ⁽¹⁵⁾ (Esquema 8). A natureza do estado excitado para arilcetonas determina a eficiência da abstração de hidrogênio do grupo carbonila ou processos de adição.

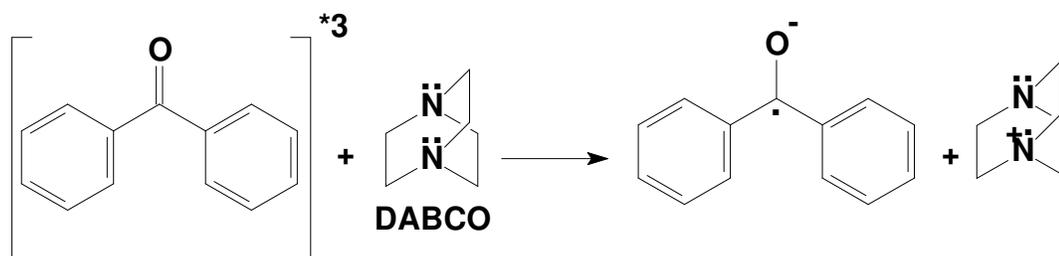


Esquema 8: Formação de oxetana a partir de um composto carbonilado excitado e uma olefina

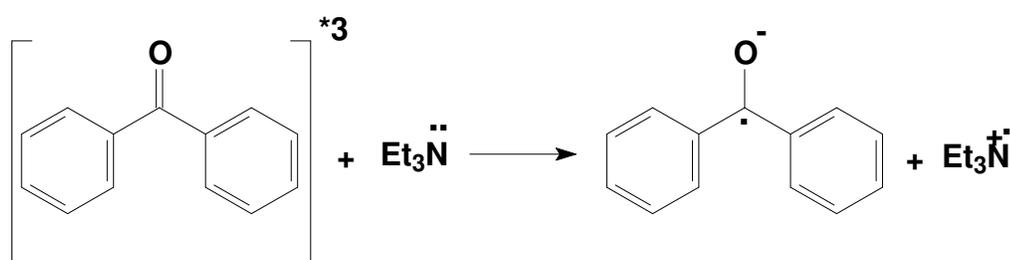
1.3.5 REAÇÃO POR TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON: ⁽¹⁶⁾

Substâncias que apresentam pares de elétrons não ligantes, como aminas por exemplo, podem doar um elétron para uma outra molécula no estado excitado de maneira eficiente. A constante de velocidade de supressão medida para reações que ocorrem por transferência de elétron é muito alta, na ordem de 10^9 a 10^{10} $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Duas substâncias clássicas usadas em fotoquímica com este propósito são o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e a trietilamina e a partir da transferência de um elétron de uma dessas substâncias forma-se um par de íons radicais.

Duas reações envolvendo DABCO e trietilamina com a benzofenona excitada são mostrados como exemplo nos Esquemas 9 e 10.



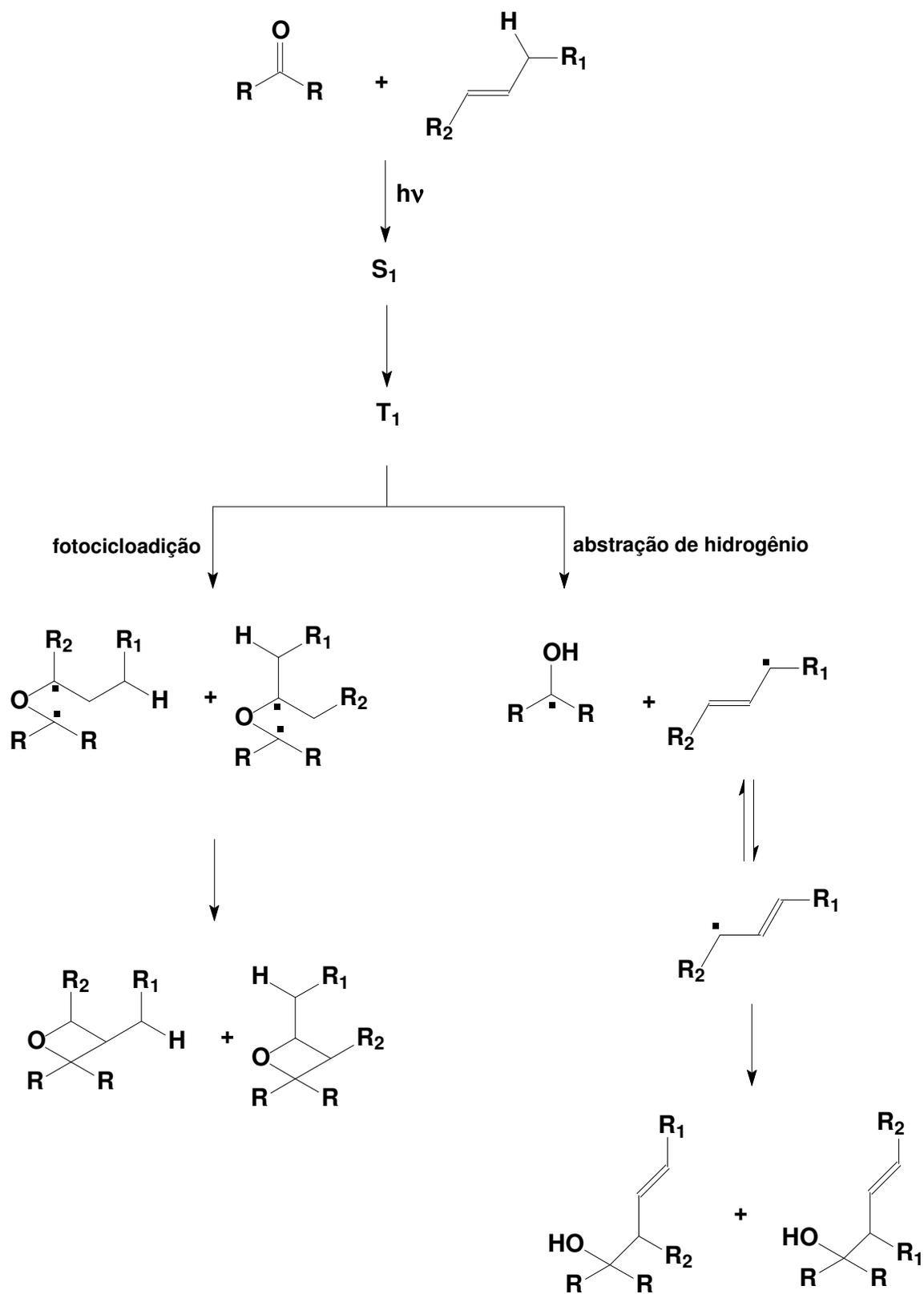
Esquema 9: Proposta mecanística para a reação de transferência de elétron entre a benzofenona e DABCO com a formação do par de íons radicais.



Esquema 10: Proposta mecanística para a reação de transferência de elétron entre a benzofenona e trietilamina coma a formação do par de íons radicais.

1.3.6 REAÇÕES COM OLEFINAS: ⁽¹⁶⁾

Reações entre olefinas e compostos carbonilados ocorrem por transferência de hidrogênio alílico e/ou por uma reação de fotocicloadição (Paternò-Büchi). Uma carbonila no estado excitado triplete pode abstrair hidrogênio alílico de uma olefina formando os radicais cetila e alila, ou ainda pode reagir por meio de uma fotocicloadição $[2\pi+2\pi]$. Esses radicais podem formar uma ligação covalente estável ou podem sofrer ressonância, produzindo outro radical. De forma genérica, uma proposta mecanística para a reação entre olefinas e compotos carbonilados é mostrada no Esquema 11. Os radicais R presentes no composto carbonilado não precisam, necessariamente, apresentar a mesma estrutura..



Esquema 11: Proposta mecanística para a reações entre olefinas e carbonilas no estado excitado tripleto

1.4 FOTÓLISE POR PULSO DE LASER DE NANOSSEGUNDOS ^(17, 18):

No início dos anos 50 Norrish e Porter desenvolveram a técnica de fotólise por pulso convencional, empregando lâmpadas pulsadas, técnica esta que, a partir desta época, começou a ser utilizada objetivando o estudo de processos fotoquímicos ⁽¹⁹⁾. A técnica de fotólise por pulso de laser foi desenvolvida no final dos anos 60 e foi considerada uma evolução da fotólise convencional. Os pulsos de luz gerados pelo laser apresentam a vantagem de serem monocromáticos e de alta energia. Em 1966, Lindqvist publicou um artigo referente ao estudo de intermediários de vida curta e um grande número de outros grupos se empenhou no desenvolvimento desta técnica ⁽²⁰⁾.

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

Quando o estado excitado é monitorado pela emissão ou absorção de luz, o decaimento do sinal fornece uma medida direta do tempo de vida da espécie excitada. Assim, os tempos de vida de estados não-luminescentes e dos estados triplete podem ser obtidos diretamente em solução a temperatura ambiente, enquanto que pelas técnicas convencionais as medidas dos tempos de vida para o estado triplete são normalmente feitas em solução de vidro rígido a 77 K. Por outro lado, as constantes de velocidade de reação podem ser medidas diretamente para um sistema contendo um supressor. Da mesma forma, a técnica se aplica a intermediários de reação e, em condições favoráveis, uma seqüência de intermediários pode ser monitorada e interrelacionada.

A Figura 7 mostra um esquema geral da técnica de fotólise por pulso de laser.

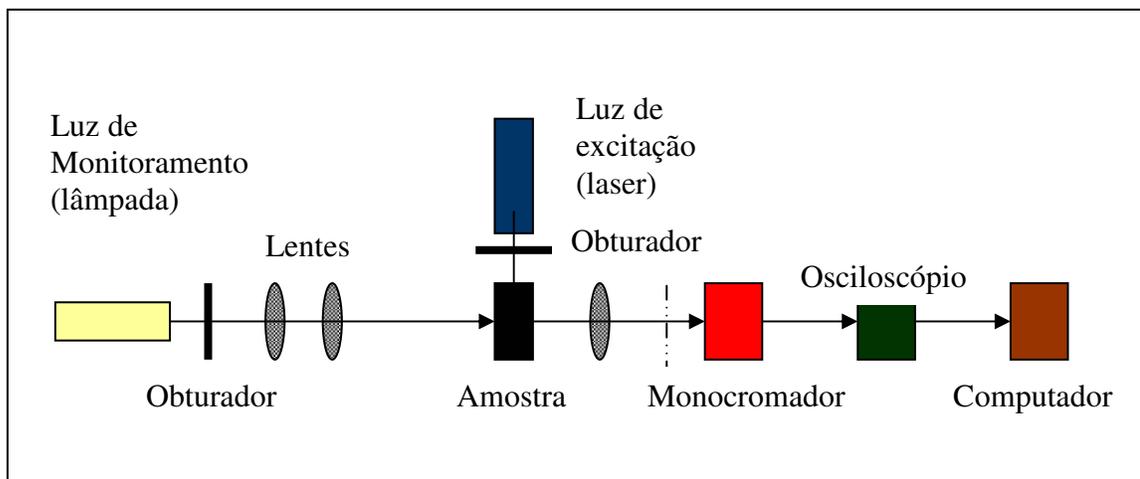


Figura 7: Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser.

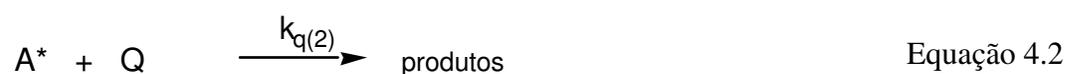
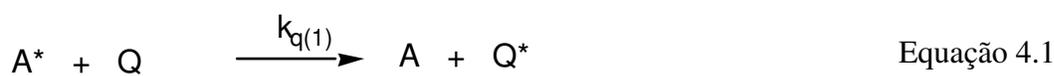
A fonte de luz de excitação deve produzir feixes de luz de alta intensidade, com pulsos reprodutíveis de curta duração, e atravessa o compartimento da amostra incidindo a 90° da luz de monitoramento. O sistema de detecção consiste de uma lâmpada de monitoramento, de um monocromador de alta intensidade e de uma fotomultiplicadora. A luz de monitoramento é focalizada na amostra através de uma fenda de 1 a 2 mm e a luz que é transmitida antes, durante e após o pulso de excitação é focalizada no monocromador, o qual seleciona o comprimento de onda da luz a ser monitorada. A fotomultiplicadora converte a intensidade da luz em sinais elétricos (voltagem) proporcionais à intensidade da luz e, segundo a Lei de Lambert-Beer, à concentração do transiente. O sinal elétrico é convertido em densidade ótica através da equação 3, onde I_T é o sinal da fotomultiplicadora no tempo t e I_0 é o sinal antes da amostra ser excitada, o que é feito automaticamente pelo *software* que controla o equipamento e acumula e processa os dados.

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

Equação 3

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

As constantes de velocidade de supressão de uma solução no estado triplete podem ser obtida a partir da análise de Stern-Volmer. A análise de Stern-Volmer para a cinética das reações fotoquímicas considera um mecanismo de reação que envolve a competição entre o decaimento unimolecular da espécie excitada (A^* , equação 4) e a supressão bimolecular por Q, a qual pode ocorrer por transferência de energia ou através de uma reação química levando à formação de produtos (equação 4.1 e 4.2).



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

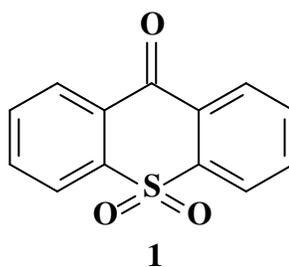
$$k_2 = 1 / \tau_2 = k_1 + k_q [Q] = 1 / \tau_1 + k_q [Q] \quad \text{Equação 5}$$

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

Através da análise do decaimento do transiente monitorado a um determinado comprimento de onda, pode-se obter os valores de k_2 ($k_2 = k_{obs}$) para diferentes concentrações do supressor. Os gráficos das constantes de velocidade de pseudo-1ª ordem (k_{obs}) versus a concentração do supressor são normalmente lineares e as constantes de velocidade de supressão (k_q) podem ser obtidas a partir das inclinações das retas no gráfico de Stern-Volmer.

1.5 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento fotoquímico de S,S-dioxitioxantona (**1**) para obter informações acerca da reatividade do seu estado excitado tripleto frente a doadores de hidrogênio, a doadores de elétron, e a olefinas empregando a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundos, assim como da distribuição de produtos originários da fotólise no estado estacionário de **1** em presença de olefinas.



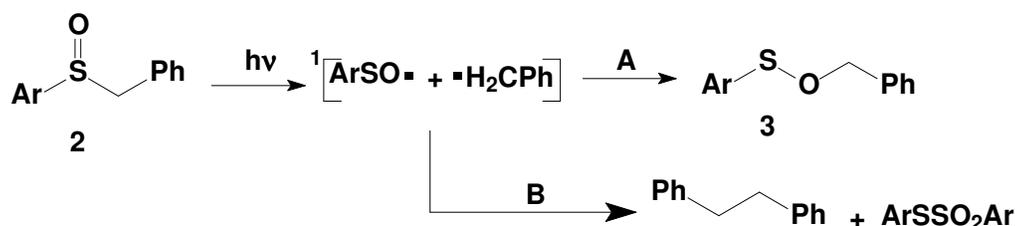
2 REVISÃO DE LITERATURA

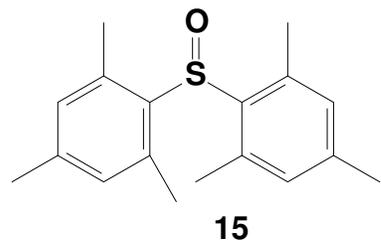
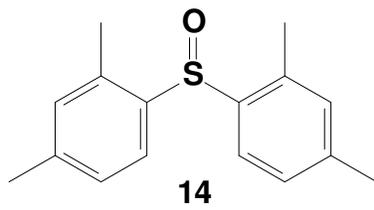
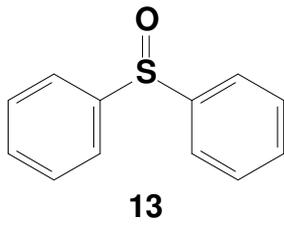
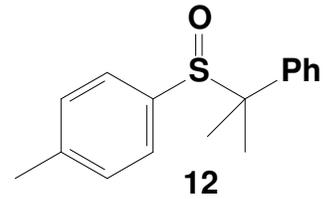
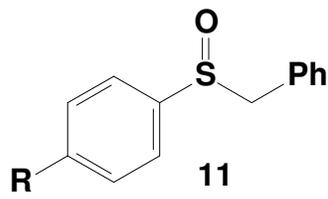
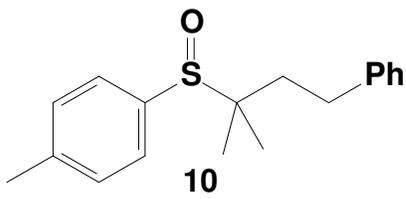
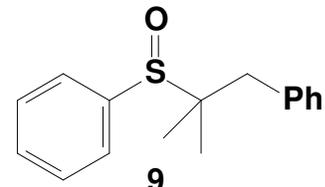
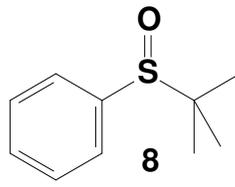
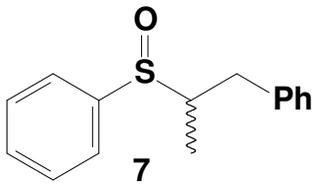
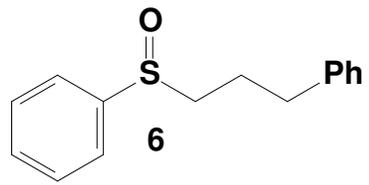
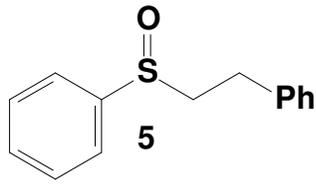
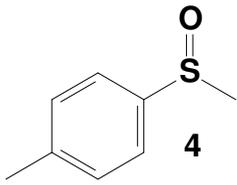
2.1 FOTOQUÍMICA DE SULFÓXIDOS E SULFONAS

O grupo sulfóxido ($R-SO-R'$) é muito utilizado em síntese orgânica, ⁽²¹⁻²⁷⁾ sofrendo também diversos tipos de reações fotoquímicas, porém seus mecanismos ainda não foram muito bem caracterizados ⁽²⁸⁻³¹⁾.

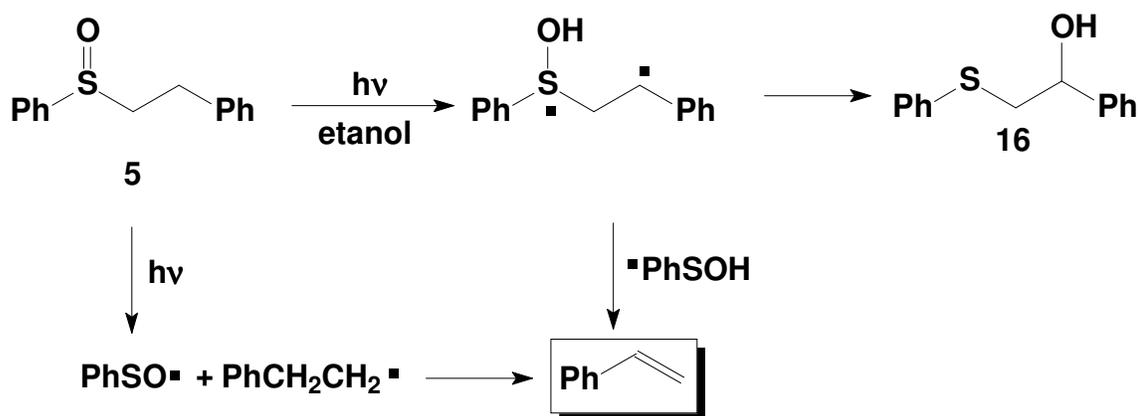
Estudos realizados sobre a reatividade fotoquímica de compostos contendo grupo sulfóxido mostraram que o processo primário corresponde a uma clivagem- α , sendo discutida a possibilidade do grupamento sulfóxido sofrer uma reação de abstração de hidrogênio semelhante àquela de compostos carbonílicos análogos ⁽³²⁾.

Assim, a fotoquímica para sulfóxidos apresenta como passo inicial uma clivagem- α ao grupamento sulfóxido fornecendo um par de radicais que pode reagir por diferentes mecanismos. Os produtos formados, assim como seus rendimentos quânticos, dependem de fatores como a viscosidade do solvente, a estrutura ou a reatividade do radical alquila formado e do comprimento de onda de irradiação, entre outros ⁽³²⁾. Em relação à viscosidade do solvente, dois mecanismos podem ser propostos: um que ocorre dentro da gaiola do solvente (Caminho A) e o outro após a saída dos radicais da gaiola do solvente (Caminho B), conforme pode ser observado para o arilfenil-sulfóxido **2**. Em solventes com baixa viscosidade observa-se a formação de produtos pelo mecanismo de saída da gaiola do solvente enquanto que com solventes de viscosidade intermediária à alta, os produtos observados foram aqueles propostos por um mecanismo no qual o par de radicais permanece dentro da gaiola do solvente, conforme mostrado a seguir. Estes mecanismos, assim como **2**, é mostrado abaixo:



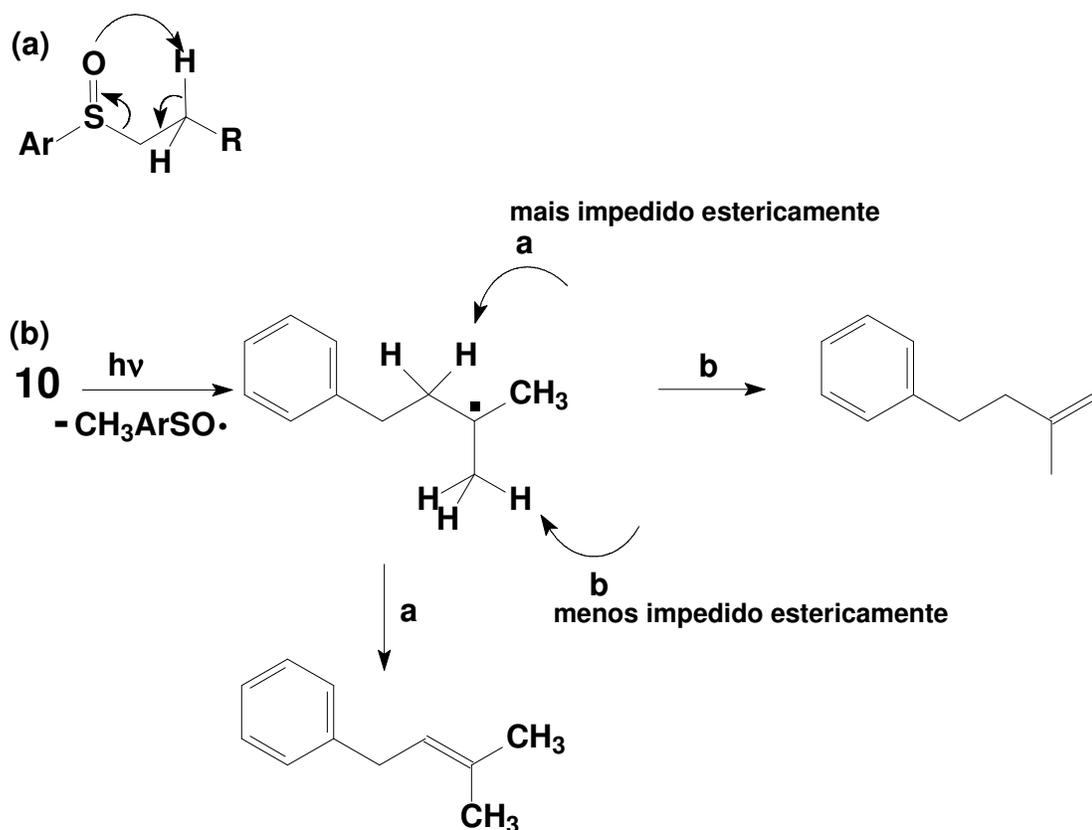


Para todos os compostos acima, isto é, **4-15**, foi observada a formação de produtos através um processo primário de clivagem alfa ao grupo sulfóxido, com os valores de rendimento quântico para a formação de produtos sendo diretamente dependentes da estabilidade do radical alquila formado, ou seja, quanto maior a estabilidade do radical, maior foi o rendimento quântico da reação. Em relação à possibilidade do sulfóxido sofrer uma reação de abstração de hidrogênio em solventes que são doadores de hidrogênio, como etanol e tolueno, por exemplo, como mostrado no Esquema 12, produzindo olefinas, não foi observada a formação de nenhum produto fotoquímico que comprovasse tal reação ⁽³²⁾. Isto indica que o único processo fotoquímico que ocorre em sulfóxidos é a clivagem- α .



Esquema 12: Proposta mecanística para uma possível reação de abstração de hidrogênio a partir de 5 no estado excitado, sendo observado apenas entre os produtos fotoquímicos a olefina destacada.

Dependendo do substrato, outros mecanismos explicam melhor a formação de olefinas, os quais podem envolver reações térmicas ou fotoquímicas. Um exemplo é apresentado no Esquema 13 no qual o composto **10** (em b) foi utilizado com este objetivo.

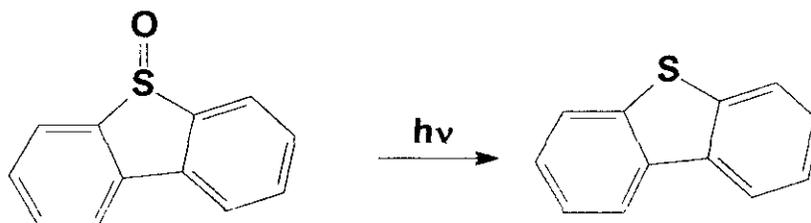


Esquema 13: Proposta mecanística para a formação de olefinas por reações térmicas de um sulfóxido genérico (a) e fotoquímica do composto 10 (b).

Desta forma todos os produtos obtidos no estudo fotoquímico dos compostos de **2** a **15** devem se formar segundo o mecanismo proposto para **2**, ou seja, através uma clivagem alfa, com a formação das olefinas podendo ser explicada através do mecanismo proposto no esquema 13. Como dito anteriormente, não há evidências concretas para uma reação de abstração de hidrogênio a partir do grupo sulfóxido no estado excitado, sendo que a formação da olefina proposta naquele mecanismo pode ser justificada ou por uma reação fotoquímica ou térmica.

Os produtos derivados da fotólise de um sulfóxido envolvendo uma clivagem alfa, podem incluir também éteres sulfênicos ($\text{R-S-O-R}'$), produtos que ocorrem com perda de SO , e outros produtos que são formados devido à recombinação de radicais gerados como intermediários⁽³³⁾.

Uma outra reação envolvendo sulfóxidos ocorre com perda de oxigênio, levando a um produto de fotorredução. Como exemplo, a irradiação do sulfóxido de dibenzotiofeno leva à formação do dibenzotiofeno, como mostrado no esquema 14, e a formação de solvente oxidado. (34-A)

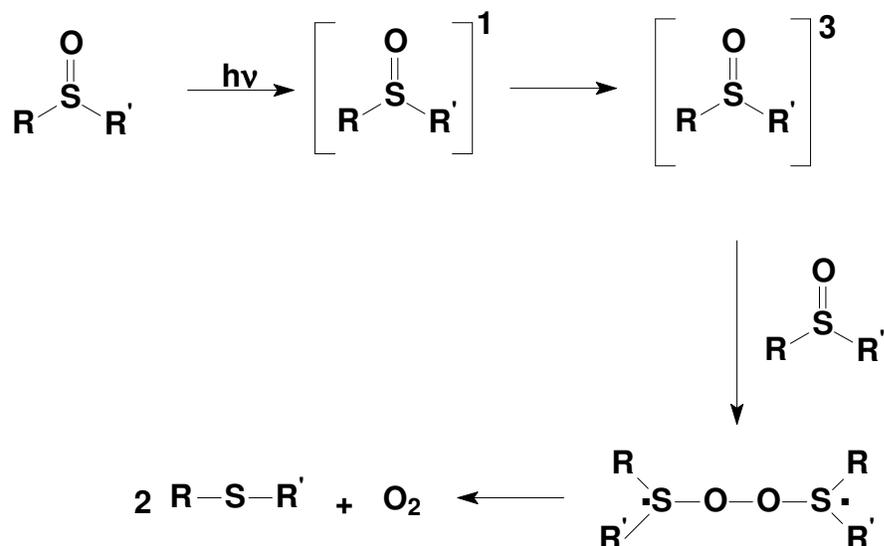


Esquema 14: Fotorredução do sulfóxido de dibenzotiofeno pela perda de oxigênio.

O agente oxidante é o oxigênio atômico gerado no meio reacional. Quando o sulfóxido de dibenzotiofeno é irradiado em presença de benzeno, o produto oxidado é o fenol, em presença de cicloexano e 2-cicloexenol, é o cicloexanol e cicloexeno, e em presença de cicloexeno, o produto oxidado formado é o epoxicicloexano^(34-A). A irradiação do sulfóxido de dibenzotiofeno é uma excelente reação para oxidar compostos, pois o sulfóxido de dibenzotiofeno ao ser irradiado, no estado excitado triplete, *perde oxigênio atômico, tendo como produtos o dibenzotiofeno e o solvente oxidado* ^(34-B), visto que o oxigênio atômico é um excelente agente oxidante. Um caminho reacional para reações como esta, é apresentado no esquema 15, abaixo.

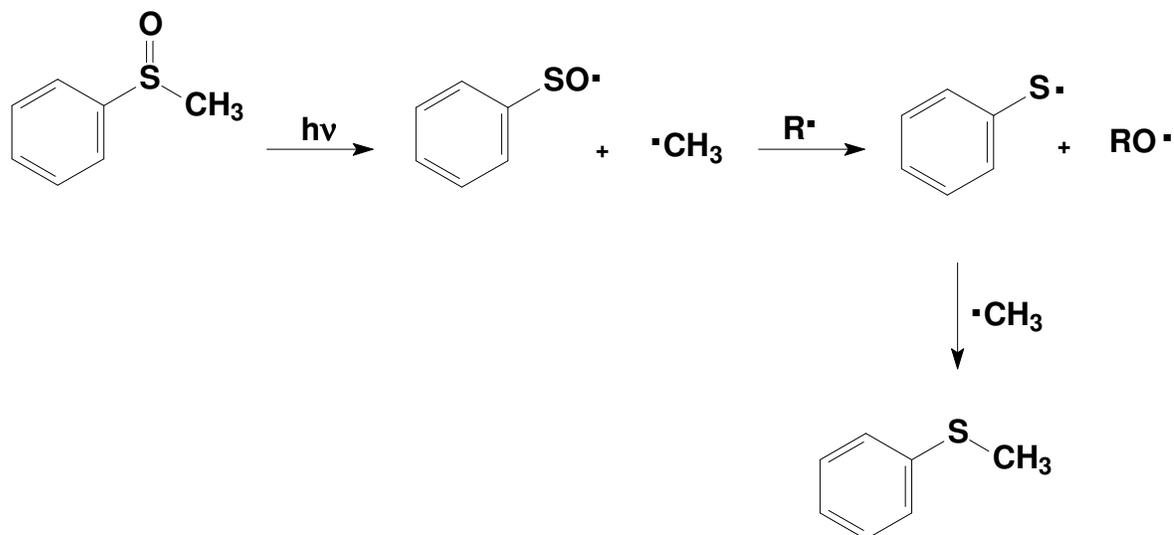
Inúmeros trabalhos foram publicados envolvendo reações fotoquímicas de sulfóxidos nos quais ocorre perda de oxigênio, sendo estes produtos os majoritários em uma reação fotoquímica ⁽³⁵⁻³⁷⁾. Entretanto, estes produtos não são observados em reações fotoquímicas envolvendo as sulfonas correspondentes ⁽³⁸⁻³⁹⁾.

Dois mecanismos são propostos na literatura como uma tentativa de explicar os produtos formados a partir da perda de oxigênio. No primeiro deles, proposto por Shelton ⁽⁴⁰⁾ e Posner ⁽⁴¹⁾ (Esquema 15), a irradiação de um sulfóxido forma o seu estado excitado singlete, que sofre cruzamento entre sistemas, atingindo o estado excitado triplete. Esta espécie excitada triplete reage com uma outra molécula de sulfóxido no estado fundamental, gerando um intermediário birradicalar que produz duas moléculas do sulfeto e uma molécula de oxigênio.



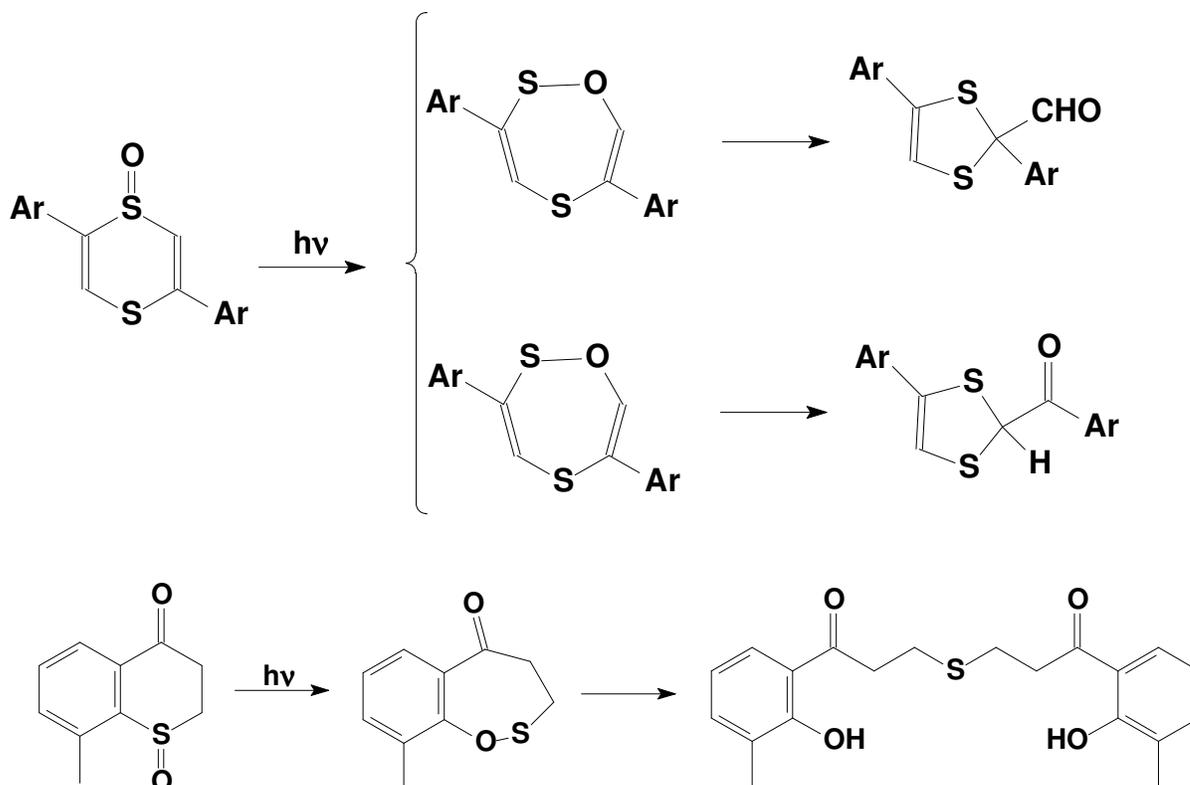
Esquema 15: proposta mecanística para a perda de oxigênio a partir de um sulfóxido excitado no estado triplete.

Um mecanismo alternativo ⁽⁴²⁻⁴⁶⁾ envolve uma clivagem alfa como passo inicial para formar o radical sulfinila. Este radical sofre uma fotorredução para o radical sulfenila, a qual ocorre com a transferência do oxigênio para uma outra espécie, que pode ser um radical presente na solução. A recombinação entre o radical sulfenila e o radical alquila, que foi formado inicialmente, produz o sulfeto (Esquema 16).



Esquema 16: Mecanismo envolvendo a formação do radical sulfenila a partir do seu sulfóxido

Alguns outros casos apresentam também os produtos com oxigênio e enxofre, porém, com rendimentos bem inferiores ⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾. Exemplos de transformações em que a irradiação de um sulfóxido conduz à formação de um sulfenato, e subsequente formação de produtos, são mostrados no esquema 17.

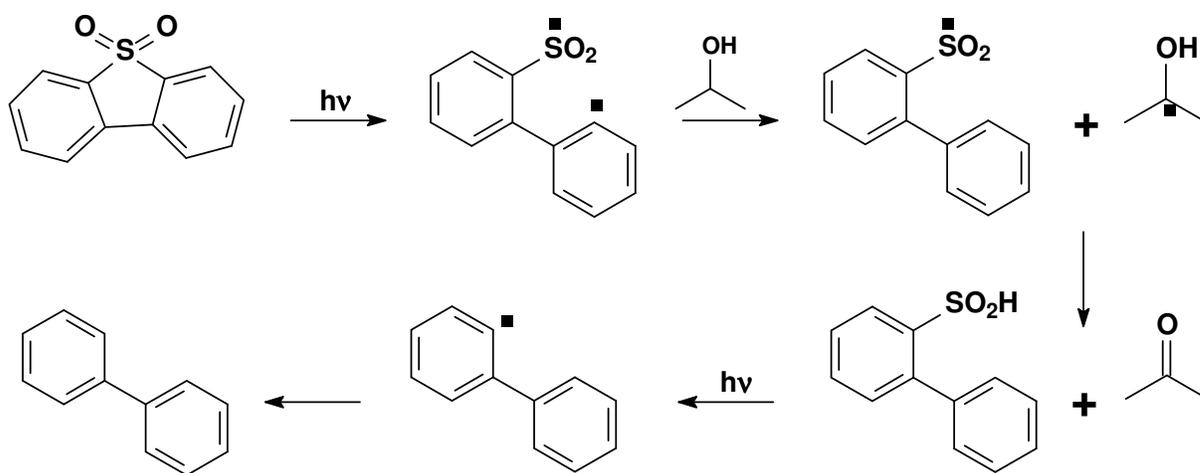


Esquema 17: Exemplos de transformações que apresentam clivagem alfa e ésteres sulfênicos como intermediários.

Sulfonas são compostos orgânicos de fórmula geral $R-SO_2-R'$ que se formam pela oxidação de tioéteres ou pela oxidação das oxidrilas do ácido sulfúrico por radicais orgânicos. As sulfonas possuem grande importância por apresentar diversas propriedades farmacológicas como a atividade antibacteriana⁽⁴⁷⁾, fungicida⁽⁴⁸⁾, antitumor⁽⁴⁹⁾, antialérgica⁽⁵⁰⁾, diurética e anti-hipertensiva⁽⁵¹⁾, inibidor do HIV⁽⁵²⁾, inibidor da protease do citomegalovírus humano⁽⁵³⁾,

antagônico do receptor da serotonina⁽⁵⁴⁾ e imuno-supressora⁽⁵⁵⁾. Apesar de suas amplas propriedades farmacológicas, muito pouco se sabe acerca da fotoestabilidade destas substâncias.

A fotoquímica de sulfonas cíclicas, exemplificada no esquema 18 para a dibenzotiofenossulfona, envolve uma deidrodessulfonação bifotônica, sendo o processo primário a formação de um biradical 1,5, formado pela quebra da ligação carbono-enxofre. Este biradical, em presença de doadores de hidrogênio, como 2-propanol, fornece o derivado do ácido sulfínico o qual, após excitação por um segundo fóton, leva à formação do produto correspondente⁽⁵⁶⁾. Com solventes que não têm a capacidade de agir como doadores de hidrogênio, como o benzeno e a acetonitrila, as sulfonas são inertes.

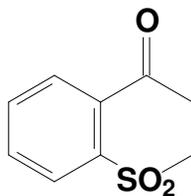


Esquema 18: Proposta mecanística para a perda de SO₂ de dibenzotiofeno sulfona no estado excitado

Um estudo fotoquímico para difenilsulfona usando a técnica de fotólise por pulso de laser, mostrou que o processo primário é resultante da clivagem da ligação C-S, que forneceu o par de radicais benzenossulfonila e fenila que foram identificados como o primeiro passo da fotodecomposição da difenil sulfona, com as reações observadas sendo dependentes do solvente.

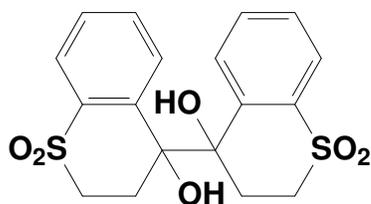
Como exemplo, em benzeno, o radical fenila conduz à bifenila através de uma reação intermolecular com o solvente,⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾ enquanto que em acetonitrila a fotólise da *para,para*-difenisulfona dissubstituída gera a bifenila *para,para*-dissubstituída através de uma recombinação dos radicais fenila substituídos em *para*.⁽²⁰⁾ A formação do ácido benzenossulfínico na fotólise da difenisulfona em benzeno foi interpretada como sendo o resultado da abstração de hidrogênio por parte do radical benzenossulfonila.

A fotólise no estado estacionário das sulfonas cíclicas como **16**, por exemplo, em presença de solventes doadores de hidrogênio levam a uma redução fotoquímica⁽⁶⁰⁾. Ambos os compostos apresentam os grupos sulfona e carbonila, porém, com o grupo sulfona em posição diferente. Estas ceto-sulfonas foram escolhidas para estudar o efeito do grupo sulfona sobre a fotoquímica de cetonas cíclicas. A síntese de **16** foi realizada a partir do seu sulfeto correspondente por oxidação com peróxido de hidrogênio em ácido acético a quente.

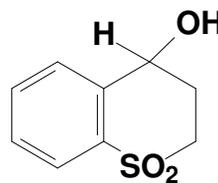


16

A irradiação do composto **16** em acetonitrila ou benzeno, não levou à formação de nenhum produto. Entretanto, a fotólise em solventes doadores de hidrogênio, como metanol e 2-propanol, forneceu o pinacol correspondente (**16a**), em 31% de rendimento, após 18 horas de irradiação, produto este resultante da reação de abstração de hidrogênio pela carbonila no estado excitado triplete., não tendo sido detectada, em nenhum caso, a formação de **16b**⁽⁶⁰⁾.



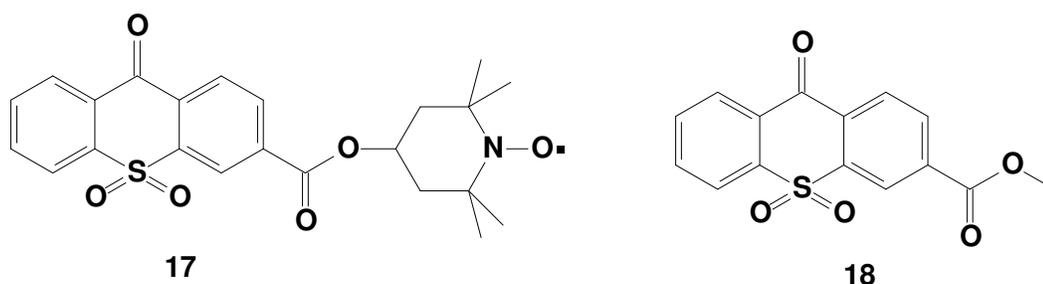
16a



16b

Nenhum outro composto, além do pinacol, foi detectado sob estas condições de irradiação. A reação ocorreu apenas no grupo carbonila excitado, não se observando nenhuma evidência de perda de SO₂, ou rearranjo, ou perda de O₂.

A fotoquímica de derivados de 10,10-dioxitioxantona foi estudada por Turro e colaboradores ⁽⁶¹⁾ objetivando o estudo da supressão por nitróxido do estado excitado triplete de compostos bicromofóricos contendo os grupos sulfona e carbonila. As estruturas para os compostos estudados neste trabalho, isto é **17** e **18**, vão mostrados abaixo:



O espectro de emissão de fosforescência para **18**, mostrado na Figura 8, obtido em solução de vidro rígido de etanol a 77K ($\lambda_{exc}=308$ nm), apresentou banda 0,0 (a de menor comprimento de onda) a 438 nm, a partir da qual a energia do estado excitado triplete pode ser calculada, tendo sido obtido o valor de 65,3 kcal/mol.

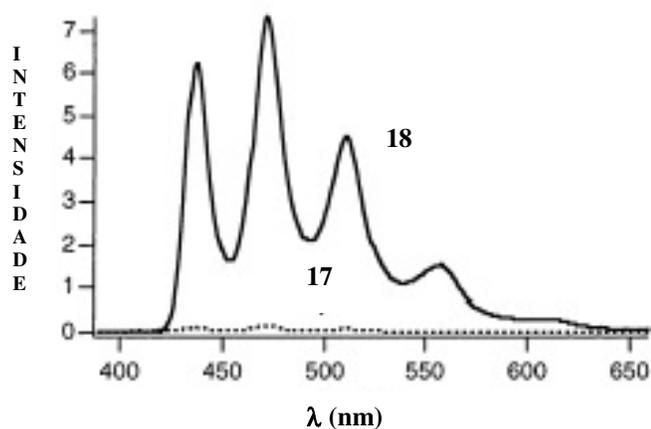


Figura 8: Espectros de emissão de fosforescência ($\lambda_{exc}= 308$ nm) para **17 e **18** em solução de vidro rígido de etanol a 77 K.**

Para **17** o espectro de emissão de fosforescência, nas mesmas condições, é muito menos intenso (Figura 8), o que indica claramente a supressão do seu estado excitado triplete pela presença do grupo nitróxido ligado à molécula ⁽⁶¹⁾.

Estudos por fotólise por pulso de laser (266 nm de excitação com solução saturada em acetonitrila) mostraram que **18** apresenta a formação de um transiente que decai com uma cinética de primeira ordem, tendo um tempo de vida de 22 μ s. Este transiente foi designado como sendo o triplete de **18**, pois é suprimido por naftaleno ($E_T = 61,0$ kcal/mol)⁽⁶⁾ com uma constante de velocidade de 1×10^{10} Lmol⁻¹s⁻¹. O triplete de **18** também foi eficientemente suprimido pelo óxido de tetrametilpiperidinila (TEMPO) com um decaimento de pseudo-primeira-ordem e uma constante de velocidade de supressão de $8,8 \times 10^9$ Lmol⁻¹.s⁻¹. Em relação ao composto **17**, não foi detectado nenhum transiente no espectro de absorção, o que está de acordo com os dados anteriormente apresentados na Figura 8.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

Estudos por fotólise por pulso de laser foram realizados ou em um equipamento da Edinburgh Analytical Instruments, modelo LP900 ou em um equipamento da LuzChem modelo mLFP122, empregando o 3º harmônico de um laser de Nd/YAG da Continuum, modelo Surelite II ($\lambda_{exc} = 355$ nm; 40 mJ/pulso; pulso de 5 ns) em ambos os casos. As amostras foram contidas em células de quartzo de Suprasil de 10 mm x 10 mm e deaeradas pela passagem de nitrogênio isento de oxigênio por 20 minutos.

As irradiações no estado estacionário na região do ultravioleta das soluções de S,S-dioxitioxantona foram realizadas em tubo de Pyrex, em reator Rayonet New England Inc., com lâmpadas no comprimento de onda de 300 nm, em soluções deaeradas com nitrogênio livre de oxigênio por 30 minutos.

As análises por cromatografia de gás-espectrometria de massas foram realizadas em equipamento HP 5987 A com uma coluna capilar SE-54 de 25 m.

As análises por cromatografia de gás foram feitas em um cromatógrafo Varian, modelo 3340, dotado de detetor de ionização por chama com uma coluna capilar BP-1 de 25 m.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker AC 200 (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50,3 MHz) em CDCl_3 , usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

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

As análises no ultravioleta foram realizadas em um espectrômetro Varian DMS-80. Foram preparadas soluções de S,S-dioxitioxantona em diclorometano. As amostras foram colocadas em celas de quartzo de 10 mm de caminho óptico e em seguida registrado o espectro de absorção na faixa de 200 a 600 nm.

Os produtos foram purificados em Chromatotron (Harrison Research) empregando sílica-gel com indicador fluorescente e por cromatografia em camada fina preparativa de sílica.

3.2 REAGENTES

- Acetonitrila (Aldrich, grau espectroscópico)
- *iso*-Propanol (Aldrich, grau espectroscópico)
- Tolueno (Aldrich, grau espectroscópico)
- Cicloexano (Aldrich, grau espectroscópico)
- Diclorometano (Aldrich, grau espectroscópico)
- Metanol (Aldrich, grau espectroscópico)
- Etanol (Aldrich, grau espectroscópico)
- β -caroteno (Aldrich)
- 2,3-dimetil-2-buteno (Aldrich)
- 2-penteno (Aldrich)
- 2,4,4-trimetil-1-penteno (Aldrich)
- 2-metil-1-buteno (Aldrich)
- 1,3-cicloexadieno (Aldrich)
- 1,4-cicloexadieno (Aldrich)
- 1,1-difeniletileno (Aldrich)
- *trans-beta*-metil estireno (Aldrich)
- cicloexeno (Aldrich)
- éter n-butil vinílico (Aldrich)
- *iso*-éter n-butil vinílico (Aldrich)
- 2-metóxipropeno (Aldrich)
- Tioxantona (Aldrich)
- Peróxido de hidrogênio (VETEC)
- Ácido acético glacial (VETEC)
- Etanol PA (VETEC)
- Tolueno PA (Merck)
- Hexano PA (VETEC)
- Acetona PA (VETEC)

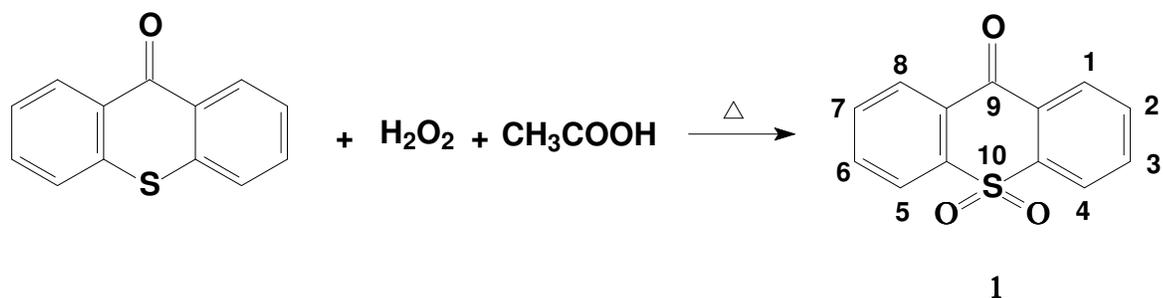
- Água destilada (Laboratório de Química Orgânica Experimental)
- Bicarbonato de sódio (Merck)
- Sílica para Chromatotron (Aldrich)
- Sílica para cromatografia preparativa

Os solventes acetonitrila, isopropanol, tolueno, cicloexano e diclorometano, assim como as olefinas β -caroteno, 2,3-dimetil-2-butenos, 2-penteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-1-butenos, *trans*-estilbeno, cicloexeno, éter *n*-butil vinílico, *éter iso-butil vinílico* e 2-metóxiopropeno foram usados como recebidos. 1,3-Cicloexadieno e 1,4-cicloexadieno foram destilados bulbo-a-bulbo, a pressão reduzida, imediatamente antes de sua utilização.

3.3 SÍNTESE DA S,S-DIÓXIDOTIOXANTONA ⁽⁶⁰⁾

Em um balão de 250 ml, sob refluxo, foram dissolvidos 3 g de tioxantona ($1,4 \times 10^{-2}$ mols) em 80 ml de ácido acético glacial e, após a solubilização, foram adicionados 8 ml de H₂O₂ 30%. A solução permaneceu durante a noite sob agitação magnética. Após 12 horas, foram adicionados mais 8 ml de H₂O₂ 30% e o sistema foi submetido a aquecimento em banho de óleo durante 45 minutos a uma temperatura de 100 °C. Durante o aquecimento, a aparência da mistura era de cor amarela clara. Ao atingir a temperatura ambiente, a aparência era de um sólido branco em uma solução amarela um pouco mais escura que a do aquecimento. A solução foi neutralizada com NaOH aquoso a 10% (p/v) e filtrada em seguida. A extração da S,S-dioxitioxantona foi feita com CH₂Cl₂, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente foi evaporado em rotavapor.

A S,S-dioxitioxantona, um sólido amarelo claro, após a síntese por oxidação da tioxantona, foi recristalizada de etanol e apresentou ponto de fusão de 190-191 °C obtendo-se um rendimento de 85%, como mostrado no Esquema 19.



Esquema 19: Síntese da S,S-dióxidotioxantona a partir da oxidação de tioxantona

1: UV (acetonitrila) λ (nm): 235, 264, 286, 348; IV (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}): 1677, 1299, 1169. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 8,37-7,76 (m, aromático, 8H), RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 178 (C=O). EM m/z (%): 244(M^+ ,20); 227(12); 196(100); 168(20); 136(22)].

Os espectros de IV, UV, Ressonância Magnética Nuclear e de Espectrometria de Massas serão mostrados nas Figuras 9 a 13 no tópico Resultados e Discussão.

3.4 FOTOQUÍMICA DE S,S-DIÓXIDOTIOXANTONA

3.4.1 ESTADO ESTACIONÁRIO

A irradiação na região do ultravioleta para as soluções de **1** em presença de 2-propanol, tolueno e cicloexano, que são solventes doadores de hidrogênio e das olefinas 2,3-dimetil-2-buteno, 2-penteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-1-buteno, cicloexeno éter *n*-butil vinílico, éter *iso*-butil vinílico e 2-metóxiopropeno foram realizadas em um reator Rayonet, com lâmpadas no comprimento de onda de 300 nm, com soluções deaeradas por 30 minutos com nitrogênio livre de oxigênio. As soluções de **1** contendo as olefinas ou os doadores de hidrogênio foram preparadas em diclorometano e foram irradiadas em tubos de Pyrex. As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada fina de sílica gel, usando uma mistura de hexano:acetato de etila (15% v/v) como eluente. Após a irradiação, o solvente e a olefina remanescente foram removidos em evaporador rotatório a pressão reduzida. A análise dos produtos foi feita empregando métodos espectrométricos e usando a mistura bruta resultante da irradiação. Para o caso da irradiação de **1** em presença do par diastereoisomérico *cis*- e *trans*-2-

penteno a mistura de produtos resultante foi extremamente complexa e por isso não foram atribuídas as absorções do espectro de RMN ^1H .

As soluções foram irradiadas inicialmente por uma hora a temperatura ambiente. Como não houve a formação de produtos, o tempo de irradiação foi sucessivamente aumentado até que se pudesse obter produtos, o que foi conseguido a partir de 48 horas de irradiação, sendo a sua formação monitorada por cromatografia em camada fina de sílica gel. As soluções de **1** com as olefinas foram preparadas de modo que a sua concentração fosse de 3,5 mg/mL, com a olefina estando em concentração superior a de **1** por cerca de 10 vezes. As soluções antes da irradiação apresentavam coloração amarela clara. A cor não se alterou até 48 horas de irradiação, quando passou a apresentar uma coloração amarela mais intensa, e em alguns casos, chegando a uma coloração marrom clara. Em todas as soluções irradiadas em presença de olefinas houve a formação de produtos que serão discutidos e analisados no tópico referente a Resultados e Discussão.

A irradiação de S,S-dióxidotioxantona (**1**) em 2-propanol, tolueno e cicloexano, que são solventes doadores de hidrogênio, nas mesmas condições anteriores, ou seja, temperatura ambiente e concentração de 3,5 mg/mL de **1**, levou à formação de um precipitado branco, com p.f. 183°-184°C, praticamente insolúvel em diclorometano, acetona, álcool, acetonitrila e sulfóxido de dimetila, e que foi identificado por análises na região do infravermelho (IV) e por espectrometria de massas como o pinacol correspondente, **19**, que será discutido no tópico referente a Resultados e Discussão.

Os respectivos espectros de RMN ^1H , ^{13}C e infravermelho para os produtos obtidos da irradiação das soluções de **1** com isopropanol, tolueno, cicloexano, diclorometano, assim como as olefinas 2,3-dimetil-2-butenos, 2-penteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-1-butenos, cicloexeno, éter n-butil vinílico, *éter iso-butil vinílico* e *trans-estilbeno* serão mostradas nas Figuras 14 a 50, em Resultados e Discussão.

3.4.2 FOTÓLISE POR PULSO DE LASER

Os experimentos foram realizados em uma cela de quartzo estática de 10 mm X 10 mm contendo 5 ml de solução de **1** de aerada com nitrogênio livre de oxigênio por 20 minutos.

A concentração da solução foi escolhida de forma a fornecer uma absorção no comprimento de onda de excitação (355 nm) de cerca de 0,3 em todos os solventes empregados, isto é, acetonitrila, metanol, etanol, 2-propanol, cicloexano e tolueno. As concentrações dos supressores que foram utilizados para construir os gráficos de Stern-Volmer estão apresentados na Tabela 1, a qual mostra a menor e a maior concentração utilizada em cada experimento.

Tabela 1. Concentrações dos supressores utilizados no estudo por fotólise por pulso de laser

SUPRESSOR	MENOR CONCENTRAÇÃO (mol/L)	MAIOR CONCENTRAÇÃO (mol/L)
éter <i>iso</i> -butil vinílico	$5,11 \times 10^{-5}$	$7,66 \times 10^{-4}$
éter <i>n</i> -butil vinílico	$5,16 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-4}$
2-metóxi-propeno	$6,93 \times 10^{-5}$	$4,85 \times 10^{-4}$
2-penteno	$6,19 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-3}$
cicloexeno	$6,56 \times 10^{-5}$	$3,28 \times 10^{-4}$
2-metil-1-buteno	$6,16 \times 10^{-5}$	$9,24 \times 10^{-4}$
1,1-difeniletileno	$3,12 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-2}$
2,4,4-trimetil-2-buteno	$2,10 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$
2,3-dimetil-2-buteno	$5,62 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-4}$
<i>trans-beta</i> -metil estireno	$5,15 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-4}$
metanol	$8,26 \times 10^{-3}$	$4,13 \times 10^{-2}$
etanol	$5,72 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-2}$
2-propanol	$4,30 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-3}$
cicloexano	$3,09 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-2}$
fenol	$3,25 \times 10^{-6}$	$3,25 \times 10^{-5}$
tolueno	$3,15 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-2}$
trietilamina	$2,46 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-5}$
DABCO	$3,03 \times 10^{-6}$	$6,05 \times 10^{-5}$
1,4-cicloexadieno	$7,04 \times 10^{-5}$	$2,11 \times 10^{-4}$
indol	$1,83 \times 10^{-5}$	$9,15 \times 10^{-5}$

Nos experimentos de fotólise por pulso de laser foi utilizada como fonte de excitação um laser Nd/YAG Surelite-II da Continuum que produzia pulsos de aproximadamente 5 ns com energia de até 20 mJ/pulso a 355 nm. O feixe é concentrado, porém não focalizado, no compartimento da amostra por uma combinação de lentes e prismas (sistema da Edinburgh) ou somente por um prisma (sistema da Luzchem). O laser é pulsado continuamente a uma frequência entre 0,05 e 1 Hz, ajustada pelo programa de controle do instrumento a fim de reproduzir a energia dos feixes.

No sistema de monitoramento foram usados uma lâmpada de xenônio de 150 W como fonte de luz, um monocromador Bentham, modelo M300 e uma fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo R955. Os sinais da fotomultiplicadora foram digitalizados em um osciloscópio Tektronix TDS520A (resistência de 50 Ω na entrada). O osciloscópio usado tem capacidade de fazer uma leitura a cada dois nanossegundos e memória para armazenar até 15000 pontos, embora o programa utilize 2000. Estes dados lidos pelo osciloscópio são transmitidos para o computador por meio de uma interface GPIB. A lâmpada de xenônio não foi pulsada.

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

No sistema mLFP122 da Luzchem empregou-se uma lâmpada Cermax de Xenônio de 75 W, um monocromador Jobin-Yvon e uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955, com o sinal da fotomultiplicadora sendo digitalizado por um osciloscópio TDS2012 (resistência de 50 Ω na entrada) e enviado ao computador (Dell Dimension 4600, 2,5 GHz) por meio de uma interface GPIB da National Instruments. A aquisição, processamento e armazenamento dos dados, bem como a frequência do pulso do laser, e a abertura dos obturadores do laser e da luz de monitoramento são todos controlados pelo *software*.

No estudo cinético das reações, selecionou-se o comprimento de onda adequado para a detecção do transiente obtido e a escala de tempo pôde ser ajustada para selecionar espécies com tempos de vida entre 40 ns e 2 ms. Como resposta do sistema de laser computadorizado obteve-se

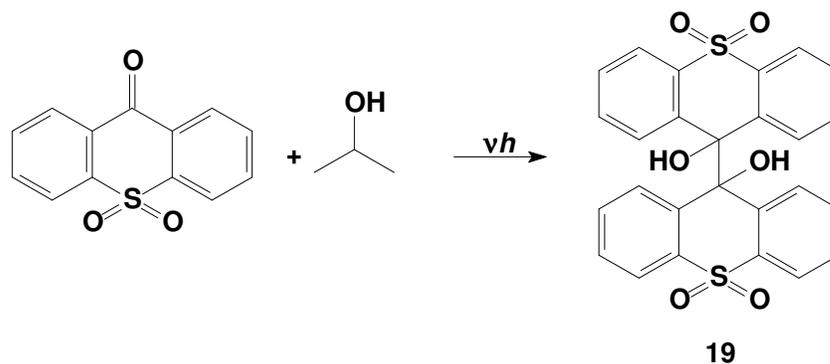
um gráfico do decaimento ou crescimento do sinal do transiente, medido pela variação da densidade ótica, em função do tempo. Para decaimentos de 1^a. ordem, a representação semi-logarítima fornece a constante de velocidade, o tempo de vida do transiente e a densidade ótica no máximo de absorção.

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FOTÓLISE NO ESTADO ESTACIONÁRIO

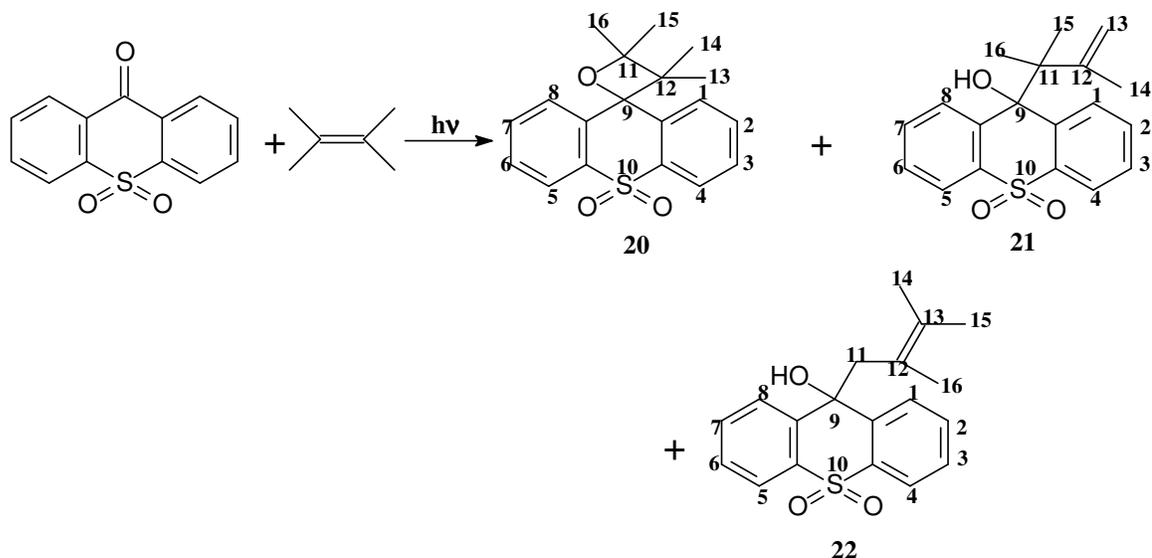
A irradiação de **1** no estado estacionário, em CH₂Cl₂, não resultou na formação de nenhum produto. Porém, a irradiação de **1** em 2-propanol, tolueno e cicloexano, que são solventes doadores de hidrogênio, levou à formação de um precipitado branco, com p.f. 183°-184°C, praticamente insolúvel em diclorometano, acetona, álcool, acetonitrila e sulfóxido de dimetila, que foi identificado por análises na região do infravermelho (IV) e por espectrometria de massas como o pinacol correspondente, **19**, como mostrado no Esquema 20.



Esquema 20 :Formação do pinacol (19) a partir da irradiação de 1 em 2-propanol

19: IV (KBr) cm⁻¹: 3417; 1274; 1149. EM: m/z (%) 490 (M⁺, não observado); 245(100); 152(10).

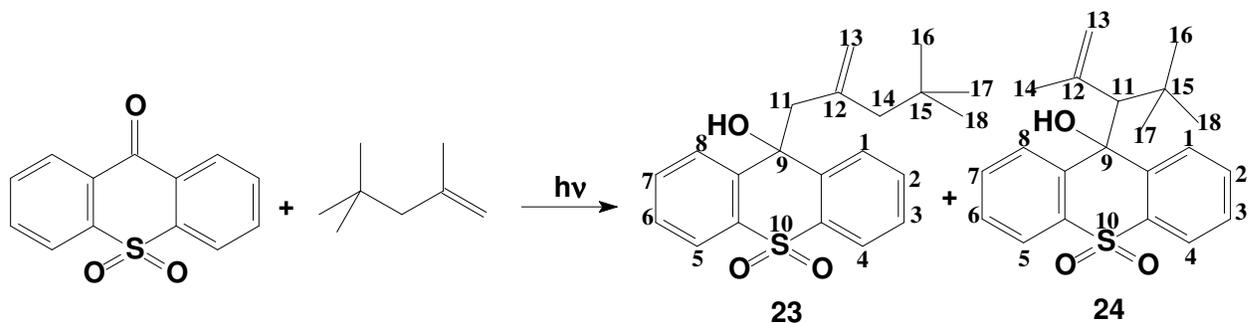
A irradiação de **1** no estado estacionário, em diclorometano, na presença das olefinas 2,3-dimetil-2-buteno, 2-penteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-1-buteno, cicloexeno, *trans*-estilbeno, éter *n*-butil vinílico e éter *iso*-butil vinílico levou à formação de misturas complexas de produtos, os quais foram identificados por espectrometria de massas e RMN de ¹H e ¹³C (Esquemas 21 – 28).



Esquema 21: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2,3-dimetil-2-buteno

Tabela 2: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H para os produtos 20, 21 e 22. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

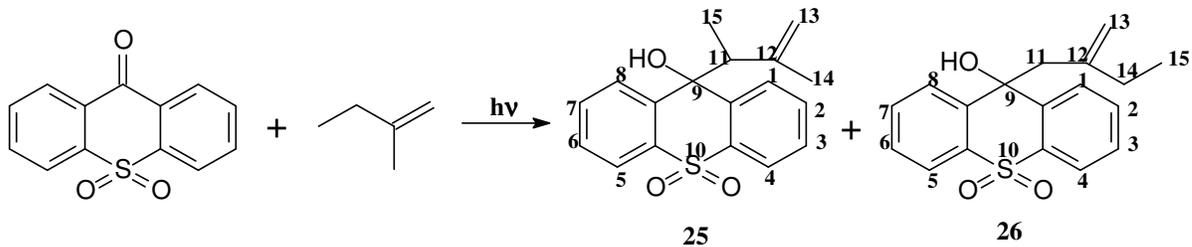
Núcleo (composto 20)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (composto 21)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (composto 22)	^1H δ_{H} (ppm)
1 a 4	8,33-7,40 (8H, m)	1 a 4	8,33-7,40 (8H, m)	1 a 4	8,33-7,40 (8H, m)
5 a 8	8,33-7,40 (8H, m)	5 a 8	8,33-7,40 (8H, m)	5 a 8	8,33-7,40 (8H, m)
9	–	9	–	9	–
11	–	11	–	11	1,59 (2H, s)
12	–	12	–	12	–
13 e 14	1,53(3H, s)	13 13'	5,00 (1H, d); 4,60 (1H, d)	13	–
15 e 16	1,08(3H, s)	14	1,59 (3H, s)	14 e 15	1,36 (3H, s)
		15 e 16	1,04(3H, s)	16	1,36 (3H, s)
		O-H	3,09 (1H, s)	O-H	3,03 (1H, s)



Esquema 22: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2,4,4-trimetil-1-penteno

Tabela 3: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H para os produtos 23 e 24. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

Núcleo (composto 23)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (composto 24)	^1H δ_{H} (ppm)
1 a 4	8,20-7,40 (8H,m)	1 a 4	8,20-7,40 (8H,m)
5 a 8	8,20-7,40 (8H,m)	5 a 8	8,20-7,40 (8H,m)
9	–	9	–
11	não aparece	11	4,50 (1H)
12	–	12	–
13 e 13'	5,00 (1H,,d)	13 e 13'	4,80 (1H, d)
14	1,72 (2H, s)	14	1,72 (3H, s)
15	–	15	–
16	0,8 (3H, s)	16	0,78 (3H,s)
17	0,8 (3H, s)	17	0,78 (3H,s)
18	0,8 (3H, s)	18	0,78 (3H,s)
O-H	2,82 (1H, s)	O-H	3,01 (1H,s)

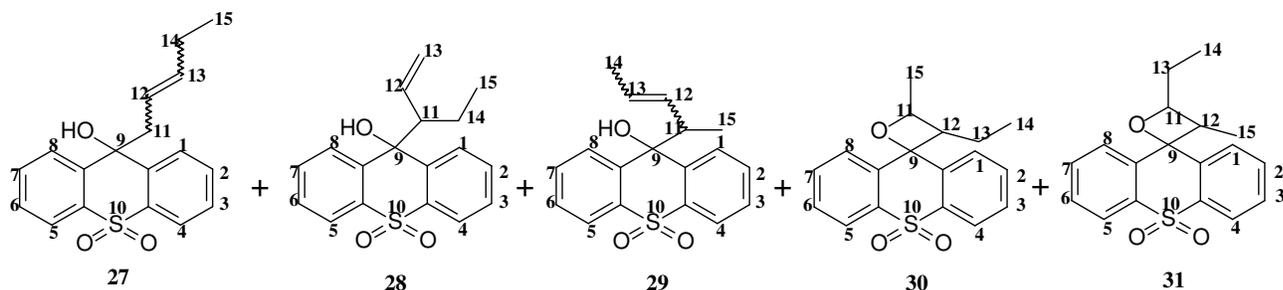


Esquema 23: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2-metil-1-buteno

Tabela 4: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H para os produtos 25 e 26.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

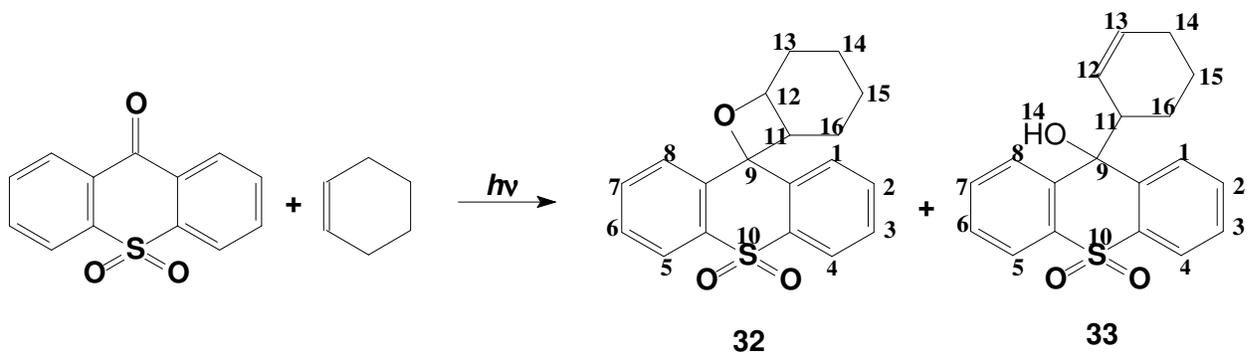
Núcleo (composto 25)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (composto 26)	^1H δ_{H} (ppm)
1 a 4	7,70-7,40 (8H,m)	1 a 4	7,70-7,40 (8H,m)
5 a 8	7,70-7,40 (8H,m)	5 a 8	7,70-7,40 (8H,m)
9	–	9	–
11	não aparece	11	1,55(2H,s)
12	–	12	–
13	4,59 (1H,d)	13	4,59 (1H,d)
13'	4,45 (1H,d)	13'	4,45 (1H,d)
14	1,57 (3H,s)	14	1,36 (2H,q)
15	1,23 (3H,s)	15	0,64 (3H,t)
O-H	2,87 (1H,s)	O-H	2,88 (1H,s)



Esquema 24: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a olefina 2-penteno

Tabela 5: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H para os produtos 27, 28, 29, 30 e 31. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

Núcleo (comp. 27)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (comp. 28)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (comp. 29)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (comp. 30)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (comp. 31)	^1H δ_{H} (ppm)
1 a 4	8,20-7,40 (8H,m)								
5 a 8	8,20-7,40 (8H,m)								
9	–								
11	3,30 (2H, d)	11	2,90 (1H, q)	11	3,2 (2H, q)	11	5,00 (1H, q)	11	5,00 (1H, q)
12	5,1 (1H, d)	12	5,4 (1H, d)	12	5,3 (1H, d)	12	2,90 (1H, q)	12	2,90 (1H, q)
13	5,2 (1H, d)	13 13'	5,0 (1h, d)	13	5,4 (1h, q)	13	1,2 (2H, m)	13	1,2(1H, m)
14	1,90 (2H, m)	14	1,5	14	1,7 (2H, d)	14	0,9 (3H, t)	14	0,9 (3H, t)
15	1,00 3H, t)	15	0,9 (3H, d)	15	0,9 (3H, d)	15	1,3 (3H, d)	15	0,9 (3H, d)

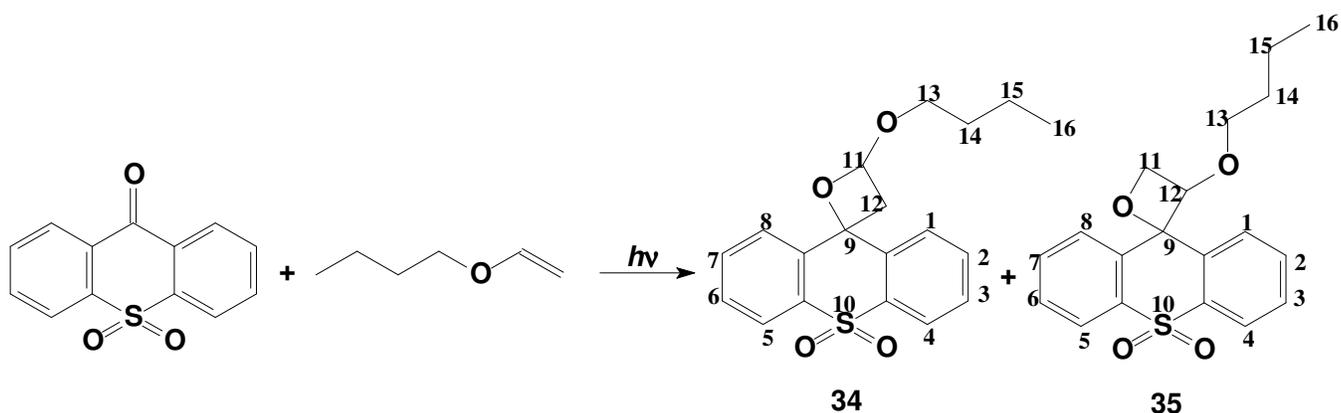


Esquema 25: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com a cicloexeno

Tabela 6: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H para os produtos 32 e 33.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

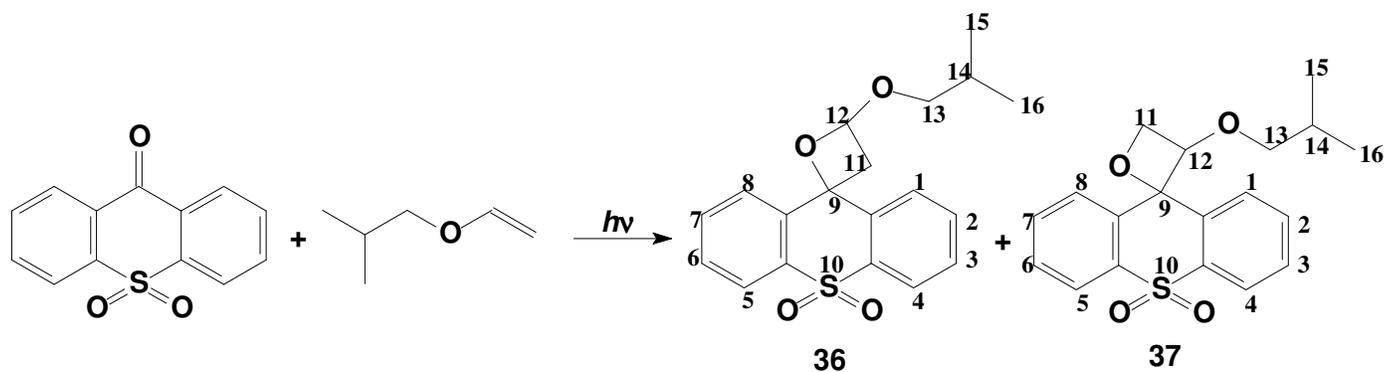
Núcleo (composto 32)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (composto 33)	^1H δ_{H} (ppm)
1 a 4	8,12-7,26 (8H,m)	1 a 4	8,13-7,27 (8H, m)
5 a 8	8,12-7,26 (8H,m)	5 a 8	8,13-7,27 (8H, m)
9	–	9	–
11	sinal fraco (5,5)	11	3,43 (1H)
12	sinal fraco (3,2)	12	6,10 (1H,d)
13	1,58 (2H, t)	13	5,48 (1H, d)
14	1,25 (2H, q)	14	1,99 (2H)
15	1,58 (2H, q)	15	1,43 (2H, q)
16	2,18 (2H, t)	16	1,20 (2H, q)
		O-H	2,89



Esquema 26: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com vinil-butil-éter

Tabela 7: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H para os produtos 34 e 35.
 RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

Núcleo (composto 34)	^1H δ_{H} (ppm)	Núcleo (composto 35)	^1H δ_{H} (ppm)
1 a 4	8,22-7,27 (8H, m)	1 a 4	8,14-7,27 (8H, m)
5 a 8	8,22-7,27 (8H, m)	5 a 8	8,14-7,27 (8H, m)
9	–	9	–
11	6,76 (1H, t)	11	4,68 (2H)
12	3,74 (2H)	12	5,17 (1H, t)
13	3,70 (2H)	13	3,27(2H)
14	1,28 (2H, m)	14	1,19 (2H, q)
15	1,24 (2H. m)	15	1,00 (2H, qt)
16	0,99 (3H, t)	16	0,69 (3H, t)

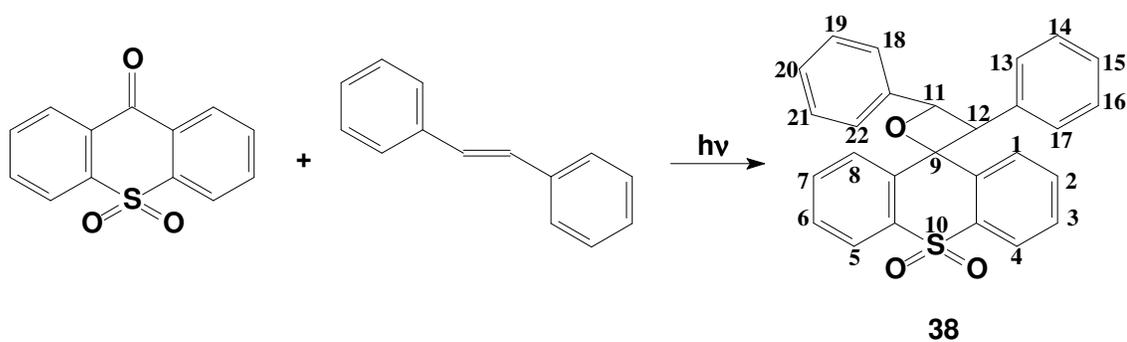


Esquema 27: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com isoéter n-butil vinílico

Tabela 8: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para os produtos 36 e 37.

RMN ^{13}C (200 MHz, Clorofórmio)

Núcleo (composto 36)	^{13}C δ_{H} (ppm)	Núcleo (composto 37)	^{13}C δ_{H} (ppm)
1 a 4	135-122	1 a 4	132-123
5 a 8	135-122	5 a 8	132-123
9	82,49	9	96,00
11	45,90	11	48,77
12	101,14	12	69,05
13	71,15	13	72,15
14	26,08	14	27,99
15	19,70	15	18,87
16	19,70	16	18,87



Esquema 28: Produtos formados a partir da irradiação de 1 com *trans*-estilbeno

Tabela 9: Deslocamentos de ressonância magnética nuclear de ^1H para o produto 30. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

Núcleo (composto 38)	^1H δ_{H} (ppm)
1 a 4	7,12 a 8,07 (4 H, m)
5 a 8	7,12 a 8,07 (4 H, m)
11	6,56 (1 H, d)
12	5,3 (1 H, s) não acopla com 11 ($\theta^\circ = 120^\circ$)
13 a 17	7,12 a 8,07 (5 H, m)
18 a 22	7,12 a 8,07 (5 H, m)

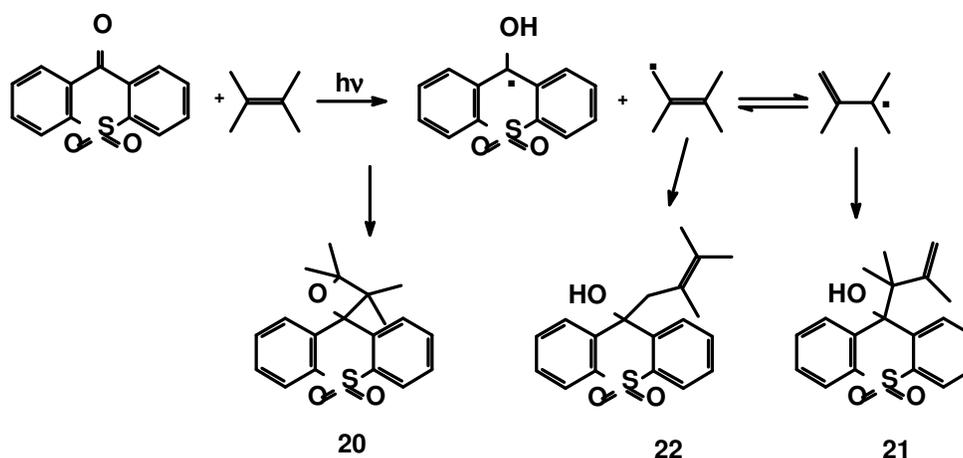
A análise dos Esquemas 21-28 para a reação fotoquímica de **1** em presença das olefinas 2,3-dimetil-2-buteno, *cis*- + *trans*-2-penteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2-metil-1-buteno, cicloexeno e *trans*-estilbeno, mostra que são formados produtos tanto de abstração de hidrogênio, gerando os respectivos produtos de redução da carbonila, quanto de fotocicloadição, gerando as oxetanas (reação de Paternò-Büchi). Em todos os casos, a distribuição dos produtos parece ser controlada tanto por efeitos estéricos quanto por efeitos eletrônicos, com o controle estérico sendo responsável pelo modo como **1** no estado excitado triplete se aproxima da olefina. Além disso, efeitos estéricos e eletrônicos também devem atuar no processo de estabilização ou do par de radicais formado na reação de abstração de hidrogênio ou no birradical 1,4 formado na reação de fotocicloadição.

Com as olefinas 2,3-dimetil-2-buteno, 2-penteno e cicloexeno, os mecanismos envolvidos são os de cicloadição e o de abstração de hidrogênio alílico. O mecanismo para esta reação com olefina 2,3-dimetil-2-buteno está proposto no esquema 29, no qual **1** encontra-se no estado excitado triplete. Nele, podemos observar que a formação do produto **20** ocorre via uma fotocicloadição (reação de Paternò-Büchi), sendo a única oxetana formada neste caso, visto que a olefina é uma olefina simétrica. Os produtos **21** e **22** são obtidos através de uma reação de abstração de hidrogênio. O radical alílico formado pela abstração do hidrogênio pela carbonila excitada sofre ressonância, conforme mostrado no Esquema 29, o que explica a formação dos produtos **21** e **22**.

A distribuição dos produtos encontrados nos esquemas denúmeros 21 a 28, obtidos a partir da análise dos respectivos espectros de hidrogênio, é mostrado na tabela 10, abaixo. Não foi possível obter a distribuição para todos os produtos devido a complexidade dos espectros.

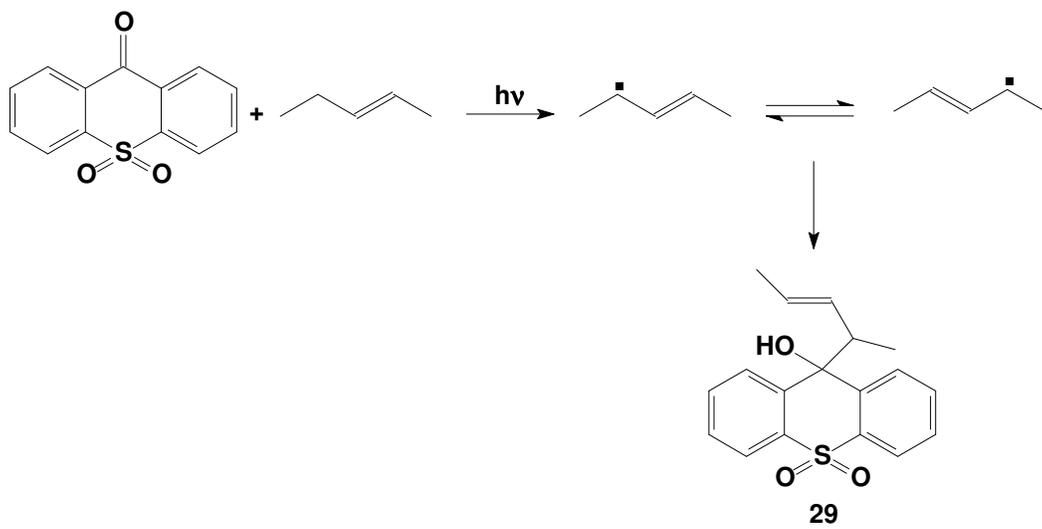
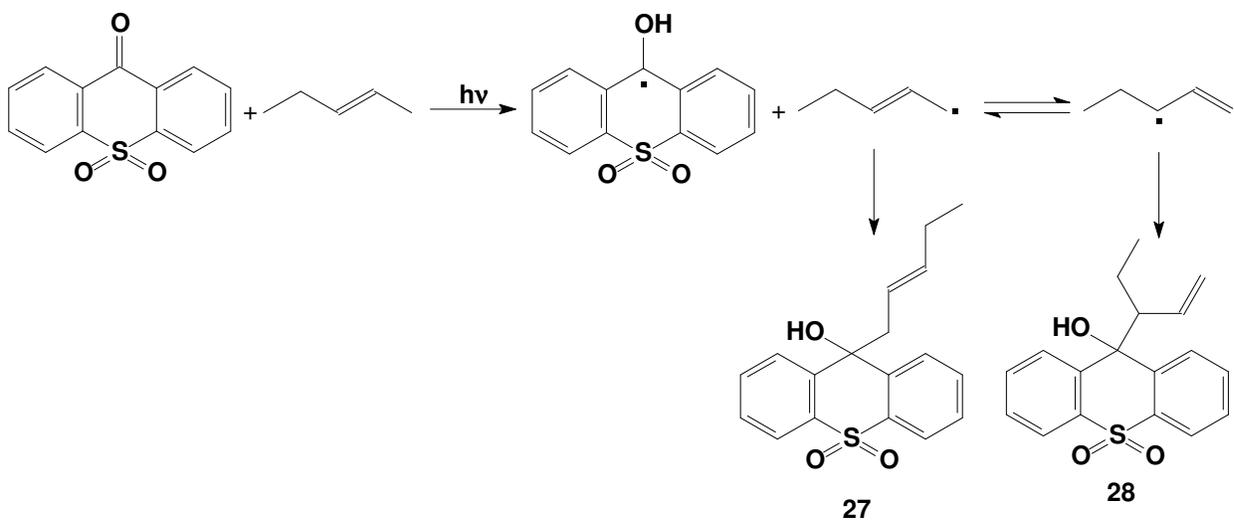
Tabela 10: Distribuição dos produtos obtidos no estudo fotoquímico de S,S-dioxidotioxantona em presença de olefinas

Composto	DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS
20	36%
21	31%
22	33%
23	11%
24	89%
25	42%
26	58%
27	20%
28	20%
29	20%
30	20%
31	20%

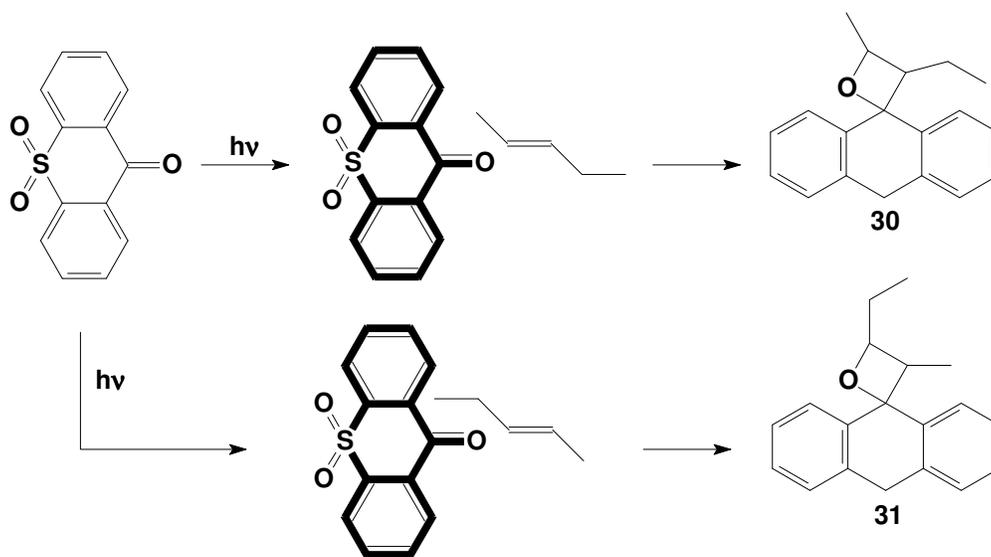


Esquema 29: Proposta mecanística para a reação de abstração de hidrogênio e de fotocicloadição de 1 no estado excitado triplete e 2,3-dimetil-2-buteno

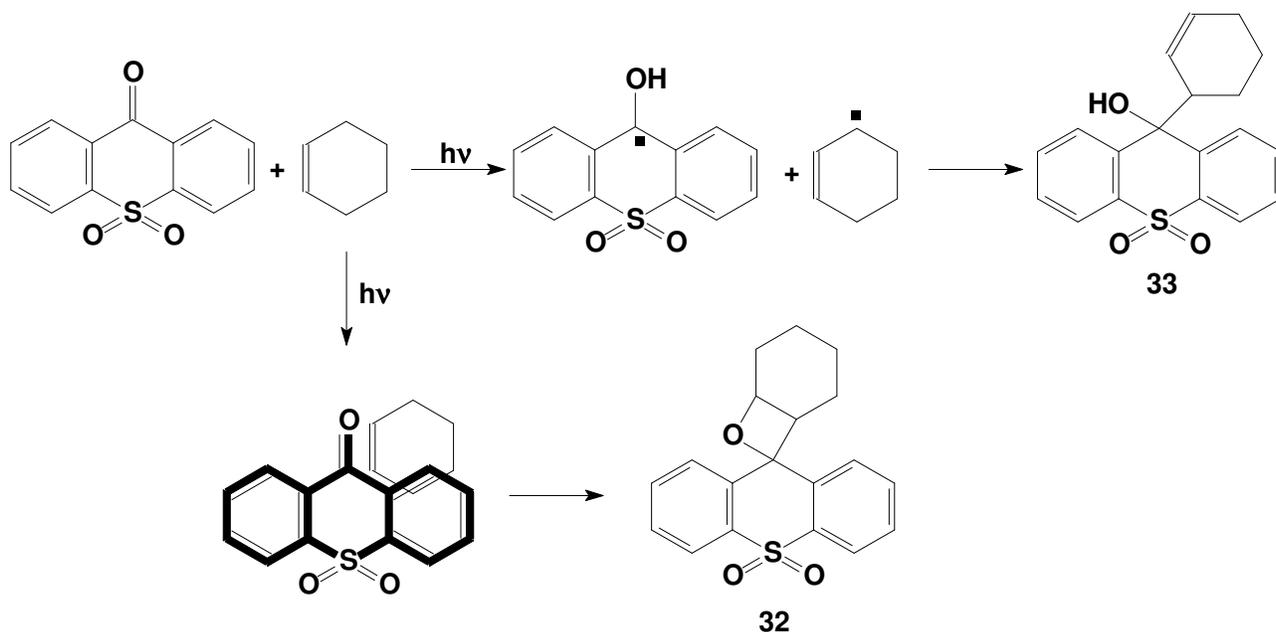
Os mesmos mecanismos propostos para o 2,3-dimetil-2-buteno podem ser observados para as olefinas, 2-penteno e cicloexeno. Estas apresentam em sua estrutura hidrogênio alílico, podendo, portanto, reagir por um mecanismo de abstração de hidrogênio e podendo também sofrer fotocicloadição. Nas olefinas que não são simétricas, podemos observar a formação de dois produtos diferentes através de uma reação de Paternò-Büchi. Isto ocorre devido à aproximação da olefina à carbonila excitada, que pode ser de duas formas distintas e, dependendo desta aproximação, poder-se-á obter produtos diferentes pelo mesmo mecanismo, como no caso da irradiação de **1** com 2-penteno e, um único produto para o cicloexeno. Esta aproximação diferenciada por parte da olefina é favorecida pela planaridade da S,S-dióxidotioxantona que não apresenta muito impedimento estérico. Seus mecanismos podem ser observados nos esquemas 30 a 32, abaixo.



Esquema 30: Proposta mecânica para a formação dos produtos 27, 28 e 29 a partir de 1 no estado excitado triplete e 2-penteno

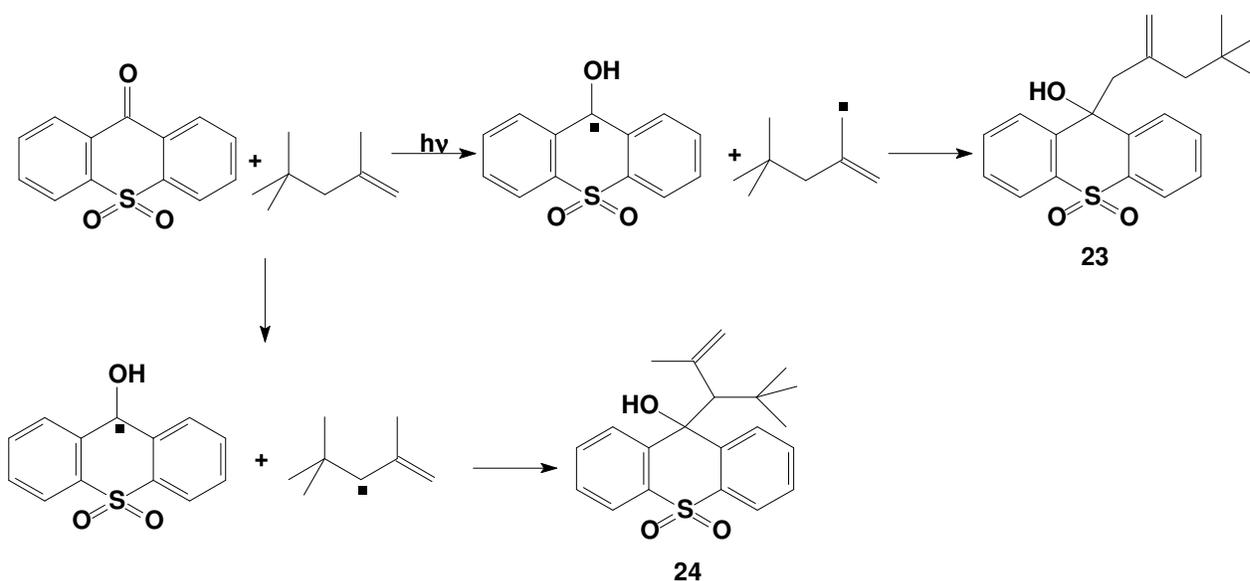


Esquema 31: Aproximações possíveis para reações de fotocicloadição [2+2] entre S,S – dióxidotioxantona no estado excitado triplete e 2-penteno

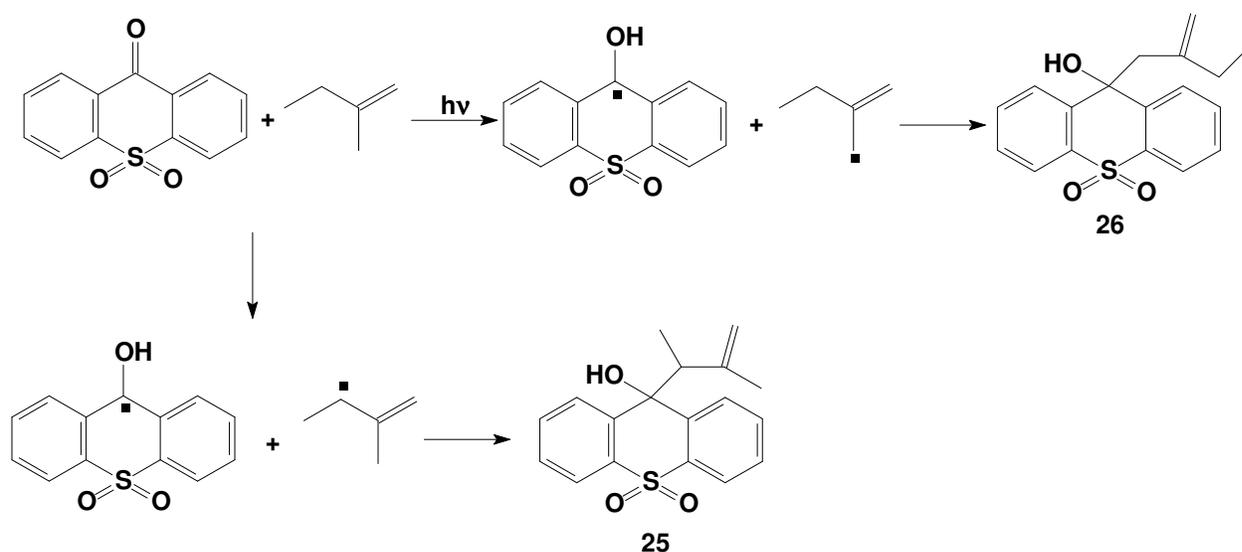


Esquema 32: Proposta mecanística para a formação de 32 e 33 e aproximação possível para a reação de fotocicloadição de 1 e cicloexeno

Com as olefinas 2,4,4-trimetil-1-penteno e 2-metil-1-buteno, foram formados apenas produtos de abstração de hidrogênio, não sendo observada a formação de produtos de fotocicloadição. Uma explicação para a formação dos produtos formados poderia ser o impedimento estérico das olefinas, as quais apresentam carbonos sp^3 que têm rotação livre em torno do seu eixo de ligação. Isto poderia dificultar a aproximação da olefina à carbonila excitada fotoquimicamente. Uma proposta mecanística da reação de abstração de hidrogênio envolvendo essas olefinas e **1** no estado excitado triplete é apresentada nos esquemas 33 e 34 para melhor esclarecimento dos produtos obtidos fotoquimicamente.

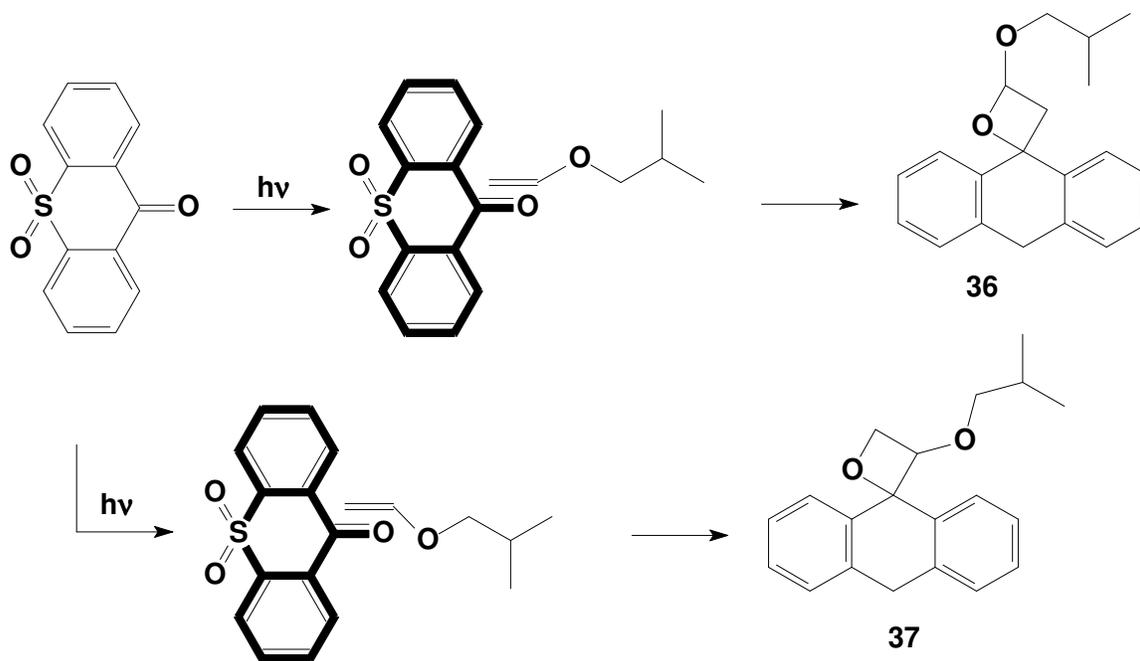


Esquema 33: Proposta mecanística para a formação dos produtos 23 e 24 a partir de 1 no estado excitado triplete e 2,4,4-trimetil-1-penteno

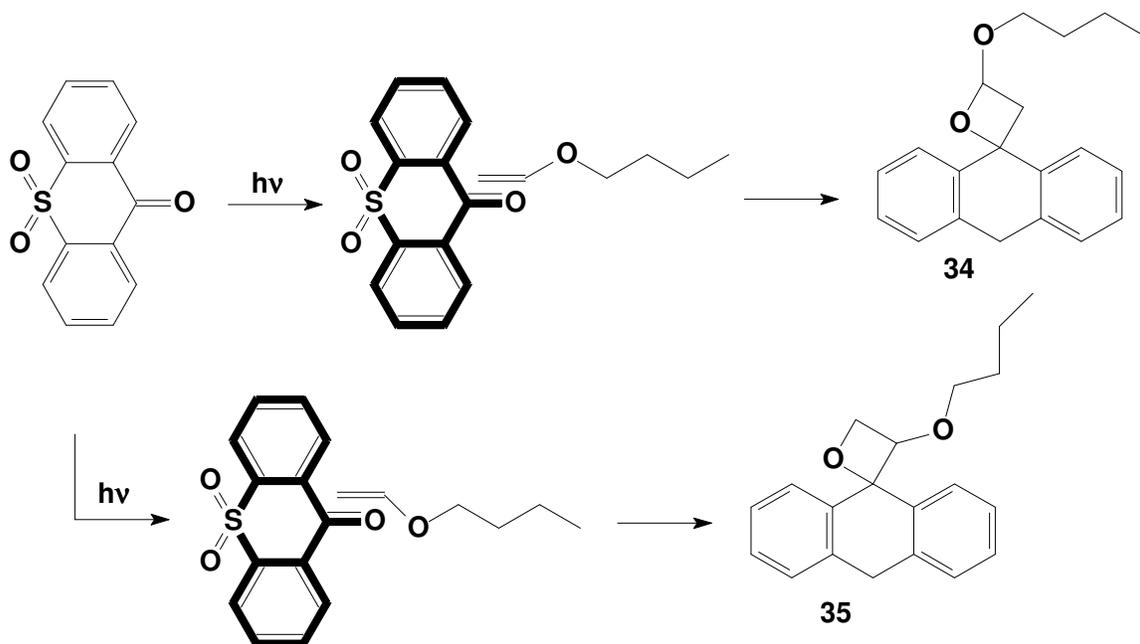


Esquema 34: Proposta mecânica para a formação dos produtos 25 e 26 a partir de 1 no estado excitado triplete e 2-metil-1-buteno

Os éteres *n*-butil vinílico e *iso*-butil vinílico ao serem irradiados em presença de **1**, produziram apenas produtos de fotocicloadição pois não apresentam em sua estrutura hidrogênio alílico. Como o éter pode se aproximar de forma diferente da carbonila excitada, pôde-se observar a formação de dois produtos com cada um destes reagentes. Uma proposta para a formação desses produtos é mostrada nos esquemas 35 e 36 a partir de **1** no estado excitado triplete.



Esquema 35: Aproximações possíveis para reações de fotocicloadição [2+2] entre S,S – dióxidotioxantona no estado excitado triplete e o éter *iso*-butilvinílico



Esquema 36: Aproximações possíveis para reações de fotocicloadição [2+2] entre S,S – dióxidotioxantona no estado excitado triplete e o éter butil-vinílico

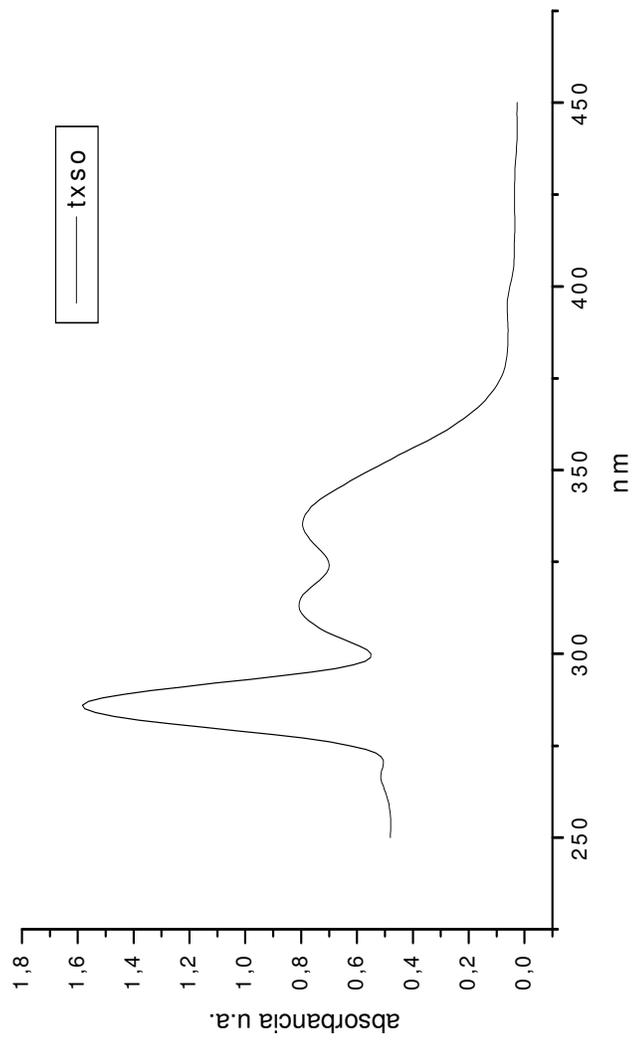
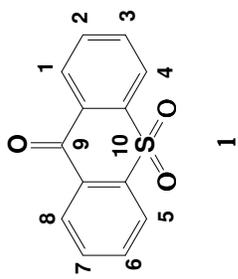


Figura 9: Espectro de UV para 1 em diclorometano

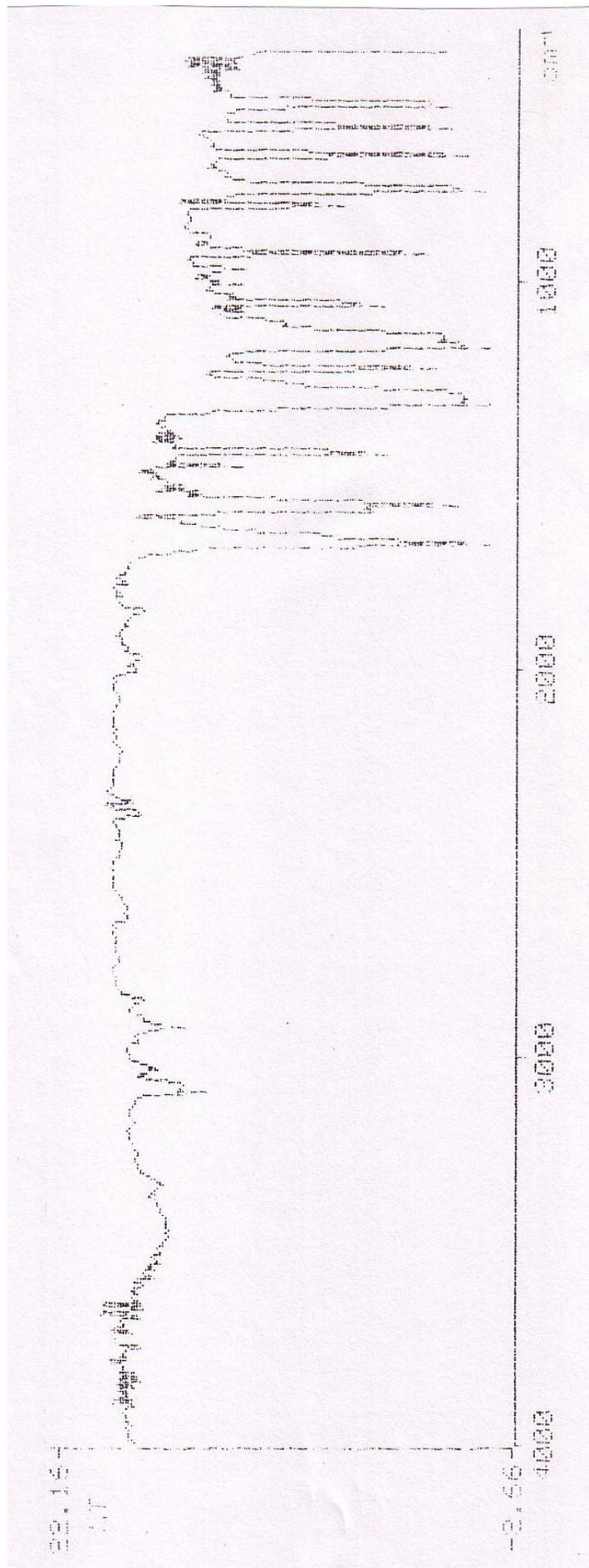


Figura 10: Espectro de IV de 1

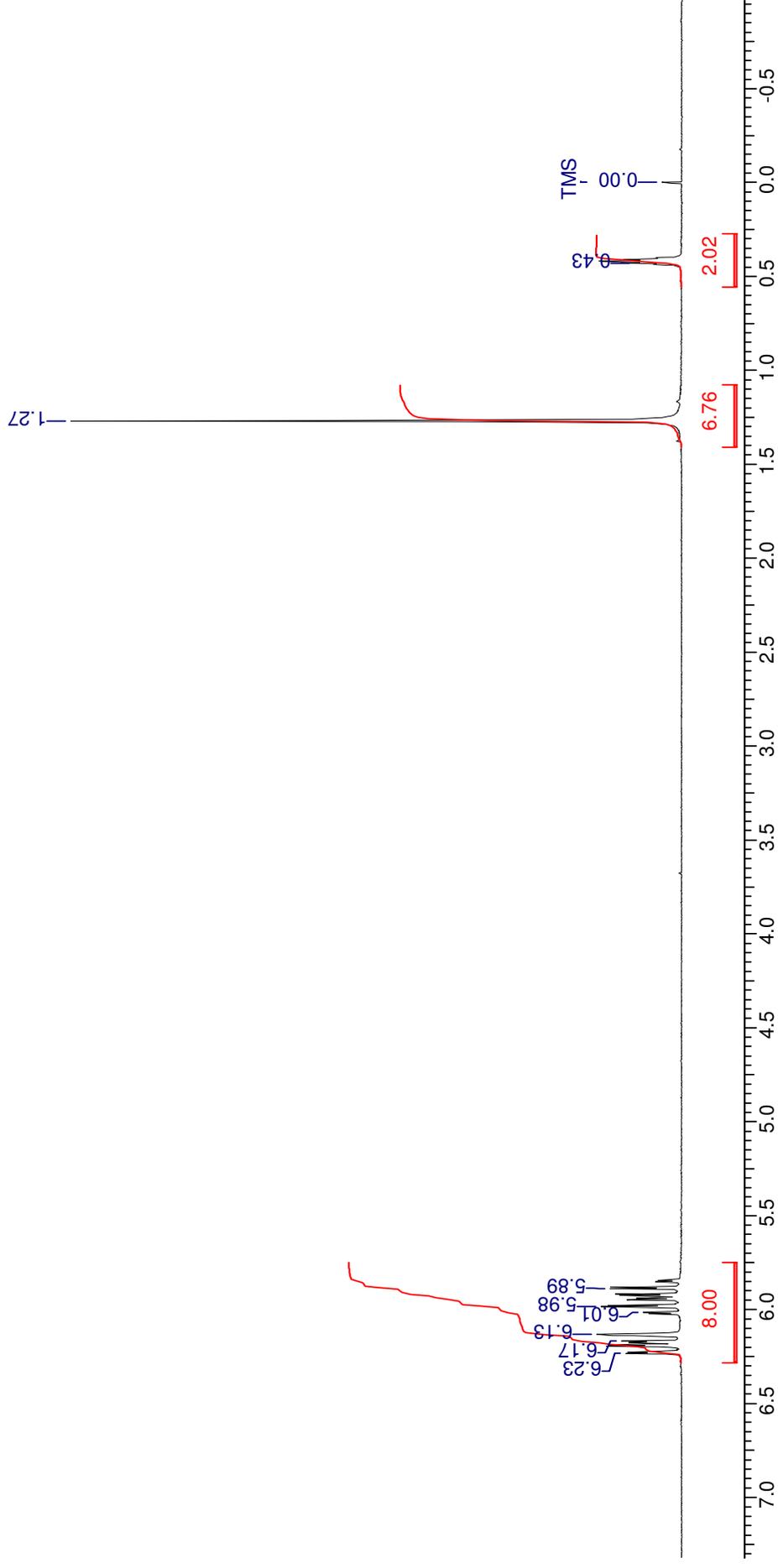


Figura 11: Espectro de RMN ^1H de 1 em CDCl_3 e TMS como referência interna

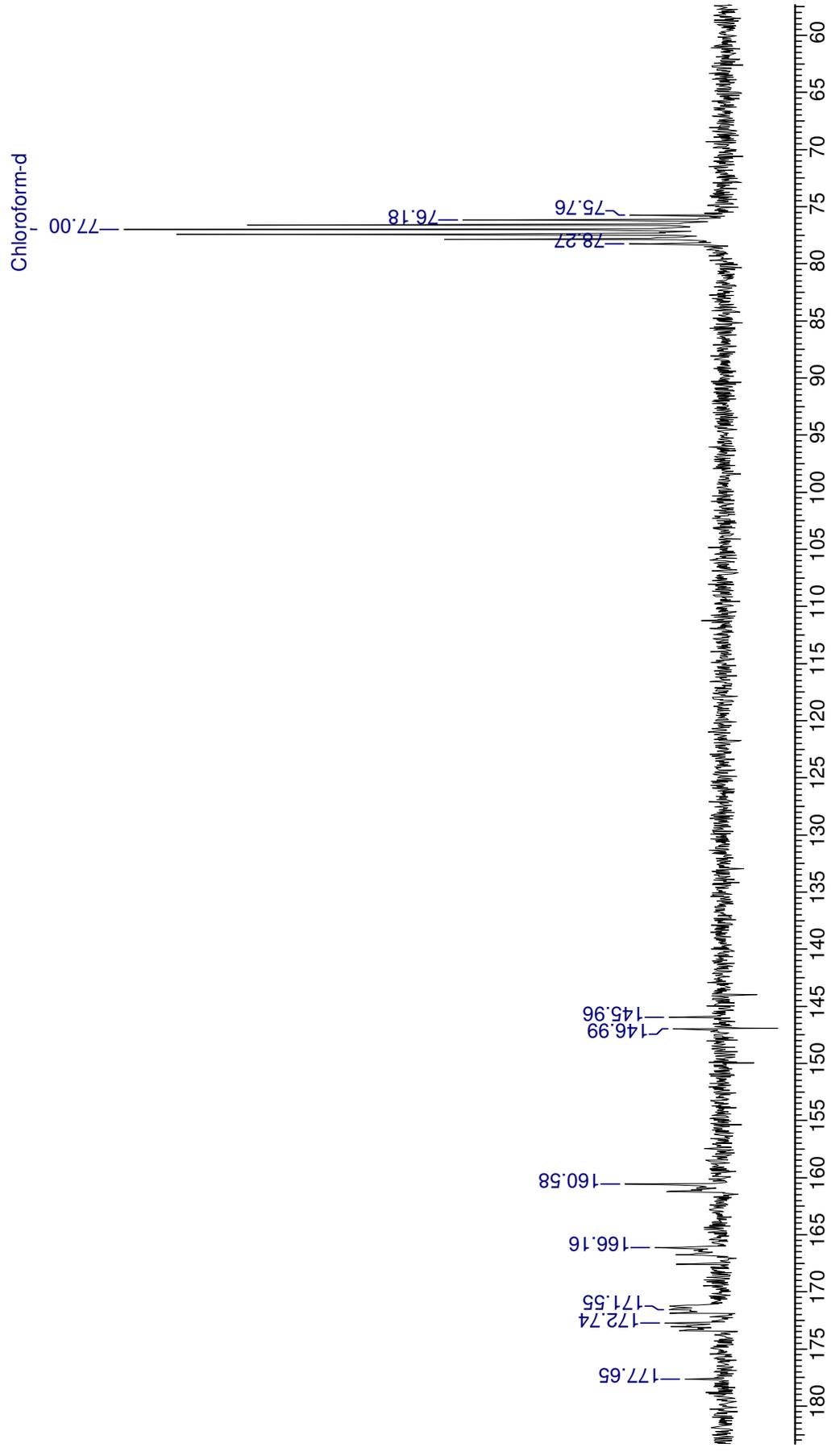


Figura 12: Espectro de RMN ¹³C totalmente desacoplado de 1 em (CD₃)₂CO e TMS como referência interna

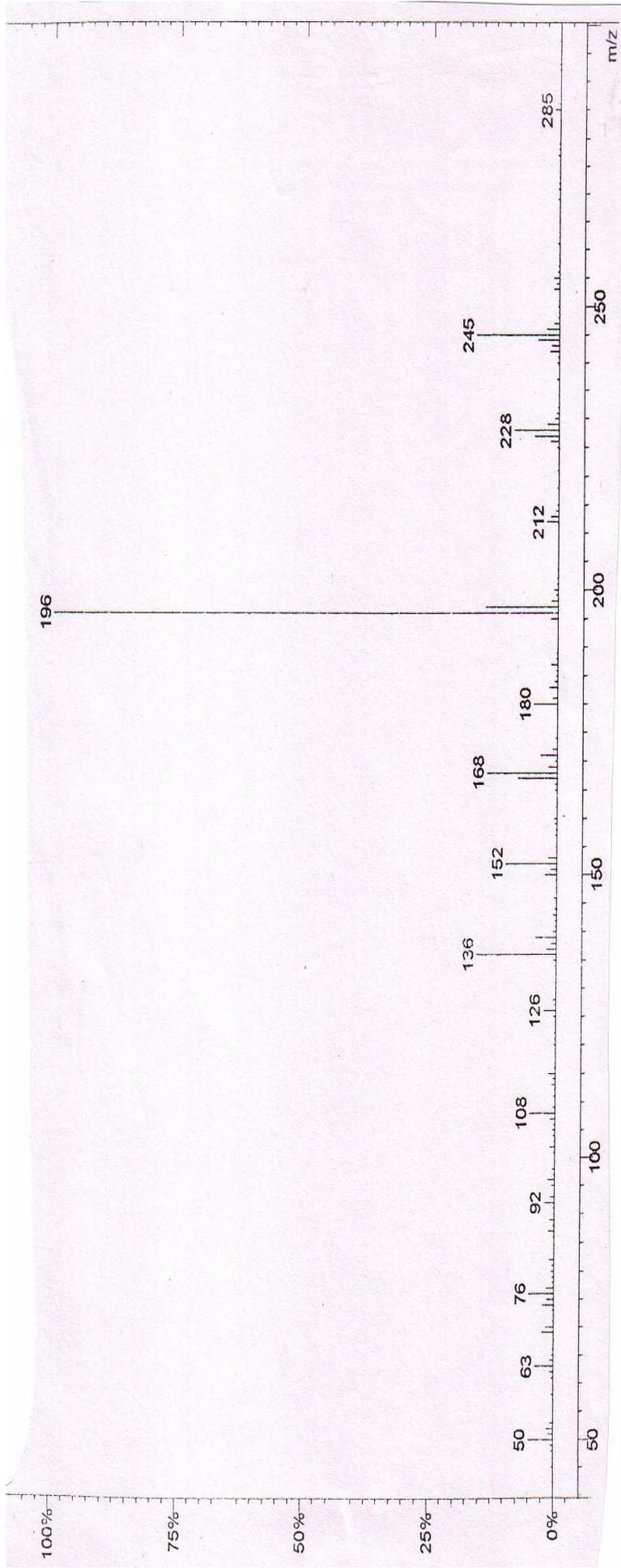
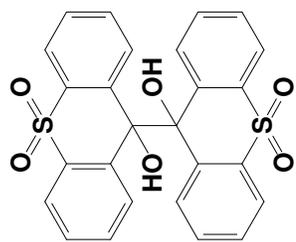


Figura 13: Espectro de Massa (70 eV) de 1



19

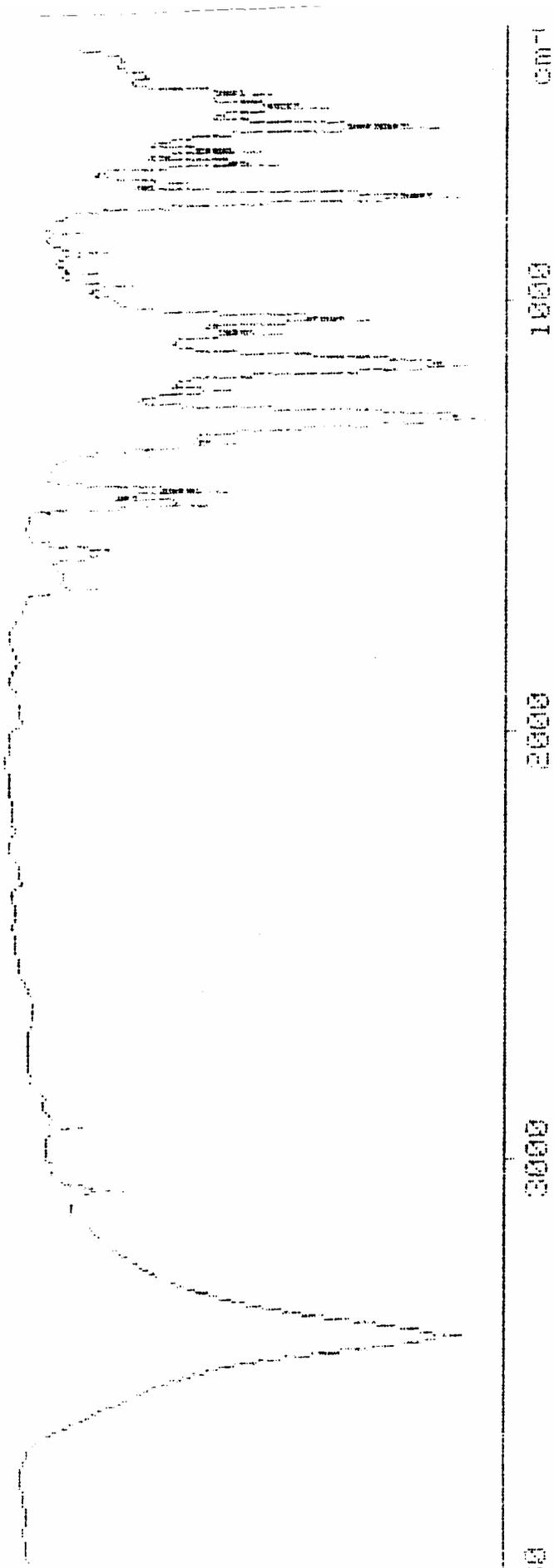


Figura 14: Espectro de IV de 19

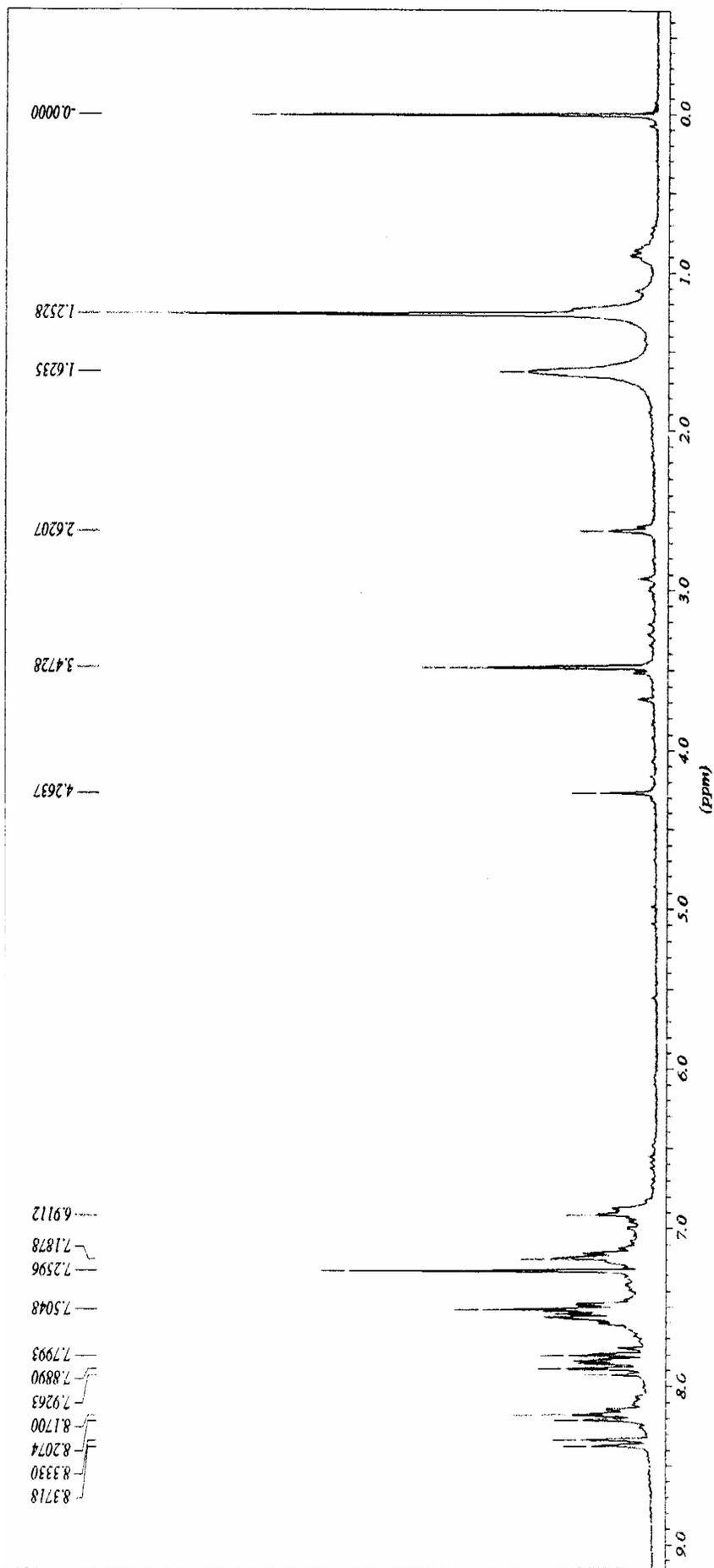


Figura 15: Espectro de RMN ^1H de 19 em CDCl_3 e TMS como referência interna

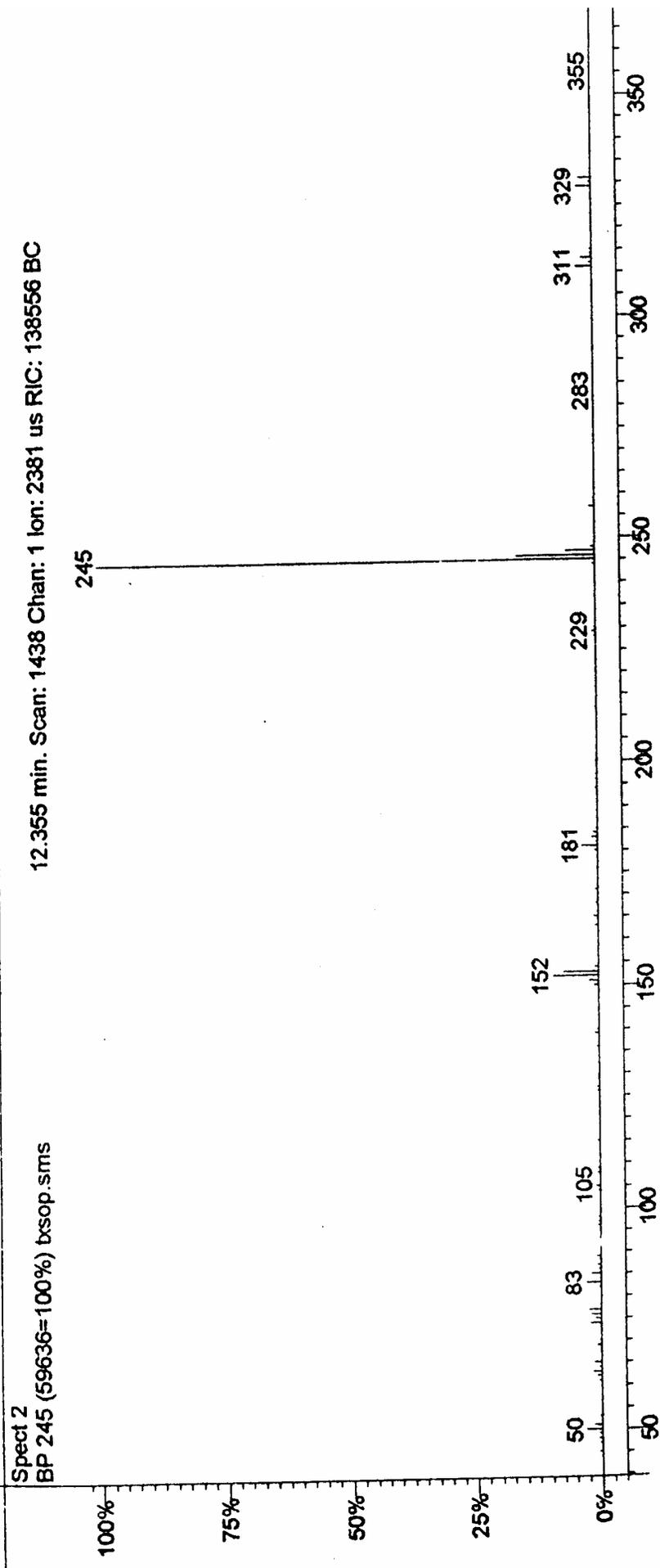


Figura 16: Espectro de Massas (70 eV) de 19

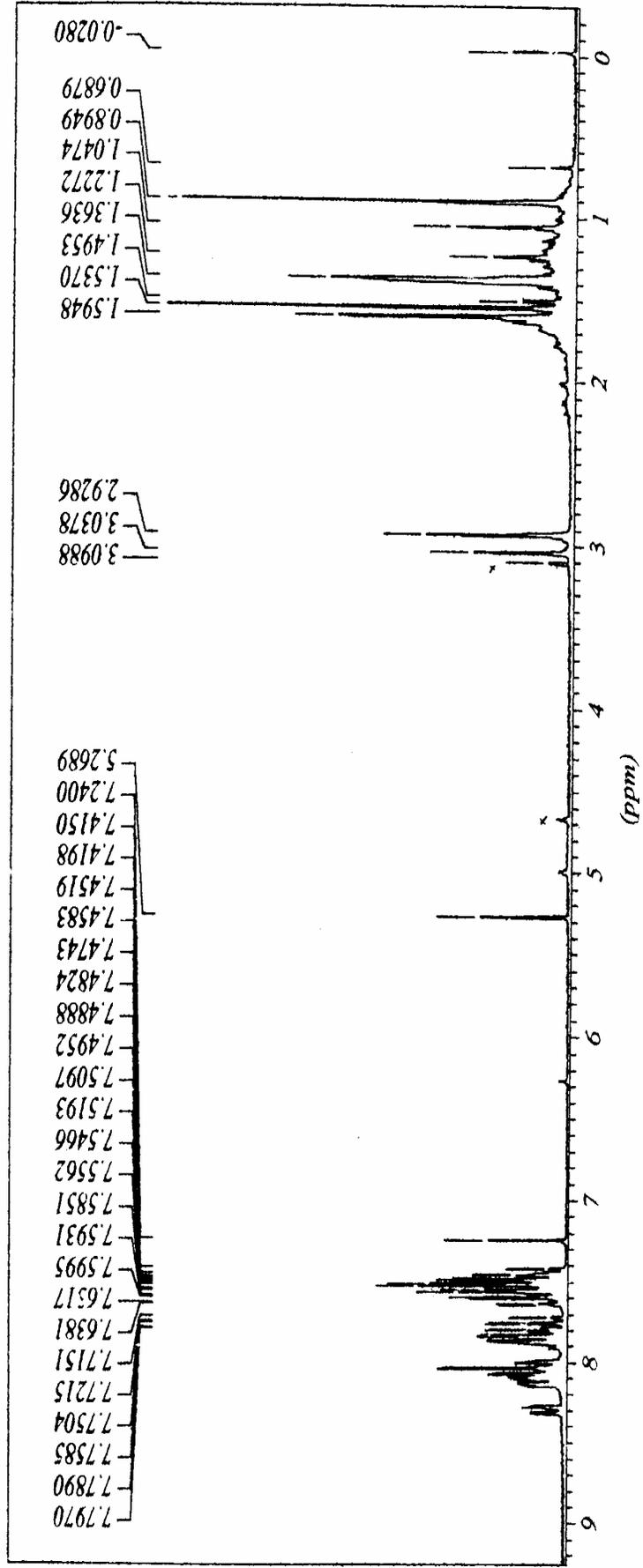
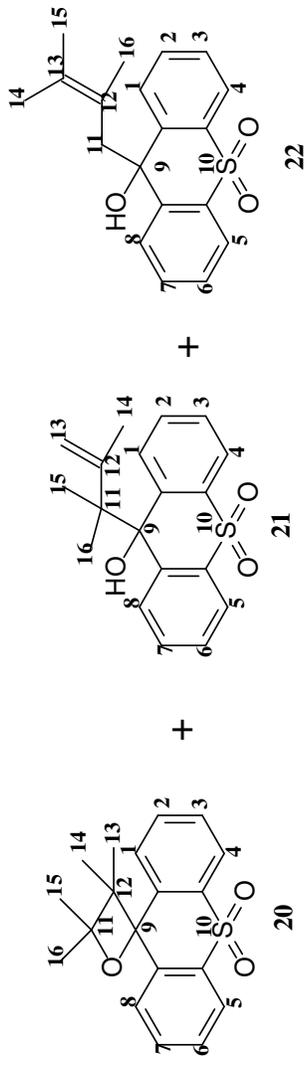


Figura 17: Espectro de RMN ¹H dos produtos 20, 21 e 22 em CDCl₃ e TMS como referência interna

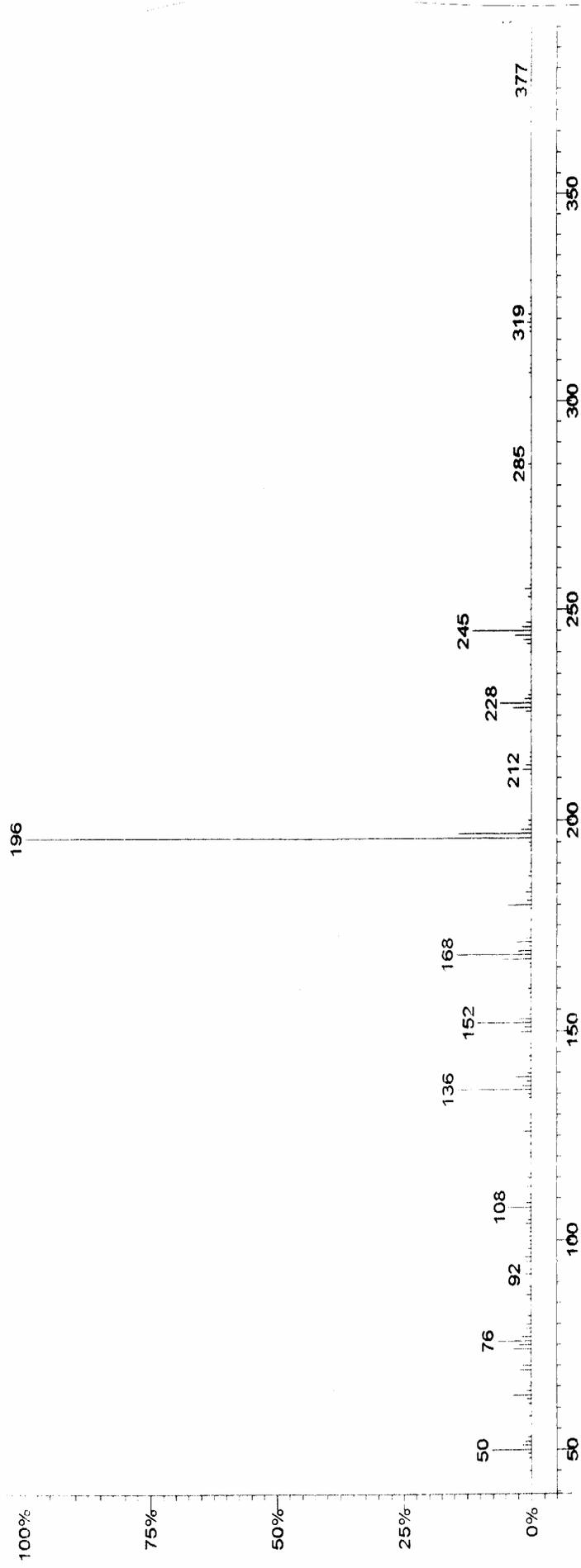


Figura 18: Espectro de Massas (70 eV) de 20

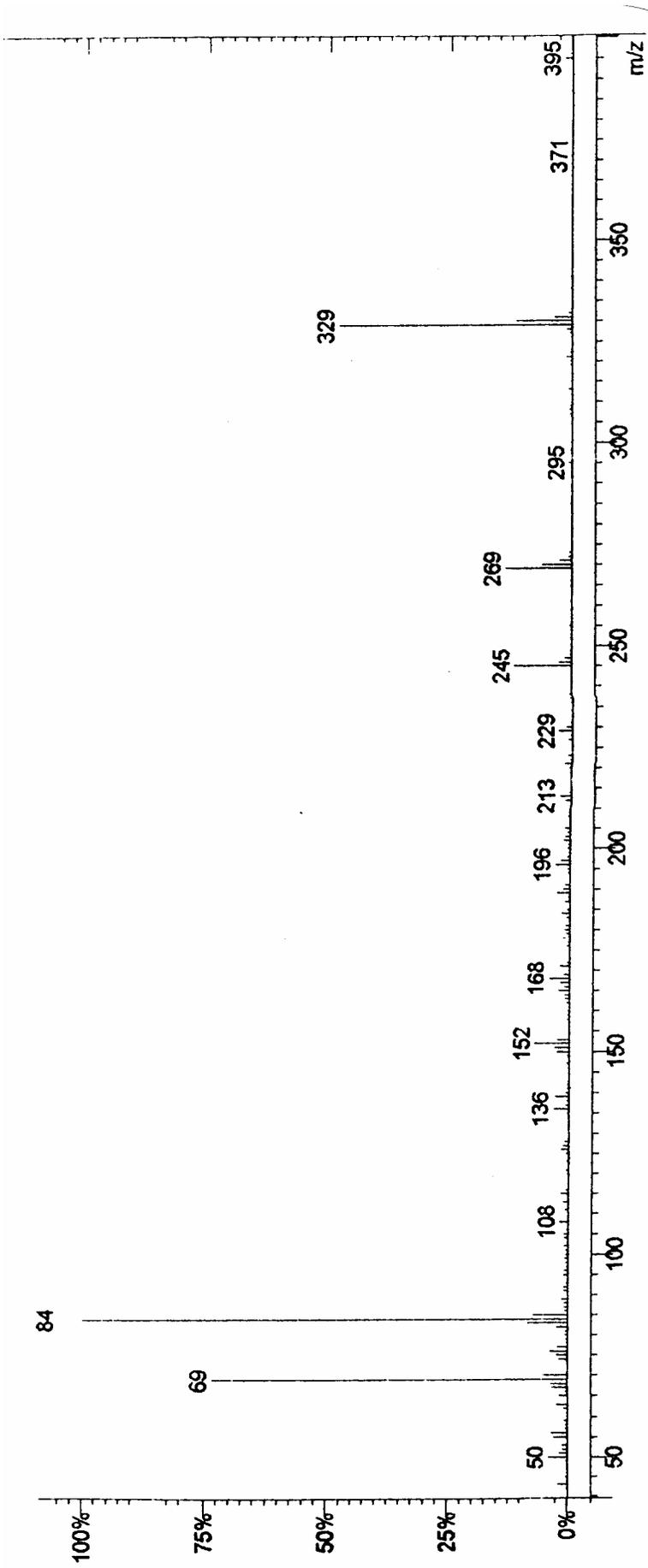


Figura 19: Espectro de Massas (70 eV) de 21

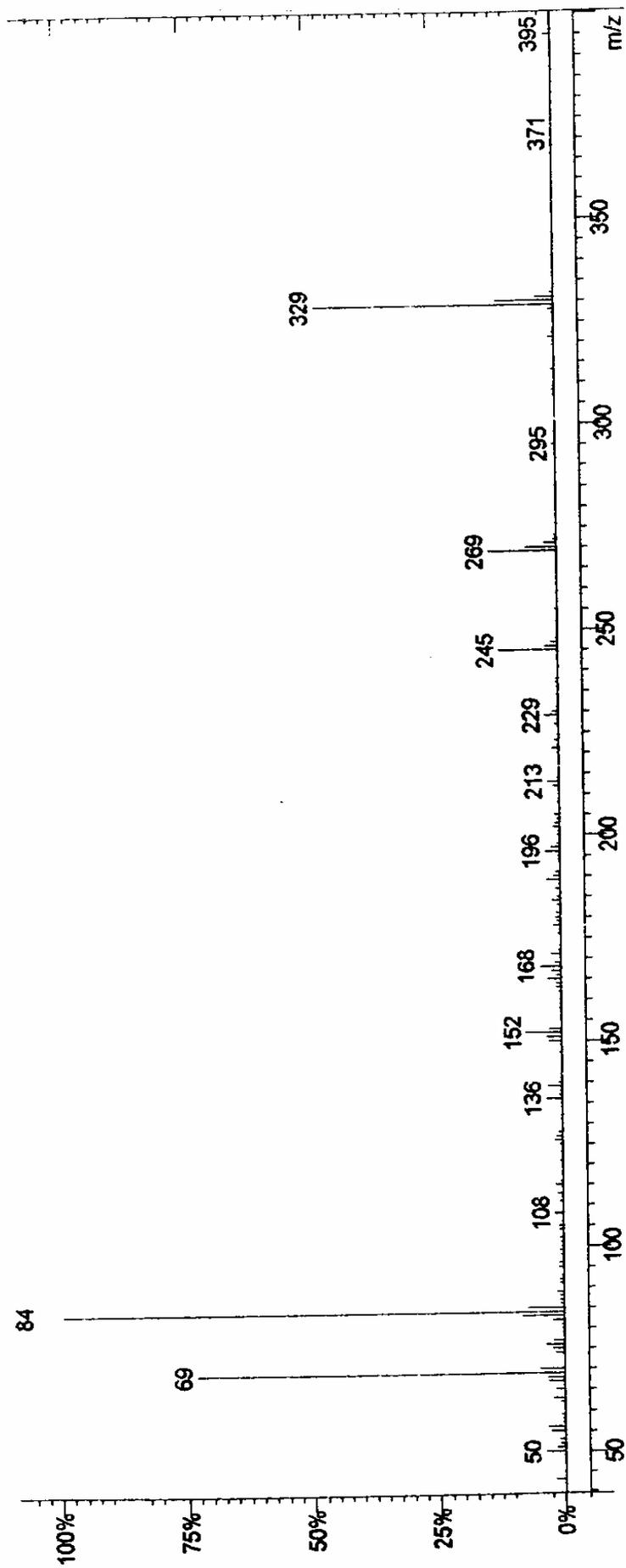


Figura 20: Espectro de Massas (70 eV) de 22

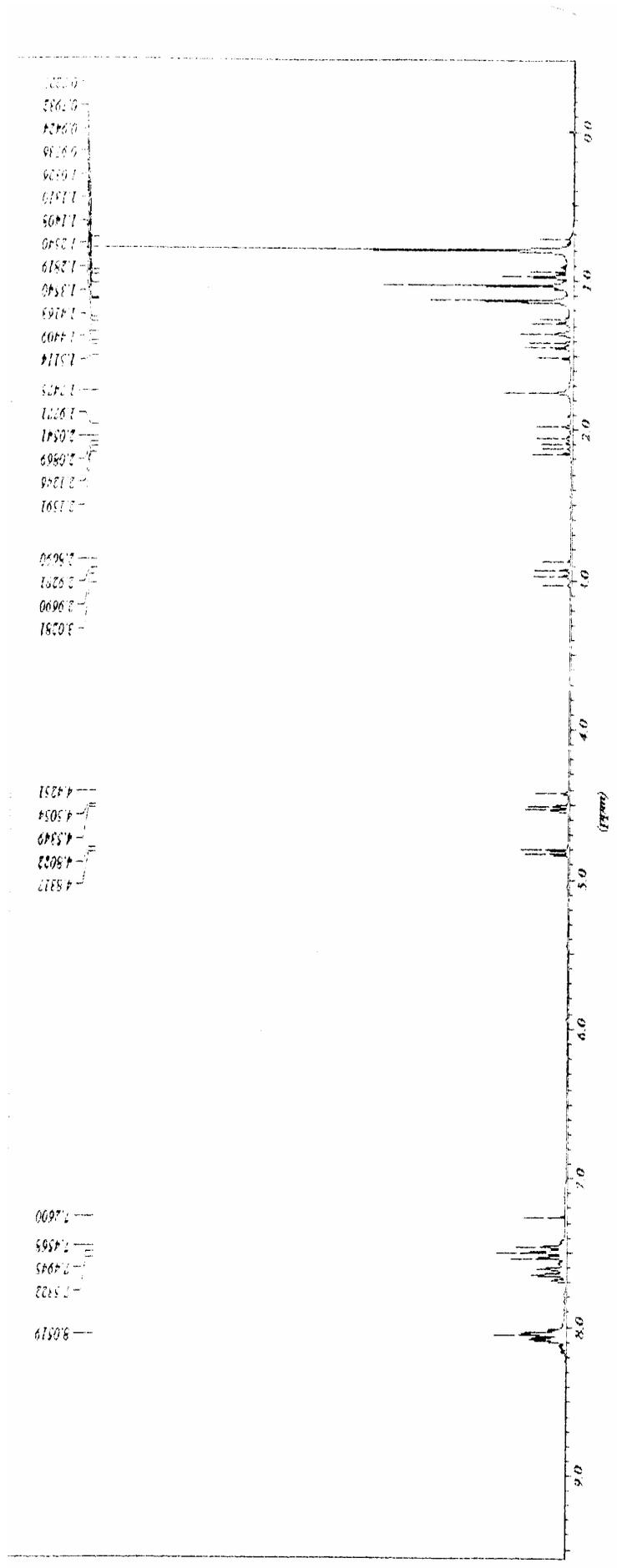
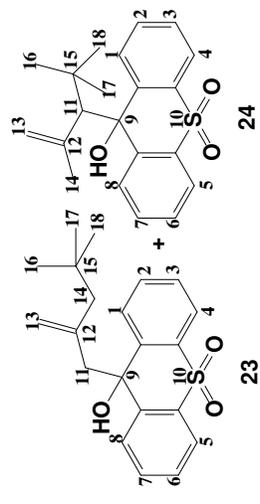


Figura 21: Espectro de RMN ^1H dos produtos 23 e 24 em CDCl_3 e TMS como referência interna

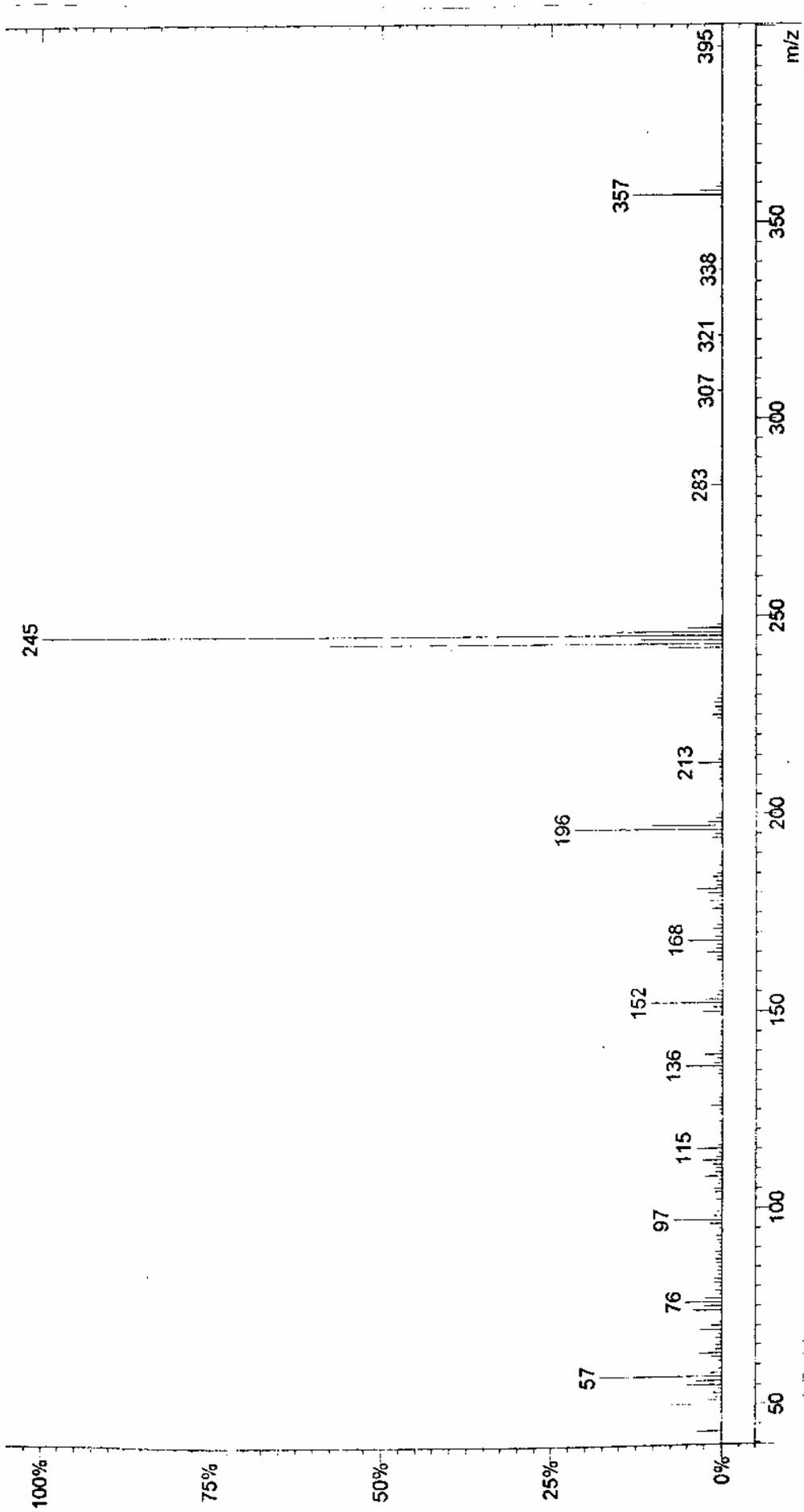


Figura 22: Espectro de Massas (70 eV) de 23

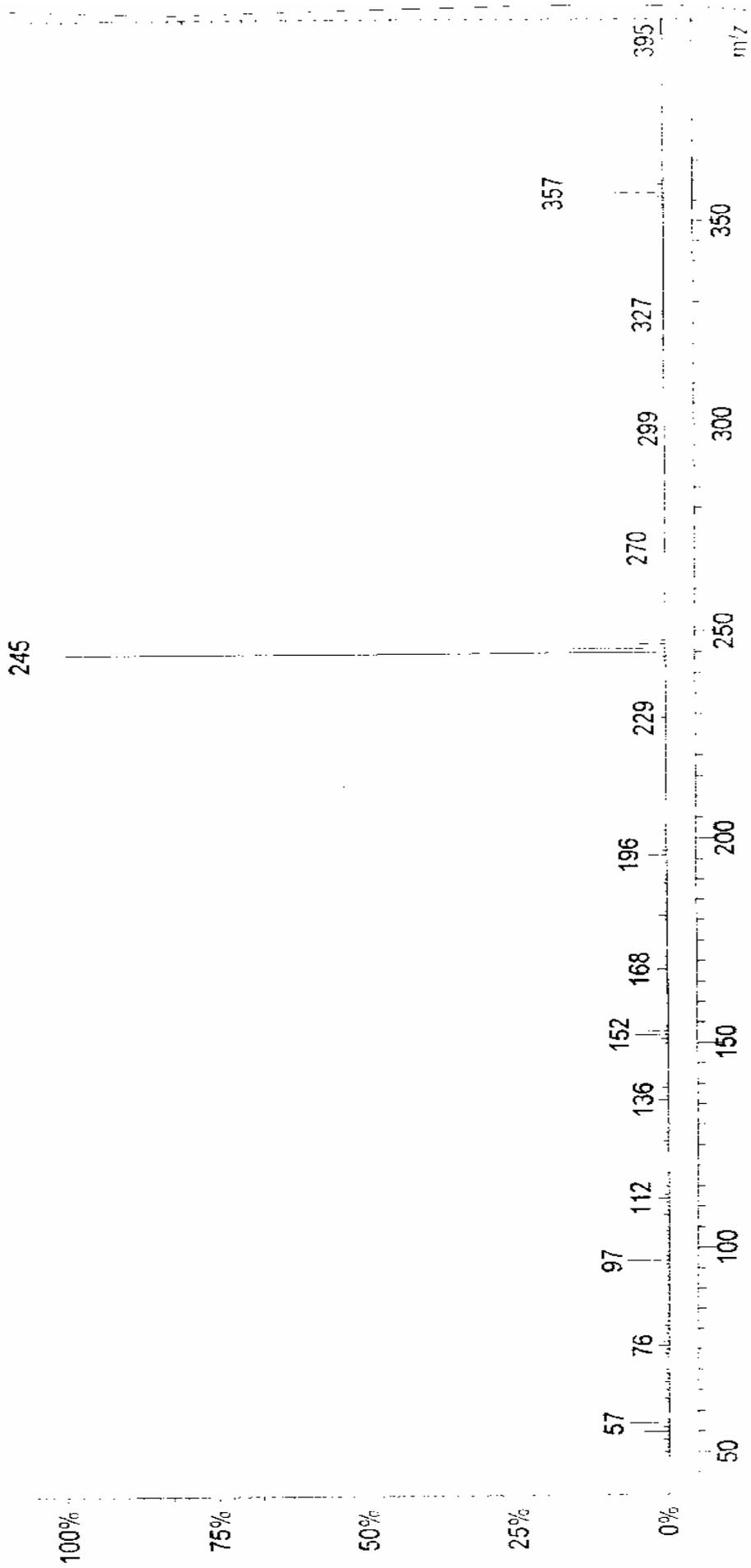


Figura 23: Espectro de Massas (70 eV) de 24

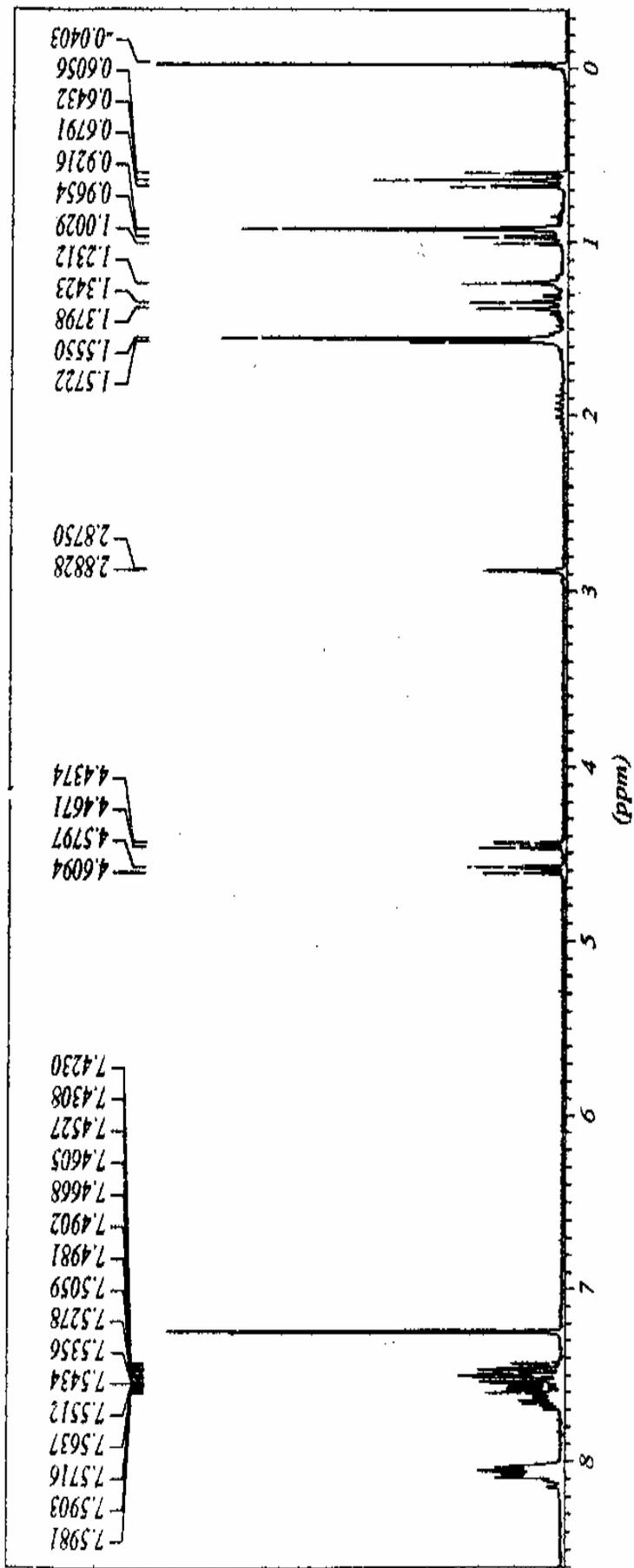
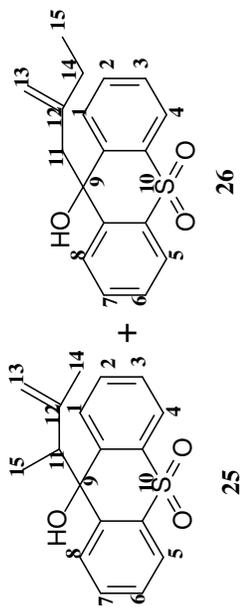


Figura 24: Espectro de RMN ^1H dos produtos 25 e 26 em CDCl_3 e TMS como referência interna

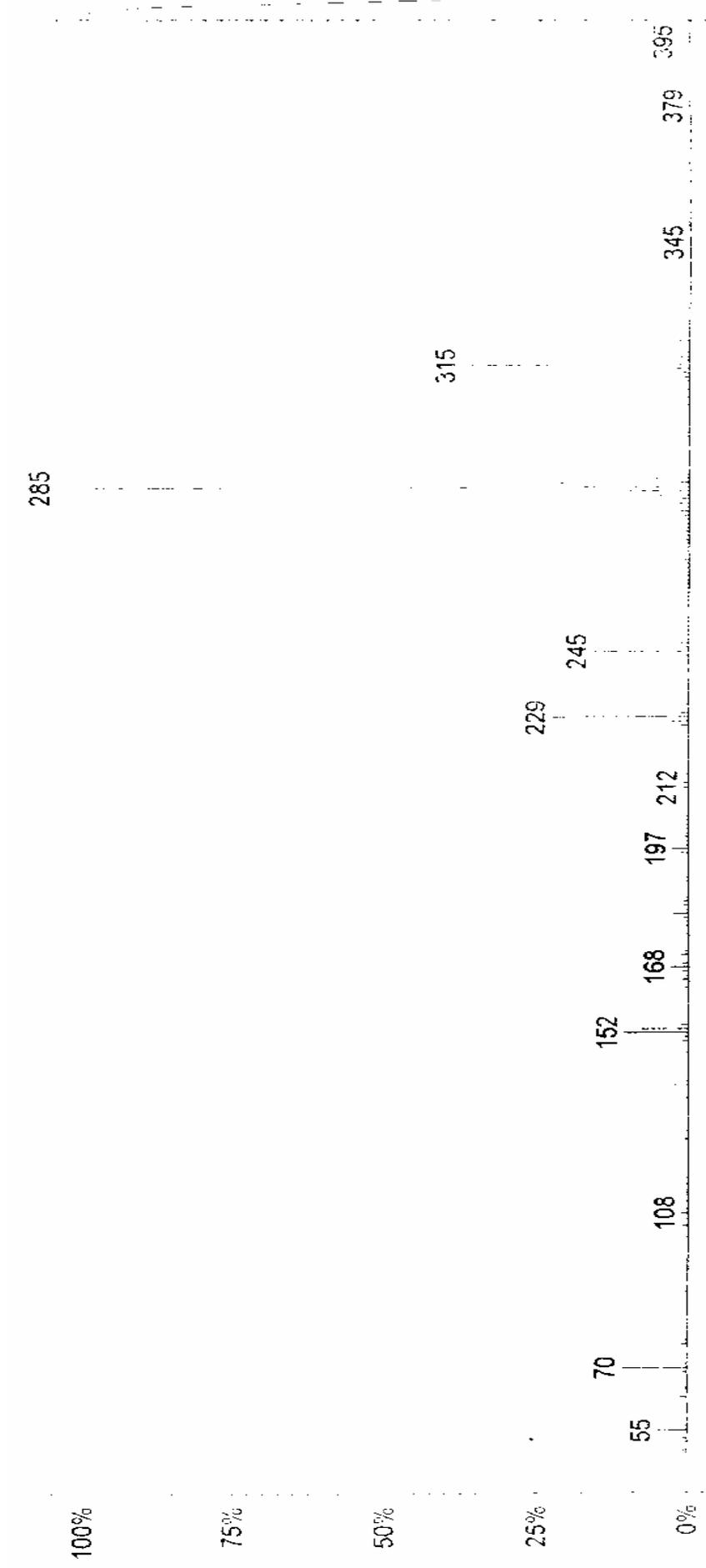


Figura 25: Espectro de Massas (70 eV) de 25

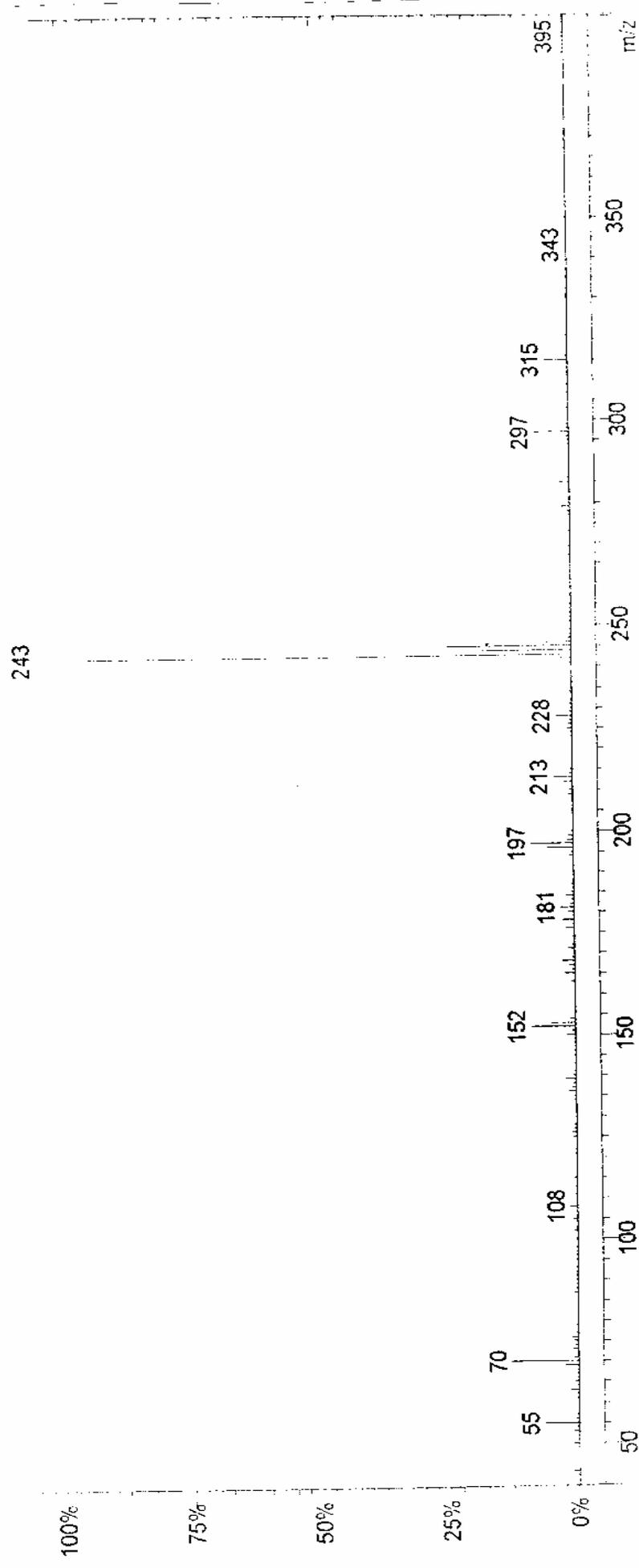


Figura 26: Espectro de Massas (70 eV) de 26

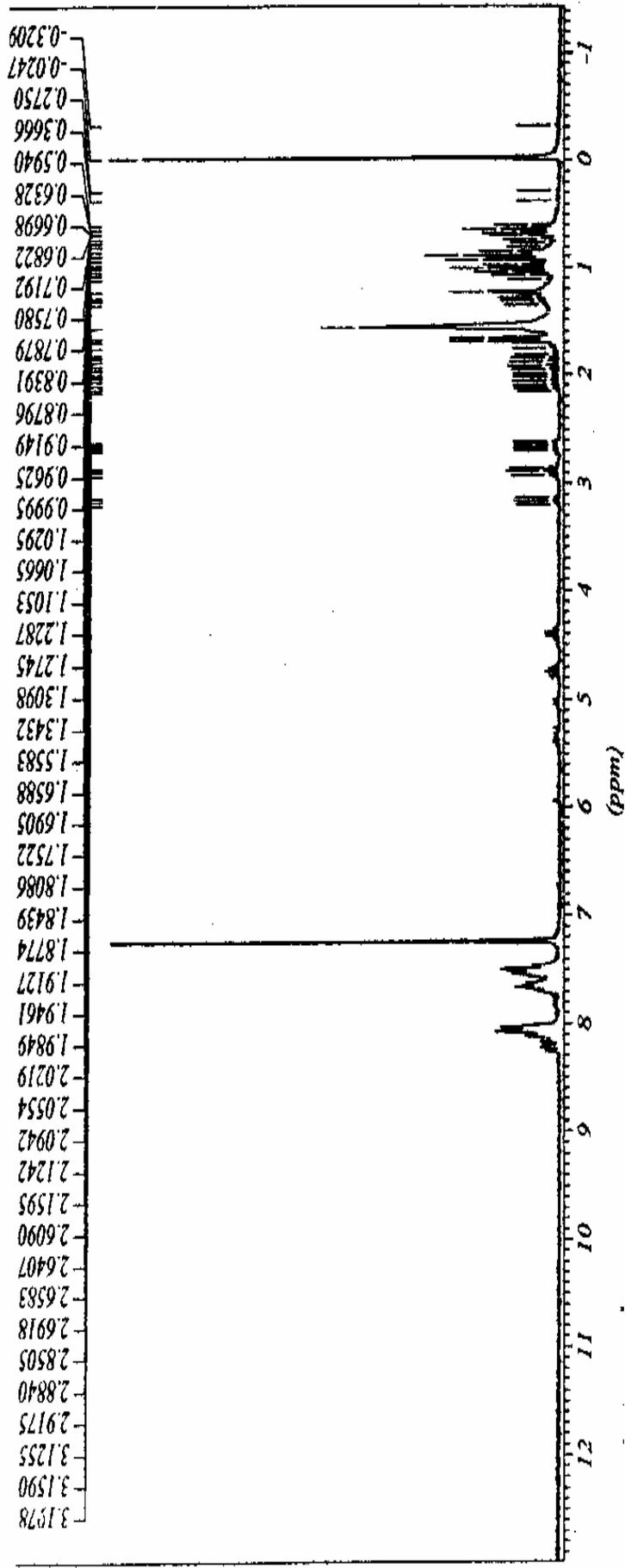
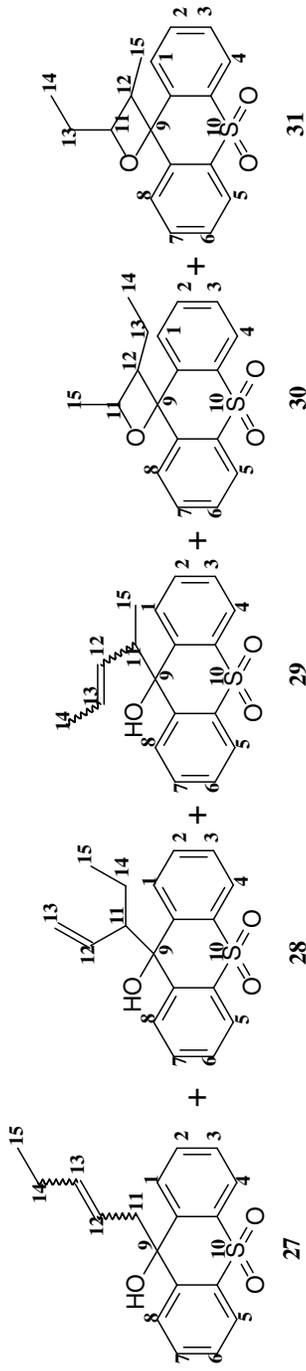


Figura 27: Espectro de RMN ¹H dos produtos 27, 28, 29, 30 e 31 em CDCl₃ e TMS como referência interna

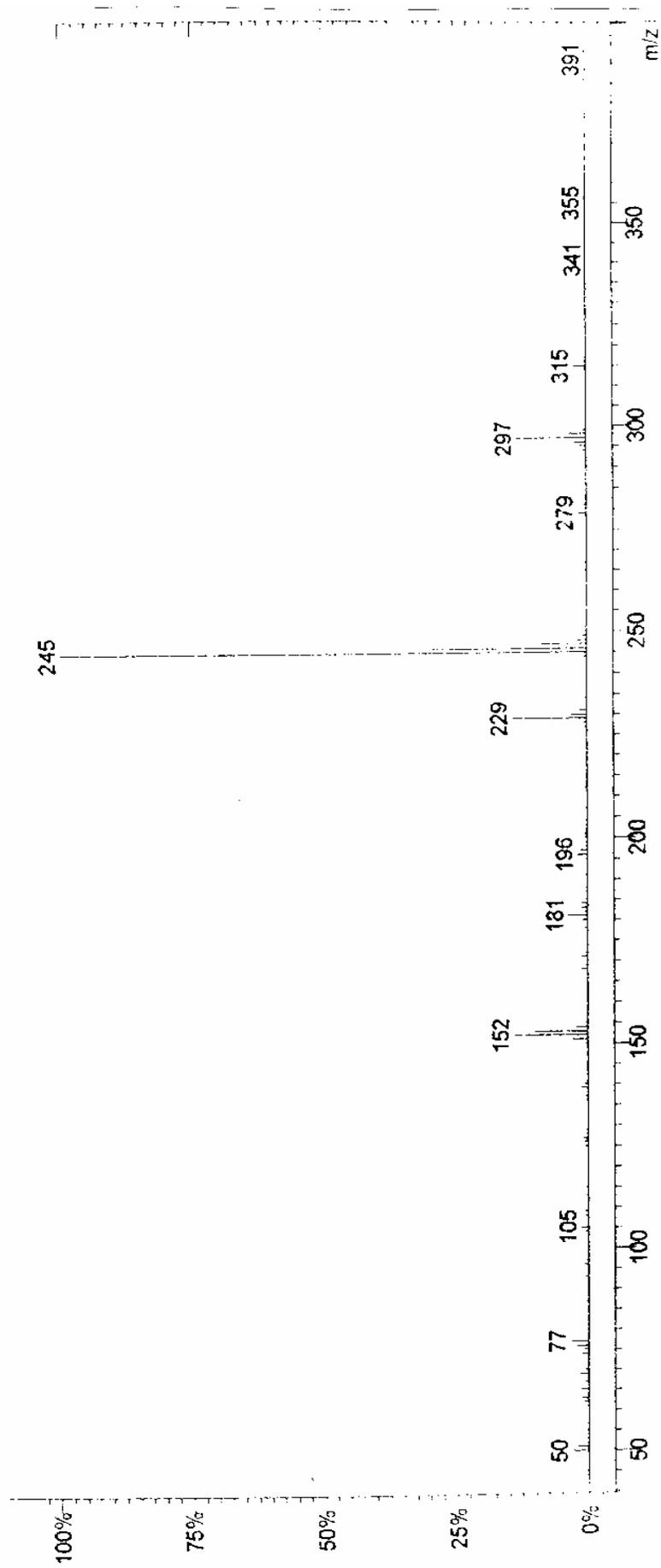


Figura 28: Espectro de Massas (70 eV) de 27

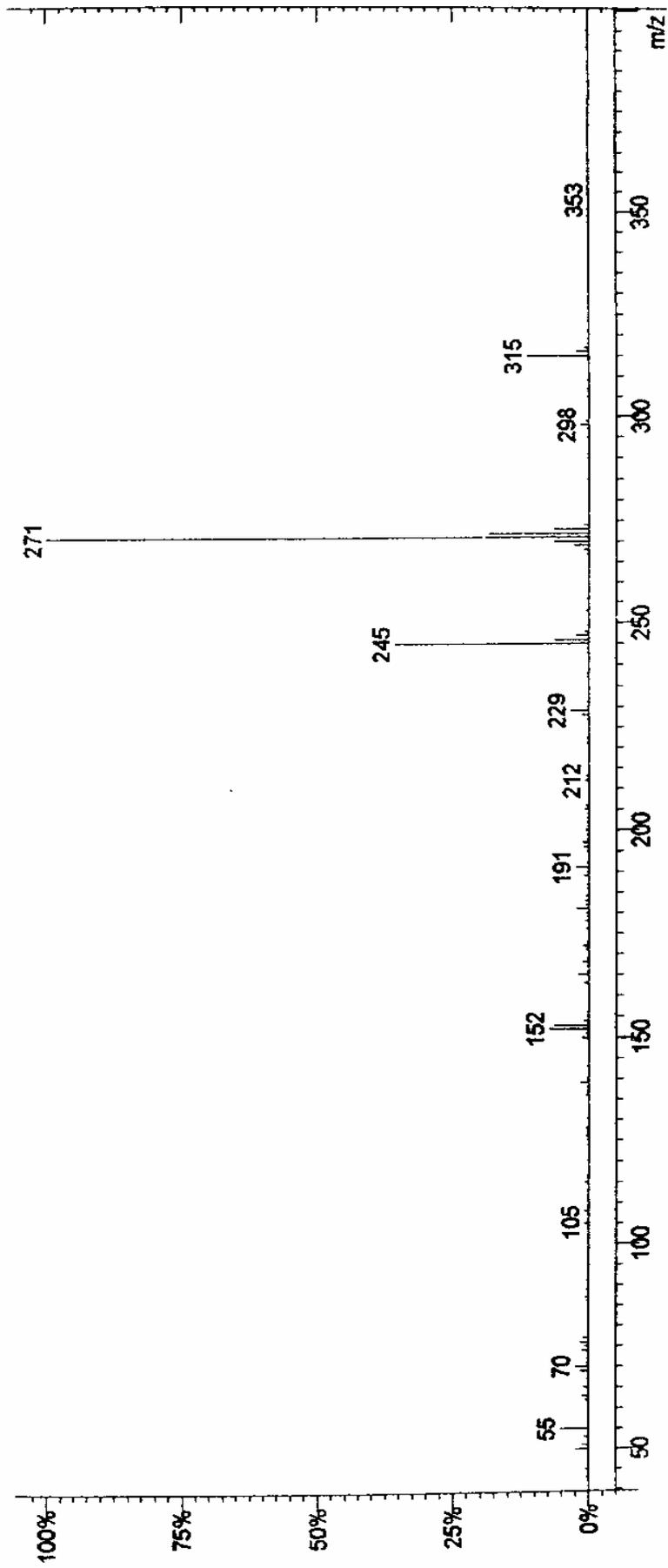


Figura 29: Espectro de Massas (70 eV) de 28

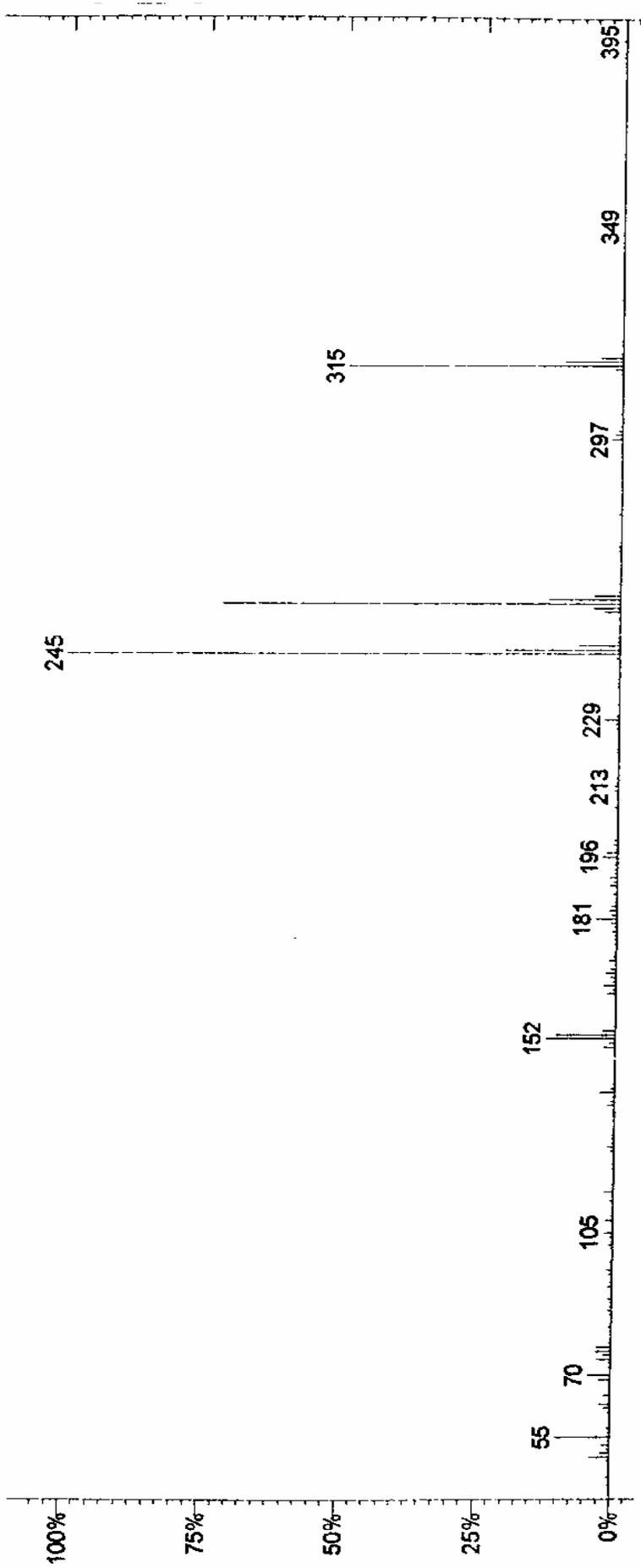


Figura 30: Espectro de Massas (70 eV) de 29

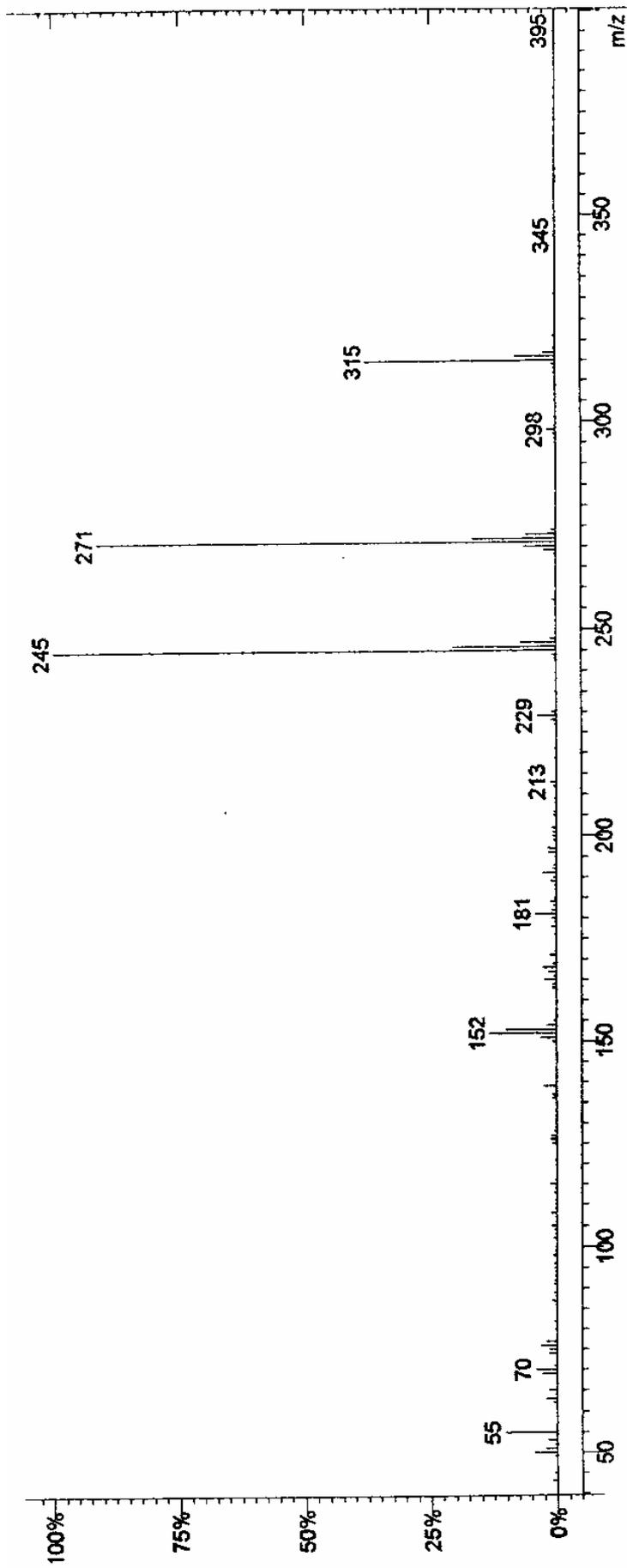


Figura 31: Espectro de Massas (70 eV) de 30

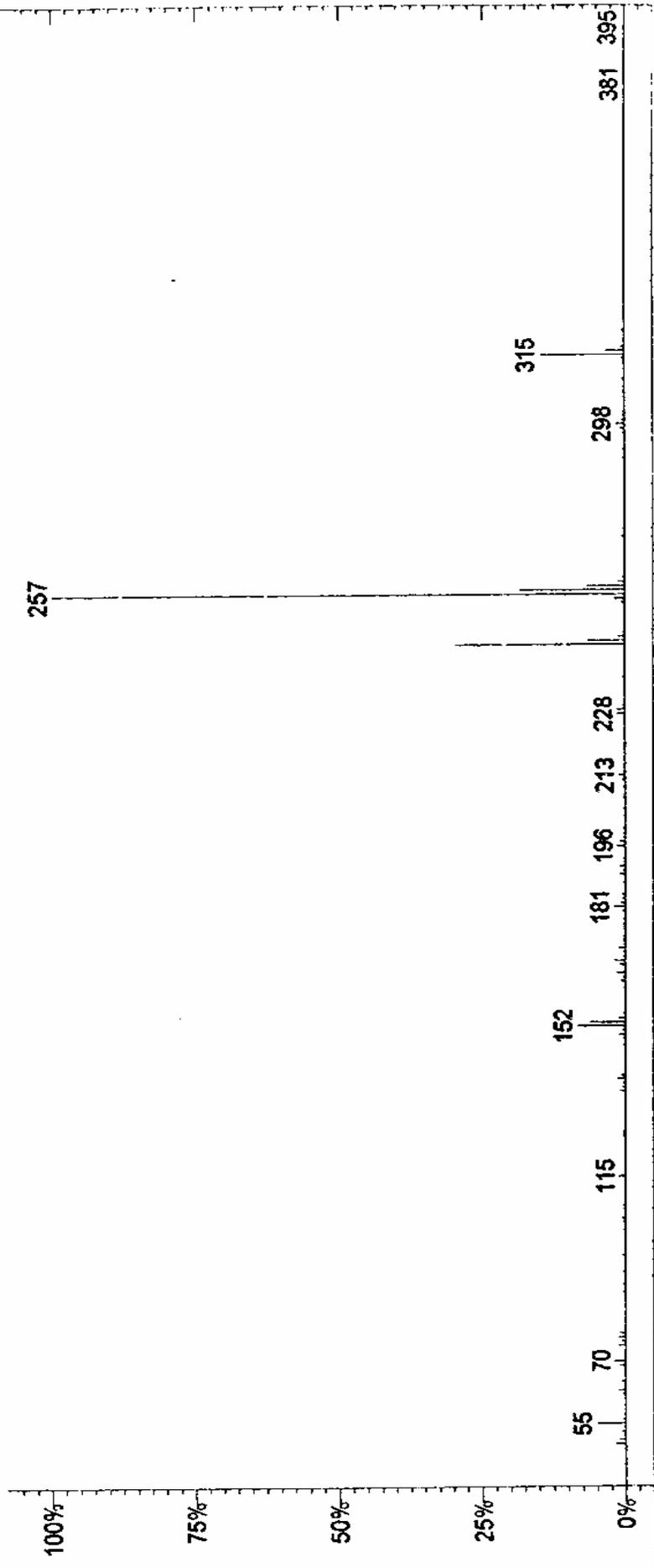


Figura 32: Espectro de Massas (70 eV) de 31

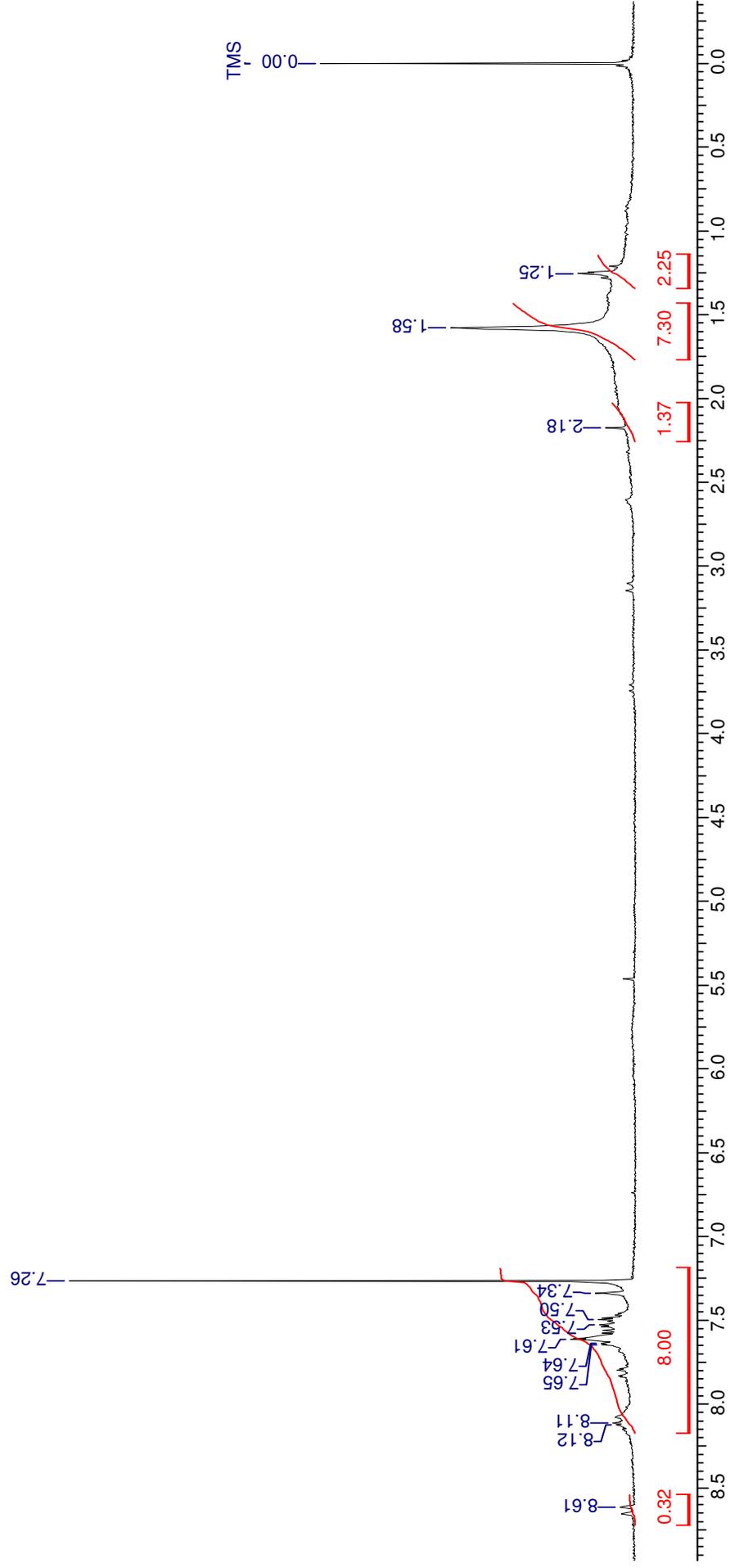
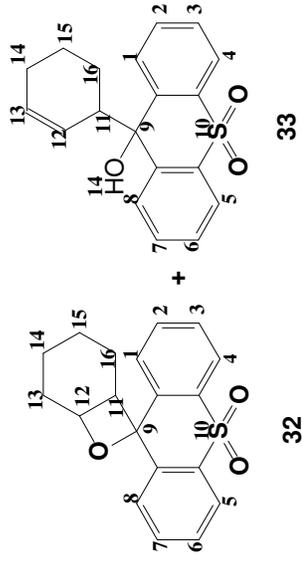


Figura 33: Espectro de RMN ^1H do produto 32 em CDCl_3 e TMS como referência interna

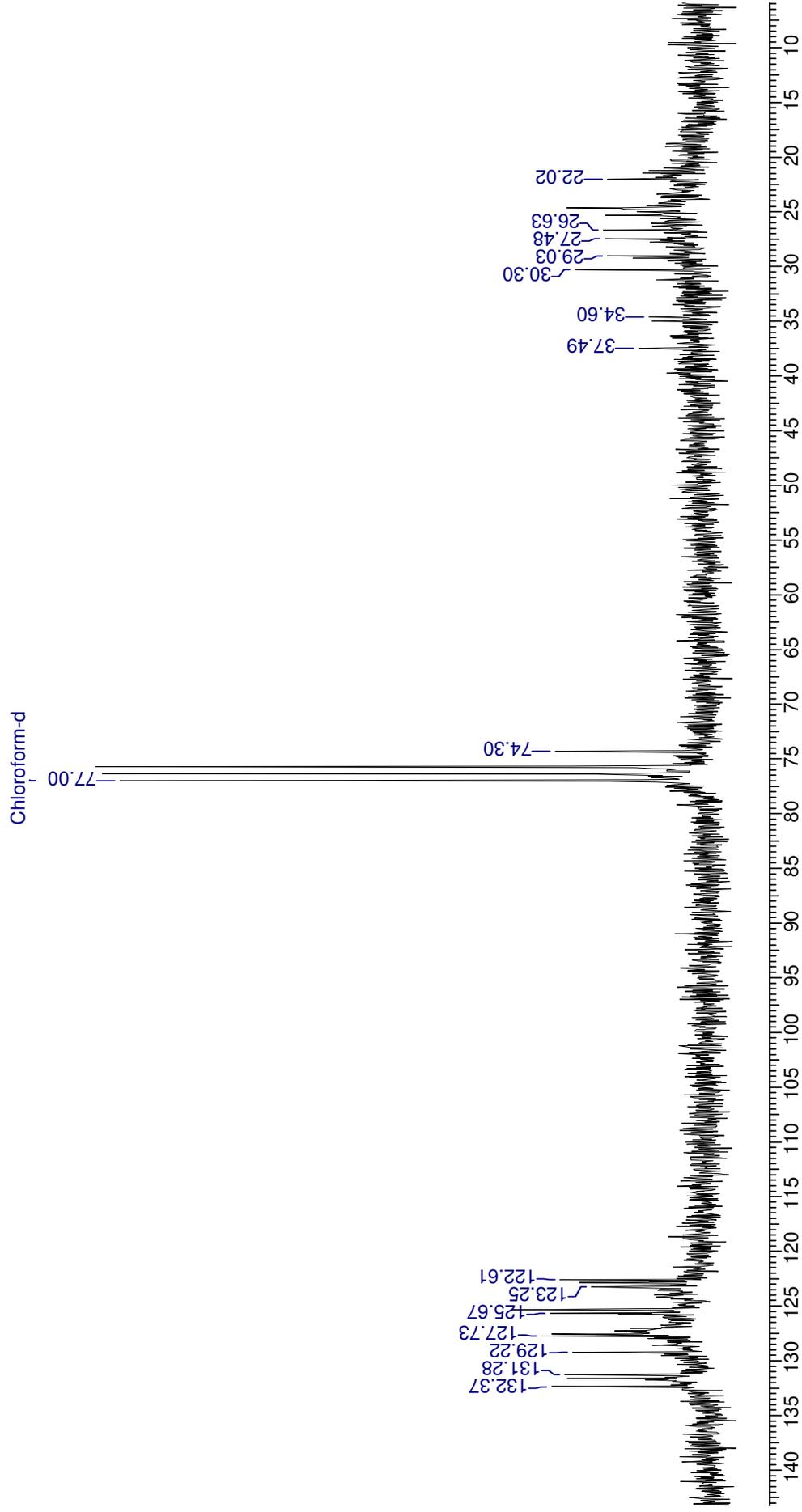


Figura 34: Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado de 32 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna

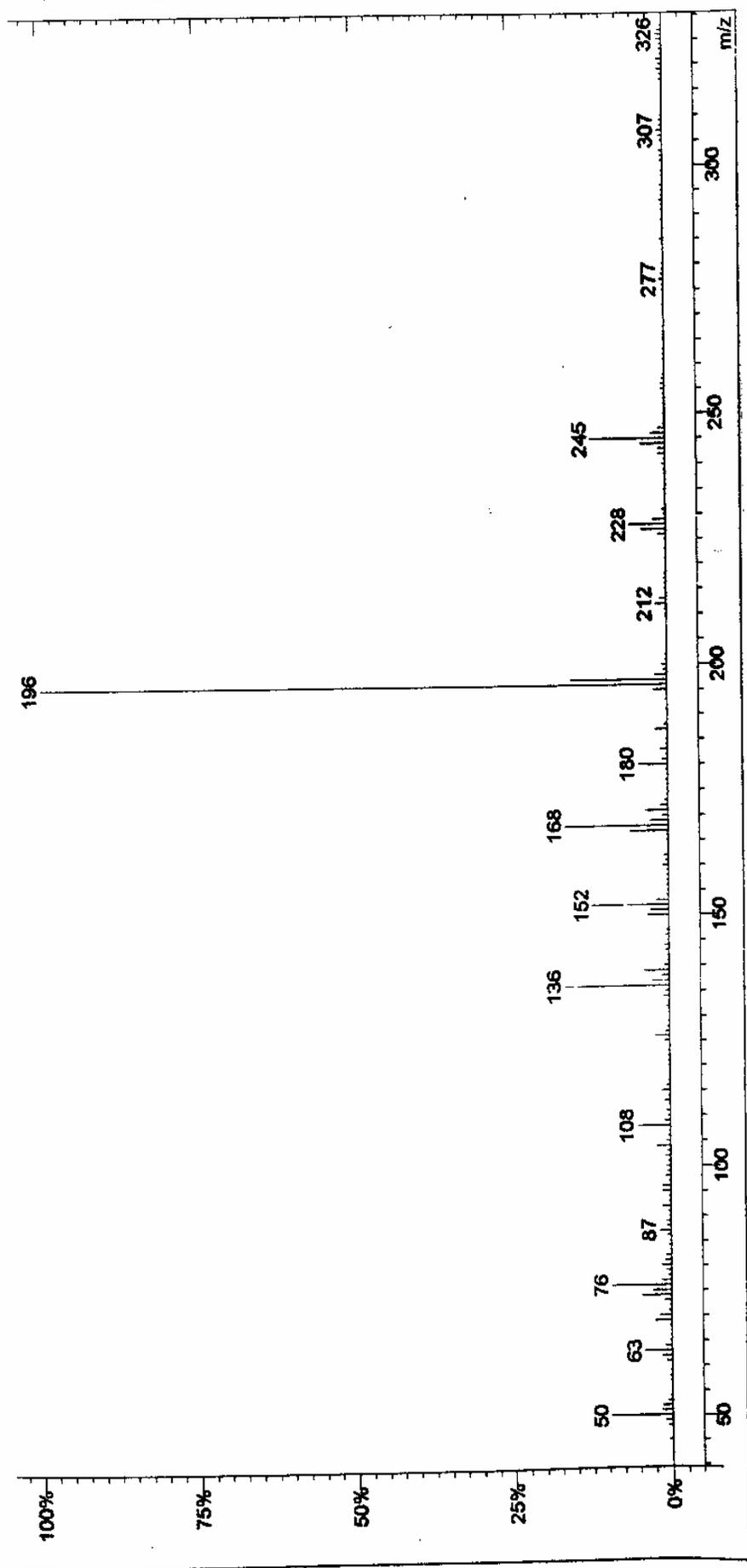


Figura 35: Espectro de Massas (70 eV) de 32

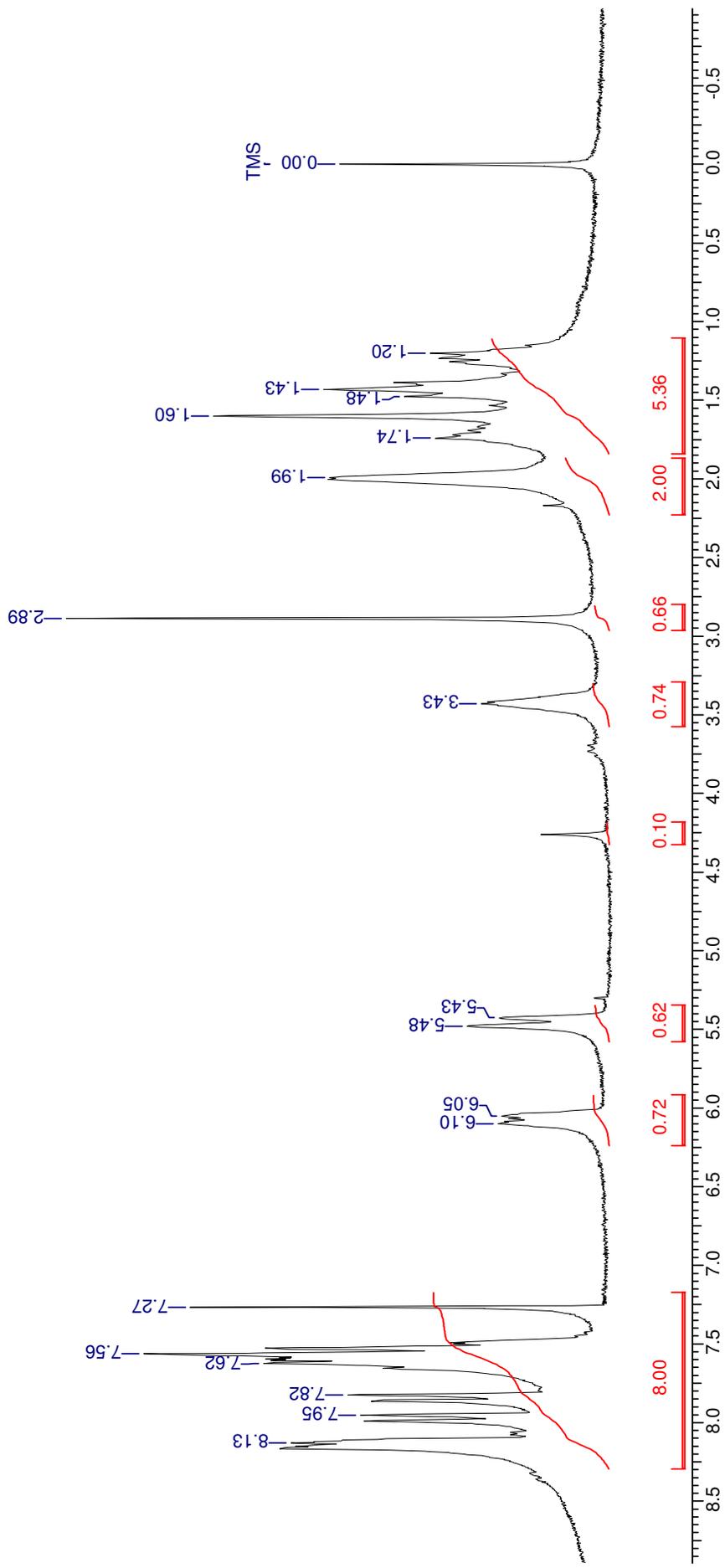


Figura 36: Espectro de RMN ^1H do produto 33 em CDCl_3 e TMS como referência interna

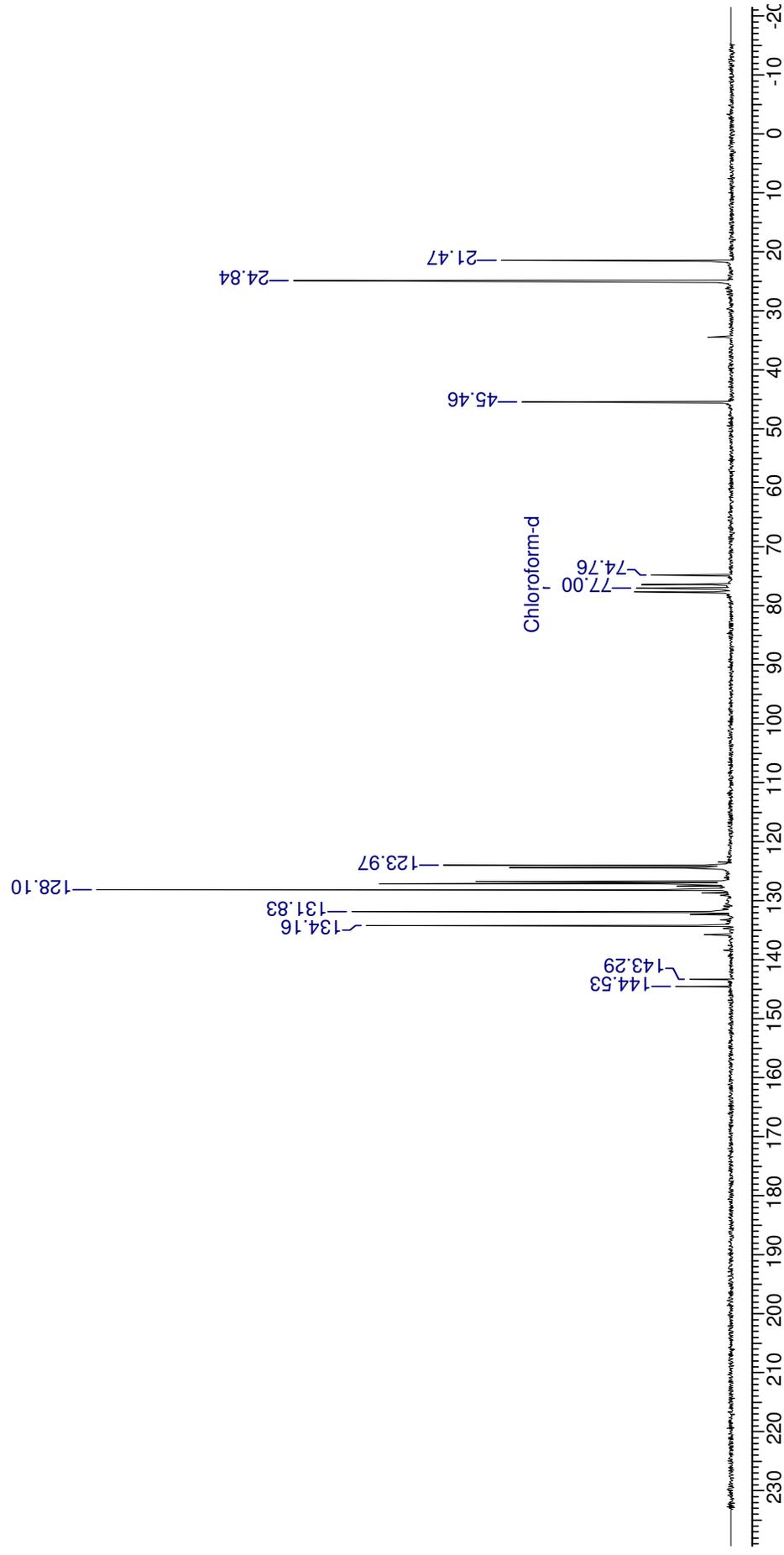


Figura 37: Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado de 33 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna

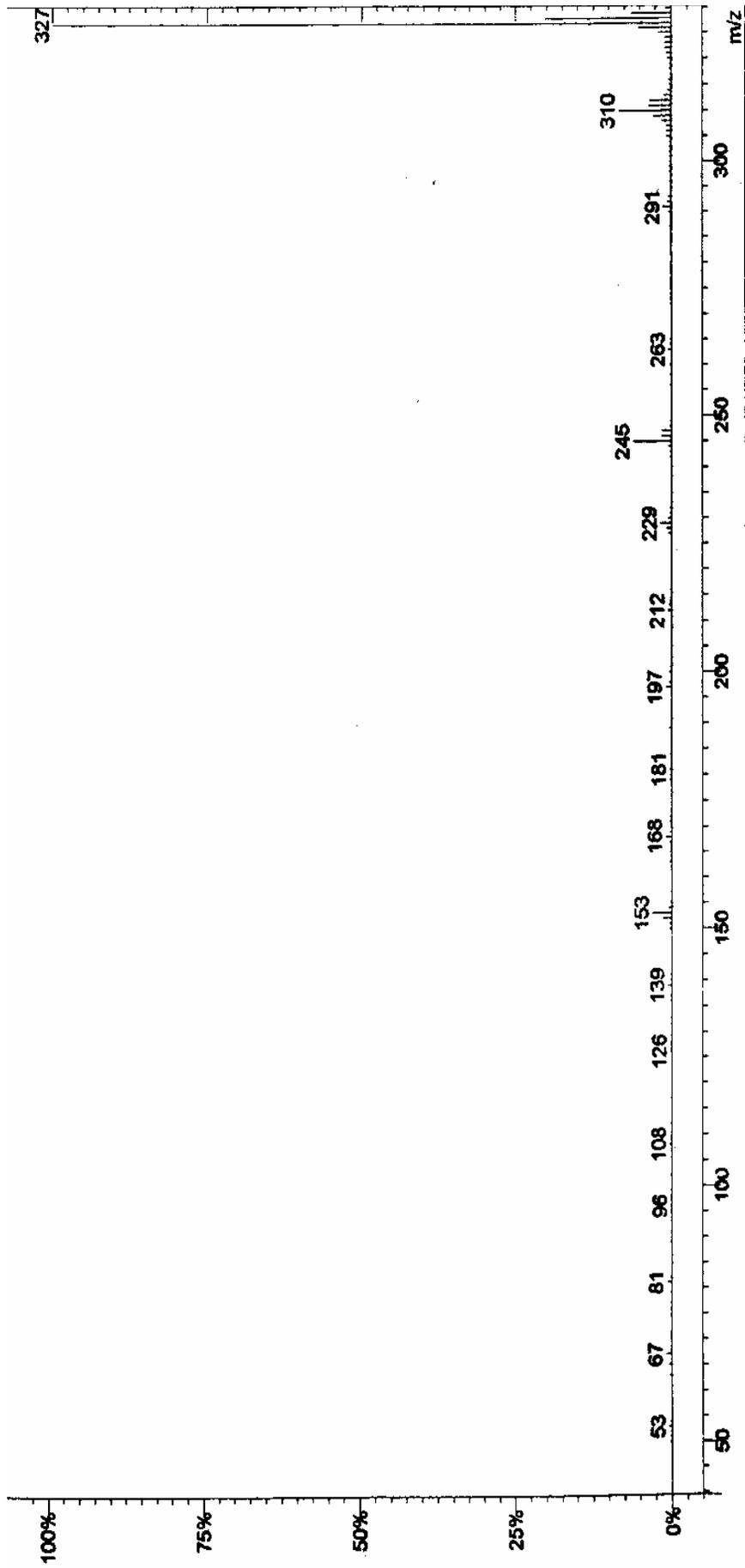


Figura 38: Espectro de Massas (70 eV) de 33

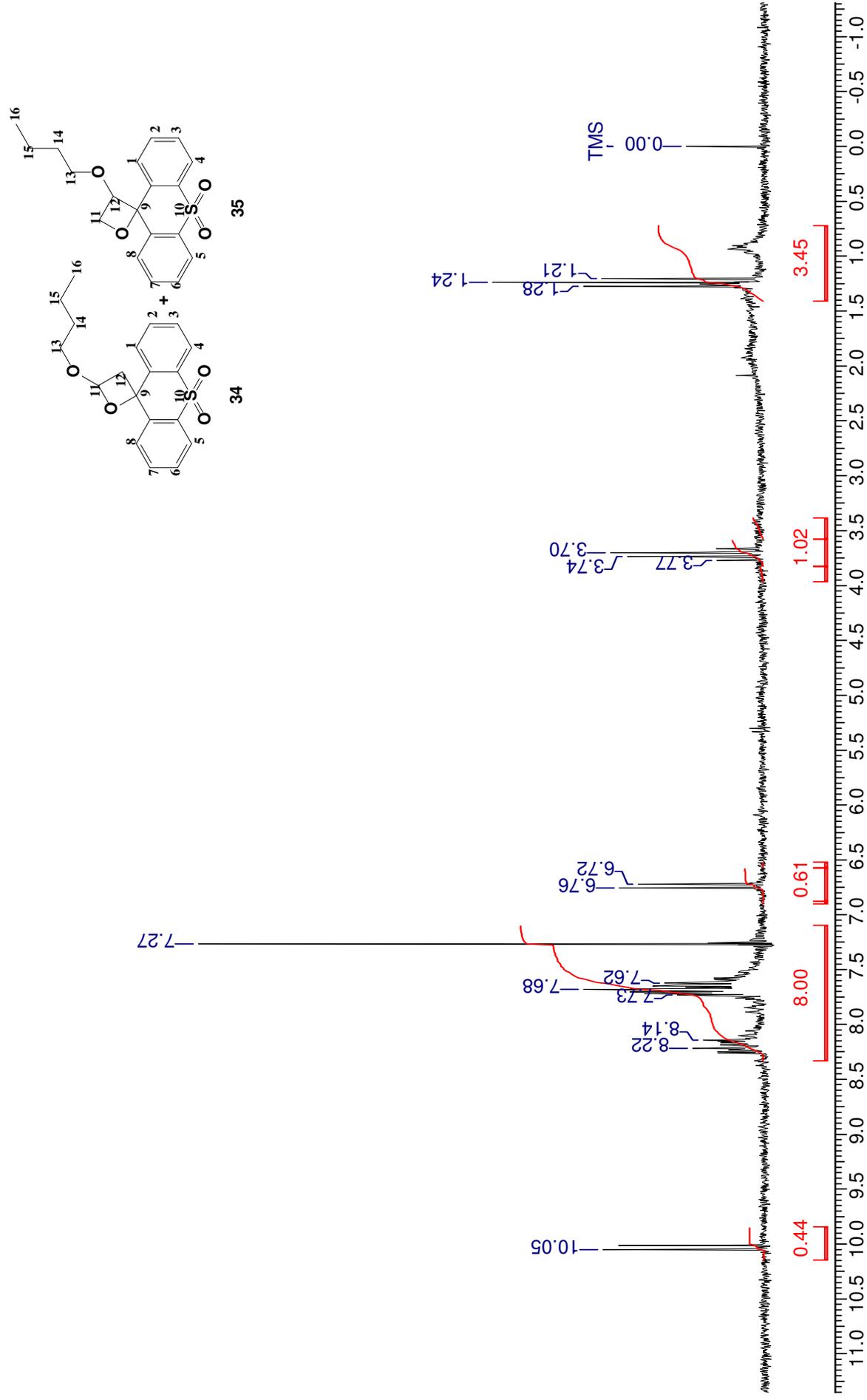


Figura 39: Espectro de RMN ^1H do produto 34 em CDCl_3 e TMS como referência interna

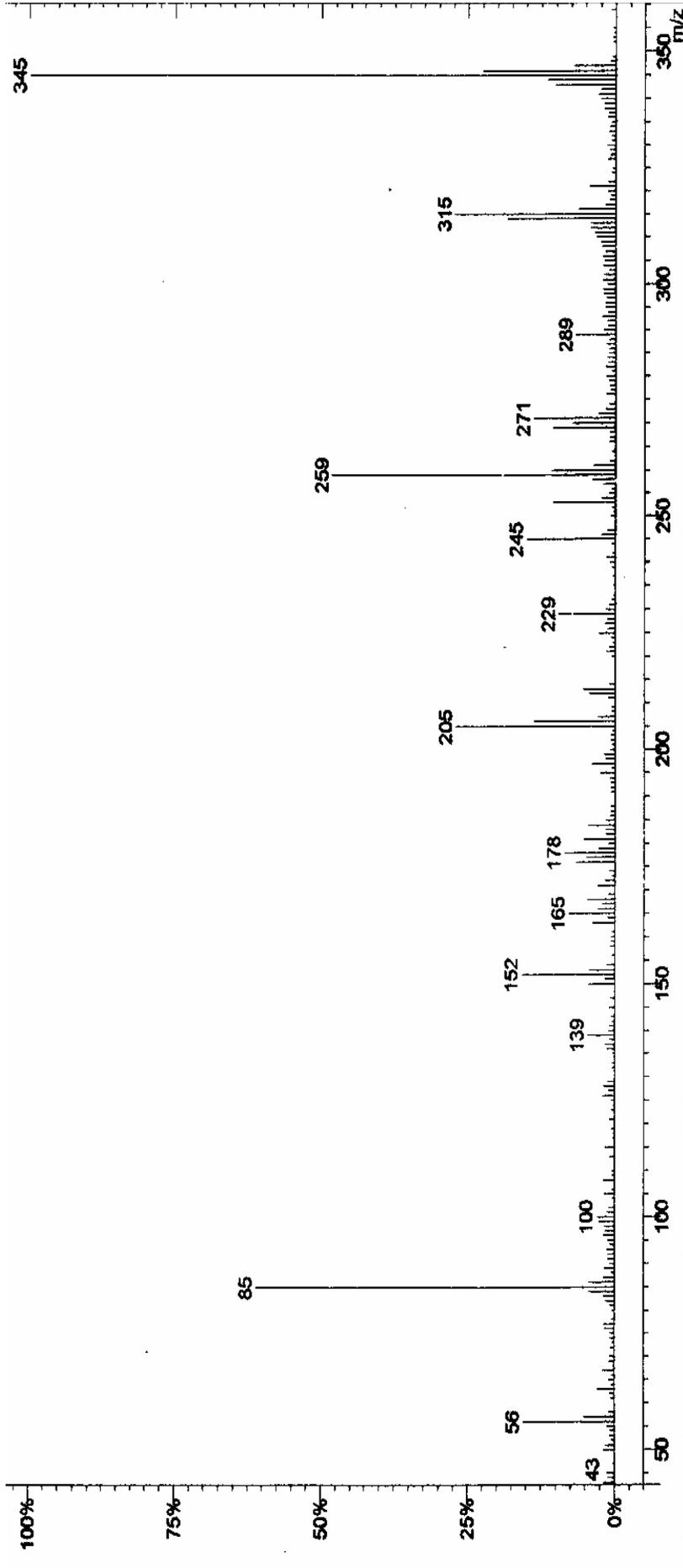


Figura 40: Espectro de Massas (70 eV) de 34

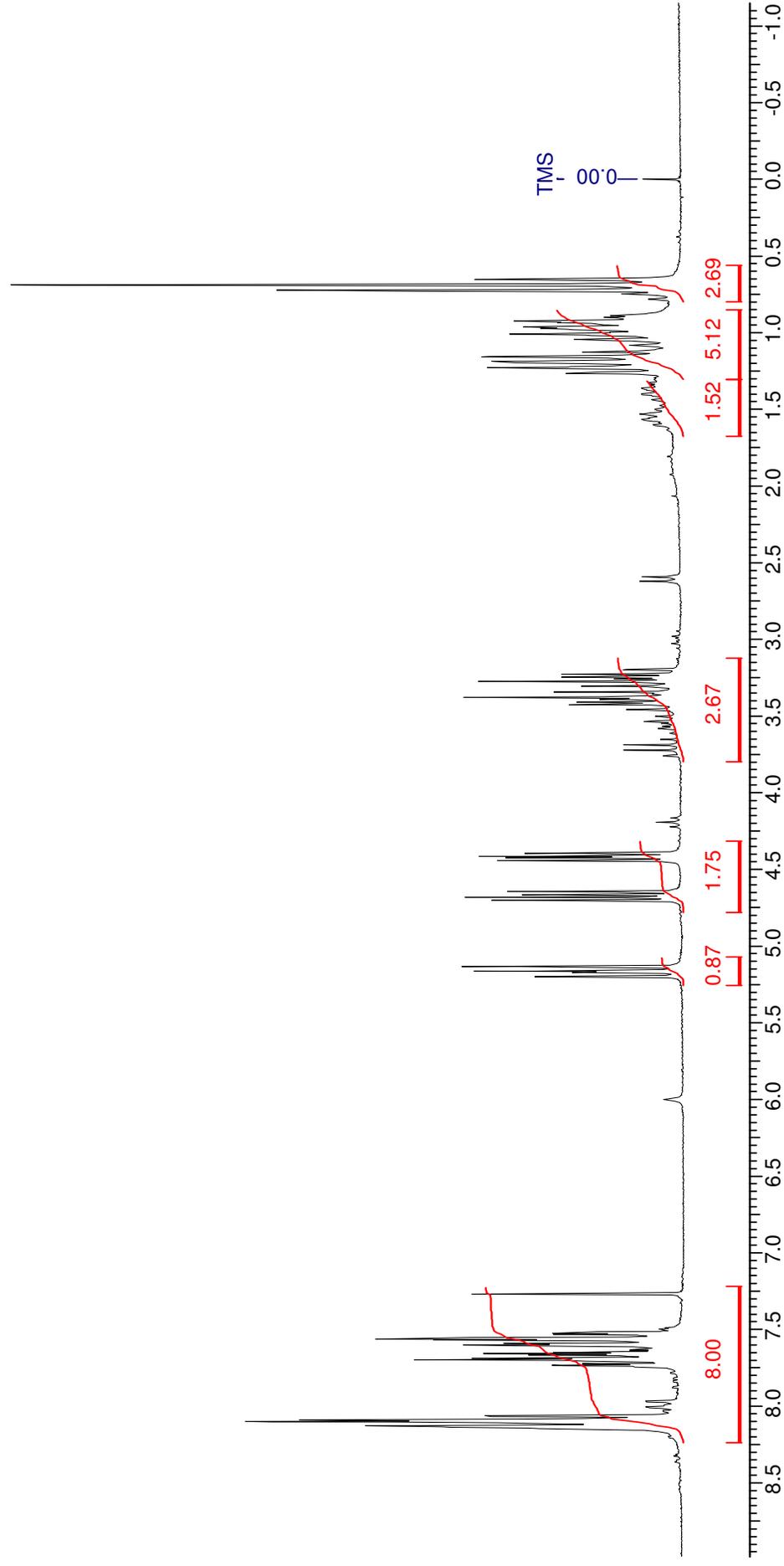


Figura 41: Espectro de RMN ^1H do produto 35 em CDCl_3 e TMS como referência interna

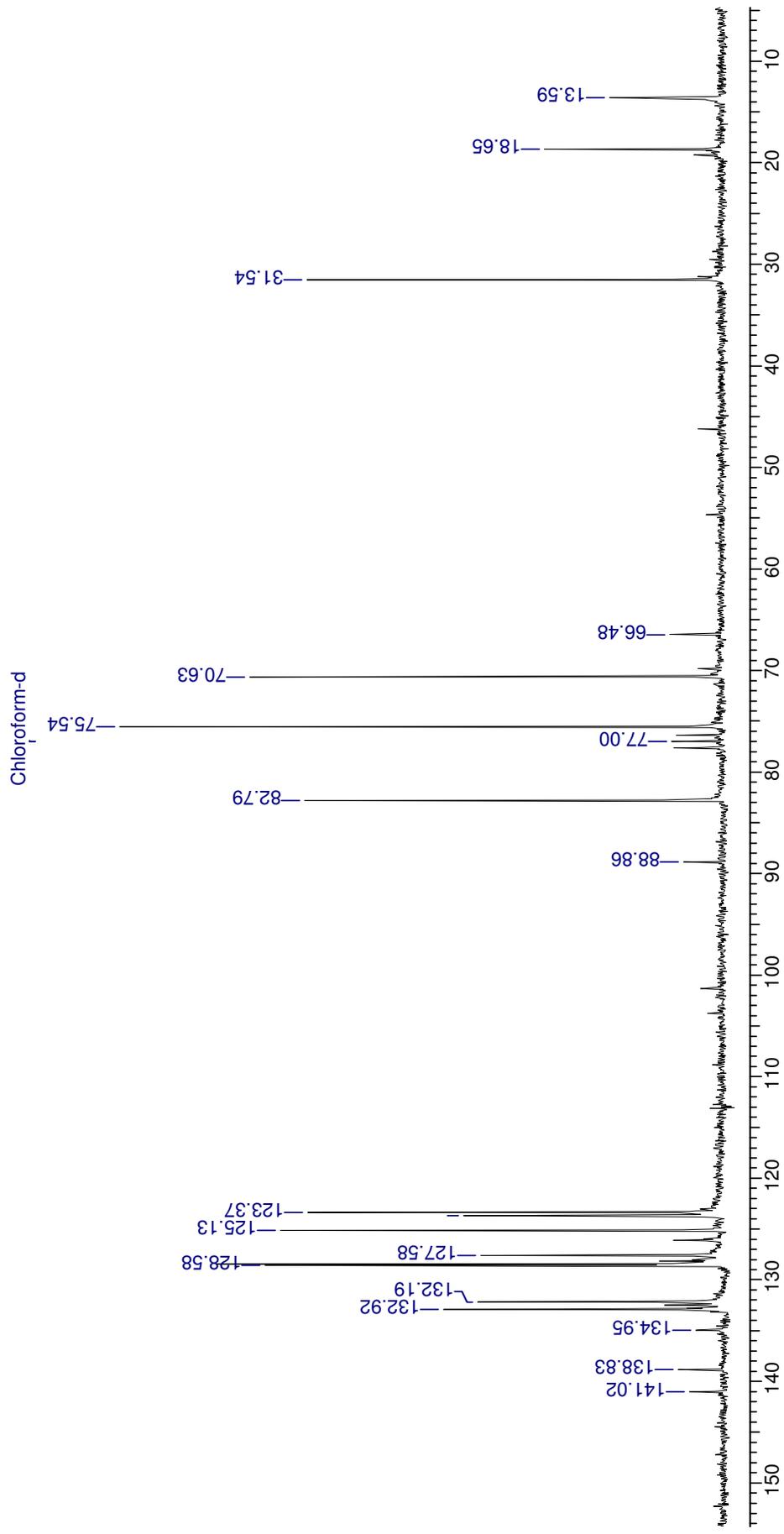


Figura 42: Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado de 35 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna

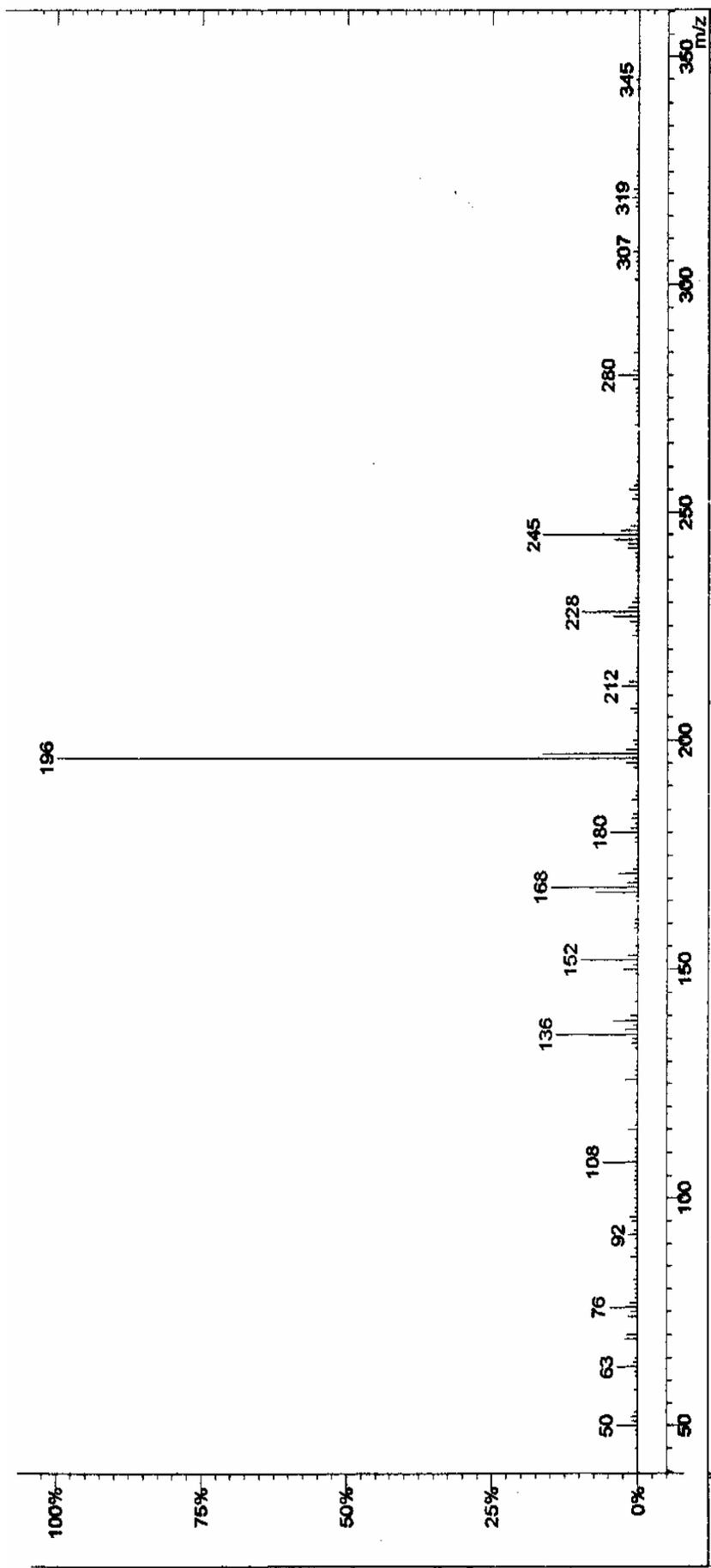


Figura 43: Espectro de Massas (70 eV) de 35

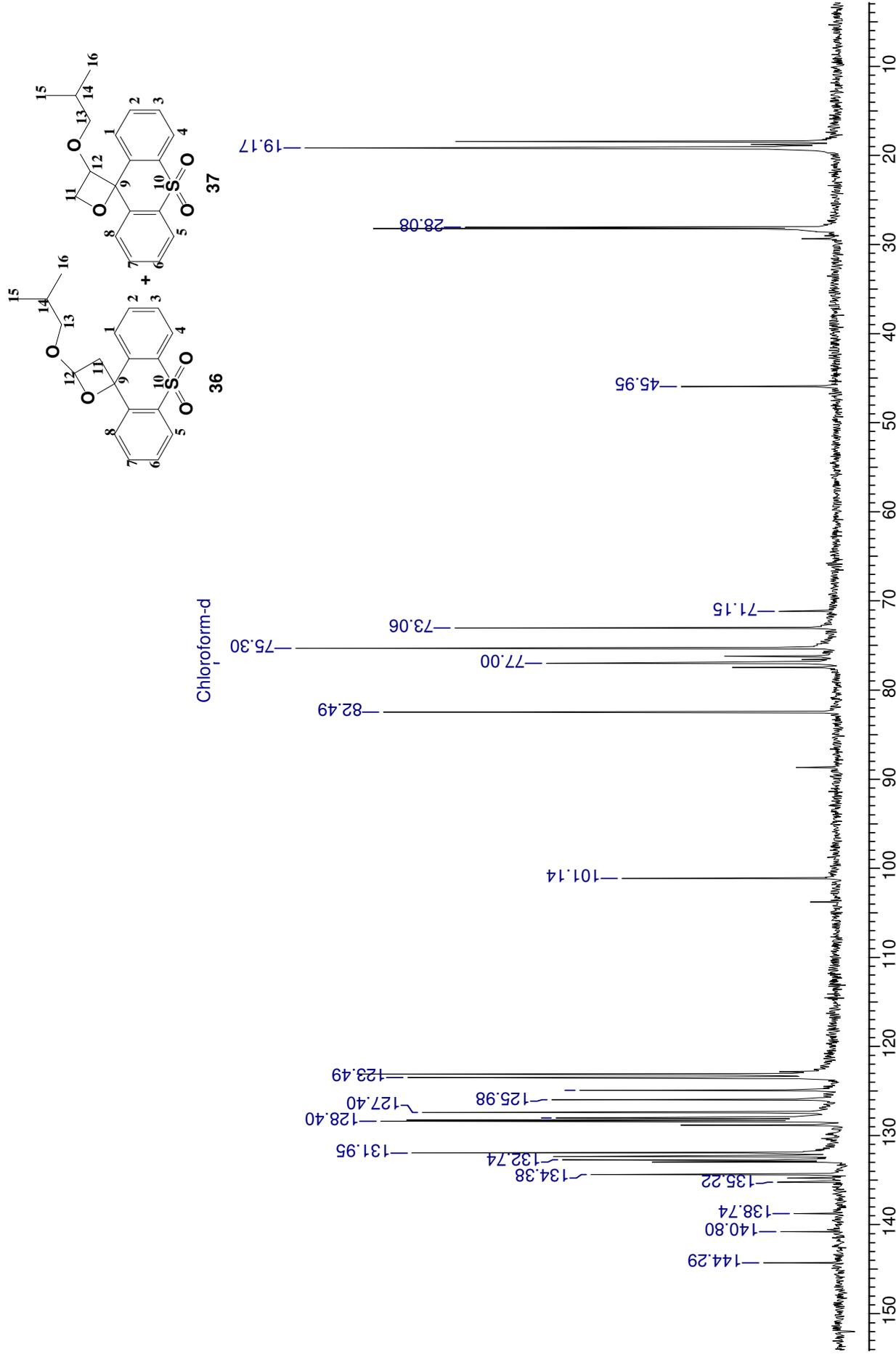


Figura 44: Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado de 36 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna

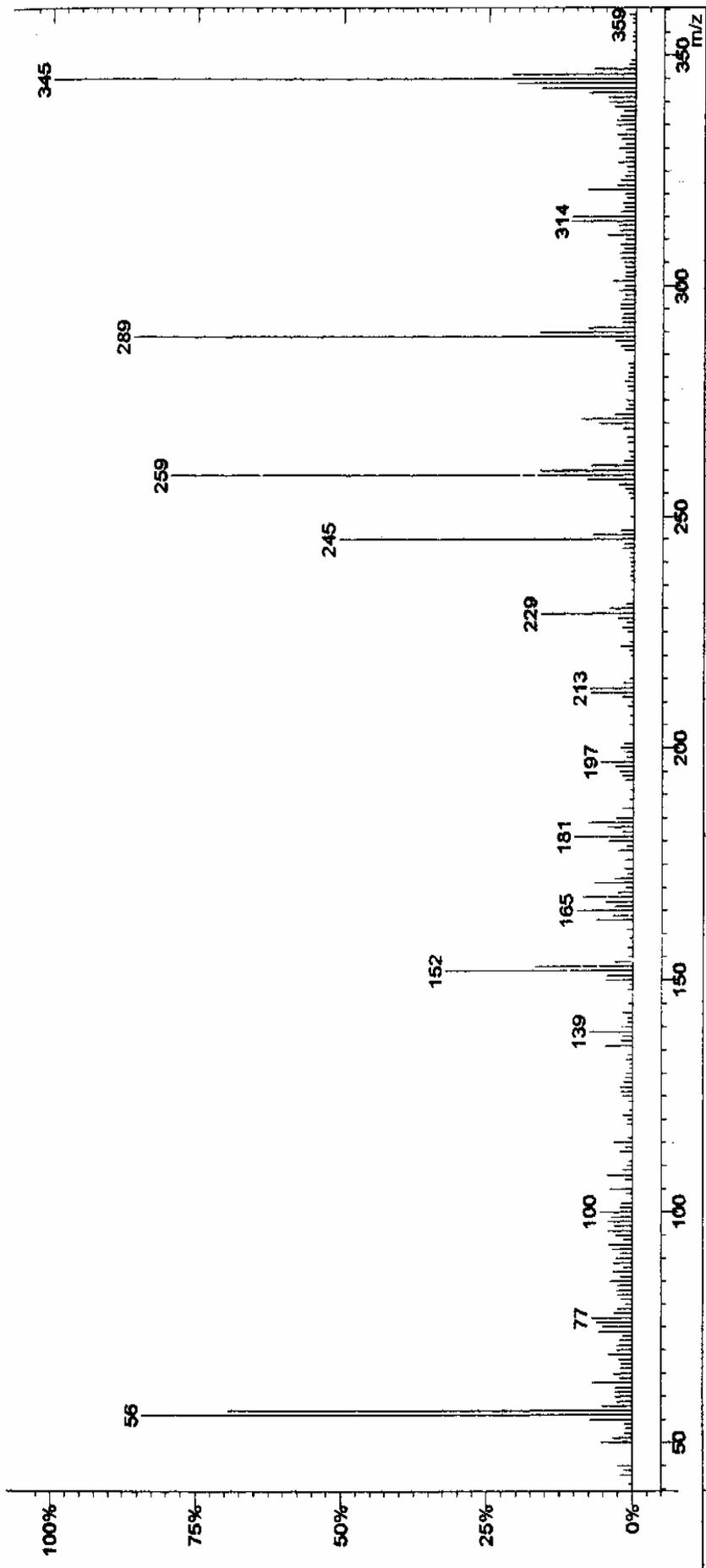


Figura 45: Espectro de Massas (70 eV) de 36

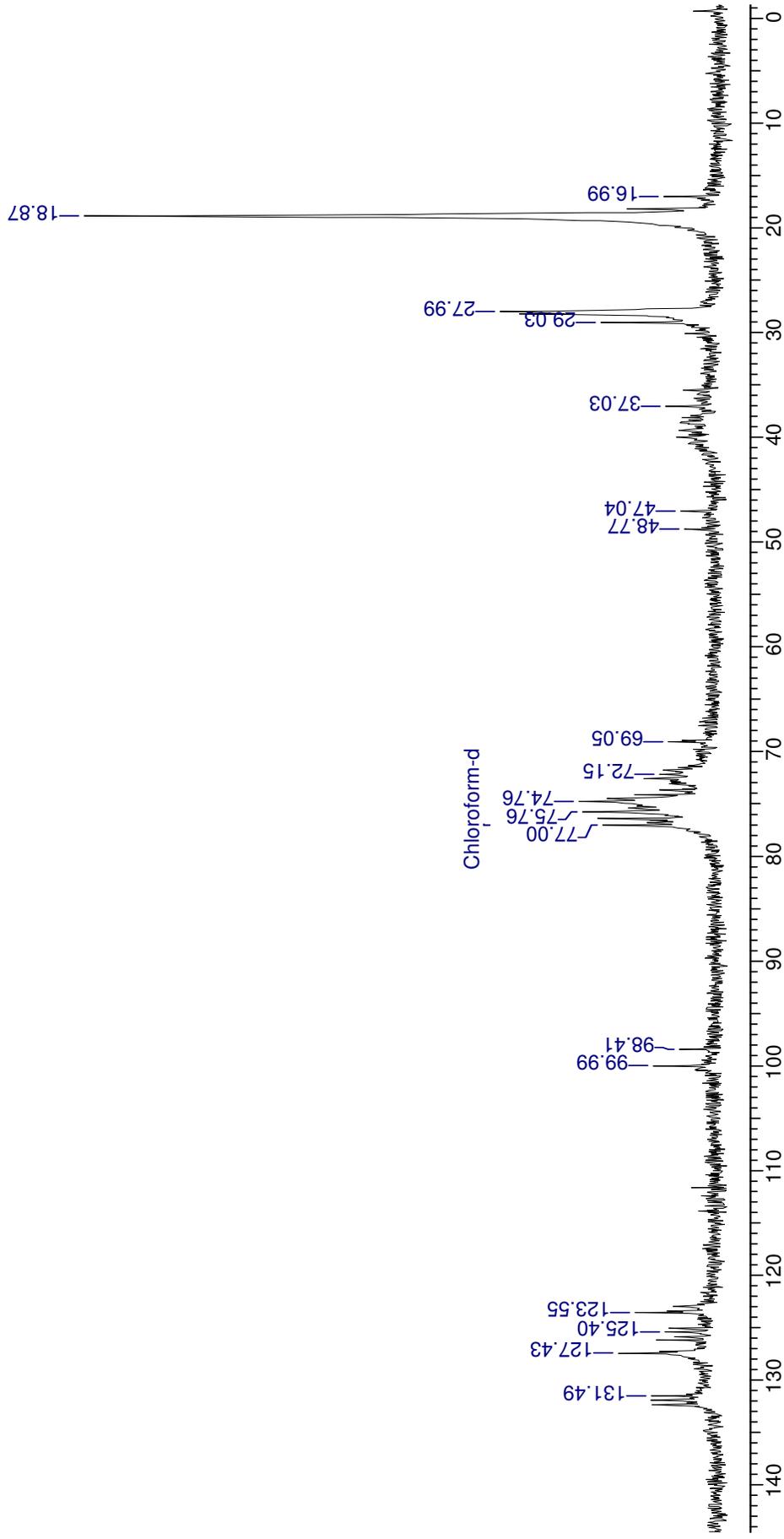


Figura 46: Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado de 37 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna

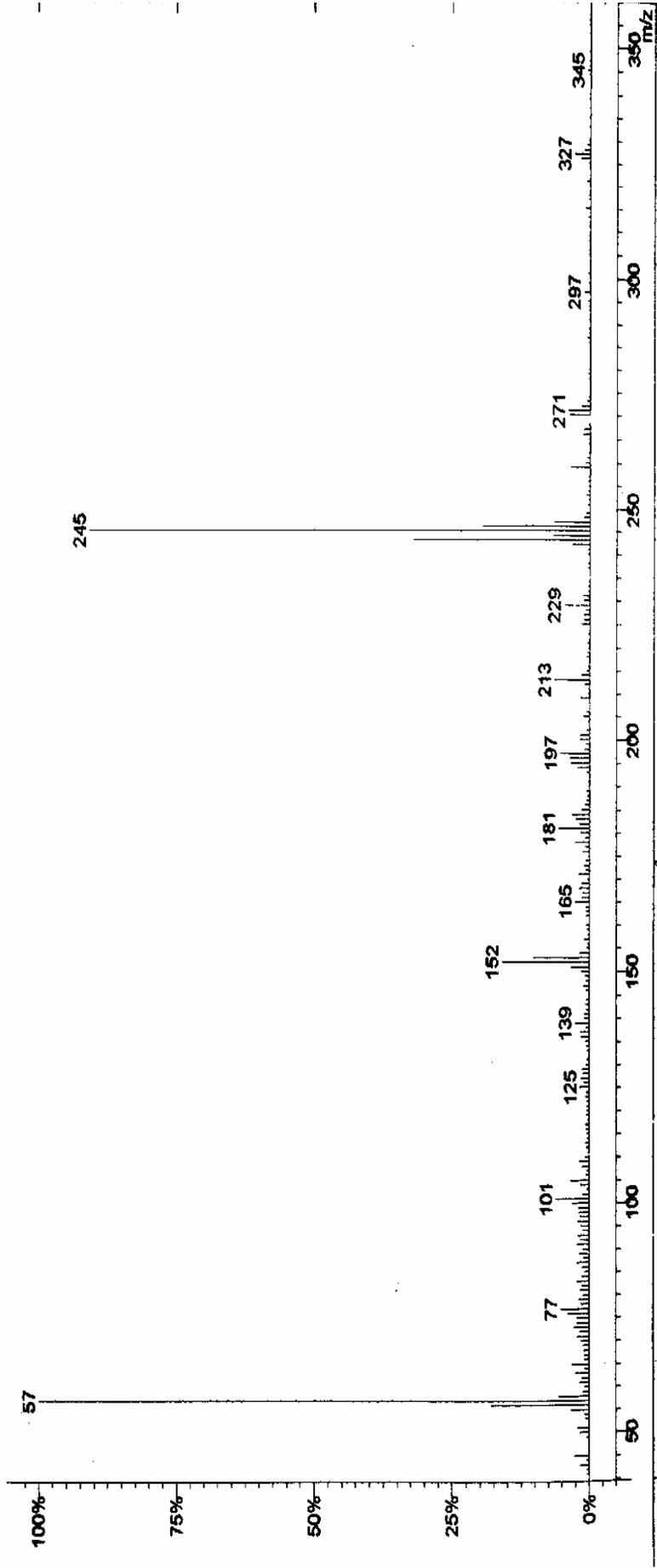


Figura 47: Espectro de Massas (70 eV) de 37

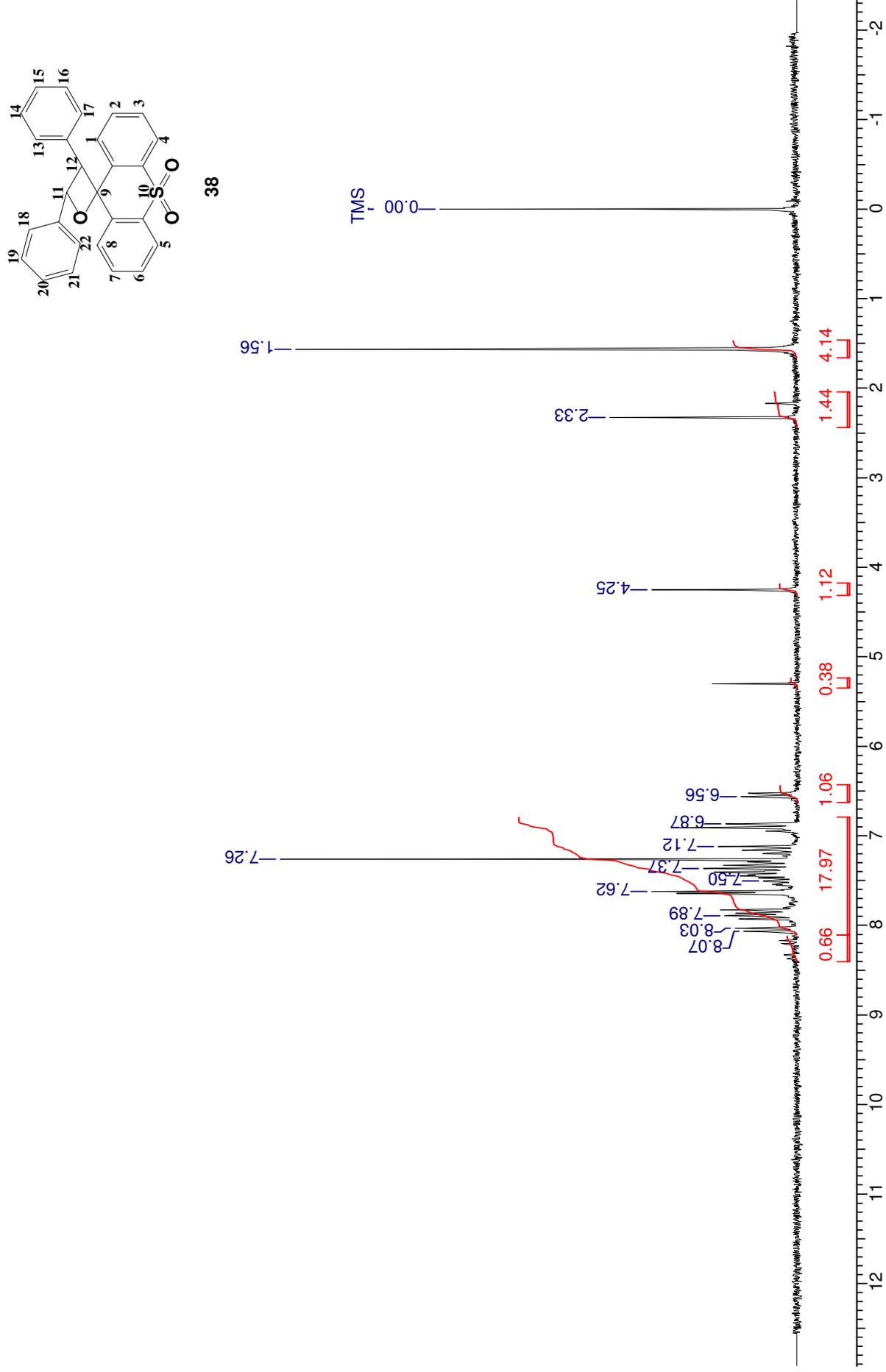


Figura 48: Espectro de RMN ^1H do produto 38 em CDCl_3 e TMS como referência interna

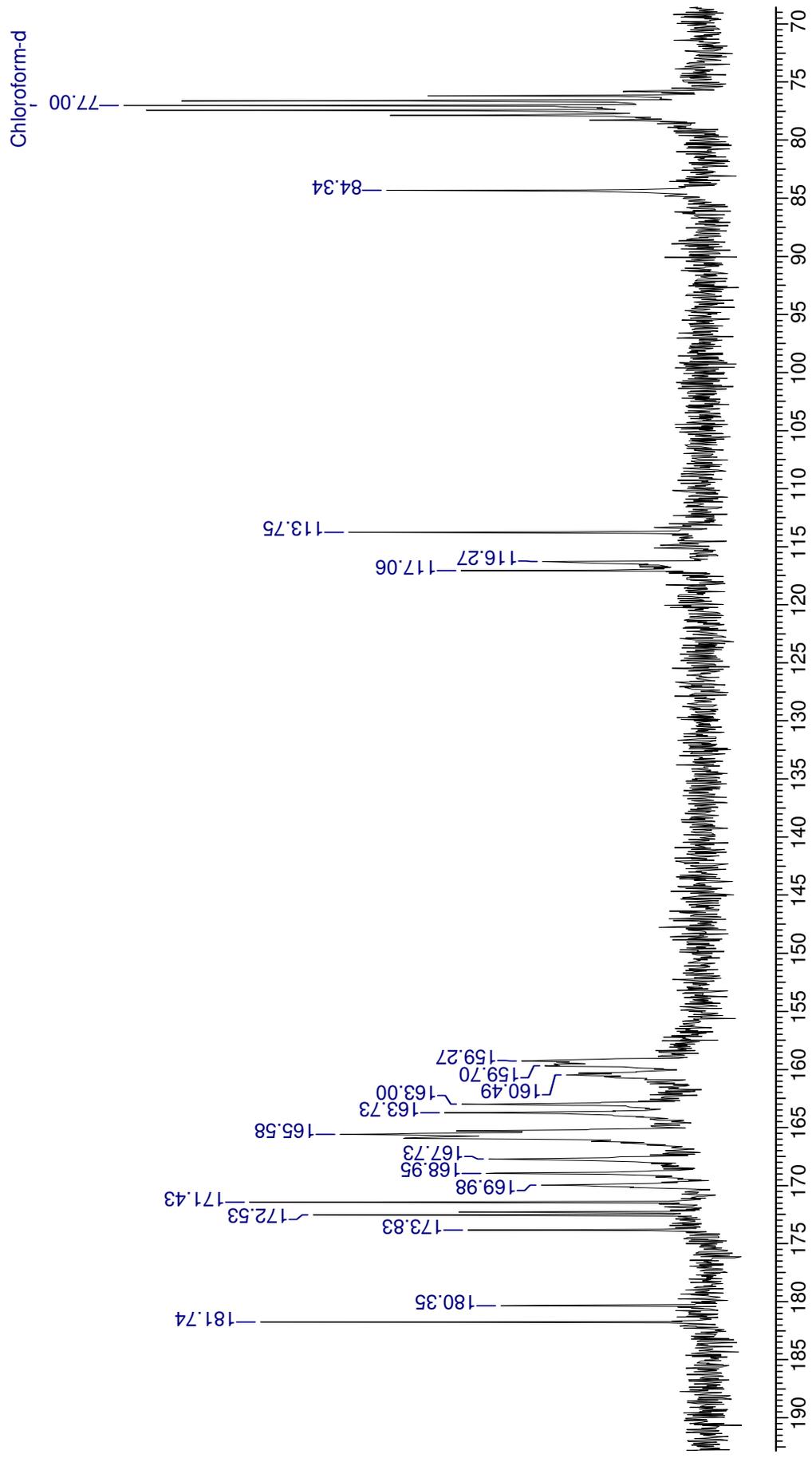


Figura 49: Espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado de 38 em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e TMS como referência interna

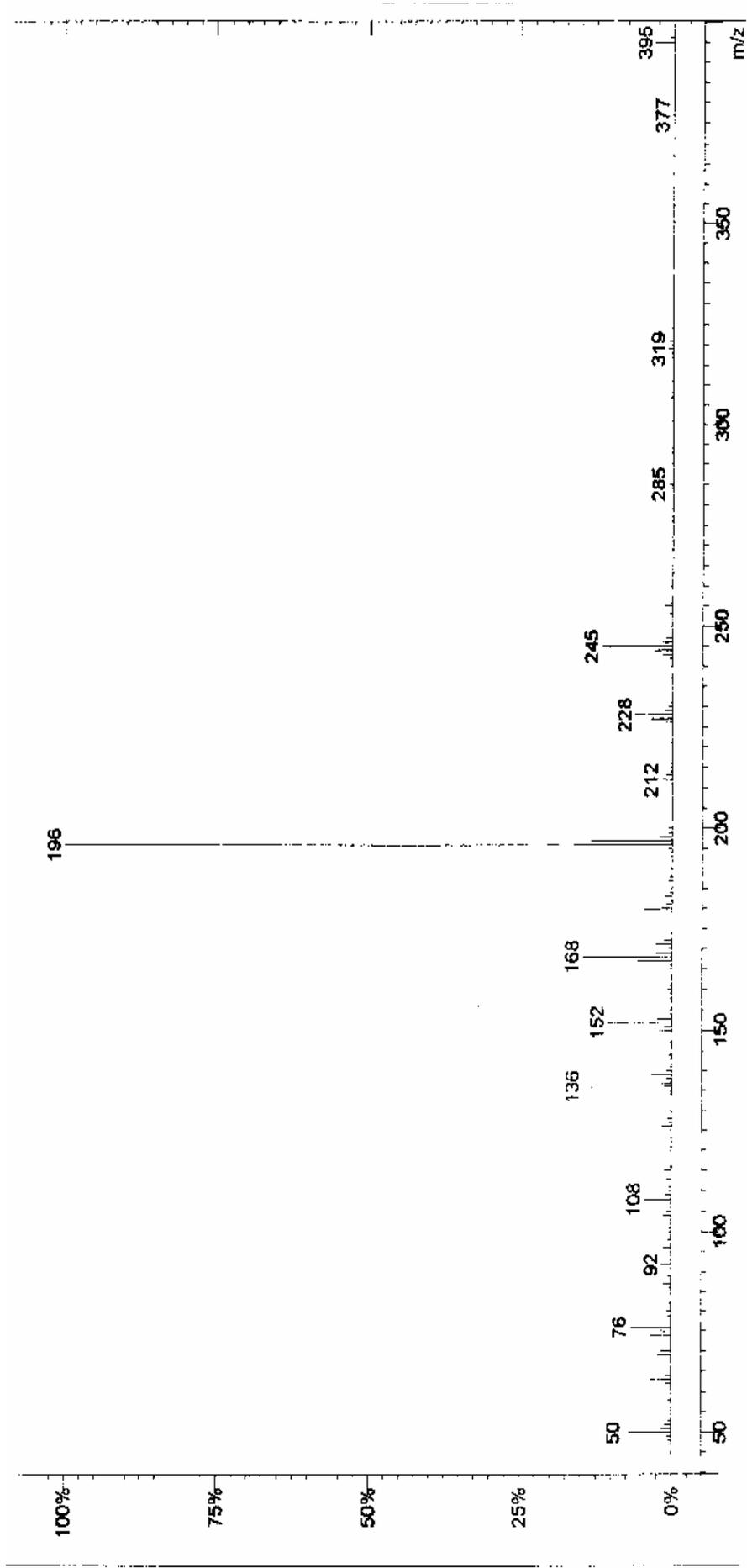


Figura 50: Espectro de Massas (70 eV) de 38

4.2 ESPECTRO DE EMISSÃO DE FOSFORESCÊNCIA:

O espectro de emissão de fosforescência para **1** foi registrado a 77 K em solução de vidro rígido de éter etílico:*iso*-pentano:álcool etílico (EPA) e, em todos os casos, observou-se uma resolução vibracional característica de cetonas aromáticas que apresentam estado excitado tripleto de energia mais baixa com caráter $n\pi^*$ ⁽⁶²⁾, com a energia tripleto de 66,3 kcal.mol⁻¹, apresentando valores próximos aqueles para alquil aril cetonas. A Figura 9 apresenta o espectro de emissão de fosforescência para **1** a partir do qual pode-se obter a sua energia tripleto determinada a partir da banda 0-0 deste espectro.

É conhecido o fato de que a vibração por estiramento da carbonila ($\nu_{C=O}$) domina o espectro de emissão de fosforescência em cetonas, com a separação vibracional mostrada no espectro da Figura 51 onde a diferença entre os máximos no caso das bandas 0,0 e 0,1 corresponde ao estiramento da carbonila na região do infravermelho.

A energia tripleto para **1** foi calculada a partir da banda 0-0 do espectro de fosforescência de **1** em EPA, a 77K, empregando-se a Equação 6 ⁽⁵⁾, tendo-se obtido uma energia tripleto de 66,3 kcal.mol⁻¹.

$$E = 2,862 \times 10^4 / \lambda \text{ (nm) kcal.mol}^{-1}$$

Equação 6

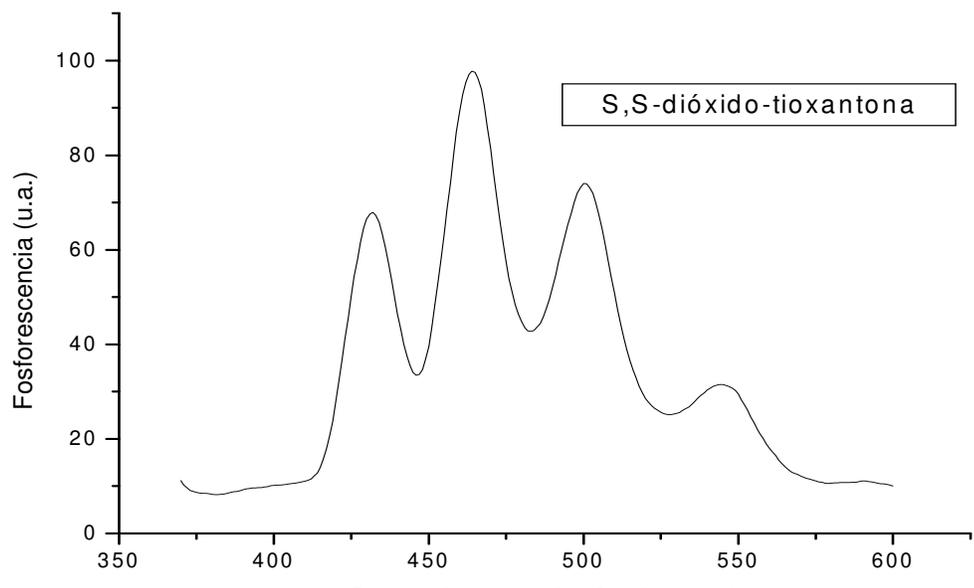


Figura 51: Espectro de emissão de fosforescência para S,S-dióxidotioxantona em EPA a 77K

4.3 FOTÓLISE POR PULSO DE LASER DE NANOSSEGUNDOS

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação a 355 nm com o 3º harmônico de um laser de Nd/YAG de uma solução deareada de S,S-dióxidotioxantona (**1**) em acetonitrila é mostrado na Figura 52. Este transiente apresenta absorções máximas a 375 e 520 nm.

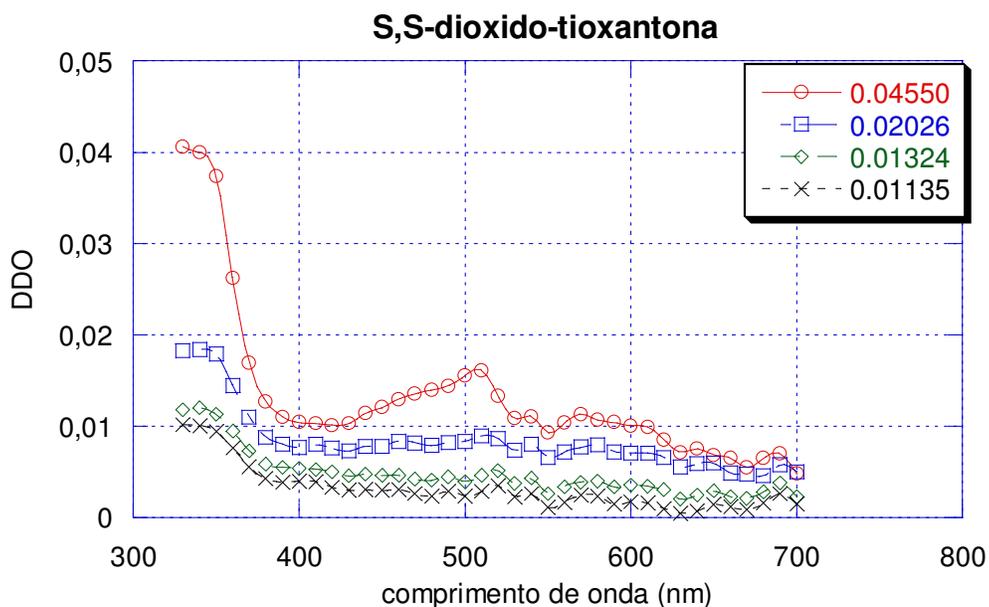


Figura 52. Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de **1, em acetonitrila.**

O transiente gerado a partir da fotólise por pulso de laser foi caracterizado como sendo o triplete de **1**, pois este é suprimido por oxigênio, β -caroteno e 1,3-cicloexadieno (conhecidos supressores de triplete) com controle difusional. Este transiente decai com uma cinética de primeira ordem, com contribuição de uma cinética de segunda ordem e um tempo de vida de 2 μ s (Figura 55). A contribuição de segunda ordem no decaimento do transiente é consequência de um processo denominado aniquilação triplete-triplete, sendo característico de cetonas com tempo de vida longo. Abaixo, é apresentado um traço cinético para **1** em acetonitrila, monitorado a 340 nm (Figura 53).

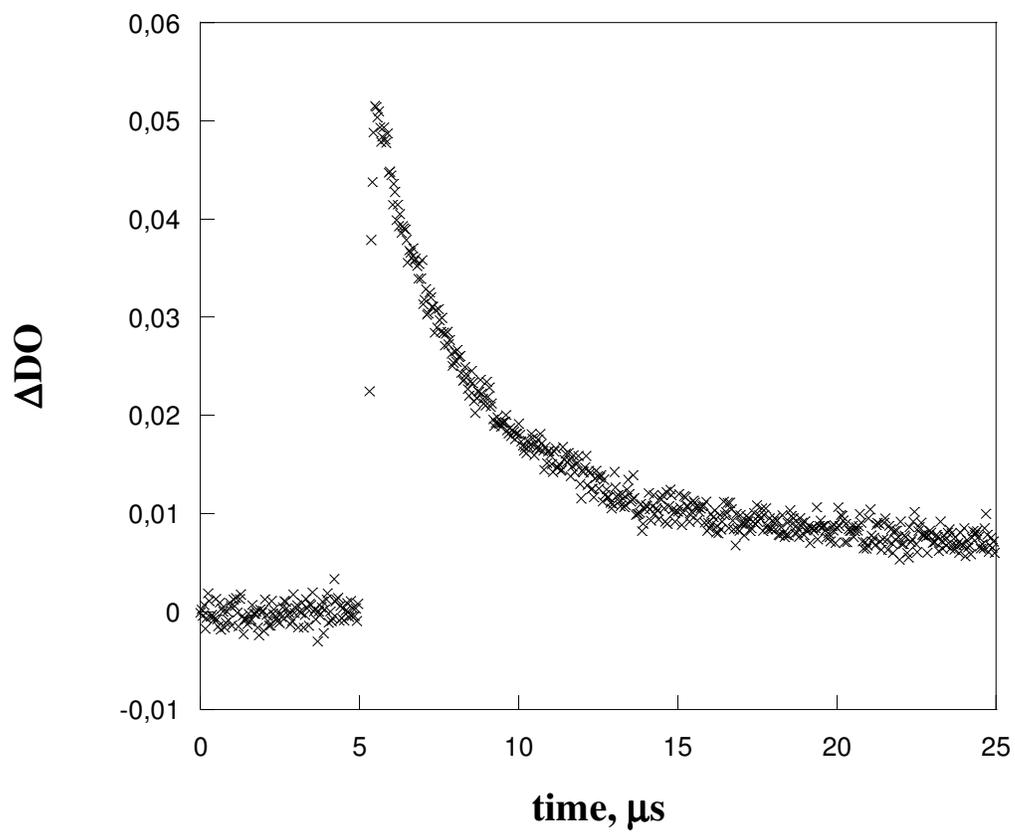


Figura 53: Traço Cinético para o decaimento de 1 em acetonitrila ($\lambda_{exc}=355$ nm), monitorado a 340 nm.

As constantes de velocidade de supressão podem ser obtidas a partir da análise de Stern-Volmer para a cinética das reações fotoquímicas. Nesta análise, a constante medida experimentalmente (k_{obs}) é relacionada com a constante de velocidade de supressão segundo a equação de Stern-Volmer ⁽⁶⁾ (Equação 7)

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_q[Q] \quad \text{Equação 7}$$

onde:

k_0 é a constante de velocidade de decaimento do estado excitado triplete na ausência de supressor;

k_q é a constante de velocidade de decaimento do estado excitado triplete na presença do supressor e

$[Q]$ é a concentração do supressor

Como os valores de k_{obs} e de k_0 são medidos diretamente pela técnica de fotólise com pulso de laser, e a concentração do supressor $[Q]$ é conhecida, através da equação de Stern-Volmer calcula-se, então, a constante de velocidade de supressão k_q para os diversos supressores usados. Na Equação 7, a constante de supressão é o coeficiente angular k_q do gráfico k_{obs} versus a concentração do supressor.

As constantes observadas para uma reação de primeira ordem com uma excitação baixa do laser, são dependentes das concentrações e refletem a auto-supressão do triplete, um fenômeno que foi estudado por diversos autores ⁽⁶³⁾. As constantes para a auto-supressão são obtidas a partir de um gráfico de constante de decaimento de primeira ordem versus a concentração da sulfona. Um estudo de auto-supressão foi realizado com **1** e o gráfico de Stern-Volmer obtido está mostrado na Figura 54. A partir do intercepto deste gráfico, pode-se obter o tempo de vida para o estado excitado triplete de **1** a concentração zero de cetona, isto é, o tempo de vida no qual nenhum processo de auto-supressão está ocorrendo, tendo-se obtido para o tempo de vida de **1** um valor de 11,5 μs .

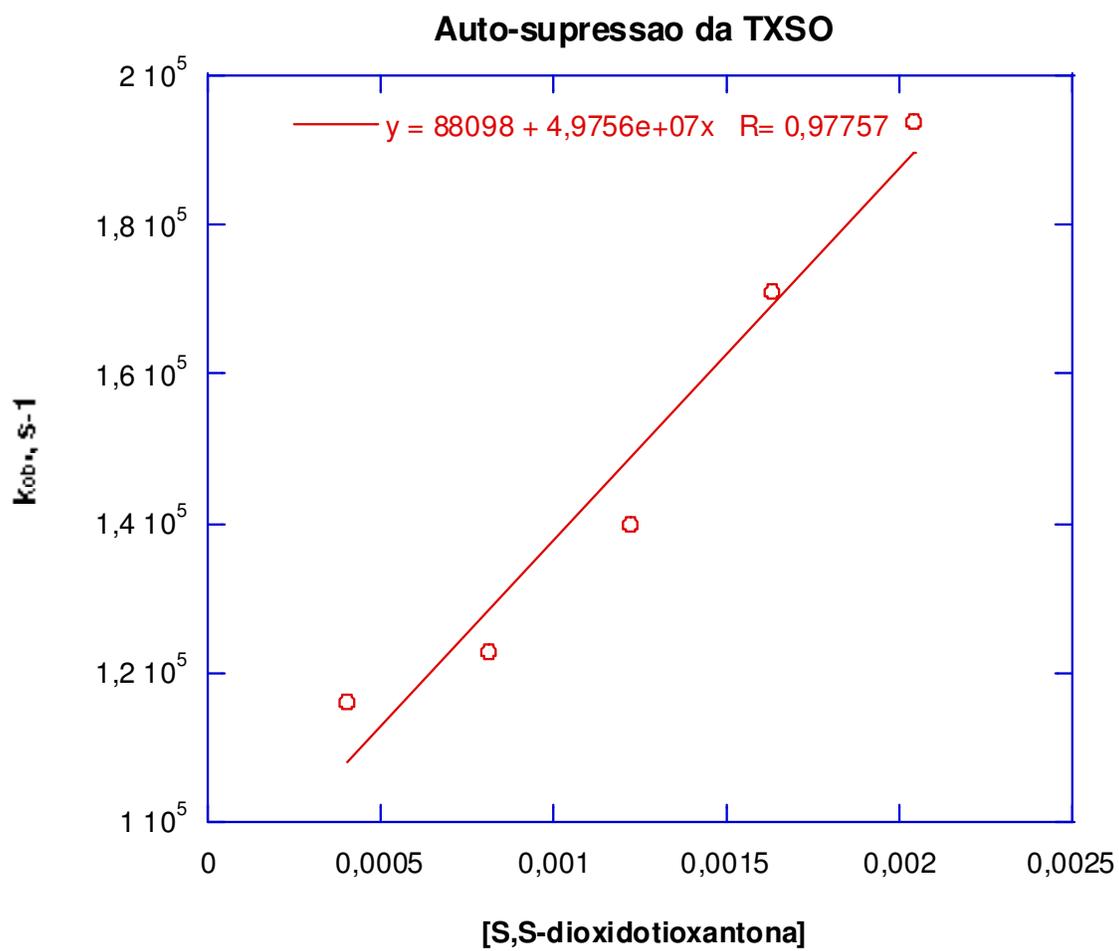


Figura 54: Gráfico de Stern-Volmer para a auto-supressão de 1 em acetonitrila.

O β -caroteno ($E_t = 19,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) é um polieno que tem cruzamento entre sistemas igual a zero e, portanto, o seu triplete só pode ser formado através de um processo de transferência de energia a partir de um doador adequado ⁽⁶⁾. O decaimento deste triplete em presença deste e de outros supressores como as olefinas, segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidade medidas experimentalmente (Figura 55). Para 1,3-cicloexadieno ($E_T=53 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ⁽⁶⁾ mediu-se uma constante de velocidade de supressão de $8,4 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 56) o que demonstra o controle difusional do processo e nos leva a concluir que a energia triplete de **1** é superior a 53 kcal.mol^{-1} . O solvente usado foi a acetonitrila que apresenta uma constante de velocidade de difusão igual a $1,0 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁽⁶⁾. Este resultado é confirmado pelo espectro de emissão de fosforescência de **1** em EPA, a 77K, que revelou uma energia triplete de $66,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figura 51).

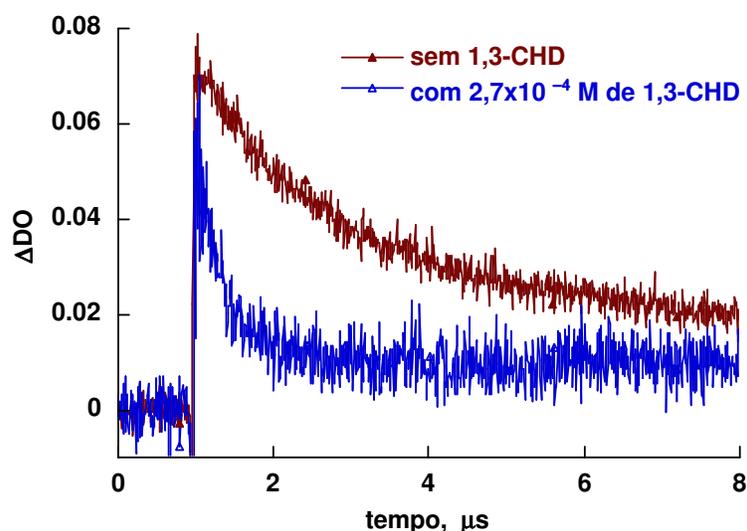


Figura 55: Curvas de Decaimento para **1, em ACN, na ausência e na presença de solução $2,7 \times 10^{-4} \text{ Mol.L}^{-1}$ de 1,3-cicloexadieno**

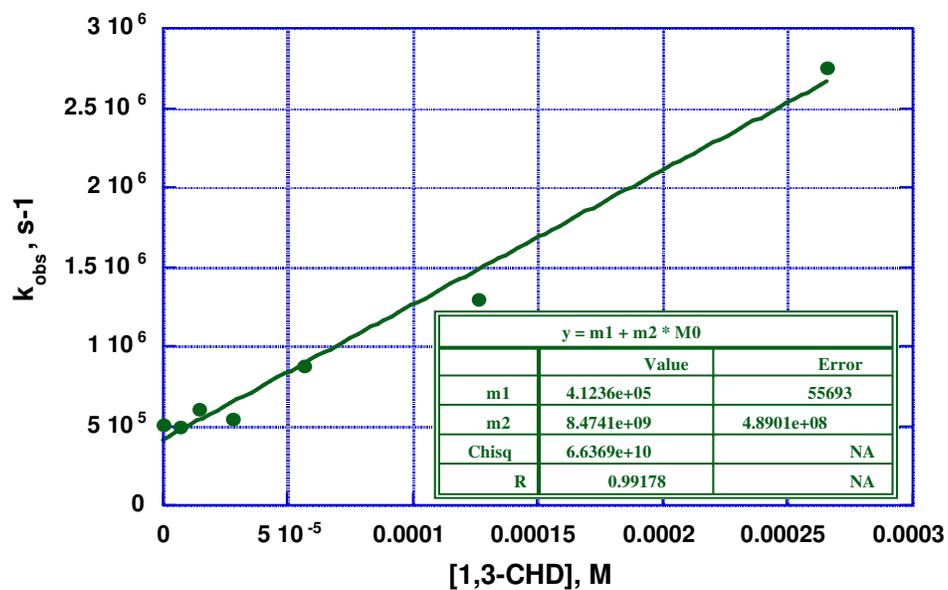


Figura 56: Gráfico de Stern-volmer para a supressão de 1 por 1,3-cicloexadieno em ACN

Através da análise do decaimento do transiente, monitorado a 340 nm, obteve-se os valores das constantes de velocidade de supressão para todos os supressores utilizados. Uma lista destes supressores e destas constantes é mostrada na Tabela 2. Os gráficos das constantes de velocidade de pseudo 1º ordem (k_{obs}) *versus* a concentração do supressor foram lineares e as constantes de supressão foram obtidas a partir da inclinação das retas (Figuras 57 a 76).

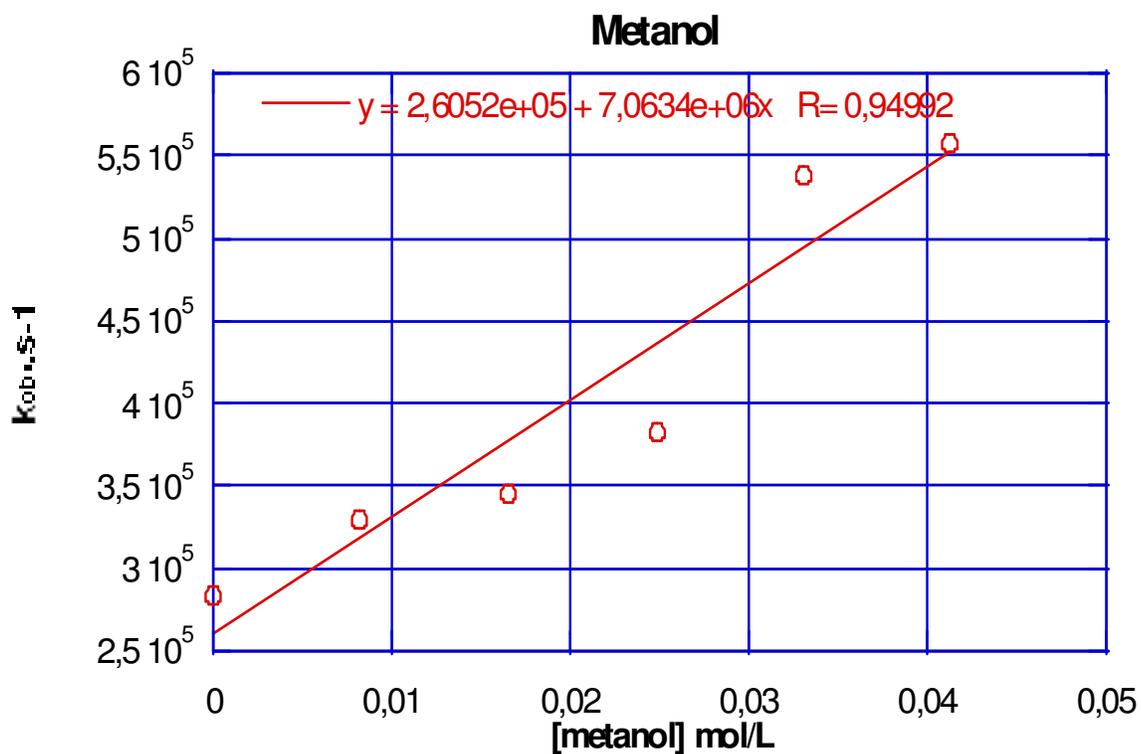


Figura 57: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por metanol

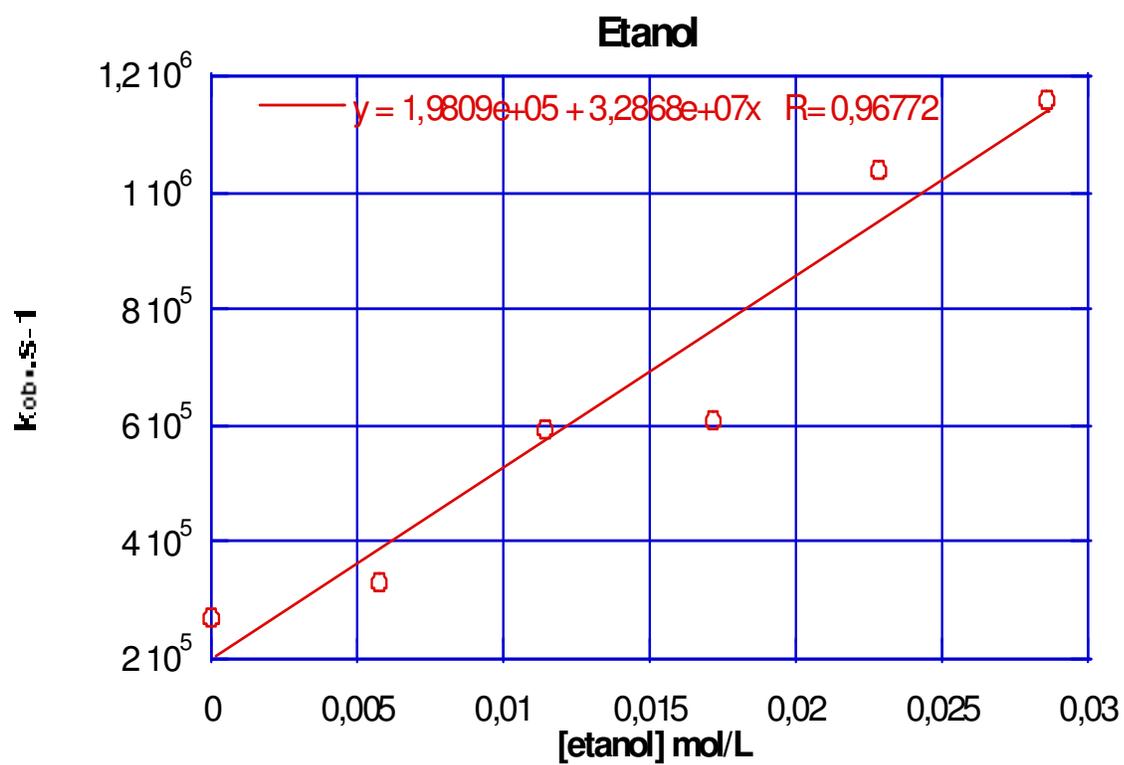


Figura 58: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por etanol

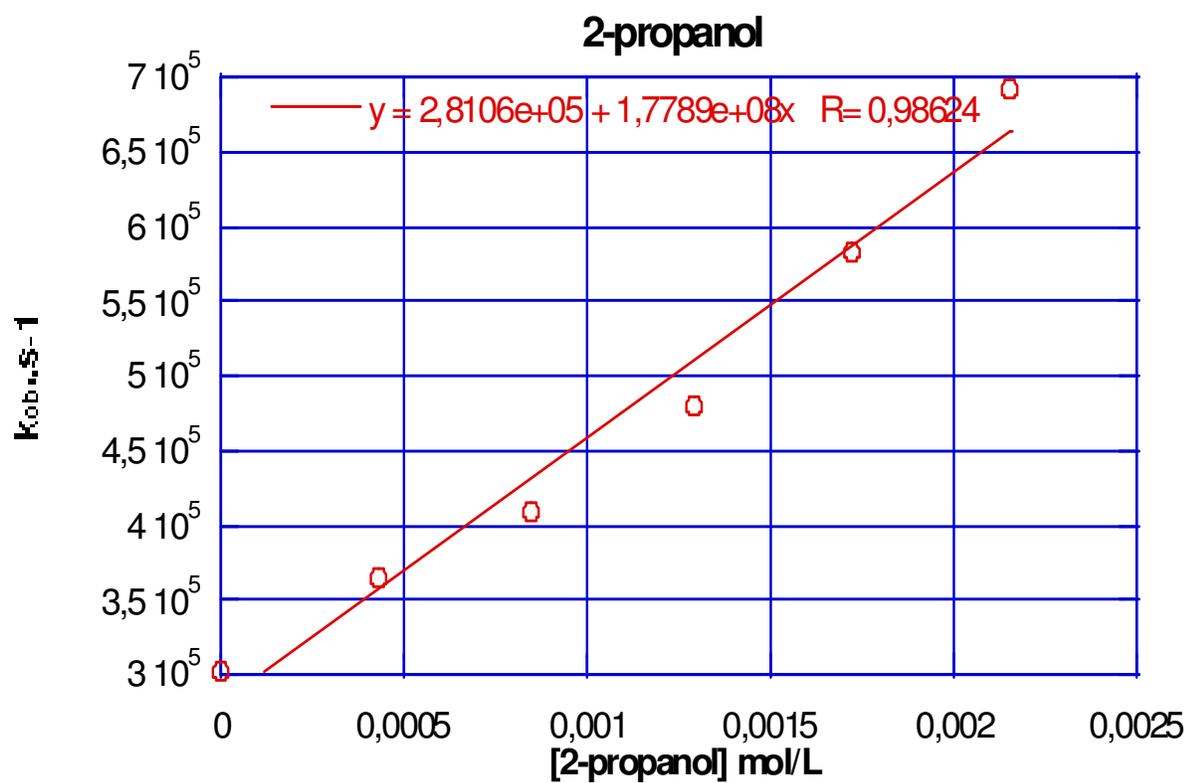


Figura 59: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-propanol

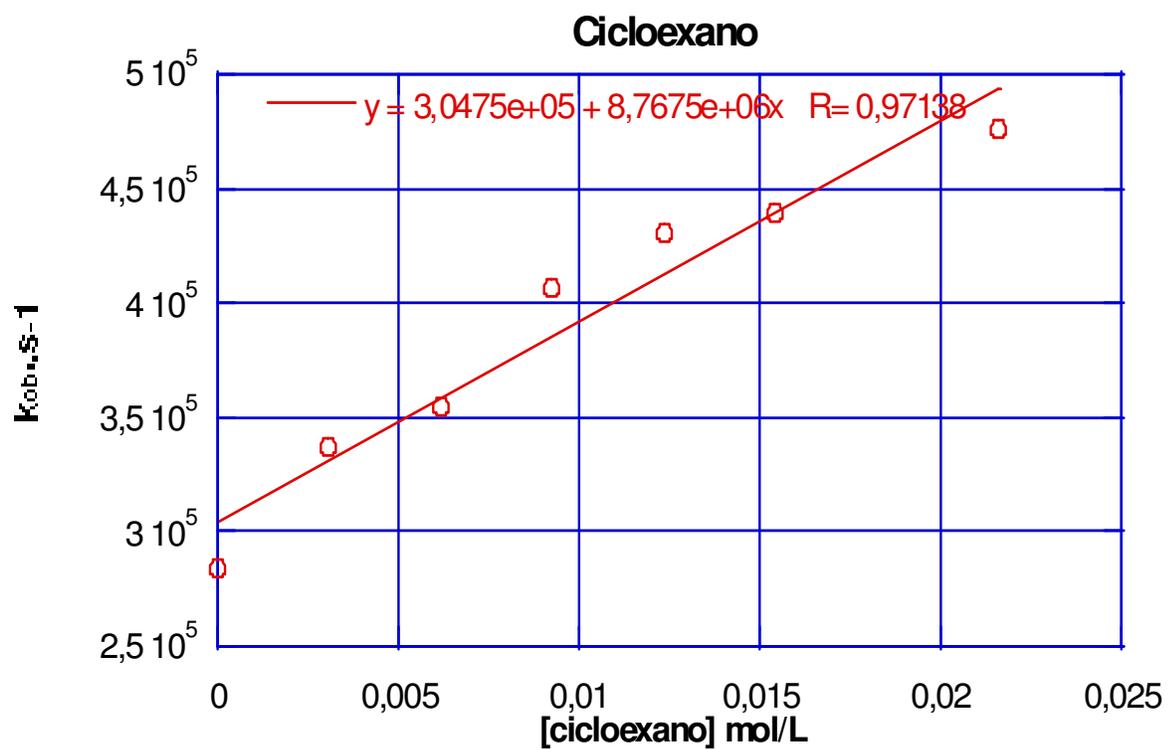


Figura 60: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por cicloexano

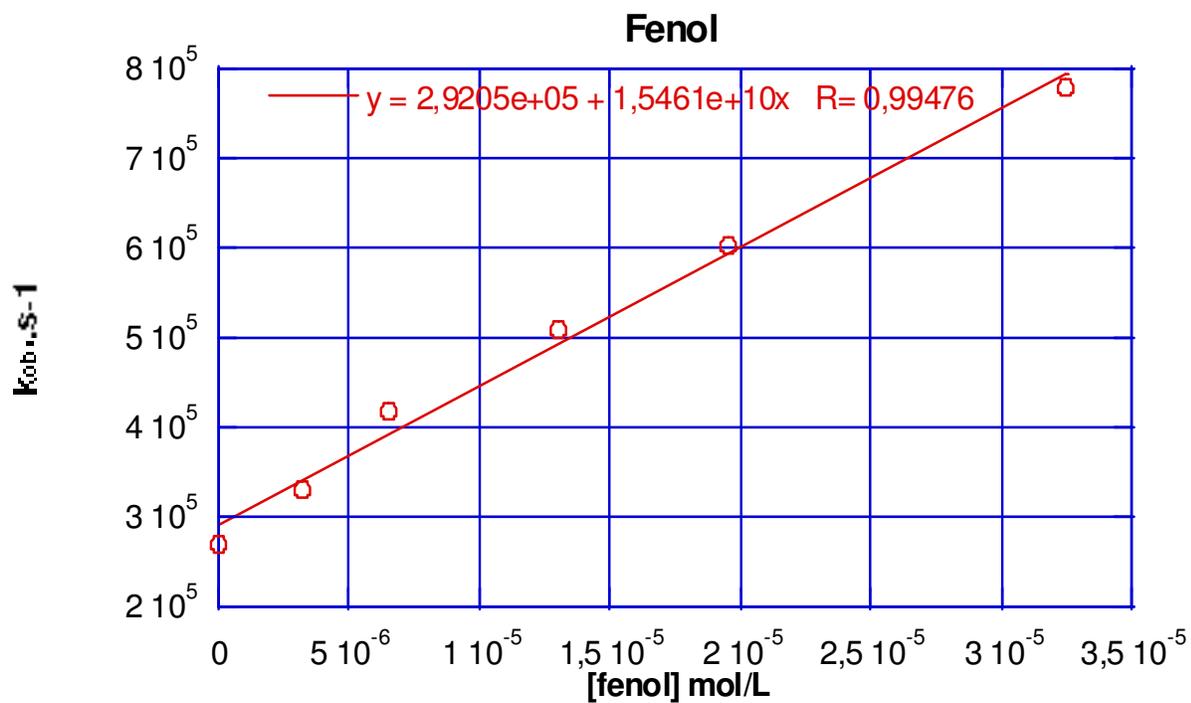


Figura 61: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por fenol

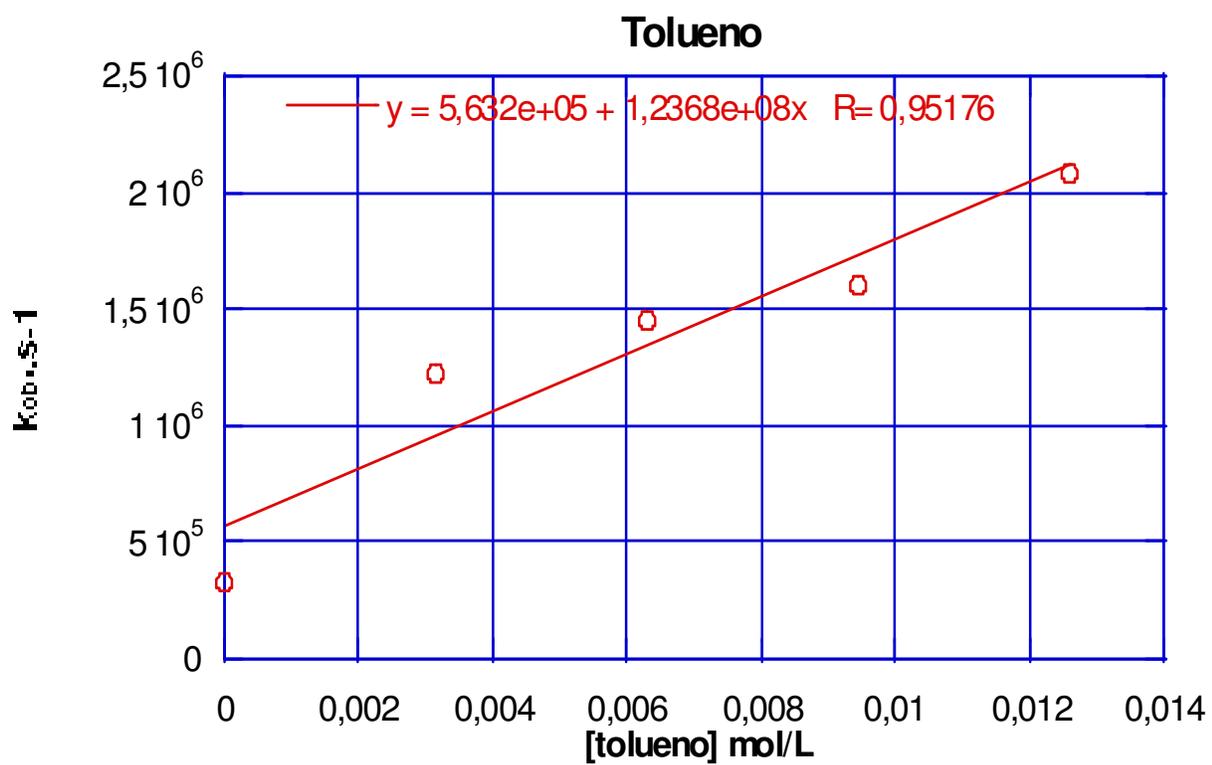


Figura 62: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por tolueno

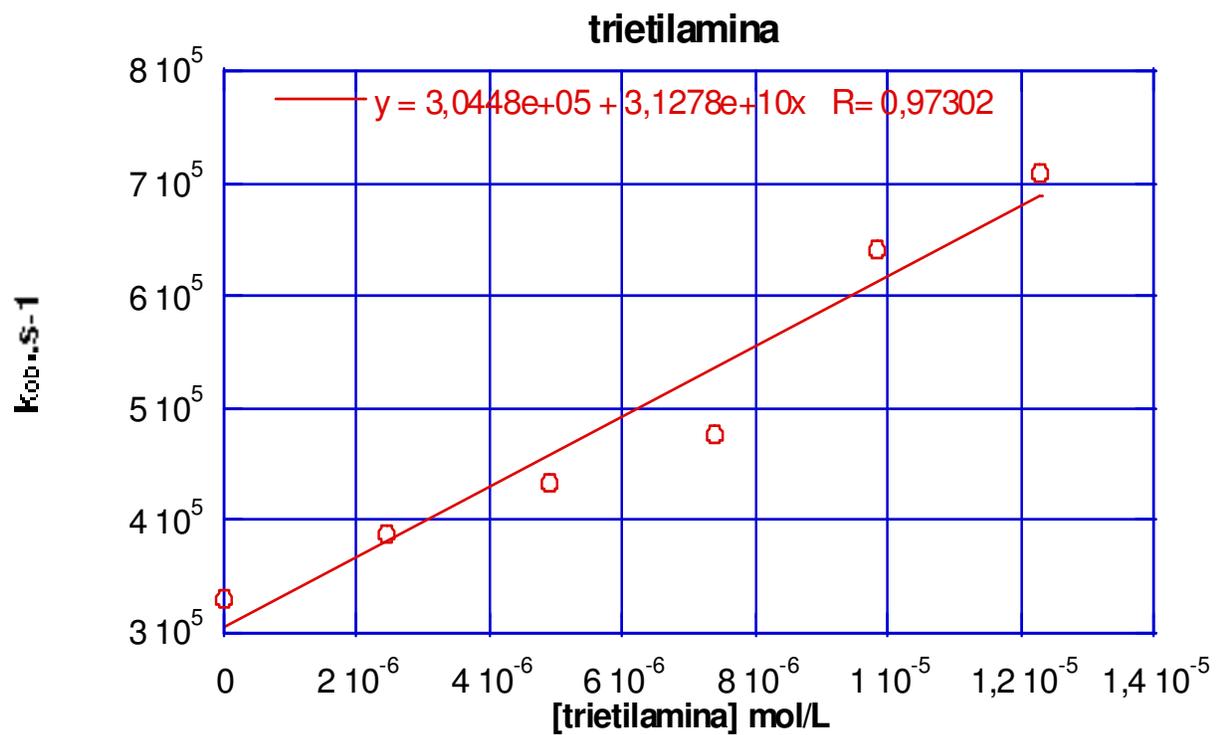


Figura 63: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por trietilamina

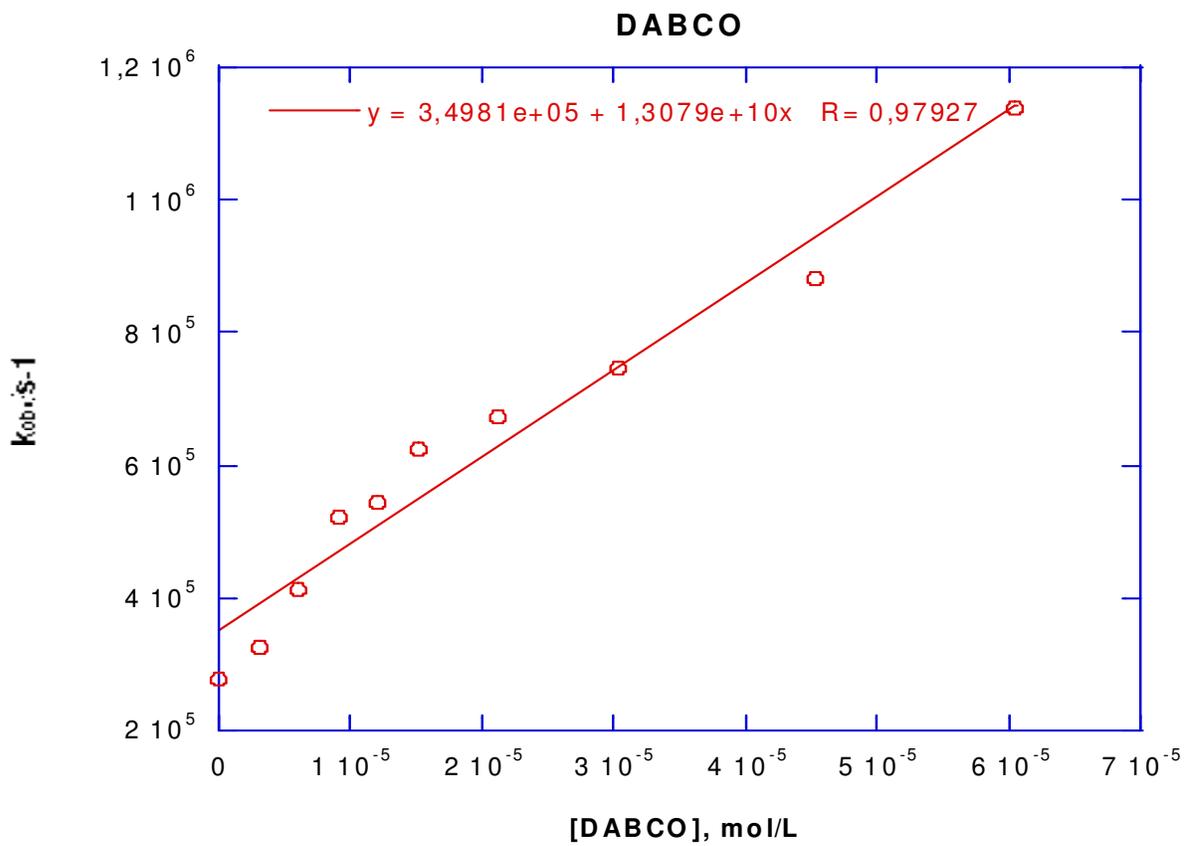


Figura 64: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por DABCO

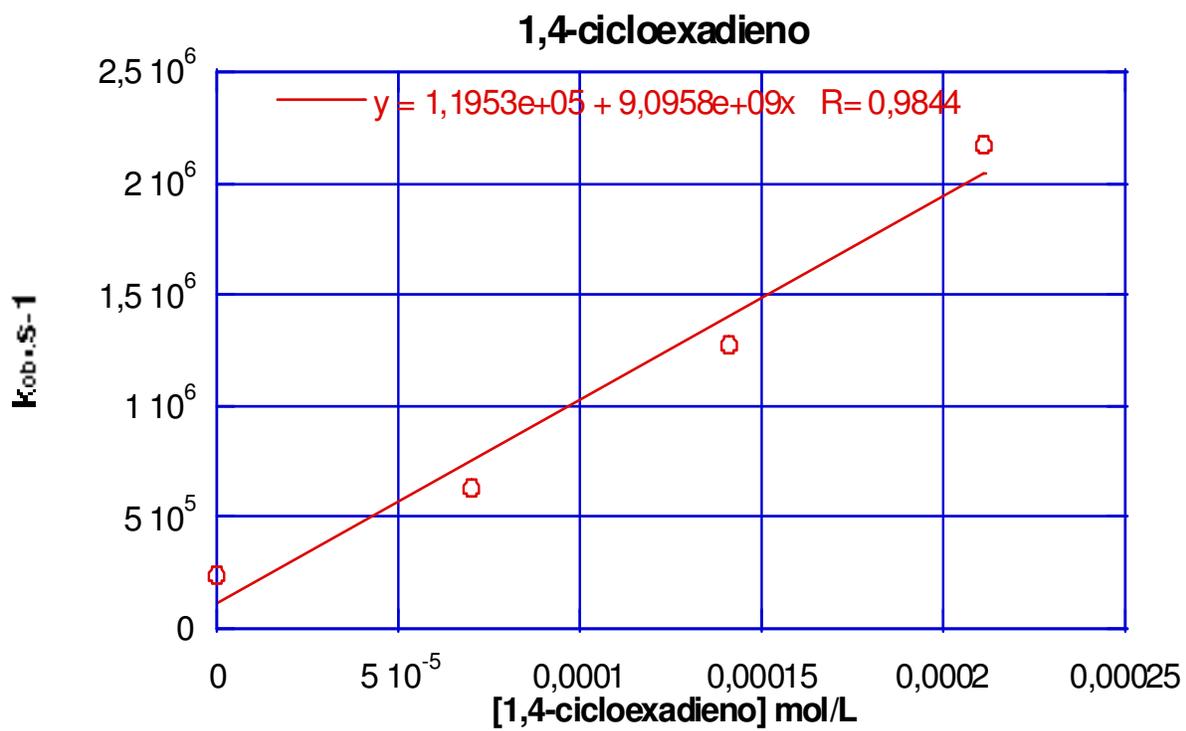


Figura 65: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 1,4-cicloexadieno

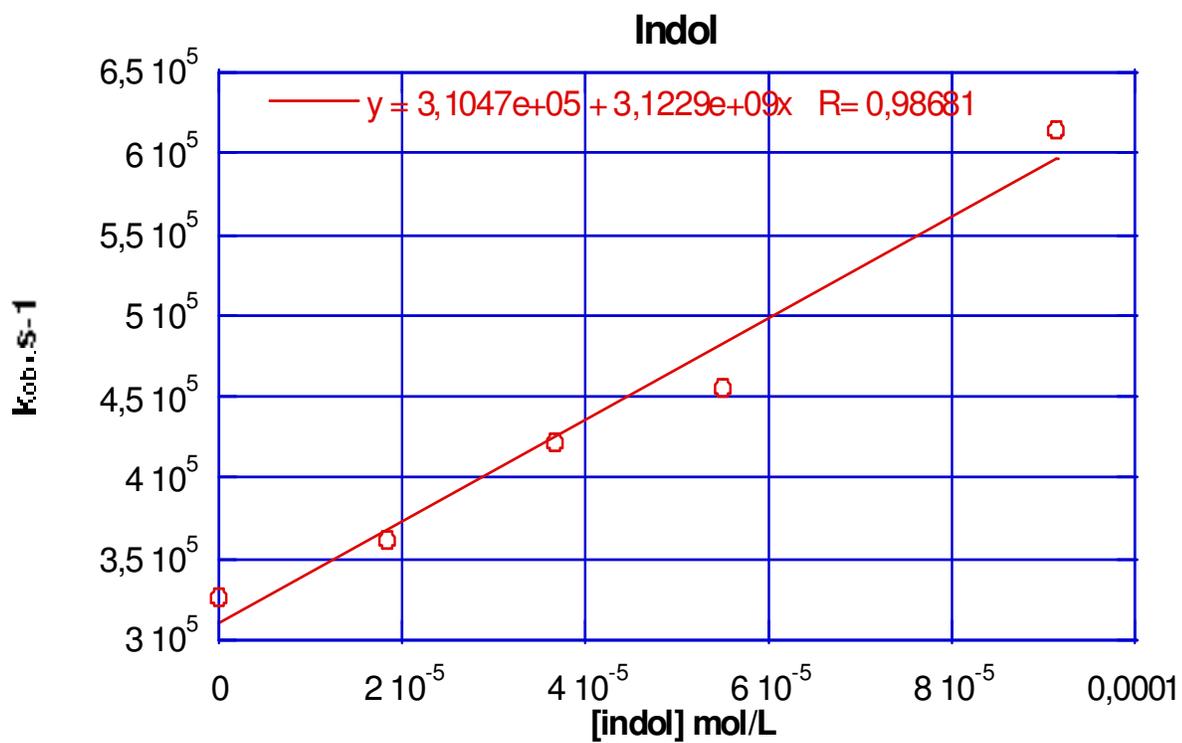


Figura 66: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por indol

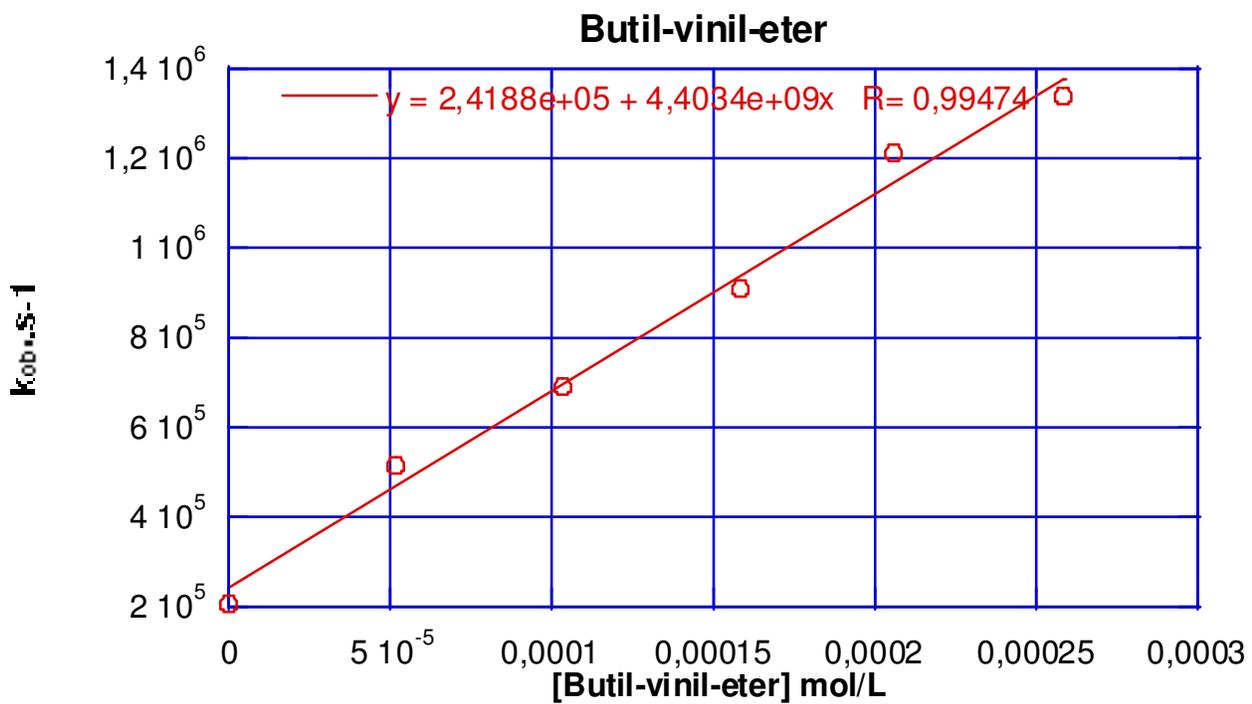


Figura 67: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por éter butil vinílico

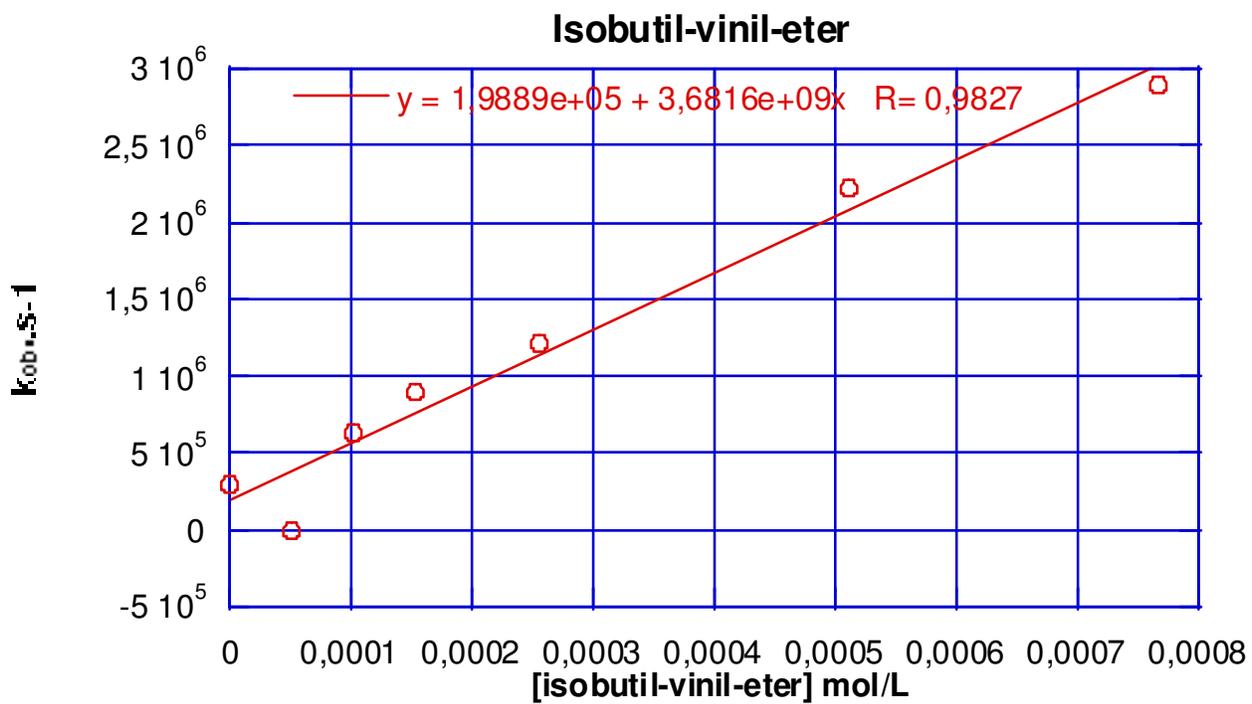


Figura 68: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por éter *iso*-butil vinílico

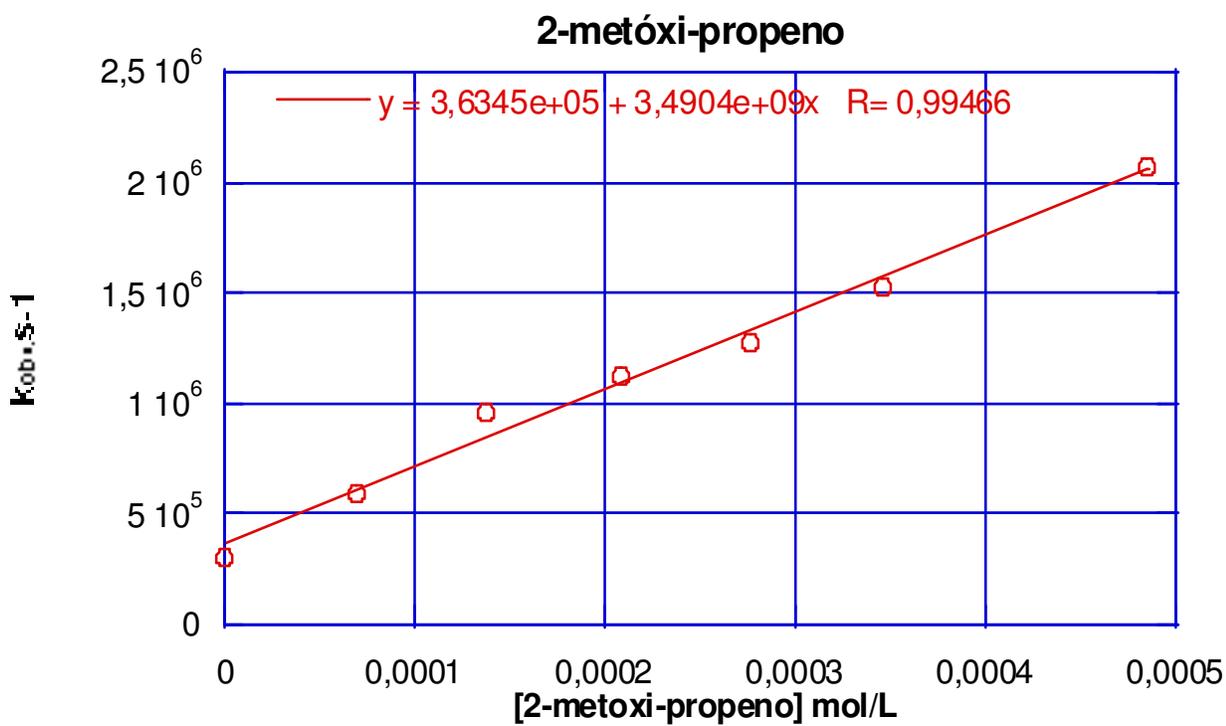


Figura 69: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-metóxi -propeno

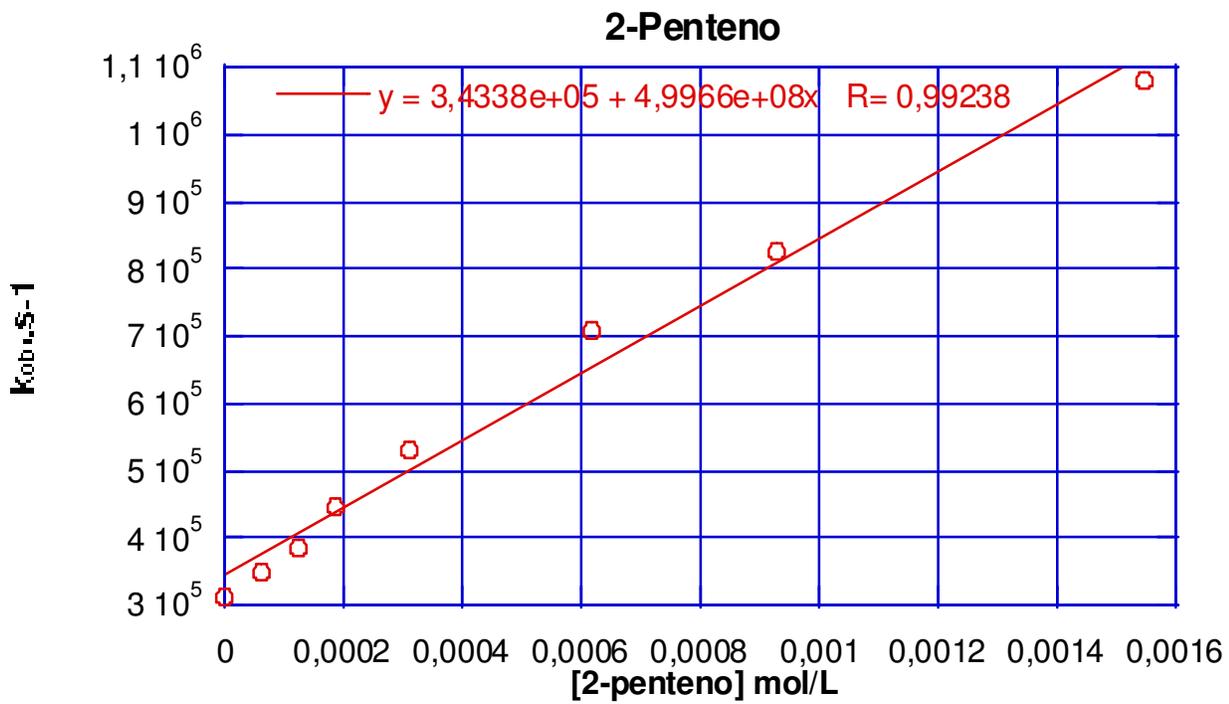


Figura 70: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-penteno

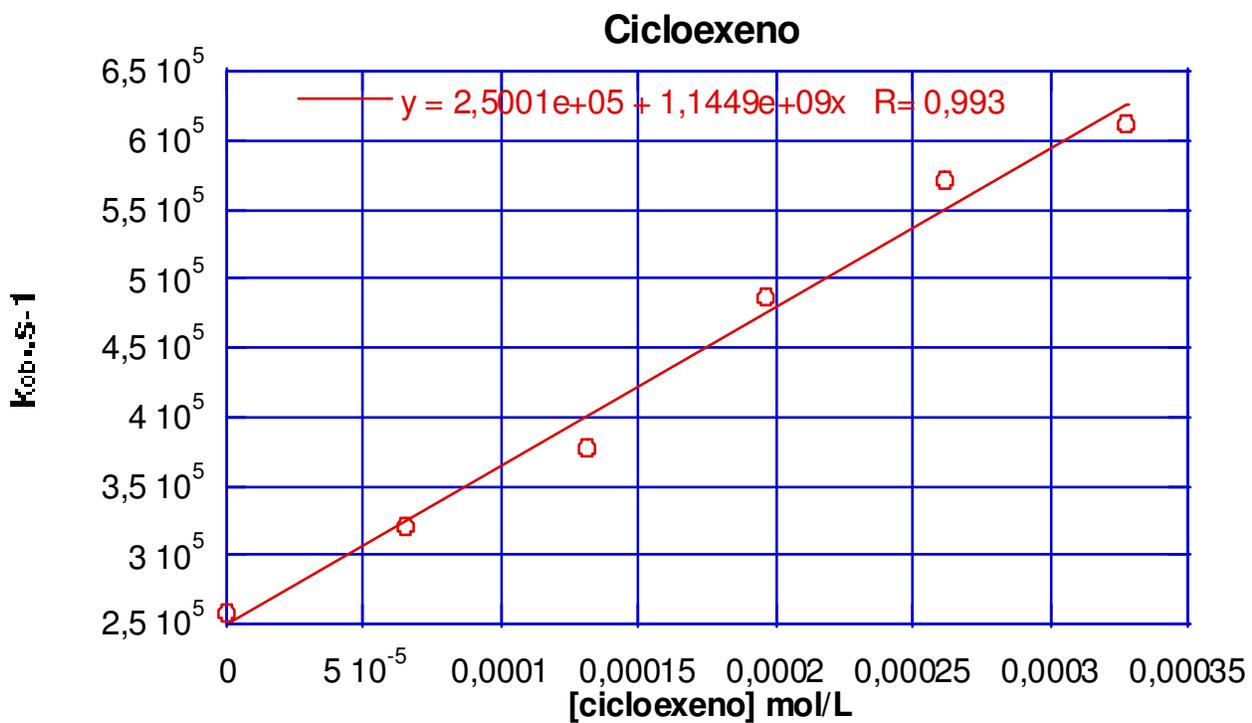


Figura 71: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por cicloexeno

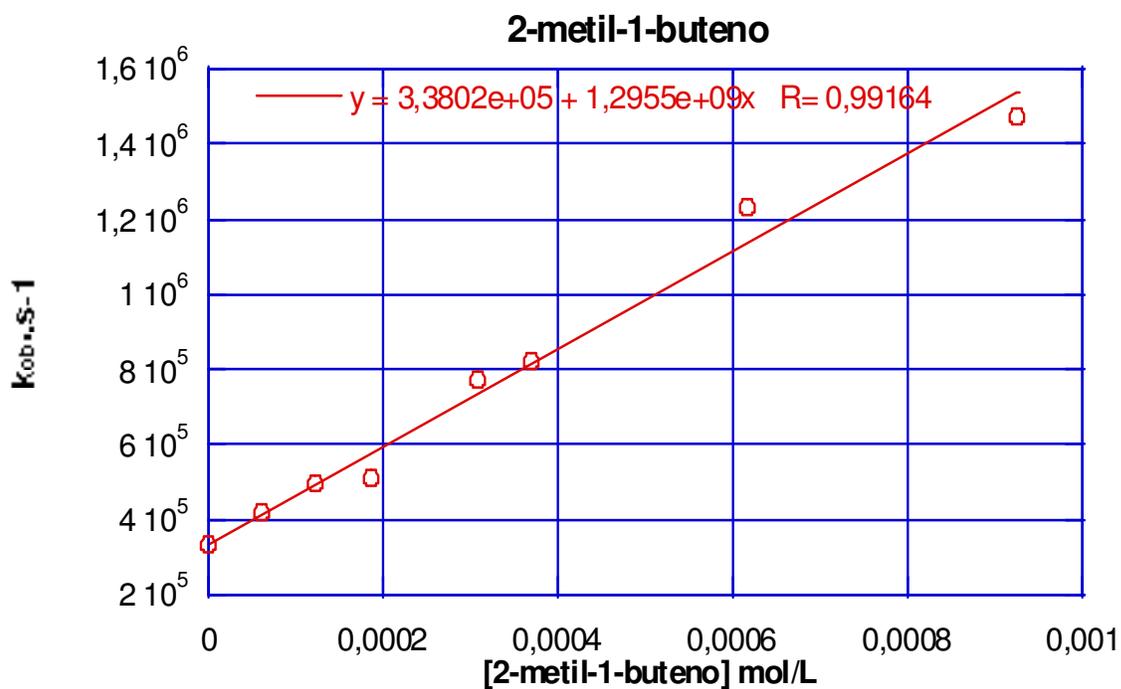


Figura 72: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2-metil-1-buteno

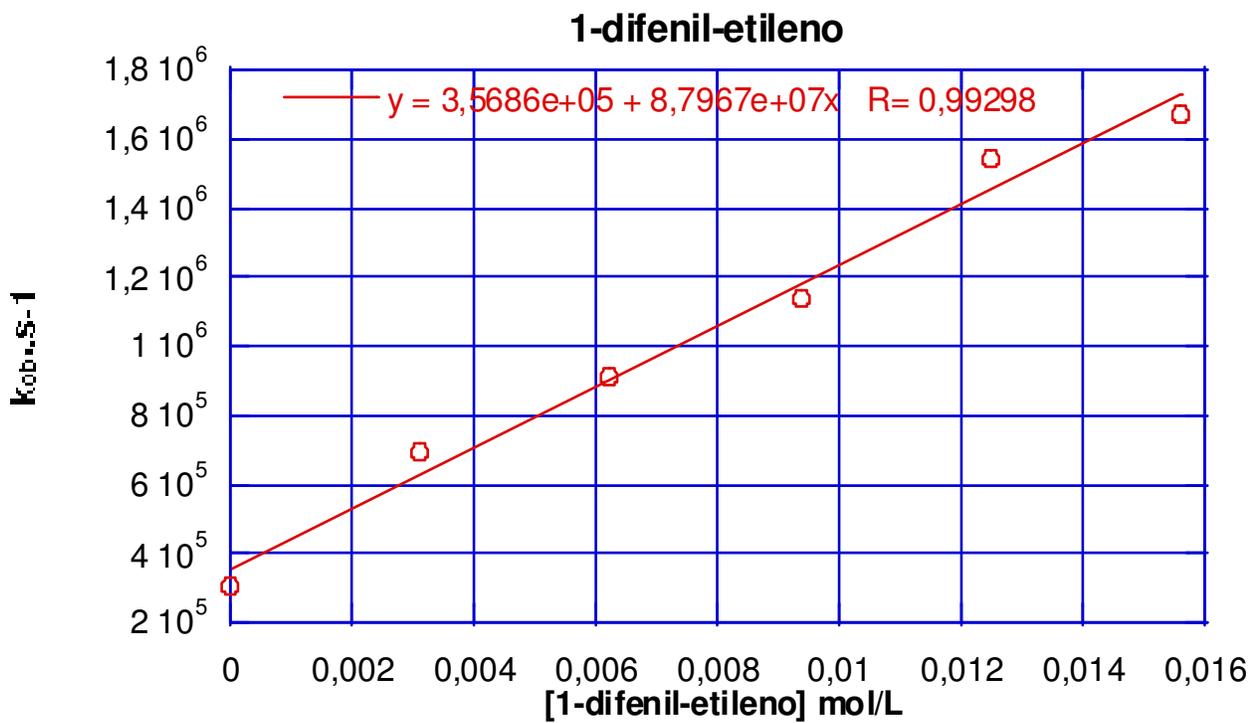


Figura 73: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 1,1-difeniletileno

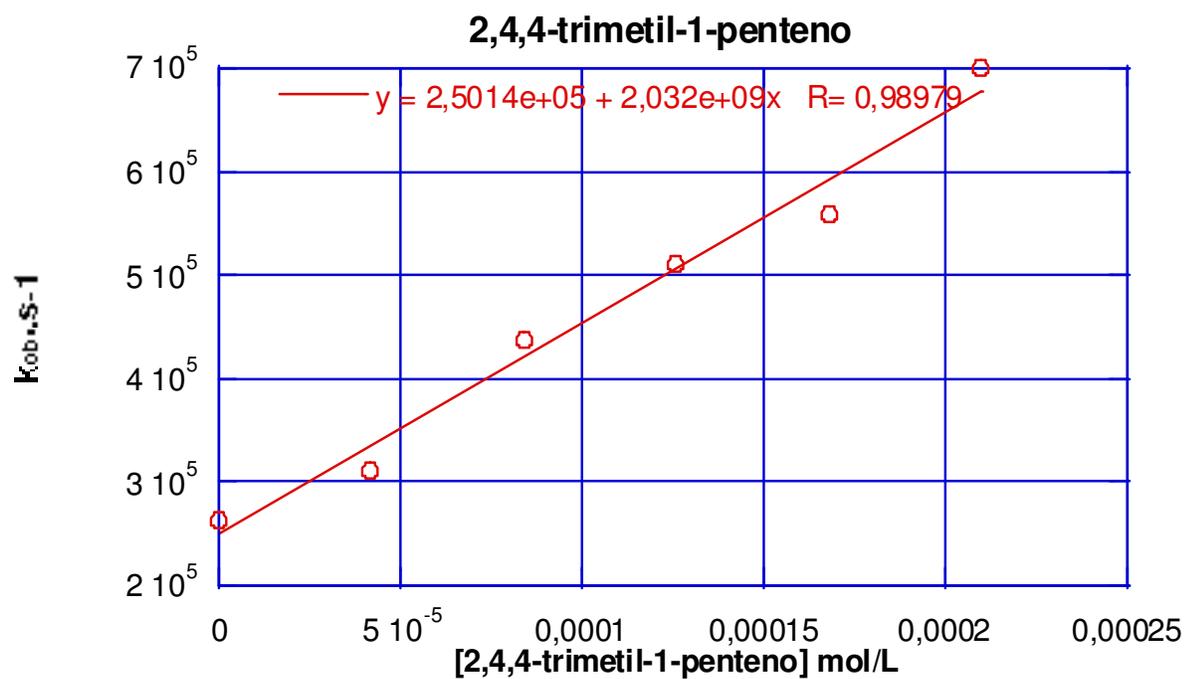


Figura 74: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2, 4, 4-trimetil-1-penteno

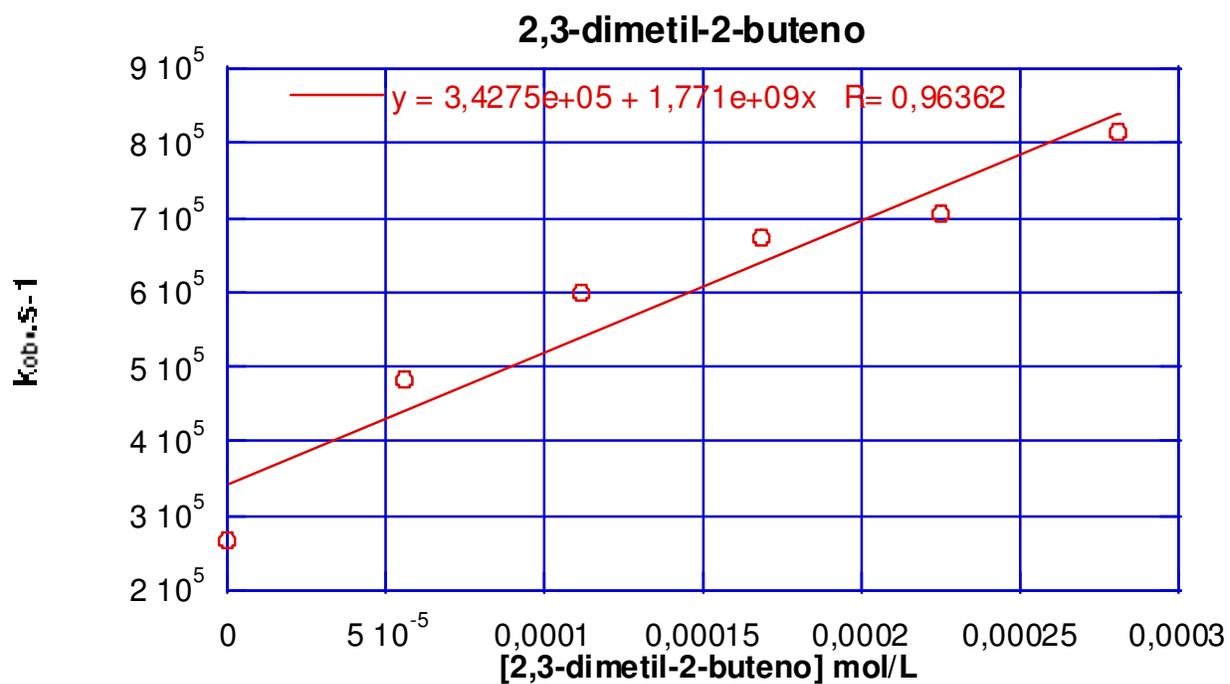


Figura 75: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por 2, 3-dimetil-2-buteno

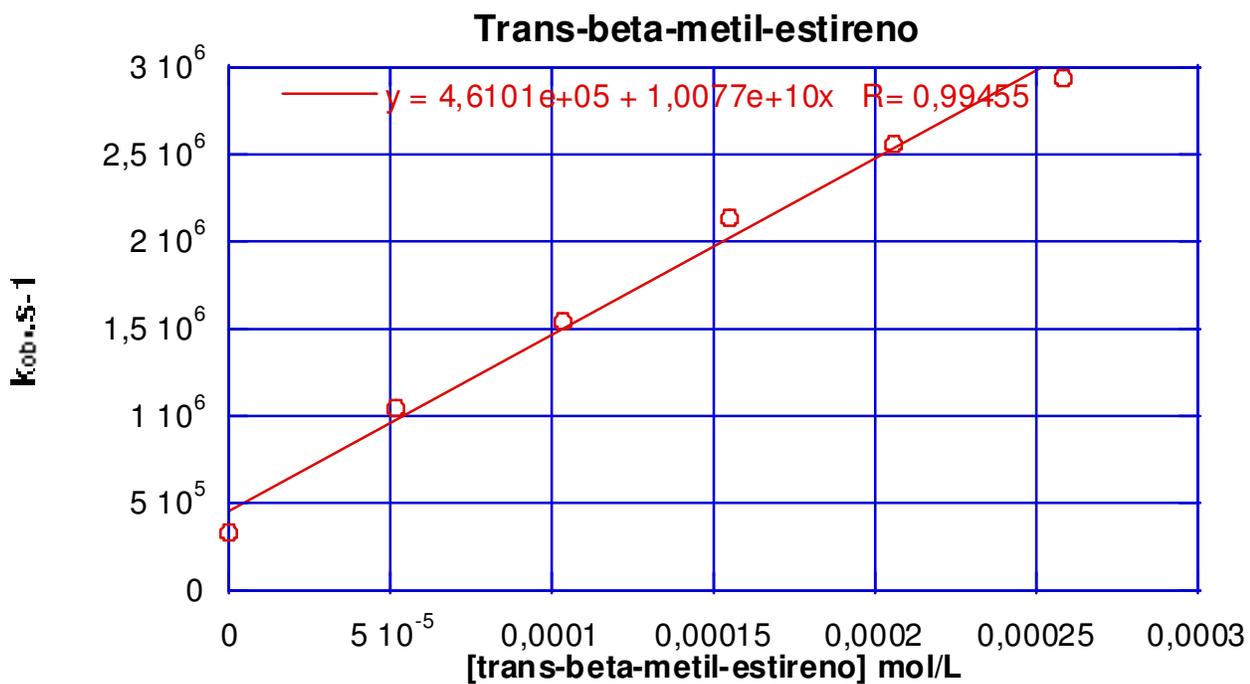


Figura 76: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1 em acetonitrila por *trans-beta*-metil estireno

Tabela 10. Constantes de velocidade de supressão para a S,S-dióxidotioxantona.

Supressor	$k_{\text{supressão}} (\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$
Metanol	$7,1 \times 10^6$
Etanol	$3,3 \times 10^7$
2-propanol	$1,8 \times 10^8$
Cicloexano	$8,8 \times 10^6$
Fenol	$1,5 \times 10^{10}$
Tolueno	$1,2 \times 10^8$
Trietilamina	$3,1 \times 10^{10}$
DABCO	$1,3 \times 10^{10}$
1,4-Cicloexadieno	$9,1 \times 10^9$
Indol	$3,1 \times 10^9$
Éter butil vinílico	$4,4 \times 10^9$
Éter <i>iso</i> -butil vinílico	$3,7 \times 10^9$
2-metoxi propeno	$3,5 \times 10^9$
2-penteno	$5,0 \times 10^8$
Cicloexeno	$1,1 \times 10^9$
2-metil-1-buteno	$1,3 \times 10^9$
1,1-Difeniletileno	$8,8 \times 10^7$
2,4,4-trimetil-1-penteno	$1,8 \times 10^9$
2,3-dimetil-2-buteno	$1,8 \times 10^9$
<i>trans-beta</i> -metil estireno	$1,0 \times 10^{10}$

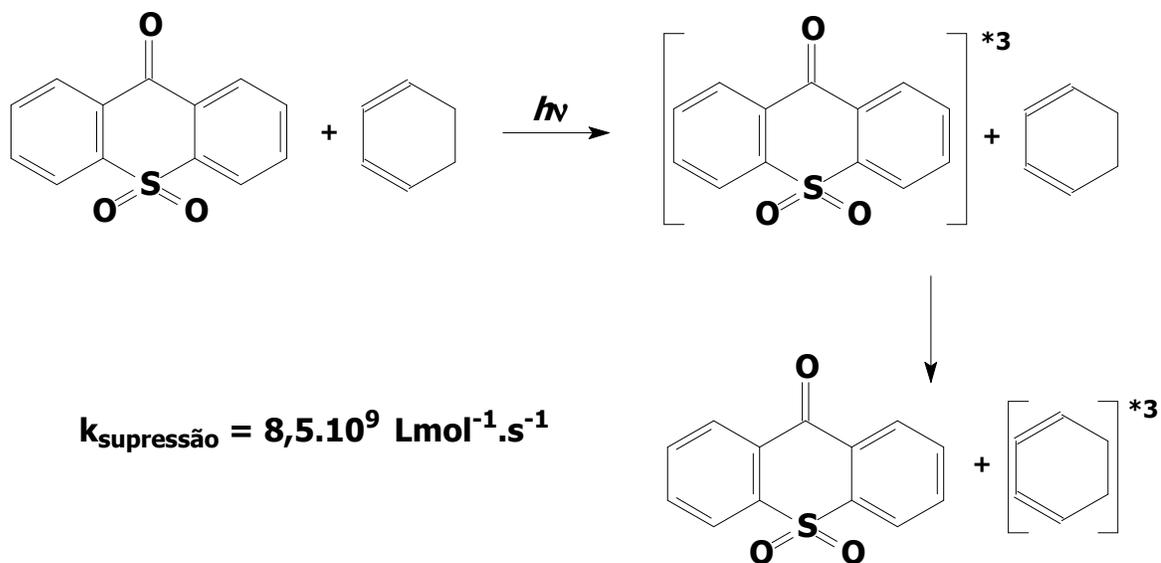
Os erros são estimados em $\pm 10\%$.

4.3.1 ANÁLISE DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE SUPRESSÃO E MECANISMOS PROPOSTOS

Como visto anteriormente, há quatro tipos principais de processos envolvidos na fotoquímica de carbonilas ⁽⁵⁾:

- transferência de energia
- transferência de hidrogênio
- transferência de elétron
- reações com olefinas

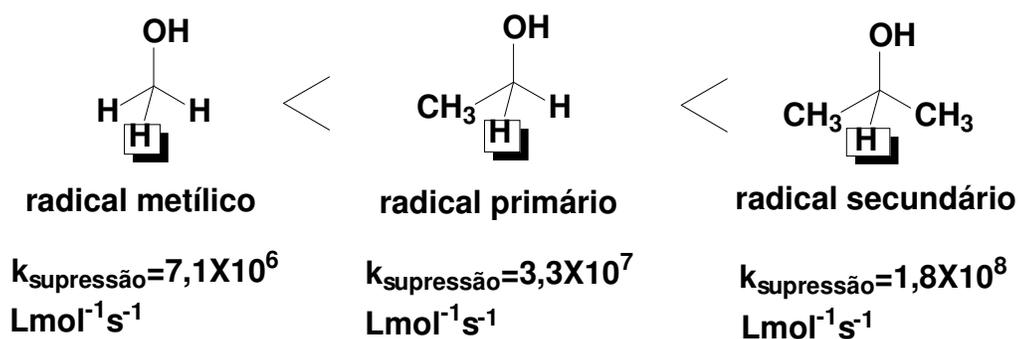
Reações que ocorrem por transferência de energia são aquelas nas quais um dos reagentes absorve fótons alcançando o estado excitado. Como dito anteriormente, o 1,3-cicloexadieno é um conhecido supressor de triplete, cuja energia é de 53 kcal/mol ⁽⁶⁾. Para este composto ser excitado ao estado triplete, é necessário que absorva energia de uma espécie que já se encontra no estado excitado triplete e que apresente uma energia superior a dele. Como houve a supressão do triplete de **1** pelo 1,3-cicloexadieno, deduzimos que **1** apresenta uma energia superior a 53 kcal/mol, fato que foi confirmado através do espectro de fosforescência em EPA, a 77 K, que revelou uma energia triplete de 66,3 kcal/mol. Uma proposta para a transferência de energia de **1** para 1,3-cicloexadieno é apresentada no esquema 37.



Esquema 37: Proposta mecanística para a supressão de **1 no estado excitado triplete por 1,3-cicloexadieno**

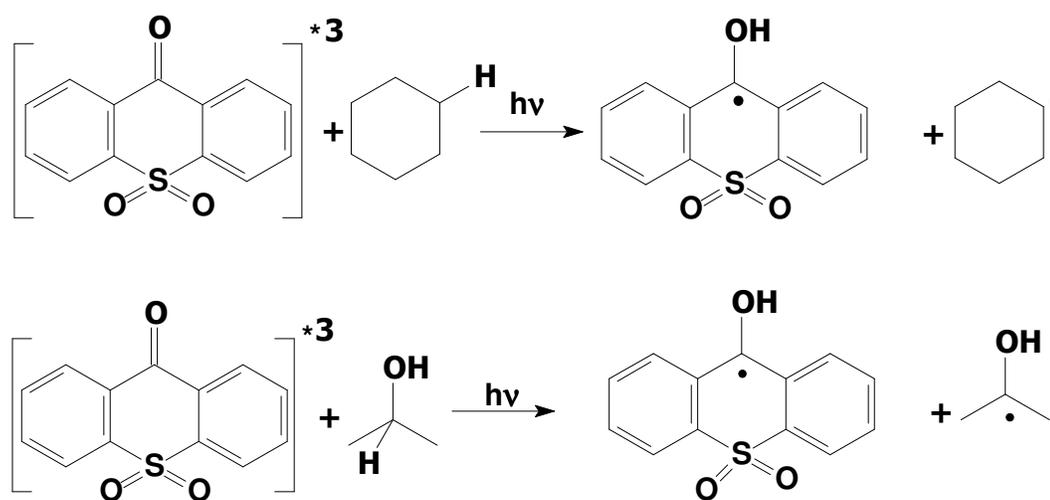
Nas reações por transferência de hidrogênio foram usados como supressores metanol, etanol, 2-propanol, cicloexano, 1,4-cicloexadieno, tolueno, fenol e indol sendo obtidas constantes de velocidade de abstração de hidrogênio que sugerem que o estado excitado triplete envolvido nestas reações é dominado pelo caráter $n\pi^*$ da carbonila, não sendo observada a perda de SO_2 e a conseqüente formação de radicais livres como mostrado anteriormente para aril sulfonas.

A constante de velocidade de supressão medida para **1** com cicloexano foi de $8,8 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Em presença dos álcoois metanol, etanol e 2-propanol as constantes de velocidade de supressão para **1** foram dependentes da estrutura do álcool. Neste caso, o hidrogênio abstraído primeiro é aquele que apresentar a ligação mais fraca, formando o radical mais estável, ou seja, quanto mais estável for o radical formado pela abstração do hidrogênio, maior será a constante de velocidade de supressão para a reação. Isto pode ser observado através dos dados experimentais obtidos por fotólise por pulso de laser da reação entre os três álcoois mencionados e **1**, apresentados abaixo:



A ordem mostrada acima é a de estabilidade do radical formado e as constantes de velocidade de supressão são as constantes medidas entre **1** no estado excitado triplete e cada um dos álcoois respectivamente. Os hidrogênios assinalados são aqueles que são abstraídos primeiro por apresentar a ligação mais lábil. Os radicais formados são estabilizados pela hidroxila do álcool e pelos grupos alquila na molécula. O 2-propanol fornece um radical secundário, mais estável do que o primário e o metílico, apresentando, portanto, maior constante de velocidade de abstração de hidrogênio. Para a benzofenona, a constante de supressão em 2-propanol é $3,2 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1(6)}$. Esta constante é maior para **1**. A presença do grupamento sulfóxido parece acelerar a reação, estabilizando o radical cetila formado. Além disso, **1** é planar, o que provavelmente facilita a conjugação do sistema aromático estabilizando melhor o radical formado na reação.

Uma proposta mecanística é apresentada no esquema 38 para a reação entre **1** no estado excitado triplete e cicloexano ou 2-propanol, respectivamente. Neste esquema, podemos observar a formação do radical cetila derivado da 10,10-dioxitioxantona como transiente, o qual pode ser identificado pelo espectro de absorção (Figura 77 e 78) comprovando o mecanismo proposto para a fotorreação entre estes supressores e **1**. Este radical cetila absorve na região de 450 a 550 nm do espectro de absorção, de forma semelhante ao seu estado excitado triplete. Entretanto estes dois transientes apresentam cinética de decaimento bem distintas. Assim, enquanto o triplete de **1** decai com uma cinética de primeira ordem, com uma contribuição de uma cinética de segunda ordem, o que é típico de carbonilas triplete com tempo de vida relativamente longo, isto é da ordem de microssegundos, o radical cetila derivado de **1** apresenta um decaimento de segunda ordem com tempo de meia vida de dezenas de microssegundos.



$$k_{\text{supressão}} = 8,8 \cdot 10^6 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (cicloexano)}$$

$$k_{\text{supressão}} = 1,8 \cdot 10^8 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (2-propanol)}$$

Esquema 38: Proposta meacanística para a supressão de 1 no estado excitado triplete por cicloexano e 2-propanol, com a formação do radical cetila como transiente.

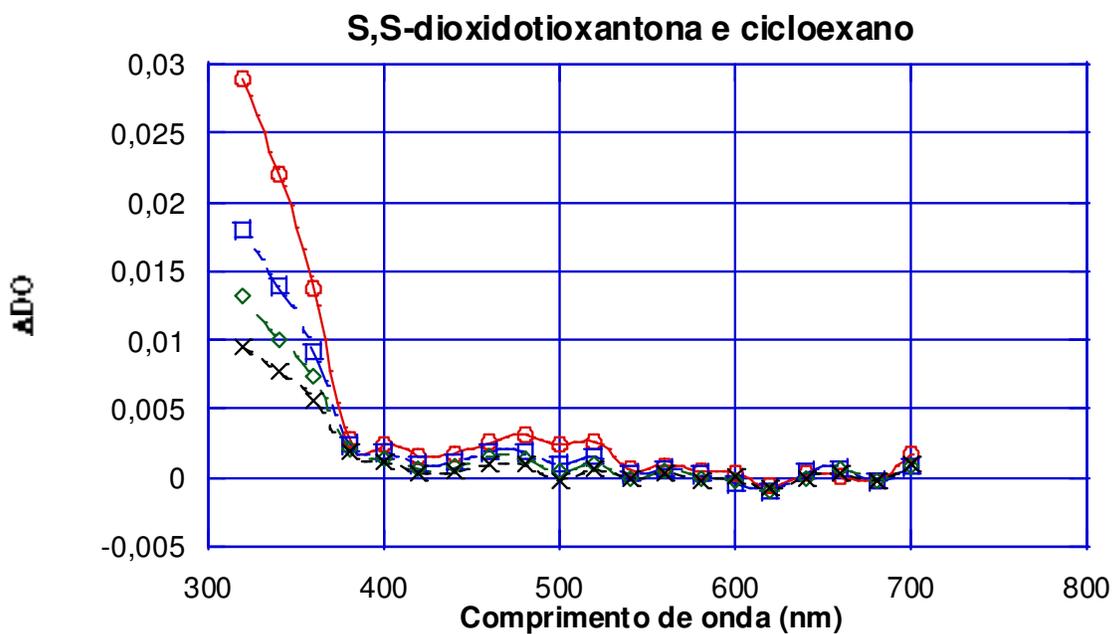


Figura 77: Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de **1**, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de cicloexeno registrados a \circ 400 ns, \square 8.2 μ s, \diamond 15 μ s e \times 27 μ s . O radical cetila formado absorve na região entre 450 a 550 nm

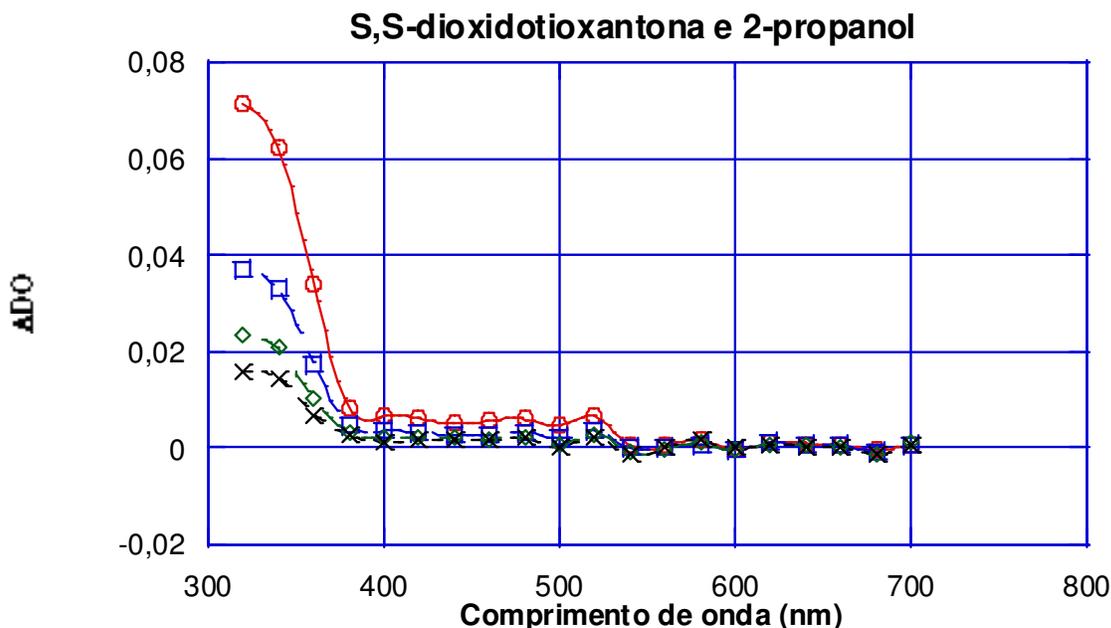


Figura 78: Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de 2-propanol registrados a \circ 200 ns, \square 1,8 μ s, \diamond 4,8 μ s e \times 12 μ s. O radical cetila formado absorve na região entre 450 e 550 nm.

Tolueno e fenol também suprimem o estado excitado triplete de 1 por transferência de hidrogênio. Entretanto, em ambos os casos, as constantes de velocidade de supressão são mais elevadas do que as observadas para álcoois e cicloexano mencionados anteriormente. Assim, provavelmente o processo de transferência de hidrogênio ocorra por um mecanismo diferente.

A constante de velocidade de supressão medida para tolueno foi de $1,2 \times 10^8$ L.mol⁻¹.s⁻¹ bem superior àquela observada para cicloexano ($8,8 \times 10^6$ L.mol⁻¹.s⁻¹). Esta constante de velocidade de supressão alta pode ser atribuída à formação de um exciplexo a partir do qual ocorre uma transferência de hidrogênio mediada por uma transferência de elétron parcial ⁽⁶⁾. A formação deste exciplexo aumenta a constante de velocidade da reação e um mecanismo que explica este processo é mostrado no esquema 39. O radical cetila é formado como transiente, o qual pode ser observado no espectro de absorção mostrado na Figura 79.

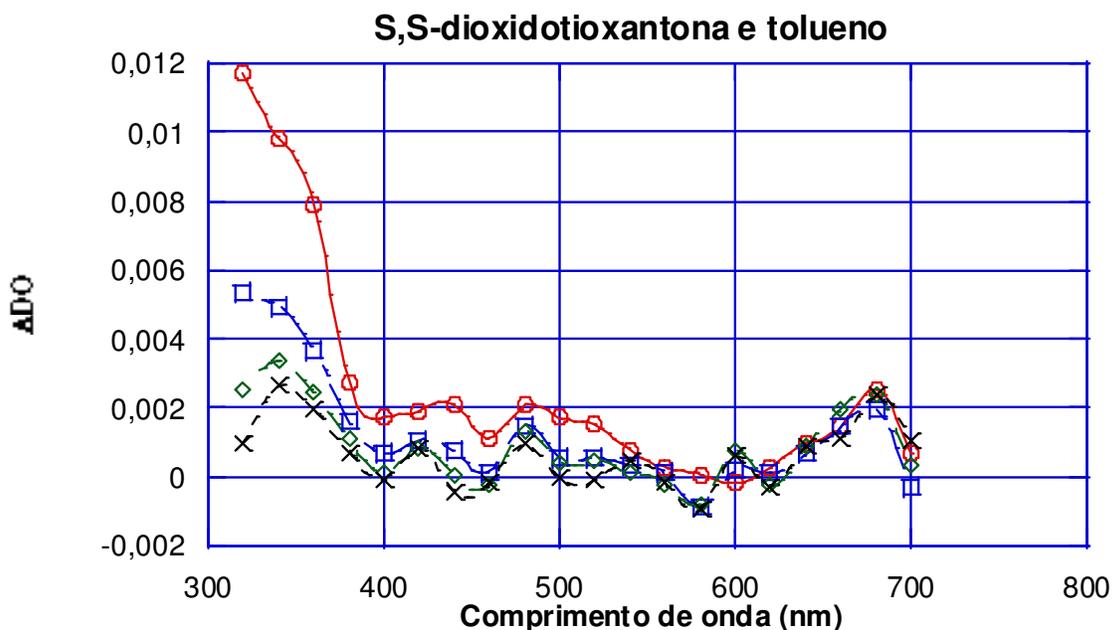
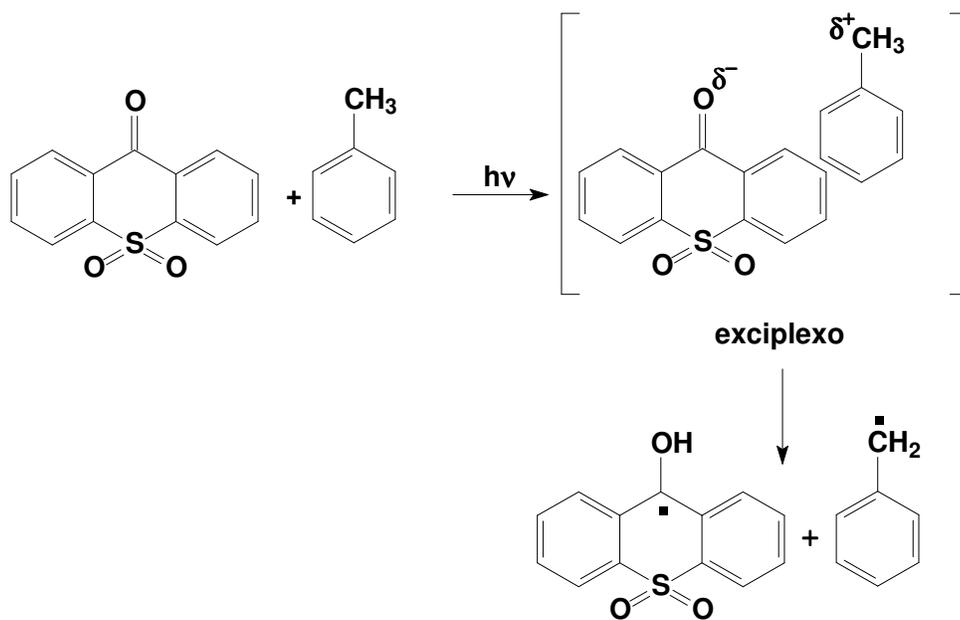
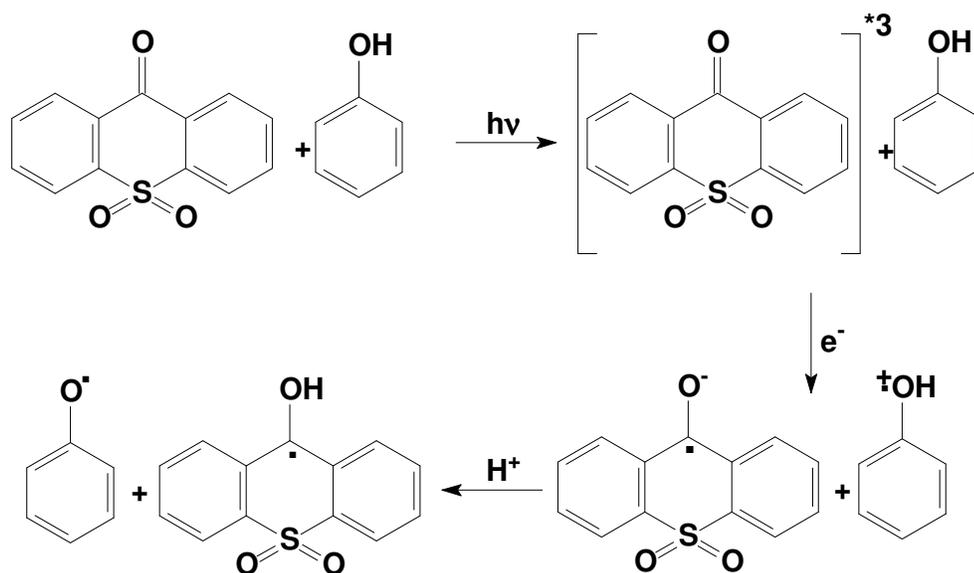


Figura 79: Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de **1**, em acetonitrila, em presença de excesso de tolueno registrados a \circ 400 ns, \square 8.2 μ s, \diamond 15 μ s e \times 27 μ s. O radical cetila formado absorve na região entre 450 e 550 nm.



Esquema 39: Formação do exciplexo entre **1** e tolueno

A reação de transferência de hidrogênio empregando-se o fenol apresenta uma constante de velocidade de supressão de $1,5 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sendo superior à do tolueno em duas ordens de grandeza. A transferência de hidrogênio com fenol deve ocorrer por uma transferência inicial de elétron, seguida então pela transferência de um próton, conforme mostrado no esquema 40. As reações que ocorrem com transferência de elétron são muito rápidas apresentando, desta forma, altas constantes de velocidade de supressão ⁽⁶⁾. Na figura 80, que corresponde ao espectro de absorção para o triplete de **1** em presença de fenol, podemos observar a absorção do radical cetila na região entre 450 e 550 nm. Não foi observada a formação do radical fenoxila a cerca de 400 nm no espectro obtido após a adição de excesso de fenol, provavelmente devido ao baixo coeficiente de extinção molar para este transiente.



Esquema 40: Formação dos pares de íons radicais a partir de **1 no estado excitado triplete e fenol**

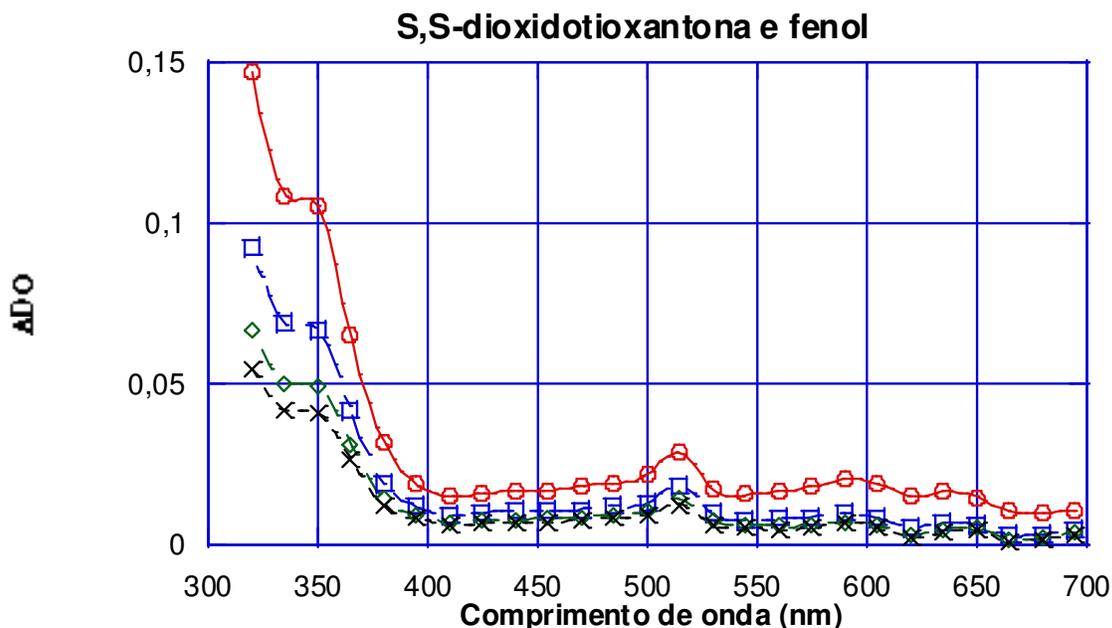
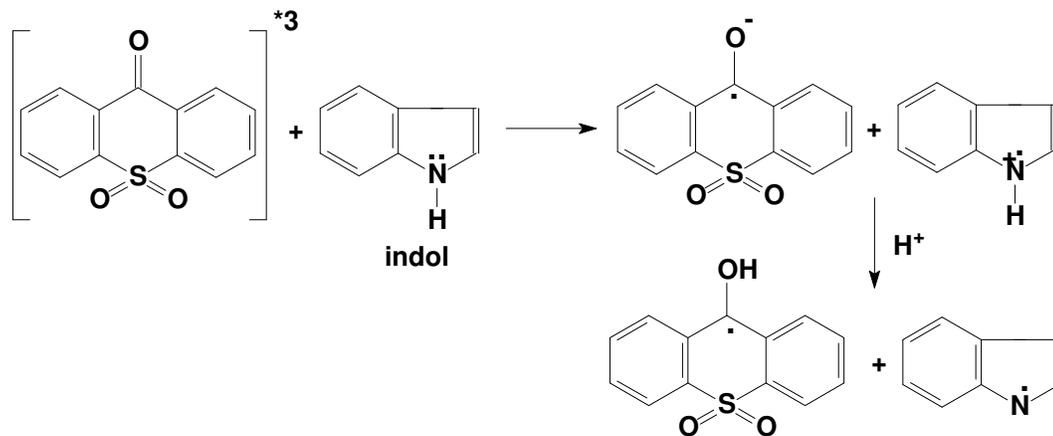


Figura 80: Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de **1**, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de fenol registrados a \circ 800 ns, \square 20 μ s, \diamond 49 μ s e \times 144 μ s.

O indol, que apresenta par de elétrons não ligantes, reage através do mesmo mecanismo que o fenol: inicialmente ocorre uma transferência de elétron seguida por uma transferência de próton (esquema 41). Para a supressão de **1** por indol foi obtida uma constante de velocidade de supressão de $3,0 \times 10^9$ L.mol⁻¹.s⁻¹. O mecanismo proposto para a reação de **1** no estado excitado triplete e indol envolve a formação de dois transientes: o radical indolila e o radical cetila derivado de que absorvem na mesma região do espectro, isto é a cerca 500 nm. É interessante se notar que neste caso há o aparecimento de uma banda de absorção a 600 nm que parece indicar a formação do ânion radical derivado de **1** (Figura 81)



Esquema 41: Proposta mecânica para a formação do radical indolila e do ânion radical derivado de 1 no estado excitado triplete e indol, como supressor

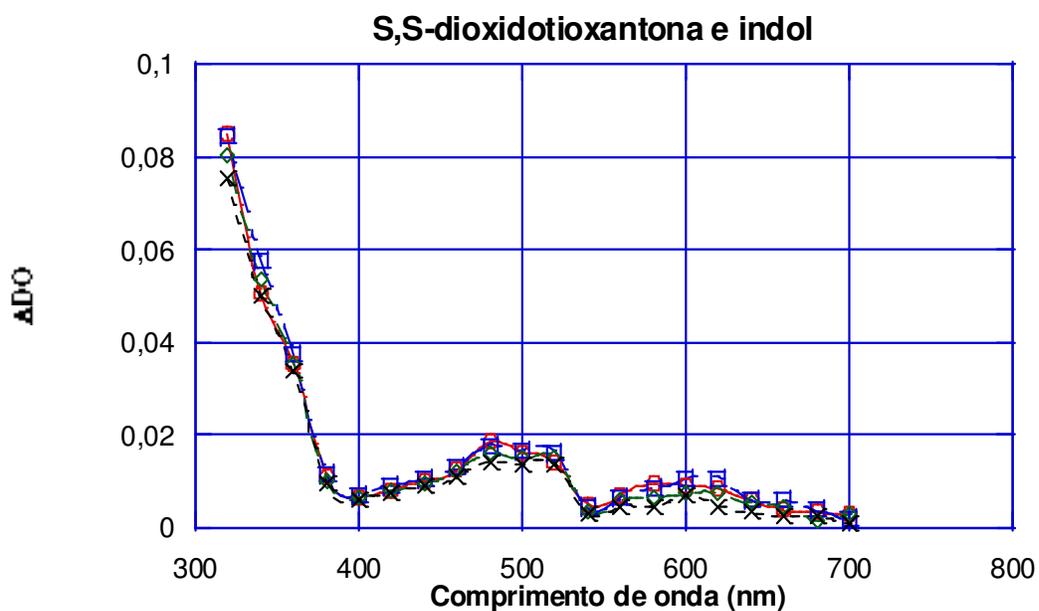
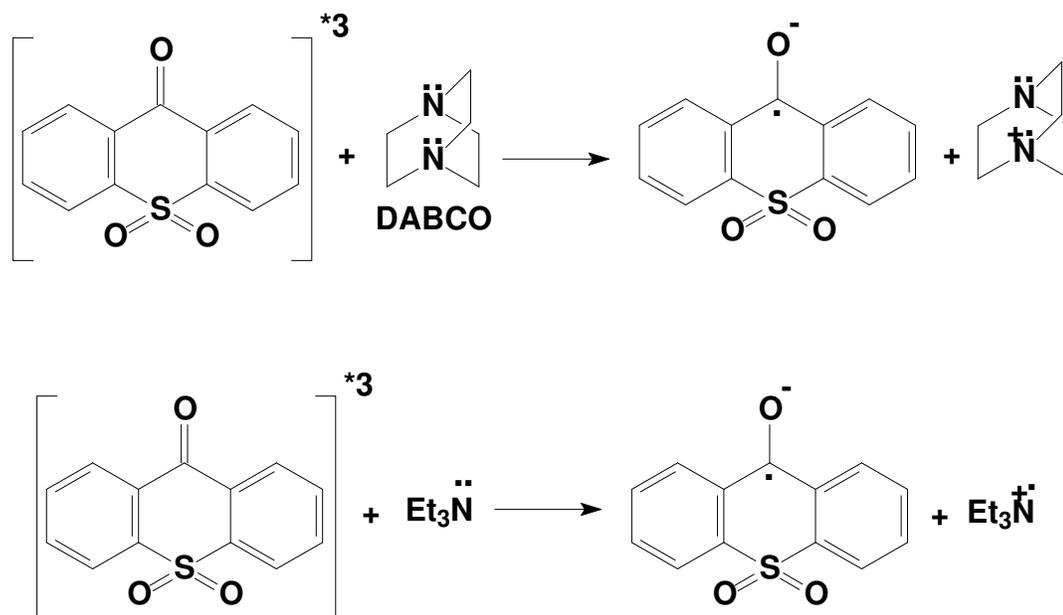


Figura 81: Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 1, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de indol registrados a \circ 4800 ns, \square 424 μ s, \diamond 1,4 μ s e \times 2,86 μ s.

As reações que ocorrem com transferência de elétron são reações extremamente rápidas⁽⁵⁾. Com este propósito, DABCO e trietilamina foram utilizados como supressores do triplete de **1** e as constantes de velocidade de supressão obtidas foram, respectivamente, $1,3 \times 10^{10}$ e $3,1 \times 10^{10}$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. O DABCO e a trietilamina são aminas que não apresentam hidrogênio ligado ao nitrogênio e, portanto, a reação ocorre apenas por transferência de elétron, o que é confirmado pelas constantes de velocidade de supressão elevadas, levando à formação de pares de íons radicais, em todos os casos. O esquema 42 apresenta uma proposta para a reação entre o estado excitado triplete de **1** e DABCO e trietilamina, respectivamente.

A formação dos pares de íons radicais como transientes pode ser confirmada através do espectro de absorção obtido pela fotólise de **1** com trietilamina (Figura 82) que mostra uma absorção na região de 605 nm, absorção esta correspondente à formação do ânion radical derivado de **1**.



Esquema 42: Proposta mecanística para a formação dos pares de íons radicais a partir de **5 no estado excitado triplete com DABCO e trietilamina, respectivamente.**

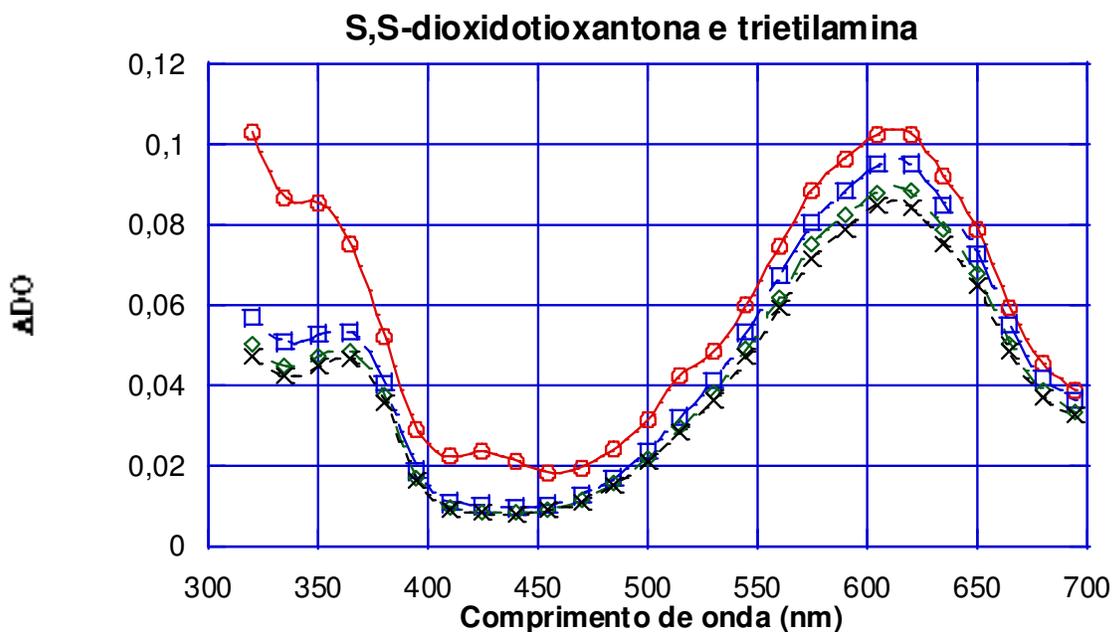
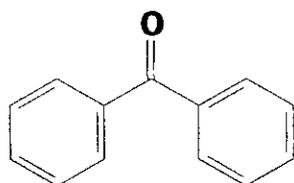


Figura 82: Espectro de absorção para os transientes gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de **1**, em acetonitrila, em presença de excesso de solução de trietilamina registrados a \circ 640 ns, \square 10 μ s, \diamond 23 μ s e \times 32 μ s. Ânion radical absorvendo na região em 605 nm do espectro.

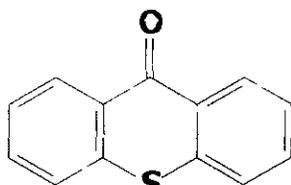
As reações que ocorrem com olefinas, como mostrado no estado estacionário, tópico 3.1, quando ocorrem por transferência de hidrogênio alílico, formam como transientes os radicais cetila e alila, os quais podem formar uma ligação covalente levando a uma classe de compostos conhecida como pinacol, ou podem ocorrer através de uma reação de fotocicloadição [2+2], ou de Paternò-Büchi. As olefinas e os éteres utilizadas para o estudo por fotólise por pulso de laser de nanossegundos foram: éter butil vinílico, éter *iso*-butil vinílico, 1,4-cicloexadieno, 2-penteno, cicloexeno, 2-metil-1-buteno, 1,1-difeniletileno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2,3-dimetil-2-buteno e *trans-beta*-metil estireno.

As reações que ocorrem com transferência de hidrogênio alílico formam transientes radicalares que podem ser caracterizados pelo seu espectro de absorção. O radical alila formado é invisível na região do espectro investigada neste trabalho, mas o radical cetila derivado de **1** apresenta uma absorção entre 450 e 550 nm. O espectro de absorção pode, desta forma, vir a comprovar o mecanismo proposto para as reações entre as olefinas com hidrogênio alílico e **1** no estado excitado tripleto, assim como os produtos obtidos pela irradiação de **1** e algumas destas olefinas, que foram caracterizados por métodos espectroscópicos.

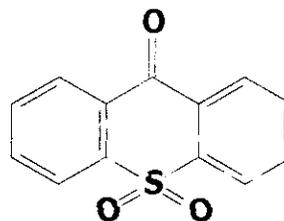
Estudos fotoquímicos foram realizados com a tioxantona ⁽⁶⁵⁾, que é o reagente para a síntese de **(1)**, conforme apresentada anteriormente. A tioxantona, cuja estrutura é mostrada abaixo, excitada em presença de 1,3-cicloexadieno como supressor, a 355 nm em acetona como solvente, apresentou uma constante de supressão igual a $1,98 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽⁶⁵⁾. Esta constante é superior a da S,S-dióxidotioxantona ($8,5 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) em 10 vezes, aproximadamente, e ambas as constantes apresentam uma reação de transferência de energia muito eficiente.



Benzofenona



Tioxantona



S,S-dióxidotioxantona

A tabela 12 mostra algumas constantes de supressão para a benzofenona, tioxantona e para a S,S-dióxidotioxantona, respectivamente.

Tabela 12. Constantes de velocidade de supressão para Benzofenona, Tioxantona e S,S-dióxidotioxantona

Supressor/ $k_{\text{supressor}}$	Benzofenona	Tioxantona	S,S-dióxido-tioxantona
Metanol		$1,96 \times 10^5$	$7,1 \times 10^6$
Etanol		$3,04 \times 10^5$	$3,3 \times 10^7$
2-propanol	$3,2 \times 10^6$	$1,14 \times 10^6$	$1,8 \times 10^8$
Cicloexano	$3,6 \times 10^5$	$9,65 \times 10^5$	$8,0 \times 10^6$
Fenol		$1,77 \times 10^9$	$1,5 \times 10^{10}$
Tolueno		$1,74 \times 10^6$	$1,2 \times 10^8$
Trietilamina		$8,11 \times 10^9$	$3,1 \times 10^{10}$
DABCO	$1,3 \times 10^{10}$	$5,36 \times 10^9$	$1,3 \times 10^{10}$
1,4-Cicloexadieno		$1,82 \times 10^8$	$9,1 \times 10^9$
Cicloexeno		$1,86 \times 10^7$	$1,1 \times 10^9$
1,3-cicloexadieno	$1,10 \times 10^{10}$	$1,98 \times 10^{10}$	$8,4 \times 10^9$

Comparando estes três compostos, pode-se perceber que as constantes de supressão são maiores para S,S-dióxidotioxantona com todos os supressores. A presença do enxofre, na tioxantona, aumenta a velocidade de supressão, quando esta é comparada com a benzofenona. A tioxantona é completamente planar, esta planaridade, e a presença do enxofre neste composto, pode facilitar a conjugação no sistema e apresentar constantes de supressão semelhantes as da benzofenona. A S,S-dióxidotioxantona, além do enxofre, como na tioxantona, apresenta este enxofre oxidado, com dois oxigênios. A presença do grupo sulfóxido, neste composto, aumenta significativamente os valores das constantes de velocidade, como pode ser observado na tabela 11. O grupo sulfóxido é um grupo retirador de elétrons e isto, além da alta conjugação que este composto apresenta, pode ser os efeitos responsáveis pelas altas constantes obtidas.

5 CONCLUSÃO

A irradiação no estado estacionário da S,S-dioxitioxantona (**1**) em diclorometano não resultou na formação de novos produtos. Em 2-propanol, tolueno e cicloexano, solventes doadores de hidrogênio, estudos espectrométricos revelaram a formação do pinacol correspondente. A irradiação de uma solução de **2**, em diclorometano, e na presença das olefinas 2,3-dimetil-2-buteno, cis- + trans-2-penteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno e 2-metil-1-buteno, levou à formação das oxetanas resultantes reação de fotocicloadição (reação de Patternò-Büchi) e de produtos derivados do processo de abstração de hidrogênio alílico. O cromóforo responsável pela formação dos produtos, em todos os casos, é o grupo carbonila, não se observando nenhuma reação envolvendo o grupo sulfona. Não foi observada, também, nenhuma evidência para a eliminação de SO₂. Os resultados da fotólise no estado estacionário e por pulso de laser de nanosegundo nos levaram a concluir que a reatividade no estado excitado tripleto de **1** é dominada pelo caráter $n\pi^*$ do grupo carbonila.

O estado excitado tripleto $n\pi^*$ de S,S-dioxitioxantona (**1**) em presença de olefinas forma produtos de fotocicloadição [2+2], por um mecanismo que envolve a formação inicial de um birradical-1,4, e de abstração de hidrogênio alílico, por um mecanismo que envolve a formação de pares de radicais. Estudos por fotólise por pulso de laser não evidenciaram um efeito eletrônico nas constantes de velocidade de supressão por olefinas.

Estudos por fotólise por pulso de laser em acetonitrila mostraram que o tripleto de S,S-dióxidotioxantona (**1**) (λ_{\max} a 375 e 520 nm; $\tau = 2,0 \mu\text{s}$) é suprimido por oxigênio, β -caroteno e 1,3-cicloexadieno com controle difusional. O espectro de fosforescência de **1** em EPA, a 77K, revelou uma energia tripleto de 66,3 kcal/mol. As constantes de velocidade de supressão para metanol, etanol, 2-propanol, cicloexano, tolueno, fenol e indol, conhecidos supressores por transferência de hidrogênio, e para DABCO e trietilamina, supressores por transferência de elétron, variaram entre $7,1 \times 10^6 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para metanol e $3,1 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para trietilamina.

Estudos por fotólise por pulso de laser de **1** em acetonitrila, e em presença das olefinas 2-penteno, cicloexeno, 2-metil-1-buteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2,3-dimetil-2-buteno e *trans-beta*-metil estireno e dos éteres *n*-butil vinílico e *iso*-butil vinílico, revelaram que a sua reatividade é quase independente do grau de substituição na ligação dupla, tendo sido obtidos

valores de constante de velocidade de supressão entre $8,8 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para 1,1-difeniletileno e $4,4 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o éter *n*-butil vinílico.

A partir dos valores para as constantes de velocidade de supressão observados, e para os estudos no estado estacionário, pode-se concluir que a reatividade no estado excitado triplete de S,S-dióxidotioxantona é dominada pelo caráter $n\pi^*$ do grupo carbonila.

6 Bibliografia

1. Coxon, J. M., Halton, B.; Organic Chemistry; 1 ed.; Cambridge University Press, **1974**, pp 1-105.
2. Kopecký, J. Organic Photochemistry; VCH Publishers, **1992**, pp 4.
3. Silverstein, R. M., Bassler, C. G., Morrill, I. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos: 5ª edição: Editora Guanabara Koogan S. A., **1994**, pp 262-270.
4. Gilbert, A. ; Baggot, J.; Wagner, P.J. Essencials of Molecular Photochemistry; **1990**, pp 287-288.
5. Turro, N. J. Modern molecular Photochemistry; Ed. University Science Books: CA, **1991**, pp 296-408.
6. Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*; 2ª ed.; Marcel Dekker, Inc.: N. Y., 1993.
7. Badcock, C. C., Perona, M. J., Pritchard, G. O., Rickbornm B., *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 543.
8. Turro, N. J. Modern Photochemistry; 2 ed.; Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 386-387.
9. Gilbert, A. ; Baggot, J. Essencials of Molecular Photochemistry; **1990**, pp 302-309.
10. Silva, M. T. Tese de doutorado, UFRRJ, **1999**, 2-4.
11. Searles, Jr., S. Heterocyclic Compounds. Part 2.; Ed. Interscience Publishers: N. Y., **1964**, pp 1012.
12. Koch, H., Runsink, J.; Scharf, H. D. *Tet. Letters* **1983**, *24*, 3217.
13. Carless, H. A. J.; Fekarurhobo, G. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commum.* **1984**, 667.
14. Jones, G. Organic Photochemistry; Padwa, A. , Ed., Marcel Decher: N. Y., **1981**, Vol. 5, pp 1.
15. Freilich, S. C., Peters, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3819.

16. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; Ed. University Science Books: CA, **1991**
17. Lucas, N. C. Tese de Doutorado, UFRRJ
18. Silva, M. T. Tese de doutorado, UFRRJ, **1999**, 36-41.
19. Scaiano, J. C. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 234.
20. Lindqvist, L. *C. R. Hebd. Seances, Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 263,852.
21. Komatsu, N.; Hahizume, M.; Sugita, T.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4529-4533.
22. Evans, D. A.; Faul, M. M.; Colombo, L.; Bisaha, J. J.; Clardy, J.; Cherry, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5977-5985
23. Whitesell, J. K.; Wong, M.-S. *J. Org. Chem.* **1991**,56, 4552-4554.
24. Rebiere, F.;Samuel,O.; Kagan, H. B.*J. Org. Chem.* **1991**,56,5991-5999.
25. Posner, G. H. In *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*; Patai, S., Rappoport, Z., Stirling, C. J. M., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: New York, **1988**; pp 823-850.
26. Posner, G. H. *Acc. Chem. Res.* 1987, 20, 72-78.
27. Solladit, G. *Synthesis* **1981**, 185-196.
28. Yomoji, N.; Satoh, S.; Ogawa, S.; Sato, R. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 673-676
29. Still, I. W. J. In *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*; Patai, S.; Rappaport, 2.; Stirling, C. J. M., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, **1988**; pp 873-887.
30. Kowalewski, R.; Margaretha, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1374-1375.
31. Block, E. Q. *Rep. Sulfur Chem.* **1969**, 4, 315-326.
32. William S. Jenks, Guo Y.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 857-864
33. Jenks S. W.; Lee W.; Shutters D. J. *Phys. Chem.* **1994**, 98, 2282-2289. 34. Jenks S. W.; Gregory D. D.; Wan Z. *J. Phys. Chem.* **1997**, 119, 94-102
35. El Amoudi, M. S. E. F.; Geneste, P.; Olive´, J.-L. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4258-4262.
36. Still, I. W. J.; Arora, P. C.; Hasan, S. K.; Kutney, G. W.; Lo, L. Y. T.; Turnbull, K. *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 199-209.

37. Still, I. W. J.; Arora, P. C.; Chauhan, M. S.; Kwan, M.-H.; Thomas, M. T. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 455-470.
38. Jenks, W. S.; Gregory, D. D.; Guo, Y.; Lee, W.; Tetzlaff, T., *Org. Photochem.* **1997**, *12*.
39. Still, I. W. J. In *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*; Patai, S., Rappaport, Z., Stirling, C. J. M., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, **1988**; pp 873-887.
40. Shelton, J. R.; Davis, K. E. *Int. J. Sulfur Chem.* **1973**, *8*, 217-228.
41. Gurria, G. M.; Posner, G. H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2419-2420.
42. Lu'dersdorf, R.; Khait, I.; Muszkat, K. A.; Praefcke, K.; Margaretha, P. *Phosphorus Sulfur* **1981**, *12*, 37-54.
43. Khait, I.; Lu'dersdorf, R.; Muszkat, K. A.; Praefcke, K. *J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2* **1981**, 1417-1429.
44. Schultz, A. G.; Schlessinger, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1294-1295
45. Capps, N. K.; Davies, G. M.; Hitchcock, P. B.; McCabe, R. W.; Young, D. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 199-200.
46. Gajurel, C. L. *Indian J. Chem. B* **1986**, *25*, 319-320.
47. a) Nakazumi, H.; Ueyama, T.; Kitao, T. *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 193. B) Nakazumi, H.; Ueyama, T.; Kitao, T. *J. Heterocyclic Chem.* **1985**, *22*, 1993.
48. Nishio, M.; Ito, S. *Chem. Abstr.* **1952**, *77* 34344v.
49. a) Holshouser, M.K.; Loeffler, L. J.; Hall, I. H. *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 853. B) Holshouser, M.K.; Loeffler, L.J. *J. Pharm. Sci.* **1982**, *71*, 715. C) Holshouser, M.K.; Loeffler, L.J.; Hall, I.H. *J. Pharm. Sci.* **1982**, *71*, 857. D) Wang, H.K.; Bastow, K.F.; Cosentino, L.M.; Lee, K. -H. *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1975.
50. Ilvespaa, A. Haas, G. *Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 207160p.
51. Bouchara, E. *Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 163409s.
52. Wang, H.K.; Bastow, K.F.; Cosentino, L.M.; Lee, K. -H. *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1975.

53. Dhanak, D.; Keenan, R.M.; Burton, G.; kaura, A.; Darcy, M.G.; Shah, D.H.; Ridgers,L.H.; Breen, A.; Lavery, P.; Tew, D.G.; West, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 39, 1975.
54. Sano, T.; Saijo, K.; Yokomori, S.; Nakashima, Y.; Hatayama, K. *Chem. Abstr.* **1992**, 116, 174149j.
55. Lombardino, J.G.; Otterness, I.G.; Muren, J.F. *Chem. Abstr.* **1981**, 95, 62201m. b)
Lombardino, J.G.; Otterness, I.G. *J. Med.* **1981**, 24, 830.
56. Jenks, W.S.; Taylor, L.M.; Guo, Y.; Wan, Z. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7155.
57. Kharasch, N. ; Khodair, A. I. A. *J. Chem Soc.,Chem.Commun*, **1967**, 98-100
58. Nakai, M.; Furukawa, N.; Oac, S.; Nakabayashi, T. *Bull, Chem. Soc. Japan* **1972**, 45, 1117-1119
59. Khodair, A. I.; Nakabayashi, T.; Kharasch, N. *Intl. J. Sulfur Chem.* **1973**, 8, 37-41
60. Still I. W. J.; Thomas M. T. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2730-2734
61. Jockusch, Steffen; Dedola, Giuseppe; Lem, George; Turro, Nicholas J. J. *Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9126-9129.
62. Netto-Ferreira, J. C., Scaiano, J. C. *Quím. Nova.* **1999**, 22, N° 4, páginas 516-521
63. Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7747-7753