

MOLÉCULAS BIFUNCIONAIS: NOVAS EVIDÊNCIAS DA OCORRÊNCIA SIMULTÂNEA DOS REARRANJOS FOTOQUÍMICOS DI- π - & π -METANO.

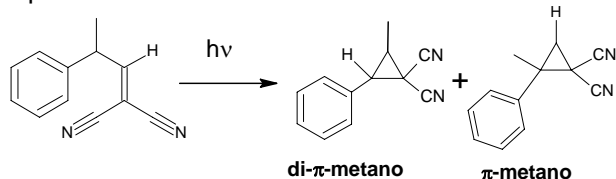
Leonardo Silva Defante (GD)¹; Jhones Trindade Hubner (GD)¹
Aurélio Baird Buarque Ferreira (PQ)¹ e Francisco de Assis da Silva (PQ)^{1*} (fasilva@ufrj.br).

1- Depto. de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Antiga Rio São Paulo Km 47, Seropédica, R.J.

Palavras Chave: Fotoquímica, Homoconjugação,

Introdução

Estados excitados primários (Franck-Condon) de moléculas bifuncionais, apresentam propriedades onde internamente, um cromóforo pode influenciar ao outro. Neste contexto, diferentes processos podem ocorrer a partir da absorção do fóton: formação de exciplexo; transferência de energia intra-molecular e ciclo-adição. Em trabalho inicial observou-se a ocorrência simultânea dos rearranjos fotoquímicos di- π - e π -metano a partir de compostos contendo o sistema arilvinil-metano (esquema abaixo). Diferentes ciclopropanos foram evidenciados, frutos da competição entre mecanismos de estado excitado singlete (S_1 e S_2) decorrentes de uma excitação localizada na ligação dupla e outra distribuída entre os cromóforos [1].



Neste trabalho se relata resultados da irradiação de moléculas do sistema diarilvinil-metano.

Resultados e Discussão

Os compostos bifuncionais descritos: (DFHDCN e DFMDCN – 244 e 258g/mol), foram obtidos por condensações de Knoevenagel de malononitrila com 1, 1- difenil -etanal e -propanona^[2, 3]. Soluções em clorofórmio espectroscópico, de $9,22 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de DFHDCN e $1,17 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de DFMDCN colocados em tubos de quartzo em atmosfera de argônio, ficaram sob irradiação durante doze horas. As irradiações foram realizadas em reator Rayonet, dotado de lâmpadas de mercúrio emitindo em 300nm (RPR 3000). Análises por CCD, RMN ¹H e ¹³C e CG/ EM das misturas reacionais demonstram: Consumo total das olefinas iniciais; formação dos ciclopropanos de PM similares aos reagentes e, por integração, as razões indicadas pelo esquema a seguir. Os dados espectroscópicos dos ciclopropanos estão em concordância com aqueles observados em trabalhos anteriores^[1 e 3]. Dados de HMQC e HMBC são utilizados para comprovar as estruturas. Em seqüência, as tabelas 1 e 2 fornecem os dados espectroscópicos de produtos e o efeito da polaridade do solvente sobre o rendimento químico do rearranjo di- π -metano.

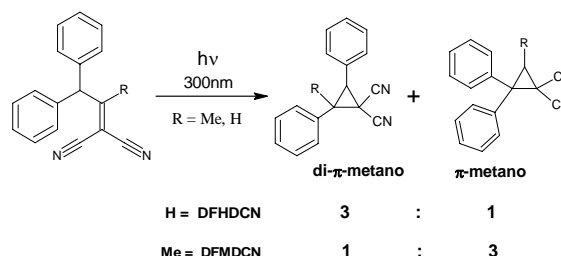


Tabela 1: Dados espectroscópicos dos produtos de irradiação.

Reagente	Di- π -metano	π -metano
DFHDCN	2 CH: 3,7ppm (s) 39,5ppm 244 g.mol ⁻¹	CH ₂ : 2,62ppm (s) 29ppm 244 g.mol ⁻¹
DFMDCN	CH: 1,91ppm (s) CH ₃ : 1,64ppm (s) 1:3 - 258 g.mol ⁻¹	CH: 2,9ppm (q) CH ₃ : 1,6ppm (d) 3:1 - 258 g.mol ⁻¹

Tabela 2: Irradiações de DFMDCN a 300nm (12 h).

SOLVENTE	DI- π -MET	π -MET	π -MET / DI- π -
Hexano	65,05%	34,95	0,54
CH ₂ Cl ₂	20,95%	79,05	3,8
CH ₃ CN	13,8%	86,2	6,2

Experimentos usando diferentes sensibilizadores sugerem que os rearranjos ocorram através de estado excitado singlete (S_1 e S_2) e novamente a razão entre os mecanismos sofre influência da polaridade do meio reacional, porém, com estes novos modelos, o resultado sugere inversão de mecanismos entre S_1 e S_2 ; provavelmente em consequência da formação de complexos de transferência de cargas no estado excitado¹.

Conclusões

A irradiação destes compostos leva a competição entre diferentes mecanismos; consequência da interação ou não entre os cromóforos. A geometria de estado excitado, influenciada por estados primários, pode favorecer a um ou outro processo.

Agradecimentos

Agradecimentos a CNPq, FAPERJ.

[1] Silva, F.A.; Ferreira, A.B.B.; Newmann, M.G.; *J. Bras. Chem. Soc.*; 10(5); 375; **1999**.

[2] Patai, S.; *The Chemistry of the Carbonyl Group*; Interscience (John Wiley & Sons); 593; **1966**.

[3] Hixsson, S.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; 98; 1271; **1976**.