

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

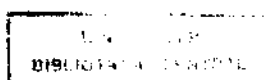
" ESTUDO DA REATIVIDADE DE DIAZOQUINONAS FRENTE A
ENAMINONAS : OBTENÇÃO DE AZO-COMPOSTOS COM
POTENCIAL EM ÓPTICA NÃO-LINEAR "

Luciana Jansen de Oliveira Figueiredo

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Concetta Kascheres

Campinas - 1995



UNPAGE IQ
N. 17711 CAMO
F 7 69
V.
T 26209
P 433195
R 13,00
02/12/95
MPCO, M. RCO. 21028 -4



Dedico este trabalho ao meu marido

Francisco

e a meus pais

Ferdinando e Marlete

AGRADECIMENTOS

À direção do Instituto de Química, pelas condições materiais fornecidas ;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa da UNICAMP (FAEP) e especialmente à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) , pelos auxílios concedidos ;

Aos funcionários do Instituto de Química, pelo apoio técnico ;

Aos amigos e colegas do Instituto de Química ; especialmente Regina, Gina, Rodinei e Ilza pela ajuda e amizade dentro do laboratório ;

À minha querida orientadora Connie, que com sua dedicação, carinho e atenção me proporcionou um convívio dos mais agradáveis ao longo dos anos que trabalhamos juntas , além da orientação profissional necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria também de agradecer aos meus pais Ferdinando e Marlete, à minha avó Guiomar, aos meus irmãos Márcio e Renato, e à Sílvia por estarem sempre dispostos a colaborar nos momentos em que foi preciso; e à minha pequena Marina por ter colaborado sendo uma boa menina para que eu pudesse finalizar a montagem da tese.

E ao meu querido Chico por todo o seu apoio e compreensão, sem eles não teria sido possível a conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

Introdução	1
------------	---

CAPÍTULO 2

Objetivos	25
-----------	----

CAPÍTULO 3

Reações de o-Diazoquinonas com Enaminonas

3.1- Preparação das o-Diazoquinonas	27
3.2- Preparação das Enaminonas	28
3.3- Reações das o-Diazoquinonas com Enaminonas	28
3.3.1- Reações na Presença de Catalisadores	33
3.3.2- Reações Térmicas	34
3.4- Reações entre o-Hidróxi Sais de Diazônio e Enaminonas	36
3.5- Cálculos Teóricos de Orbitais Moleculares de Fronteira	42
3.6- Reações entre o-Diazoquinonas e Enaminonas Cíclicas	53
3.6.1- Preparação das Enaminonas Cíclicas	53
3.6.2- Reações Efetuadas	53
3.7- Reações entre o-diazoquinonas e enaminonas Terciárias	58
3.7.1- Preparação das Enaminonas	58
3.7.2- Reações Efetuadas	58

CAPÍTULO 4

Reações de outras Diazoquinonas com Enaminonas

4.1- Reações da p-Diazoquinona com Enaminonas	60
4.2- Reações com Diazo-naftoquinona	63
4.2.1- Preparação das Diazo-naftoquinonas	63
4.2.2- Reações efetuadas	64
4.3- Reações com Fenantreno- e Antraceno-diazoquinona	65
4.3.1- Preparação das Diazoquinonas	65
4.3.2- Reações Efetuadas	66

CAPÍTULO 5

Avaliação do Potencial dos Produtos de Azo-acoplamento em Óptica Não-Linear

5.1- Retrospectiva	67
5.2- Método Solvatocrômico	68
5.3- Métodos Mecânico-Quânticos	83
5.3.1- Método de Soma-Sobre-Estados	83
5.3.2- Método de Campo-Finito	86

CAPÍTULO 6

Conclusão	101
-----------	-----

CAPÍTULO 7

Parte Experimental	103
--------------------	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
----------------------------	-----

APÊNDICE 1 - FORMULÁRIO

APÊNDICE 2 - DADOS ESPECTROSCÓPICOS

APÊNDICE 3 - RESUMO DE CÁLCULOS TEÓRICOS

RESUMO

Neste trabalho é descrita a síntese em um frasco só de compostos α -(fenilhidróxi)azo-enaminonas, altamente conjugados a partir da reação de azo-acoplamento entre diazoquinonas e enaminonas. A natureza dos substituintes, doadores ou retiradores de densidade eletrônica, ligados à diazoquinona influencia o rendimento destas reações; além de proporcionar a estes produtos conjugação do tipo “empurra-puxa” para os casos de grupos retiradores de densidade eletrônica ligados ao anel benzênico.

Este tipo de conjugação torna estes compostos potencialmente úteis em óptica não-linear, como geradores de segundo harmônico.

O potencial destes novos azo-compostos em óptica não-linear foi avaliado com sucesso pelo método de Campo-finito, através de cálculos teóricos semi-empíricos de orbitais moleculares. Os resultados destes cálculos se mostraram bastante animadores para azo-compostos com conjugação “empurra-puxa”; com valores de coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática até três vezes maiores do que o calculado pelo mesmo método para p-Nitroanilina (frequentemente utilizada como referência para compostos orgânicos geradores de segundo harmônico).

Outros métodos alternativos, como Soma-sobre-estados e Método solvatocrômico, também foram testados; porém se mostraram menos confiáveis ou inadequados na descrição da hiperpolarizabilidade molecular deste tipo de compostos.

ABSTRACT

A one-pot synthesis of novel α -(hydroxyphenyl)azo-enaminones is described, in which these highly conjugated compounds are formed through an azo-coupling reaction between quinone diazides and enaminones. The trend in yields observed for these reactions indicates a dependence on the electron donating or withdrawing nature of the substituents on the quinone diazide.

The presence of electron withdrawing groups attached to the phenyl ring imparts push-pull conjugation to these compounds. This property makes these compounds potentially useful for nonlinear optics as second harmonic generators.

In this work the potential of these α -azoenaminones as second harmonic generators is successively evaluated with semi-empirical molecular orbital calculations using the Finite-field formalism. The results obtained for push-pull α -azoenaminones indicate a second-order molecular polarizability coefficient that can be three times larger than p-Nitroaniline (normally used as a reference for organic second harmonic generators).

The Sum-over-states formalism and the Solvatochromic method were also used but proved to be less reliable or inadequate for this kind of compound.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Este trabalho se dedica ao estudo das reações de uma classe de compostos α -diazocarbonílicos (diazocetonas) com enaminonas, sistemas que possuem reatividade bastante interessante.

Enaminonas são compostos que possuem um núcleo altamente conjugado, $N=C-C=O$, como mostrado na figura abaixo.

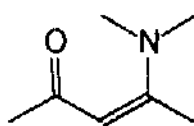
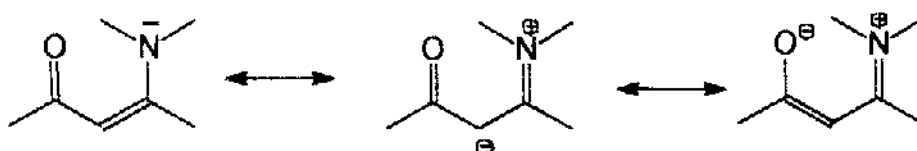


Figura 1: Representação esquemática de enaminona.

Esta conjugação promove possibilidade de reações em centros nucleofílicos (O, C- α , N) e eletrofílicos (C=O, C- β), daí nosso interesse nas reações deste sistema.



Compostos α -diazocarbonílicos, ou α -diazocetonas, são sistemas que possuem um grupamento $C=N=N$ (diaz) vizinho a um grupamento carbonila (C=O).

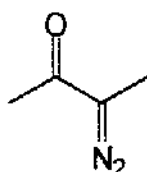
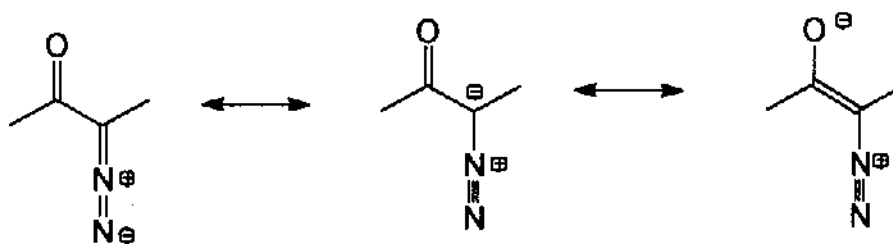


Figura 2: Representação esquemática de α -diazocetona.

Esta proximidade entre os dois grupos confere a estas estruturas relativa estabilidade, podendo normalmente ser isoladas e purificadas.



Compostos α -diazocarbonílicos podem reagir com perda ou retenção de nitrogênio molecular; diferentes espécies reativas estão envolvidas nestas reações, como mostrado a seguir;

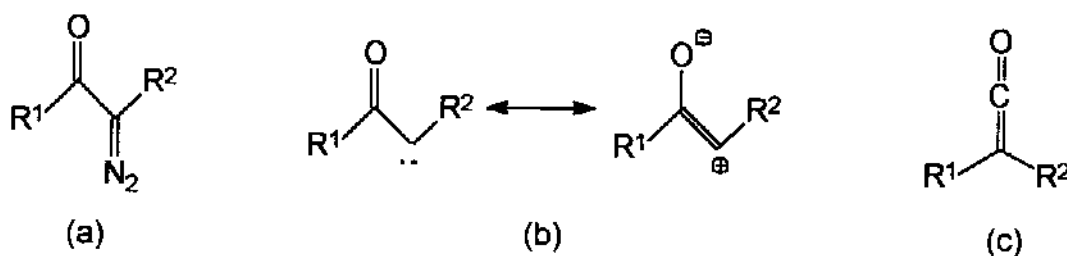
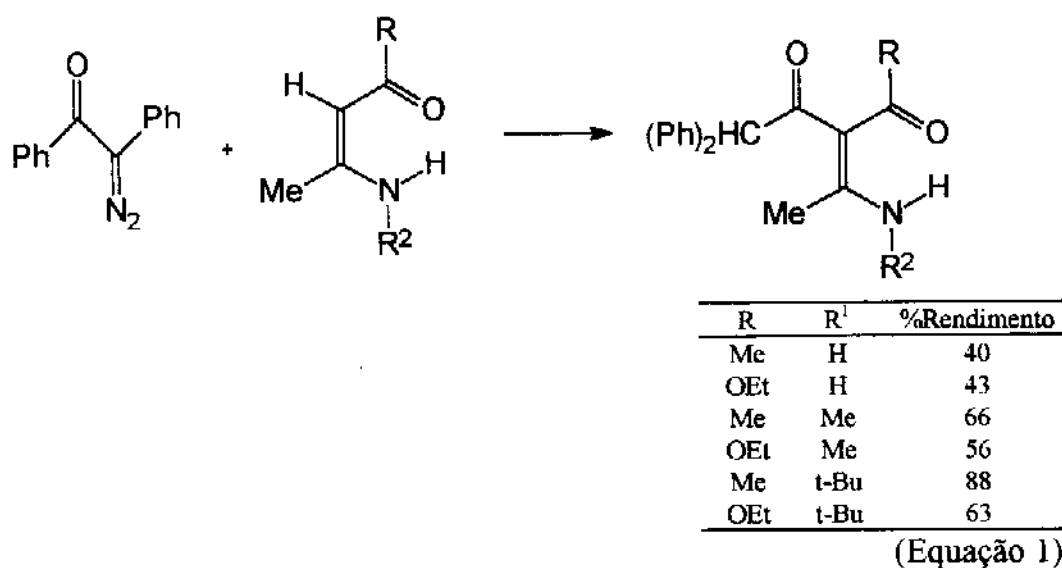


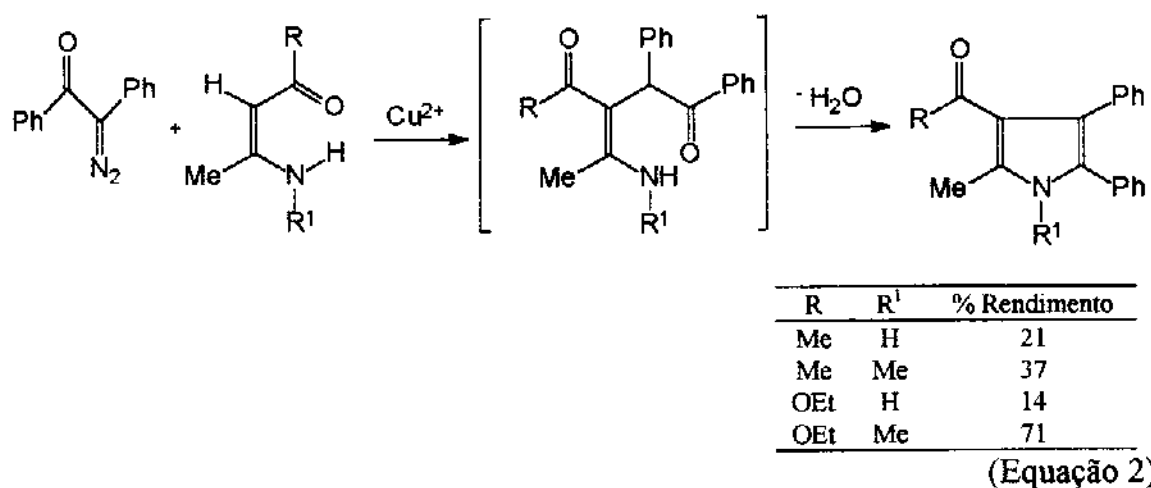
Figura 3: Possíveis espécies reativas envolvidas nas reações de α -diazocetonas: a) a própria diazocetona, b) intermediário cetocarbeno e c) ceteno.

No caso específico das reações entre α -diazocarbonílicos e enaminonas, temos observado reatividade diversificada dependendo do sistema diazocarbonílico e das condições de reação empregadas.

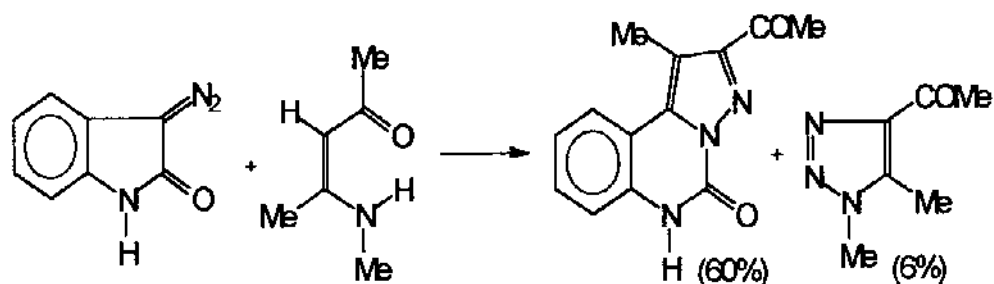
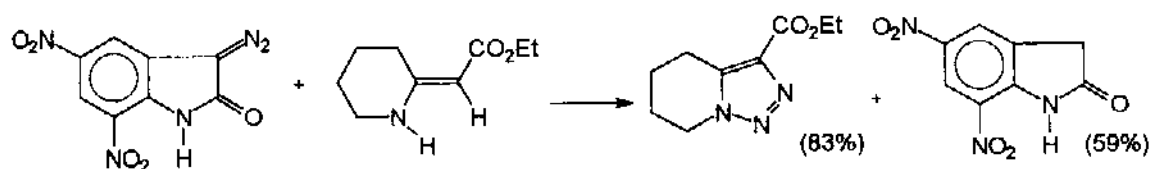
Por exemplo no caso da diazodifeniletanona reagindo com enaminonas via intermediário difenilceteno observou-se a formação de α -cetoenaminonas ¹ (Equação 1):



Por outro lado, este mesmo tipo de diazocetona pode reagir via intermediário cetocarbenóide, quando em presença de catalisadores capazes de estabilizar este intermediário (geralmente sais de cobre ou ródio). Reações de α -diazocetonas acíclicas com enaminonas na presença de catalisador, como acetilacetato de cobre por exemplo, levam a formação de pirróis² (Equação 2):



Podemos citar também, em nosso grupo de pesquisa, exemplos interessantes de reações entre compostos α -diazocarbonílicos heterocíclicos e enaminonas fornecendo produtos heterocíclicos nitrogenados com potencial interesse biológico; pirazoloquinazolinonas e triazóis^{3,4} (Equações 3 e 4):

(Equação 3)³(Equação 4)⁴

Diazoquinonas são sistemas diazocarbonílicos cíclicos derivados de sais de diazônio hidroxissubstituídos; devido às suas propriedades diferenciadas, estes compostos ocupam posição intermediária entre sais de diazônio e diazocetonas alifáticas em termos de reatividade.

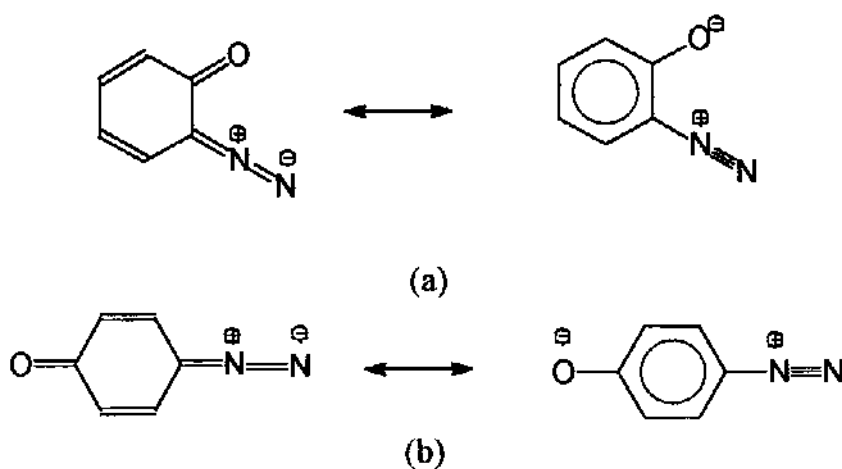
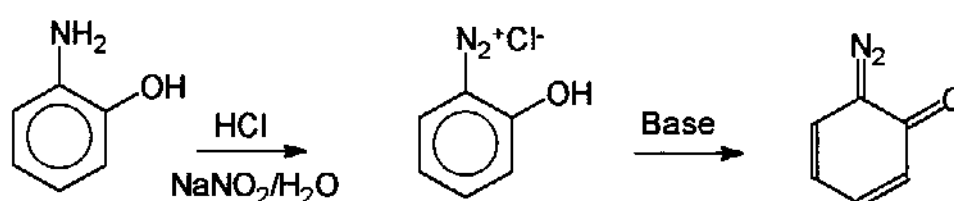


Figura 4: Representação esquemática de o-diazoquinona (a) e p-diazoquinona (b).

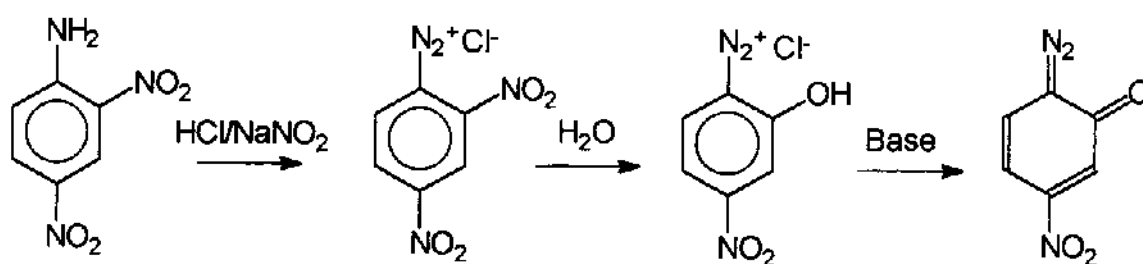
Os métodos de síntese de diazocetonas e de sais de diazônio são comumente utilizados na síntese de diazoquinonas. Em linhas gerais podemos destacar cinco métodos gerais de síntese de diazoquinonas:⁵

- Diazotação de aminofenóis:^{5a}



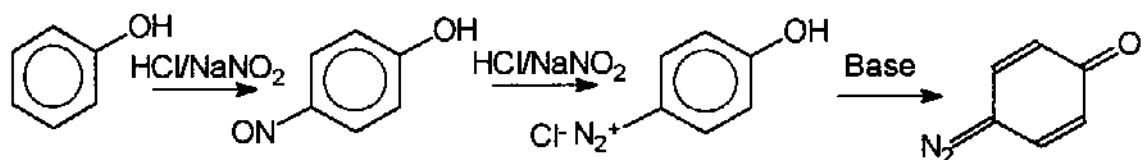
(Equação 5)

- Diazotação de aminas aromáticas nitro-, sulfo-, metóxi- ou halogenosubstituídas com posterior introdução de um grupo hidroxila ao sal de diazônio formado, como por exemplo:^{5b}



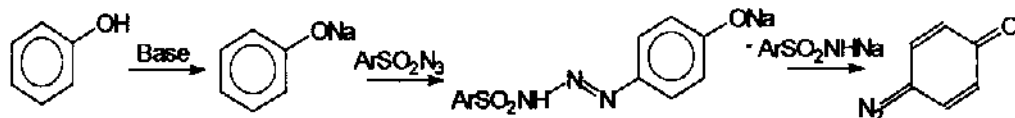
(Equação 6)

- A partir de fenóis, com a introdução do grupo diazo:^{5c,5d}



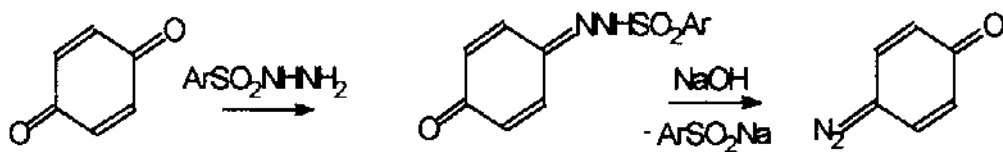
19 hs de reação

(Equação 7)^{5c}



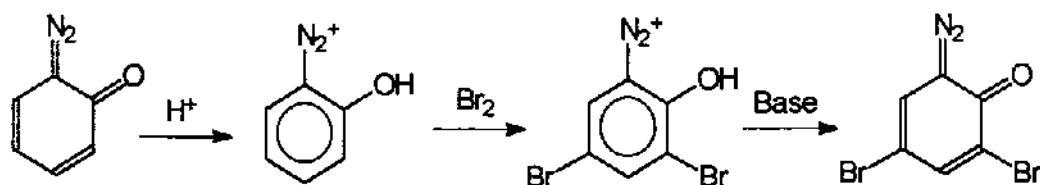
(Equação 8)^{5d}

- A partir de quinonas, passando por p-toluenosulfonilhidrazonas:^{5e}



(Equação 9)

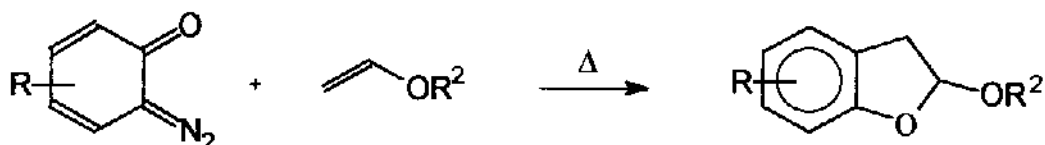
- Pela introdução de novos substituintes numa diazoquinona previamente sintetizada:^{5f}



(Equação 10)

Diazoquinonas geralmente são extremamente sensíveis à luz e calor, sendo amplamente utilizadas na síntese de explosivos, de corantes fotossensíveis e na indústria de fotolitografia; no laboratório são peças chave na síntese de compostos que por outras rotas sintéticas seriam de difícil acesso.⁵

Um exemplo é a síntese de dihidrobenzofuranos⁶ a partir da reação entre o-diazoquinonas substituídas e éteres vinílicos. Neste caso 2,3-dihidrobenzofuranos, unidade presente em produtos naturais de grande importância como morfina, alfatoxinas e versicolorinas, são obtidos numa rota direta e regioespecífica (Equação 11):

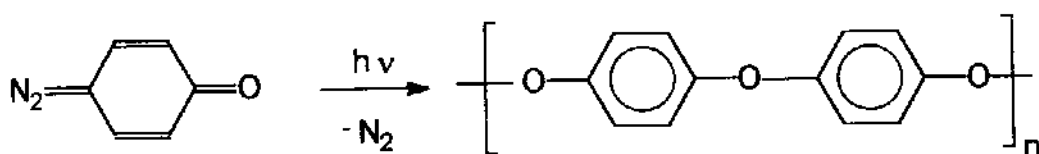
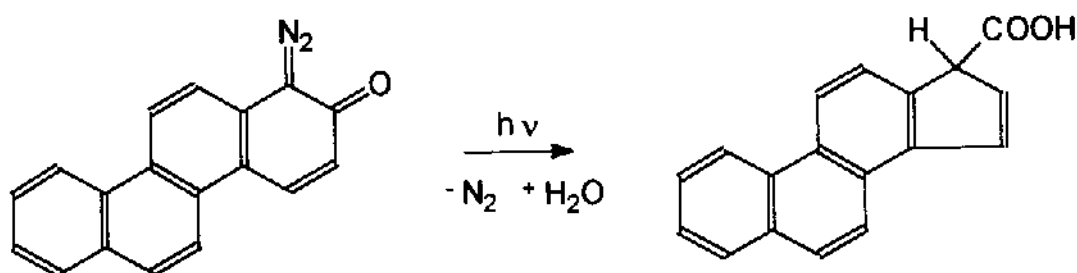


R	R ²	% Rendimento
H	Et	-
Cl	Et	55
Cl	COMe	47

(Equação 11)

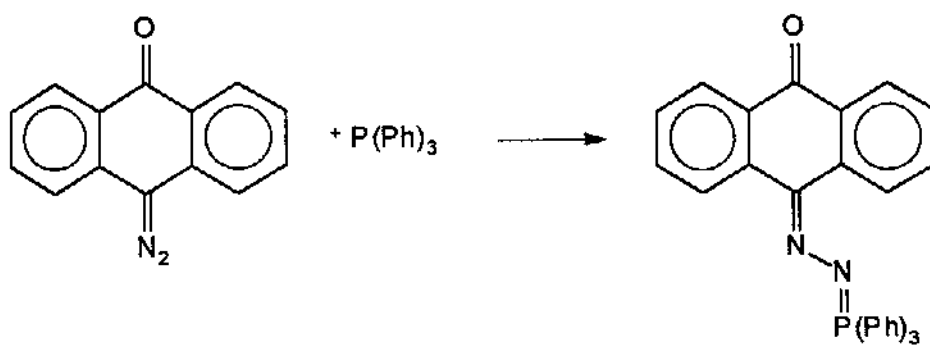
Neste caso observa-se reação via cetocarbeno, obtido na decomposição térmica destas o-diazoquinonas.

Entretanto diazoquinonas podem reagir tanto com retenção quanto com eliminação de nitrogênio molecular, dependendo das condições de síntese. Reações envolvendo intermediários cetocarbeno de diazoquinonas são geralmente observadas em condições drásticas, isto é costuma-se gerar este intermediário via decomposição térmica, como mostrado na equação 7, ou fotoquímica:⁵

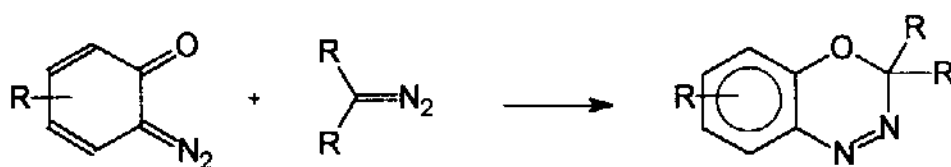
(Equação 12)^{5g}(Equação 13)^{5h}

Já reações com retenção de nitrogênio molecular costumam exigir condições mais brandas. Vários exemplos de diazoquinonas reagindo com nucleófilos com retenção de nitrogênio são reportados na literatura:^{5,7}

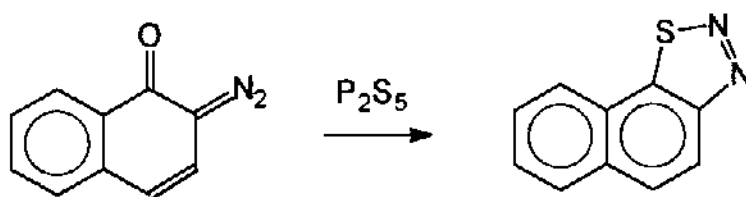
(Equação 14)^{7a}



(Equação 15)^{7b}

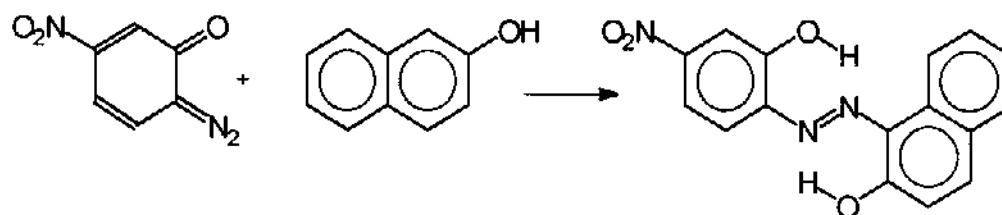
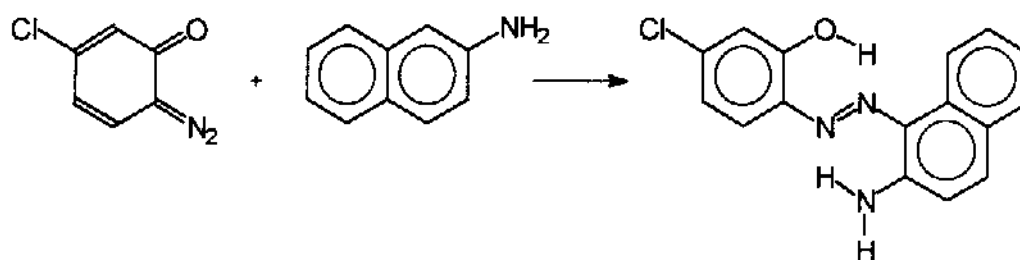
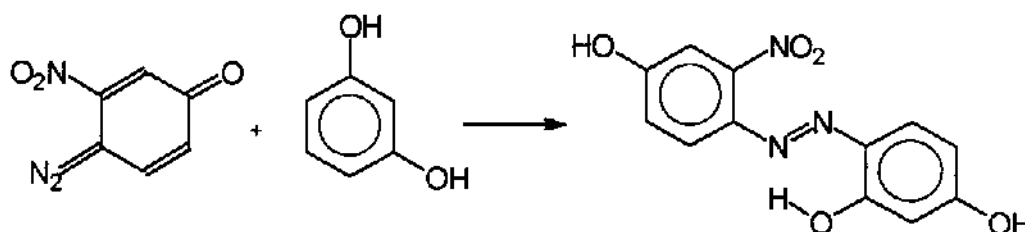


(Equação 16)⁵ⁱ

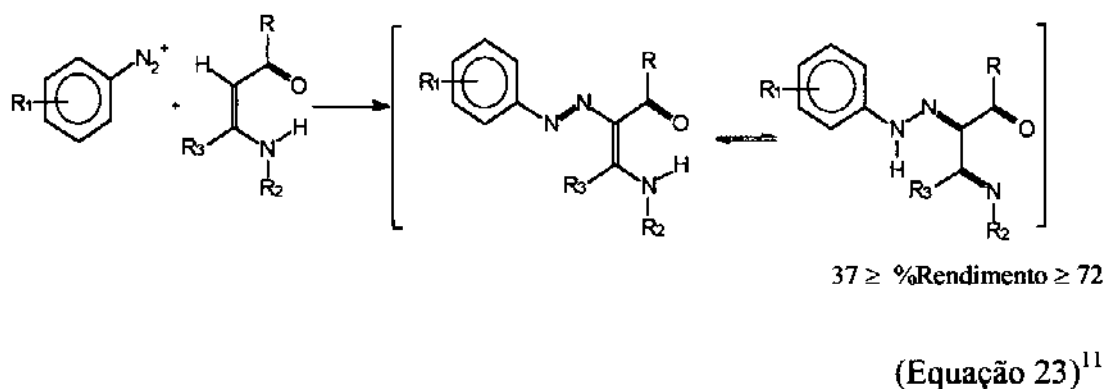
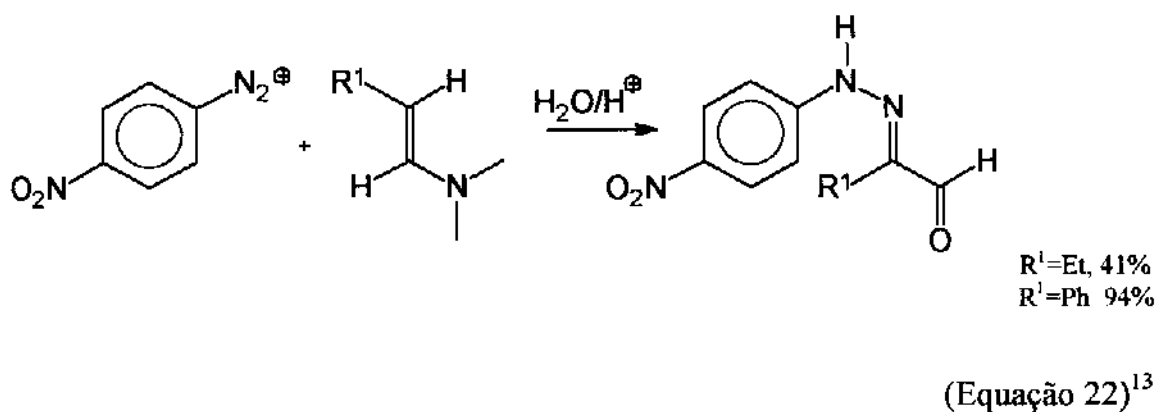
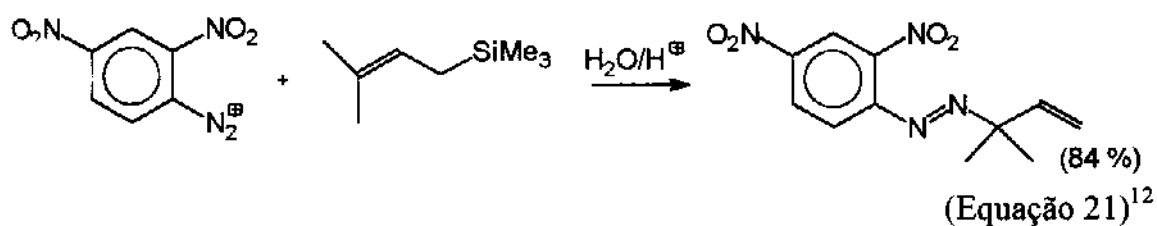


(Equação 17)^{5j}

A maior parte das reações de diazoquinonas com retenção de nitrogênio molecular leva à formação de hidróxiazó-corantes, estas reações são muito utilizadas industrialmente.^{5,8,9,10}

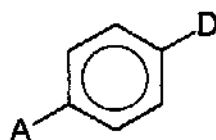
(Equação 18)⁸(Equação 19)⁹(Equação 20)¹⁰

Nestas reações diazoquinonas apresentam um comportamento típico de sal de diazônio; sais de diazônio aromáticos são inclusive uma fonte interessante para produtos de azo acoplamento.^{12,13,11}



Produtos de azo-acoplamento altamente conjugados, e especialmente aqueles que incorporam grupos aceptores e doadores de densidade eletrônica conjugados ao esqueleto azo-aromático, frequentemente possuem propriedades ópticas bastante interessantes.

Compostos orgânicos contendo elétrons π conjugados a grupos doadores (D) e aceptores (A) de densidade eletrônica vêm sendo intensivamente estudados visando aplicações em óptica não-linear, especialmente em geração de segundo harmônico (SHG - Second Harmonic Generation). Este efeito não-linear de segunda ordem observado em compostos orgânicos é diretamente relacionado à conjugação "empurra - puxa" observada em estruturas altamente polarizáveis e capazes de, sob irradiação luminosa de grande intensidade, alterar a frequência da radiação incidente através da polarização deste material e conseqüente indução de um dipolo elétrico no meio. A interação da componente elétrica da radiação eletromagnética incidente com este dipolo induzido é responsável pela resposta óptica não-linear.¹⁴



Os experimentos de Franken e colaboradores¹⁵ marcaram o "nascimento" da óptica não-linear em 1961, quando um laser de rubi (6942 Å) foi incidido sobre um cristal de quartzo e observou-se que a frequência da radiação era duplicada (3471Å) ao passar pelo cristal. O grupo de Franken comprovou com este experimento que ondas ópticas seguem o princípio de geração de harmônico, conhecido desde o início do século. Um detalhe essencial para a observação deste fenômeno de geração de harmônico em sinais ópticos é a intensidade da radiação incidente, que deve ser da ordem de 2,5 kW/cm², sendo para tanto necessária radiação emitida por lasers.

Inicialmente os materiais estudados foram cristais inorgânicos - como: quartzo, K_3PO_4 , NH_4PO_4 , $LiNbO_3$, entre outros. Destes podemos destacar o niobato de lítio ($LiNbO_3$) que ainda hoje vem sendo muito utilizado como gerador de segundo harmônico.

Em 1968 os primeiros experimentos com cristais orgânicos foram desenvolvidos por Kurtz e Perry ¹⁶ que observaram a geração de segundo harmônico a partir de cristais de uréia. A eficiência dos cristais de uréia se mostrou consideravelmente melhor do que as dos materiais inorgânicos utilizados, o que imediatamente despertou o interesse para a utilização de cristais orgânicos em óptica não-linear. Entretanto uma séria restrição à utilização destes cristais como geradores de segundo harmônico é que para se observar este fenômeno no estado sólido é necessária cristalização não-centrosimétrica, e cerca de 80 - 90% dos cristais orgânicos cristaliza de forma centrosimétrica.

Num cristal a polarizabilidade pode ser representada como;¹⁷

$$P = P_0 + \chi^1 E + \chi^2 E^2 + \chi^3 E^3 + \dots \quad (\text{Equação 24})$$

onde: P = polarização do cristal ao ser submetido a um campo E ,
 P_0 = polarização inicial do cristal ;
 χ^1 = polarizabilidade , ou susceptibilidade óptica;
 E = campo elétrico associado à radiação eletromagnética incidente ;
 χ^2 = susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem ;
 χ^3 = susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem.

sendo χ^2 a susceptibilidade optica não linear de segunda ordem , responsável pela geração de segundo harmônico em cristais e igual a zero num meio centrosimétrico.

Grande parte do desenvolvimento da óptica não-linear se deve a necessidade do setor de telecomunicações processar mais eficientemente a transmissão de informações. Com o desenvolvimento de fibras ópticas passou-se a

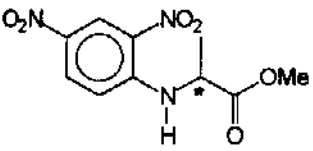
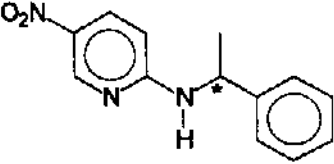
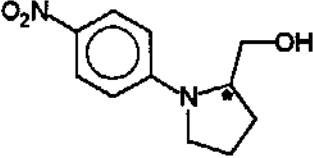
transmitir informação através de sinais luminosos e os dispositivos eletrônicos necessários para converter sinais luminosos em eletrônicos não conseguiram ainda alcançar a velocidade de processamento das fibras ópticas. Daí o interesse em materiais com propriedades ópticas não lineares, para a construção de dispositivos mais eficientes.

Compostos orgânicos costumam apresentar, como já mencionado anteriormente, propriedades ópticas não-lineares superiores às dos cristais inorgânicos e a relativa facilidade com que se pode modificar estruturalmente moléculas orgânicas torna-as ainda mais atraentes para SHG, possibilitando a modulação deste efeito com a escolha de grupos doadores e aceptores apropriados.

Passou-se então a estudar maneiras alternativas para a observação da geração de segundo harmônico em compostos orgânicos, devido à restrição de cristalização centrosimétrica.

Uma maneira elegante encontrada para a quebra de simetria no estado sólido é a incorporação de centros assimétricos na molécula:

Tabela 1: Exemplos de Moléculas Orgânicas Quirais que Apresentam Geração de Segundo Harmônico (SHG) no Sólido.¹⁸

Estrutura	Composto	Eficiência (uréia = 1)
	MAP	10
	MBANP	81
	NNP	150

MAP = 2,4- Dinitrofenil-L-alaninametiléster.

MBANP = (-)-2-(α -metilbenzilamino)-5-Nitropiridina.

NNP = N-(4-nitrofenil)-L- Prolinol.

A incorporação de substituintes não quirais também pode levar a quebra de simetria no estado sólido, um exemplo interessante é o do par *p*-nitroanilina / *o*-metil-*p*-nitroanilina. A *p*-nitroanilina cristaliza de forma centrosimétrica, portanto não apresenta geração de segundo harmônico no sólido, mas com a incorporação do substituinte orto-metil esta simetria no estado sólido é quebrada e os cristais de *o*-metil-*p*-nitroanilina possuem eficiência para SHG 80 vezes maior do que uréia.¹⁷

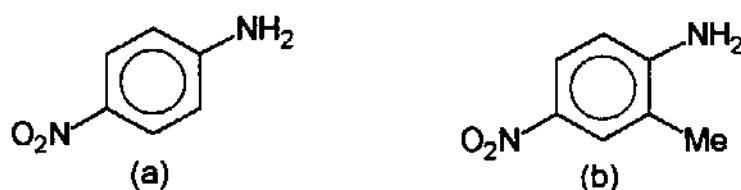


Figura 5: *p*-Nitroanilina (a) e *o*-metil-*p*-Nitroanilina (b) .

Entretanto o que realmente impulsionou a pesquisa de moléculas orgânicas para óptica não-linear foi o desenvolvimento da técnica “Geração de Segundo Harmônico Induzida por Voltagem Externa” conhecida pela sigla EFISH. Nesta técnica as medidas são feitas em solução da substância a qual se deseja determinar a geração do segundo harmônico, e os momentos dipolares deste soluto são alinhados pela presença de um campo elétrico externo; quebra-se assim a simetria do meio.

Vale a pena ressaltar que neste tipo de experiência avalia-se o potencial “molecular” de geração de segundo harmônico, denominado de coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática e diretamente relacionado à susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem.

Moléculas altamente polarizáveis têm sua polarização descrita como:

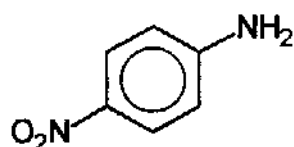
$$P = P_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (\text{Equação 25})$$

onde: P = polarização da molécula ao ser submetida a um campo E ,
 P_0 = polarização inicial da molécula ;
 α = polarizabilidade (ou constante de polarização) ;
 E = campo elétrico associado à radiação eletromagnética incidente ;
 β = coeficiente de (hiper)polarizabilidade quadrática ;
 γ = coeficiente de hiperpolarizabilidade cúbica.

Frequentemente moléculas orgânicas contendo elétrons π conjugados a grupos doadores e aceptores de densidade eletrônica possuem coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática consideravelmente grande. Isso não implica na geração de segundo harmônico no sólido, devido à restrições de simetria já mencionadas, mas caracteriza uma molécula como ativa para óptica não-linear.

Uma aplicação interessante para este tipo de estrutura é em polímeros para óptica não linear, onde este tipo de molécula é incorporada à filmes poliméricos. Utiliza-se voltagem externa para a orientação das moléculas geradoras de segundo harmônico nestes filmes e costuma-se trabalhar em temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea .

Mais uma vez a p-nitroanilina é um exemplo interessante a ser ressaltado; como já mencionado cristais de p-nitroanilina não geram segundo harmônico mas o coeficiente β determinado por EFISH caracteriza esta molécula como geradora de segundo harmônico:



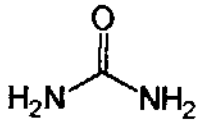
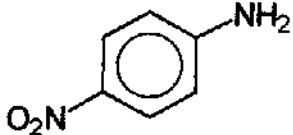
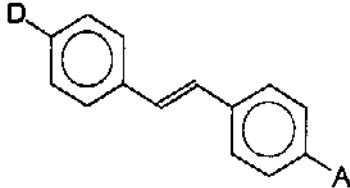
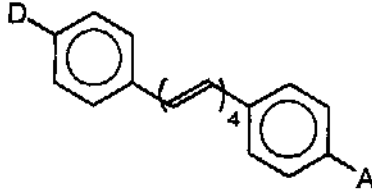
$$\beta = 12 \times 10^{-30} \text{ esu}$$

Figura 6: Coeficiente β medido para p-nitroanilina a 1907 nm, utilizando-se dioxano como solvente.¹⁹

Com o desenvolvimento da técnica EFISH um grande número de moléculas orgânicas extensivamente conjugadas vêm sendo estudadas visando sua aplicação em óptica não-linear a partir da avaliação de seus coeficientes de hiperpolarizabilidade quadrática (β).

Algumas relações interessantes entre este coeficiente (β) e a estrutura já foram estabelecidas e se baseiam principalmente nos itens (a) tipo de conjugação, (b) extensão da conjugação e (c) planaridade do sistema. A seguir exemplificamos a dependência da hiperpolarizabilidade quadrática molecular com o tipo e extensão da conjugação.

Tabela 2: Exemplos ilustrativos da relação entre o coeficiente β (medido por EFISH a 1907nm) e estrutura molecular.²⁰

Coeficiente β		Exemplos Representativos
Valor x 10^{-30} esu	Classificação	
0,001-0,1	irrisório	moléculas diatômicas, triatômicas
0,1 - 1,0	pequeno	uréia 
1,0 - 10	modesto	benzenos conjugados 
10 - 100	grande	stilbenos conjugados 
100 - 1000	muito grande	conjugação estendida 

A planaridade do esqueleto molecular conjugado também é um quesito muito importante nos materiais orgânicos para óptica não linear, já que quanto mais planar for a molécula mais efetiva será a conjugação “empurra-puxa”, como exemplificado abaixo.²¹

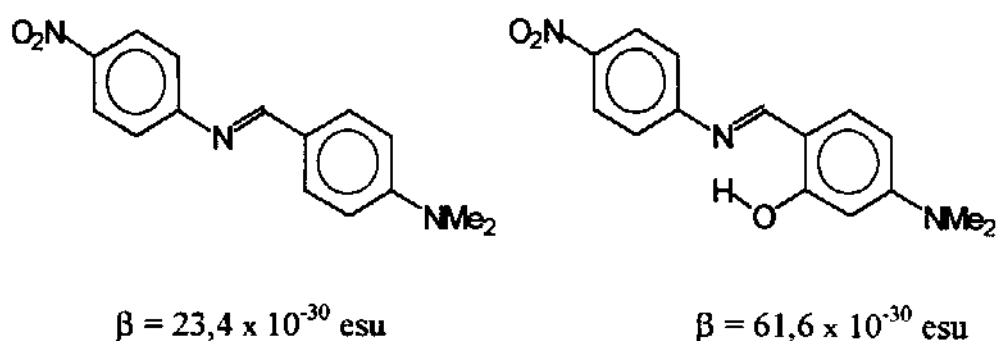


Figura 7: Exemplo da importância da planaridade do sistema π .

Sendo que medidas do coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática (β), tanto EFISH quanto convencional, ainda são delicadas e demoradas observa-se crescente interesse na estimativas alternativas do coeficiente β de modo a poder-se explorar uma série maior de compostos orgânicos e inclusive sugerir mudanças estruturais num esqueleto básico.²⁰

Kramlet e colaboradores²² desenvolveram um método muito interessante para avaliação do coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática (β) para moléculas através de efeito solvatocrômico. Paley & Harris²³ avaliaram β pelo método solvatocrômico com sucesso para uma série de moléculas orgânicas .

O efeito solvatocrômico consiste no deslocamento das bandas de absorção no espectro de UV-Vis de uma mesma molécula somente devido à influência da polaridade do solvente utilizado.

Segundo o modelo do solvatocromismo o momento dipolar do soluto consegue polarizar as moléculas de solvente da vizinhança de modo que estas passam a estabilizar o estado fundamental (ou analogamente o estado excitado) do soluto, causando este deslocamento do espectro de absorção no UV-Vis.

Frequentemente o deslocamento das bandas observado experimentalmente pode ser representado pelo modelo de McRae para o solvatocromismo (Equação 26):²³

$$(\omega_{eg})_s - \omega_{eg} = A \left[\frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \right] + B \left\{ \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} - \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right\}$$

(Equação 26)

sendo: $(\omega_{eg})_s$ = freqüência da absorção na presença de solvente,
 ω_{eg} = freqüência da absorção da molécula na ausência de solvente ,
 A , B = constantes de McRae ,
 n , ϵ = índice de refração , constante dielétrica do solvente .

Medindo-se o máximo das bandas de absorção dos espectros de uma dada molécula em solventes variados, pode-se calcular as constantes A e B de McRae. A constante A de McRae não tem significado físico relevante para estudos de polarizabilidade, porém a constante B de McRae indica o quanto o momento dipolar da molécula varia na passagem do estado fundamental para o excitado (Equação 27). Assim sabendo-se o valor da constante B de McRae pode-se calcular a variação do momento dipolar na transição fundamental-excitado:

$$B = 2 \mu_g (\Delta\mu) / (4 \pi \epsilon_0 h a^3)$$

(Equação 27)

sendo:

μ_g = momento dipolar no estado fundamental ,
 $\Delta\mu$ = variação do momento dipolar na transição fundamental-excitado ,
 ϵ_0 = permissividade do vácuo ,
 h = constante de Planck ($h = h/2\pi$) ,
 a = raio da cavidade esférica que o soluto ocupa no meio.

O coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática (β) pode então ser calculado, numa aproximação em dois níveis - fundamental e excitado- (Equação 28):

$$\beta(2\omega) = (3/2) h^2 \mu_{ge}^2 (\Delta\mu) \omega_{ge}^2 / [(\omega_{ge}^2 - \omega^2)(\omega_{ge}^2 - 4\omega^2)]$$

(Equação 28)

sendo:

ω = frequência do laser incidente ,

μ_{ge} = momento dipolar da transição (obtido da área da banda no espectro) .

Vale a pena ressaltar que o modelo solvatocrômico leva em conta somente interações puramente eletrostáticas entre solvente e soluto, assim nem todos os sistemas solvente/soluto se enquadram neste modelo.

Uma outra abordagem para a avaliação de propriedades ópticas não-lineares é a estimativa do coeficiente β para moléculas orgânicas a partir de cálculos teóricos de mecânica quântica.

Cálculos teóricos vêm sendo utilizados para a previsão de hiperpolarizabilidade molecular de um grande número de estruturas; basicamente moléculas orgânicas, polímeros e compostos organometálicos.^{20, 26-38} Estes resultados de cálculo se tornam importantes não só na determinação do valor numérico do coeficiente β mas também na interpretação das relações entre geometria molecular, estrutura eletrônica e a resposta não linear de segunda ordem.²⁰

Pode-se dividir os métodos mecânico quânticos de cálculo de hiperpolarizabilidade molecular em dois principais tipos: em termos de perturbação estática (I) e em termos de perturbação com soma-sobre-estados (II).

De maneira bastante simplificada pode-se entender os cálculos em termos de perturbação estática (I) - também chamados de cálculos de campo-finito (FF -

“Finite-Field”) - como resultado da inclusão de um campo elétrico estático ao hamiltoniano molecular. Assim os componentes da polarizabilidade molecular α , β e γ são calculados a partir de expansão do momento dipolar (Equação 30) ou expansão da energia total calculada (Equação 29) com relação ao campo elétrico estático F .²⁶

$$E(F) = E(0) - \mu_i F_i - (1/2!) \alpha_{ij} F_i F_j - (1/3!) \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \dots$$

(Equação 29)

sendo: $E(F)$ = energia do sistema na presença do campo F ,
 $E(0)$ = energia na ausência de campo elétrico ,
 μ = momento dipolar da molécula ,
 F_i, F_j, \dots = componentes do campo aplicado nas direções i, j ,

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} F_j + (1/2!) \beta_{ijk} F_j F_k + (1/3!) \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots$$

(Equação 30)

sendo μ^0 o momento dipolar permanente da molécula.

Cálculos envolvendo soma-sobre-estados (II) - também chamados SOS (“Sum-Over-States”) - se valem da teoria de perturbação de segunda ordem²⁰ e coeficiente β pode ser calculado numa aproximação em dois níveis (fundamental e excitado) como já mencionado no método solvatocrômico (Equação 31):

$$\beta_{xxx} = (3 e^2 h^2 / 2 m) \omega_{ge} f \Delta\mu / [\omega_{ge}^2 - (2h \omega)^2] [\omega_{ge}^2 - (h \omega)^2]$$

(Equação 31)

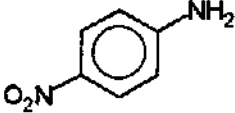
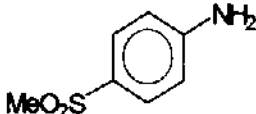
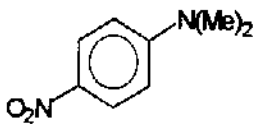
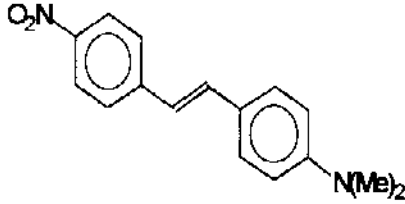
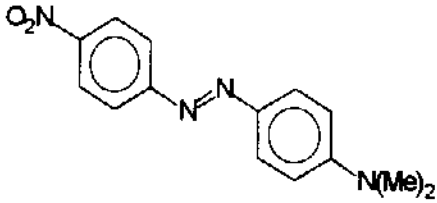
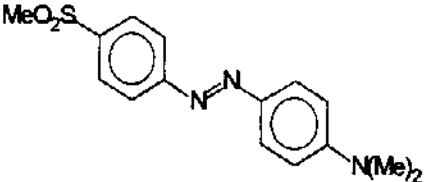
sendo:

e = energia relativa a excitação , relacionada com $\omega_{ge} h$,
 h = constante de Planck ($h = h/2\pi$) ,
 m = massa do elétron ,
 $\Delta\mu$ = diferença entre momentos dipolares no estado fundamental (g) e excitado (e) ,
 ω_{ge} = frequência da transição fundamental-excitado ,
 ω = frequência do laser incidente (frequência a ser duplicada) ,
 f = força do oscilador.

Apesar dos métodos computacionais se manterem em aperfeiçoamento contínuo a determinação rigorosa dos coeficientes de hiperpolarizabilidade molecular ainda depende de medidas experimentais; na grande maioria dos casos. Os cálculos teóricos funcionam muito bem na previsão de tendências de hiperpolarizabilidade dentro de uma série de estruturas análogas, e vêm sendo bastante utilizados neste sentido.

Na tabela 3 são mostrados alguns exemplos de coeficientes β calculados via campo-finito (FF), soma-sobre-estados (SOS) e resultados experimentais de EFISH. Pode-se observar que em geral os cálculos teóricos subestimam o valor exato deste coeficiente, enquanto que as tendências de hiperpolarizabilidade calculadas são coerentes com os dados experimentais.

Tabela 3: Valores calculados e experimentais do coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática β para moléculas orgânicas selecionadas.³⁸

Composto	β SOS ^a	β FF ^b	β EFISH
	11,3	10,3	12 ^c
	5,3	1,6	3,39 ^d
	11,6	14,7	18,15 ^d
	42,5	62,1	83 ^d
	41,8	59,4	127,76 ^d
	18,0	27,8	52,78 ^d

a- Cálculo de soma-sobre-estados para $\lambda = 1907$ nm, calculado via ZINDO

b- Cálculo de campo-finito, isto é $\omega=0$, calculado via AM1

c- Medida em DMSO, $\lambda=1356$ nm

d- medida em CHCl_3 , $\lambda=1907$ nm

CAPÍTULO 2

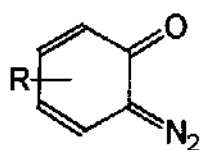
OBJETIVOS

Nosso grupo de pesquisa vem se dedicando ao estudo da reatividade de compostos α -diazocarbonílicos e enaminonas, e este estudo tem mostrado resultados bastante interessantes - alguns deles mencionados no capítulo de introdução.

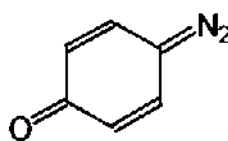
Esta reatividade variada nos levou a continuar investindo em reações de enaminonas frente a um sistema α -diazocarbonílico diferente dos até agora estudados pelo grupo, as diazoquinonas.

Diazoquinonas foram escolhidas devidos às suas características diferenciadas de reatividade, podendo reagir como diazocetona ou sal de diazônio dependendo das condições de síntese, como mencionado no capítulo de introdução.

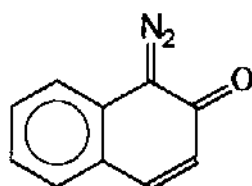
Alguns tipos de diazoquinonas serão estudados: (1) o-diazoquinonas, (2) p-diazoquinonas, (3) 1-diazo-2-naftoquinona e (4) antracenediazoquinona e fenantrenodiazoquinona.



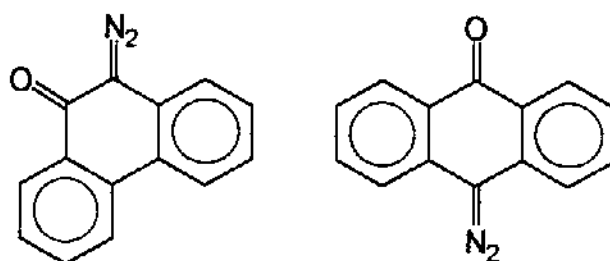
(1)



(2)

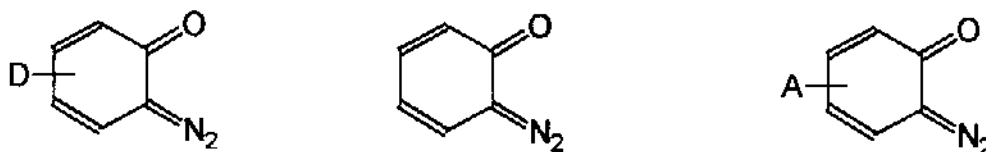


(3)



(4)

Procuramos avaliar o efeito dos substituintes na reatividade de o-diazoquinonas, o sistema mais estudado:



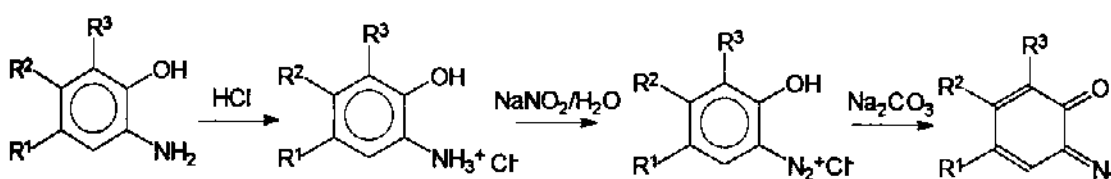
Cálculos teóricos a nível semi-empírico, com os programas AM1 e HAM/3, serão utilizados como complementação do estudo de reatividade e posteriormente também serão utilizados na avaliação de propriedades ópticas não-lineares (programas AM1 PM3 e ZINDO) dos produtos de reação obtidos no decorrer do trabalho.

CAPÍTULO 3

REAÇÕES DE *o*-DIAZOQUINONAS COM ENAMINONAS

3.1- PREPARAÇÃO DAS o-DIAZOQUINONAS:

A rota sintética utilizada para a preparação das diazoquinonas está esquematizada abaixo, partido dos o-aminofenóis apropriados:³⁹

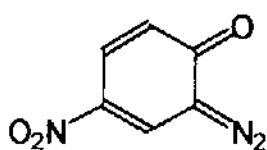


- 1a: $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$
 1b: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$
 1c: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$
 1d: $R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$
 1e: $R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{NO}_2$, $R^3 = \text{H}$

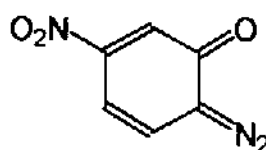
É necessário controle rigoroso de temperatura na etapa de diazotação (temperatura nunca superior a 0°C), adição lenta da solução de NaNO_2 e ausência de luz, já que estas diazoquinonas são consideravelmente sensíveis à luz e altas temperaturas.

A caracterização destes compostos é bastante comprometida devido a esta sensibilidade; nos nossos casos as diazoquinonas foram caracterizadas por espectros IV da região de 2100 cm^{-1} (absorção típica do grupo diazo).

Foram feitas reações com mais duas o-diazoquinonas (1f e 1g) que não chegaram a ser isoladas; foram geradas a partir do mesmo procedimento, mas reagiu-se com a enaminona desejada em um frasco só.



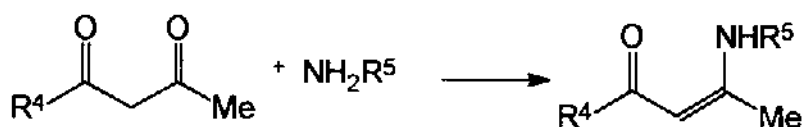
1f



1g

3.2- PREPARAÇÃO DAS ENAMINONAS:

As enaminonas 5 foram preparadas através da reação de compostos β -dicarbonílicos com amônia ou aminas apropriadas:^{1,42}



5a: $\text{R}^4 = \text{OEt}$, $\text{R}^5 = \text{H}$

5b: $\text{R}^4 = \text{OEt}$, $\text{R}^5 = \text{Me}$

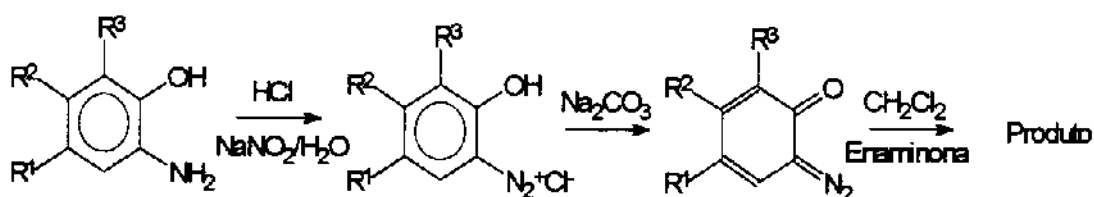
5c: $\text{R}^4 = \text{OEt}$, $\text{R}^5 = \text{t-Bu}$

5d: $\text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{Me}$

5e: $\text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{t-Bu}$

3.3 - REAÇÕES DAS α -DIAZOQUINONAS 1 COM ENAMINONAS 5:

Sendo que diazoquinonas são sensíveis à luz e temperatura, especialmente as nitro- substituídas que são inclusive potencialmente explosivas, decidimos trabalhar num procedimento em um pote só de modo a evitar ao máximo a decomposição deste reagente :



Este procedimento em um pote só se mostrou bastante viável, fornecendo produto de reação após cerca de sete dias de reação. Estas reações forneceram produtos cristalinos, de coloração variando de alaranjado a vermelho-vinho, cristalizados no meio reacional.

Os dados espectroscópicos são coerentes com uma estrutura de azo-acoplamento, pois apresentam sinais referentes à parte enaminona e à parte aromática.

Um espectro de RMN^1H típico para estes produtos apresenta sinais referentes à parte enaminona e sinais referentes à prótons aromáticos, além de sinais correspondentes a dois prótons bastante desprotegidos (coerentes com prótons ligados a heteroátomos). Um espectro típico de infravermelho apresenta um a banda larga na região de 3500 cm^{-1} , coerente com $-\text{OH}$ fenólico em ponte intramolecular, absorção de carbonila coerente com a enaminona reagente, absorções típicas de composto aromático.

Já os espectros de massas apresentam pico referente ao íon molecular correspondendo a soma dos pesos moleculares da diazoquinona e da enaminona, confirmando um produto de acoplamento.

Com base nos dados espectroscópicos, propusemos a seguinte estrutura para os produtos de reação :

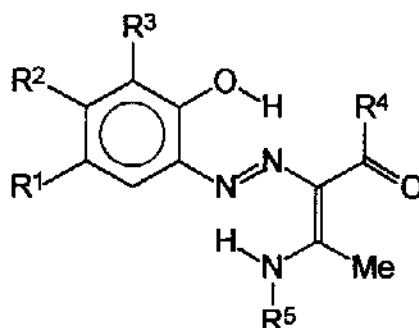


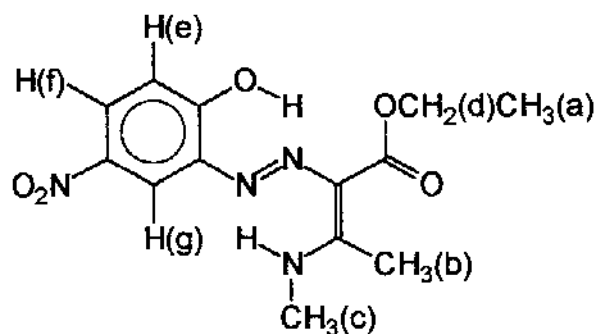
Tabela 4: Produtos obtidos nas reações entre o-diazoquinonas 1 e enaminonas 5.

Reagentes	Composto	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	%R
1c + 5b	6a	H	H	H	OEt	Me	32
1b + 5b	6b	Me	H	H	OEt	Me	44
1b + 5e	6c	Me	H	H	Me	t-Bu	47
1a + 5b	6d	Me	H	Me	OEt	Me	52
1a + 5d	6e	Me	H	Me	Me	Me	43
1a + 5c	6f	Me	H	Me	OEt	t-Bu	45
1d + 5b	6g	Cl	H	H	OEt	Me	56
1d + 5d	6h	Cl	H	H	Me	Me	49
1d + 5c	6i	Cl	H	H	OEt	t-Bu	66
1e + 5b	6j	Cl	NO ₂	H	OEt	Me	67
1e + 5d	6k	Cl	NO ₂	H	Me	Me	59
1e + 5c	6l	Cl	NO ₂	H	OEt	t-Bu	81
1e + 5e	6m	Cl	NO ₂	H	Me	t-Bu	70
1e + 5a	6n	Cl	NO ₂	H	OEt	H	75
1f + 5b	6o	NO ₂	H	H	OEt	Me	74
1f + 5e	6p	NO ₂	H	H	Me	t-Bu	70
1g + 5b	6q	H	NO ₂	H	OEt	Me	61
1g + 5e	6r	H	NO ₂	H	Me	t-Bu	58

Estes compostos altamente conjugados forneceram resultados de análise termo-gravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) - curvas 175 a 180 no apêndice dados espectroscópicos - que mostram que estes azo-compostos são estáveis até a temperatura de sua fusão, sofrendo decomposição a seguir. A temperatura do início desta decomposição difere caso a caso (de acordo com o ponto de fusão).

As curvas de DSC não evidenciam comportamento de cristal líquido para estes compostos.

Discutiremos agora os dados espectroscópicos de 60, já que todos estes compostos apresentam dados análogos.



60

O espectro de IV (espectro 34) apresenta absorção típica de hidroxila fenólica em ponte intramolecular (região de 3500 cm^{-1}), absorção de carbonila em 1702 cm^{-1} , absorção típica de aromáticos na região entre 1600 e 1500 cm^{-1} e as bandas características de um nitro-composto em 1540 e 1345 cm^{-1} .

O espectro de RMN^1H (espectro 69) apresentou os sinais mostrados na tabela 5.

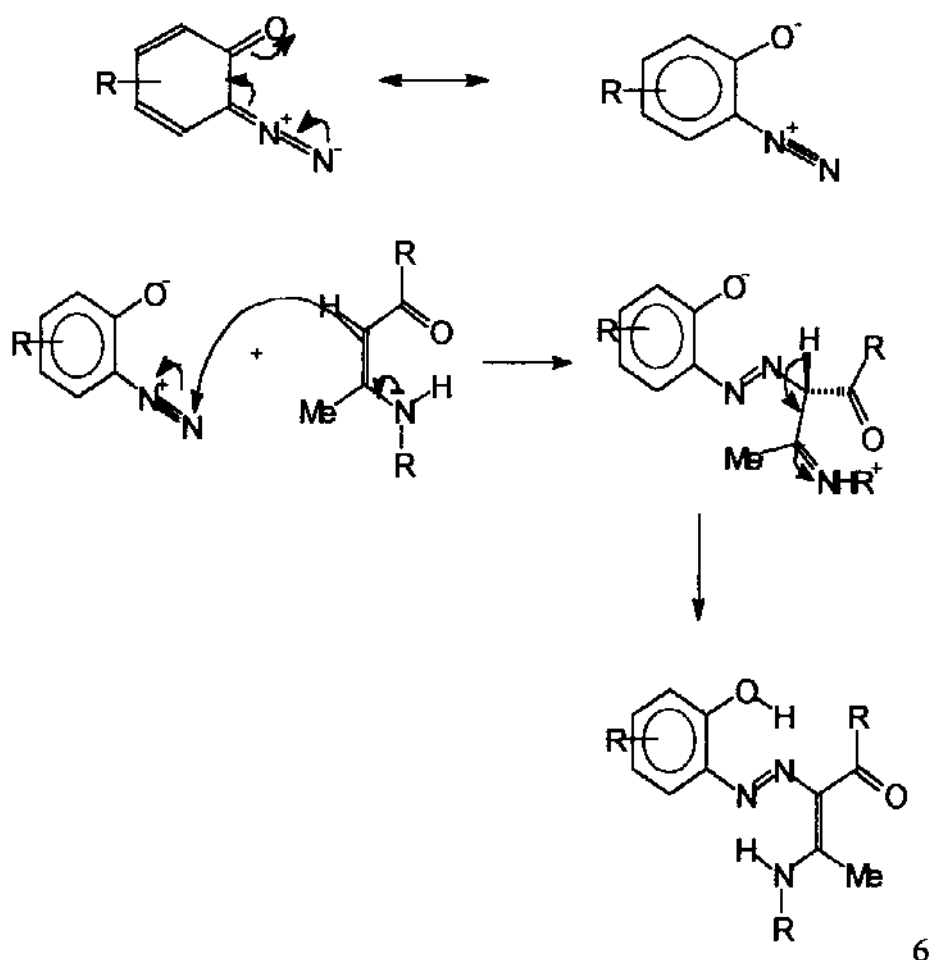
Tabela 5: Sinais e atribuição do espectro de RMN^1H de 60 (espectro 69).

δ / ppm	Multiplicidade (J / Hz)	Integração	Atribuição
1,39	triplete (7)	3H	$\text{CH}_3(\text{a})$
2,67	singleto	3H	$\text{CH}_3(\text{b})$
3,24	dubleto (5)	3H	$\text{CH}_3(\text{c})$
4,29	quarteto (7)	2H	$\text{CH}_2(\text{d})$
6,98	dubleto (9)	1H	H (e)
7,98	duplo dubleto (2,8 e 9)	1H	H (f)
8,20	dubleto (2,8)	1H	H (g)
13,4	singleto largo	1H	H
13,8	singleto largo	1H	H

O espectro de massas (espectro 95) apresenta pico do íon molecular em $m/z = 308$, que corresponde a um aduto 1+1, confirmando produto de azoacoplamento.

O mecanismo proposto para a formação dos produtos 6 é mostrado a seguir, no esquema 1 onde propomos a enaminona agindo como nucleófilo. A enaminona reage pelo seu carbono alfa (C- α) que ataca o nitrogênio terminal da o-diazoquinona. Nestes casos as o-diazoquinonas reagentes apresentam um comportamento típico de sal de diazônio. Uma vez formado o aduto de azoacoplamento, uma transferência de próton leva ao produto 6, observado experimentalmente.

ESQUEMA 1



3.3.1- REAÇÕES ENTRE DIAZOQUINONAS 1 E ENAMINONAS 5 NA PRESENÇA DE CATALISADORES.

A adição de catalisadores do tipo $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e Rh_2Ac_4 ao meio reacional não altera a formação dos produtos 6 que nestes casos são obtidos com cerca de 4 horas de reação.

Tabela 6: Resultados das reações entre 1 e 5 na presença de catalisadores.

o-Diazoquinona	Enaminona	Catalisador	Produto	% Rendimento
1d	5b	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	6g	32
1e	5b	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	6j	65
1d	5b	Rh_2Ac_4	6g	30
1e	5b	Rh_2Ac_4	6j	45

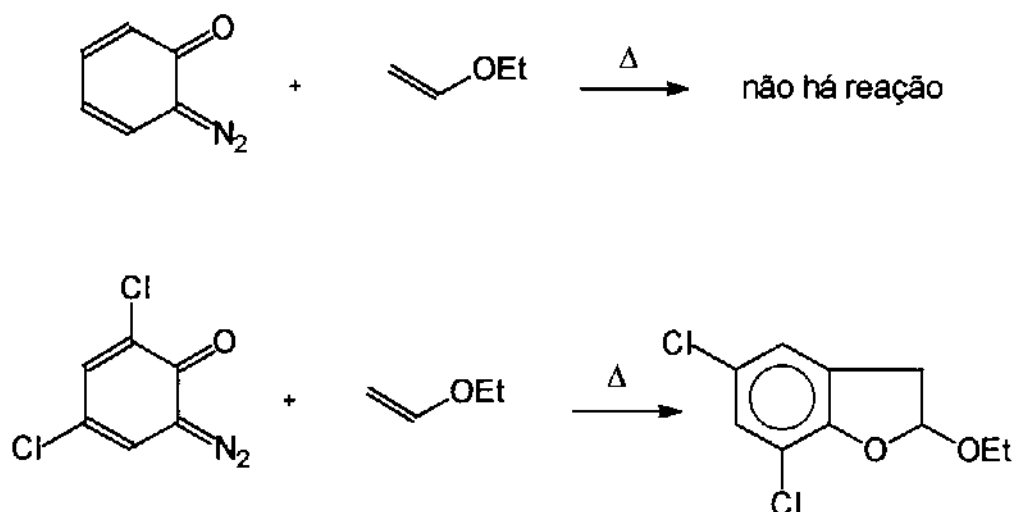
Catalisadores do tipo acetato de ródio e acetilacetato de cobre têm o poder de estabilizar o intermediário cetocarbeno proveniente da decomposição de α -diazocetonas² porém em nossos casos não se observou alteração do produto de reação formado, não sendo possível isolar qualquer produto que indicasse reação via cetocarbeno.

3.3.2- REAÇÕES TÉRMICAS ENTRE DIAZOQUINONAS 1 E ENAMINONA 5.

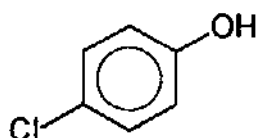
As reações térmicas entre o-diazoquinona e enaminona foram feitas com o intuito de se interceptar o intermediário cetocarbeno gerado por decomposição térmica ou fotoquímica:



Um dos exemplos mais interessantes de reação entre cetocarbenos derivados de o-diazoquinonas e nucleófilos ricos em elétrons é na rota direta e regiospecífica de obtenção de 2,3-dihidrobenzofuranos⁶, onde os melhores resultados foram os obtidos com o-diazoquinonas que continham pelo menos um substituinte cloro ou bromo.



Iniciamos as tentativas de reação térmica entre o-diazoquinonas 1 e enaminonas 5 com a o-diazoquinona 1d, entretanto nenhum resultado positivo foi alcançado nestas reações. No caso de reação feita em Tolueno/refluxo entre 1d e 5b, obteve-se uma mistura complexa, que quando analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (espectro 100) mostrou um único componente analisável, correspondendo a cerca de 10% da mistura. Este componente apresentou picos em $m/z = 128$ e 130 , que foi atribuído a p-clorofenol ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$). Este fenol foi o único produto de decomposição da diazoquinona 1d detectável.

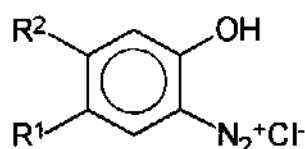


Esta mesma reação quando repetida em benzeno/refluxo mais uma vez levou à formação de mistura complexa (espectro de RMN^1H 74).

Estas reações foram feitas também na presença de catalisador $\text{Cu}(\text{acac})_2$ o que não levou a nenhuma modificação. Não foi possível identificar qualquer produto que indicasse reação via cetocarbeno com a enaminona 5b, sugerindo que este tipo de composto não é capaz de reagir com cetocarbenos gerados por diazoquinonas 1 e que estes carbenos uma vez formados se decompõem em mistura complexa.

3.4- REAÇÕES ENVOLVENDO SAIS DE DIAZÔNIO o-HIDRÓXISUBSTITUÍDOS 7 E ENAMINONAS 5.

Ao repetirmos as mesmas reações do item anterior com alguns dos sais de diazônio 7 - precursores das o-diazoquinonas - observamos que os produtos de reação obtidos não possuem a estrutura 6. Estas reações foram feitas com o intuito de obtermos os produtos de azo-acoplamento 6 em melhores rendimentos, já que estes sais de diazônio são muito menos termo- e fotosensíveis do que as o-diazoquinonas correspondentes.



- 7a: $R^1 = R^2 = H$
 7b: $R^1 = Me, R^2 = H$
 7c: $R^1 = Cl, R^2 = H$

As reações entre sais de diazônio 7 e enaminonas 5 forneceram produtos cristalinos cujos dados espectroscópicos indicam a perda da parte “amina” da enaminona.

Por exemplo, na reação entre 7b e a enaminona 5b obteve-se um produto sólido amarelo que cristaliza sob forma de agulhas finas. O espectro de IV (espectro 43) apresenta absorção típica de hidroxila fenólica na região de 3500 cm^{-1} e também absorção típica de aromáticos, na região entre 1600 e 1500 cm^{-1} . Porém a banda de absorção referente à carbonila em 1620 cm^{-1} nos chamou a atenção, por parecer uma carbonila ainda mais conjugada do que a dos produtos 6 obtidos nas reações com o-diazoquinonas (cerca de 1700 cm^{-1}).

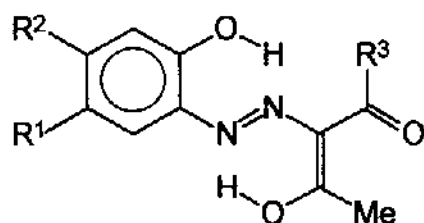
O espectro de RMN¹H deste produto difere do obtido para o produto de reação com o-diazoquinona (6b) por não apresentar sinal correspondente a parte amina (dubleto em $\delta \cong 2,9$ ppm, referente ao fragmento -NHMe). O espectro é coerente com um produto de acoplamento, como mostrado na tabela 7.

Tabela 7: Sinais observados no espectro de RMN¹H do produto de reação entre 7b e 5b (espectro 76 - feito em CCl₄/CF₃COOH/TMS).

δ / ppm	Multiplicidade	Integração
1,4	triplete	3
2,3	singleto	3
2,5	singleto	3
4,35	quarteto	2
6,9	multiplete	3
14,8	singleto	1

O espectro de massas (espectro 102) forneceu pico referente ao íon molecular em $m/z = 264$, correspondendo à soma dos pesos moleculares da enaminona e da diazoquinona menos uma molécula de metilamina mais uma molécula de água.

Com base nos dados espectroscópicos, propusemos a estrutura 8b para este produto.



8

8a: R¹= R²= H, R³= OEt ; 8b: R¹= Me, R²= H, R³= OEt; 8c: R¹= Me, R²= H, R³= Me ; 8d: R¹= Cl, R²=H, R³= OEt ; 8e: R¹= Cl, R²= H, R³= Me .

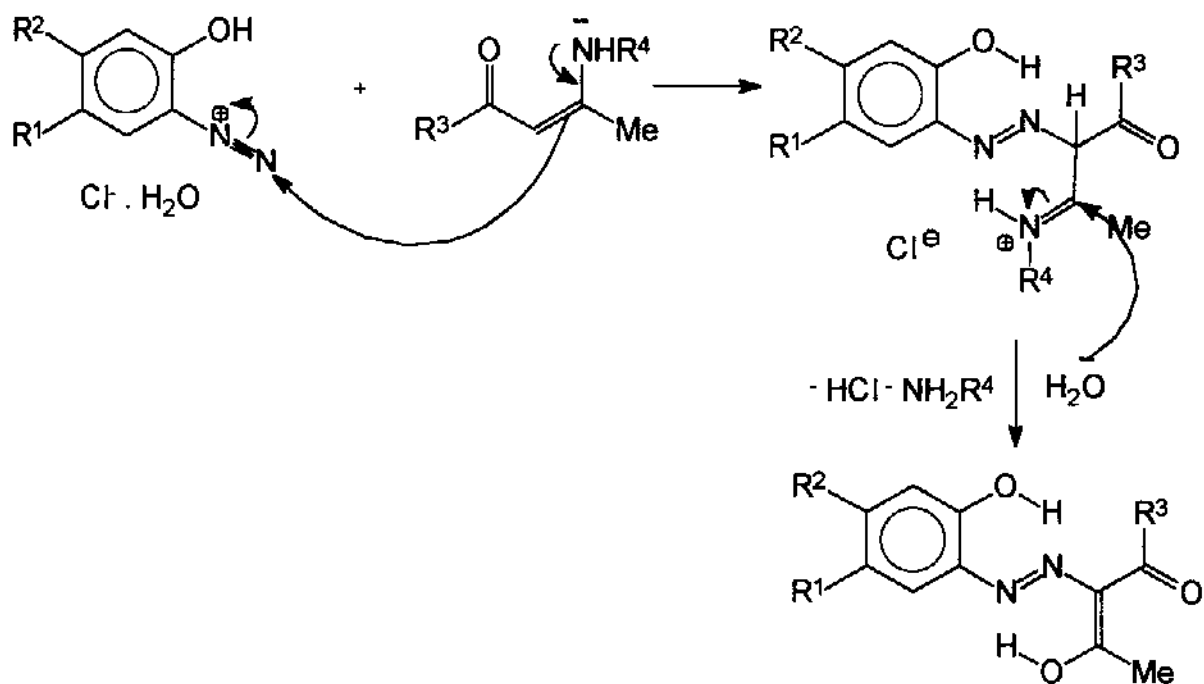
A maior parte das reações com sais de diazônio 7 foi feita na presença de bases apróticas, como piridina (py) e trietilamina (Et_3N), numa tentativa de geração “in situ” das o-diazoquinonas 1 correspondentes aos sais de diazônio 7. As reações feitas na presença ou ausência de base levaram a formação dos mesmos produtos deaminados 8, a não ser em um único caso: a reação entre o sal 7a e a enaminona 5b feita na presença equimolar de Et_3N levou a formação de uma mistura 1:1 dos produtos 8a (deaminado) e 6a (idêntico ao observado para o-diazoquinona). Um resumo dos resultados das reações entre sais de diazônio 7 e enaminonas 5 é apresentado na tabela 8.

Tabela 8: Resultados obtidos nas reações entre 7 e 5.

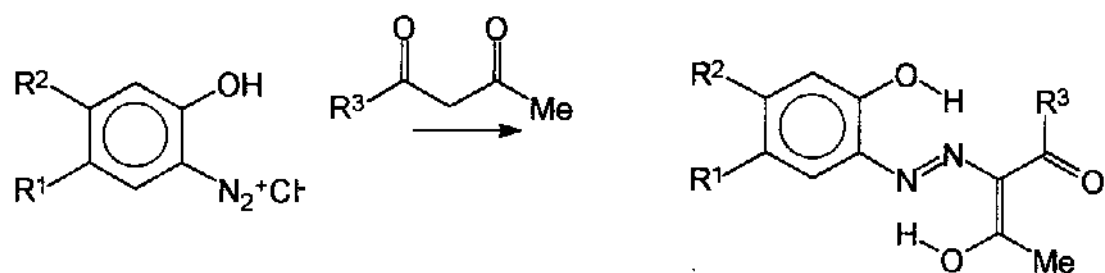
Reagentes	Solvente/Base	Produto	% Rendimento
7a + 5b	MeOH	8a	40
7a + 5b	MeOH/ Et_3N	1 8a:1 6a	37
7b + 5b	MeOH	8b	33
7b + 5b	MeOH/ Et_3N	8b	36
7b + 5b	MeOH/py	8b	38
7b + 5b	CH_2Cl_2 /py	8b	37
7b + 5b	MeOH/ Et_3N	8b	39
7b + 5d	CH_2Cl_2 /py	MISTURA COMPLEXA	-
7b + 5d	MeOH/py	8c	40
7c + 5b	MeOH/py	8d	28
7c + 5d	MeOH/py	8e	40

Testes envolvendo acompanhamento por RMN¹H das enaminonas reagentes em solução levemente ácida, neutra e levemente básica mostraram que estas enaminonas não se decompõem nos β-dicarbonílicos correspondentes e que portanto a espécie reativa nas condições de síntese é mesmo enaminona. Vale a pena ressaltar que estas reações foram feitas predominantemente em metanol, para que ocorresse completa dissolução dos sais de diazônio reagentes. Nenhum produto de solvólise foi detectado no meio reacional. A análise termogravimétrica (TGA - curva 174) do sal de diazônio 7a acusa presença de água de cristalização, o que indica uma afinidade desta espécie por água. Acreditamos que esta afinidade deva estar favorecendo uma hidrólise quase simultânea do aduto de azo-acoplamento inicialmente formado, como proposto no mecanismo apresentado no esquema 2:

ESQUEMA 2



Os produtos do tipo 8 podem também ser facilmente obtidos diretamente do acoplamento entre sais de diazônio e compostos β -dicarbonílicos apropriados em um frasco só:



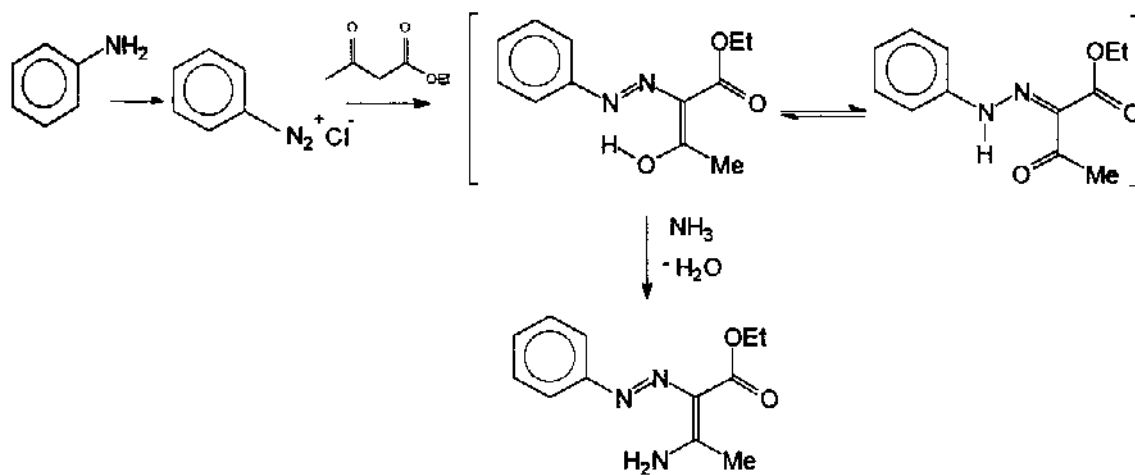
Sal de Diazônio	β -Dicarbonílico	Solvente	Produto
7d ($R^1=Cl, R^2=NO_2$)	$R^3 = OEt$	MeOH	8f (71%)
7d	$R^3 = Me$	MeOH	8g (66%)

Figura 8: Resultados de azo-acoplamento entre o sal de diazônio 7d e β -dicarbonílicos.

A análise térmica de 8g (curvas de TGA e DSC, 181 e 182) também mostra fusão com decomposição, as curvas de DSC não evidenciam comportamento de cristal líquido para estes compostos.

Estes compostos oferecem uma nova entrada para a síntese de compostos do tipo “azoenaminonas”. Reagindo-se os produtos de azo-acoplamento 8 com aminas pode-se obter produtos do tipo 6; inclusive se utilizadas aminas quirais seriam obtidos azo-compostos opticamente ativos.

Reações deste tipo já foram descritas para produtos de azo-acoplamento entre anilinas e β -dicarbonílicos:¹¹



3.5 CÁLCULOS TEÓRICOS DE ORBITAIS MOLECULARES .

Foram feitos cálculos teóricos de orbitais moleculares, a nível semi-empírico com os programas AM1 e HAM/3, de maneira a complementar nosso estudo de reatividade. Os cálculos de otimização de geometria (AM1) e orbitais moleculares de fronteira (AM1 e HAM/3) para as enaminonas foram previamente obtidos por Eberlin, Takahata & Kascheres.⁴⁰

Em geral as reações entre o-diazoquinonas contendo grupos retiradores de elétrons (entradas 7 a 18 da tabela 4) fornecem os produtos de azo-acoplamento 6 em rendimentos melhores do que as substituídas com grupos doadores e não substituída (entradas 1 a 6) .

Esta tendência em rendimentos é coerente com uma reação controlada pela energia do orbital de fronteira LUMO das diazoquinonas; como mostrado na tabela 9 e figura 9. Com o diagrama mostrado na figura 9 pode-se ver que quanto menor a energia do LUMO das o-diazoquinonas menor a diferença em energia para o HOMO das enaminonas reagentes. Quanto menor a diferença entre os orbitais de fronteira dos reagentes, neste caso $LUMO_{\text{diazoquinona}}-HOMO_{\text{enaminona}}$, mais favorecida será esta interação segundo a teoria de orbitais moleculares de fronteira.⁴¹

Tabela 9: Energias dos orbitais moleculares de fronteira calculados para o-diazoquinonas 1 e enaminonas 5.

Composto	HOMO		LUMO	
	AM1	HAM-3	AM1	HAM-3
1a	-8,659	-8,571	-1,041	-1,508
1b	-8,514	-8,274	-1,006	-1,581
1c	-8,408	-8,076	-0,975	-1,645
1d	-8,750	-	-1,260	-
1e	-9,323	-	-2,016	-
1f	-9,501	-9,214	-1,918	-2,504
1g	-9,336	-9,041	-1,922	-2,511
5a	-8,864	-8,113	0,452	0,307
5b	-8,679	-7,863	0,435	0,280
5c	-8,596	-7,824	0,516	-0,041
5d	-8,545	-8,020	0,446	0,270
5e	-8,459	-7,902	0,526	-0,143

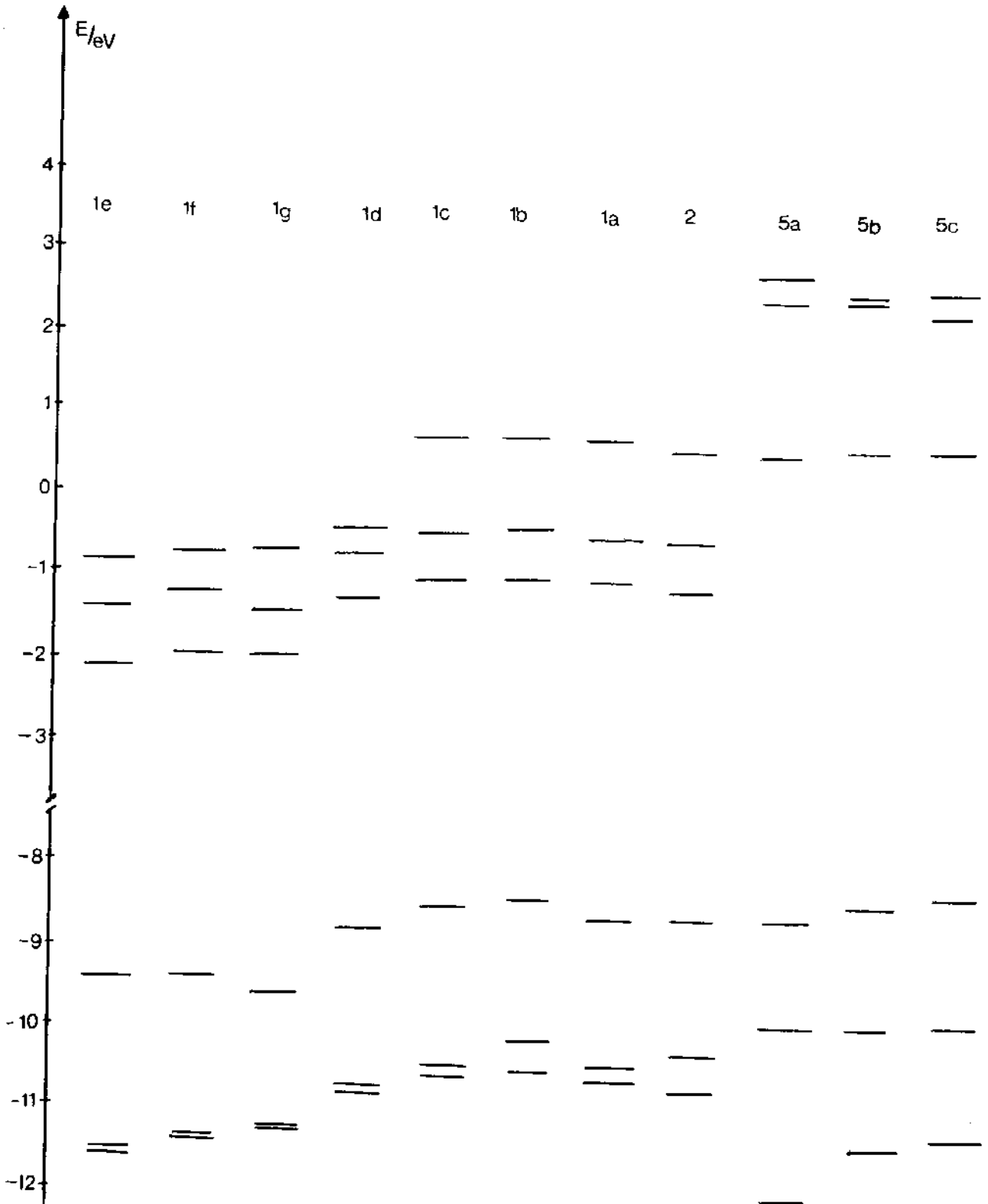
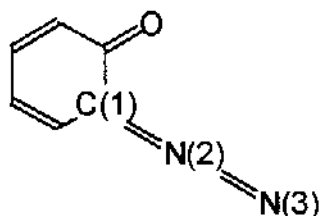


Figura 9: Diagrama de energia para os orbitais moleculares de fronteira de o-diazoquinonas e enaminoquinonas.

A análise dos coeficientes nos orbitais de fronteira LUMO_{diazoquinona} e HOMO_{enaminona}, também se mostra coerente com os produtos formados, como mostrado a seguir nas figura 10 e tabelas 10 e 11, já que se observa reação em sítios de grande coeficiente.

Tabela 10: Coeficientes nos centros reativos e cargas totais calculados para as o-diazoquinonas 1 (AM1).



o-Diazoquinona	HOMO		
	Carbono (1)	Nitrogênio (2)	Nitrogênio (3)
1a	0,506	0,133	-0,362
1b	0,490	0,140	-0,360
1c	0,464	0,135	-0,344
1e	0,491	0,130	-0,350
1f	0,492	0,120	-0,335
1g	0,527	0,123	-0,360
LUMO			
1a	0,086	-0,490	0,493
1b	0,010	-0,490	0,490
1c	-0,088	-0,485	0,489
1d	0,072	-0,485	0,493
1e	0,001	-0,427	0,454
1f	0,032	-0,488	0,512
1g	0,001	-0,392	0,418
CARGAS TOTAIS			
1a	-0,286	0,198	0,072
1b	-0,270	0,197	0,069
1c	-0,278	0,197	0,066
1d	-0,282	0,199	0,086
1e	-0,281	0,202	0,123
1f	-0,290	0,206	0,134
1g	-0,288	0,201	0,108

Tabela 11: Coeficientes nos centros reativos e cargas totais calculados para as enaminonas 5 (HAM/3).⁴²

Enaminona	HOMO				
	O	C=O	C- α	C- β	N
5a	0,341	-0,084	-0,641	-0,261	0,579
5b	0,389	-0,089	-0,624	-0,219	0,580
5c	0,397	-0,084	-0,628	-0,247	0,565
5d	0,333	-0,089	-0,626	-0,224	0,598
5e	0,339	-0,077	-0,632	-0,253	0,575

Enaminona	LUMO				
	O	C=O	C- α	C- β	N
5a	-0,551	0,629	0,376	-0,668	0,314
5b	-0,475	0,552	0,218	-0,640	0,390
5c	-0,474	0,551	0,209	-0,642	0,390
5d	-0,409	0,482	0,302	-0,679	0,390
5e	-0,410	0,484	0,292	-0,680	0,388

Enaminona	CARGAS TOTAIS				
	O	C=O	C- α	C- β	N
5a	-0,480	0,504	-0,128	0,056	-0,149
5b	-0,446	0,277	-0,162	0,074	-0,180
5c	-0,456	0,269	-0,158	0,080	-0,142
5d	-0,484	0,501	-0,121	0,048	-0,193
5e	-0,490	0,500	-0,114	0,066	-0,153

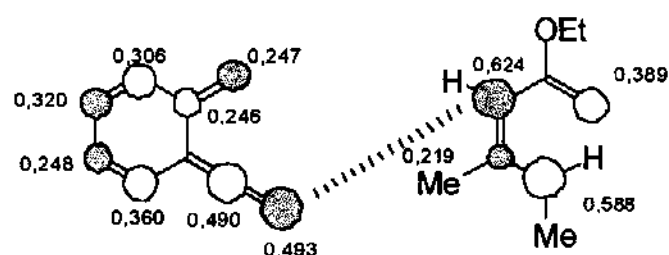


Figura 10(a): Representação esquemática da interação entre sítios de grande coeficiente no LUMO de 1a e no HOMO de 5b.

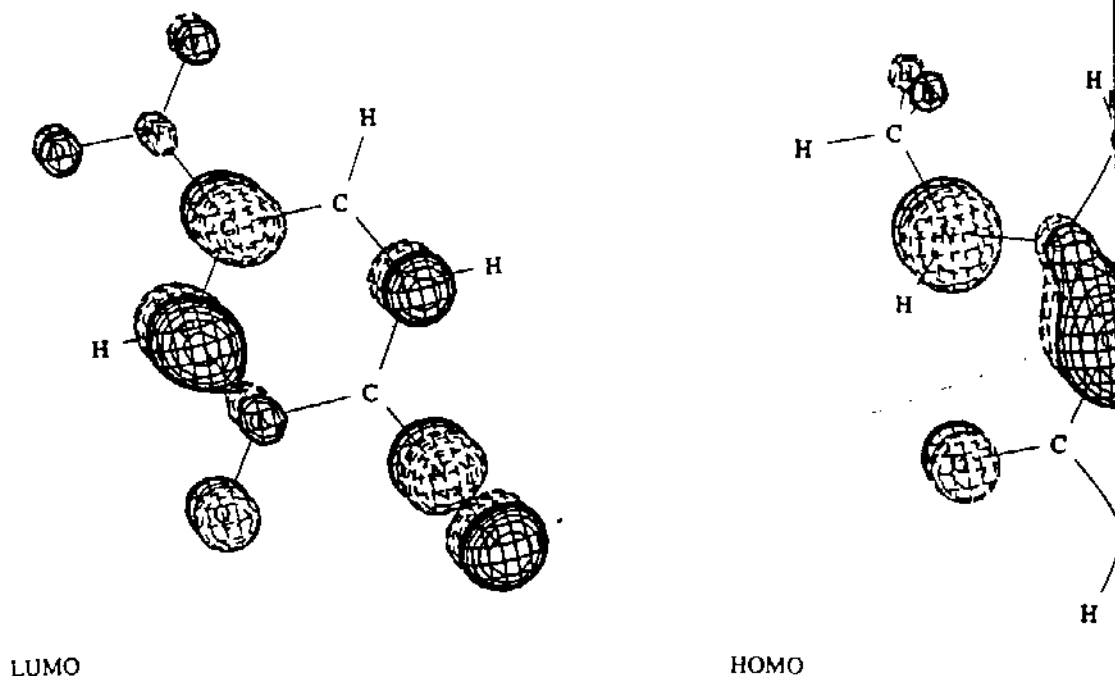


Figura 10(b): Representação do LUMO de 1g e do HOMO de 5d feita pelo programa PSI-88.^{44a}

Cálculos AM1 também foram utilizados para otimizações de geometria dos produtos de azo-acoplamento 6 e 8. Nossas primeiras tentativas buscavam estabelecer a geometria mais estável para os compostos 6.

Como pode ser visto na figura 11, estes compostos possuem duas possibilidades de ligação de hidrogênio intramolecular:

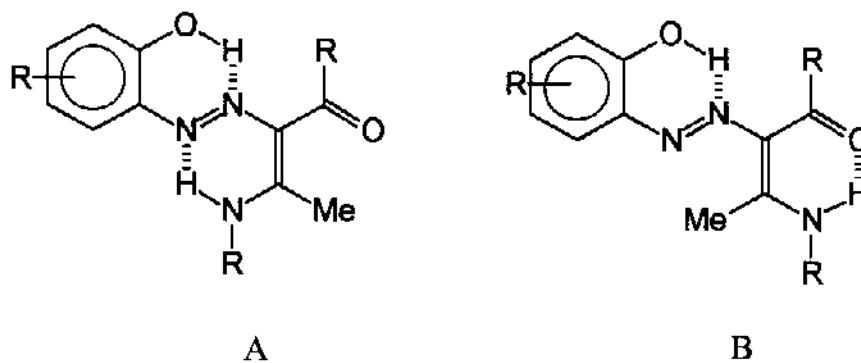
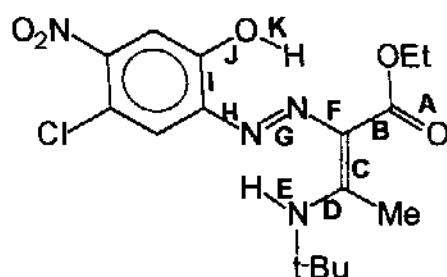


Figura 11: Representação de ligações de hidrogênio intramoleculares para os compostos 6.

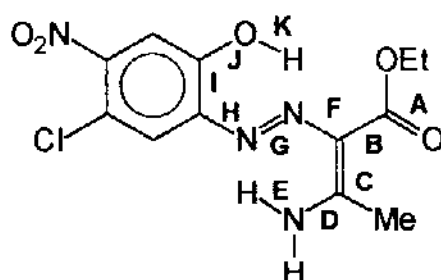
Dados de difração de raios-X de monocristal obtidos em colaboração com a Prof.^a Dr.^a Maria Teresa do Prado Gambardella (IQ/USP-SC) mostram boa concordância entre a estrutura experimentalmente observada para 6l e a calculada, como pode ser visto na tabela 12.

Tabela 12: Comparação entre geometria calculada por AM1 e PM3 e observada por difração de raios-X de monocristal para 6l, 6n e 6o.



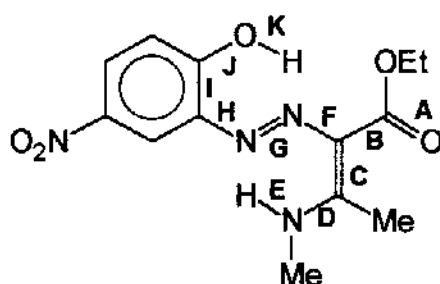
6l

Ligação	Comprimento de Ligação / Å		
	Raio-X	AM1 (Diferença %)	PM3 (Diferença %)
A	1,21	1,24 (2,5)	1,22 (0,7)
B	1,48	1,48	1,49 (0,4)
C	1,43	1,42 (0,7)	1,40 (2,1)
D	1,31	1,35 (3,1)	1,37 (4,7)
E	0,82	1,00 (18)	1,02 (19)
F	1,35	1,39 (3,0)	1,40 (4,0)
G	1,28	1,24 (3,1)	1,25 (2,1)
H	1,41	1,43 (1,4)	1,44 (3,7)
I	1,39	1,42 (2,2)	1,42 (1,7)
J	1,35	1,37 (1,5)	1,36 (0,7)
K	0,86	0,97 (11)	0,96 (12)



6n

Ligação	Comprimento de Ligação / Å		
	Raio-X	AM1 (Diferença %)	PM3 (Diferença %)
A	1,22	1,24 (1,5)	1,22
B	1,45	1,48 (2,1)	1,49 (2,8)
C	1,42	1,41 (0,7)	1,39 (2,2)
D	1,31	1,35 (2,9)	1,38 (5,1)
E	0,98	0,99 (1,7)	1,00 (2,6)
F	1,37	1,40 (2,5)	1,41 (3,5)
G	1,30	1,24 (4,8)	1,25 (3,9)
H	1,41	1,43 (1,5)	1,44 (2,3)
I	1,39	1,42 (2,1)	1,41 (1,7)
J	1,36	1,37 (1)	1,36
K	1,03	0,97 (6,2)	0,96 (6,7)



60

Ligação	Comprimento de Ligação / Å		
	Raio-X	AM1 (Diferença %)	PM3 (Diferença %)
A	1,20	1,24 (3,3)	1,22 (1,8)
B	1,47	1,48 (0,7)	1,49 (1,3)
C	1,42	1,41 (0,4)	1,40 (1,1)
D	1,32	1,36 (3,1)	1,38 (4,5)
E	0,90	1,00 (10)	1,01 (12)
F	1,37	1,40 (2,2)	1,41 (2,8)
G	1,29	1,24 (4,3)	1,25 (3,3)
H	1,41	1,43 (1,9)	1,44 (2,7)
I	1,42	1,42	1,42
J	1,34	1,36 (1,5)	1,35 (0,6)
K	0,84	0,97 (15)	1,10 (30)

Pode-se observar para **6l** que a diferença entre valores calculados e experimentais se encontra na ordem de 2 %, a não ser nos casos das ligações marcadas como E e K. Nestes dois casos se observa uma diferença significativa entre os valores calculados teóricamente e os observados experimentalmente, sendo que os valores calculados são consideravelmente superiores aos observados experimentalmente; já para **6n** os valores calculados estão razoavelmente próximos dos obtidos por difração de raios-X. Para **6o** novamente as ligações marcadas como E e K mostram as diferenças mais significativas, podendo chegar a 30%.

Dois pontos devem ser ressaltados a propósito desta diferença. Em primeiro lugar esta diferença pode ser atribuída ao empacotamento observado no estado sólido (e consequentemente refletido nas medidas de raios-x); este empacotamento não é levado em conta no tipo de cálculo que fizemos.

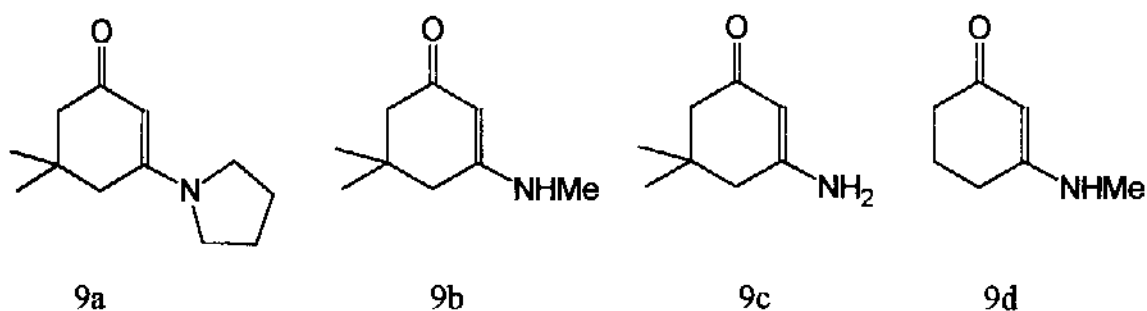
Um segundo ponto também relevante é que cálculos teóricos semi-empíricos podem, devido à sua parametrização^{44b}, enfatizar ligações de hidrogênio o que consequentemente pode “esticar” as ligações E e K.

Como a geometria observada para 6l, 6n e 6o indica ligação de hidrogênio intramolecular entre -NH e -N=N- todos os adutos de azo-acoplamento foram considerados nesta mesma forma.

3.6- REAÇÕES ENTRE *o*-DIAZOQUINONAS 1 E ENAMINONAS CÍCLICAS 9.

3.6.1- PREPARAÇÃO DAS ENAMINONAS CÍCLICAS 9:

As enaminonas 9 foram preparadas através da reação dos compostos β -dicarbonílicos apropriados com amônia ou aminas:^{1,42}



3.6.2- REAÇÕES EFETUADAS:

Foram feitas reações entre as *o*-diazquinonas 1d e 1e e as enaminonas 9, na ausência de luz e de catalisadores, sendo que em nenhuma das tentativas foi possível isolar qualquer produto de reação. Em todos os casos recuperou-se a enaminona reagente e em alguns casos produtos de decomposição da *o*-diazquinona reagente, como por exemplo *p*-clorofenol detectado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

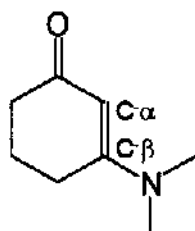
Tabela 13: Resultados obtidos com as enaminonas 9.

o-Diazoquinona	Enaminona	% Enaminona Recuperada
1e	9a	50
1e	9b	70
1d	9c	80
1d	9d	70

Cálculos semi empíricos de orbitais moleculares de fronteira (AM1 e HAM/3) não evidenciam nenhum desfavorecimento eletrônico para uma interação diazoquinona 1 / enaminona 9. As o-diazoquinonas utilizadas forneceram bons resultados nas reações com as enaminonas 5, e fazendo-se uma comparação entre energias dos orbitais de fronteira para enaminonas acíclicas 5 e cíclicas 9 (tabela 13), pode-se ver que as energias de HOMO e LUMO são semelhantes para os dois tipos de enaminonas. Na tabela 14 são comparados os coeficientes nos orbitais de fronteira, onde novamente pode-se notar que os coeficientes nos sítios reativos das enaminonas 5 são semelhantes aos calculados para as enaminonas 9.

Tabela 13: Energias de HOMOs e LUMOs calculadas⁴² para as enaminonas 9 e 5 com o método HAM/3.

Enaminona	E_{LUMO} / eV	E_{HOMO} / eV
5b	0,270	-8,020
9a	-0,448	-7,973
9b	-0,296	-8,131
9c	-0,248	-8,372
9d	0,023	-8,520

Tabela 14: Coeficientes nos centros reativos no orbital de fronteira HOMO calculados⁴² para as enaminonas 9.

Enaminona	Centros Reativos				
	O	C=O	C-α	C-β	N
5b	0,389	-0,089	-0,624	-0,219	0,580
9a	0,340	-0,055	-0,587	-0,251	0,603
9b	0,392	-0,063	-0,584	-0,297	0,543
9c	0,431	-0,055	-0,599	-0,310	0,554
9d	0,472	-0,063	-0,584	-0,297	0,543

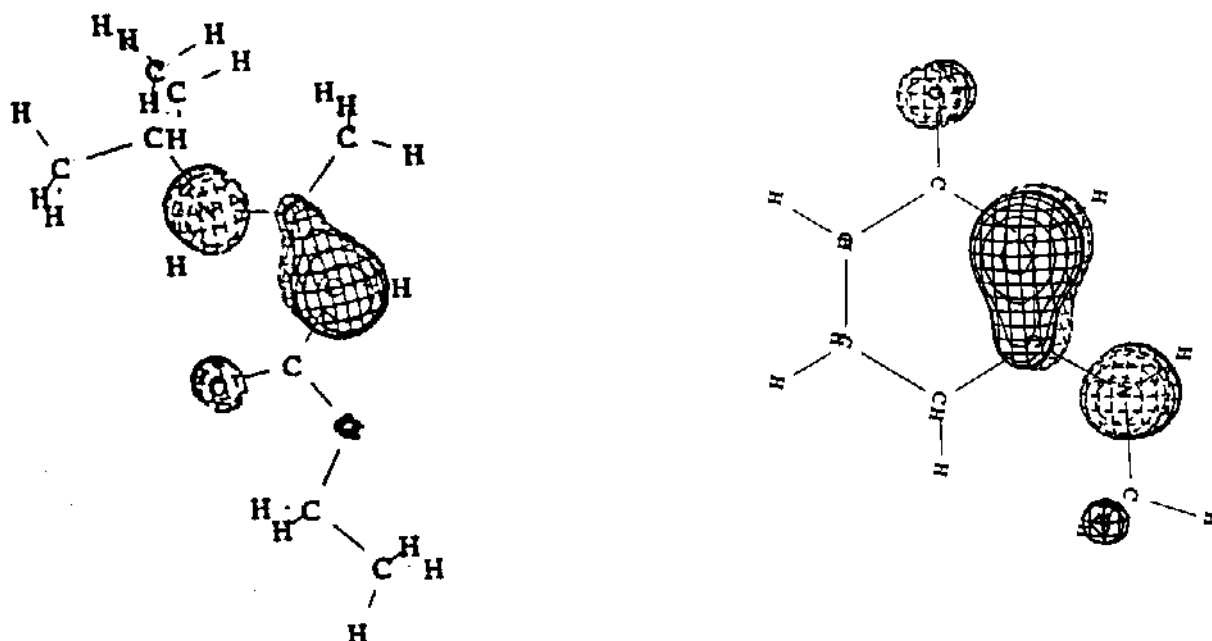


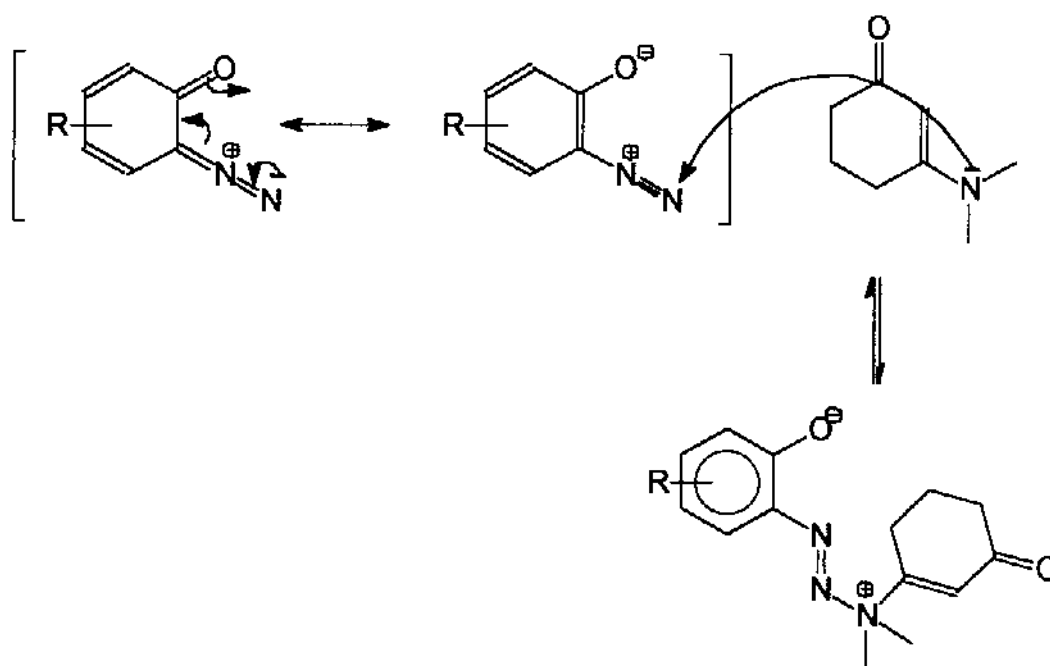
Figura 12: Representação dos HOMOs das enaminonas 5c e 9d feita com o programa PSI-88.

Estas enamionas cíclicas se encontram obrigatoriamente na conformação E-s-E. A otimização de geometria para estes sistemas mostra o nitrogênio com mais caráter sp^3 do que o apresentado para enamionas acíclicas com conformação Z-s-Z e ligação de hidrogênio intramolecular.

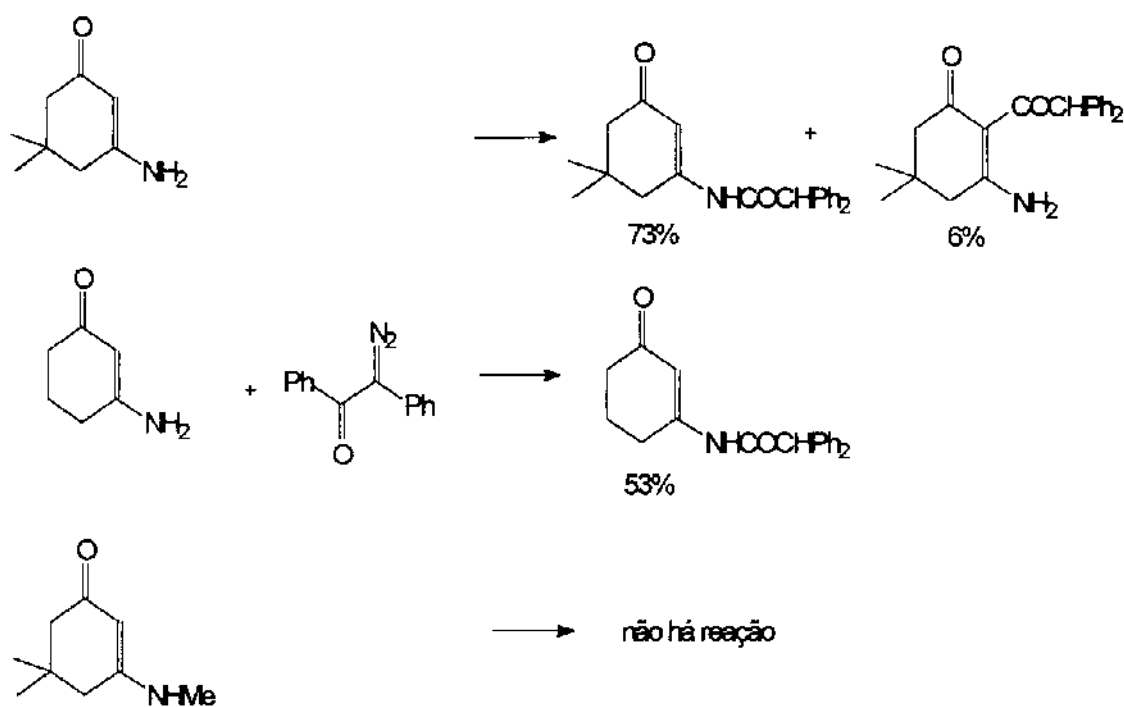
Acreditamos que o aspecto de não-planaridade do nitrogênio destas enamionas esteja favorecendo um ataque preferencial do nitrogênio como nucleófilo, nestes casos de estrutura E-s-E o nitrogênio se encontra espacialmente mais disponível para um ataque nucleofílico.

Em nossos casos um ataque inicial do nitrogênio da enamionona ao nitrogênio terminal da o-diazoquinona não levaria a um intermediário estabilizado, que por sua vez tenderia a se dissociar nos reagentes de partida; destes reagentes consegue-se recuperar a enamionona. A o-diazoquinona reagente provavelmente se decompõem no meio reacional não sendo possível recuperá-la.

ESQUEMA 3: Sugestão de ataque inicial do nitrogênio da enamionona, ataque que não leva a formação de intermediário estabilizado.



De fato, já foram obtidos em nosso grupo de pesquisa^{1,42} produtos de reação no nitrogênio destas enaminonas.

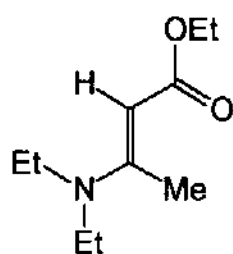


Vale a pena ressaltar neste ponto que estes sistemas possuem o segundo HOMO calculado pelo método HAM/3 de energia consideravelmente alta, não devendo ser descartados num estudo de reatividade. Eberlin, Takahata & Kascheres⁴⁰ estudaram mais detalhadamente estes sistema a nível semi-empírico e observaram que o segundo HOMO destas enaminonas corresponde ao par de elétrons não ligantes da carbonila, porém como nenhum produto de reação foi observado nos nossos casos não achamos relevante continuar investindo na reatividade destes sistemas cíclicos .

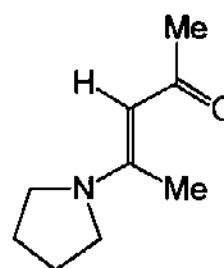
3.7- REAÇÕES ENTRE *o*-DIAZOQUINONAS 1 E ENAMINONAS TERCIÁRIAS.

3.7.1- PREPARAÇÃO DAS ENAMINONAS.

As enaminonas 10 foram preparadas através da reação de acetoacetato de etila com aminas apropriadas.^{1,3,42}



10a



10b

3.7.2- REAÇÕES EFETUADAS.

Foram feitas reações entre *o*-diazquinonas 1 e enaminonas terciárias 10a e 10b com o intuito de verificarmos em primeiro lugar a geometria de adutos formados a partir de enaminonas que não fossem necessariamente *Z-s-Z* e em segundo lugar obter produtos de azo-acoplamento cuja parte enaminona seria enriquecida em densidade eletrônica.

Nenhum produto de reação foi observado nestes casos, novamente recuperamos a enaminona reagente. Mais uma vez não encontramos nenhum impedimento eletrônico para uma interação HOMO_{enaminona}/LUMO_{diazquinona}. Na figura 13 são mostradas as estruturas otimizadas destas enaminonas pelo programa AM1 acompanhadas de representação de seus HOMOs feitas com o programa PSI-88.

CAPÍTULO 4

REAÇÕES DE OUTRAS DIAZOQUINONAS COM ENAMINONAS

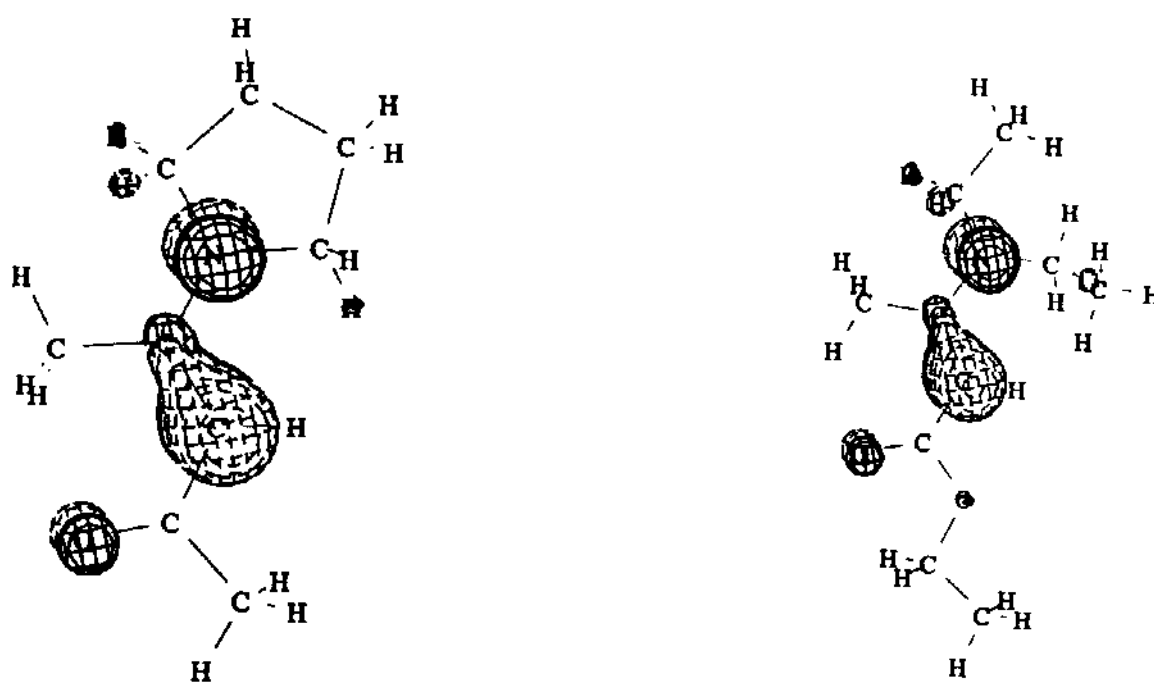
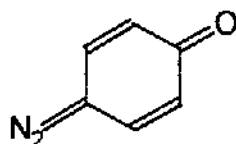


Figura 13: Geometrias otimizadas e orbitais de fronteira HOMO para 10a e 10b.

Nestes casos a impossibilidade da formação de ligação de hidrogênio e consequente favorecimento de geometria *Z-s-E* acarreta perda de coplanaridade entre os substituintes do nitrogênio da enaminona. Esta perda de planaridade confere ao nitrogênio destas enaminonas um caráter sp^3 mais acentuado, tornando este centro mais nucleofílico. Acreditamos que nestes casos, como já discutido no item referente a enaminonas cíclicas, um ataque inicial do nitrogênio das enaminonas esteja sendo responsável pelo fracasso destas reações.

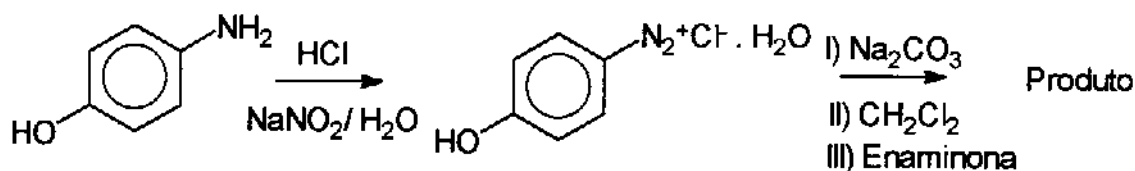
4.1 - REAÇÕES DA p-DIAZOQUINONA 2 COM ENAMINONAS 5.



2

A p-diazoquinona 2 foi preparada em um pote só, a partir da diazotação do p-aminofenol, sendo adicionado solvente e enaminona 5e logo a seguir da neutralização - como mostrado a seguir no esquema 4:

ESQUEMA 4



Esta reação forneceu produto cristalino amarelo (sob forma de agulhas), após sete dias de reação, apresentando dados espectroscópicos coerentes com um produto de azo-acoplamento. O produto de reação não apresentou efeito solvatocrômico.

O espectro de IV (espectro 51) apresenta suas principais bandas de absorção atribuídas à hidroxila fenólica na região de 3500 cm^{-1} , absorções coerentes com a parte enaminona 1660 e 1598, além de absorções típicas de composto aromático.

O espectro de RMN¹H (espectro 81) apresentou picos referentes tanto à parte enaminona quanto à parte aromática embora não apresente sinais referentes aos prótons ligados aos heteroátomos, como mostrado na tabela 15.

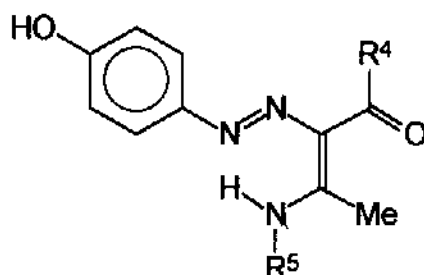
Tabela 15: Sinais observados no espectro de RMN¹H do produto de reação entre 2 e 5e (solvente acetona deuterada-d₆/TMS)

δ / ppm	multiplicidade	integração
2,41	singleto	3
2,85	singleto	9
6,95	duplo dubleto	2
7,45	duplo dubleto	2

* além de picos em 2,05 e 2,85 ppm referentes a contaminação de acetona e água em nossa acetona deuterada.

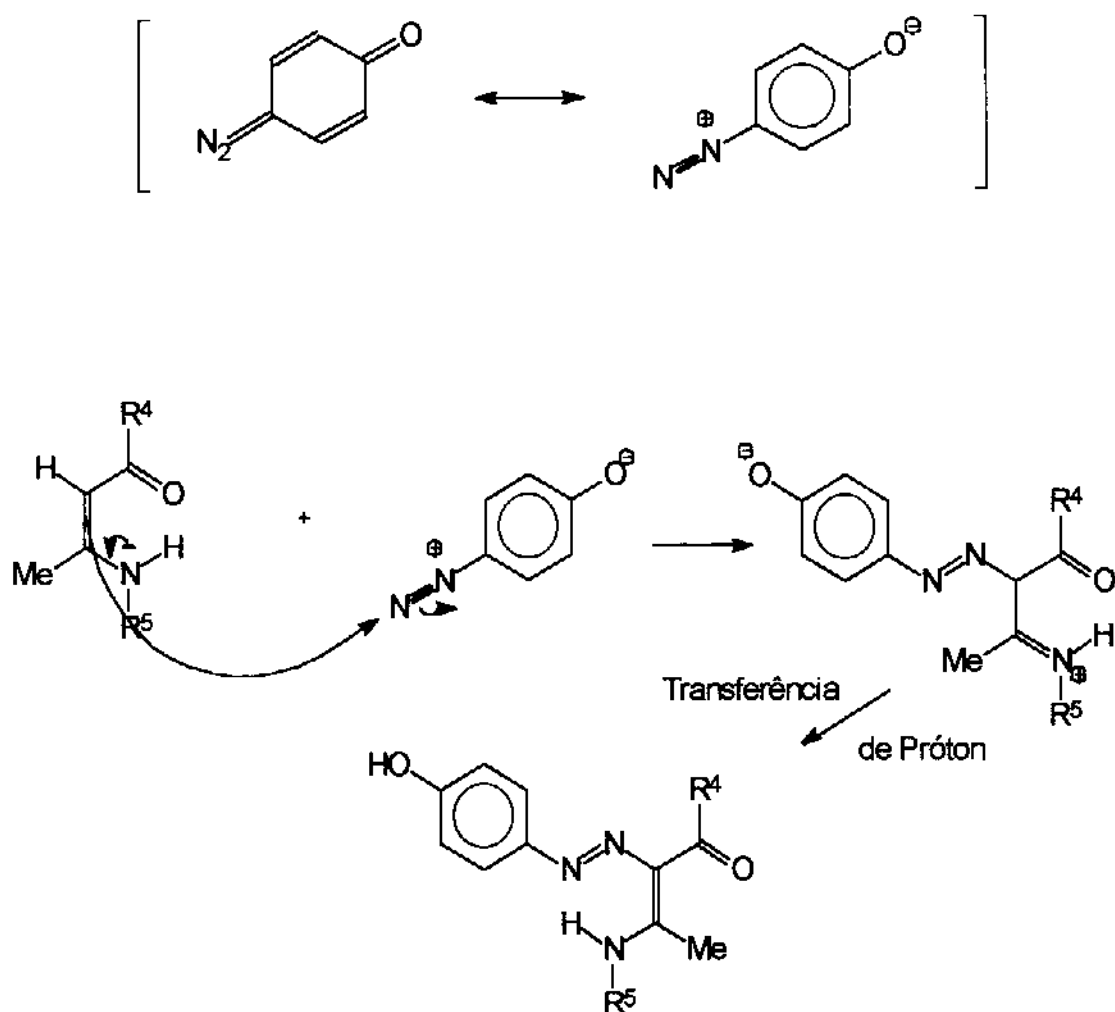
O espectro de massas (espectro 107) apresenta pico do íon molecular em $m/z = 275$, correspondendo a um aduto 1+1, além de picos em $m/z = 122$ correspondente ao fragmento $C_6H_6N_2O^+$ e em $m/z = 93$ correspondendo ao fragmento fenólico $C_6H_5O^+$.

Com base nestes dados, propusemos a estrutura 11 para este composto:



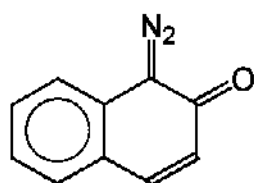
11: R⁴=Me, R⁵= t-Bu

O mecanismo proposto é análogo ao já sugerido para as reações envolvendo o-diazoquinonas 1 e é mostrado a seguir, no esquema 5:

ESQUEMA 5

Vale a pena ressaltar que tentativas de reação com enaminona cíclica 9 e com a enaminona 10a não forneceram resultados positivos. Com estes resultados, encerramos as reações entre a p-diazoquinona 2 frente a enaminonas.

4.2 - REAÇÕES COM A DIAZONAFTOQUINONA 3 .

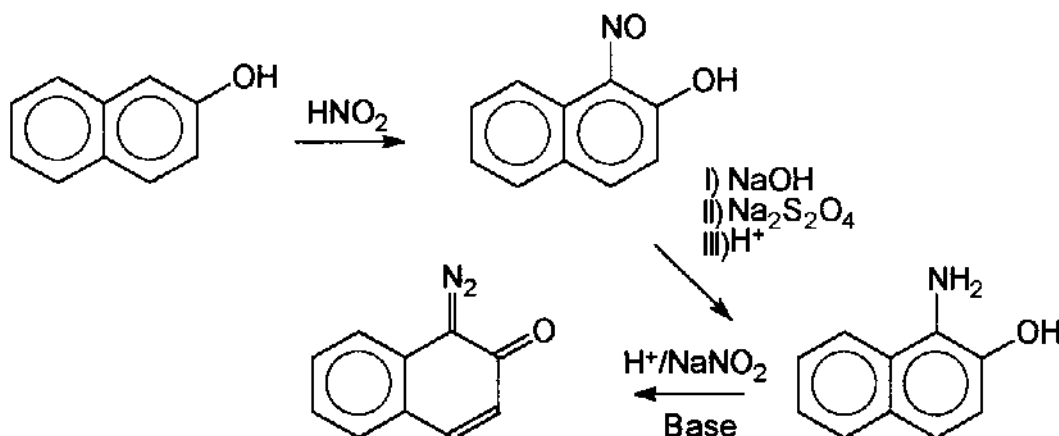


3

4.3.1 - PREPARAÇÃO DA DIAZONAFTOQUINONA 3:

A diazonaftoquinona 3 foi sintetizada a partir de β -naftol,⁴⁵ como mostrado no esquema 6 .

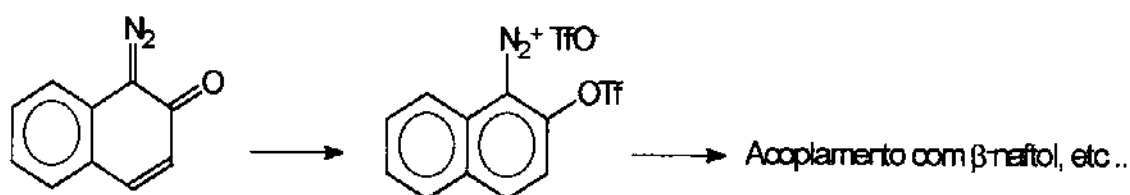
ESQUEMA 6



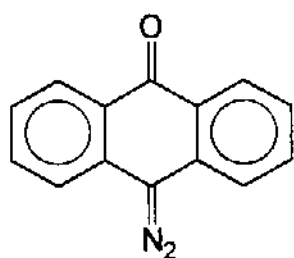
4.2.2 - REAÇÕES EFETUADAS.

Infelizmente não foi possível detectar qualquer produto de reação entre a diazonaftoquinona 3 e enaminonas 5. Foram tentadas reações a partir do isolamento da diazonaftoquinona e também em um pote só, nenhuma com sucesso. Obtivemos misturas complexas intratáveis em todos os casos, o que deve ser devido a conhecida⁵ sensibilidade de 3 frente à luz e temperatura.

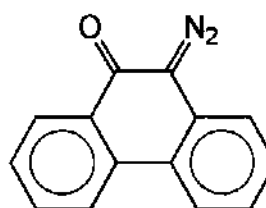
Este tipo de diazoquinona é bem menos susceptível a azo-acoplamento do que diazoquinonas monocíclicas. Por exemplo, Maas & Treter⁴⁶ reportam que estas diazoquinonas somente reagem via azo-acoplamento quando transformadas em sais de diazônio correspondentes:



4.3 - REAÇÕES COM FENANTRENODIAZOQUINONA E ANTRACENODIAZOQUINONA .



4a

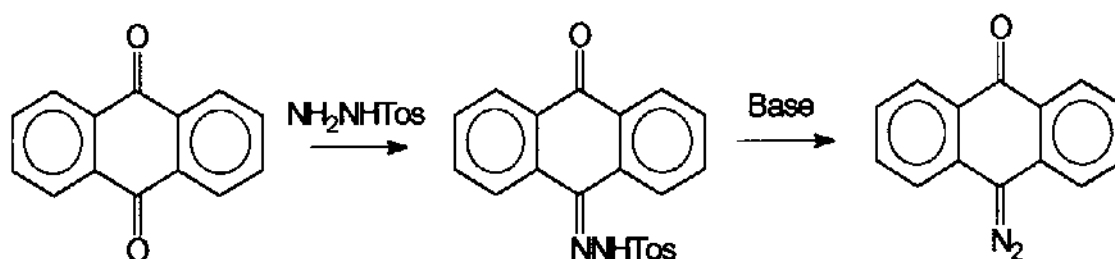


4b

4.3.1 - PREPARAÇÃO DAS DIAZOQUINONAS 4.

As diazoquinonas 4a e 4b foram preparadas a partir das dicetonas apropriadas, que foram transformadas em tosilhidrazonas e subsequentemente nas diazoquinonas, como mostrado no esquema 7 para 4a.⁴⁷

ESQUEMA 7



4.3.2 - REAÇÕES EFETUADAS.

Foram feitas reações entre as diazoquinonas 4 e a enaminona 5b na presença e ausência de luz e catalisadores ($\text{Cu}(\text{acac})_2$ e Rh_2Ac_4) em diferentes temperaturas.

Inicialmente foram feitas reações na ausência de luz e catalisadores, à temperatura ambiente com diclorometano como solvente. Recuperamos os reagentes de partida quase intactos mesmo após vários dias de reação. Partimos então para condições mais drásticas, diclorometano/refluxo por sete dias também não levou à formação de qualquer produto, recuperando-se os reagentes de partida em quantidade considerável (entre 70 e 80%).

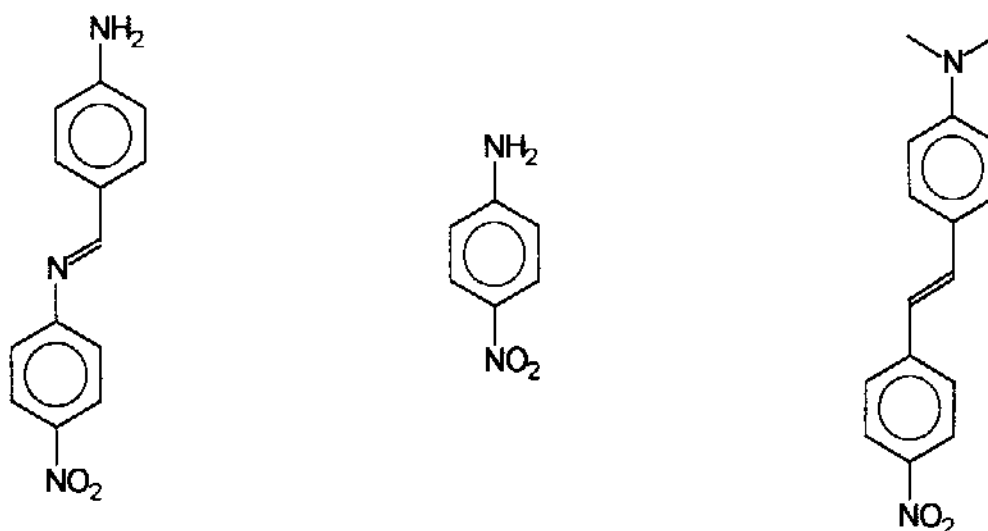
Passamos então para tolueno/refluxo, que forneceu mistura complexa após quatro horas de reação. A presença de catalisadores não altera o curso destas reações, sendo que em nenhum caso foi possível identificar produto de reação via diazoquinona tampouco via intermediário cetocarbeno.

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DOS PRODUTOS DE
AZO-ACOPLAMENTO EM ÓPTICA NÃO-LINEAR.

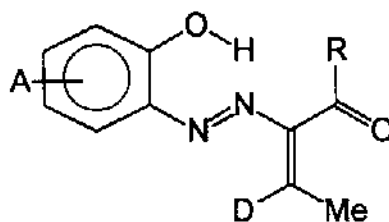
5.1 - Retrospectiva.

Alguns dos azo-compostos 6 e 8 obtidos são eletronicamente análogos a compostos orgânicos citados na literatura⁴⁸⁻⁵⁷ para utilização em materiais para Óptica Não-Linear (ONL).



Compostos orgânicos têm despertado cada vez mais o interesse no planejamento de materiais para ONL por poderem apresentar respostas, como por exemplo geração de segundo harmônico (ou duplicação de frequência LASER), potencialmente maiores do que as de materiais inorgânicos já conhecidos e normalmente utilizados em óptica. A principal aplicação de materiais orgânicos com propriedades ópticas não-lineares é em modulação eletro-óptica, enquanto que materiais inorgânicos são preferencialmente utilizados na indústria de telecomunicações devido a sua característica de processamento eficiente de sinais ópticos.¹⁸

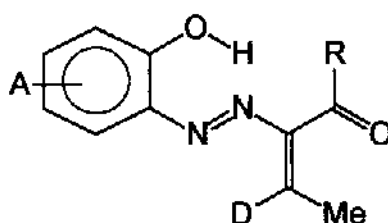
Baseando-nos nesta analogia, estudamos alguns destes azo-compostos, de maneira a avaliar seu potencial para ONL.



5.2 - Método solvatocrômico.

Como descrito no item introdução, Paley & Harris²³ aplicaram com sucesso o método solvatocrômico na avaliação do coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática $-\beta-$, através das relações de McRae, e sendo que este método não requer sofisticação instrumental começaremos nossa discussão por esta abordagem.

Aplicamos esta metodologia a alguns dos azo-compostos 6 e 8, procurando avaliar o efeito do substituintes (D e A) no solvatocromismo :



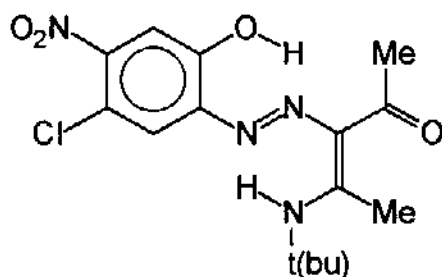
Foram feitas soluções em solventes de polaridade variadas, os principais resultados de solvatocromismo estão na tabela 16.

Tabela 16: Resultados de solvatocromismo, $\lambda_{\text{máx}}$ / nm, para azo-compostos 6 e 8 selecionados.

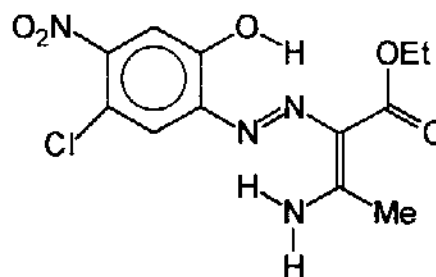
AZO COMPOSTOS				
SOLVENTES	6a	6j	6k	6l
n-Hexano	406	397	-	432
Benzeno	414	435	390	309
Clorofórmio	412	443	441	444
Diclorometano	402	440	445	444
Acetona	407	440	431	440
Piridina	400	436	421	470
N,N-Dimetilformamida	410	470	531	541
Acetonitrila	395	439	444	450
Dimetilsulfóxido	410	470	513	468
	6o	6q	8f	8g
n-Hexano	-	-	-	-
Benzeno	411	440	414	400
Clorofórmio	408	442	402	416
Diclorometano	393	443	399	389
Acetona	406	441	388	383
Piridina	418	428	400	414
N,N-Dimetilformamida	430	480	542	519
Acetonitrila	404	445	542	505
Dimetilsulfóxido	478	454	466	465

Observamos que o deslocamento das bandas de absorção no visível se dá na direção do vermelho ("red shift") conforme aumenta-se a polaridade do solvente, o que vai de encontro as nossas expectativas. Sendo que esperamos uma estrutura polar no estado excitado, quanto mais polar for o solvente utilizado maior será a estabilização do estado excitado, com conseqüente deslocamento para o vermelho.

Estudamos também o efeito solvatocrômico dos compostos 6m e 6n, de modo a complementar a série de azo-compostos contendo substituinte retirador 4-cloro-5-nitro, abaixo é mostrado o solvatocromismo exibido por estes dois compostos entre benzeno e dimetilsulfóxido.

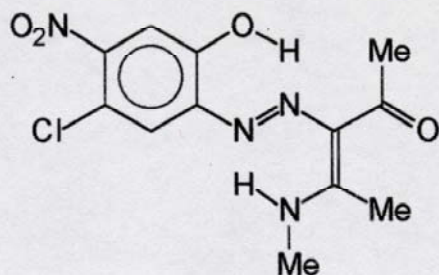


6m : $\Delta\lambda = 120 \text{ nm}$



6n : $\Delta\lambda = 110 \text{ nm}$

O efeito solvatocrômico exibido pelos azo-compostos contendo conjugação "empurra-puxa" é comparável ao exibido para p-nitroanilina (PNA) nestes mesmos solventes ($\Delta\lambda_{\text{PNA}} = 180 \text{ nm}$ entre n-Hexano e N,N-Dimetilformamida), o que nos encorajou ainda mais a avaliar o potencial destes compostos como geradores de segundo harmônico. Uréia e p-nitroanilina são comumente utilizadas como um parâmetro de comparação entre geradores de segundo harmônico, sempre faremos nossas comparações com PNA.



$$6k : \Delta\lambda = 141 \text{ nm}$$

O composto 6a (sem a conjugação "empurra-puxa") não apresenta efeito solvatocrômico significativo.



$$6a: \Delta\lambda = 19 \text{ nm}$$



Figura 14: Fotografia de soluções 10⁻⁵ M de 6.

Os compostos de estrutura 6 e 8 que apresentam efeito solvatocrômico mostram este efeito variando de acordo com os substituintes. Estes dados podem ser analisados mais objetivamente utilizando análise de componentes principais (PCA - Principal Component Analysis).

PCA pode ser simplificada como procedimentos estatísticos que procuram reduzir o número de variáveis utilizadas para descrever um grupo de amostras.⁵⁸ Em nosso caso os resultados de solvatocromismo formam uma matriz 8x8, que relaciona o número de onda da banda deslocada em solventes variados com as estruturas dos azo-compostos.

Os programas para todos os cálculos quimiométricos⁵⁸ foram gentilmente cedidos pelo prof. Dr. Roy E. Bruns.

Os dados de entrada para nossa análise (tabela 17) foram tratados com os programas *scale* (escalonamento de dados), *karlov* (cálculo de componentes principais), *varvar* (obtenção dos gráficos de componentes principais) e *hier* (construção de dendrograma).

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS :

1ª componente principal - direção de maior variância	=>	53%
2ª componente principal - direção de segunda maior variância	=>	<u>30%</u>
		83%

As duas primeiras componentes principais englobam 83% da variância total e por isso serão as únicas a serem discutidas. A figura 15 mostra o gráfico componente principal 1 versus componente principal 2.

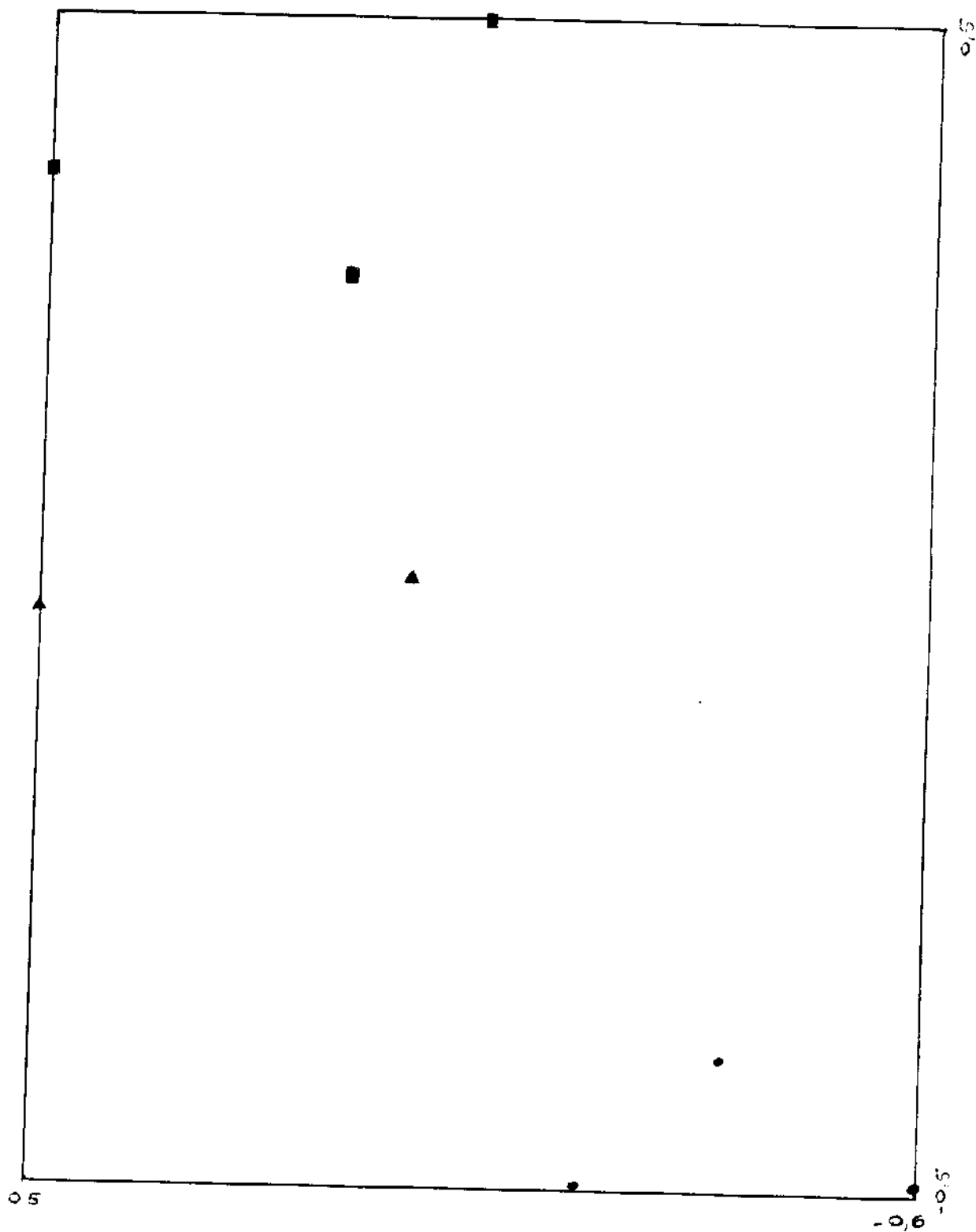
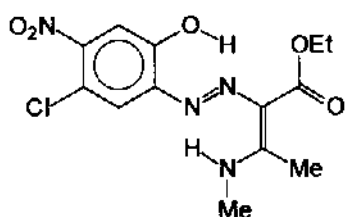


Figura 15: Gráfico de componentes principais mostrando separação em grupos.

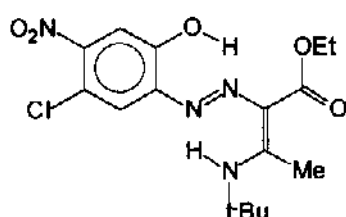
Como pôde ser observado na figura 15 a 1ª componente principal mostra separação em três grupos: azoenaminonas com conjugação empurra-puxa efetiva contendo grupamento éster, azoenaminonas sem conjugação empurra-puxa efetiva contendo grupamento éster e um terceiro grupo englobando azo compostos derivados de β -dicetonas (8) e uma azoenaminona contendo grupamento cetona. Solventes de baixa e média polaridade tem os maiores pesos nesta separação.

CP1 = f (Benzeno, Piridina, Diclorometano, Acetona, Clorofórmio).

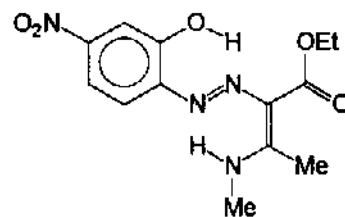
GRUPO 1 \Rightarrow CARACTERÍSTICA DESTE GRUPO: ésteres com conjugação “empurra-puxa”.



6j

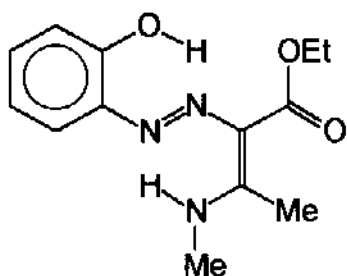


6l

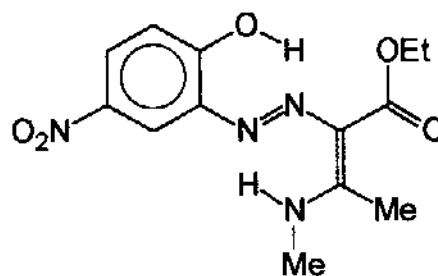


6q

GRUPO 2 \Rightarrow CARACTERÍSTICA DESTE GRUPO: ausência de conjugação “empurra-puxa”.

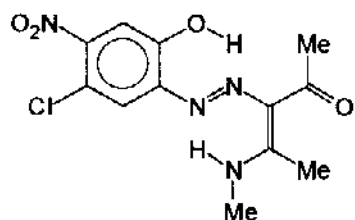


6a

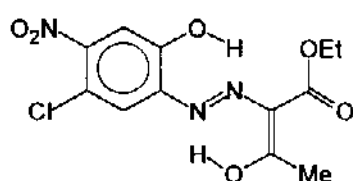


6o

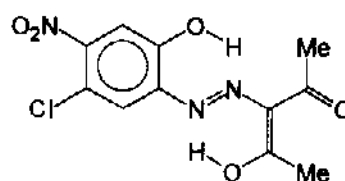
GRUPO 3 \Rightarrow CARACTERÍSTICA DESTE GRUPO: melhores resultados de solvatocromismo.



6k



8f



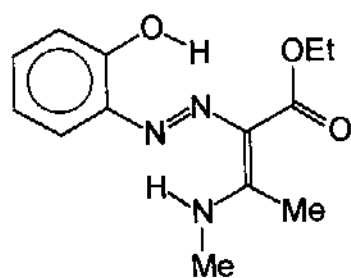
8g

A primeira componente principal parece separar entre compostos que possuem conjugação “empurra-puxa” efetiva (GRUPO 1 e GRUPO 3) e os que não possuem, contidos no GRUPO 2.

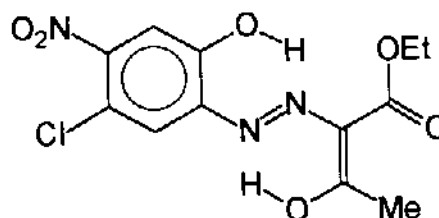
Já a 2ª componente principal mostra separação de três grupos: azo-compostos derivados do enaminoéster 5b (e o β -cetoéster análogo), azo-compostos derivados da enaminoacetona 5d (e β -dicetona análoga) juntamente com 6o, e novamente o GRUPO 1, separado pela componente principal 1 que engloba azo-compostos com conjugação empurra-puxa efetiva contendo grupamento éster. Solventes polares são os de maior peso nesta separação.

$$\text{CP2} = f(\text{Acetonitrila, DMSO, N,N-DMF}).$$

GRUPO 4 \Rightarrow CARACTERÍSTICA DESTE GRUPO: ésteres 6a e 8f.

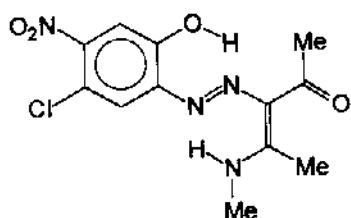


6a

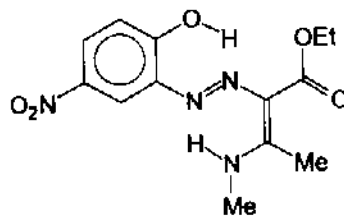


8f

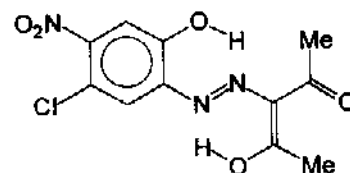
GRUPO 5



6k



6o



8g

A interpretação da separação da segunda componente principal não é tão direta quanto a da primeira, parecendo que a segunda componente principal foi menos sensível à conjugação e mais sensível a substituintes específicos. Por exemplo temos separação entre ésteres (GRUPO 1 e GRUPO 4) e no GRUPO 5 temos as duas cetonas (6k e 8g) e temos 6o que como 6k possui o substituinte -NHMe.

SEPARAÇÃO HIERÁRQUICA COM BASE EM DADOS DE SIMILARIDADE:

O dendrograma obtido para estes mesmos azo-compostos, mostra a separação hierárquica destas estruturas por graus de similaridade, isto é, agrupa as amostras (dados de entrada) de acordo com as semelhanças entre elas.

A figura do dendrograma começa em 100% de similaridade (nenhum grupo é formado neste ponto, a não ser que duas amostras sejam idênticas) e conforme vai diminuindo o grau de similaridade vão aparecendo grupos, que por sua vez vão sendo ligados com outros grupos e assim sucessivamente até que se forme um só grupo, o que no nosso caso acontece aproximadamente em 20% de similaridade. Isto quer dizer que os dados solvatocrômicos de todos estes azo-compostos têm uma semelhança de aproximadamente 20%.

O mais interessante deste dendrograma se encontra na faixa entre 50 e 70% de similaridade. Dentro desta faixa são observados cinco grupos distintos, que procuramos destacar com cores diferentes na figura do dendrograma. Estes grupos são formados com mais de 70% de similaridade e se mantêm inalterados até menos de 50%, o que corresponde a um intervalo razoável de graus de similaridade.

GRUPOS OBSERVADOS ENTRE 70 E 50% DE SIMILARIDADE

- 1- azoenaminonas derivadas de enaminoésteres e com conjugação empurra-puxa efetiva (6q, 6l e 6j),
- 2- azoenaminona derivada da enaminoacetona 5d com conjugação empurra-puxa (6k),
- 3- azoenaminona não substituída no anel fenólico (6a),
- 4- azoenaminona derivada de 5b sem conjugação empurra-puxa no principal centro doador (6o),
- 5- azo-compostos derivados de β -dicarbonílicos (8f e 8g).

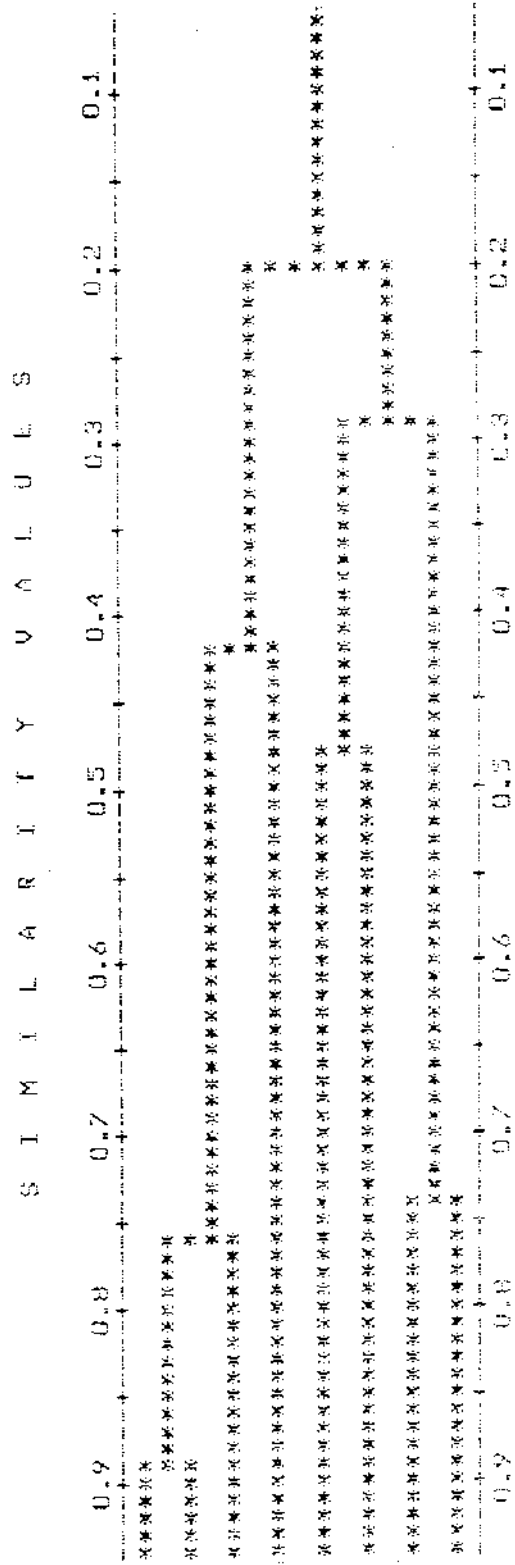


Figura 16: Dendrograma obtido com o programa hier.

Com os resultados de solvatocromismo destas "azoenaminonas" tentamos avaliar, a partir das relações de McRae, o coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática (β) das mesmas, seguindo o procedimento sugerido por Paley & Harris²³, como já mencionado no capítulo 1.

Avaliação do Efeito Solvatocrômico e Obtenção das constantes de McRae **A** e **B**

$$\omega_s - \omega = \mathbf{A} [n^2 - 1 / 2n^2 + 1] + \mathbf{B} [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) + (n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\mathbf{B} = [2 / (4 \pi \epsilon_0 h a^3)] \mu_g (\mu_g - \mu_e) \quad (\text{Eq. 27})$$

$$\text{Área} = 2 \pi^2 \omega_{eg} N_0 n \mu_{eg}^2 M / 3 (2,303) \epsilon_0 c h \quad (\text{Eq.27a})$$

$$\beta_{xxx} (2\omega_L) = (3/2) \omega_{eg}^2 h^2 \mu_{eg}^2 \Delta\mu / (\omega_{eg}^2 - \omega^2) (\omega_{eg}^2 - 4\omega^2) \quad (\text{Eq. 28})$$

onde:

ω_s = frequência de absorção do espectro UV-Vis em um determinado solvente ,

ω = frequência de absorção do composto no vácuo ,

A , **B** = constantes solvatocrômicas de Mc Rae ,

n = índice de refração de cada solvente utilizado ,

ϵ = constante dielétrica de cada solvente utilizado ,

ϵ_0 = constante de permissividade no vácuo ,

h = constante de Planck ($h = h/2\pi$) ,

a^3 = volume molecular do soluto ,

μ_g , μ_e = momento dipolar do soluto no estado fundamental (g) e excitado (e) ,

μ_{eg} = momento dipolar da transição num determinado solvente ,

Área = área sob a banda de absorção no espectro UV-Vis escolhido,

N_0 = número de Avogadro ,

c = velocidade da luz ,

$\omega_{eg} = \omega_s$ = frequência da transição num determinado solvente ,

e = carga do elétron ,

ω_L = frequência do LASER incidente (frequência a ser duplicada) .

Utilizamos o programa "Microcal Origin"[®] - versão 1.28⁵⁸ para o cálculo das constantes de McRae **A** e **B** e para o cálculo da frequência de absorção dos compostos no vácuo, a partir de regressão linear múltipla. Apenas a constante **B** é utilizada nos cálculos de β .

Na tabela 18 são mostrados os dados para ϵ_j , vale a pena ressaltar neste ponto que a frequência de transição deve ser utilizada nestes cálculos e que a segunda e terceira colunas desta tabela servem para os cálculos de todos os compostos nestes mesmos solventes.

Tabela 18: Dados para o cálculo das constantes de McRae de ϵ_j .

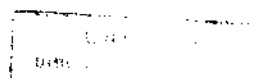
Solvente	$\omega_s / 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$	$[(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)] + [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$
n-Hexano	7,56	0,1862	0,4576
Benzeno	6,90	0,2263	0,5907
Piridina	6,88	0,2292	1,1842
CH ₂ Cl ₂	6,82	0,3366	0,9848
Acetona	6,82	0,1809	1,0886
CH ₃ CN	6,84	0,1753	1,1367
CH ₃ Cl	6,77	0,2115	0,8275
DMSO	6,38	0,2212	1,2223
N,N-DMF	6,38	0,1976	1,1687

A partir de regressão linear múltipla, obtém-se as constantes **A** e **B** de McRae além da frequência de transição no vácuo ω :

$$\mathbf{A} = -6,26 \times 10^{13} (\pm 18,44 \times 10^{13})$$

$$\mathbf{B} = -9,44 \times 10^{13} (\pm 3,23 \times 10^{13})$$

$$\omega = 7,86 \times 10^{14} (\pm 0,51 \times 10^{14})$$



Com a constante **B** de McRae calculada pode-se prosseguir o cálculo de β solvatocrômico, porém em nossos casos o valor do desvio padrão destas constantes calculadas é consideravelmente grande, como pode ser visto na tabela 19.

Tabela 19: Constantes calculadas por regressão linear múltipla para azo-compostos 6 e 8.

Composto	$A / 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$B / 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$\omega / 10^{14} \text{ s}^{-1}$
6a	1,10 ($\pm 8,81$)	1,51 ($\pm 1,54$)	7,21 ($\pm 2,43$)
6j	-6,26 ($\pm 18,4$)	-9,44 ($\pm 3,23$)	7,86 ($\pm 0,51$)
6k	-3,82 ($\pm 44,3$)	-20,7 ($\pm 10,3$)	8,90 ($\pm 1,59$)
6l	25,6 ($\pm 72,4$)	-26,4 ($\pm 12,7$)	8,87 ($\pm 1,99$)
6o	14,1 ($\pm 33,4$)	-7,58 ($\pm 7,74$)	7,66 ($\pm 1,20$)
6q	6,25 ($\pm 19,0$)	-2,56 ($\pm 4,40$)	6,85 ($\pm 0,70$)
8f	66,1 ($\pm 68,2$)	-13,3 ($\pm 15,8$)	6,71 ($\pm 2,44$)
8g	45,4 ($\pm 57,4$)	-17,3 ($\pm 13,31$)	7,74 ($\pm 2,06$)

Encontramos limitações na utilização do método solvatocrômico, já que a maioria dos azo-compostos não se enquadra no modelo de McRae para o solvatocromismo como pôde ser verificado na tabela 19.

A constante **A** de McRae não possui valor calculado significativo (estatisticamente falando) para nenhum dos compostos estudados, e a constante **B** apenas possui valor significativo 6j, 6k e 6l (novamente estatisticamente falando). A frequência de transição no vácuo (ω) foi a única constante calculada com valor significativo para todos os compostos, isto é o valor do erro calculado não supera o valor de ω calculado.

Acreditamos que as constantes de McRae calculadas não possuem valor significativo devido às interações soluto-solvente (como ligações de hidrogênio) acentuadas neste tipo de compostos. Como o modelo solvatocrômico de McRae

somente prevê interações de caráter eletrostático entre soluto e solvente, a maioria dos compostos estudados não se enquadra neste modelo.

O método solvatocrômico foi abandonado devido às limitações encontradas no cálculo das constantes de McRae, partimos assim para a avaliação do coeficiente β a partir de cálculos teóricos a nível semi-empírico.

5.3 - Métodos Mecânico-quânticos de Cálculo de Hiperpolarizabilidade .

5.3.1 - MÉTODO DE SOMA-SOBRE-ESTADOS .

Começaremos nossa discussão pelo método de soma sobre estados (SOS - "Sum-Over-States"), muito análogo ao do solvatocromismo, e já apresentado no capítulo de introdução. Este método se vale da teoria de perturbação de segunda ordem²⁰ e o coeficiente β pode ser calculado considerando-se o sistema em dois níveis; fundamental e excitado:

$$\beta_{xxx} = (3e^2 / 2m) h^2 \omega_{ge} f_{ge} \Delta\mu_{ge} / [(h\omega_{ge})^2 - (2h\omega)^2] [(h\omega_{ge})^2 - (h\omega)^2] \quad (\text{Eq. 31})$$

- e = energia relativa a excitação , relacionada com $h\omega_{ge}$
- h = constante de Planck ($h = h/2\pi$) ,
- m = massa do elétron ,
- $\Delta\mu_{ge}$ = diferença entre o momento dipolar no estado fundamental e excitado.
- ω_{ge} = frequência da transição fundamental-excitado ,
- ω = frequência do LASER incidente (frequência a ser duplicada) .
- f = força do oscilador.

Utilizamos dados teóricos obtidos a nível semi-empírico, com os programas AM1 e ZINDO. Com AM1 otimizamos geometrias, calculamos o estado fundamental e excitado (para obtenção dos momentos dipolares); utilizamos a palavra-chave "PRECISE" de modo a aumentar o critério de precisão nestes cálculos. Com ZINDO calculamos os parâmetros espectroscópicos ω_{ge} e f_{ge} , utilizamos interação de configurações entre os 10 (dez) orbitais cheios de mais alta energia e os 10 (dez) orbitais vazios de mais baixa energia, trabalhamos com excitações simples; o hamiltoniano utilizado foi INDO/S. Apresentaremos detalhadamente o cálculo do coeficiente β para 6j como exemplo, os demais resultados são apresentados na tabela 20.

Cálculo de β_{xxx} para 6j a partir da Equação 31

Antes de detalharmos o cálculo vale a pena ressaltar que as unidades apresentadas nos cálculos de hiperpolarizabilidade quadrática as vezes podem ser consideravelmente confusas ... Kanis, Ratner & Marks em recente revisão sobre cálculos de hiperpolarizabilidade quadrática⁵⁹ sugerem que os cálculos sejam feitos em unidades atômicas e posteriormente convertidos em unidades eletrostáticas (esu) de modo a facilitar a busca de dados nas unidades corretas, nossos cálculos foram feitos desta maneira. Os cálculos feitos pelo método de soma-sobre-estados são dependentes da frequência, isto é levam em conta a frequência do LASER incidente, o que em muitos casos facilita a comparação com resultados experimentais. Como a maioria dos dados experimentais são obtidos com LASER NYAG (1064 nm), a maioria dos cálculos é feita para a frequência correspondente ($2,82 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$). Optamos assim por fazer nossos cálculos também nesta frequência.

Assim, para 6j:

$$\beta_{xxx} = (3e^2 / 2m) h^2 \omega_{ge} f_{ge} \Delta\mu_{ge} / [(h\omega_{ge})^2 - (2h\omega)^2] [(h\omega_{ge})^2 - (h\omega)^2] \quad (\text{Eq. 31})$$

sendo:

- $\omega_{ge} = 8,89 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (obtido do cálculo ZINDO),
- $h = 6,58 \times 10^{-16} \text{ eV.s}$,
- $h\omega_{ge} = 5,86 \times 10^{-1} \text{ eV} \approx e$,
- $e^2 \approx 3,43 \times 10^{-1} \text{ eV}^2$,
- $\Delta\mu_{ge} = 1,88$ unidade atômica (μ_g e μ_e obtidos de cálculos AM1),
- $f_{ge} = 0,694$ (obtido do cálculo ZINDO),
- $m = 511 \times 10^3 \text{ eV} / c^2$,
- $\omega = 2,82 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$,
- $h\omega = 1,17 \text{ eV}$,

$$\beta_{xxx} = 13,6 \times 10^2 \text{ unidade atômica}$$

A análise dimensional da equação 31 mostra que o coeficiente β possui unidades de $(\text{momento dipolar})^3/(\text{energia})^2$; e como demonstrado por Kanis, Ratner & Marks⁵⁹ o fator de conversão entre unidade atômica de hiperpolarizabilidade quadrática e unidade eletrostática (esu) é igual a :

$$1 \text{ unidade atômica} = 8,64 \times 10^{-33} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1} \text{ ou simplesmente } 8,64 \times 10^{-33} \text{ esu}$$

Assim:

$$\beta_{xxx} = 13,6 \times 10^2 \text{ unidade atômica} = 11,7 \times 10^{-30} \text{ esu}$$

Tabela 20: Resultados calculados pelo método SOS.

Composto	μ_g / D^a	μ_e / D^a	$\Delta\mu / D$	$\omega_{ge} / 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ }^b$	f^b	$\beta / 10^{-30} \text{ esu}^c$
6k	8,37	7,55	-0,82	7,77	0,850	-2,06
6l	10,04	10,27	0,23	3,93	0,424	0,22
8f	6,11	7,53	1,42	9,20	0,816	4,68
6j	9,27	14,04	4,77	8,90	0,694	11,7
6m	8,98	15,37	6,39	9,05	0,704	17,0

a - valores calculados por AM1 , b - valores calculados por ZINDO.

c - coeficientes calculados para 1064 nm, isto é $\hbar\omega = 1,17 \text{ eV}$.

Os resultados obtidos com o método SOS indicam que alguns destes compostos podem ser interessantes como geradores de segundo harmônico. Porém os valores de momento dipolar no estado excitado calculados via AM1 não se mostraram confiáveis, comprometendo o cálculo de β pelo método de soma-sobre-estados. Partimos então para o método de campo-finito.

5.3.2 - MÉTODO DE CAMPO-FINITO.

O segundo método, campo finito²⁶ (FF - Finite Field), incorpora um campo elétrico estático ao hamiltoniano (no caso aos do pacote MOPAC6), já tendo sido apresentado no capítulo de introdução. Os componentes da polarizabilidade molecular α e β são calculados, por exemplo, a partir das derivadas (primeira e segunda) do momento dipolar no estado fundamental com respeito ao campo estático (F); simplificada

$$(\mu_g)_i = \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k \quad (\text{Eq. 30})$$

ijk = coordenadas cartesianas moleculares

De todas as estimativas do coeficiente β esta foi a que apresentou os resultados mais coerentes. Utilizamos uma somatória das componentes de β calculados pelo programa AM1:³⁸

$$\beta_i = \beta_{iii} + 1/3 \sum (\beta_{jii} + \beta_{kii} + 2 \beta_{iij} + 2 \beta_{iik}) \quad (\text{Eq. 32})$$

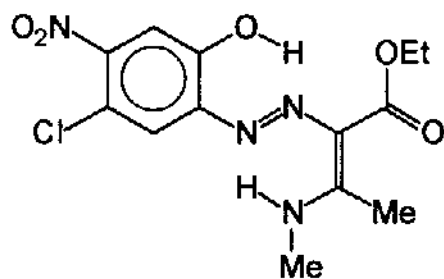
Ulman e colaboradores³⁸, em trabalho recente envolvendo compostos conjugados com SO₂ e/ou NO₂ como grupos retiradores, avaliaram teoricamente o coeficiente β via soma-sobre-estados (AM1 + ZINDO) e via campo finito (AM1) e obtiveram resultados mais próximos do experimental com o método de campo finito.

Tabela 21 : Resultados calculados pelo método FF.

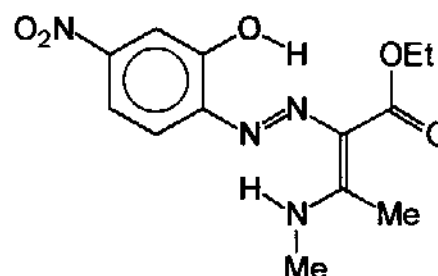
Composto	μ_g / D	$\alpha / 10^{-23}$ esu	$\beta_x / 10^{-30}$ esu
6a	4,52	5,13	6,4
6o	5,80	5,69	9,9
8f	6,11	5,43	10,1
8g	5,04	5,02	12,0
6j	9,27	6,05	13,3
6l	10,04	6,84	20,5
6q	9,19	5,83	21,4
6k	8,37	5,67	21,6
6n	8,98	5,54	26,7
6m	9,00	6,45	27,6

Procuramos completar os cálculos teóricos de β via campo finito, para os azo compostos 6 e 8 contendo grupos aceptores e retiradores conjugados, fazendo cálculos AM1 e PM3 para a série completa destes azo compostos. Vale a pena ressaltar que as séries completas não foram sintetizadas, isto é, alguns dos compostos calculados não foram sintetizados.

Observando a tabela 21 pode-se notar que o composto 6q possui coeficiente β_x calculado maior do que o análogo 6j, o que nos levou a calcular uma nova série análoga contendo grupo retirador ciano ao invés de cloro. Procuramos avaliar se esta diferença era devida à parametrização do cloro pelo método teórico ou se uma segunda fonte retiradora seria dispensável.

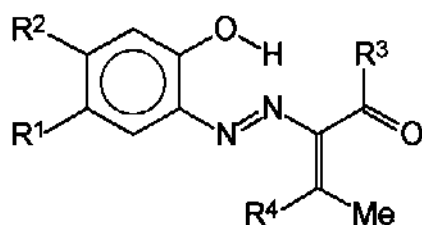


$$6j: \beta = 13,3 \times 10^{-30} \text{ esu}$$



$$6q: \beta = 21,4 \times 10^{-30} \text{ esu}$$

Os resultados destes cálculos estão tabelados a seguir:

Tabela 22: Coeficientes β_x ($\times 10^{30}$ esu) calculados para Azoenaminonas via AM1 e PM3.

Composto	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	β AM1	β PM3
6n2	Cl	NO ₂	Me	NH ₂	31,22	25,28
6n	Cl	NO ₂	OEt	NH ₂	26,68	18,01
6k	Cl	NO ₂	Me	NHMe	21,51	24,60
6j	Cl	NO ₂	OEt	NHMe	13,32	26,55
6m	Cl	NO ₂	Me	NHt-Bu	27,63	22,83
6l	Cl	NO ₂	OEt	NHt-Bu	20,58	16,58
8g	Cl	NO ₂	Me	OH	13,75	14,27
8f	Cl	NO ₂	OEt	OH	10,02	10,99
6v	NO ₂	H	Me	NH ₂	16,31	12,82
6x	NO ₂	H	OEt	NH ₂	8,84	10,84
6o2	NO ₂	H	Me	NHMe	13,32	13,84
6o	NO ₂	H	OEt	NHMe	9,84	12,44
6p	NO ₂	H	Me	NHt-Bu	16,86	13,70
6p2	NO ₂	H	OEt	NHt-Bu	14,19	8,62
8h	NO ₂	H	Me	OH	15,71	16,10
8i	NO ₂	H	OEt	OH	6,64	6,94
6t	H	NO ₂	Me	NH ₂	27,71	24,10
6u	H	NO ₂	OEt	NH ₂	17,75	21,72
6q2	H	NO ₂	Me	NHMe	29,37	26,67
6q	H	NO ₂	OEt	NHMe	21,38	25,80
6r	H	NO ₂	Me	NHt-Bu	37,37	25,80
6s	H	NO ₂	OEt	NHt-Bu	29,95	23,41
8j	H	NO ₂	Me	OH	8,05	16,27
8k	H	NO ₂	OEt	OH	14,81	14,47
12a	CN	NO ₂	Me	NH ₂	33,31	21,73
12b	CN	NO ₂	OEt	NH ₂	17,36	20,38
12c	CN	NO ₂	Me	NHMe	30,03	19,46
12d	CN	NO ₂	OEt	NHMe	20,49	22,77
12e	CN	NO ₂	Me	NHt-Bu	37,71	20,60
12f	CN	NO ₂	OEt	NHt-Bu	29,54	17,83
12g	CN	NO ₂	Me	OH	20,60	14,23
12h	CN	NO ₂	OEt	OH	16,61	14,95

Pode-se ver com os resultados da tabela 22 que em alguns casos os valores calculados via AM1 diferem significativamente (até em 50%) dos valores calculados por PM3; estas diferenças específicas não serão discutidas. Vale a pena lembrar que estes programas são parametrizados e sendo assim torna-se mais difícil a discussão destas diferenças, nos valores calculados, sem ao menos uma medida experimental de coeficiente de hiperpolarizabilidade quadrática.

Em linhas gerais podemos dizer que os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 fornecem resultados com a mesma tendência no que diz respeito à grupos retiradores.

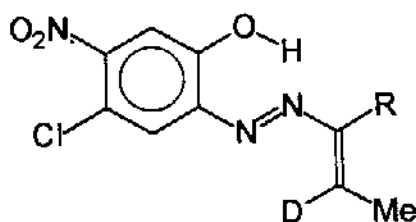
Dos quatro conjuntos estudados (4-cloro-5-nitro, 5-nitro, 4-nitro e 4-ciano-5-nitro) os piores resultados de β calculados foram para os compostos contendo o grupo -nitro em posição -meta ao grupo doador -azo (4-nitro), os demais conjuntos apresentaram valores consideráveis para este coeficiente.

Entre ésteres e cetonas, **cetonas** mostram uma tendência a melhores resultados em todos os quatro conjuntos.

Quanto à influência de grupos doadores no coeficiente β , não foi possível estabelecer uma ordem crescente geral para os grupos doadores. Embora o pior grupo doador seja hidroxila em quase todos os casos, as diferenças entre os grupos doadores amina não são claras.

Procuramos assim apresentar os dados para cada grupo retirador e método de cálculo separadamente.

Para grupo retirador 4-Cloro-5-nitro temos:



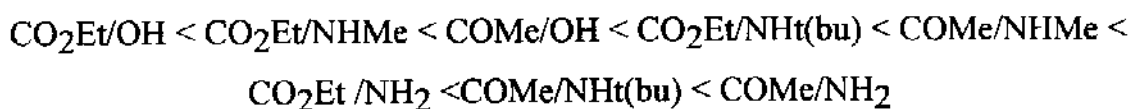
COEFICIENTES CALCULADOS POR AM1

$$10,02 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \leq \beta \leq 31,22 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

ORDEM CRESCENTE DE β CALCULADO

$$8f < 6j \approx 8g < 6l < 6k < 6n < 6m < 6n2$$

Em termos estruturais:



Desta ordem podemos extrair que o pior grupo doador para o caso de grupo retirador igual a 4-Cloro-5-nitro é **OH**, em seguida NHMe, NHt(bu) e o melhor grupo doador é NH₂. Entretanto a relação mais clara observada foi que entre cetonas e ésteres (R= COMe x R=CO₂Et) **cetonas** fornecem valores maiores de β .

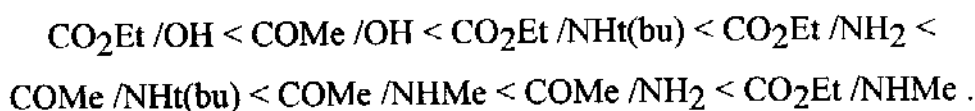
COEFICIENTES CALCULADOS POR PM3

$$10,99 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \leq \beta \leq 26,55 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

ORDEM CRESCENTE DE β CALCULADO

$$8f < 8g < 6l < 6n < 6m < 6k < 6n2 < 6j$$

Em termos estruturais:



Novamente podemos extrair que o grupo doador **OH** apresenta os piores valores de β calculado seguido pelas amins **NHt(bu)**, **NH₂** e **NHMe** apesar da ordem crescente de grupo doador ser um tanto confusa. Entre cetonas e ésteres a tendência é de **cetonas** apresentarem os melhores valores; com excessão de 6j que apresentou o melhor valor de β todos os outros compostos contendo grupamento éster apresentaram valores inferiores do que compostos correspondentes contendo cetonas. Neste caso o método PM3 parece menos coerente do que o método AM1.

Em resumo:

Para azoenaminonas contendo cloro e nitro como grupos retiradores, não temos condições de expressar uma ordem crescente clara para grupos doadores, tampouco uma relação nas ordens crescentes de grupo doador calculadas por AM1 ou PM3.

Para grupo retirador 5-Nitro:

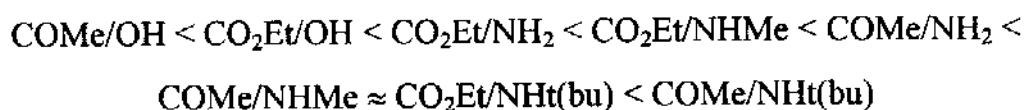
COEFICIENTES CALCULADOS POR AM1

$$8,05 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \leq \beta \leq 37,37 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

ORDEM CRESCENTE DE β CALCULADO

$$8j < 8k < 6u < 6q < 6t < 6q2 \approx 6s < 6r$$

Em termos estruturais:



Mais uma vez podemos notar que o grupo doador **OH** fornece os menores valores de β calculados; a seguir os grupos NH_2 e NHMe , compostos com o grupo doador NHt(bu) apresentam os melhores valores de β calculados. Interessante notar que esta ordem difere da ordem calculada por este mesmo método para o grupo retirador 4-cloro-5-nitro. Novamente pudemos observar uma tendência de **cetonas** apresentarem os melhores resultados.

Um aspecto importante a ser levantado é o limite superior dos β calculados; neste caso é igual a $37,37 \cdot 10^{-30}$ esu para 6r (AM1) enquanto que no caso de grupo retirador 4-Cl-5- NO_2 o limite superior é de $31,22 \cdot 10^{-30}$ esu para 6n2 (AM1), apesar de 6r possuir apenas um grupo retirador conjugado à fonte doadora.

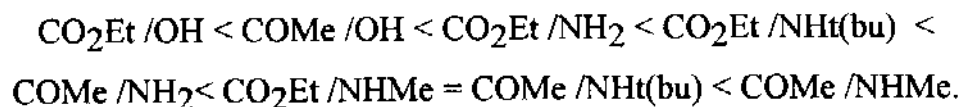
COEFICIENTES CALCULADOS POR PM3

$$14,47 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \leq \beta \leq 26,67 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

ORDEM CRESCENTE DE β CALCULADO

$$8k < 8j < 6u < 6s < 6t < 6q = 6r < 6q2$$

Em termos estruturais:



Desta ordem podemos extrair que o pior grupo doador é **OH**, em seguida NH_2 e $\text{NHt}(\text{bu})$ e o melhor grupo doador é **NHMe**, diferindo da ordem apontada pelo método AM1. Esta ordem difere também da ordem crescente de grupos doadores calculada pelo mesmo método para o grupo retirador 4-cloro-5nitro, muito embora nestes dois casos o melhor grupo doador seja o mesmo (**NHMe**).

Em resumo:

A relação mais clara observada foi que mais uma vez **cetonas** fornecem valores maiores de β , tanto para AM1 quanto para PM3, para o grupo retirador 5-nitro.

Analisando agora os cálculos para substituintes retiradores 4-ciano-5-nitro:

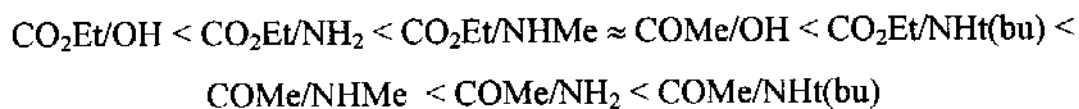
COEFICIENTES CALCULADOS POR AM1

$$16,61 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \leq \beta \leq 37,71 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

ORDEM CRESCENTE DE β CALCULADO

$$12h < 12b < 12d \approx 12g < 12f < 12c < 12a < 12e.$$

Em termos estruturais:



A relação mais clara observada foi que mais uma vez **cetonas** fornecem valores maiores de β .

A ordem crescente de grupos doadores não apresenta lógica; entretanto entre os ésteres o melhor grupo doador é NHt(bu) e o pior OH, o mesmo acontece entre as cetonas. Sendo assim classificamos NHt(bu) como melhor grupo doador e OH como o pior.

A primeira vista pode-se pensar que a presença do segundo grupo retirador (no caso conjugado à hidroxila fenólica) seria dispensável, o que intuitivamente não nos parecia fazer sentido. Entretanto se observarmos as geometrias otimizadas destes compostos fica claro o porquê desta aparente contradição.

A proximidade dos dois grupos retiradores (Cloro/Nitro e Ciano/Nitro são vizinhos) faz com que o grupo nitro saia fora do plano da molécula, o que pode ser visualizado na figura 17, na tabela 23 são mostrados os ângulos diedrais Nitro/Fenil otimizados para azo-compostos 6 e 8 selecionados.

Esta perda de coplanaridade das séries 4-cloro-5-nitro e 4-ciano-5-nitro provavelmente é a responsável pelos valores de β calculados estarem na mesma faixa dos obtidos para a série 5-nitro (que só contém um grupo retirador conjugado ao anel), já que o grupo não-coplanar perde muito de seu poder retirador.

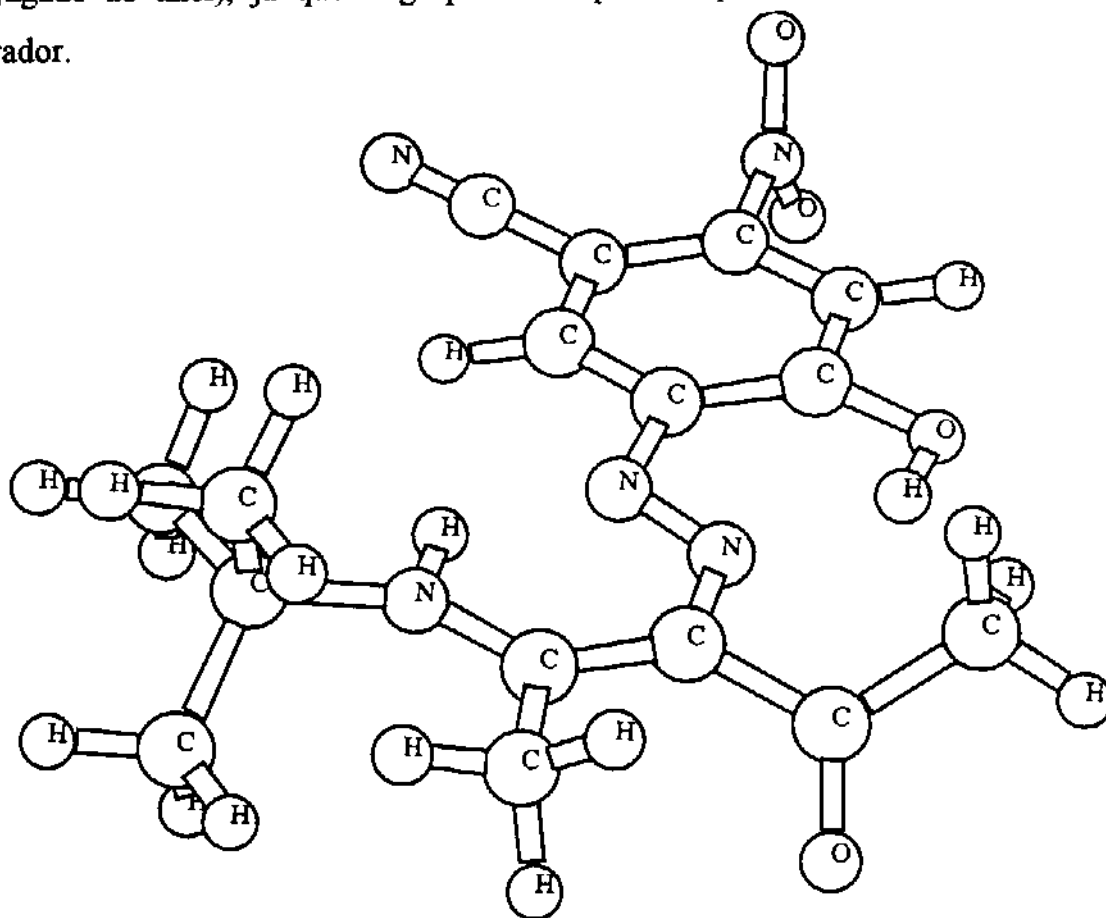
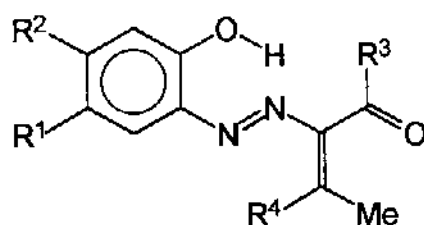


Figura 17: Geometria otimizada, evidenciando o grupo nitro fora do plano da molécula.

Tabela 23: Ângulos diedrais otimizados para azo-compostos onde R² = nitro.

Entrada	Composto	R ¹	R ³	R ⁴	Ângulo R ² -Fenil /graus	
					AM1	PM3
1	6u	H	OEt	NH ₂	0,06	2,06
2	6n	Cl	OEt	NH ₂	51,24	42,16
3	6q2	H	Me	NHMe	0,14	0,14
4	6k	Cl	Me	NHMe	54,91	41,68
5	6s	H	OEt	NHt(bu)	0,63	13,36
6	6l	Cl	OEt	NHt(bu)	52,31	42,29
7	8k	H	Me	OH	0,17	0,27
8	8f	Cl	Me	OH	56,26	42,57

Mais uma vez os dados preliminares de cristalografia de raios-X foram bastante ilustrativos, já que para 6l o ângulo diedral nitro/fenil observado experimentalmente é de 28°, mostrando que esta não-coplanaridade de fato ocorre no estado sólido (este mesmo ângulo calculado por AM1 é igual a 52° e por PM3 42°).

Para finalizar a discussão dos cálculos de campo-finito, em termos de grupo retirador, temos os resultados calculados para o grupo retirador nitro -para ao grupamento OH do fenol.

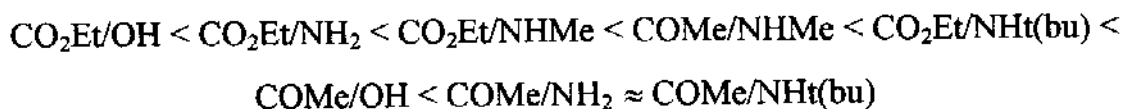
COEFICIENTES CALCULADOS POR AM1

$$6,64 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \leq \beta \leq 16,31 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

ORDEM CRESCENTE DE β CALCULADO

$$8i < 6x < 6o < 6o2 < 6p2 < 8h < 6v \approx 6p$$

Em termos estruturais:



Deste conjunto de dados somente pudemos extrair que **cetonas** fornecem os melhores resultados, não constatamos influência dos grupos doadores refletida na ordem crescente do coeficiente β calculado.

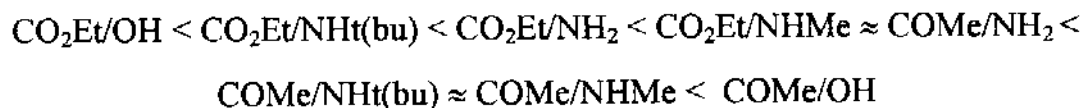
COEFICIENTES CALCULADOS POR PM3

$$6,94 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \leq \beta \leq 16,10 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

ORDEM CRESCENTE DE β CALCULADO

$$8i < 6p2 < 6x < 6o \approx 6v < 6p \approx 6o2 < 8h$$

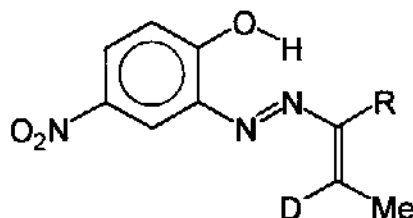
Em termos estruturais:



Da mesma maneira discutida para AM1, somente pudemos extrair que **cetonas** fornecem os melhores resultados. Não constatamos influência dos grupos doadores na ordem crescente do coeficiente β calculado, inclusive neste caso o método PM3 apresenta como melhor resultado 8h que possui OH como grupo doador. Mais uma vez o programa AM1 parece fornecer os resultados mais coerentes.

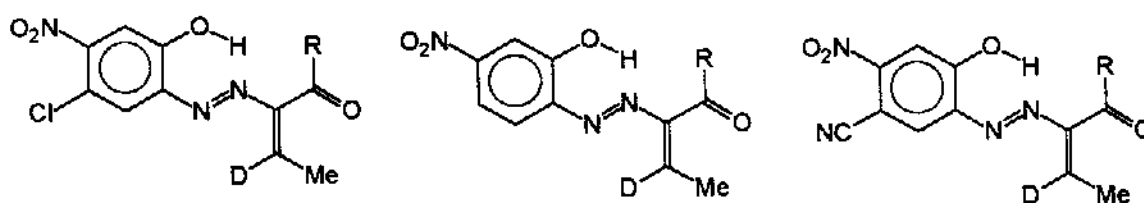
Em resumo:

Para o conjunto de estruturas possuindo o grupo retirador 4-nitro não foi observada influência dos grupos doadores na ordem crescente do coeficiente β calculado (tanto por AM1 quanto por PM3). Os valores de β calculados para este conjunto são os menores de todas as séries estudadas; sendo que nesta série o grupo retirador nitro se encontra -meta à principal fonte doadora (azo) era realmente esperado que estes fossem os piores valores de β .



Com os resultados calculados de campo-finito pudemos observar:

1- As tendências de hiperpolarizabilidade molecular dos compostos tipo “azo-enaminonas”: três dos quatro conjuntos estudados possuem coeficiente β atraente para geração de segundo harmônico.



2- Grupos aceptores influenciam estas tendências entretanto grupos doadores tem pouca influência sobre a ordem crescente dos coeficientes calculados.

3- O segundo grupo retirador (em posição -para ao grupo doador hidroxila) é dispensável para termos valores calculados de hiperpolarizabilidade grandes, já que ele causa a não-coplanaridade do grupo nitro -para ao grupo doador azo. Esta não-coplanaridade prejudica o efeito retirador do grupo nitro conjugado à principal fonte doadora, indispensável para termos bons valores de β .

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolveu-se a síntese em um frasco só de novos compostos α -(hidróxifenil)azo-enaminonas, a partir da reação de azo-acoplamento entre diazoquinonas e enaminonas. Verificou-se que os melhores rendimentos para esta reação são obtidos quando a diazoquinona possui grupos retiradores de elétrons e que diazoquinonas derivadas de naftaleno, antraceno e fenantreno não reagem com as enaminonas utilizadas. Quanto à natureza da enaminona reagente, verificou-se também que enaminonas cíclicas e terciárias não são capazes de reagir com as diazoquinonas estudadas.

Reações térmicas envolvendo diazoquinonas e enaminonas também não levaram à formação de produto isolável.

A tendência em rendimentos observada é coerente com uma reação controlada pelo LUMO das diazoquinonas, e cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares ilustram bem este comportamento.

Os produtos α -azoenaminonas obtidos nestas reações são bastante conjugados, e nos casos onde grupos retiradores de densidade eletrônica estão ligados ao anel benzênico observa-se uma conjugação direcionada, também chamada de “empurra-puxa”.

A avaliação do potencial dos azo-compostos sintetizados como geradores de segundo harmônico, a partir do cálculo do coeficiente de hiperpolarizabilidade molecular, mostrou resultados bastante interessantes.

Utilizou-se o método solvatocrômico, e os métodos teóricos de campo-finito e soma-sobre-estados para o cálculo deste coeficiente. O método solvatocrômico não se mostrou adequado para estes compostos, os outros dois métodos utilizados indicam que estes azo-compostos contendo conjugação “empurra-puxa” possuem potencial como geradores de segundo harmônico, sendo que os resultados que apresentaram maior coerência com os diferentes substituintes estudados foram os obtidos com a metodologia de campo-finito.

CAPÍTULO 7

PARTE EXPERIMENTAL

7.1 - INFORMAÇÕES GERAIS

As reações aqui apresentadas foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando-se sílica gel Merck HF₂₂₅ distribuída sobre placas de vidro de 20 x 5 cm, eluídas com clorofórmio.

Todos os solventes utilizados foram previamente destilados, para os espectros de UV-Vis os solventes destilados foram tratados com peneira molecular 4Å.

As reações envolvendo diazoquinonas foram realizadas na ausência de luz (a não ser que seja especificado o contrário) o meio reacional permanecendo em repouso à temperatura ambiente até desaparecimento deste reagente (cerca de 7 dias), salvo os casos de reações térmicas.

Os rendimentos obtidos foram calculados sobre o produto isolado.

Nas separações cromatográficas realizadas em coluna (CC) foi utilizada sílica gel como fase estacionária e, como eluentes, misturas de éter de petróleo, diclorometano ou clorofórmio e metanol. Em geral estas colunas se iniciaram com éter de petróleo e foi-se aumentando gradativamente a polaridade do eluente, até clorofórmio/metanol 1:1.

Nas recristalizações dos produtos sólidos utilizou-se dissolução a quente em diclorometano/éter de petróleo ou metanol (nos casos de produtos mais polares).

Os pontos de fusão (p.f.) foram determinados em aparelho Mettler modelo 523B e não sofreram correções.

Os espectros de absorção no infravermelho (IV) foram obtidos em aparelhos Perkin-Elmer modelos 399B ou 1600FTIR.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em aparelho Bruker AW-80, Bruker AC-300P ou Varian Gemini-300, utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os solventes utilizados são especificados caso a caso; devido à baixa solubilidade dos azo-compostos

sintetizados frequentemente os espectros foram obtidos a partir de muitas acumulações ou com adição de ácido trifluoroacético (TFA), o que em alguns casos comprometeu a qualidade dos espectros obtidos. Os deslocamentos químicos (δ) são fornecidos em unidades de ppm e as constantes de acoplamento (J) em Hertz. As áreas dos picos foram obtidas por integração e suas multiplicidades descritas do seguinte modo: s-singlete, d-dublete, dd-duplo dublete, t- triplete, dt-duplo triplete, q-quarteto, m-multiplete e sl-sinal largo.

Os espectros de massa por impacto de elétrons (EM) foram obtidos em aparelho Varian modelo MAT-311A com geometria Nier-Johnson reversa e voltagem nominal de 70 eV. Os espectros de massa acoplados à cromatografia gasosa (CG/EM) foram obtidos em aparelho HP 5988A, com representação automática dos espectros por computador. Os fragmentos foram descritos como relação entre as unidades de massa atômica e carga (m/z) e a abundância relativa em percentagem (%).

Os espectros de absorção na região visível-ultravioleta (UV-Vis) foram obtidos em aparelhos DMS-100 ou Cary-2300, com cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm, em solventes variados.

As medidas de reflectância foram feitas em aparelho MacBeth V 7.0 BB tendo como iluminante principal “Luz do dia - hemisfério Sul” e configuração CRIIS (C = unidade calibrada com cerâmica, componente espectral incluso ; R = leitura por reflexo ; I = componente especular incluso ; I = radiação UV inclusa ; S = pequena área de observação).

As análises térmicas (TGA e DSC) foram feitas em aparelho DuPont 9900 sob fluxo de argônio.

A determinação das fórmulas moleculares (a.e.) foi realizada em aparelho Perkin-Elmer modelo 2400 CHN.

7.2 - PREPARAÇÃO DOS REAGENTES.

7.2.1 - Preparação das o-Diazoquinonas 1.³⁹

A uma solução de 2 mmoles do o-aminofenol apropriado e 1,2 ml de HCl 6N em 2,5 ml de água, a 0°C, adicionou-se lentamente 176 mg (2,55 mmoles) de nitrito de sódio em 3 ml de água. Após o término da adição (cerca de 30 minutos) neutralizou-se a solução com carbonato de sódio sólido até pH neutro ao papel indicador. Extraiu-se a diazoquinona com diclorometano, que posteriormente foi evaporado em evaporador rotativo. Toda a manipulação foi feita na ausência de luz, mas mesmo assim os produtos mostraram sinais de decomposição logo após a extração do solvente, prejudicando assim a obtenção de dados espectroscópicos. Estas o-diazoquinonas foram analisadas somente por espectroscopia IV, pela presença das bandas de absorção típicas de compostos diazocarbonílicos (2100 cm^{-1} - diazo e 1650 cm^{-1} - carbonila).

1a: obtida em $\approx 40\%$

IV (KBr): ν (cm^{-1}): (espectro 1): 2110, 2175, 1630 .

1b: obtida em $\approx 40\%$

IV (KBr): ν (cm^{-1}): (espectro 2): 2100, 2175, 1630.

1d: obtida em $\approx 55\%$

IV (dispersão em Nujol[®]): ν (cm^{-1}): (espectro 3): 2115, 1640.

1e: obtida em $\approx 60\%$

IV (dispersão em Fluorolube[®]): ν (cm^{-1}): (espectro 4): 2120, 2190, 1640.

As demais o-diazoquinonas utilizadas neste trabalho não chegaram a ser isoladas.

7.2.2- Preparação das Enaminonas.

As enaminonas 5, 9 e 10 foram preparadas de acordo com procedimentos descritos na literatura a partir dos respectivos β -dicarbonílicos.^{1,42}

Por exemplo, o 3-(metilamino)-2-butenato de etila (5a) foi preparado a partir da reação de acetoacetato de etila com metilamina (hidrato de metilamina 40%), sendo posteriormente destilado a vácuo.

5a - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 5): 3440, 3335, 2980, 1655, 1618, 1561.

5b - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 6): 3302, 2980, 1652, 1609, 1508, 1444.

5c - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 7): 3000, 1600, 1525, 1350.

5d - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 8): 3400, 3000, 1650, 1600, 1500, 1450.

5e - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 9): 3400, 3000, 1650, 1625, 1500, 1400.

9a - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 10): 3250, 3050, 2975, 1600, 1500, 1450.

9b - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 11): 3364, 3247, 3083, 2934, 1595, 1542, 1452, 1410.

9c - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 12): 3350, 3150, 3000, 1700, 1550, 1475.

9d - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 13): 3166, 2923, 1607, 1548, 1495, 1435.

10a - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 14): 2976, 2934, 1722, 1662, 1641, 1571, 1437.

10b - IV (KBr): ν (cm^{-1}) : (espectro 15): 2973, 2859, 1622, 1534, 1450.

7.2.3- Preparação das Diazoquinonas 3 e 4.

7.2.3.1- Preparação da naftalenodiazoquinona 3.

A naftodiazoquinona 3 foi preparada segundo procedimento descrito por Marvel & Porter, a partir de β -naftol.⁴⁵

Preparação do Nitroso- β -naftol

Dissolveu-se 5,0 g (40 mmoles) de β -naftol em uma solução aquosa aquecida de 1,4 g (40 mmoles) de hidróxido de sódio. Resfriou-se esta mistura em banho de gelo/sal e quando a mistura atingiu a temperatura de 0°C adicionou-se 2,5 g (40 mmoles) de nitrito de sódio, lentamente. Adicionou-se, então, 2,4 ml de ácido sulfúrico concentrado com rigoroso controle de temperatura (nunca acima de 0°C). Deixou-se a mistura reacional sob agitação por uma hora e após este período filtrou-se o nitroso- β -naftol formado (90% de rendimento). O produto foi utilizado na síntese do 1-amino-2-naftol sem purificação adicional.

Nitroso- β -naftol - IV (KBr): ν (cm⁻¹) : (espectro 16): 3414, 2793, 2056, 1635, 1557, 1539, 1428.

Preparação do 1-Amino-2-naftol

Adicionou-se 5 g (30 mmoles) de nitroso- β -naftol recém sintetizado a 30 ml de água e então 6,0 ml de solução 5N de hidróxido de sódio foram adicionados, deixando-se a mistura reacional sob agitação por cerca de trinta minutos. Adicionou-se então mais 24,0 ml de solução 5N de NaOH e aqueceu-se a mistura até que atingisse 35°C, quando adicionou-se 12 g de hidrossulfito de sódio sob vigorosa agitação. Deixou-se a mistura reacional por mais trinta minutos com agitação esporádica e ao fim deste período adicionou-se 20 g de gelo picado e 10 ml de HCl concentrado. Filtrou-se o precipitado, 1,2-aminonaftol, que foi imediatamente utilizado na síntese da diazoquinona 3b devido a sua elevada instabilidade.

Preparação da 1-diazonaftoquinona 3

Dissolveu-se 4,2 g (26 mmoles) de 1-amino-2-naftol em 14 ml de solução de HCl 19%. Resfriou-se a mistura a 0°C e então adicionou-se lentamente 1,5 g de nitrito de sódio dissolvidos em 10 ml de água gelada, sob agitação constante. Deixou-se a mistura reacional sob agitação por mais trinta minutos, quando neutralizou-se a solução com bicarbonato de sódio sólido e filtrou-se o precipitado (30%).

3 - IV (KBr): ν (cm⁻¹): (espectro 17): 2094, 1663, 1611, 1400.

7.2.3.2- Preparação das diazoquinonas 4.⁴⁷

Aproximadamente 20 mmoles de fenantroquinona (ou antracenoquinona no caso de 4a) foram misturadas a 4,0 g de tosilhidrazina (20 mmoles) em 30 ml de etanol. A mistura reacional foi agitada vigorosamente e deixada sob refluxo brando por dez minutos, neste ponto a solução adquire coloração alaranjada. Adicionou-se, então, 200 ml de água gelada e observou-se precipitado alaranjado/marrom.

4a: obtida em 36% ,

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 18): 2064, 1639, 1592, 1485.

4b: obtida em 42%

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 19): 2104, 1618, 1598.

7.3 - Reações entre o-Diazoquinonas 1 e enaminonas 5.

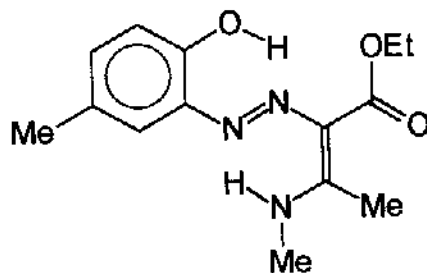
7.3.1 - Procedimento geral para as reações entre 1 e 5:

Dissolveu-se cerca de 2 mmoles de o-diazoquinona 1 em 20 ml de diclorometano, na ausência de luz, e adicionou-se em seguida 2 mmoles de enaminona 5. A mistura reacional foi deixada em repouso até que toda a diazoquinona fosse consumida, cerca de sete dias.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) e/ou espectros IV (filme). Após encerradas as reações, filtrou-se os produtos formados que foram então purificados.

Reação entre 1b e 5b

Produto formado: 6b (25%).



6b

Tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente CH_2Cl_2)

p.f. = 132,2 - 132,8 °C

F.M. = $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (P.M. = 277)

a.e. calculado (%) : C(60,64) , H(6,91) , N(15,15)

a.e. encontrado (%) : C(60,32) , H(6,61) , N(14,85)

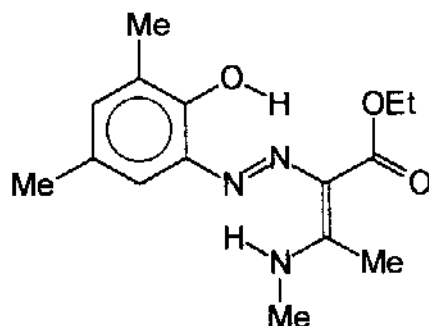
IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 21) : 3242 , 1660 , 1600 , 1528 , 1510 , 1529, 1463 , 1390, 1359.

RMN^1H , 300MHz (CDCl_3/TMS): (espectro 55) : δ 1,38 (t , 3H, $J=7,1$ Hz) , 2,29 (s , 3H) , 2,54 (s , 3H) , 3,1 (d , 3H, $J=5,1$ Hz) , 4,2 (q , 2H, $J=7,1$ Hz) , 6,7 (m , 3H) , 12,2 (sl, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 82) : 277(98) , 204 (100) , 157 (18) , 122 (53) , 107 (8) , 98 (12) , 83 (78) .

Reação entre 1a e 5b

Produto formado: 6d (32%).



6d

Tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente éter de petróleo: CH₂Cl₂ 1:1)

p.f. = 189 - 190°C

F.M. = C₁₅H₂₀N₃O₃ (P.M. = 291)

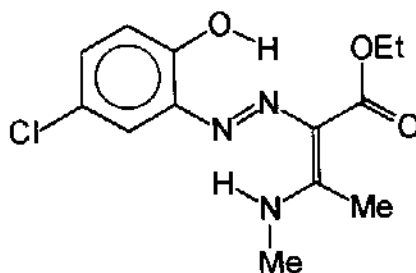
IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 23) : 3567, 3444, 3122, 2989, 2933, 2756, 1671, 1595, 1520, 1411, 1362, 1320.

RMN¹H, 80MHz (CDCl₃/TMS) : (espectro 56) : δ 1,2 (t , 3H, J=6 Hz) , 2,1 (s , 3H) , 2,15 (s , 3H) , 2,4 (s , 3H) , 3,0 (d , 3H, J=4 Hz) , 4,15 (q , 2H, J=6 Hz) , 6,3 (s , 1H) , 6,45 (s , 1H) , 12,2 (1H) , 12,7 (s , 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 83) : 291(100) , 228 (69) , 157 (21) , 136 (60) , 109 (13) , 98 (10) , 83 (73) .

Reação entre 1d e 5b

Produto formado: 6g (34%).



6g

tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente CH_2Cl_2)

p.f. = 200 - 202,7°C

F.M. = $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$ (P.M. = 297)

a.e. calculado (%) : C(52,44) , H(5,42) , N(14,11)

a.e. encontrado (%) : C(52,58) , H(5,03) , N(14,27)

IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 26) : 3058 , 2935 , 1703 , 1608 , 1476 , 1336.

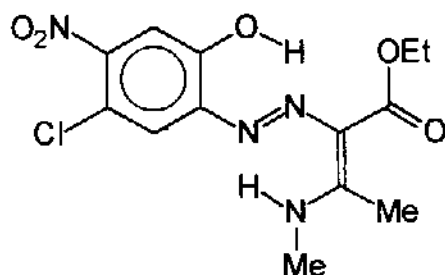
RMN^1H , 80MHz (CDCl_3/TMS) : (espectro 57) : δ 1,7 (t , 3H, J=6,4 Hz) , 2,3 (s , 3H) , 3,2 (d , 3H, J=4,8 Hz) , 4,2 (q , 2H, J=6,4 Hz) , 6,8-7,4 (m , 3H) , 12,8 (1H) , 13,6 (sl , 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 84) : 299(16) , 297(47) , 256(2) , 254 (6) , 225 (28) , 223 (71) , 171 (14) , 169 (42) , 144(48) , 142(86) , 116(12) , 114(24) , 83 (94) , 72(69) , 59(100).

Reação entre 1e e 5b

Produto formado: 6j (41%).

tempo de reação = 7 dias.



6j

purificado por recristalização em metanol quente.

p.f. = 144 - 144,5°C

F.M. = C₁₃H₁₅N₄O₅Cl (P.M. = 342)

a.e. calculado (%) : C(41,73) , H(3,12) , N(15,02)

a.e. encontrado (%) : C(41,76) , H(3,20) , N(15,16)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 29) : 3394 , 2981, 1688, 1610 , 1526 , 1473 , 1400.

RMN¹H, 80MHz (CCl₄/TFA/TMS) : (espectro 58) : δ 1,6 (t , 3H, J=6 Hz) , 3,1 (s , 3H) , 3,7 (d , 3H, J=6 Hz) , 4,7 (q , 2H, J=6 Hz) , 7,6 (s , 2H) .

e.m. : m/z (%) : (espectro 85) 344(8) , 342(23) , 270 (16) , 268 (47) , 223 (2) , 188 (4) , 170 (7) , 157(6) , 143(4) , 114(12) , 98(11) , 83(94) , 56(100) .

UV/Vis : $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) : (397) n-Hexano , (435) Benzeno , (435) Piridina , (439) Diclorometano , (440) Acetona , (440) Acetonitrila , (443) Clorofórmio , (459) DMSO , (470) N,N-DMF.

Reflectância: $\lambda_{\text{máx}}$ /nm : 550

7.3.2 - Reações entre o-Diazoquinonas 1 e enaminonas 5 em um frasco só.

Adaptou-se o procedimento utilizado na síntese de o-diazoquinonas, para as reações em um frasco só. Após a neutralização do meio reacional com carbonato de sódio sólido adicionou-se 20 ml de diclorometano, com vigorosa agitação. Feito isto, adicionou-se 2 mmoles da enaminona desejada.

As misturas reacionais foram deixadas em repouso por cerca de sete dias, na ausência de luz, sendo acompanhadas por CCD e/ou espectro de IV (filme). Os precipitados formados foram filtrados, purificados e analisados.

Os rendimentos obtidos foram sempre melhores do que os das reações a partir das diazoquinonas isoladas.

Reação entre 1b e 5b

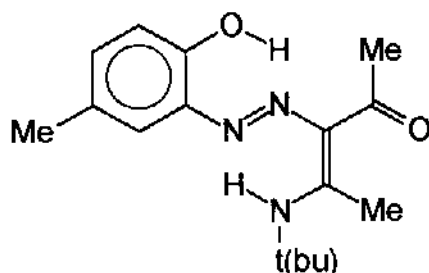
Produto formado: 6b (44%).

Tempo de reação = 7 dias.

Dados espectroscópicos já apresentados.

Reação entre 1a e 5b

Produto formado: 6c (47%).



6c

Tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente CH₂Cl₂:Éter de petróleo 1:1)

F.M. = C₁₆H₂₃N₃O₂ (P.M. = 289)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 22) : 3176, 2967, 2920, 1691, 1659, 1644, 1603, 1530, 1498, 1363.

RMN¹H, 300MHz (CCl₄/TMS) : (espectro 59) : δ 1,43 (s, 9H), 2,24 (s, 6H), 2,42 (s, 3H), 6,74 (m, 3H), 9,38 (sl, 1H), 15,3 (sl, 1H) .

e.m. : m/z (%) : (espectro 86) : 290(6), 289(28), 265(3), 264(14), 248(6), 246(4), 244(2), 220(5), 206(2), 191(10), 190(3), 189(14), 174(4), 150(2), 149(14), 123(25), 122(100), 107(4), 94(11), 93(9), 56(14).

Reação entre 1a e 5b

Produto formado: 6d (52%).

Tempo de reação = 7 dias.

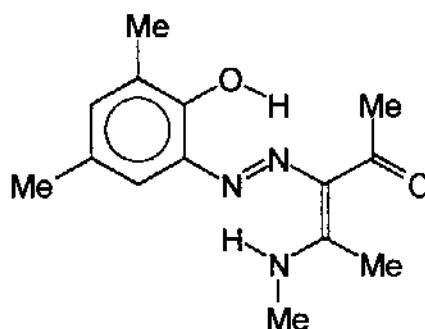
purificado por cromatografia em coluna (eluente CH₂Cl₂:Éter de petróleo 1:1)

p.f. = 161,7 - 163 °C

Dados espectroscópicos já apresentados

Reação entre 1a e 5d

Produto formado: 6e (43%).



6e

tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente CH_2Cl_2 :Éter de petróleo 1:1)

p.f. = 162,4 - 163,2°C

F.M. = $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (P.M. = 261)

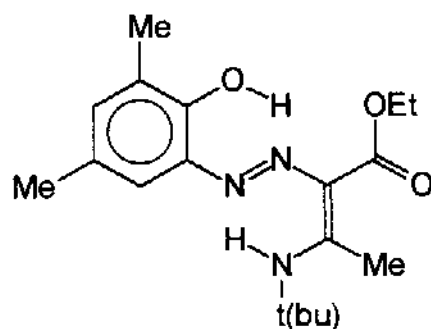
IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 24) : 3433, 3189, 2921, 1640, 1594, 1522, 1490, 1364.

RMN^1H , 80MHz (CCl_4/TMS) : (espectro 60) : δ 1,6 (s, 3H), 2,2 (s, 6H), 2,4 (s, 3H), 2,5 (d, 3H, $J=3,2$ Hz), 6,8 (s, 1H), 7,2 (s, 1H), 8,5 (s, 1H), 15,2 (sl, <1H) .

e.m. : m/z (%) : (espectro 87) : 262(6), 261(28), 219(12), 218(60), 137(80), 136(94), 122(6), 121(8), 109(12), 108(100), 107(44), 106(32), 94(10), 93(62), 92(16), 91(42), 83(76), 77(58), 56(78).

Reação entre 1a e 5c

Produto formado: 6f (45%).



6f

tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente CH₂Cl₂:Éter de petróleo 1:1)

p.f. = 172,1 - 175°C

F.M. = C₁₈H₂₇N₃O₃ (P.M. = 333)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 25) : 3260, 2969, 1647, 1549, 1526, 1491.

RMN¹H, 80MHz (CDCl₃/TMS) : (espectro 61) : δ 1,40(t, 3H, J=6 Hz), 1,43(s, 9H), 1,57(s, 3H), 2,28(s, 3H), 2,65(s, 3H), 4,3(q, 2H, J=6 Hz), 6,8(m, 1H), 7,2(s, 1H), 14,0(sl, <1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 88) : 333(3), 279(3), 278(21), 252(3), 235(4), 205(3), 204(15), 189(3), 163(4), 162(12), 149(6), 137(21), 136(100), 123(4), 122(24), 121(18), 108(36), 107(45), 94(3), 93(21), 92(9), 91(21), 78(30), 66(12), 65(18), 57(18), 56(73).

Reação entre 1d e 5b

Produto formado: 6g (56%).

Tempo de reação = 7 dias.

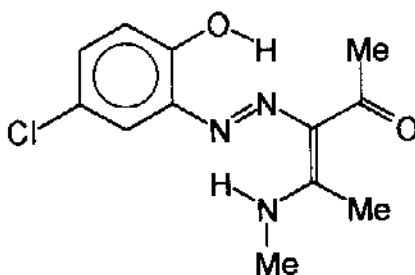
purificado por cromatografia em coluna (eluente CH₂Cl₂).

p.f. = 200 - 203 °C

Dados espectroscópicos já apresentados.

Reação entre 1d e 5d

Produto formado: 6h (49%).



6h

tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente CH₂Cl₂)

p.f. = 198 - 199°C

F.M. = C₁₂H₁₄N₃O₂Cl (P.M. = 267,5)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 27) : 3444, 2925, 1628, 1569, 1448, 1365.

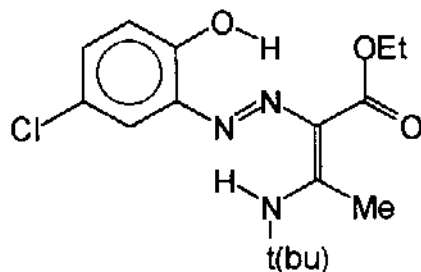
RMN¹H, 300MHz ((CD₃)₂CO/TMS) : (espectro 63) : δ 1,9 (s)*, 2,22 (d, 3H, J=5,1 Hz), 3,14 (s, 3H), 6,74 (d, 1H, J=8,7 Hz), 6,93 (dd, 1H, J=2,7 e 8,7 Hz), 7,44 (d, 1H, J=2,7 Hz).

* - sinal mascarado pelo solvente.

e.m. : m/z (%) : (espectro 89) : 269(4), 267(13), 226(15), 224(42), 158(2), 157(1), 156(4), 145(4), 144(8), 143(8), 142(21), 127(6), 126(4), 125(10), 116(6), 115(2), 114(11), 113(3), 112(6), 101(4), 100(4), 99(10), 98(12), 97(3), 96(4), 84(15), 83(100), 78(21), 70(17), 56(100).

Reação entre 1d e 5c

Produto formado: 6i (66%).



6i

tempo de reação = 7 dias.

purificado por cromatografia em coluna (eluente CH_2Cl_2)

p.f. = 204 - 205,6°C

a.e. calculado (%): C(57,86), H(5,83), N(13,61)

a.e. encontrado (%): C(58,06), H(6,09), N(13,67)

F.M. = $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$ (P.M. = 339,5)

IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 28) : 3446, 2978, 1654, 1617, 1578, 1480, 1418, 1368.

RMN^1H , 300MHz ($\text{CD}_3\text{Cl/TMS}$) : (espectro 64) : δ 1,37 (t, 3H, $J=7,1$ Hz), 1,58 (s, 9H), 2,71 (s, 3H), 4,27 (q, 2H, $J=7,1$ Hz), 6,88 (d, 1H, $J=8,7$ Hz), 7,03 (dd, 1H, $J=2,5$ e $8,7$ Hz), 7,27 (d, 1H, $J=2,5$ Hz), 12,9 (s, 1H), 14,0 (sl, <1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 90) : 342(2), 341(15), 340(9), 339(47), 284(2), 282(7), 268(7), 267(2), 266(18), 238(2), 236(7), 213(2), 212(20), 211(7), 210(49), 156(12), 144(7), 143(15), 142(20), 127(9), 126(4), 125(9), 116(11), 115(8), 101(4), 100(24), 83(27), 78(9), 77(40), 69(9), 68(71), 57(15), 56(100).

Reação entre 1e e 5b

Produto formado: 6j (67%).

tempo de reação = 7 dias.

purificado por recristalização em metanol quente, p.f. = 144 - 144,5°C

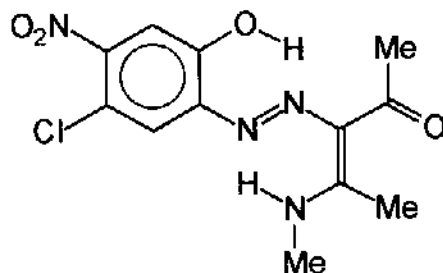
a.e. calculado (%): C(41,72), H(3,06), N(15,11).

a.e. encontrado (%): C(41,76), H(3,20), N(15,16).

Dados espectroscópicos já apresentados.

Reação entre 1e e 5d

Produto formado: 6k (59%).



6k

tempo de reação = 7 dias.

purificado por recristalização em metanol quente.

p.f. = 210°C com decomposição

F.M. = C₁₂H₁₃N₄O₄Cl (P.M. = 312,5)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 30) : 3485, 3388, 3104, 2938, 2725, 1634, 1576, 1524, 1432, 1356.

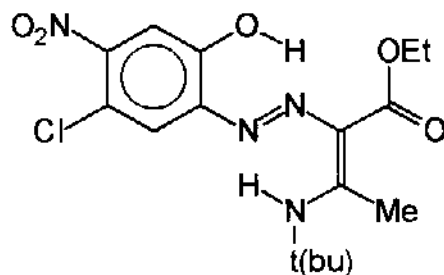
RMN¹H, 80MHz (CCl₄/CF₃COOH /TMS) : (espectro 66) : δ 2,6 (s, 3H), 2,8 (s, 3H), 3,6 (s, 3H), 7,6 (m, 2H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 91) : 314(11), 313(6), 312(30), 271(34), 270(14), 269(100), 83(82), 56(70).

UV/Vis : $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) : (390) Benzeno , (421) Piridina , (444) Diclorometano , (445) Acetona , (441) Acetonitrila , (431) Clorofórmio , (513) DMSO , (531) N,N-DMF.

Reação entre 1e e 5c

Produto formado: 6l (81%).



6l

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 172,1 - 172,5°C

a.e. calculado (%) : C(49,94) , H(5,50) , N(14,56)

a.e. encontrado (%) : C(50,43) , H(5,51) , N(14,89)

F.M. = C₁₆H₂₁N₄O₅Cl (P.M. = 384,5)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 31) : 3068, 1671, 1594, 1520, 1411, 1367.

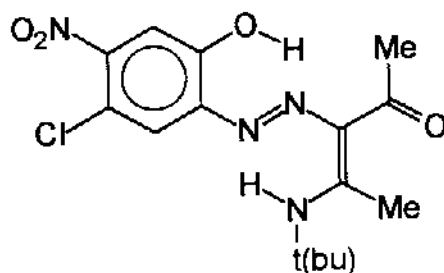
RMN¹H, 300MHz (CDCl₃/TMS) : (espectro 67) : δ 1,40 (t, 3H, J=7,1 Hz), 1,62 (s, 9H), 2,76 (s, 3H), 4,28 (q, 2H, J=7,1 Hz), 7,30 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 13,0 (sl, 1H), 14,1 (sl, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 92) : 386(13), 384(35), 312(11), 310(20), 257(31), 255(50), 156(12), 100(19), 83(15), 69(46), 56(100).

UV/Vis : $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) : (390) Benzeno , (421) Piridina , (444) Diclorometano , (445) Acetona , (441) Acetonitrila , (431) Clorofórmio , (513) DMSO , (531) N,N-DMF.

Reação entre 1e e 5e

Produto formado: 6m (70%).



6m

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 172 - 173,5 °C

a.e. calculado (%) : C(50,78) , H(5,40) , N(15,79)

a.e. encontrado (%) : C(49,75) , H(4,31) , N(14,98)

F.M. = C₁₅H₁₉N₄O₄Cl (P.M. = 354,5)

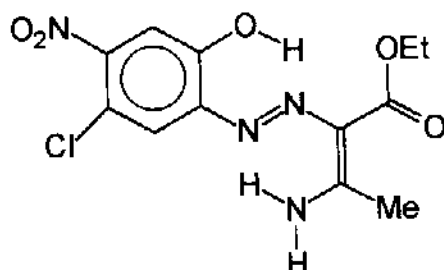
IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 32) : 3433, 2984, 1637, 1584, 1528, 1371.

e.m. : m/z (%) : (espectro 93) : 356(5), 355(3), 354(14), 314(3), 313(15), 312(9), 311(41), 298(7), 297(3), 296(13), 295(2), 256(35), 255(21), 254(100), 58(49), 57(56).

Reflectância: $\lambda_{\text{máx}}$ /nm : 530

Reação entre 1e e 5a

Produto formado: 6n (66%).



6n

tempo de reação = 7 dias.

purificado por recristalização em metanol quente.

p.f. = 183 - 186,6 °C

a.e. calculado (%) : C(43,85) , H(3,99) , N(17,04)

a.e. encontrado (%) : C(43,48) , H(3,44) , N(16,67)

F.M. = C₁₂H₁₂N₄O₅Cl (P.M. = 327,5)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 33) : 3313, 1662, 1520, 1466, 1327.

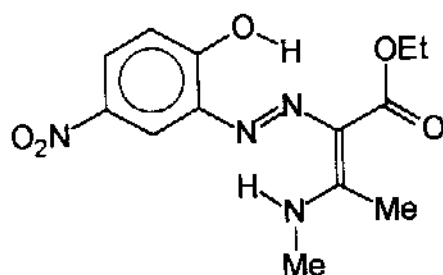
RMN¹H, 300MHz (CDCl₃) : (espectro 68) : δ 1,40 (t, 3H, J=7,2 Hz), 2,67 (s, 3H), 4,32 (q, 2H, J=7,2 Hz), 6,6 (sl, 1H), 7,53 (s, 1H), 7,61 (s, 1H), 12,3 (sl, 1H), 13,0 (sl, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 94) : 329(22), 328(11), 327(78), 256(27), 255(13), 254(100), 156(11), 100(18), 83(19), 69(37), 56(3).

Reflectância: $\lambda_{\text{máx}}$ /nm : 530

Reação entre 1f e 5b

Produto formado: 6o (74%).



6o

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 195°C com decomposição

F.M. = C₁₃H₁₆N₅O₅ (P.M. = 308)

a.e. calculado (%) : C(50,65) , H(5,23) , N(18,17)

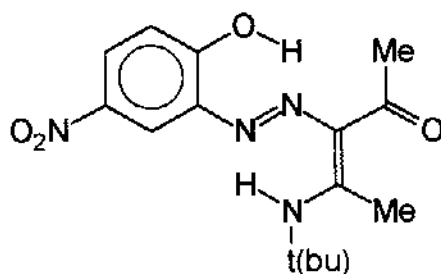
a.e. encontrado (%) : C(51,06) , H(5,05) , N(18,42)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 34) : 3442, 3077, 2980 , 2932, 1703, 1654, 1604 , 1583, 1480 , 1442, 1399, 1360.

RMN¹H, 300MHz (CDCl₃/TMS) : (espectro 69) : δ 1,4 (t , 3H, J=7 Hz) , 2,6 (s , 3H) , 3,3 (d , 3H, J=5 Hz) , 4,3 (q , 2H, J=7 Hz) , 7,0 (d , 1H, J=9 Hz) , 8,0 (dd , 1H, J=2,8 e 9 Hz) , 8,3 (d , 1H, J= 2,8 Hz), 13,4 (sl, 1H), 13,9 (s, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 95) : 308(81) , 235(99) , 170 (9) , 157 (6) , 143 (2) , 114 (17) , 98 (14) , 83 (100) .

Produto formado: 6p (70%).



6p

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 201,5 - 202,7 °C

F.M. = C₁₅H₂₀N₄O₄ (P.M. = 320)

a.e. calculado (%) : C(56,24) , H(6,29) , N(17,49)

a.e. encontrado (%) : C(56,06) , H(5,00) , N(17,41)

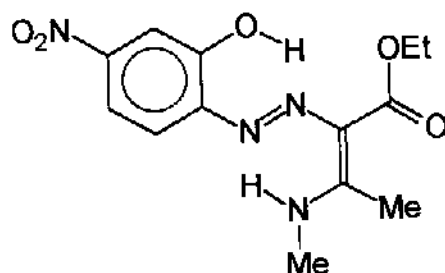
IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 35) : 3450, 2976, 1655, 1616, 1516, 1480.

RMN¹H, 300MHz (CDCl₃/TMS) : (espectro 70) : δ 1,62 (s , 9H) , 2,45 (s , 3H) , 2,73 (s, 3H), 7,0 (d , 1H, J=9 Hz) , 8,0 (dd , 1H, J=2,8 e 9 Hz) , 8,2 (sl , 1H), 13,2 (s, 1H), 13,1 (sl, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 96) : 320(7), 277(30), 221(90), 175(20), 167(30), 98(25), 69(40), 57(100).

Reação entre 1g e 5b

Produto formado: 6q (61%).



6q

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 196°C com decomposição

F.M. = C₁₃H₁₆N₅O₅ (P.M. = 308)

a.e. calculado (%) : C(50,65) , H(5,23) , N(18,17)

a.e. encontrado (%) : C(50,90) , H(4,90) , N(17,90)

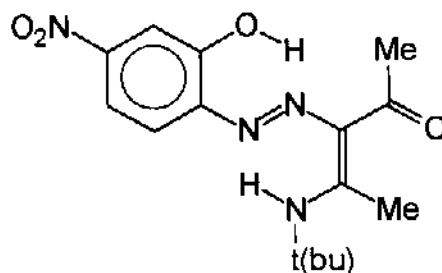
IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 36) : 3684, 3448, 3103, 2986 , 1695, 1602 , 1522 , 1472 , 1398, 1381.

RMN¹H , 300MHz (CDCl₃/TMS) : (espectro 71): δ 1,38 (t, 3H, 7,1 Hz), 2,68 (s, 3H), 3,23 (d, 3H, J=4,9 Hz), 4,30 (q, 2H, J=7,1 Hz), 7,43 (d, 1H, J=8,7 Hz), 7,74 (dd, 1H, J=2,4 e 8,7 Hz), 7,78 (d, 1H, J=2,4 Hz), 13,1 (s, 1H), 13,8 (sl, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 97): 308(42) , 235(100) , 179 (4) , 167 (3) , 153 (8) , 114 (12) , 98 (10) , 83 (82) , 56 (68).

Reação entre 1g e 5e

Produto formado: 6r (58).



6r

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 203,9 - 205 °C

F.M. = C₁₅H₂₀N₄O₄ (P.M. = 320)

a.e. calculado (%) : C(56,24) , H(6,29) , N(17,49)

a.e. encontrado (%) : C(56,41) , H(6,41) , N(16,98)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 37) : 3444, 2974, 1667, 1622, 1598, 1519, 1478, 1361.

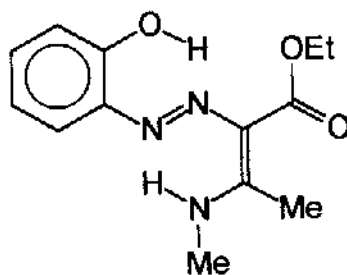
RMN¹H , 300MHz ((CD₃)₂CO/TMS) : (espectro 72): δ 1,60 (s, 9H), 2,40 (s, 3H), 2,9*, 7,65 (d, 1H, J=8,7 Hz), 7,73 (d, 1H, J=2,4 Hz), 7,80 (dd, 1H, J=2,4 e 8,7 Hz), 14,9 (s, <1H).

* - sinal mascarado pelo solvente.

e.m. : m/z (%) : (espectro 98) : 320(7), 277(30), 221(60), 204(10), 154(60), 124(10), 108(10), 83(36), 58(100).

Reação entre 1c e 5b

Produto formado: 6a (32%).



6a

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 130- 132 °C

IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 20) : 3434, 2977, 2934, 2900, 1684, 1612, 1577, 1474, 1405, 1374.

RMN¹H, 300MHz (CDCl₃/TMS) : (espectro 73) : δ 1,39 (t, 3H, J=7,1 Hz), 2,60 (s, 3H), 3,12 (d, 3H, J=5,1 Hz), 4,28 (q, 2H, J=7,1 Hz), 6,9 (dt, 1H, J=8,6 Hz), 7,0 (dd, 1H, J=1,6 e 7,8 Hz), 7,1 (dt, 1H, J=8,5 Hz), 7,4 (dd, 1H, J=1,6 e 7,8 Hz), 12,9 (s, 1H), 13,5 (sl, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 99): 234(3), 233(20), 190(9), 159(3), 125(5), 122(10), 108(32), 83(68), 56(100) .

7.3.3 - Reações entre o-Diazoquinonas 1 e enaminonas 5 na presença de catalisadores.

Dissolveu-se cerca de 2 mmoles de o-diazoquinona 1 em 20 ml de diclorometano, na ausência de luz, e adicionou-se em seguida catalisador (60 mg de catalisador acetilacetonato de cobre ou 5 mg de acetato de ródio) e 2 mmoles de enaminona 5. A mistura reacional foi deixada em repouso até que toda a diazoquinona fosse consumida, cerca de quatro horas.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) . Após encerradas as reações, filtrou-se os produtos formados que foram então purificados, por cromatografia em coluna, observou-se a formação dos mesmos produtos de reação 6.

Reação entre 1d e 5b , Cu(acac)₂

Produto formado: 6g (32%).

tempo de reação = 4 horas.

Reação entre 1e e 5b , Cu(acac)₂

Produto formado: 6j (65%).

tempo de reação = 4 horas.

Reação entre 1d e 5b , Rh₂Ac₄

Produto formado: 6g (30%).

tempo de reação = 4 horas.

Reação entre 1e e 5b , Rh₂Ac₄

Produto formado: 6j (45%).

tempo de reação = 4 horas.

7.3.4- Reações térmicas entre o-Diazoquinonas 1 e enaminonas 5 .

Dissolveu-se cerca de 1 mmol da o-diazoquinona 1d em 20 ml de solvente, e adicionou-se em seguida 1 mmol de enaminona 5b. A mistura reacional foi deixada em refluxo até que toda a diazoquinona fosse consumida, cerca de quatro horas.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) . Após encerradas as reações, extraiu-se um óleo escuro que foi purificado por cromatografia em coluna.

Reação em Tolueno-refluxo.

Produto formado: p-clorofenol em uma fração correspondente a 10% do total da mistura reacional.

tempo de reação : 4 horas

IV - (espectro 38)

CG/EM - (espectros 100).

Reação em Benzeno-refluxo.

Produto formado: mistura complexa em 24% .

tempo de reação : 4 horas

IV - (espectro 39)

RMN¹H - (espectro 74).

7.4 - Reações entre Sais de Diazônio 7 e enaminonas 5.

Utilizou-se o mesmo procedimento da síntese de o-diazoquinonas para a síntese dos sais de diazônio, apenas eliminando-se a etapa de neutralização.

7a: IV (dispersão em Fluorolube[®]) : ν (cm^{-1}) : (espectro 40) : 3288, 2249, 1571, 1451.

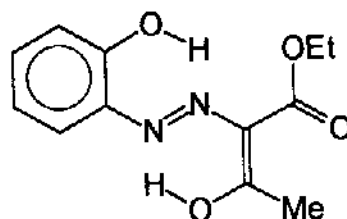
7b: IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 41) : 3439, 3068, 2723, 2601, 1632, 1598, 1514, 1472, 1368.

Dissolveu-se cerca de 2 mmoles dos sais 7 em solvente diclorometano ou metanol, adicionou-se a seguir 2 mmoles da enaminona 5 desejada.

As misturas reacionais foram deixadas em repouso por cerca de sete dias, sendo acompanhadas por CCD e/ou espectro de IV (filme). Os precipitados formados foram isolados, purificados e analisados.

Reação entre 7a e 5b

Produto formado: 8a (40%), reação feita em metanol.



8a

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 132 - 135°C

F.M. = C₁₂H₁₄N₂O₄ (P.M. = 250)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 42) : 3426, 2976, 2940, 2738, 2677, 2491, 2280, 1689, 1614, 1576, 1532, 1477, 1435, 1400, 1377.

RMN¹H, 80MHz (CCL₄/CF₃COOH/TMS) : (espectro 75) : δ 1,4(t, 3H, J=7 Hz), 2,4 (s, 3H), 4,2 (q, 2H, J=7 Hz), 6,8(m, 4H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 101) : 251(10), 250(80), 177(4), 176(28), 135(6), 134(83), 109(24), 108(100), 107(40), 94(15), 81(24).

Reação entre 7a e 5b em presença de trietilamina

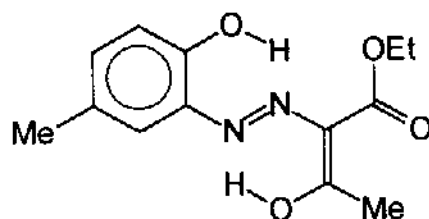
Produto formado: mistura 1:1 8a : 6v (37%), solvente metanol.

tempo de reação = 7 dias.

(36%), solvente metanol e base trietilamina

(38%), solvente metanol e base piridina

(39%), solvente diclorometano e base piridina



8b

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 135- 136,5°C

F.M. = C₁₃H₁₆N₂O₄ (P.M. = 264)

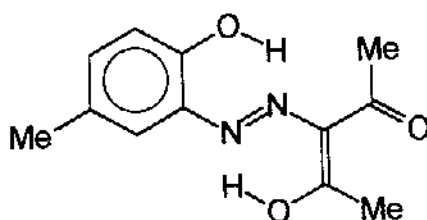
IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 43) : 3439, 3068, 2723, 2601, 1632, 1598, 1514, 1472, 1409, 1368.

RMN¹H, 300MHz (CCl₄/CF₃COOH/TMS) : (espectro 76) : δ 1,41(t, 3H, J=7,1 Hz), 2,29 (s, 3H), 2,50 (s, 3H), 4,34(q, 2H, J=7,1 Hz), 6,7-7,1(m, 3H), 14,82(s, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 102) : 265(5), 264(32), 221(1), 220(8), 191(2), 190(11), 149(3), 148(20), 123(16), 122(100), 94(23), 77(6), 43(34).

Reação entre 7b e 5d

Produto formado: 8c (40%) , solvente metanol e base piridina.



8c

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 170 °C com decomposição

F.M. = C₁₂H₁₄N₂O₃ (P.M. = 234)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 44) : 2922, 1591, 1496, 1390.

RMN¹H, 80MHz (CCl₄/CF₃COOH/TMS) : (espectro 77) : δ 2,3(s, 3H), 2,8(s, 3H), 6,8-7,4(m, 3H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 103) : 235(6), 234(50), 192(3), 191(18), 123(30), 122(100), 94(33), 43(49).

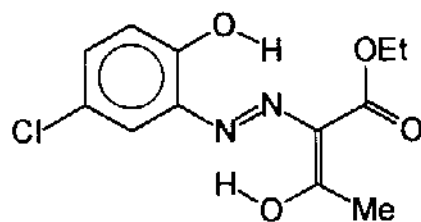
Reação entre 7c e 5b

Produto formado: 8c (40%) , solvente metanol e base piridina.

tempo de reação = 7 dias.

Reação entre 7c e 5d

Produto formado: 8d (28%) , solvente metanol e base piridina.



8d

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 220°C com decomposição

F.M. = C₁₂H₁₃N₂O₄Cl (P.M. = 284,5)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 45) : 3445, 1634, 1519, 1371.

e.m. : m/z (%) : (espectro 104) : 286(7), 284(27), 243(4), 241(13), 170(11), 168(33), 144(35), 142(100), 116(20), 114(52), 80(6), 78(50).

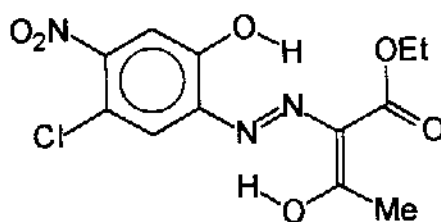
7.4.1 - Reações entre o sal de diazônio 7d e β -dicarbonílicos em um frasco só.

Adaptou-se o procedimento utilizado nas reações em um frasco só de o-diazoquinonas, suprimindo-se a neutralização do meio reacional com carbonato de sódio sólido. Adicionou-se 20 ml de metanol e 2mmoles de acetoacetato de etila ou acetilacetona após a etapa de diazotação.

As misturas reacionais foram deixadas em repouso por cerca de sete dias, sendo acompanhadas por CCD. Os precipitados formados foram isolados, purificados e analisados.

Reação entre 7d e Acetoacetato de etila

Produto formado: 8f (71%).



8f

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 243°C com decomposição

F.M. = $C_{12}H_{12}N_3O_6Cl$ (P.M. = 332)

a.e. calculado (%) : C(43,72) , H(3,67) , N(12,75)

a.e. encontrado (%) : C(43,75) , H(3,39) , N(12,53)

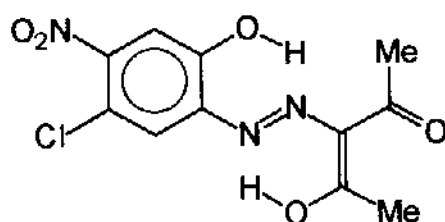
IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 47) : 3122, 2989, 2933, 2756, 1671, 1595, 1520, 1411, 1362.

RMN¹H, 300MHz (CCl₄/TFA/TMS) : (espectro 79) : δ 1,5 (t, 3H, J=7 Hz) , 2,6 (s, 3H) , 4,4 (q, 2H, J=7 Hz) , 7,4 (s, 1H) , 7,6 (s, 1H), 7,67 (s, 1H), 7,69 (s, 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 105) : 332(29) , 330(72) , 286 (34) , 284 (100) , 258 (8) , 256 (30) , 241 (9) , 239(27) , 213(18) , 211(53) , 188(27) , 186(78) , 141(15) , 112(12) , 78 (11) .

Reação entre 7d e Acetilacetona

Produto formado: 8g (66%).



8g

tempo de reação = 7 dias.

p.f. = 245 °C com decomposição

a.e. calculado (%) : C(44,09) , H(3,63) , N(14,02)

a.e. encontrado (%) : C(44,16) , H(3,16) , N(13,58)

IV (KBr) : ν (cm⁻¹) : (espectro 48) : 3446, 3071, 1642, 1531, 1509, 1486, 1412, 1366.

RMN¹H, 300MHz ((CD)₂CO/TMS) : (espectro 80) : δ 2,50(s, 3H), 2,55(s, 3H), 7,68(s, 1H), 7,84(s, 1H), 14,2 (s, < 1H).

e.m. : m/z (%) : (espectro 106) : 302(15), 301(4), 300(52), 258(22), 257(11), 256(74), 190(4), 189(18), 188(18), 187(44), 143(4), 142(4), 141(11), 115(4), 114(4), 113(18), 112(11), 78(26), 43(100) .

7.5 - Reações entre o-Diazoquinonas 1 e enaminonas cíclicas 9.

7.5.1 - Procedimento geral para as reações entre 1 e 9:

Dissolveu-se cerca de 2 mmoles das o-diazoquinonas 1d ou 1e em 20 ml de diclorometano, na ausência de luz, e adicionou-se em seguida 2 mmoles de enaminona 9. As misturas reacionais foram deixadas em repouso dez dias, sem que se notasse qualquer sinal de reação.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) e/ou espectros IV (filme). Após encerradas as reações recuperou-se as enaminonas reagentes, por cromatografia em coluna IV da mistura reacional: espectro 49.

7.6 - Reações entre o-Diazoquinonas 1 e enaminonas 10.

7.6.1 - Procedimento geral para as reações entre 1 e 10:

Dissolveu-se cerca de 2 mmoles de o-diazoquinona 1d em 20 ml de diclorometano, na ausência de luz, e adicionou-se em seguida 2 mmoles de enaminona 10. As misturas reacionais foram deixadas em repouso por sete dias, sem que se notasse qualquer sinal de reação.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) e/ou espectros IV (filme). Após encerradas as reações, recuperou-se as enaminonas reagentes, por cromatografia em coluna.

IV da mistura reacional: espectro 50.

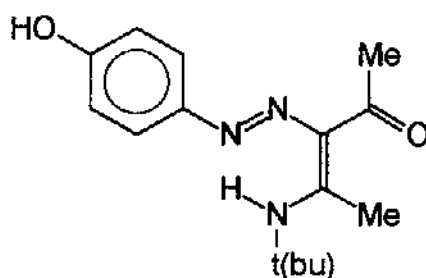
7.7 - Reações com a p-Diazoquinona 2 .

7.7.1- Reação entre a p-diazoquinona 2 e 5e:

Adaptou-se o procedimento utilizado nas reações em um frasco só de o-diazoquinonas. Após a neutralização do meio reacional com carbonato de sódio sólido adicionou-se 20 ml de diclorometano, com vigorosa agitação. Feito isto, adicionou-se 2 mmoles da enaminona 5e.

A mistura reacional foi deixada em repouso por cerca de seis dias, na ausência de luz, sendo acompanhada por CCD e/ou espectro de IV (filme). O precipitado formado foi isolado, purificado e analisado.

Produto formado: 11 (64%).



11

purificado por recristalização em metanol quente

tempo de reação = 6 dias.

p.f. = 189 - 190 °C com decomposição

a.e. calculado (%) : C (65,43), H (7,69), N (15,26).

a.e. encontrado (%) : C (65,41), H (7,18), N (14,78)

IV (KBr) : ν (cm^{-1}) : (espectro 51) : 3107, 2982, 2812, 2685, 1626, 1577, 1507, 1490, 1466, 1418, 1373.

RMN¹H, 300MHz ((CD₃)₂CO/TMS) : (espectro 81) : δ : 1,57(s, 9H), 2,1(m)^{*}, 2,41(s, 3H), 2,86(s)^{**}, 6,86(d, 2H, J=9 Hz), 7,46(d, 2H, J=9 Hz).

* - pico correspondente a acetona (do solvente).

** - pico mascarado pelo solvente.

e.m. : m/z (%) : (espectro 107) : 276(14), 275(82), 219(14), 218(77), 202(5), 191(5), 190(14), 177(5), 176(5), 160(2), 159(9), 149(2), 148(5), 126(7), 124(7), 123(59), 122(9), 121(5), 110(5), 109(27), 108(41), 107(14), 100(2), 99(5), 98(50), 94(7), 93(32), 84(9), 83(9), 82(7), 81(20), 71(7), 70(14), 69(20), 65(6), 56(12).

Reação entre 2 e enaminonas 9

não se observou reação

Reação entre 2 e enaminonas 10

não se observou reação

7.8 - Reações entre a naftodiazquinona 3 e enaminonas 5.

Dissolveu-se cerca de 2 mmoles da diazoquinona 3 em 20 ml de diclorometano livre de etanol, na ausência de luz, e adicionou-se em seguida 2 mmoles de enaminonas 5b ou 5d. A mistura reacional foi deixada em repouso por dez dias, sem que se notasse qualquer sinal de reação. Repetiu-se esta reação num procedimento em um frasco só e nenhuma alteração foi observada.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) e/ou espectros IV (filme). Após encerradas as reações, recuperou-se a enaminona reagente por cromatografia em coluna.

IV da mistura reacional: espectro 52.

7.9 - Reações entre diazoquinonas 4 e a enaminona 5b.

Dissolveu-se cerca de 1 mmol das diazoquinonas 4a ou 4b em 20 ml de diclorometano livre de etanol, na ausência de luz, e adicionou-se em seguida 1 mmol da enaminona 5b. As misturas reacionais foram deixadas em repouso por sete dias, sem que se notasse qualquer sinal de reação. Repetiu-se estas reações em diclorometano/refluxo e tolueno/refluxo, em nenhum dos casos se observou formação de produto de reação isolável.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) e/ou espectros IV (filme). Após encerradas as reações, recuperou-se a enaminona reagente por cromatografia em coluna.

IV da mistura reacional 4b com 5b: espectro 54.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- M.N. Eberlin, " Estudo das Reações de α -Diazocetonas com Enaminonas" , Tese de Mestrado, Instituto de Química/UNICAMP, 1984.
- 2- M.N. Eberlin e C. Kascheres, *J. Org. Chem.*, **53(9)** , 2084 (1988).
- 3- R. Augusti e C. Kascherees, *J. Org. Chem.*, **58(25)** , 7079 (1993).
- 4- R. Augusti e C. Kascheres, *Tetrahedron*, **50(23)** , 6723 (1994).
- 5- L.A. Kazitsyna, B.S. Kikot e A.V. Vpadysheva, *Russ. Chem. Rev.*, **35(5)** , 388 (1966). 5a- B.S. Kikot, *J. Gen. Chem. USSR*, **33**, 221 (1963). 5b- R. Meldola e J.W. Eyre, *J. Chem. Soc.*, **91**, 1474 (1907). 5c- J.M. Tedder e G. Theaker, *J. Chem. Soc.*, 2573 (1958). 5d- F. Weygand e H.Y. Bestmann, *Angew. Chem.*, **72**, 535 (1960). 5e- M.P. Cava, R.L. Litle e D.R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2257 (1958). 5f- C. Bohmer, *J. Prakt. Chem.*, **24**, 449 (1881). 5g- O. Süss, K. Möller e H. Heiss, *Annalen*, **598**, 123 (1953). 5h- O. Süss, *Annalen*, **579**, 133 (1953). 5i- R. Hiusgen e R. Fleischmann, *Annalen*, **623**, 47 (1959). 5j- E. Bamberger, O. Röching e E. Kraus, *J. Prakt. Chem.*, **105**, 251 (1923).
- 6- G.A. Kraus, J.O. Nagy e J. DeLano, *Tetrahedron*, **41(12)** , 2337 (1985).
- 7- B.A. Khaskin, O.D. Molodova e N.A. Torgasheva, *Russ. Chem. Rev.*, **61(3)** (1992). 7a- W. Reid e H. Appel, *Ann. Chem.*, **679**, 56 (1964). 7b- H. Bestmann e L. Gothlich, *Ann. Chem.*, **655**, 1 (1962).
- 8- L.A. Kazitsyna, N.D. Klyueva e K.V. Romanova, *Dokl. Chem. Proceedings of Acad. of Science of USSR*, **183(1)** , 955 (1968).
- 9- A. Kraaijeveld e E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, **73** , 537 (1954).
- 10- G.T. Morgan e J.W. Poeter, *J. Chem. Soc.*, **107** , 645 (1915).
- 11- J. Gasteiger e V. Strauß , *Chem. Ber.*, **114** , 2336 (1981).
- 12- H. Mayr e K. Grimm, *J. Org. Chem.*, **57(4)** , 1057 (1992).
- 13- J.W. Crary, O.R. Quayle e C.T. Lester, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5584 (1956).
- 14- D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 690 (1984).
- 15- P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters e G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118 (1961).

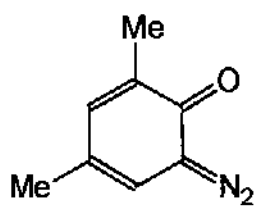
Bibliografia

- 16- S.K. Kurtz e T.T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3798 (1968).
- 17- J.N. Sherwood, *Phil. Trans. Royal Soc. Lond.*, **A330**, 127 (1990).
- 18a- " Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" , editado por D.S. Chemla e J. Zyss, Academic Press, 1987 . 18b- " Nonlinear Optical Properties of Organic and Polimeric Materials", editado por D.J. Williams, A.C.S. Symposium Series - 233, 1983.
- 19- H.E. Katz, C.W. Dirk, K.D. Siger e J.E. Sohn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 525 (1988).
- 20- D.R. Kanis, M.A. Ratner e T.J. Marks, *Chem. Rev.*, **94(1)** , 195 (1994).
- 21- T.M. Leslie, R.N. Martino, E.W. Choe, G. Khanarian, D. Haas , G. Nelson, J.B. Stamatoff, D.E. Stuetz, C.C. Teng e H.N. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 451 (1987).
- 22- B.G. Penn, B.H. Cordelino, C.E. Moore, A.W. Shields e D.O. Frazier, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **22**, 19 (1991).
- 23- M.S. Paley e J.M. Harris, *J. Org. Chem.*, **54(16)** , 3774 (1989).
- 24- J.L. Brédas, F. Meyers, B.M. Pierce e J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **114(12)** , 4928 (1992).
- 25- L. DeQuan, M.A. Ratner e T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **110(6)** , 1707 (1988).
- 26- H.A. Kurtz, J.P.P. Stewart e K.M. Dieter, *J. Comp. Chem.*, **11(1)** , 82 (1990).
- 27- S.P. Karna, P.N. Prasad e M. Dupuis, *J. Chem. Phys.*, **94(2)** , 1171 (1991).
- 28- M.M. Bader, T. Hamada e A. Kakuta, *J. Am. Chem. Soc.*, **114(16)** , 6475 (1992).
- 29- F. Meyers e J.L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **113 (10)** , 3715 (1991).
- 30- G. Maroulis e A.J. Thakkar, *J. Chem. Phys.*, **88(12)** , 7623 (1988).
- 31- F. Meyers, J.L. Brédas, e J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **114 (8)** , 2914 (1992).

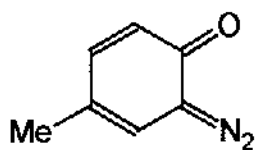
- 32- S. DiBella, M.A. Ratner e T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114(14)**, 5842 (1992).
- 33- D.R. Kanis, M.A. Ratner e T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114(26)**, 10338 (1992).
- 34- R.W. Franck, N. Kaila, M. Blumenstein, A. Geer, X.L. Huang e J.J. Dannenberg, *J. Org. Chem.*, **58(20)**, 5335 (1993).
- 35- J. Pranata e C.J. Murray, *J. Phys. Org. Chem.*, **6(9)**, 531 (1993).
- 36- M.S. Paley, D.O. Frazier, S.P. McManus, S.E. Zutaut e M. Sanghadasa, *Mater. Chem.*, **5(11)**, 1641 (1993).
- 37- J.L. Brédas, C. Adant, P. Tacky, A. Persoons e B.M. Pierce, *Chem. Rev.*, **94(1)**, 243 (1994).
- 38- A. Ulman, C.S. Willand, W. Köhler, D.R. Robello, D.J. Williams e L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.*, **112(20)**, 7083 (1990).
- 39- P. Haberfield, C. Cardona e M. Bell, *J. Org. Chem.*, **49(1)**, 78 (1984).
- 40- M.N. Eberlin, Y. Takahata e C. Kascheres, *J. Org. Chem.*, **55**, 5150 (1990).
- 41- I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, Chinchester, 1976.
- 42- M.N. Eberlin, "Estudo das Reações de α -Diazocetonas com Enaminonas. Reatividade e Utilidades Sintéticas. Novo Método de Síntese de Pirróis", Tese de Doutorado, Instituto de Química/UNICAMP, 1988.
- 43a- M.F.C. Ladd e R.A. Palmer, "Structure Determination by X-Ray Crystallography", 2ª edição, Plenum Press, New York, 1985. 43b- J.P. Glusker e K.N. Trueblood, "Crystal Structure Analysis - A Primer", 2ª edição, Oxford University Press, New York, 1985.
- 44a- PSI-88 : programa que traça contornos da função de onda de um orbital selecionado. Adaptado para Sun Sparc Stations por P.H. Guadagnini e Prof. P.A.M. Vazquez. 44b- J. Rodríguez, *J. Comp. Chem.*, **15(2)**, 183 (1994).
- 45- C.S. Marvel e P.K. Porter, *Organic Synthesis*, 411.

- 46- G. Maas e A. Treter, *Liebigs Ann. Chem.*, **9**, 1866 (1866).
- 47- (a) M.S. Raasch, *J. Org. Chem.*, **44(4)**, 632, 1979 ; (b) M.P. Cava, R.L. Litle e D.R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2257 (1958).
- 48- K.S. Suslick, C.T. Chen, G.R. Meredith e L.T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **114(17)**, 6928 (1992).
- 49- R.C. Hall, I.C. Paul e D.Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.*, **110(9)**, 2848 (1988).
- 50- J.P. Gao e G.D. Darling, *J. Am. Chem. Soc.*, **114(10)**, 3997 (1992).
- 51- S.R. Marder, C.B. Gorman, B.G. Tiemann e L.T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **115(7)**, 3006 (1993).
- 52- W.K. Chan, Y. Chen, Z. Peng e L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **115(25)**, 11753 (1993).
- 53- S. Xie, A. Natansohn e P. Rochon, *Chem. Mater.*, **5(2)**, 403 (1993).
- 54- C.C. Henderson, P.A. Cahill, T.C. Kowalczyk e K.D. Singer, *Chem. Mater.*, **5(8)**, 1059 (1993).
- 55- C. Xu, B. Wu, M.W. Becker, L.R. Dalton, P.M. Ranon, Y. Shi e W.H. Steiter, *Chem. Mater.*, **5(10)**, 1439 (1993).
- 56- C.R. Moylan, R.D. Miller, R.J. Twieg, K.M. Betterton, V.Y. Lee, T.J. Matray e C. Ngruyen, *Chem. Mater.*, **5(10)**, 1499 (1993).
- 57- L. Robitaille, M. Leclerc e C.L. Callender, *Chem. Mater.*, **5(12)**, 1755 (1993).
- 58- Todos os programas utilizados para a análise quimiométrica pertencem ao pacote "ARTHUR" de domínio público, gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Roy E. Bruns. O programa Microcal-Origin[®] é produzido pela Microsoft Corporation.
- 59- D.R. Kanis, M.A. Ratner e T.J. Marks, *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994).

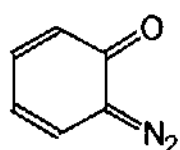
FORMULÁRIO



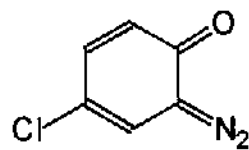
1a



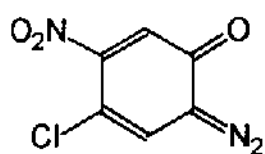
1b



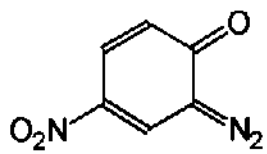
1c



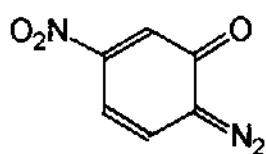
1d



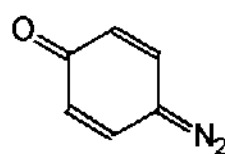
1e



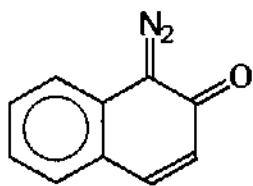
1f



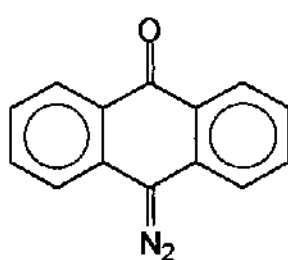
1g



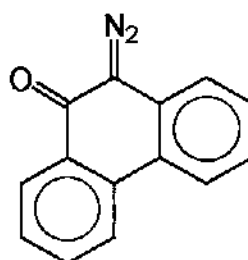
2



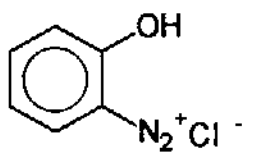
3



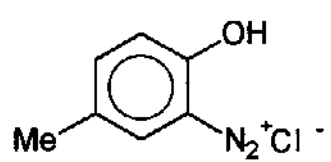
4a



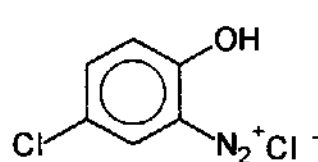
4b



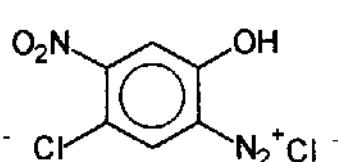
7a



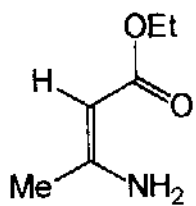
7b



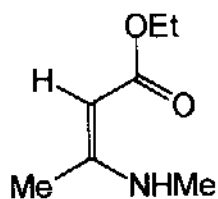
7c



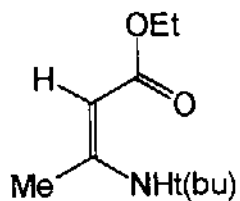
7d



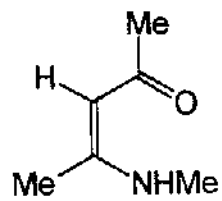
5a



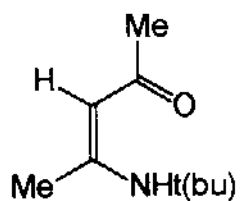
5b



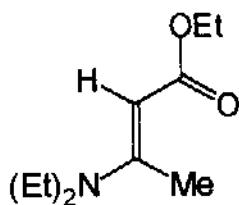
5c



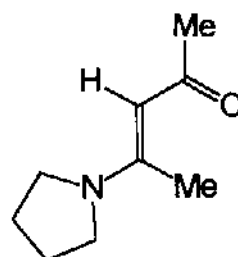
5d



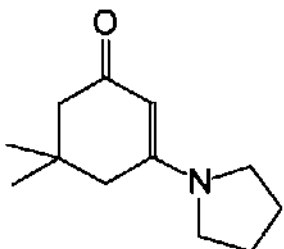
5e



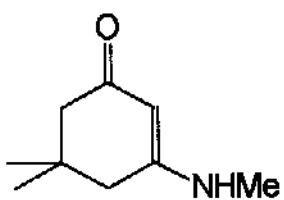
10a



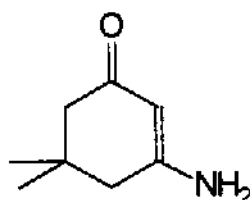
10b



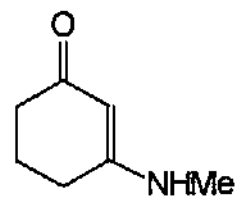
9a



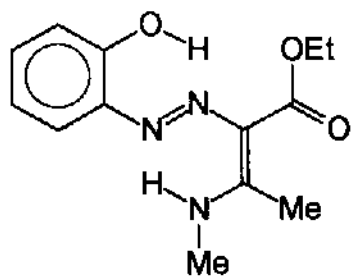
9b



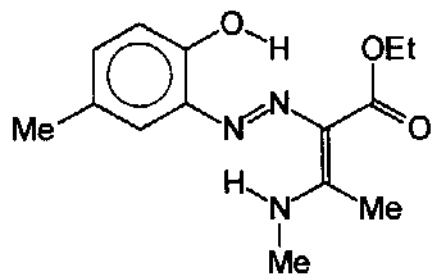
9c



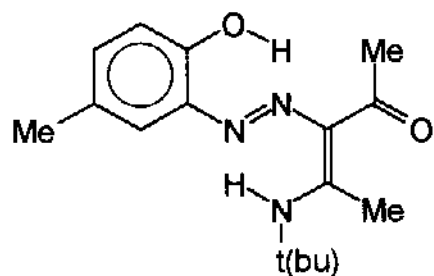
9d



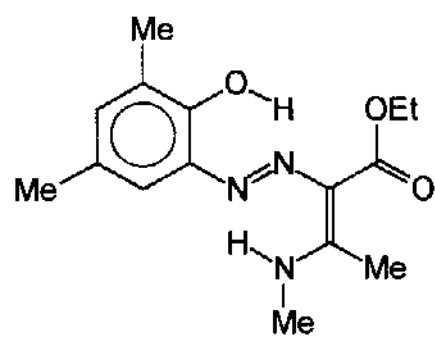
6a



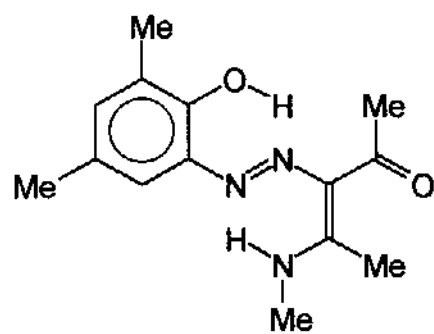
6b



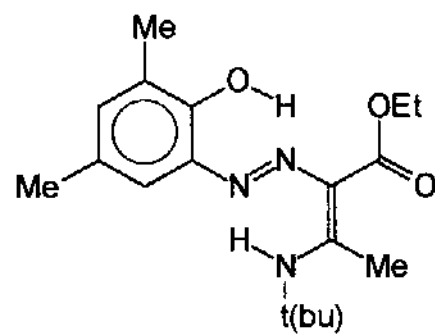
6c



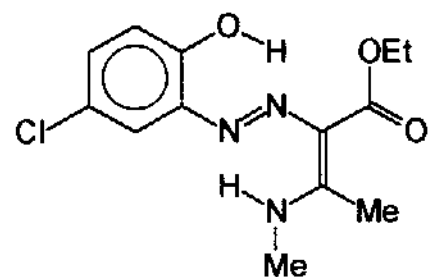
6d



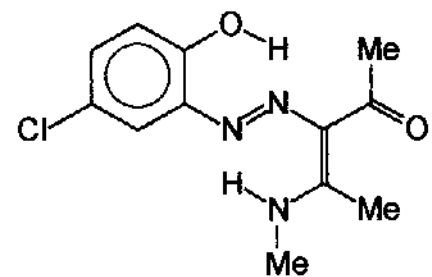
6e



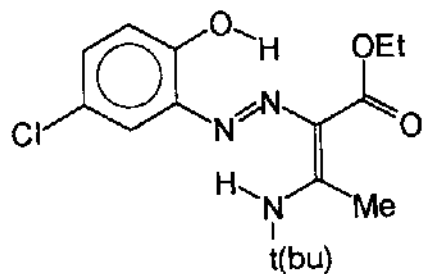
6f



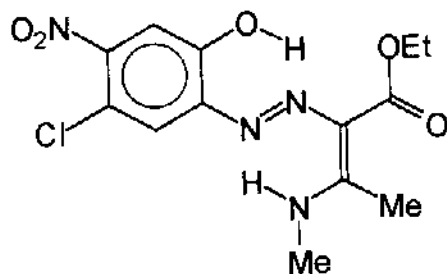
6g



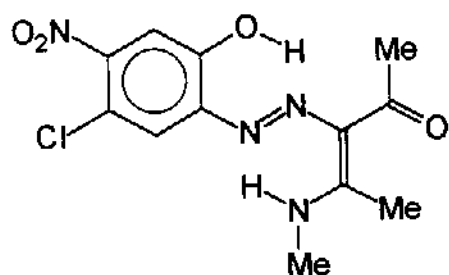
6h



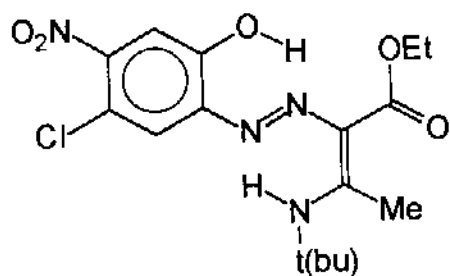
6i



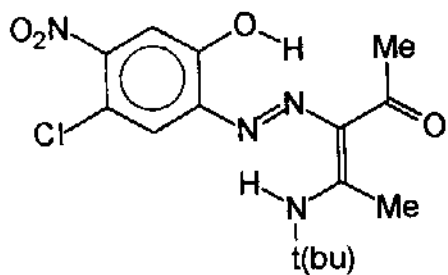
6j



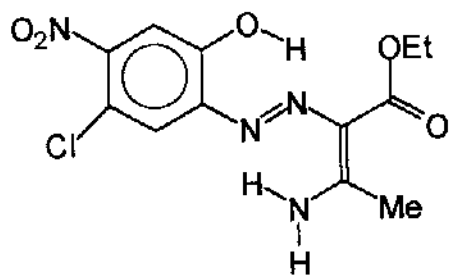
6k



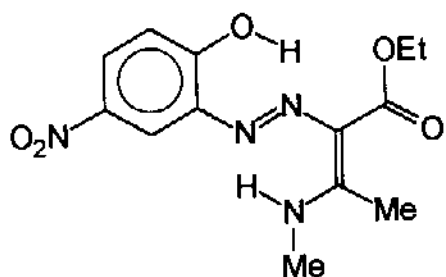
6l



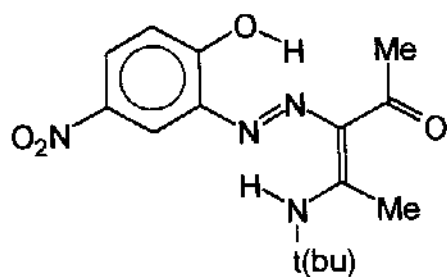
6m



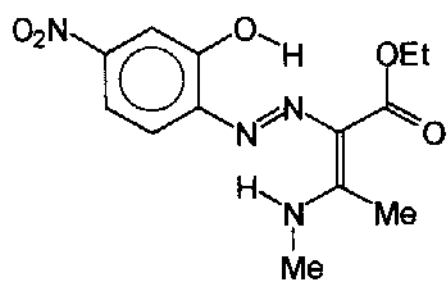
6n



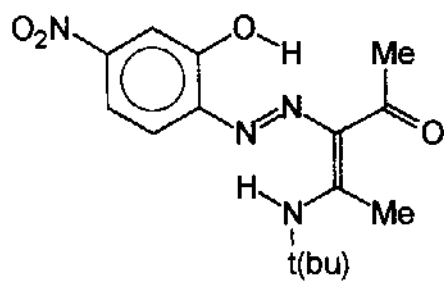
6o



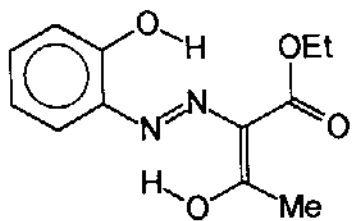
6p



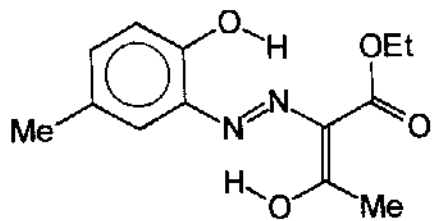
6q



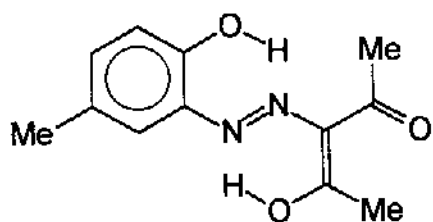
6r



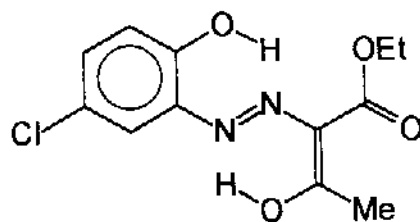
8a



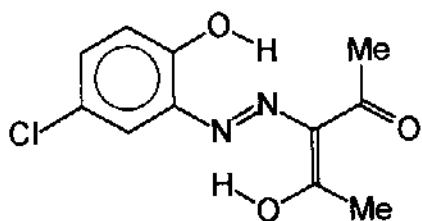
8b



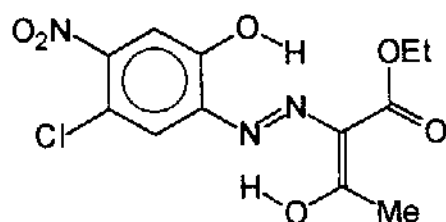
8c



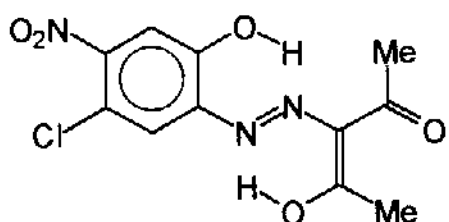
8d



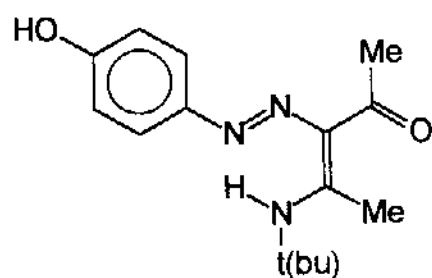
8e



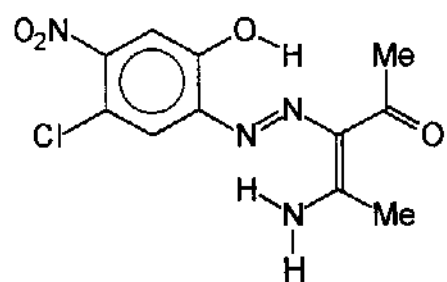
8f



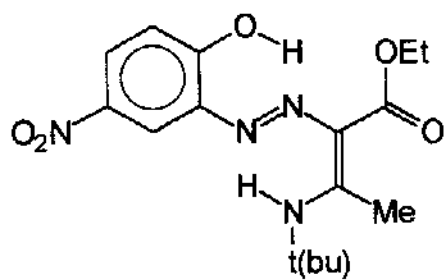
8g



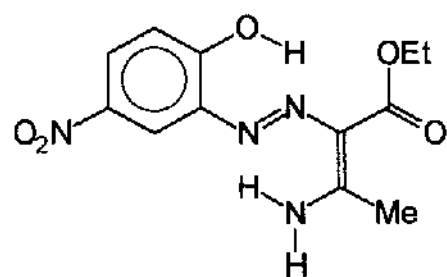
11



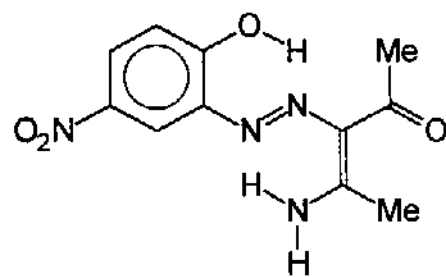
6n2



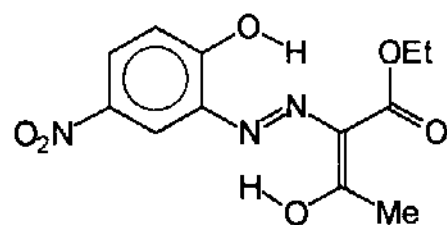
6p2



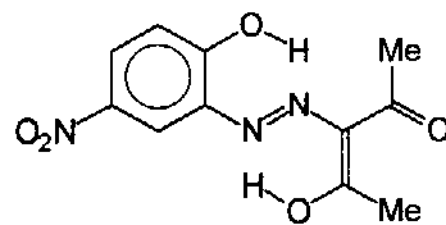
6x



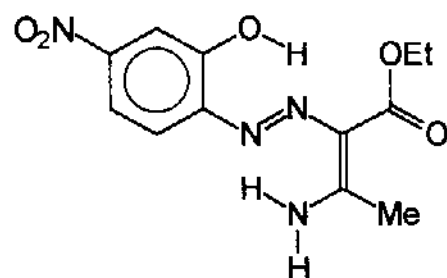
6v



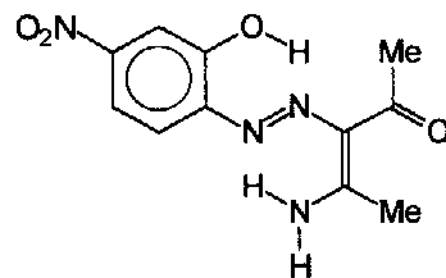
8i



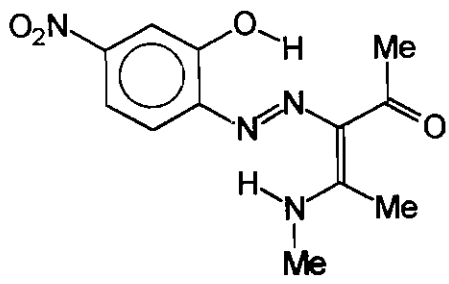
8h



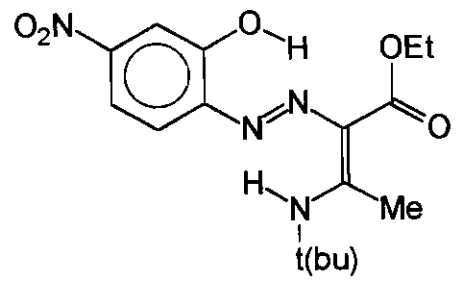
6u



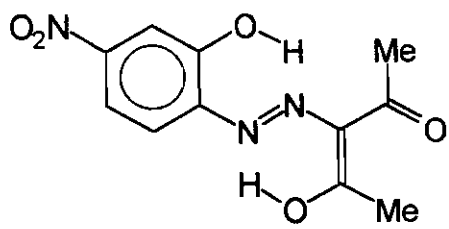
6t



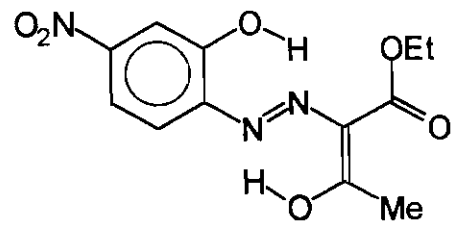
6o2



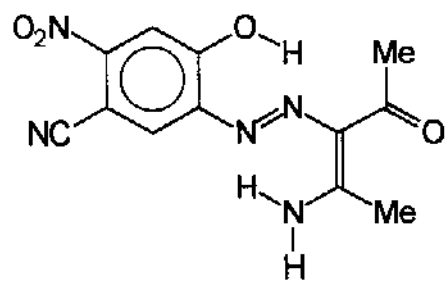
6p2



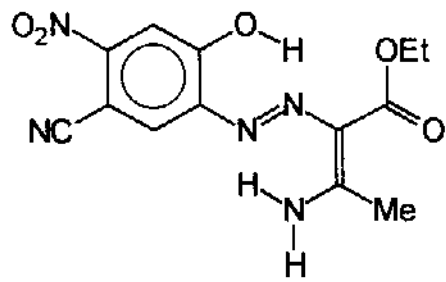
8j



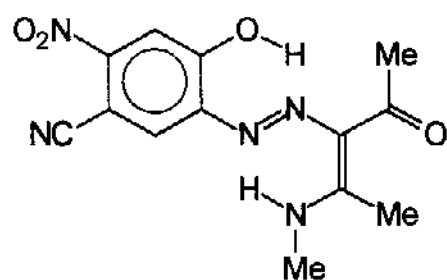
8k



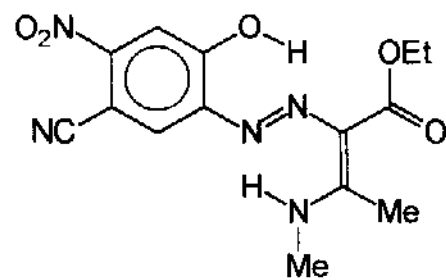
12a



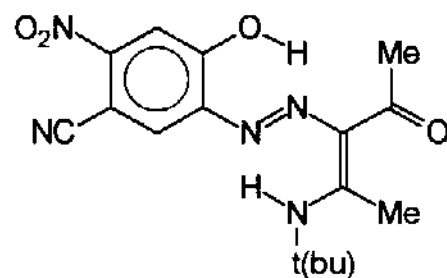
12b



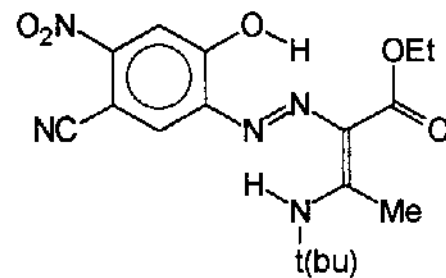
12c



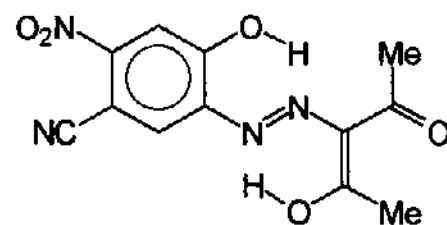
12d



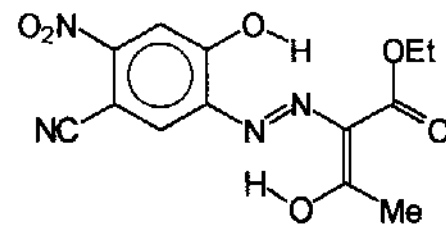
12e



12f

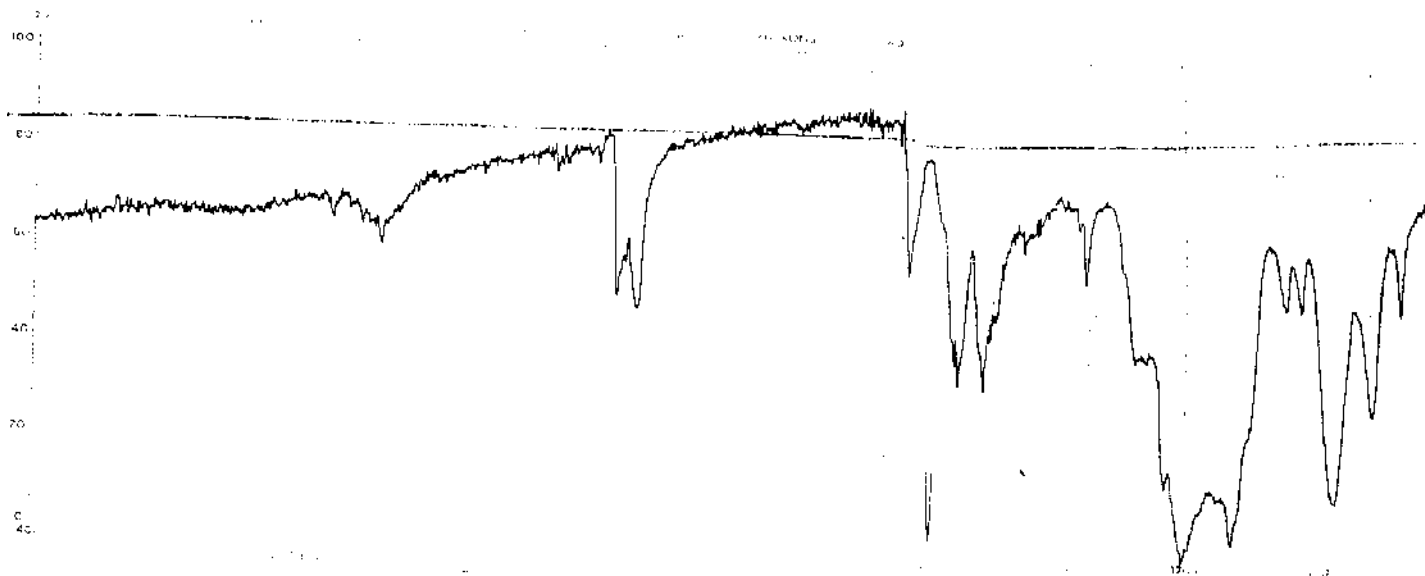


12g

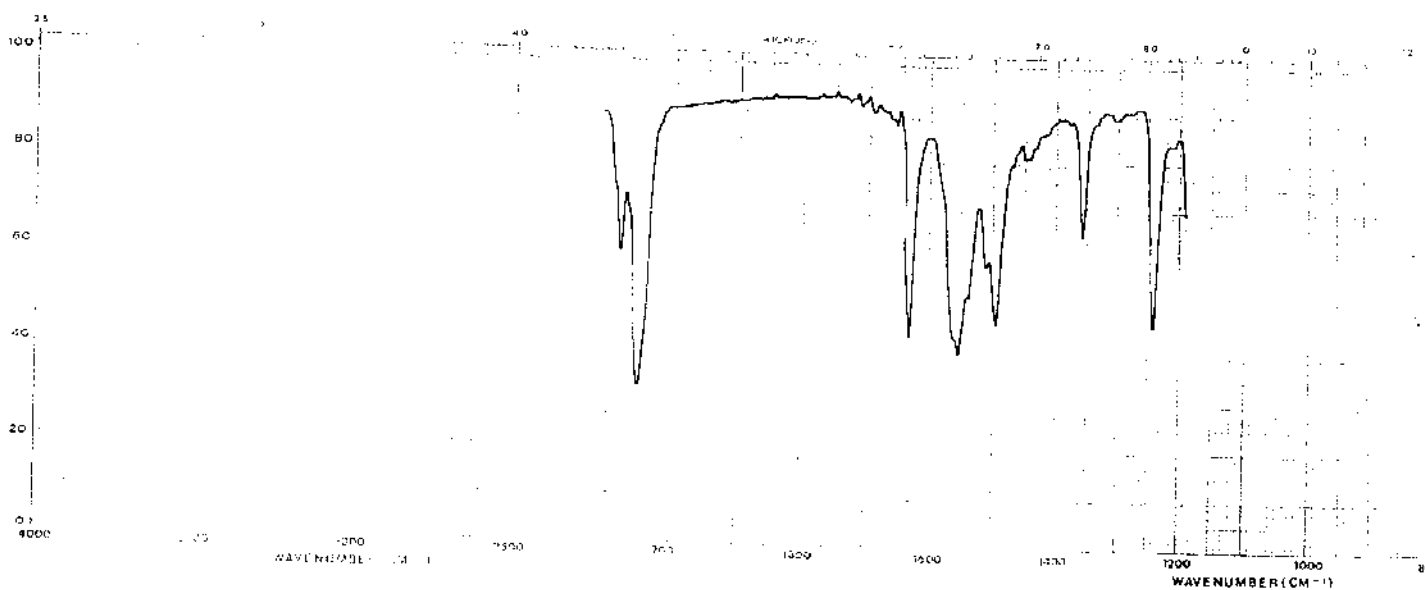


12h

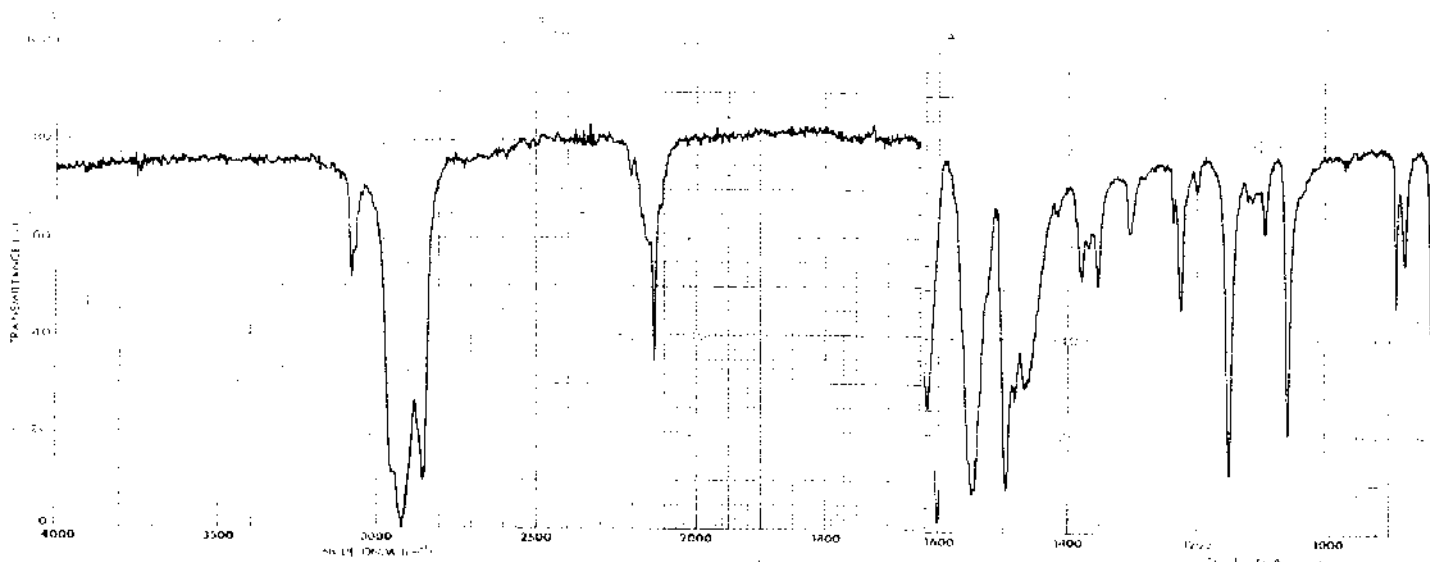
DADOS ESPECTROSCÓPICOS



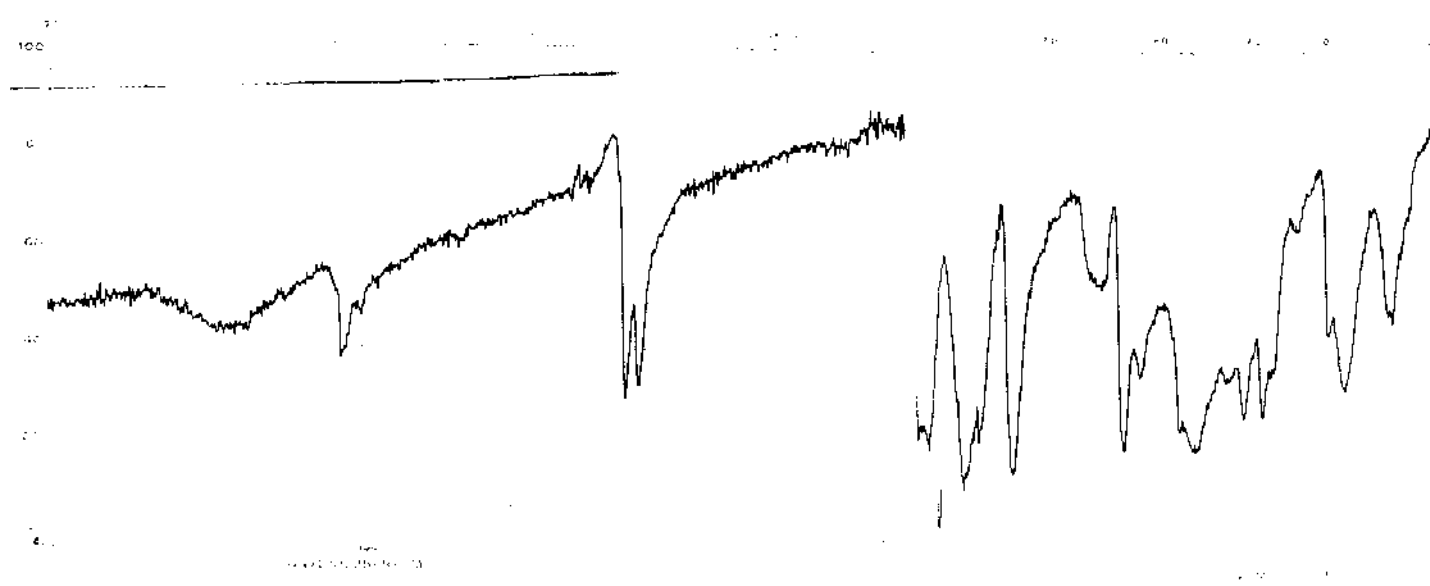
1- Espectro IV de 1a



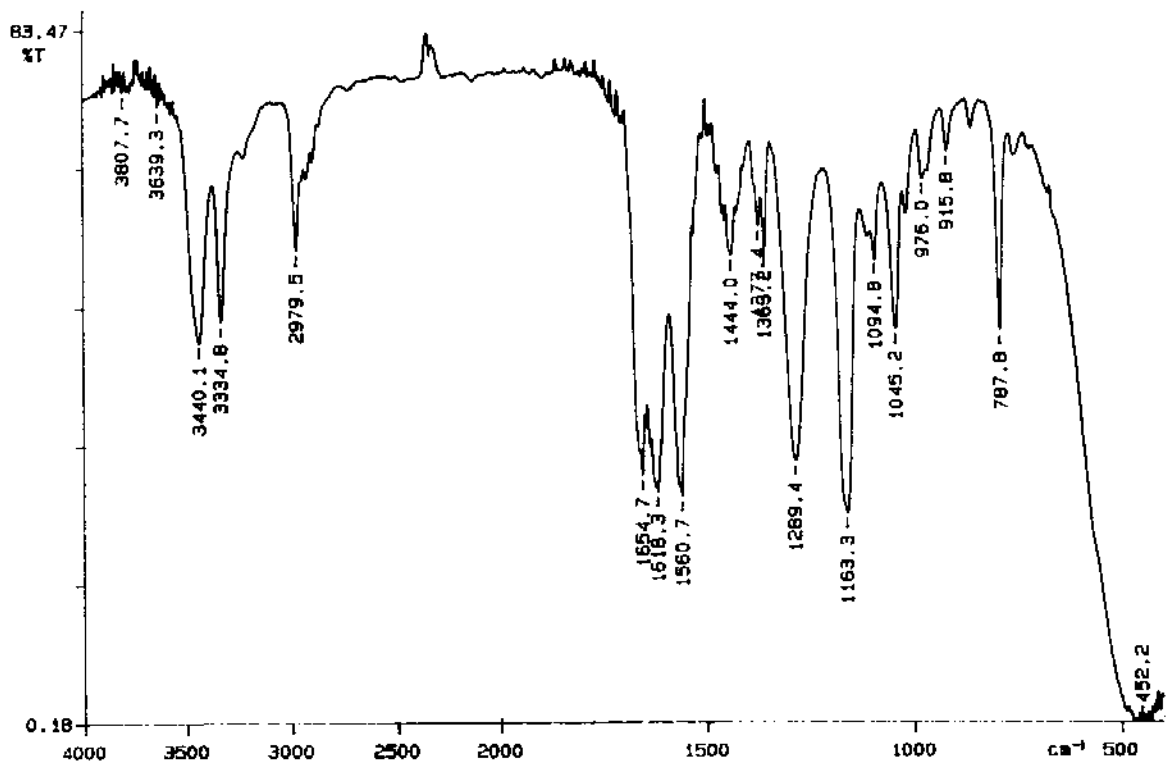
2- Espectro IV de 1b



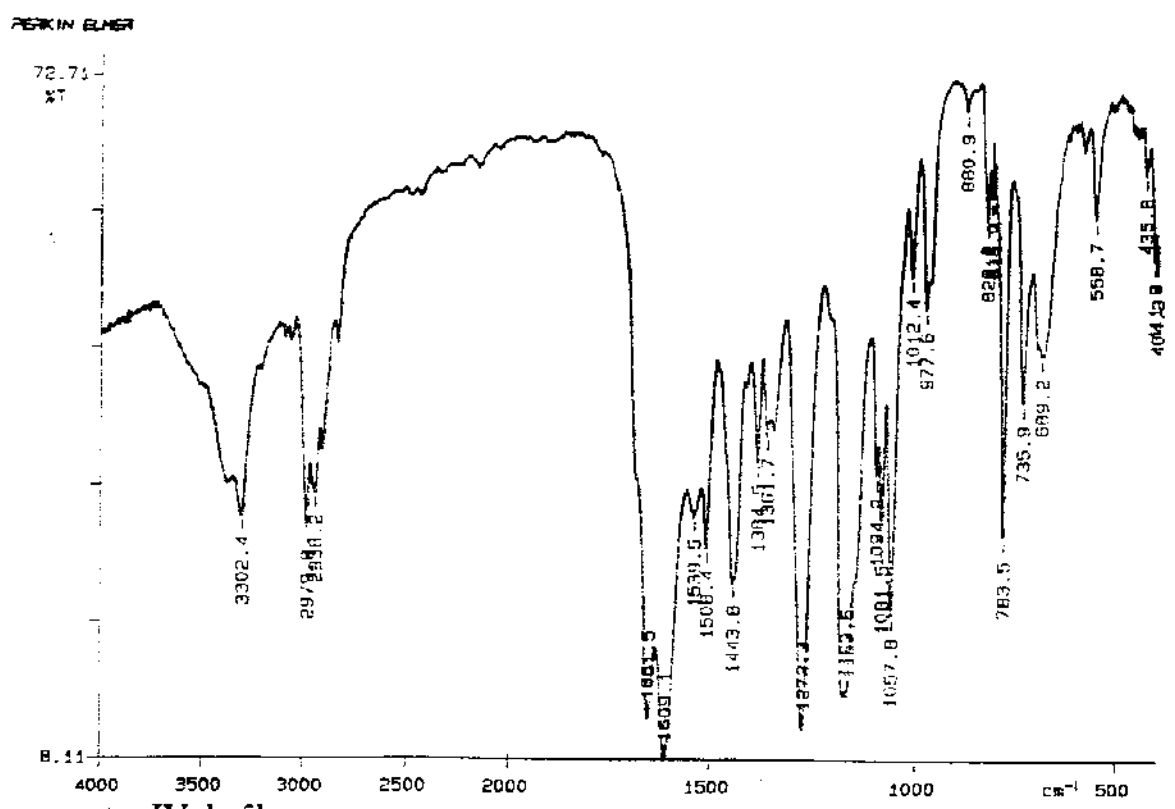
3- Espectro IV de 1d.



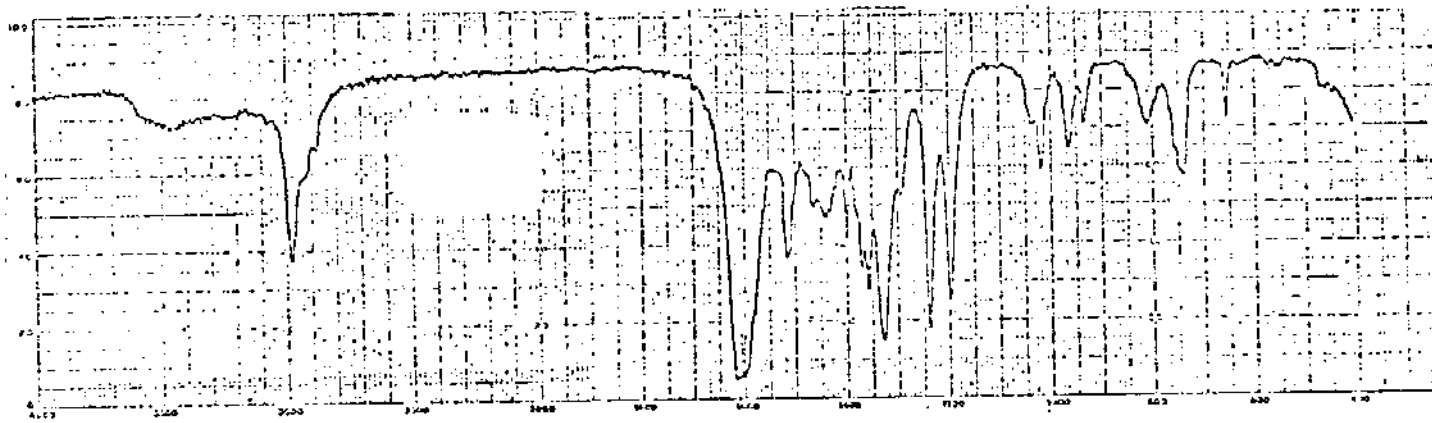
4- Espectro IV de 1e.



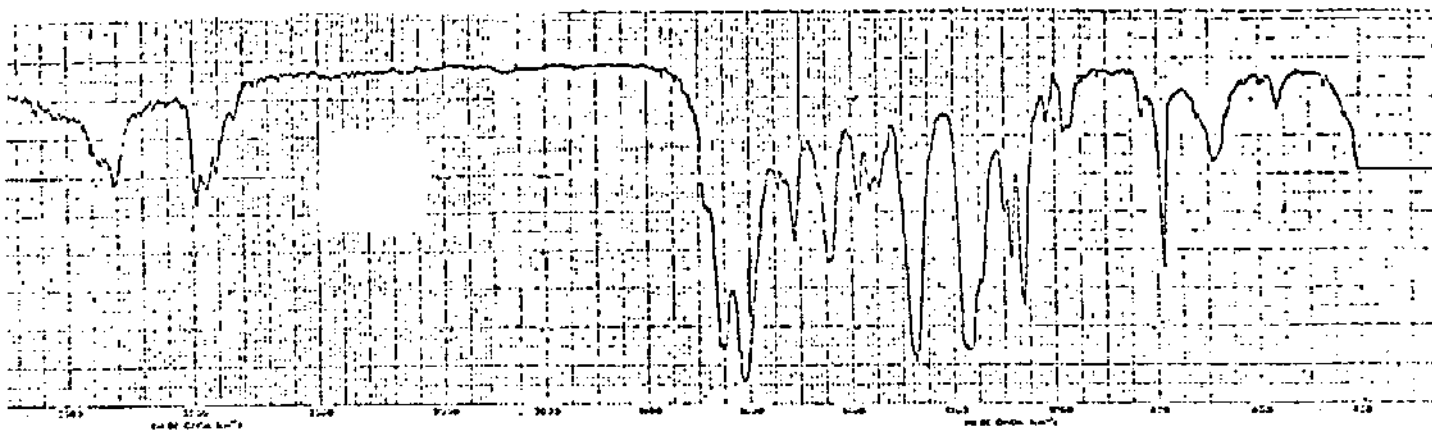
5- Espectro IV de 5a.



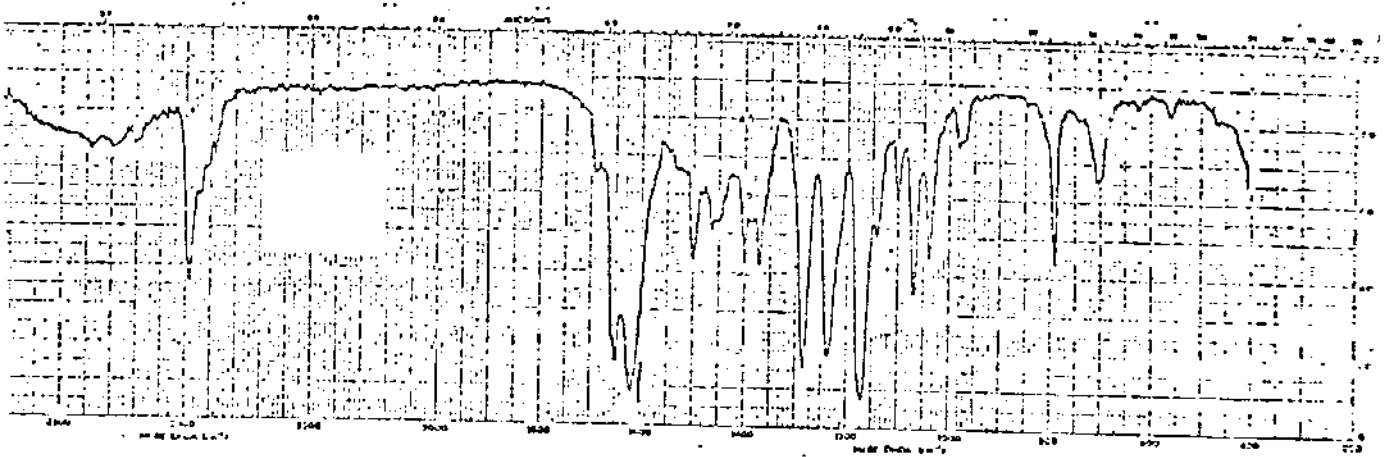
6- Espectro IV de 5b.



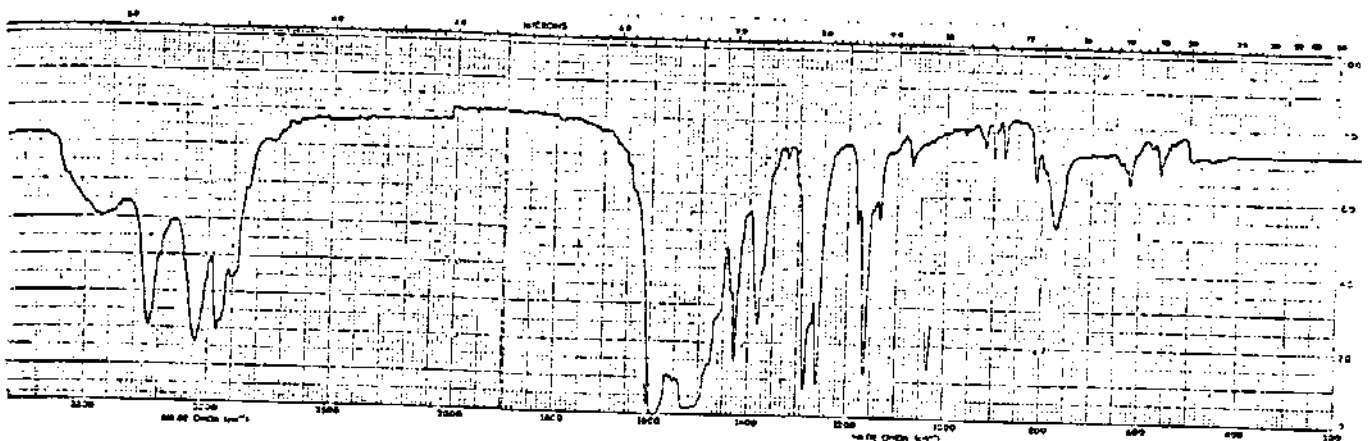
7- Espectro IV de 5c.



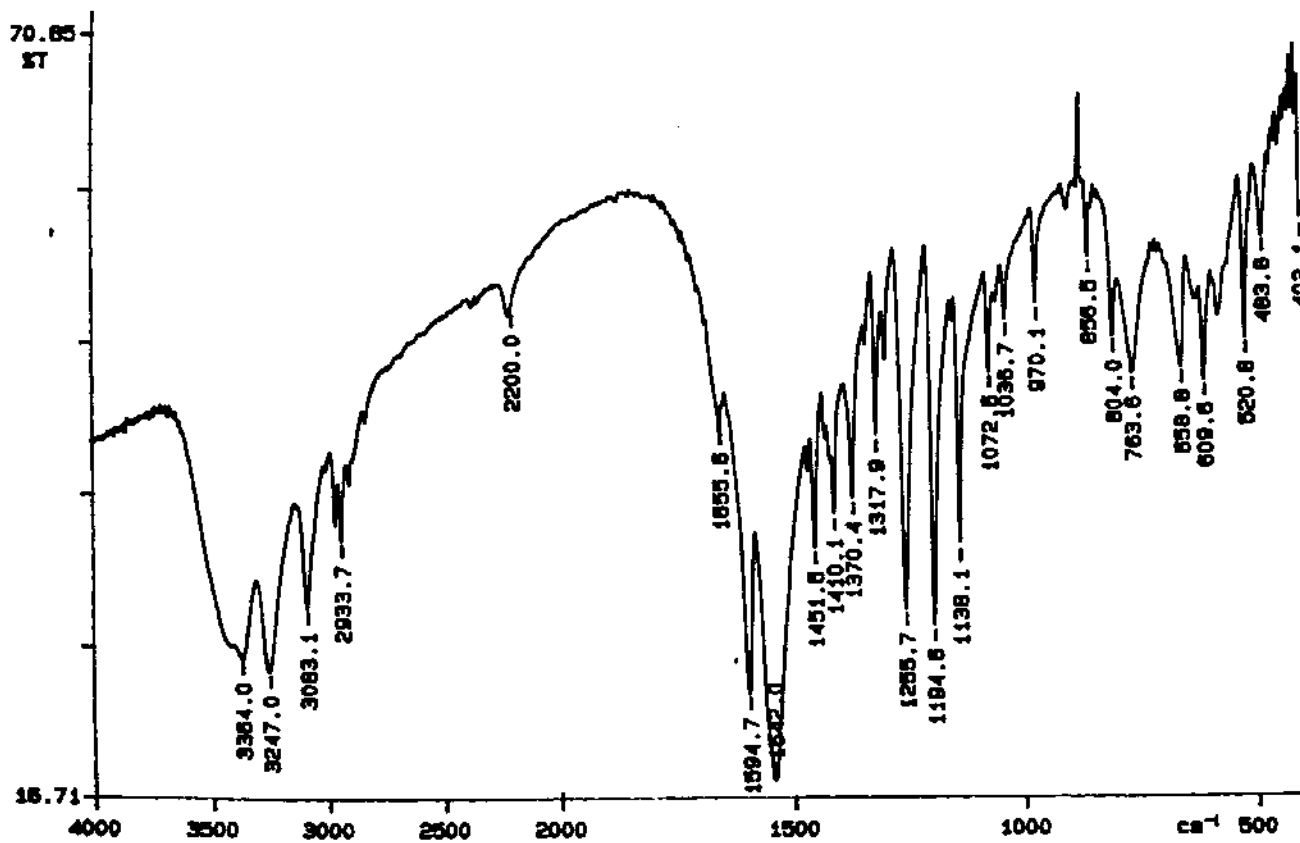
8- Espectro IV de 5d.



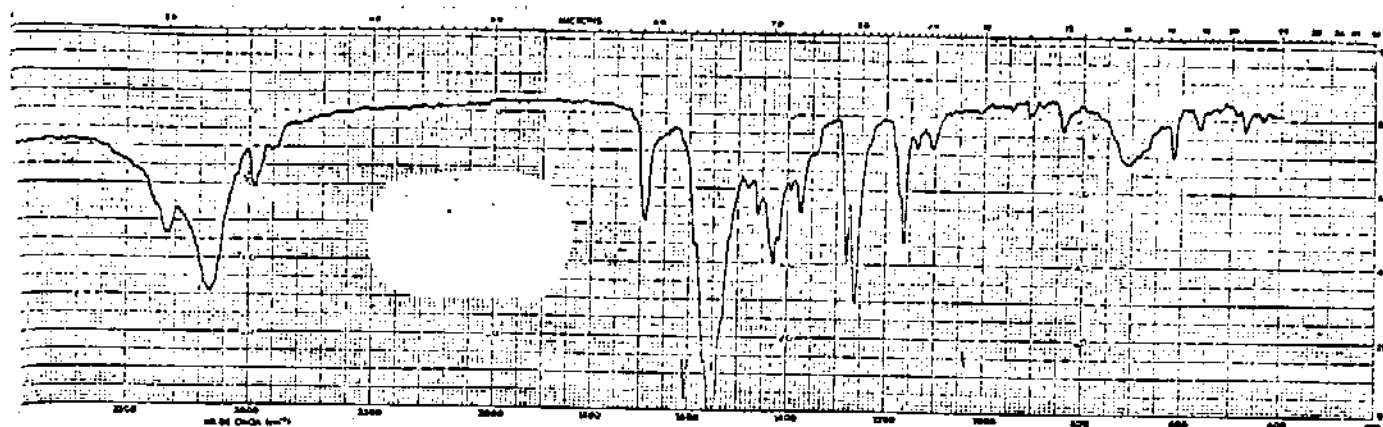
9- Espectro IV de 5e.



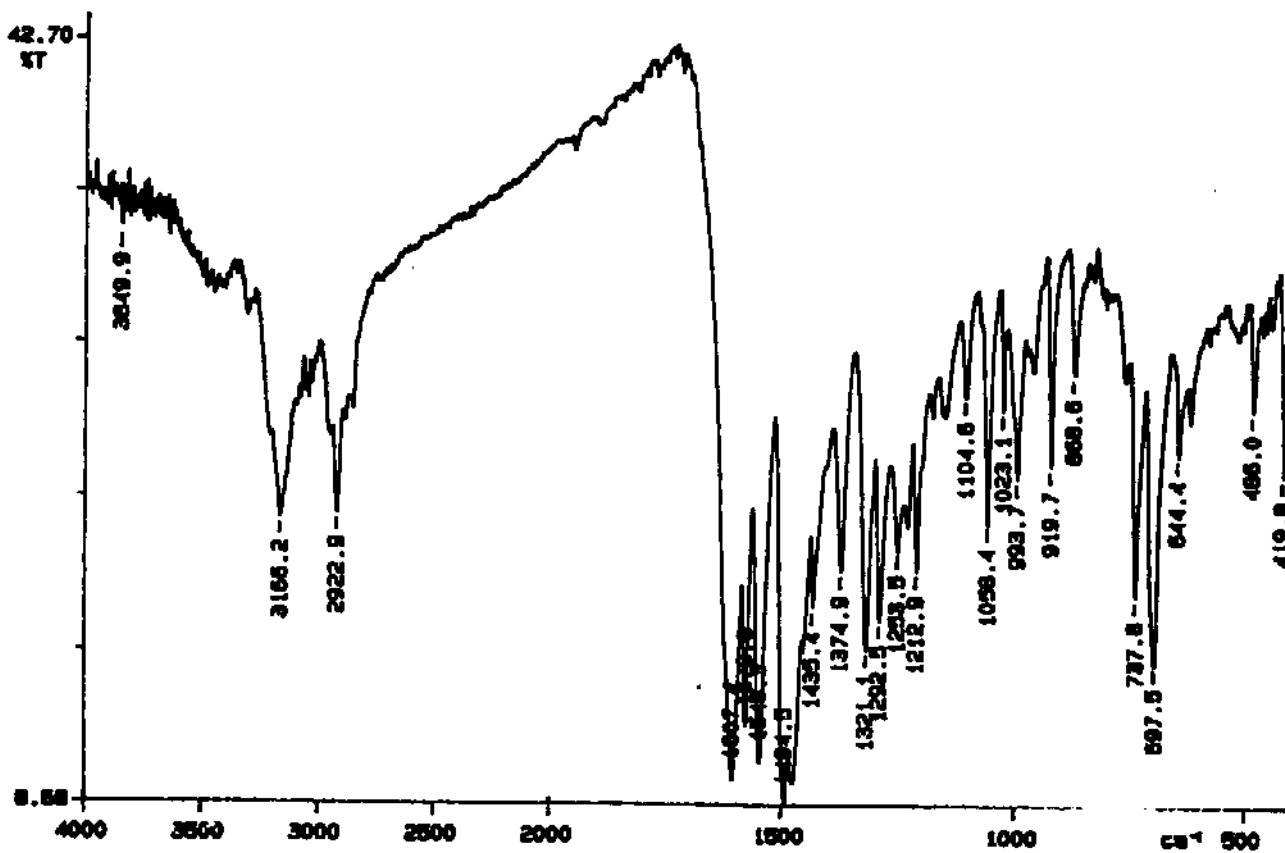
10- Espectro IV de 9a.



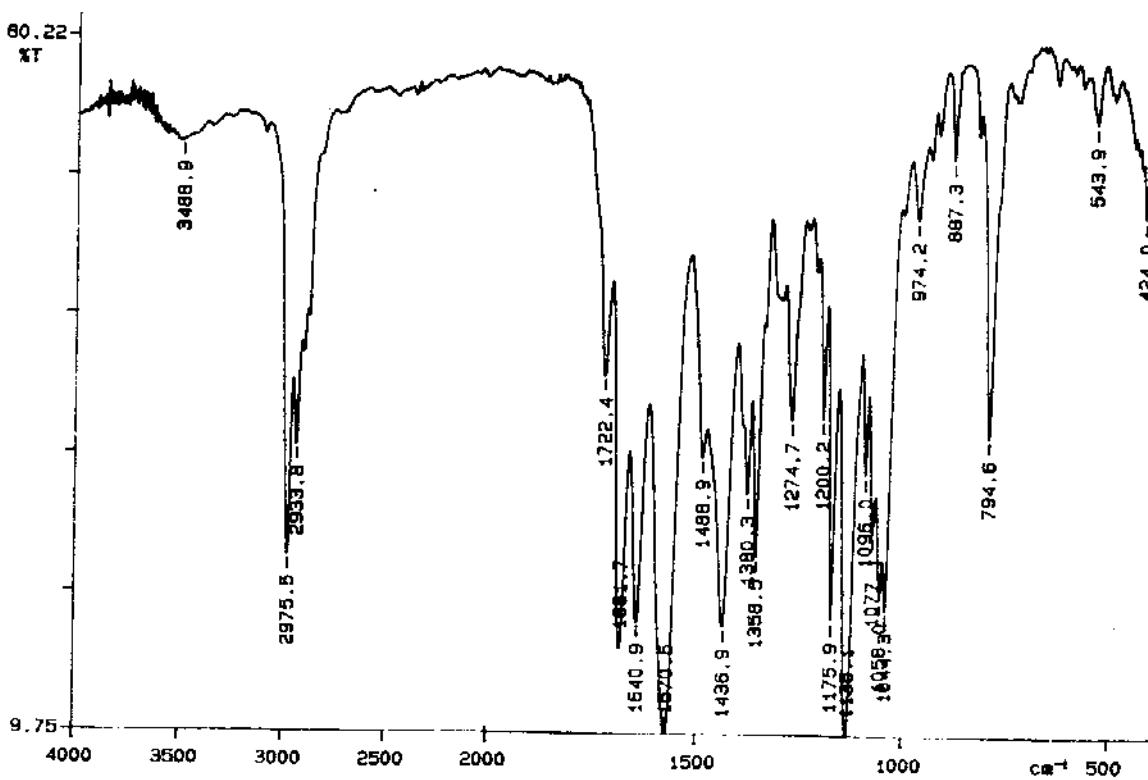
11- Espectro IV de 9b.



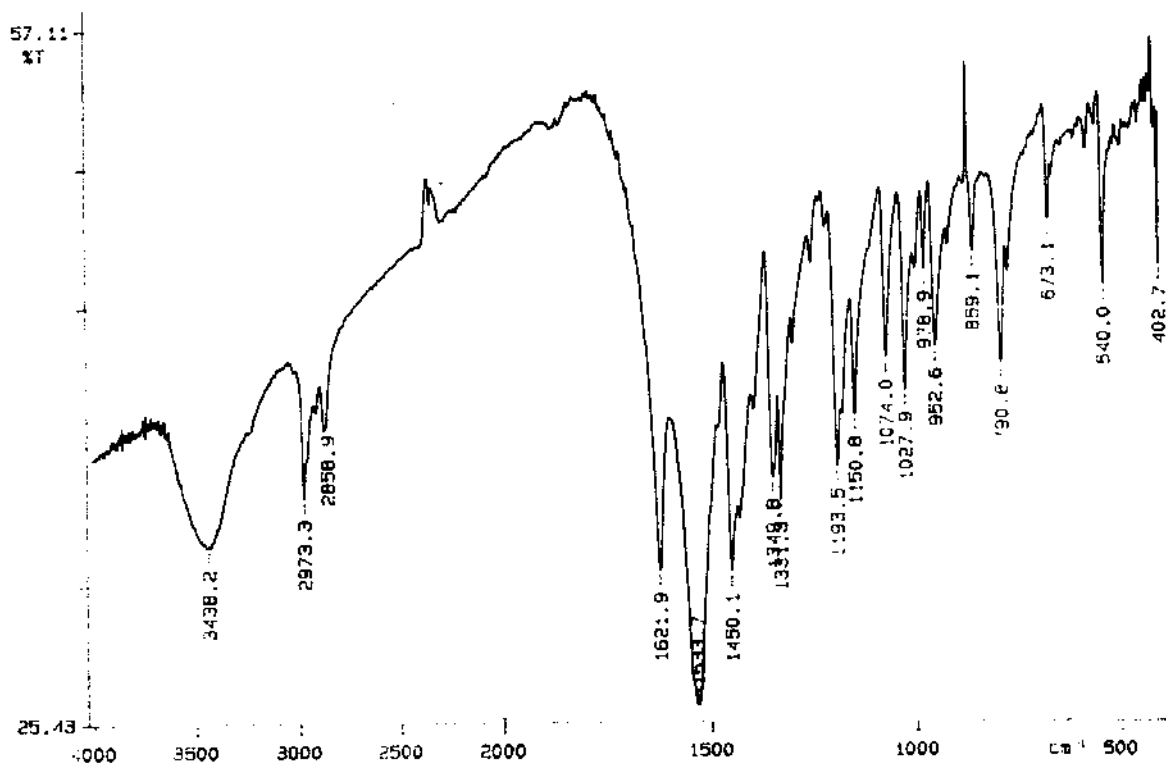
12- Espectro IV de 9c.



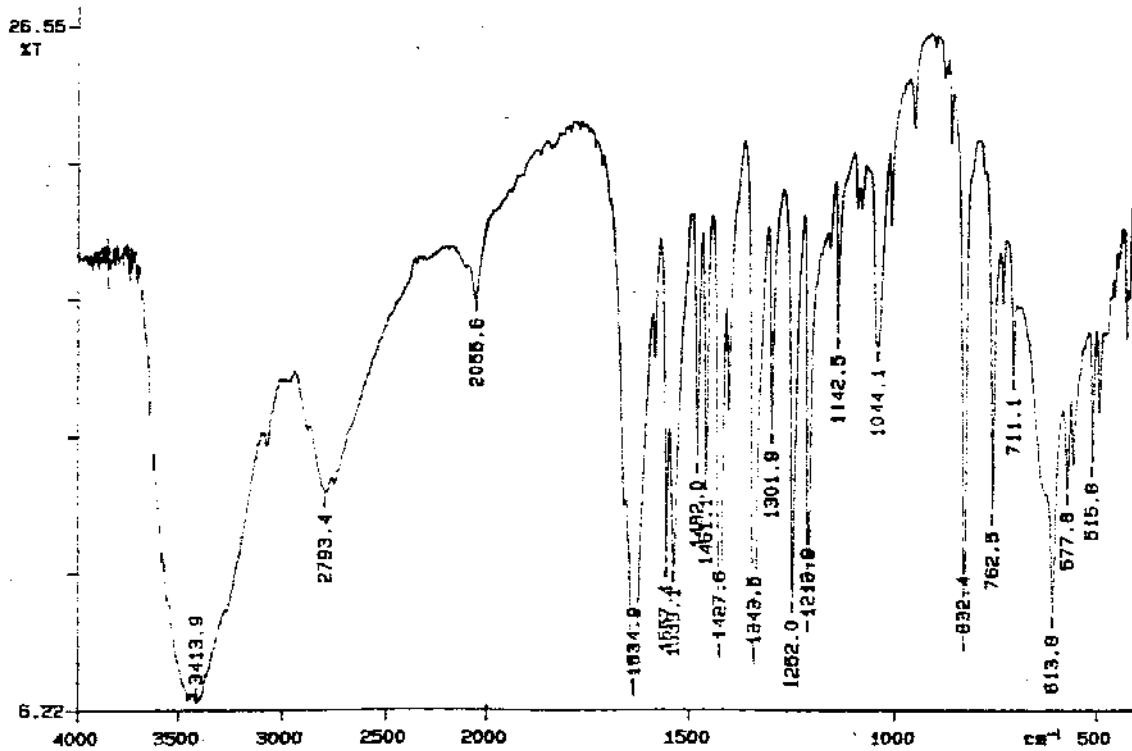
13 - Espectro IV de 9d.



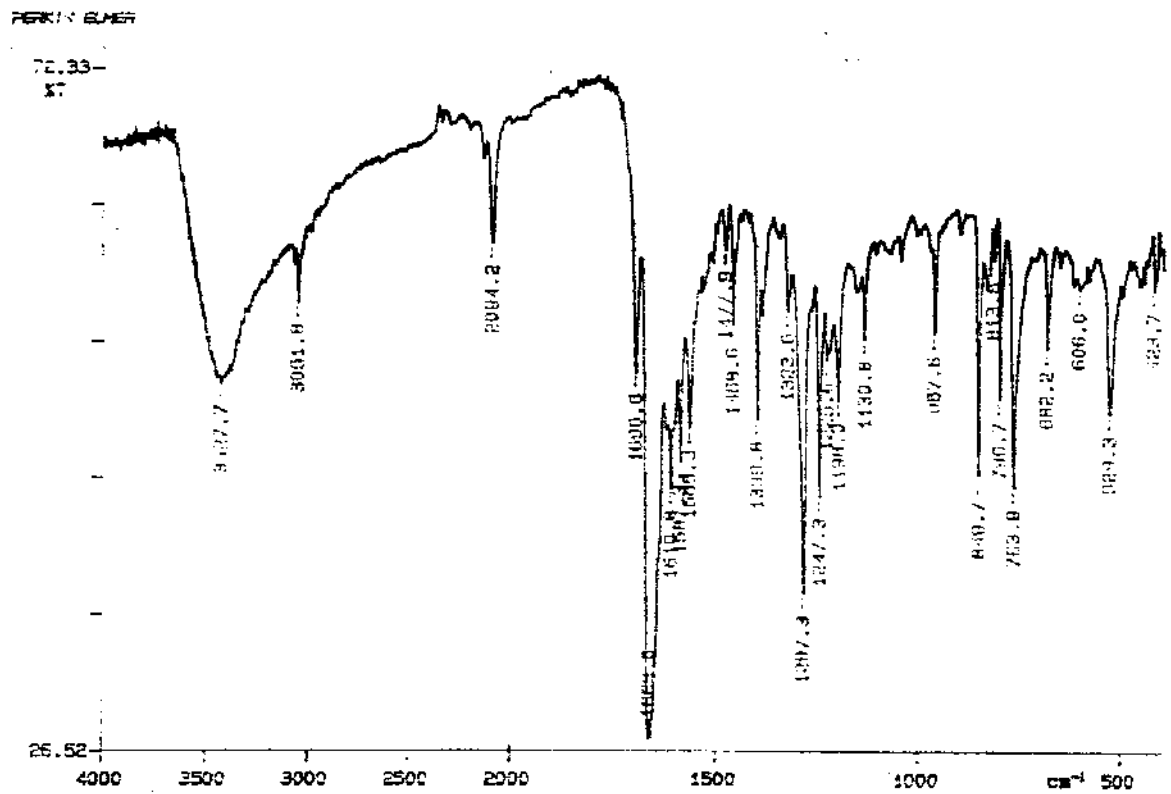
14- Espectro IV de 10a.



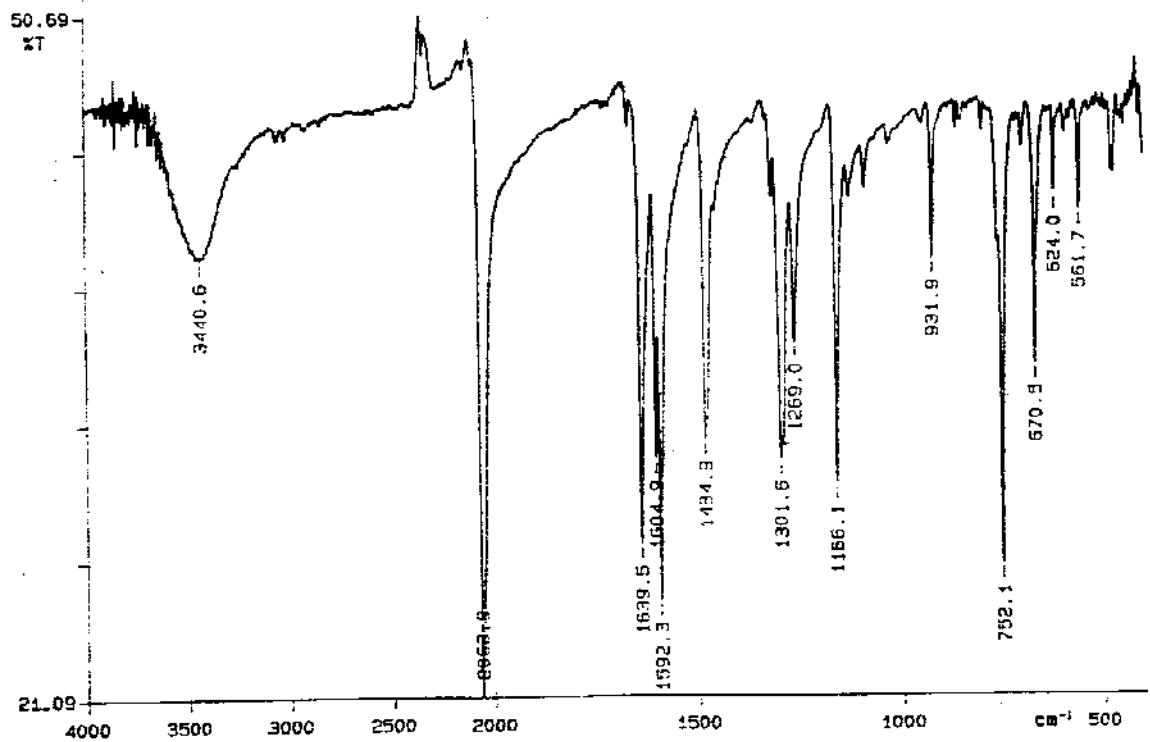
15- Espectro IV de 10b.



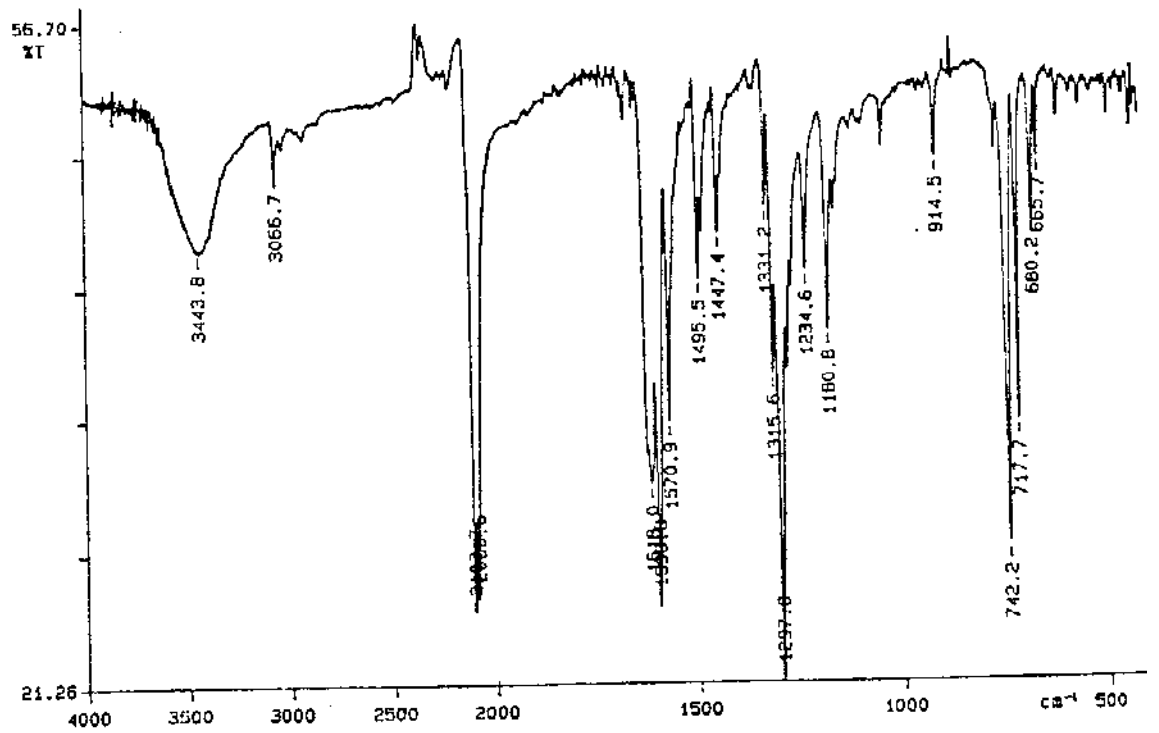
16- Espectro IV de nitroso-β-naftol.



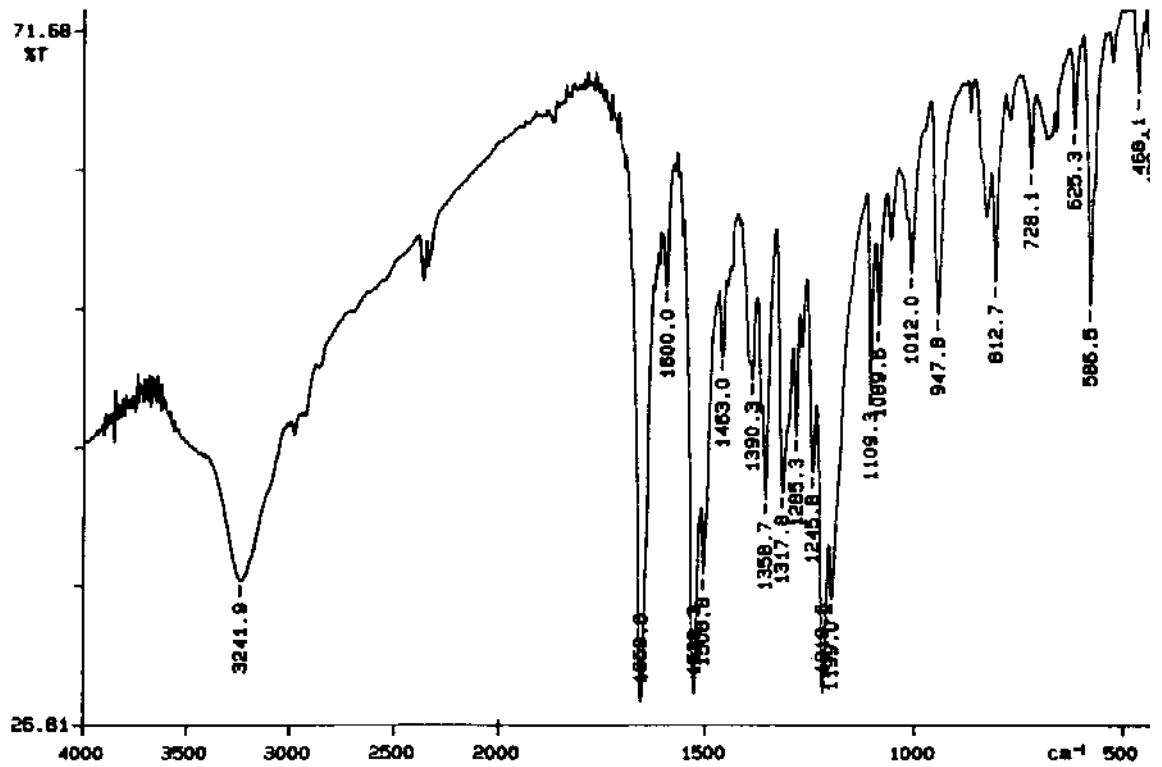
17- Espectro IV de 3b.



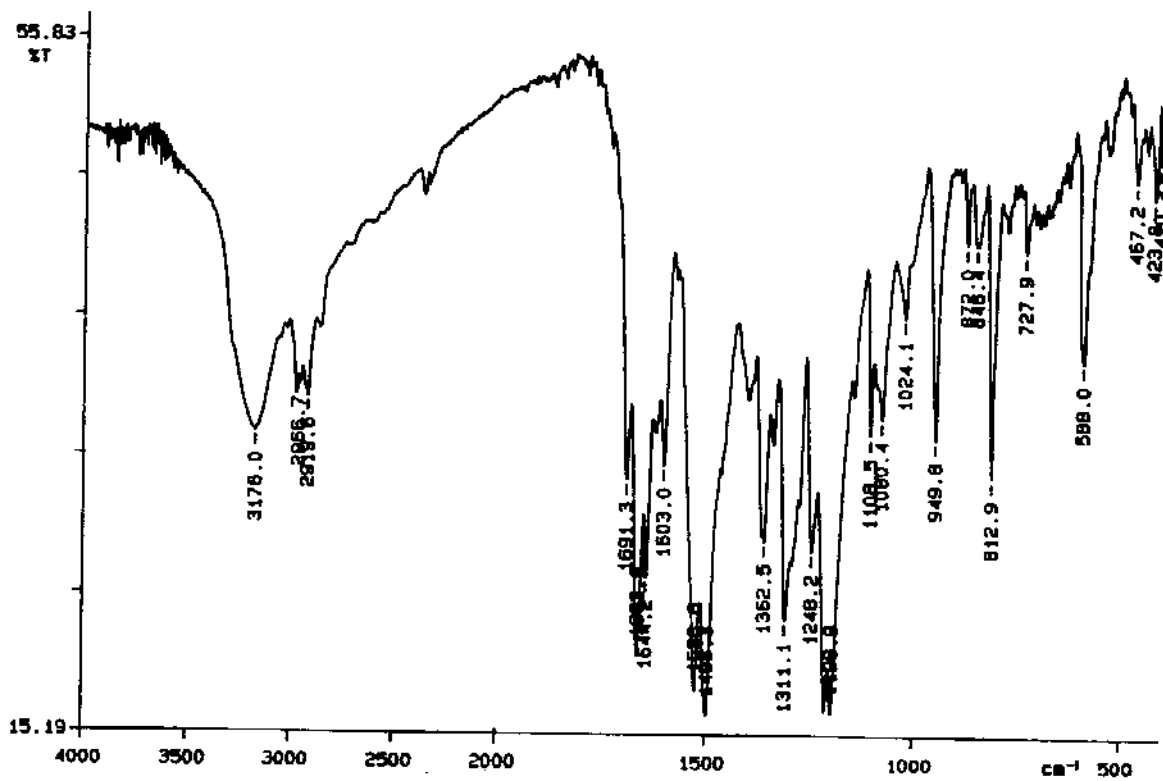
18- Espectro IV de 4a.



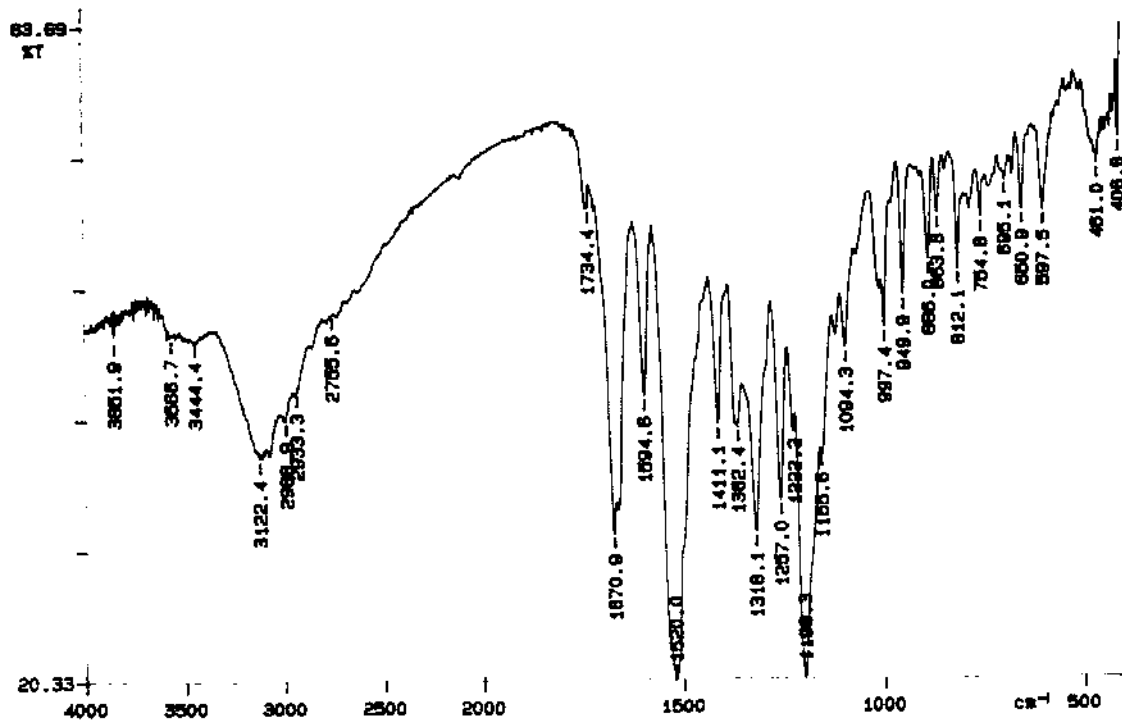
19- Espectro IV de 4b.



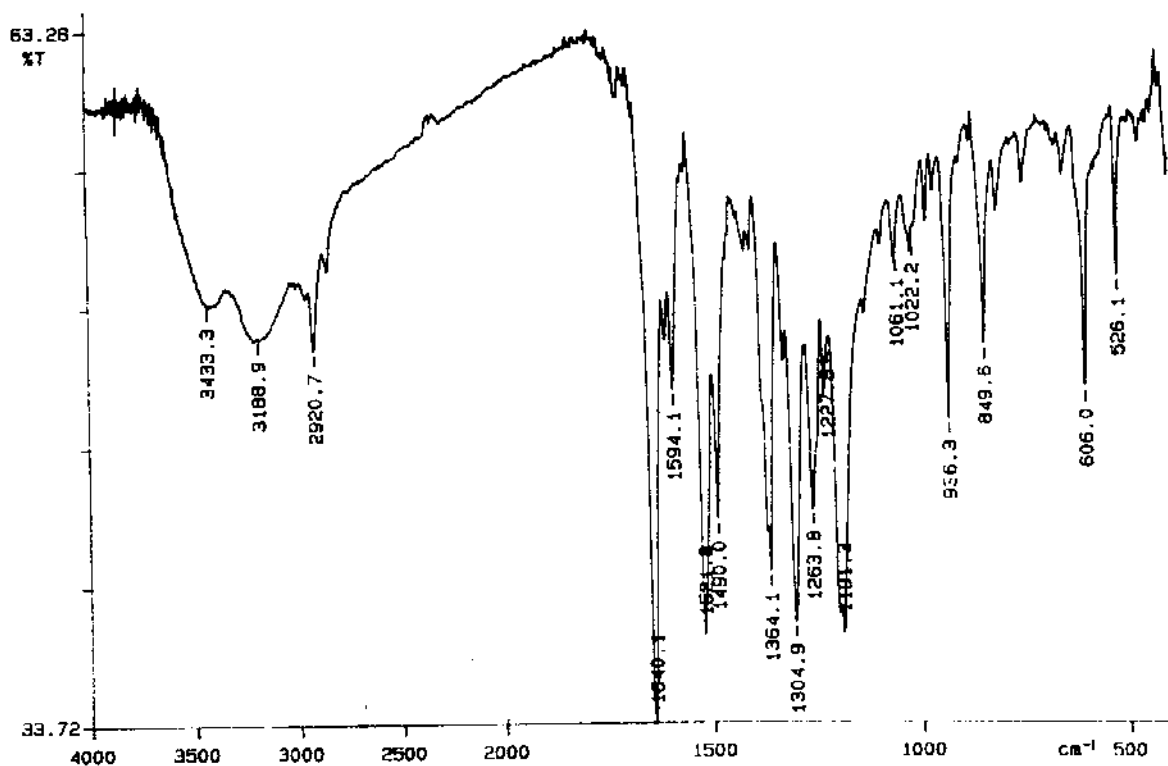
20- Espectro IV de 6a.



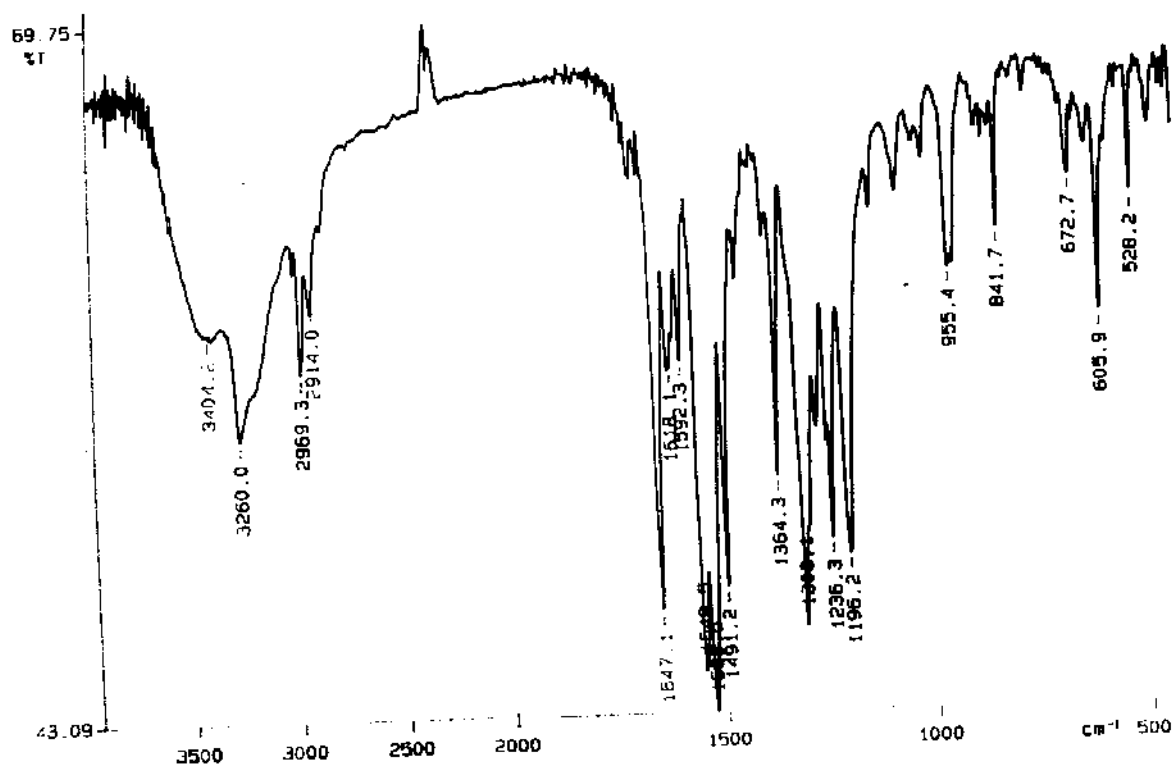
21- Espectro IV de 6b.



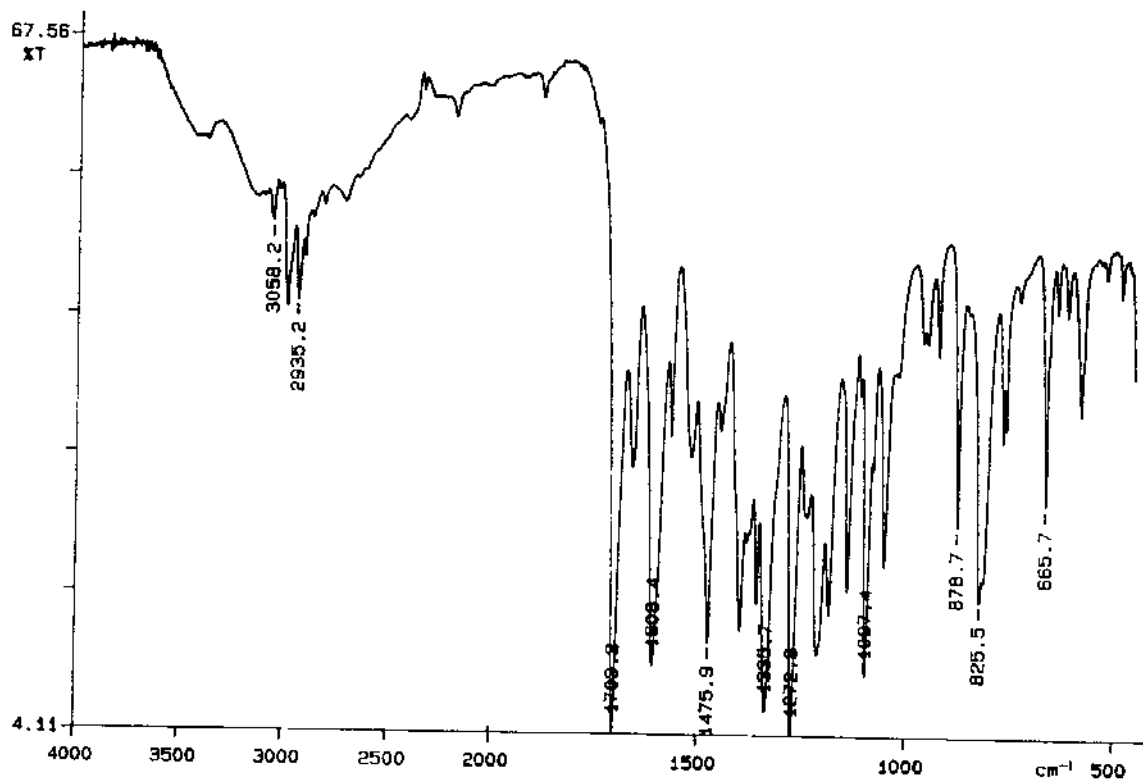
22- Espectro IV de 6c.



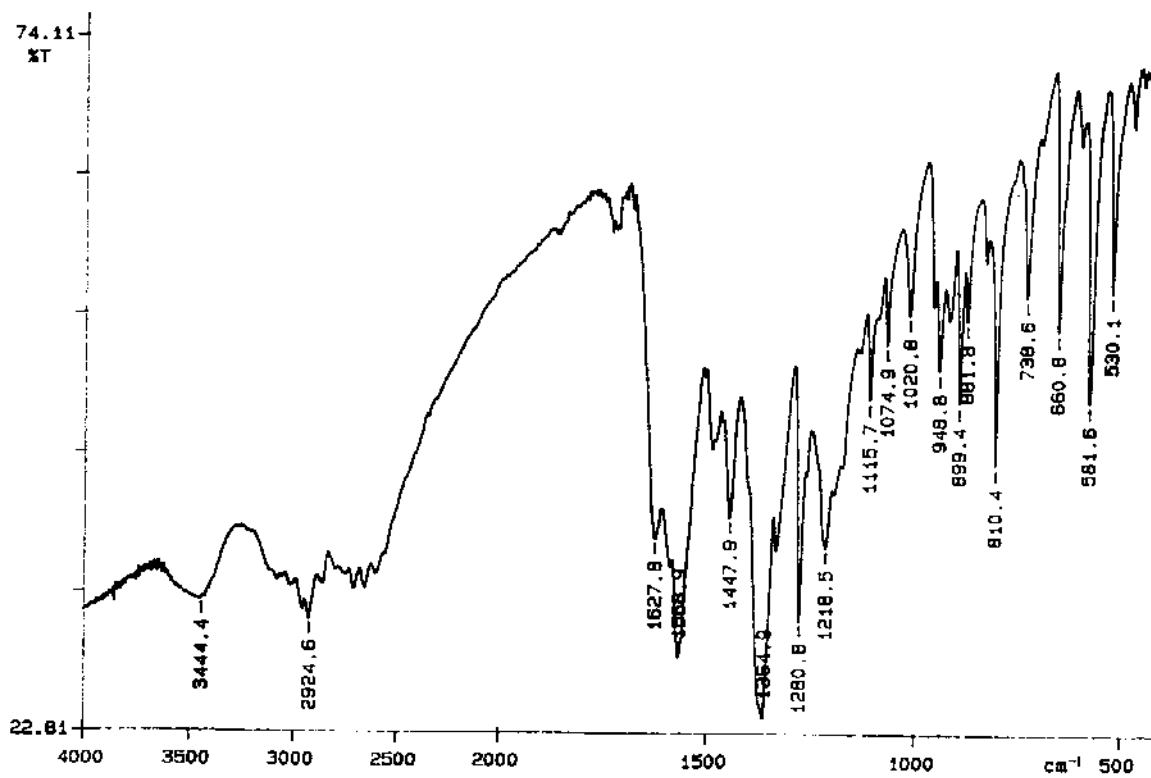
23- Espectro IV de 6d.



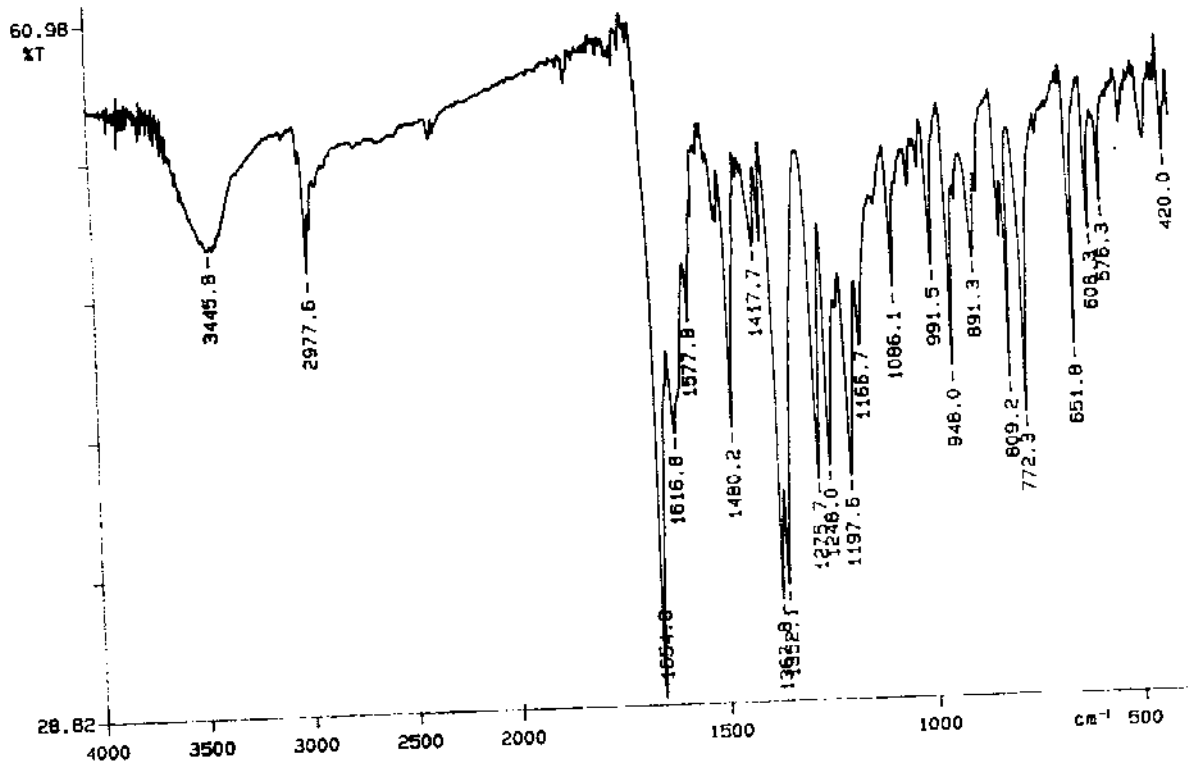
24- Espectro IV de 6e.



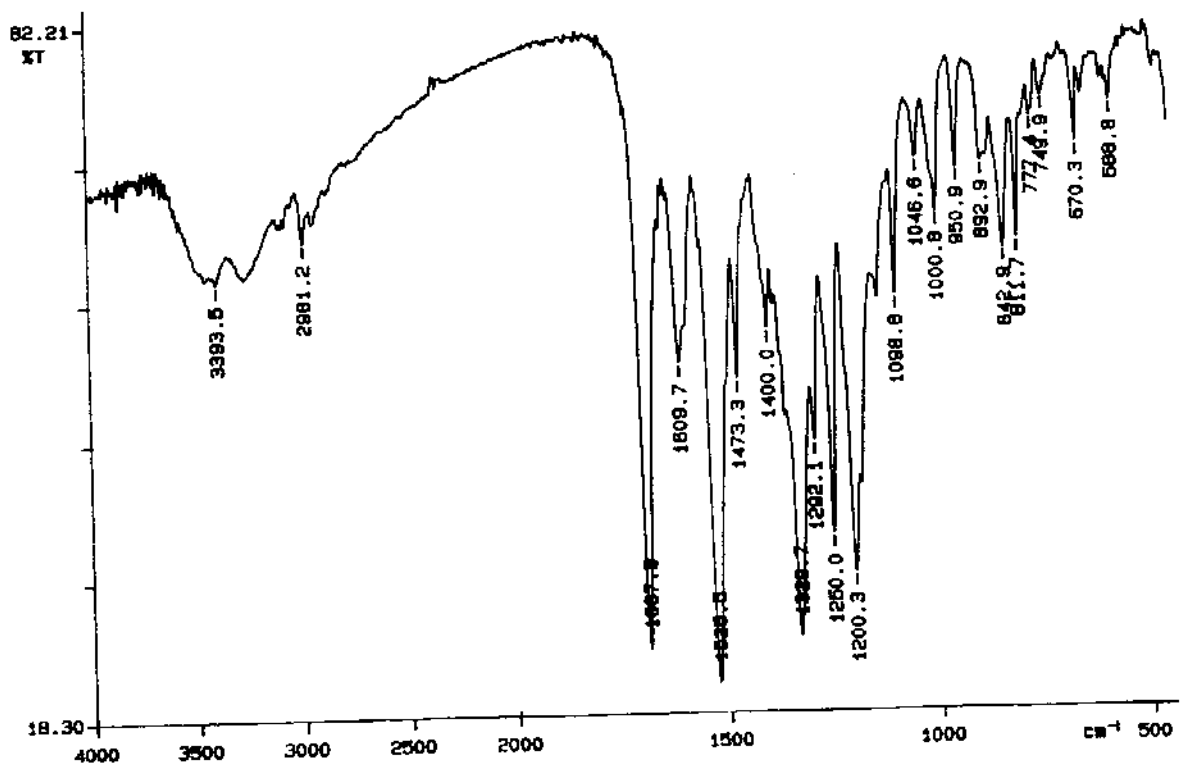
25- Espectro IV de 6f.



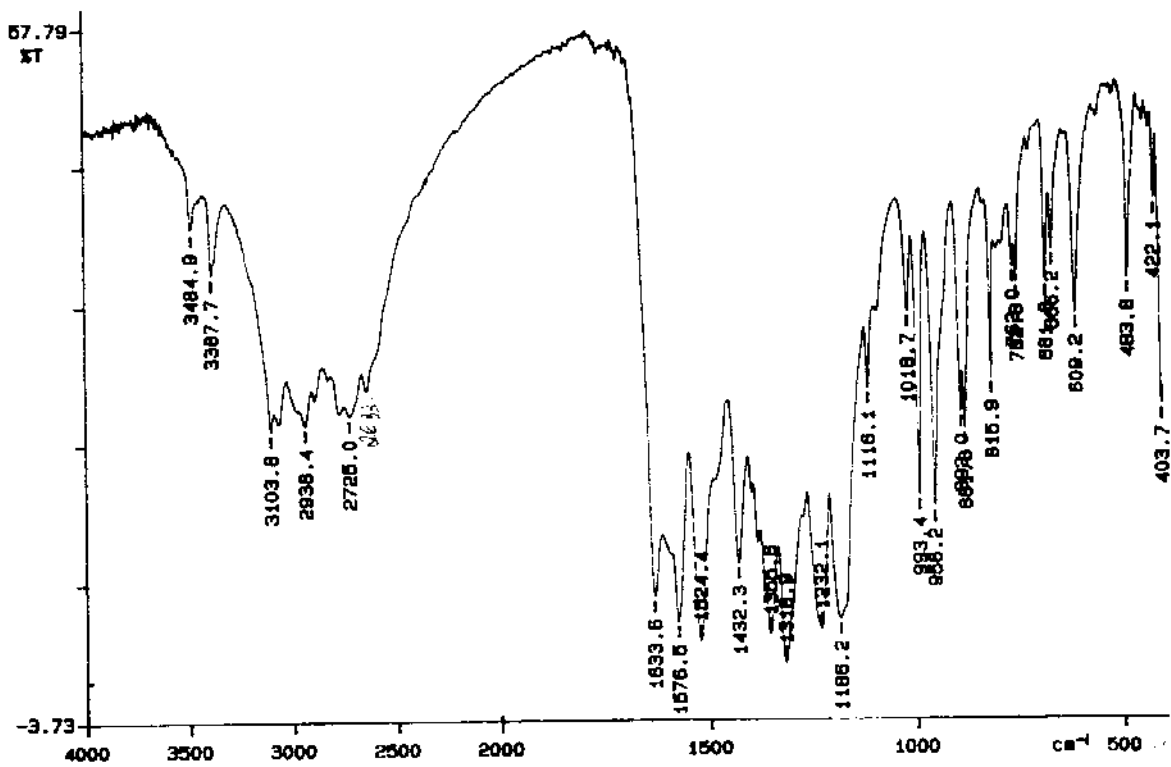
26- Espectro IV de 6g.



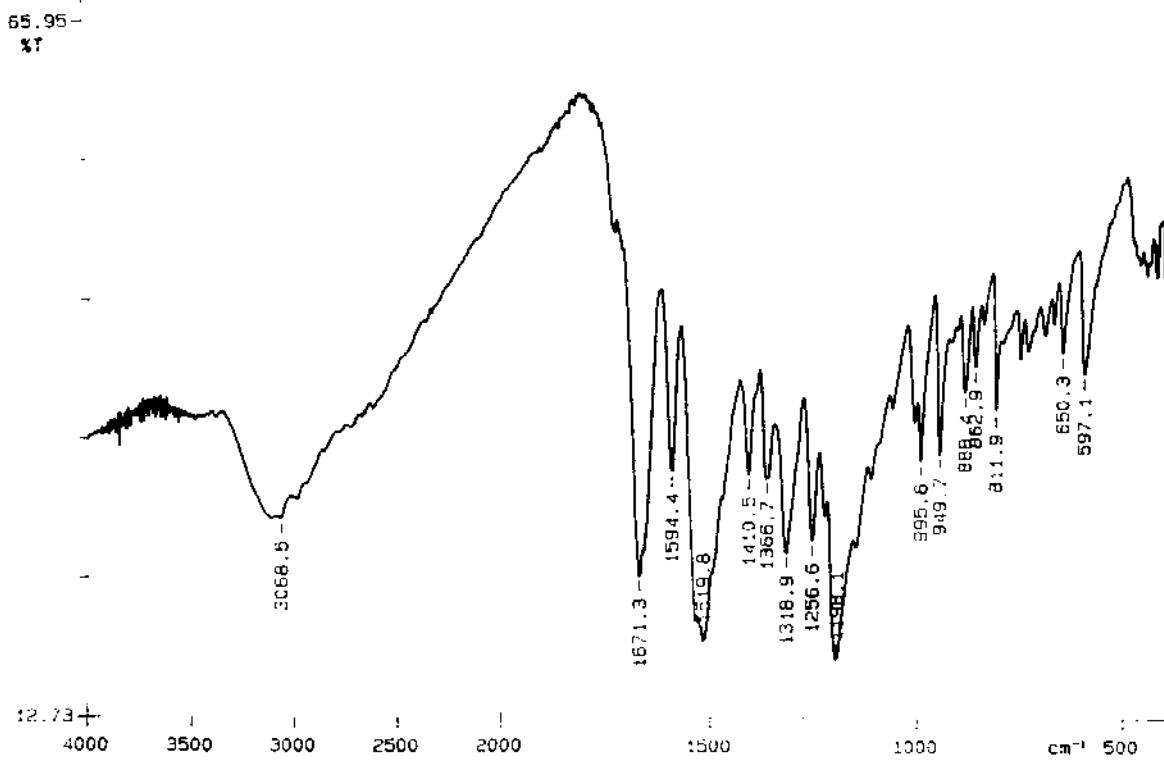
27- Espectro IV de 6h.



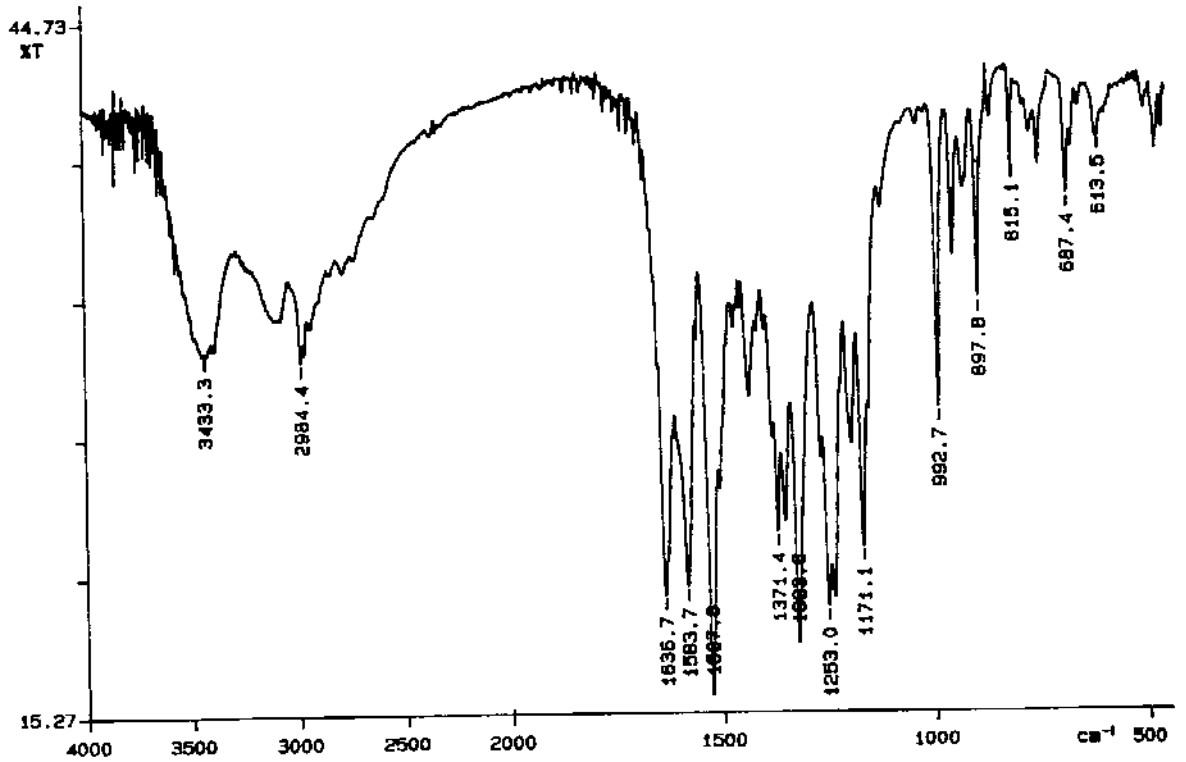
28- Espectro IV de 6i.



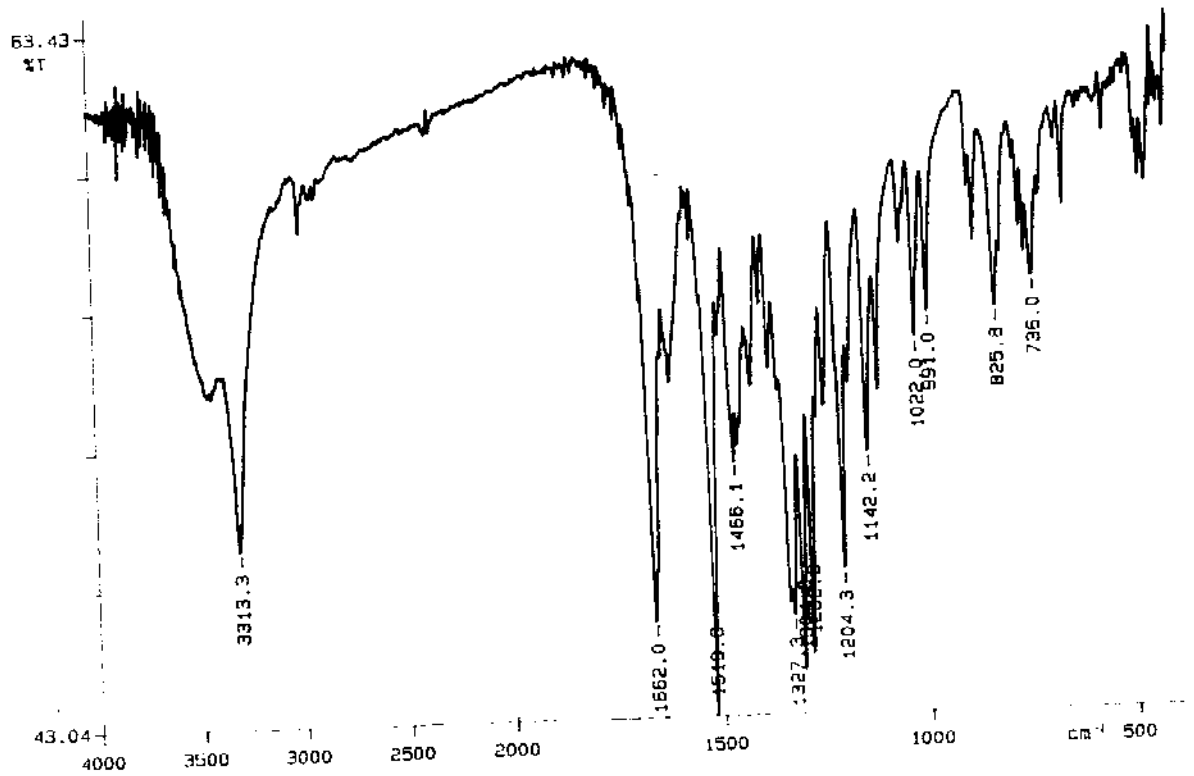
29- Espectro IV de 6j.



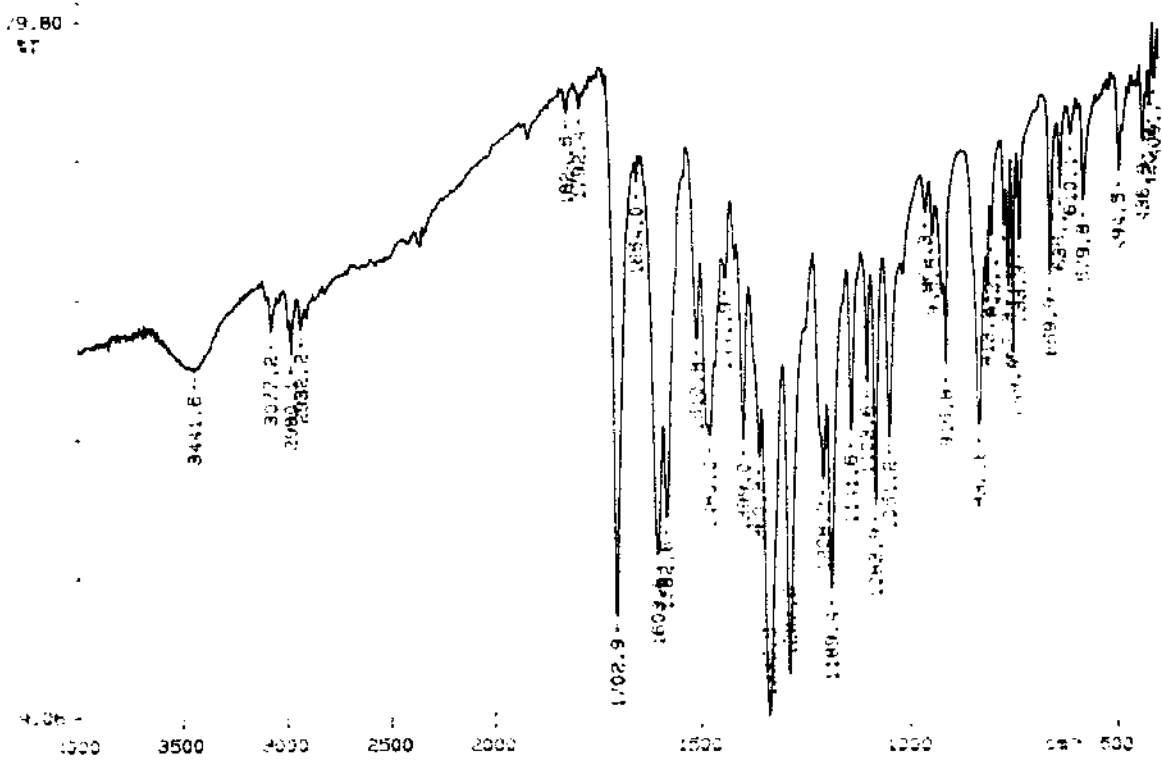
30- Espectro IV de 6k.



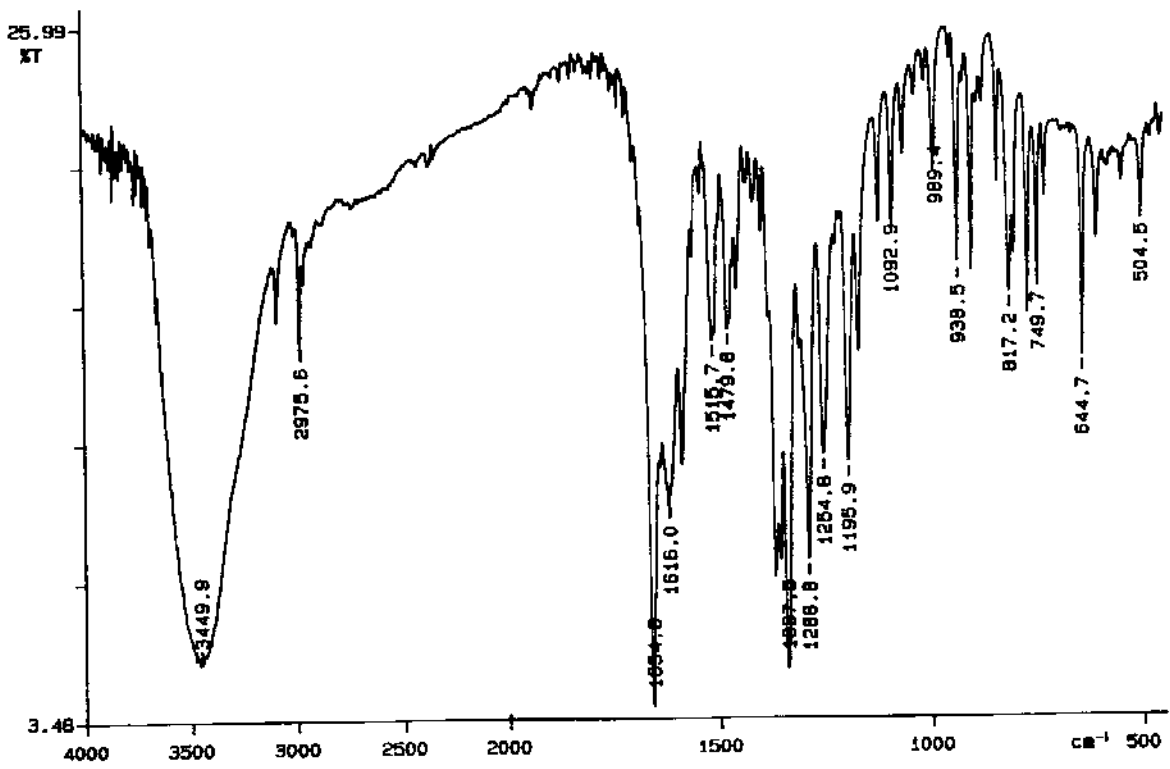
31- Espectro IV de 6l.



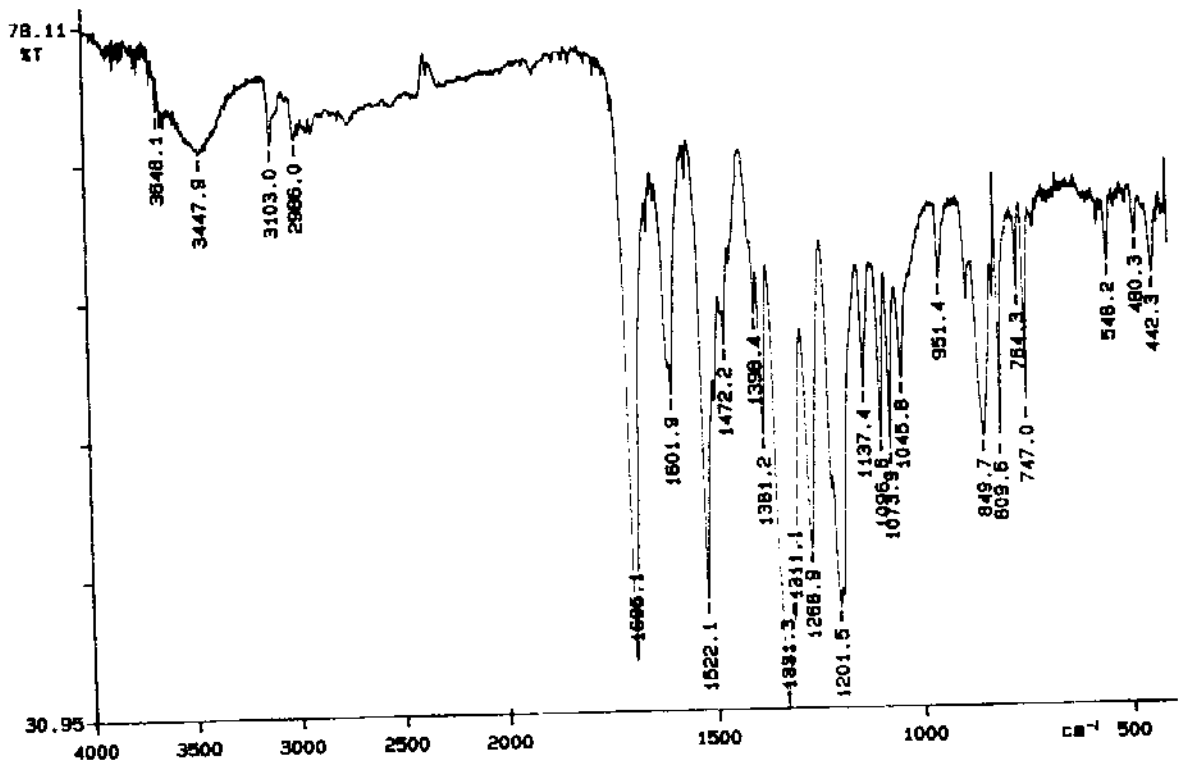
32- Espectro IV de 6m.



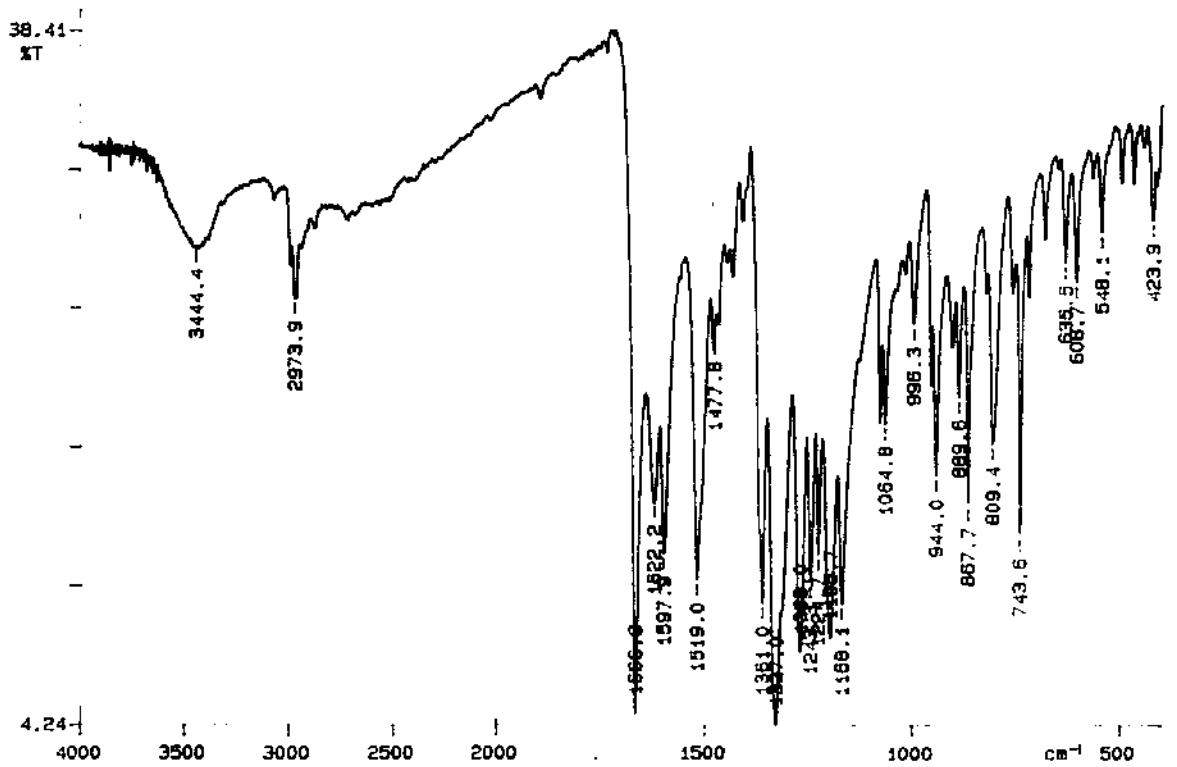
33- Espectro IV de 6n.



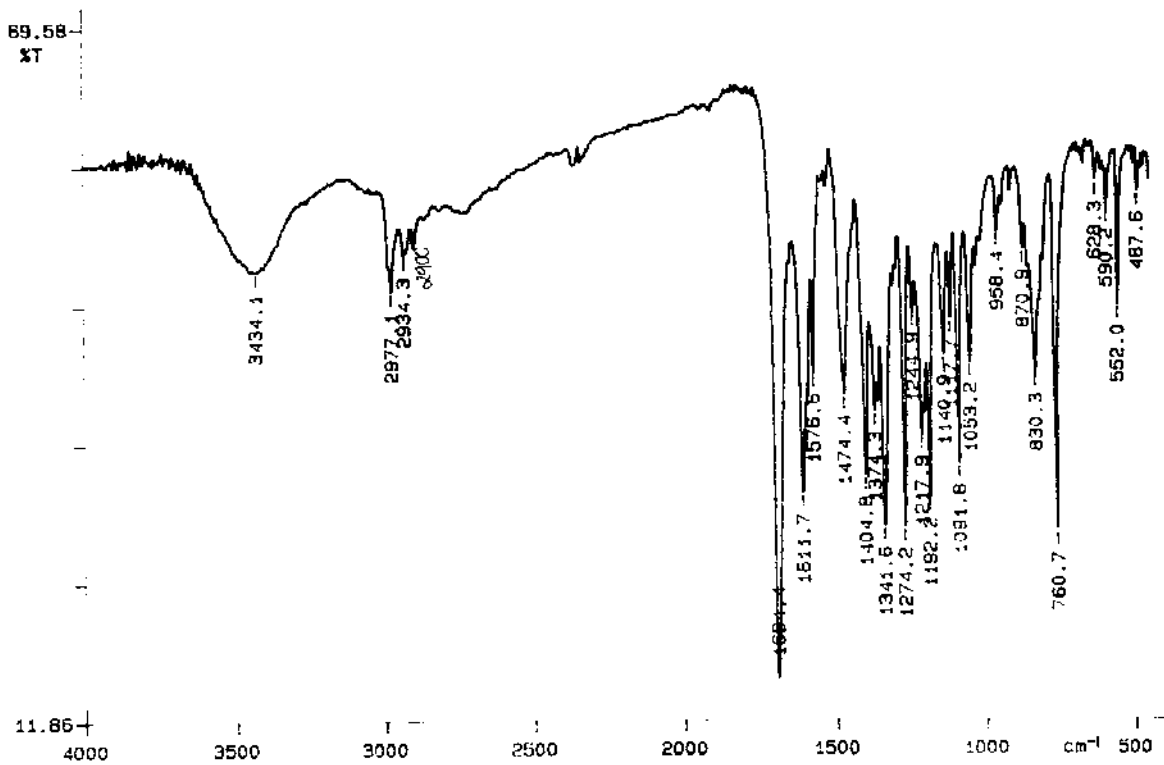
34- Espectro IV de 6o.



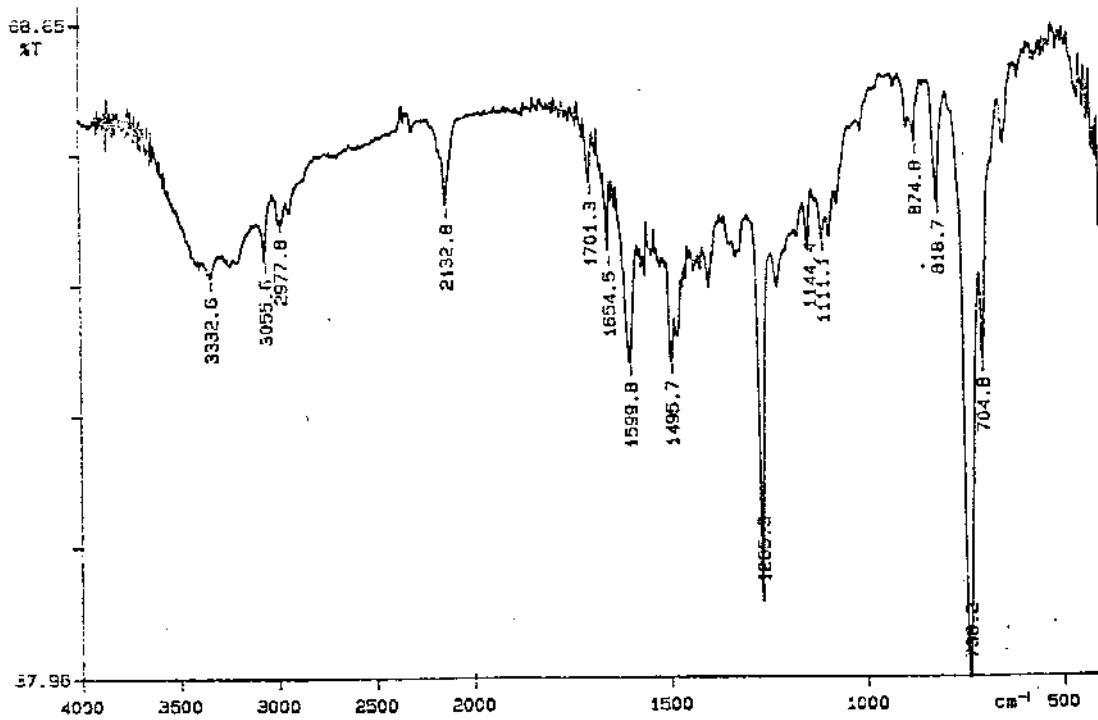
35- Espectro IV de 6p.



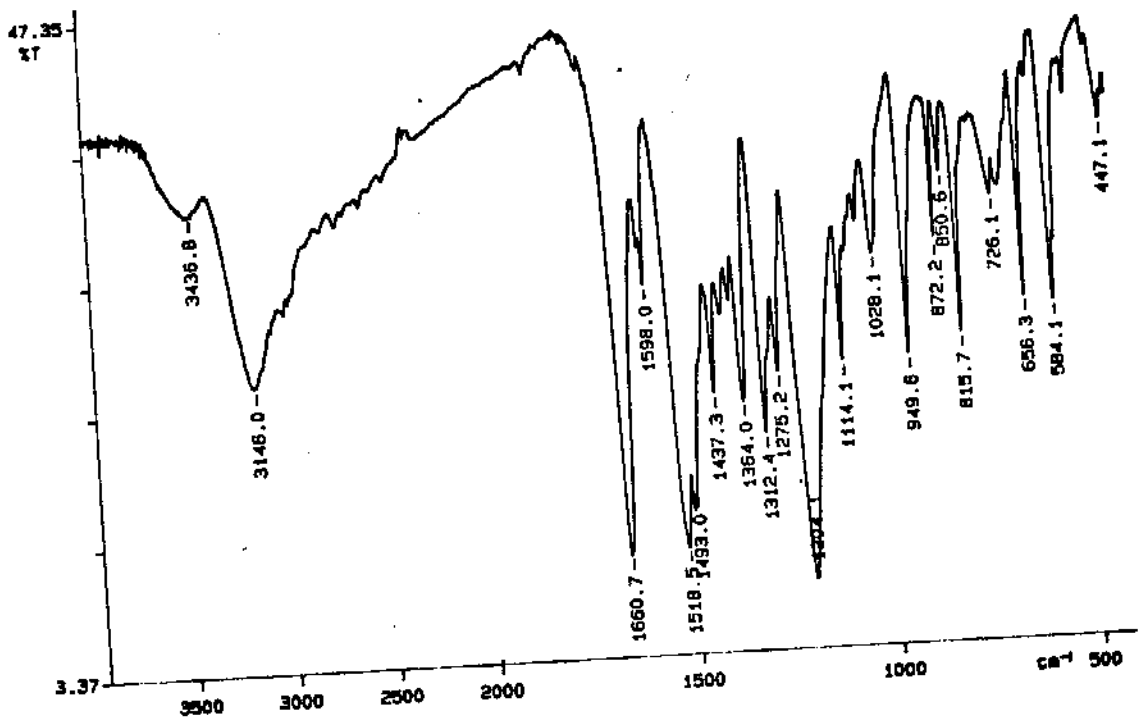
36- Espectro IV de 6q.



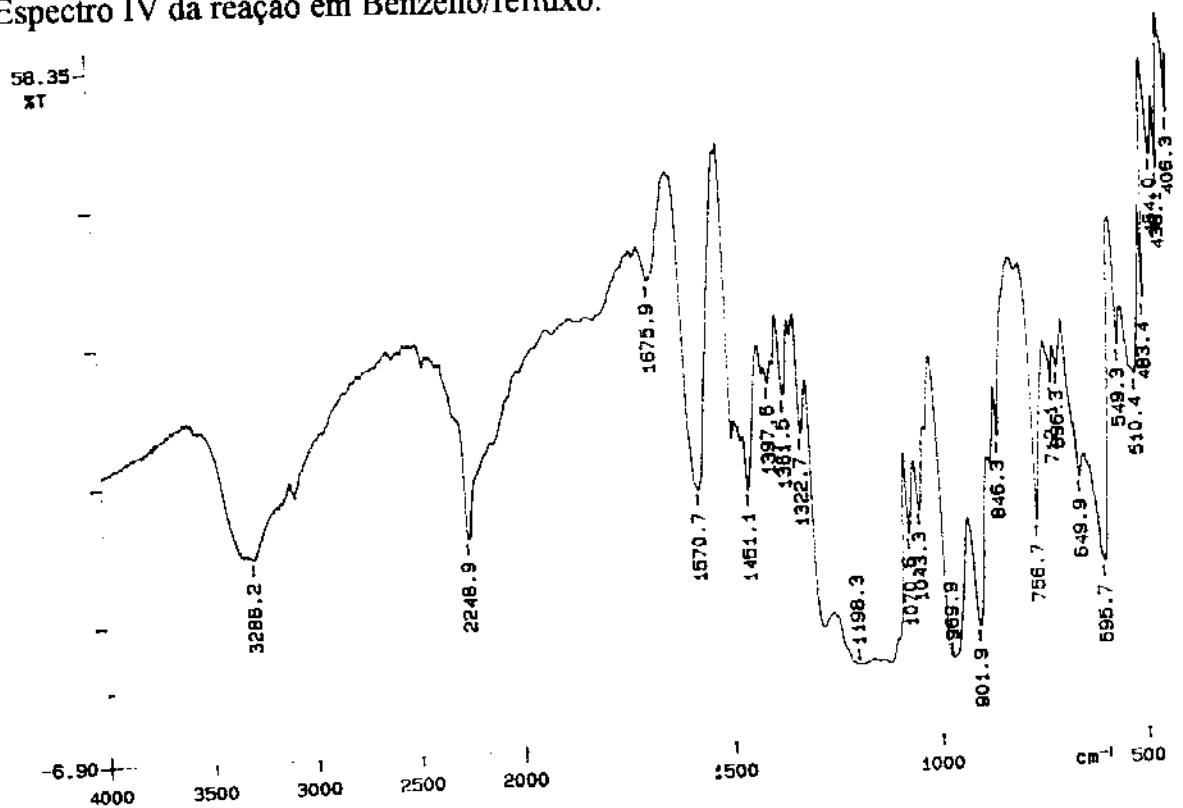
37- Espectro IV de 6r.



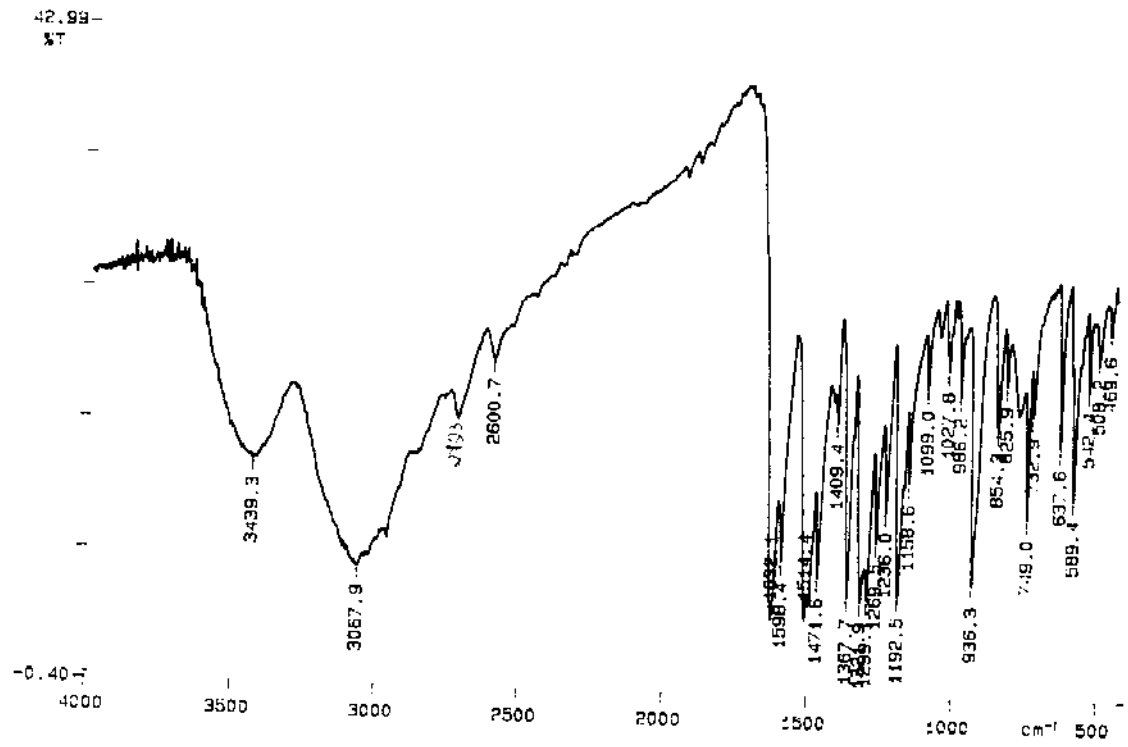
38- Espectro IV de p-Clorofenol.



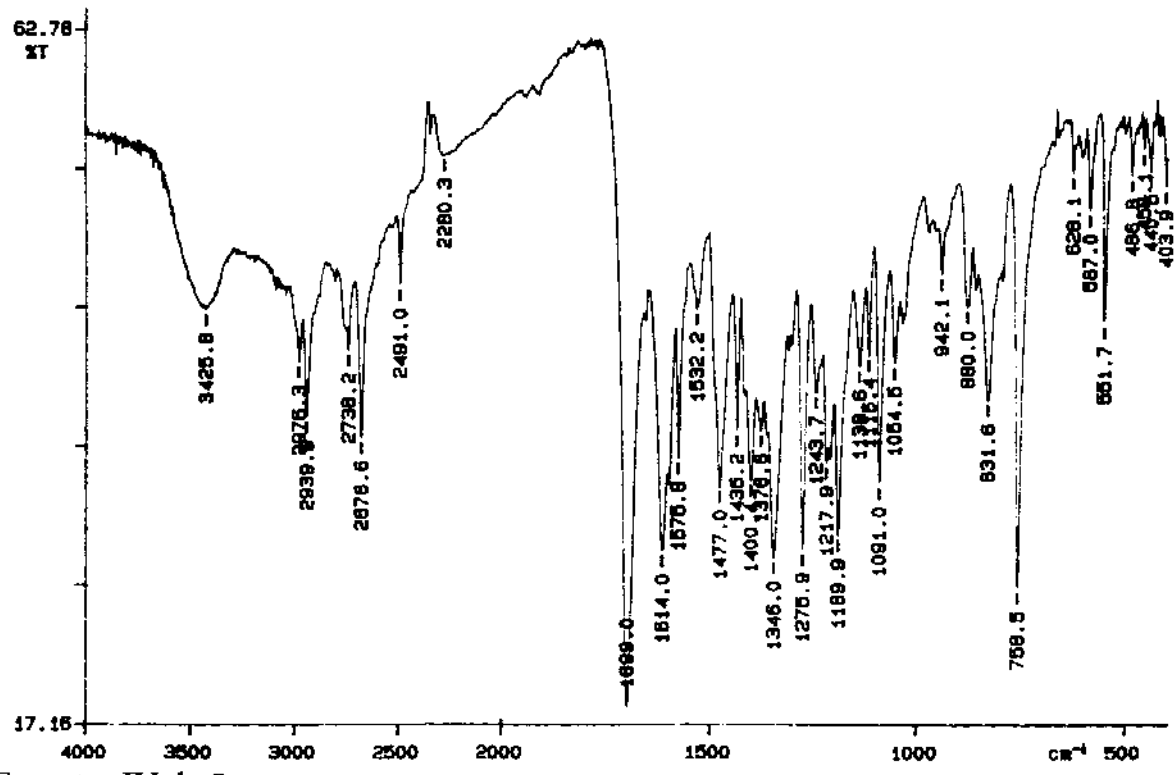
39- Espectro IV da reação em Benzeno/refluxo.



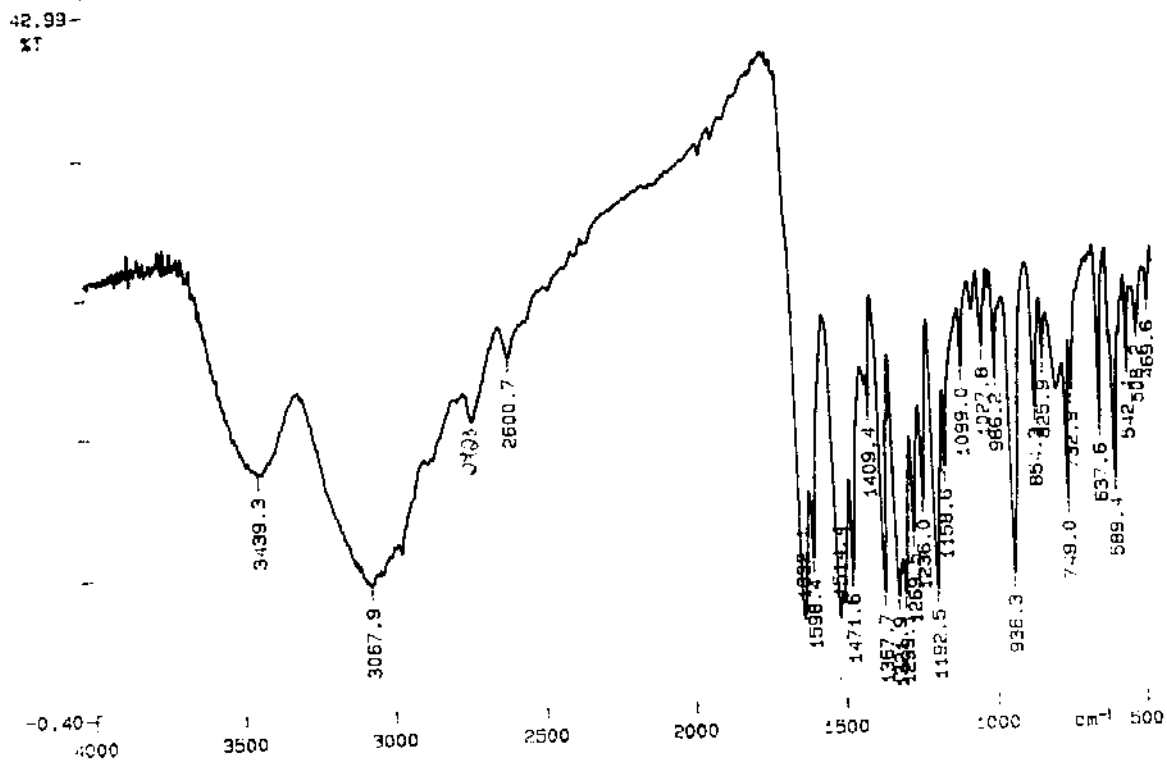
40- Espectro IV de 7a.



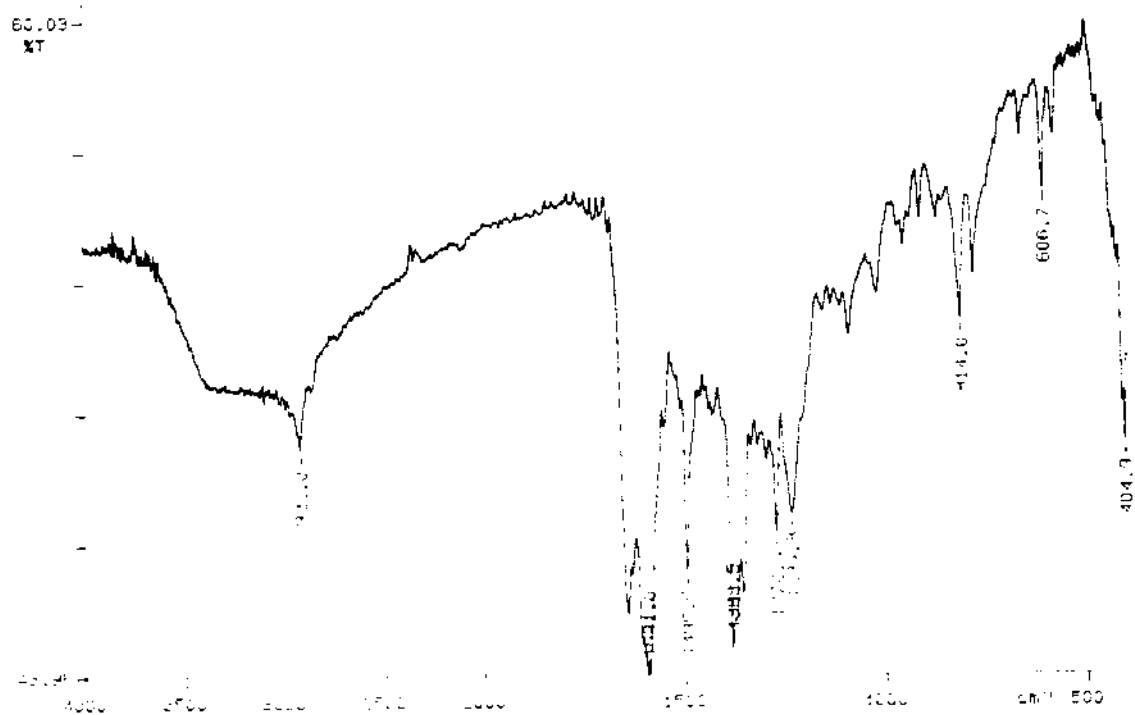
41- Espectro IV de 7b.



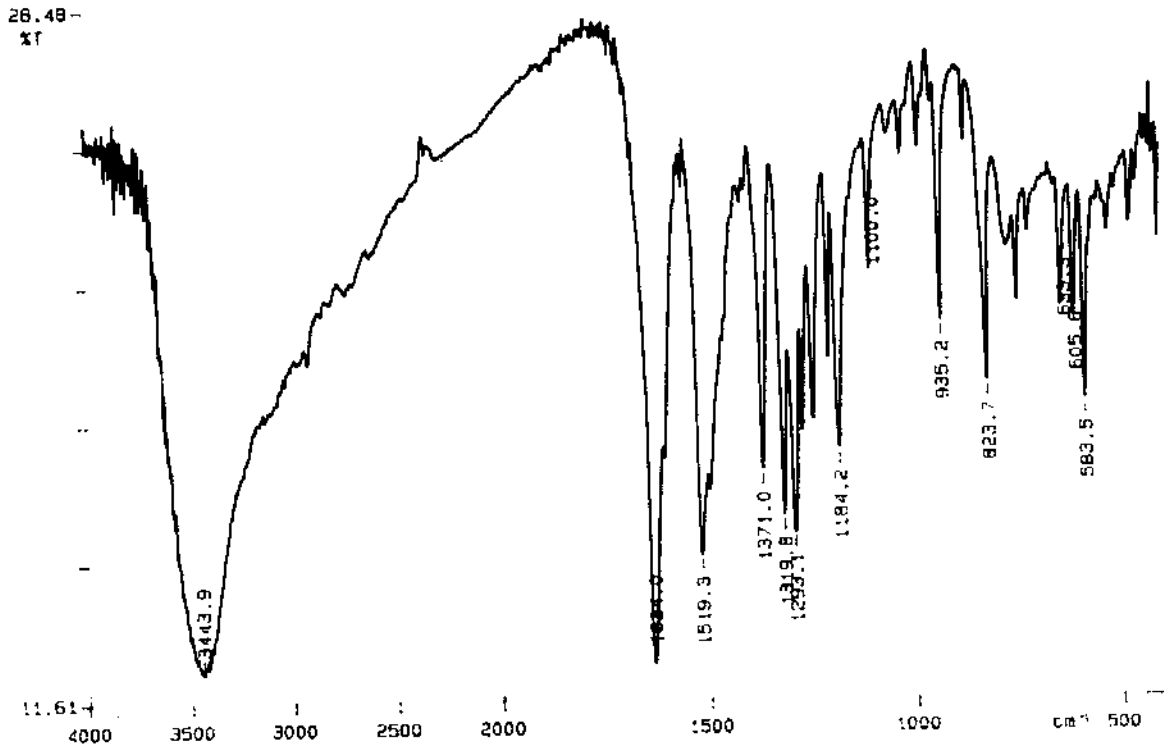
42- Espectro IV de 8a.



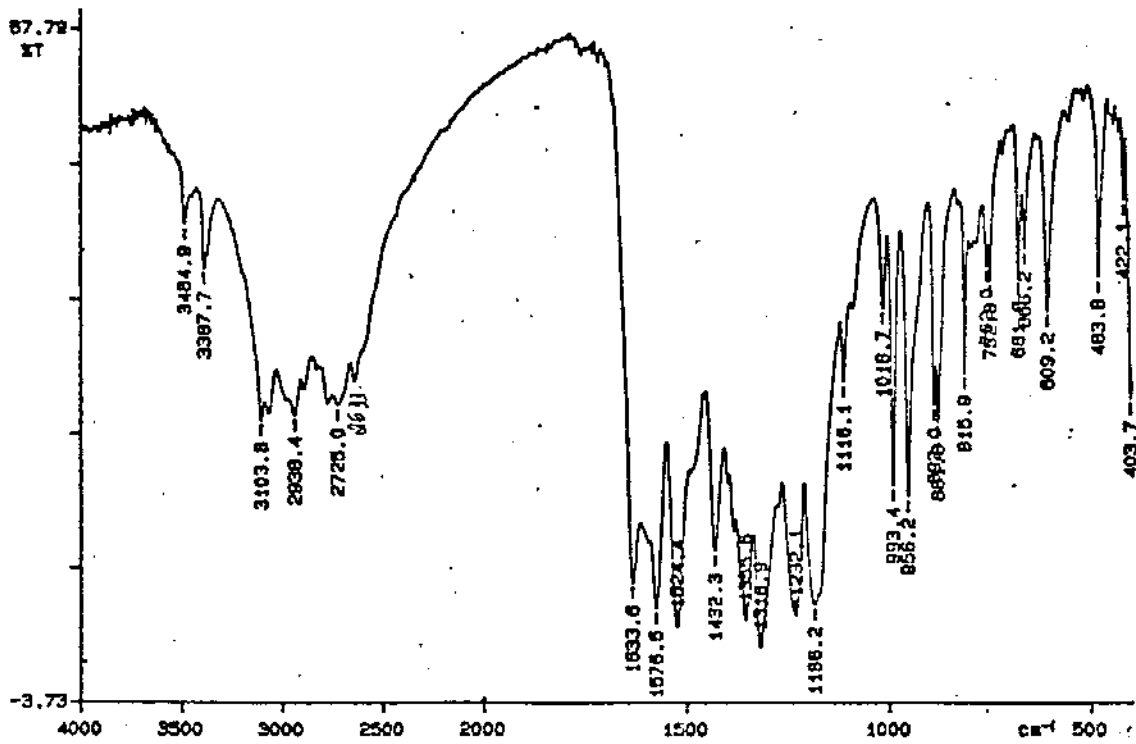
43- Espectro IV de 8b.



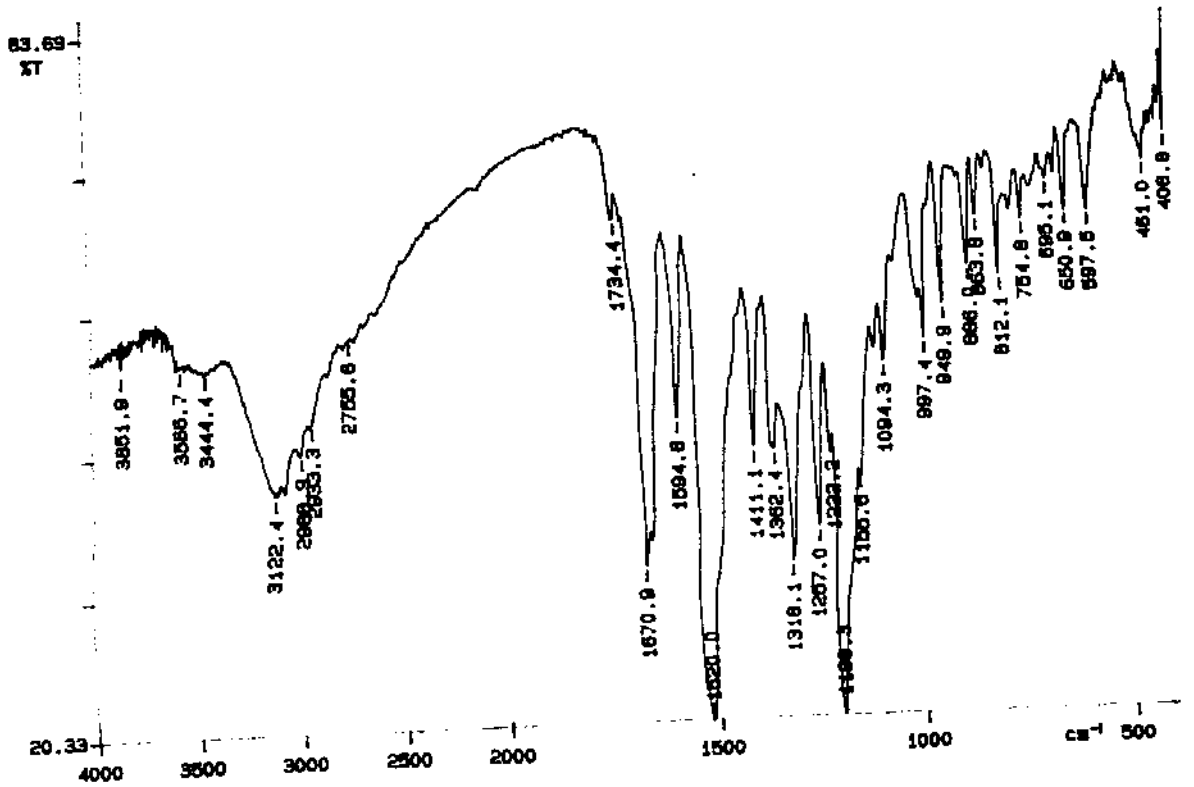
44- Espectro IV de 8c.



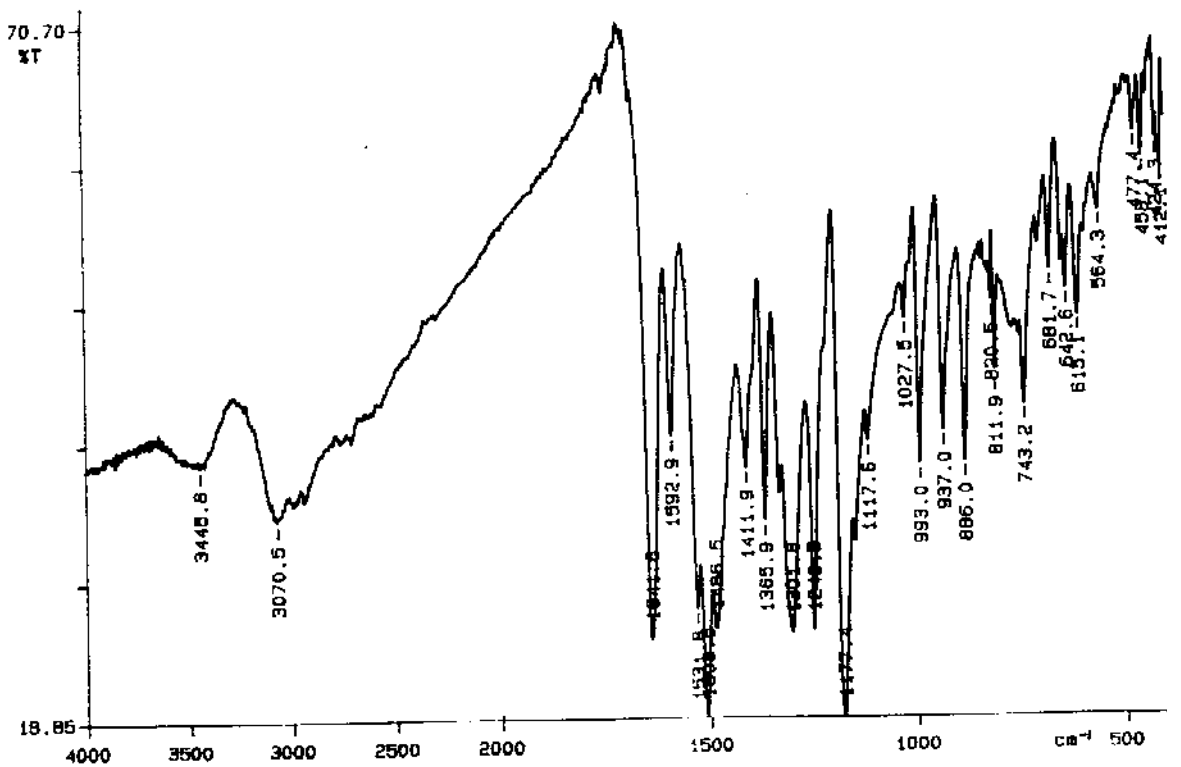
45- Espectro IV de 8d.



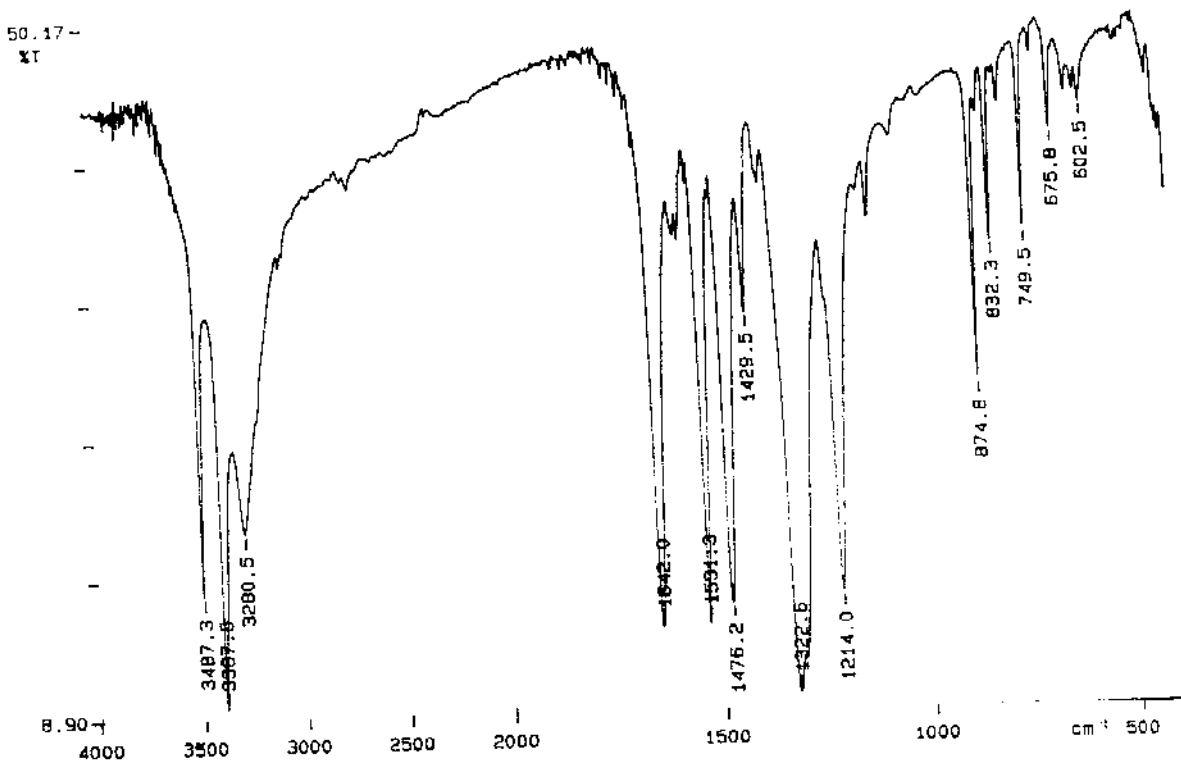
46- Espectro IV de 8e.



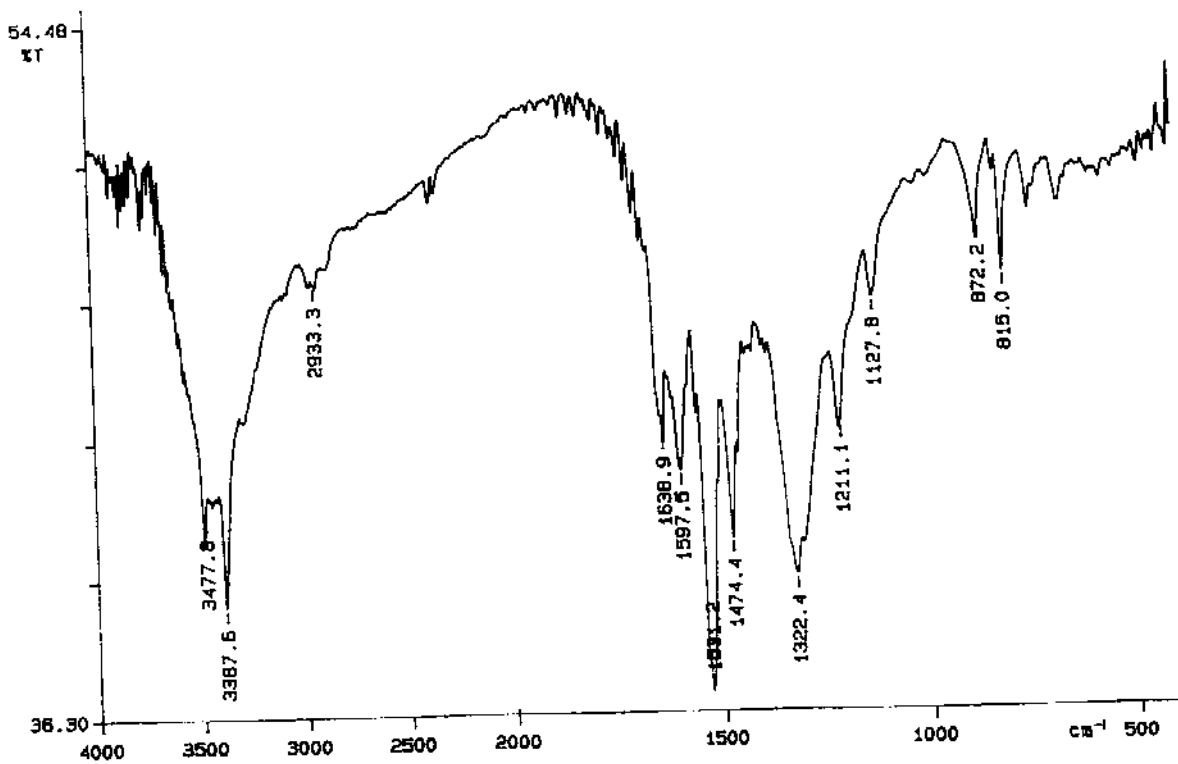
47- Espectro IV de 8f.



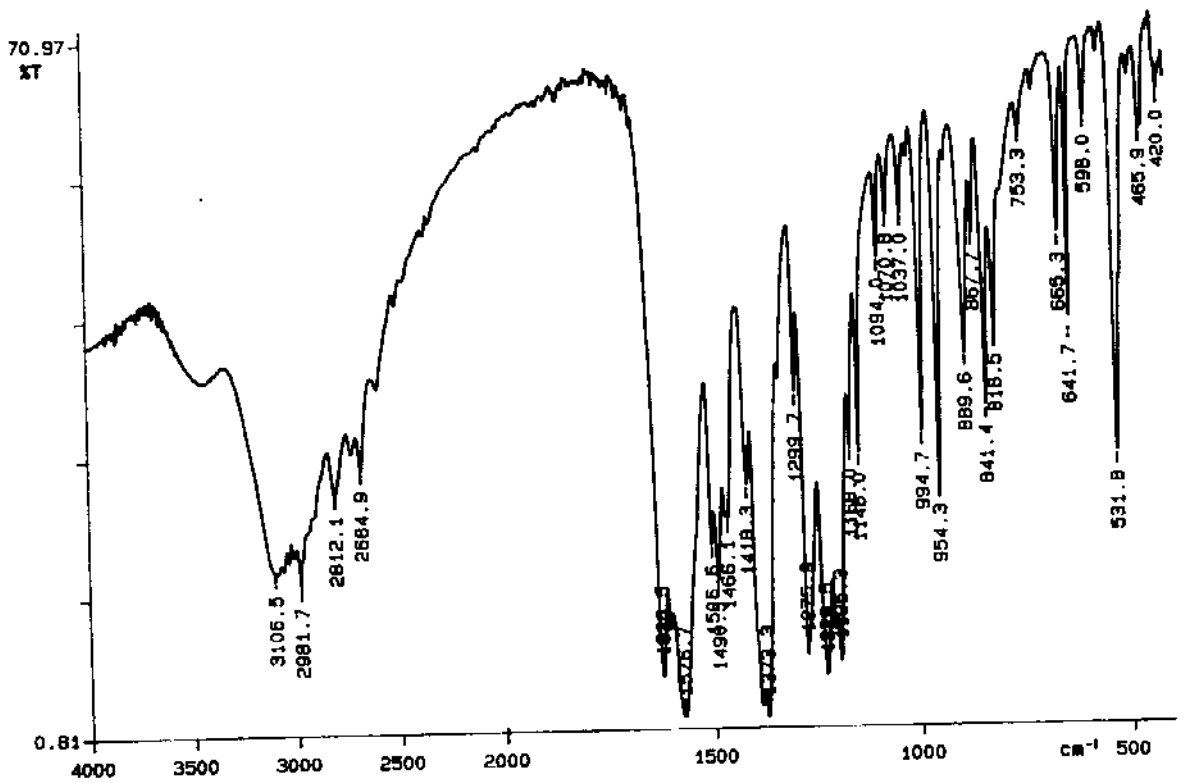
48- Espectro IV de 8g.



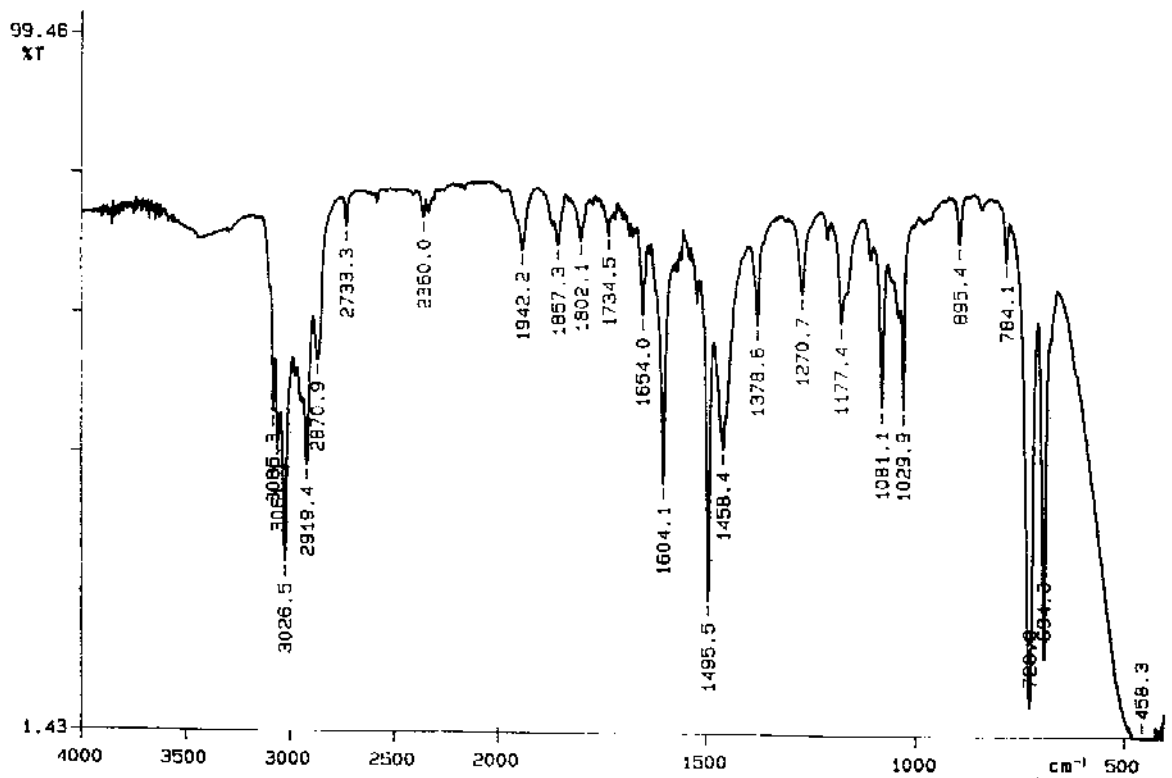
49- Espectro IV da reação entre 1e e 9d.



50- Espectro IV da reação entre 1d e 10b.



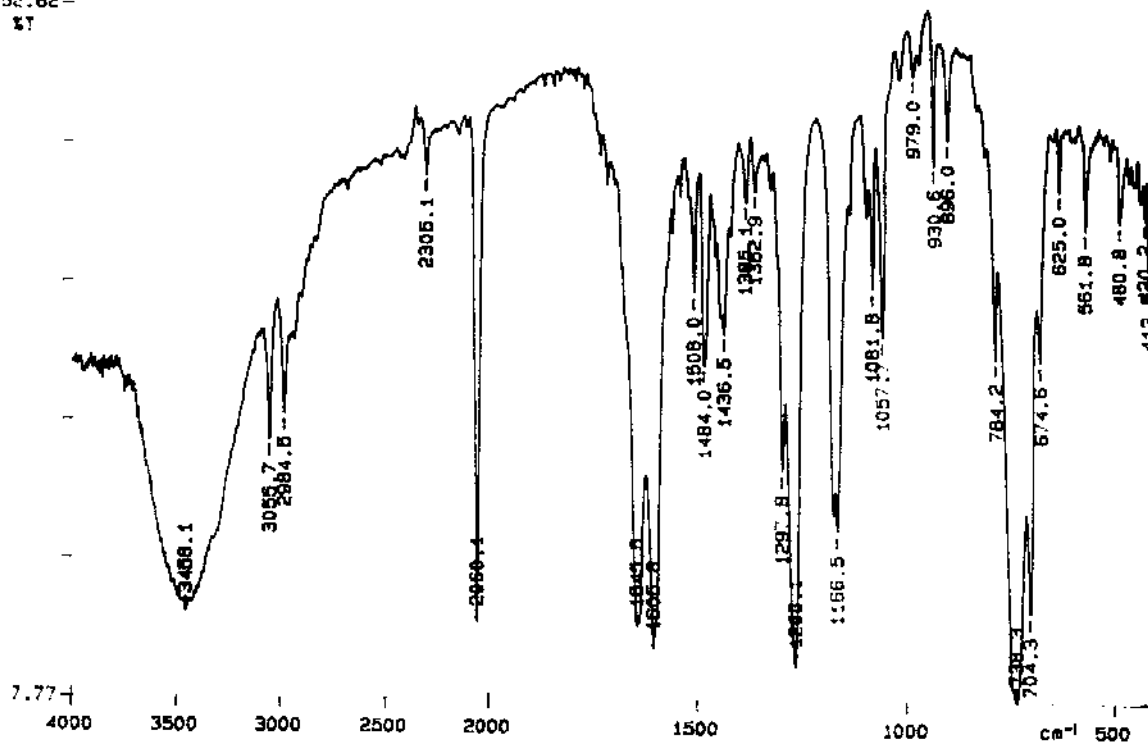
51- Espectro IV de 11.



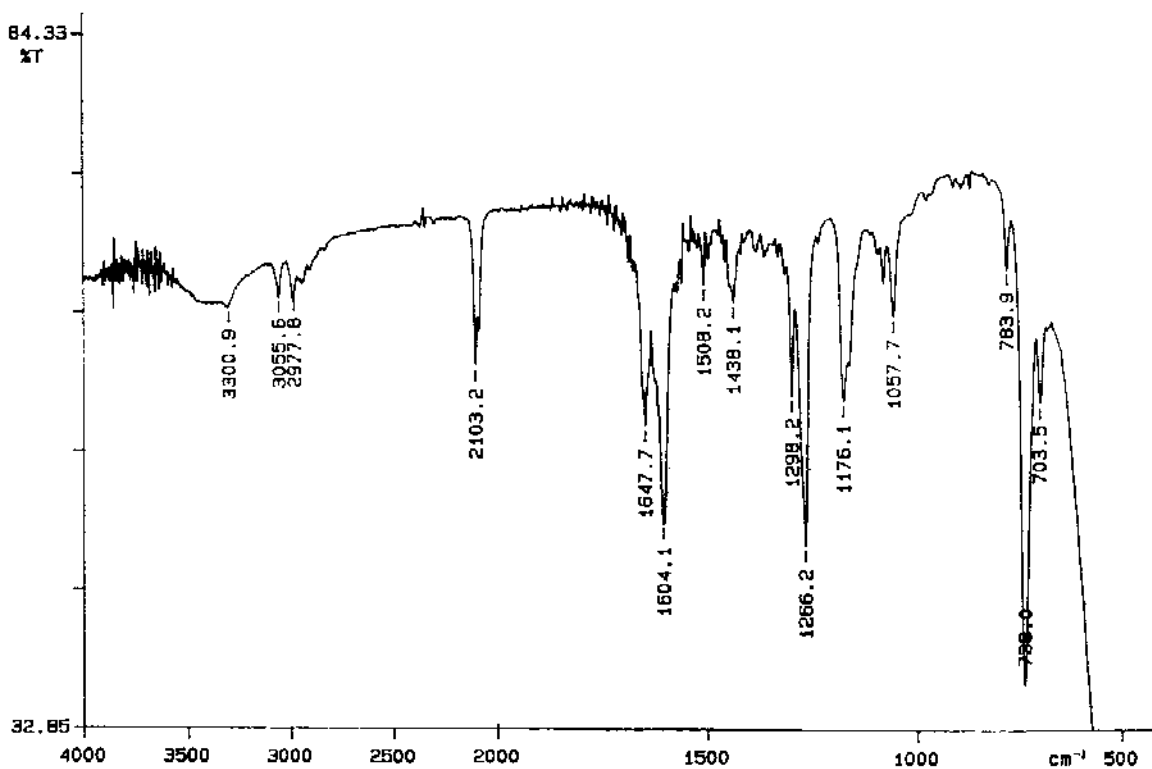
52- Espectro IV da reação com 3 com 5.

PEAKIN ELMER

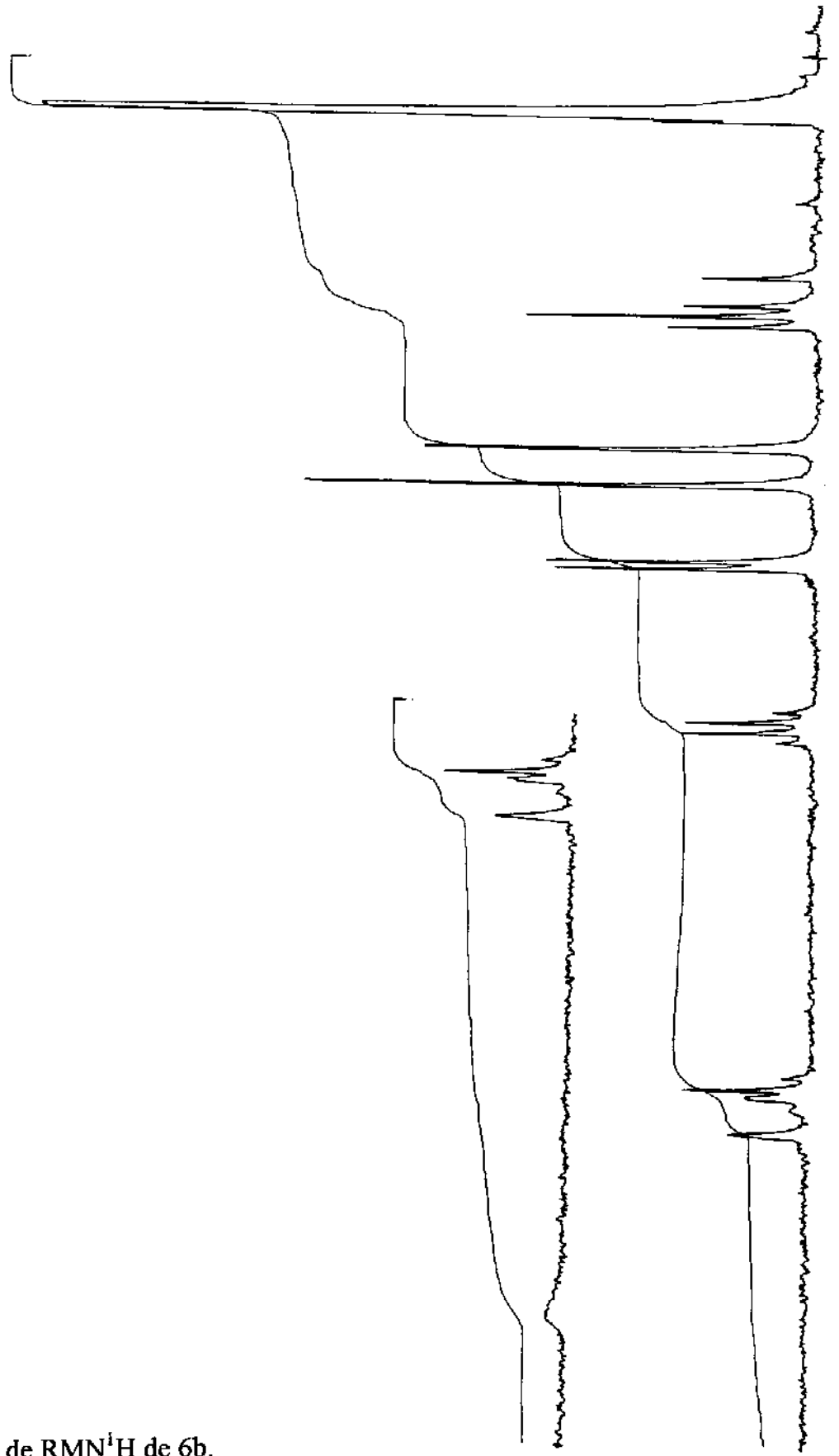
52.82-
KT



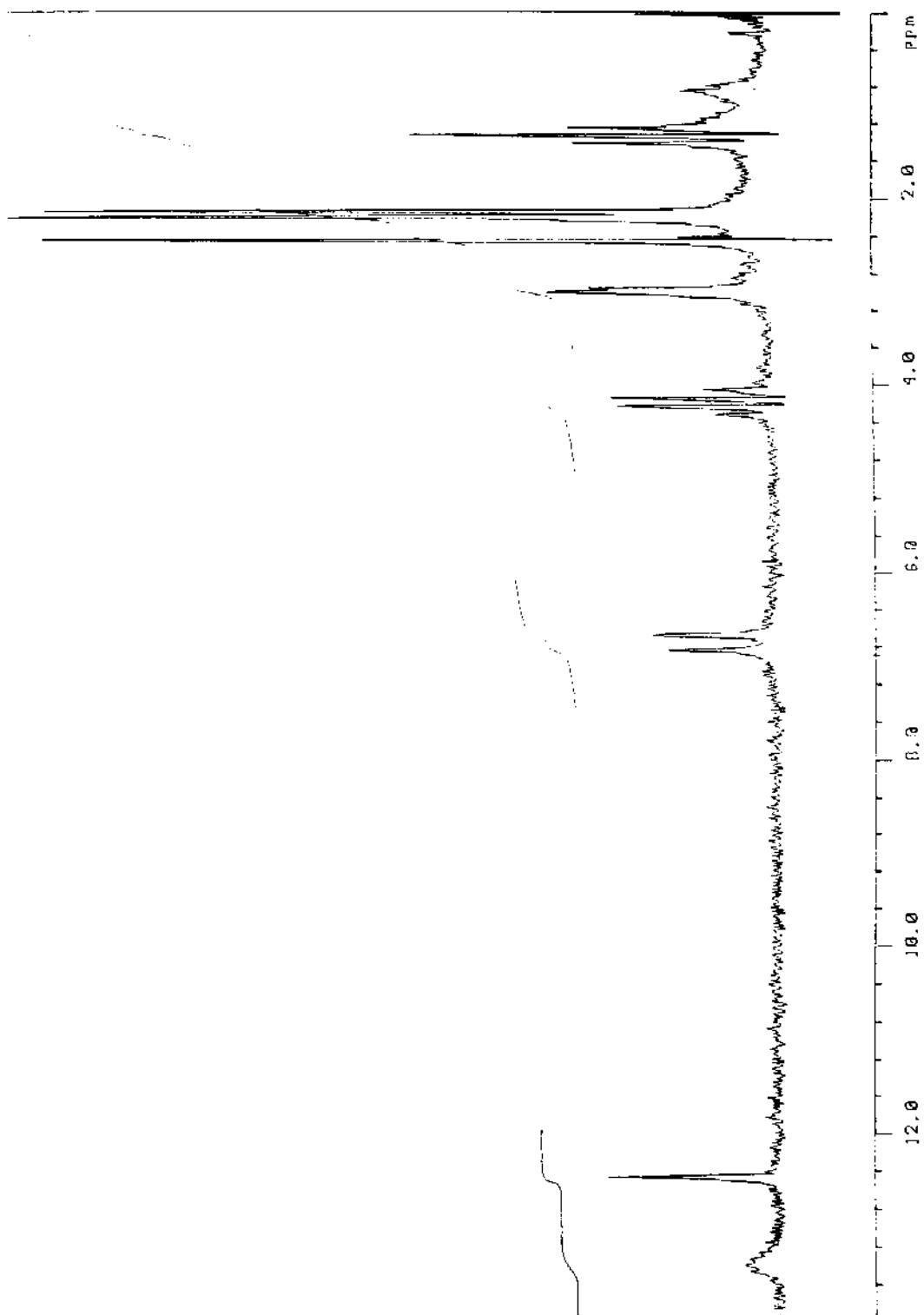
53- Espectro IV da reação de 4a com 5b.



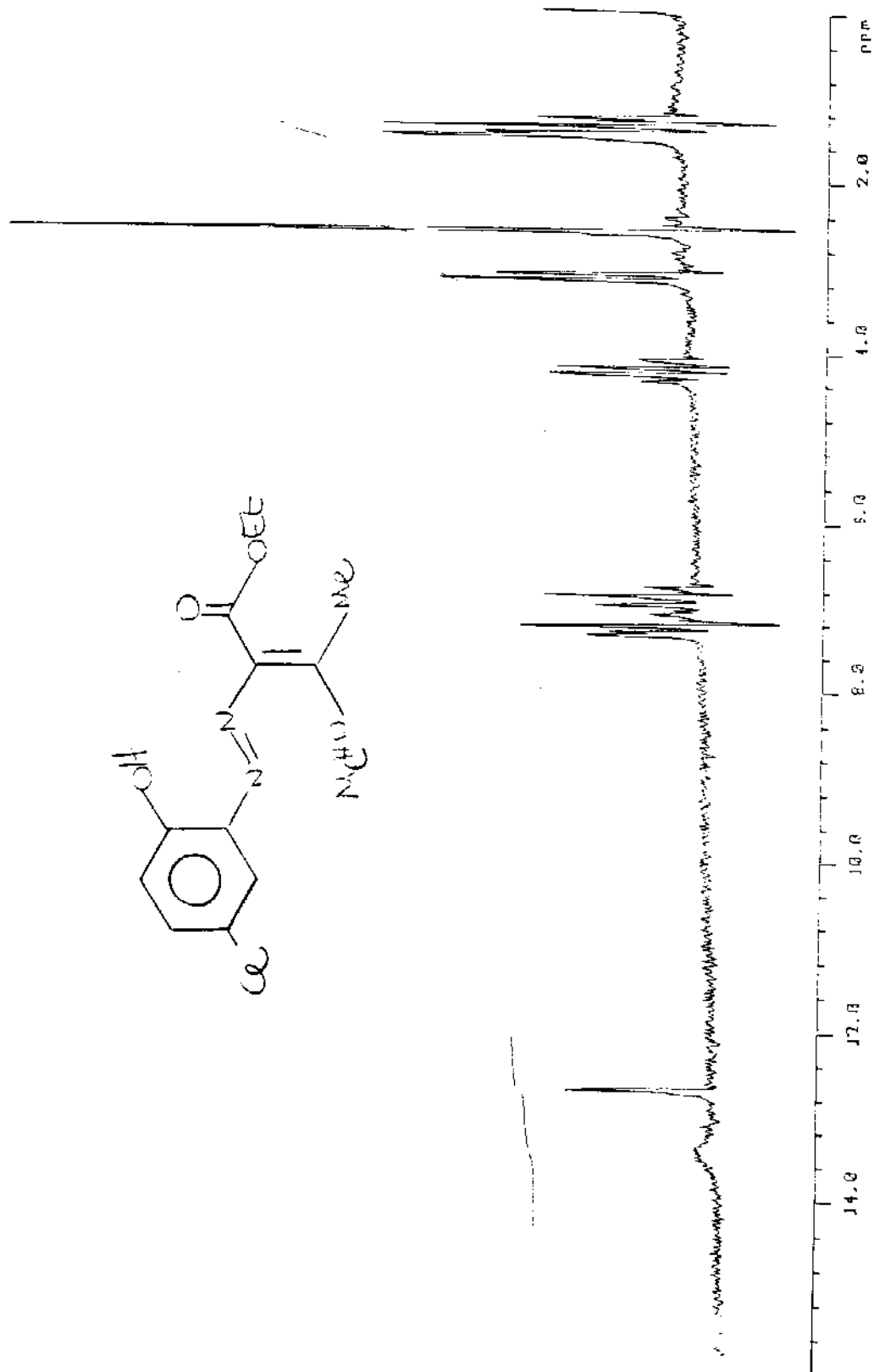
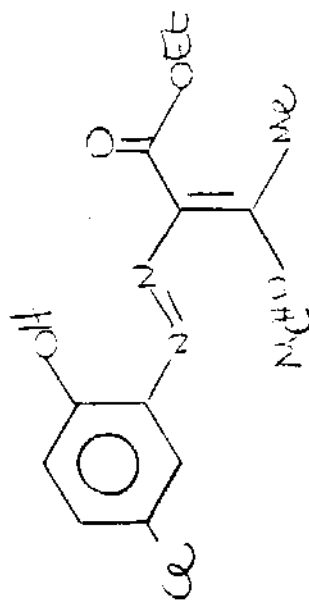
54- Espectro IV da reação de 4b com 5b.



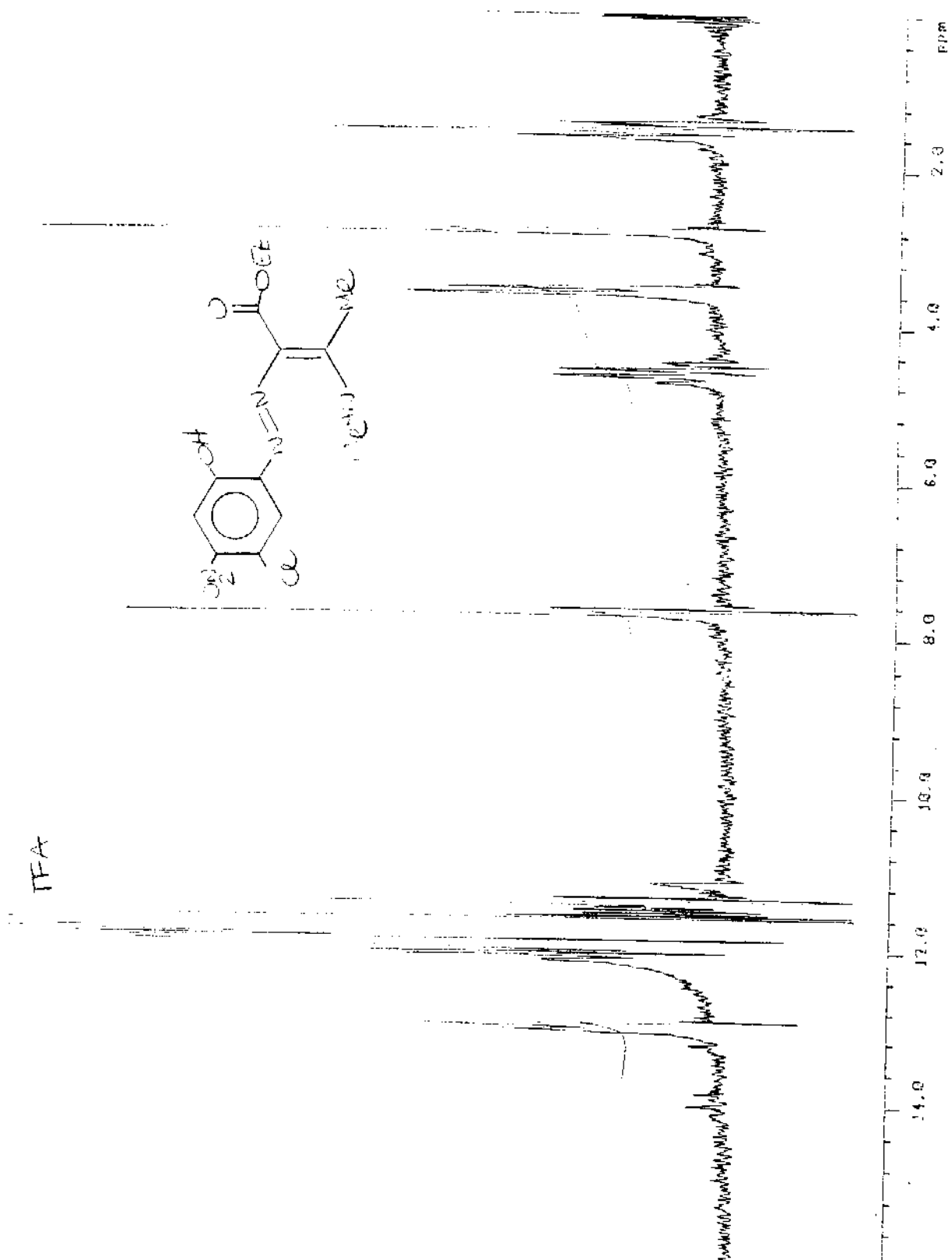
55- Espectro de RMN ^1H de 6b.



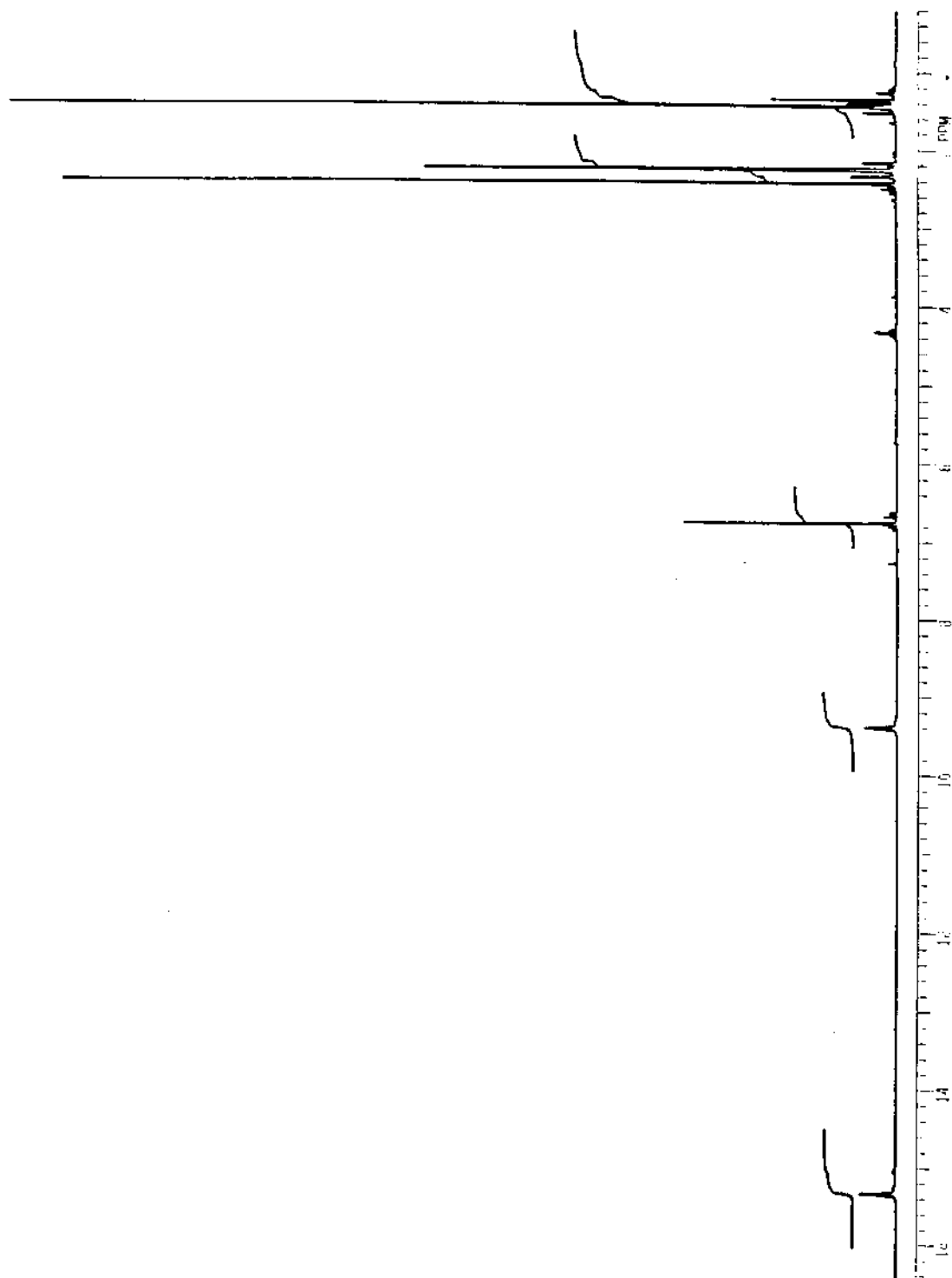
56- Espectro de RMN^1H de 6d.



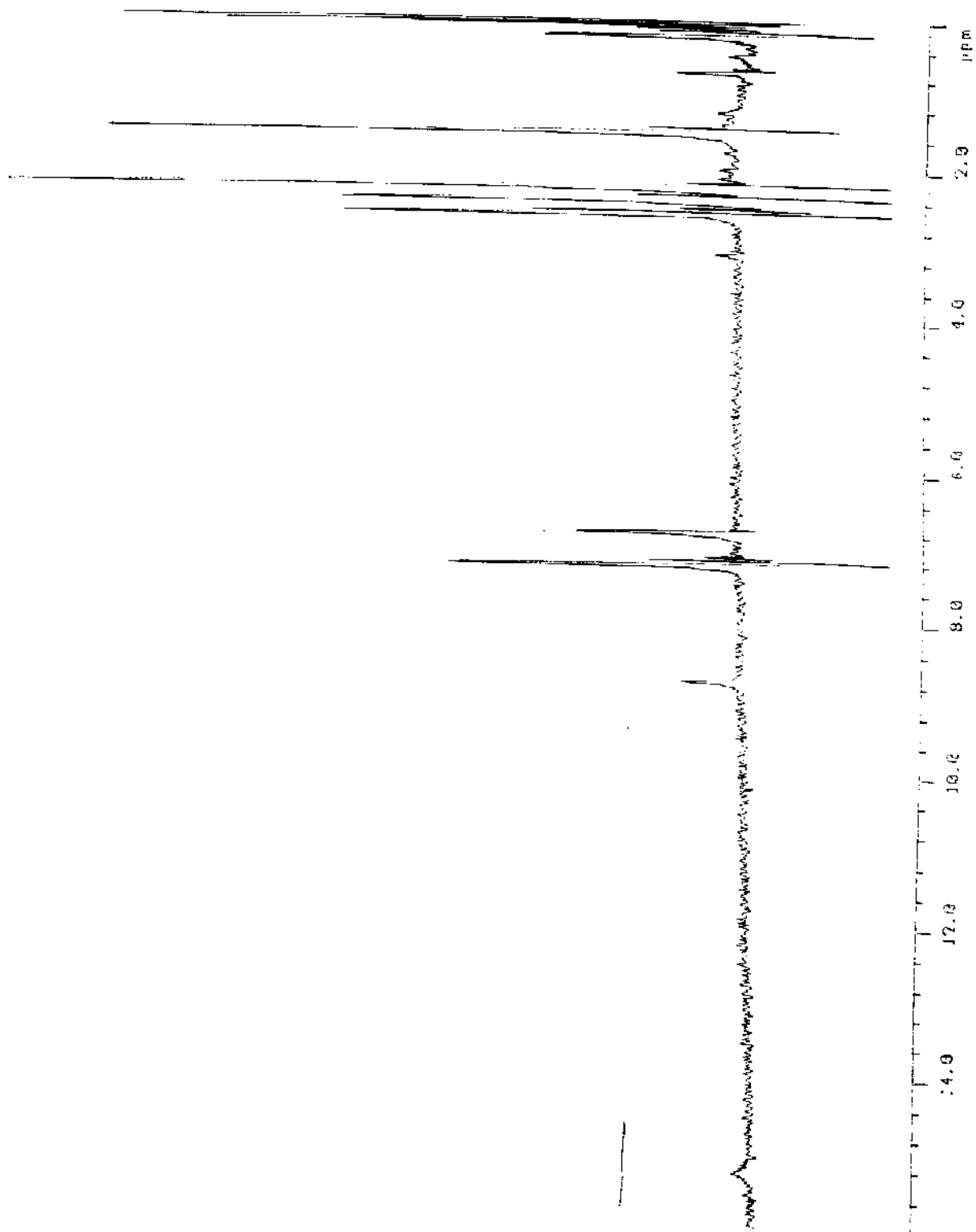
57- Espectro de RMN^1H de 6g.



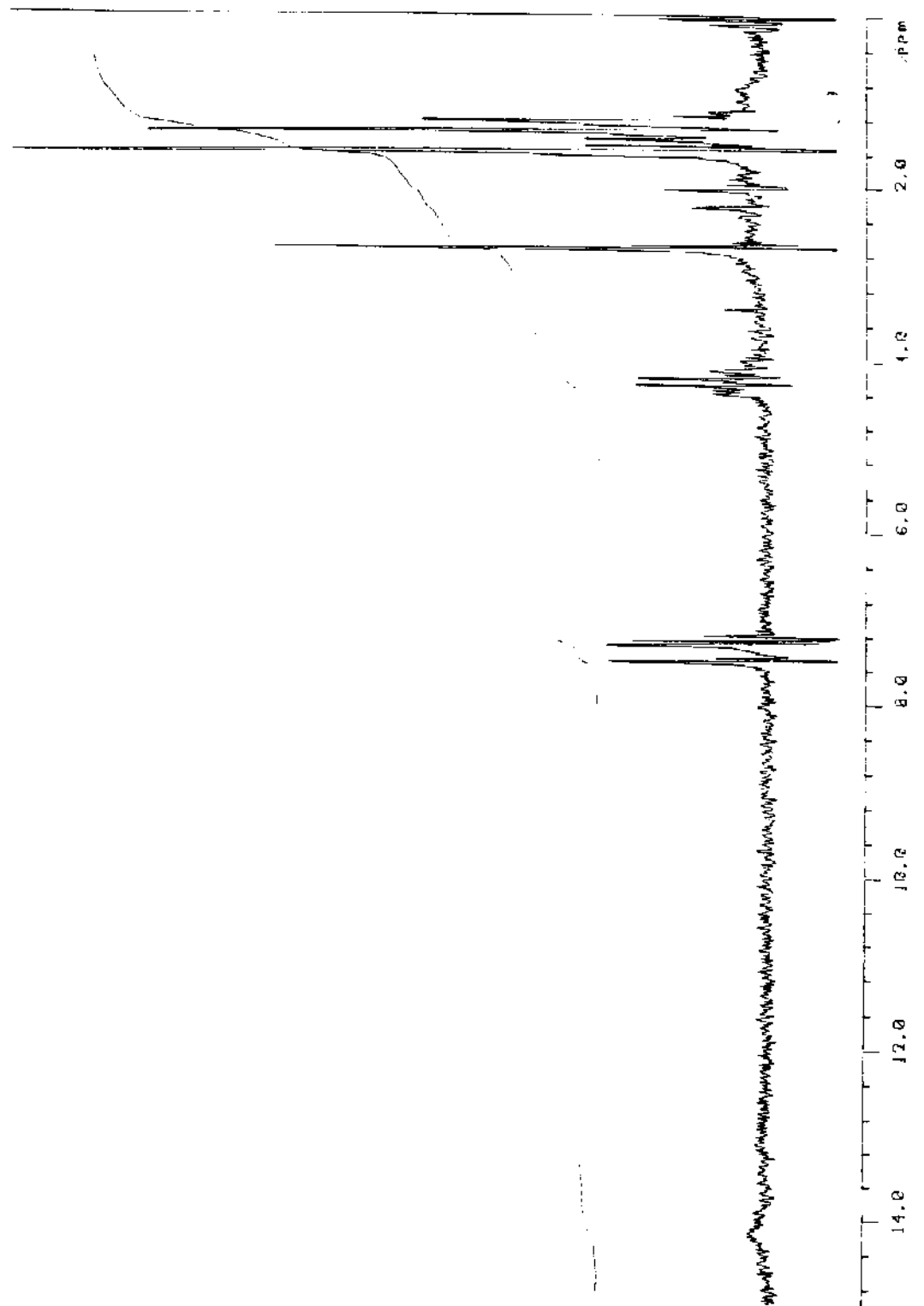
58- Espectro de RMN¹H de 6j.



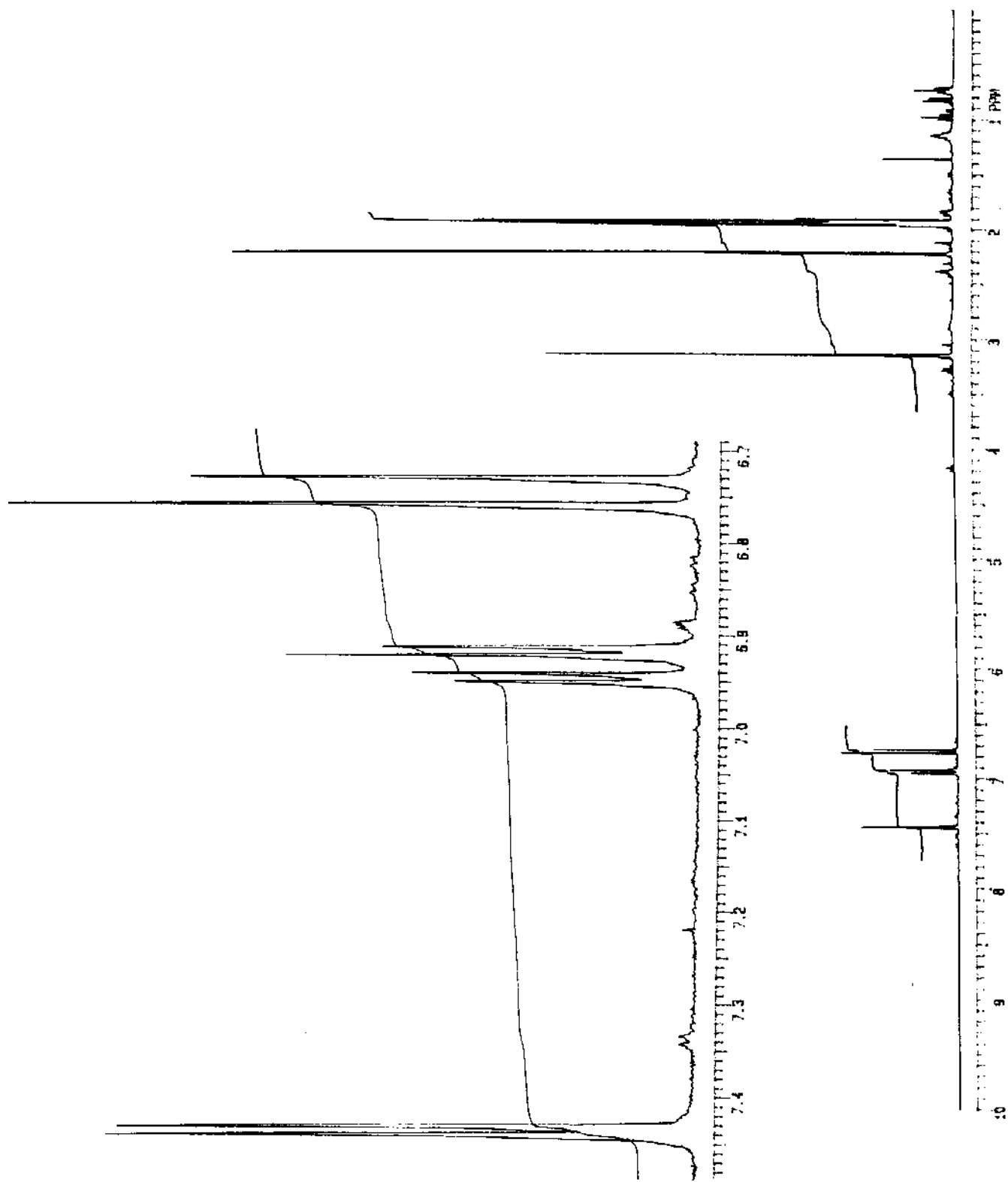
59- Espectro de RMN ^1H de 6c.



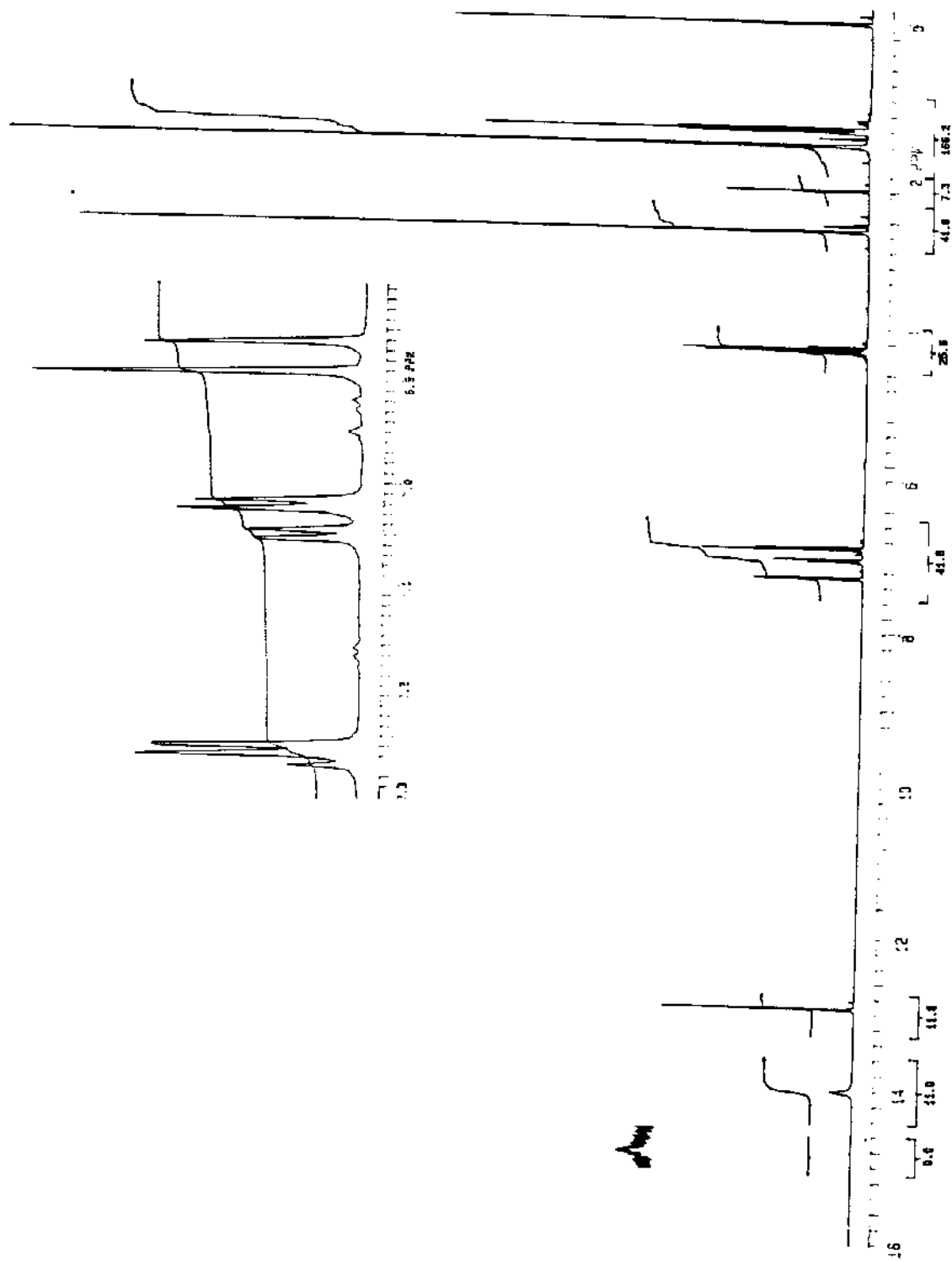
60- Espectro de RMN ^1H de 6e.



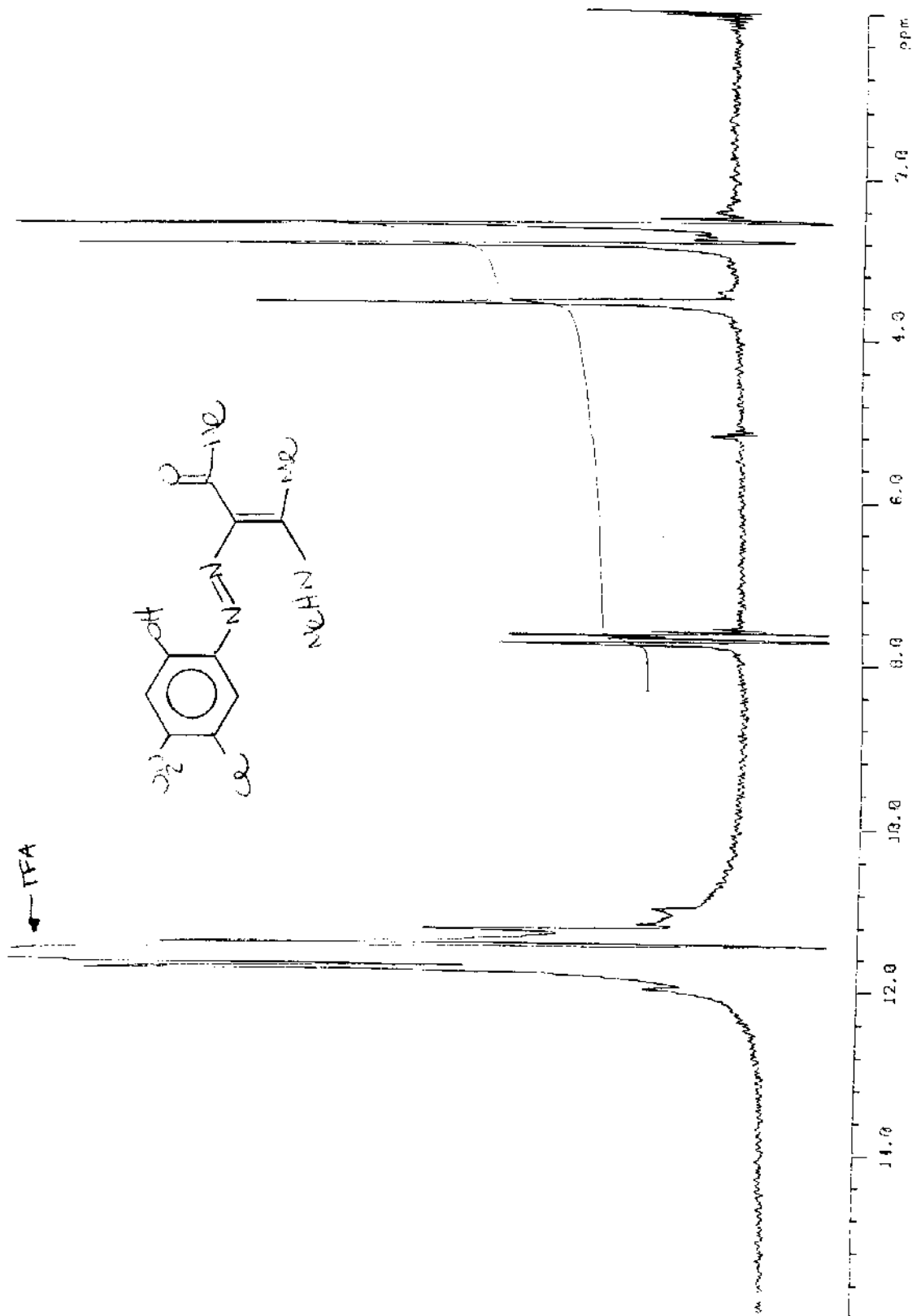
61- Espectro de RMN^1H de 6f.



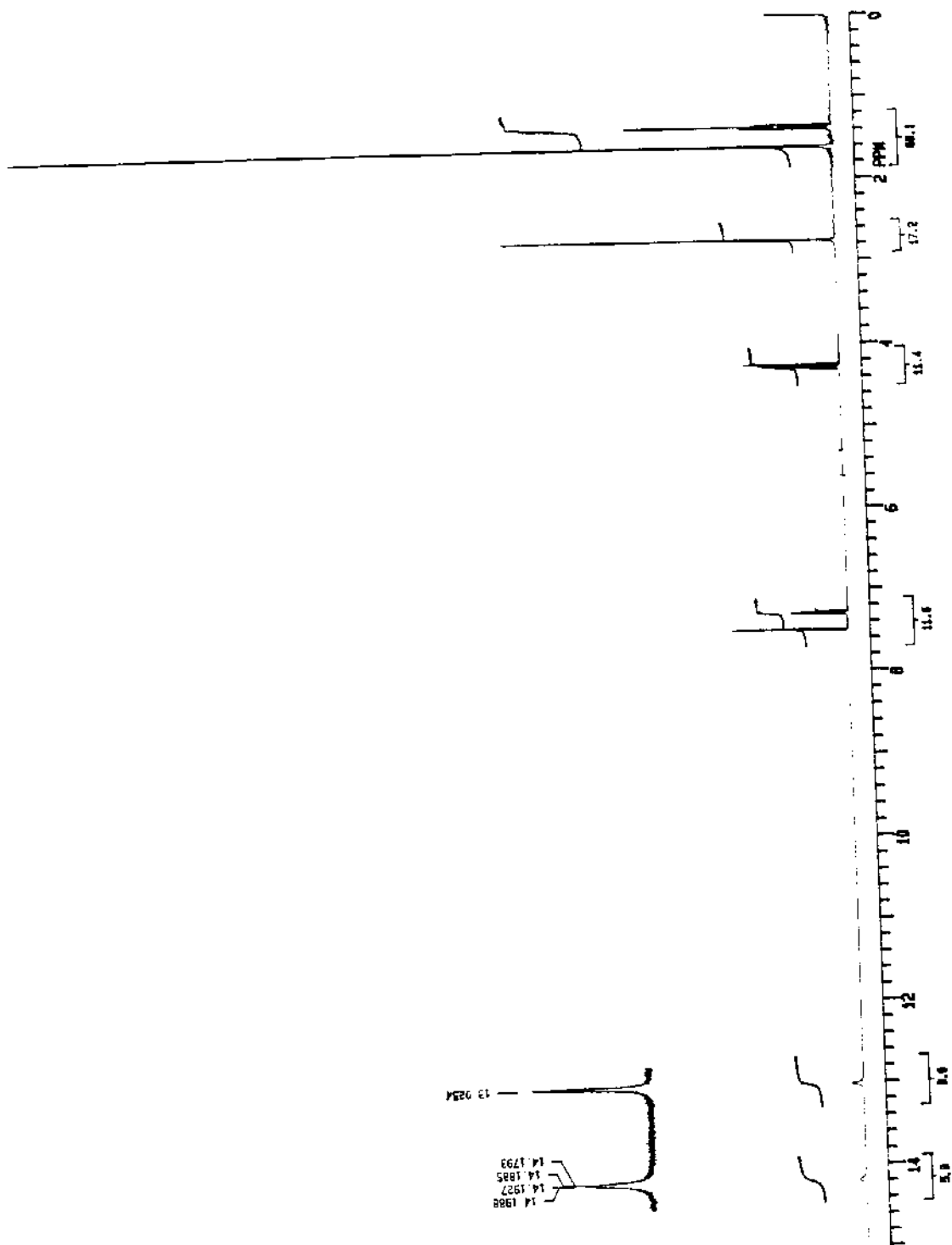
63- Epectro de RMN¹H de 6h.



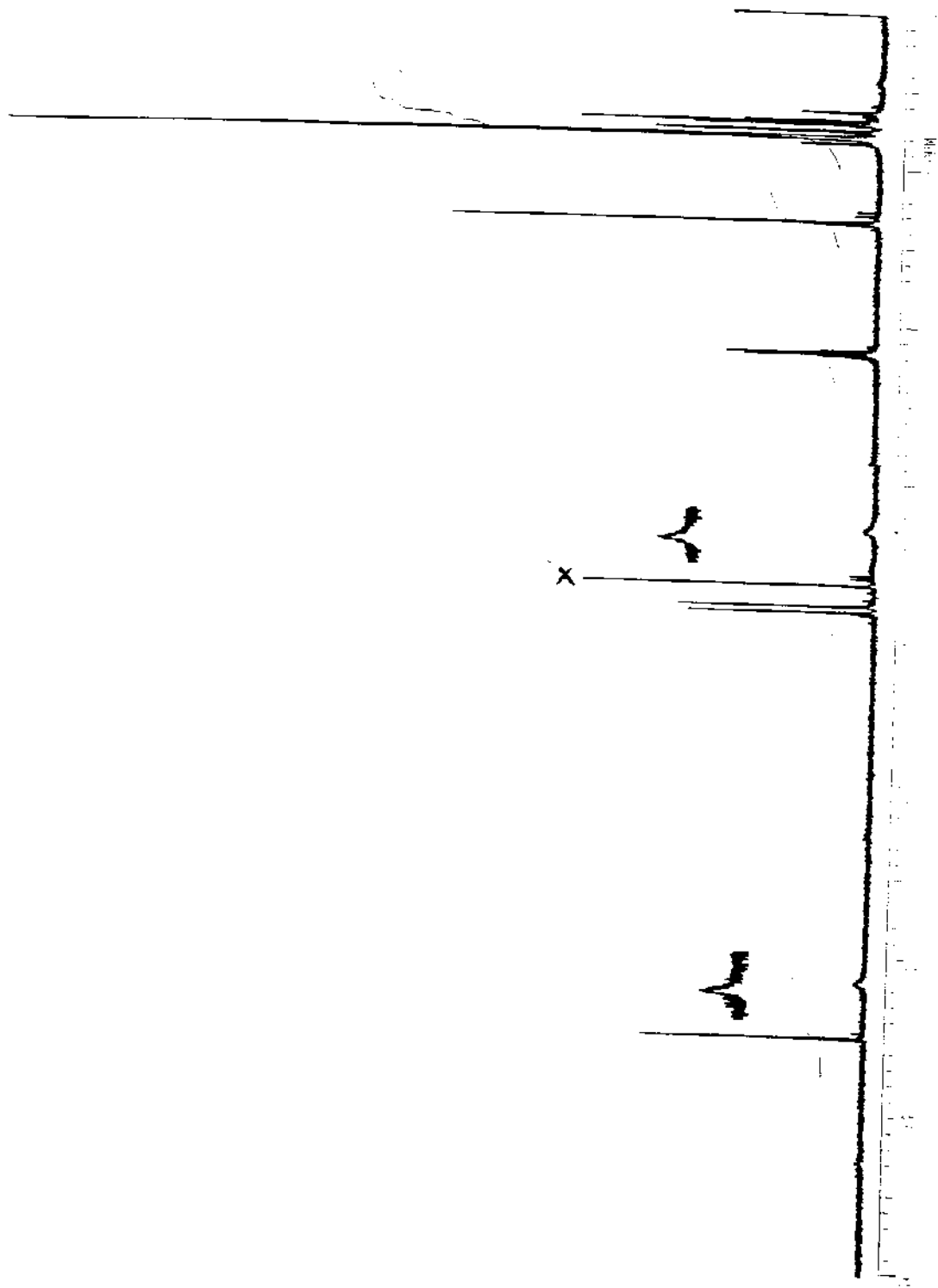
64- Espectro de RMN^1H de 6i.



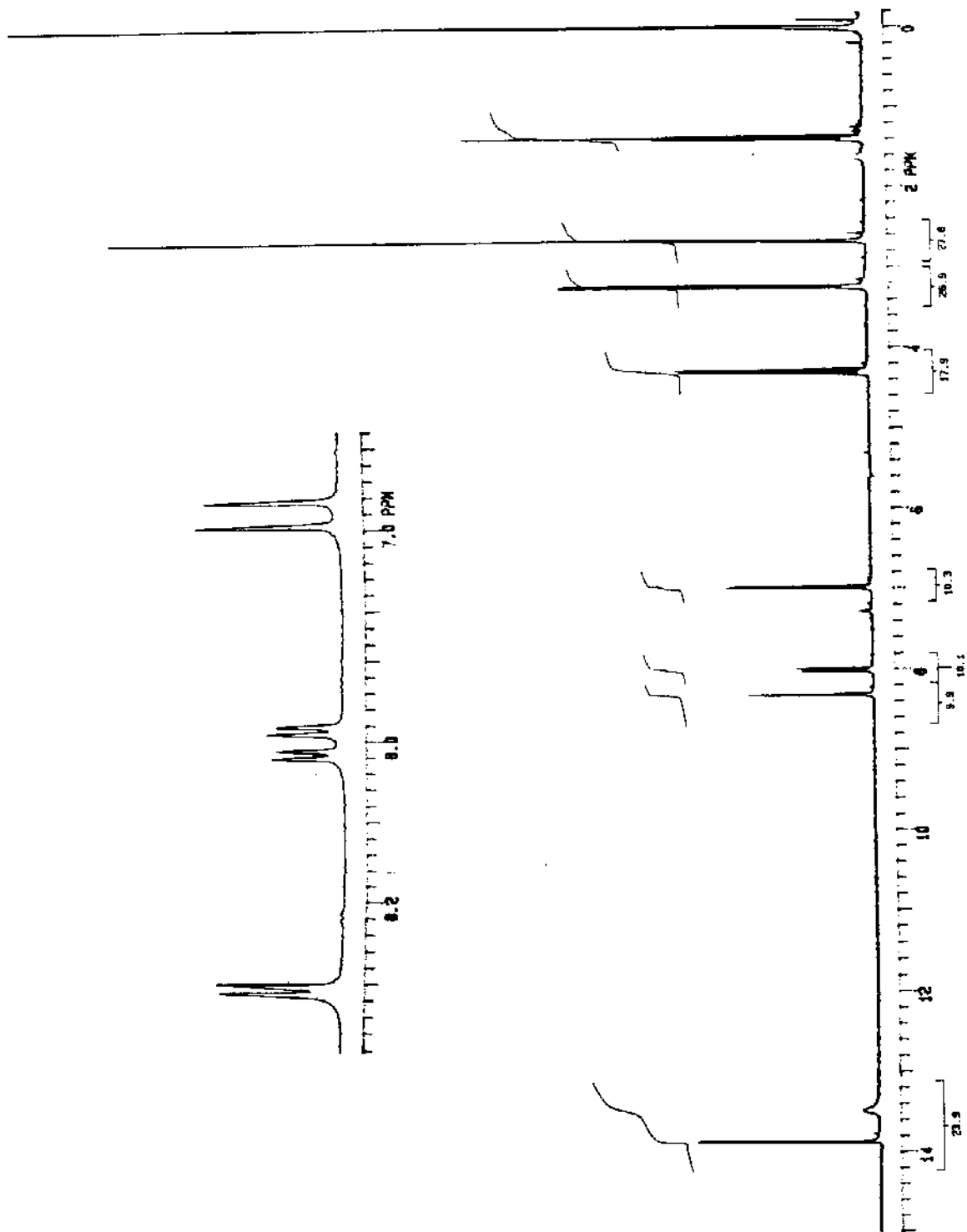
66- Espectro de RMN¹H de 6k.



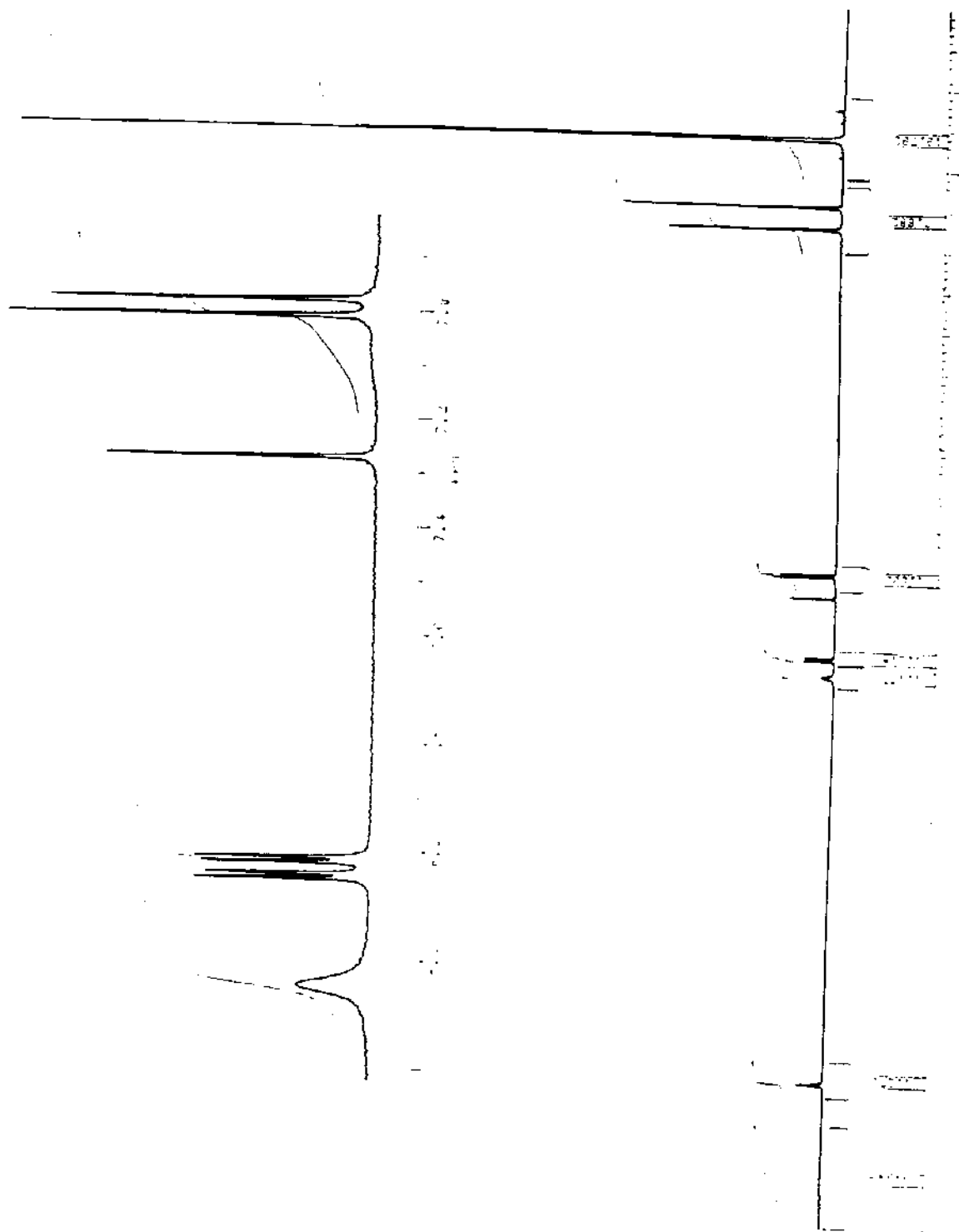
67- Espectro de RMN¹H de 6l.



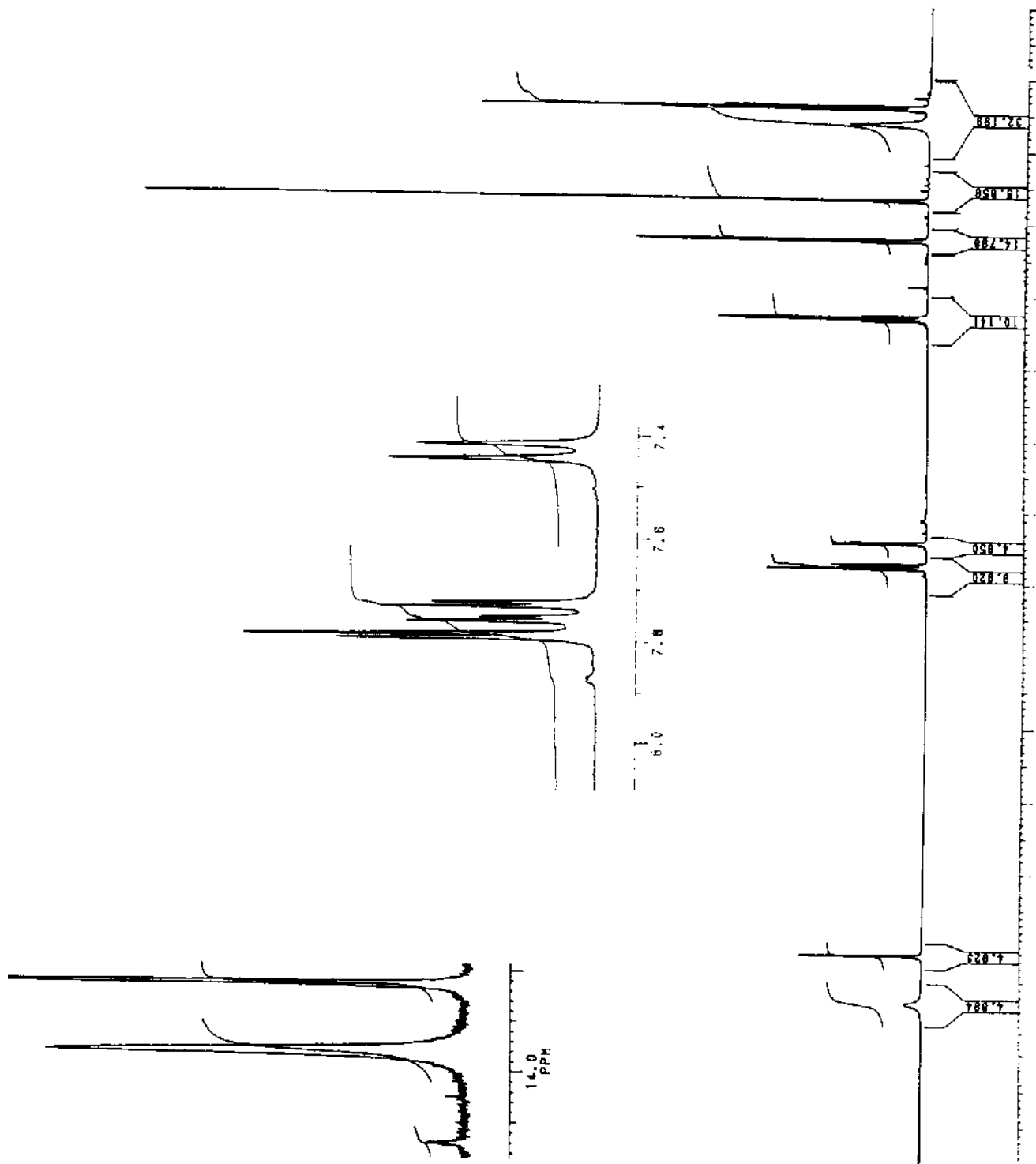
68- Espectro de RMN¹H de 6n.



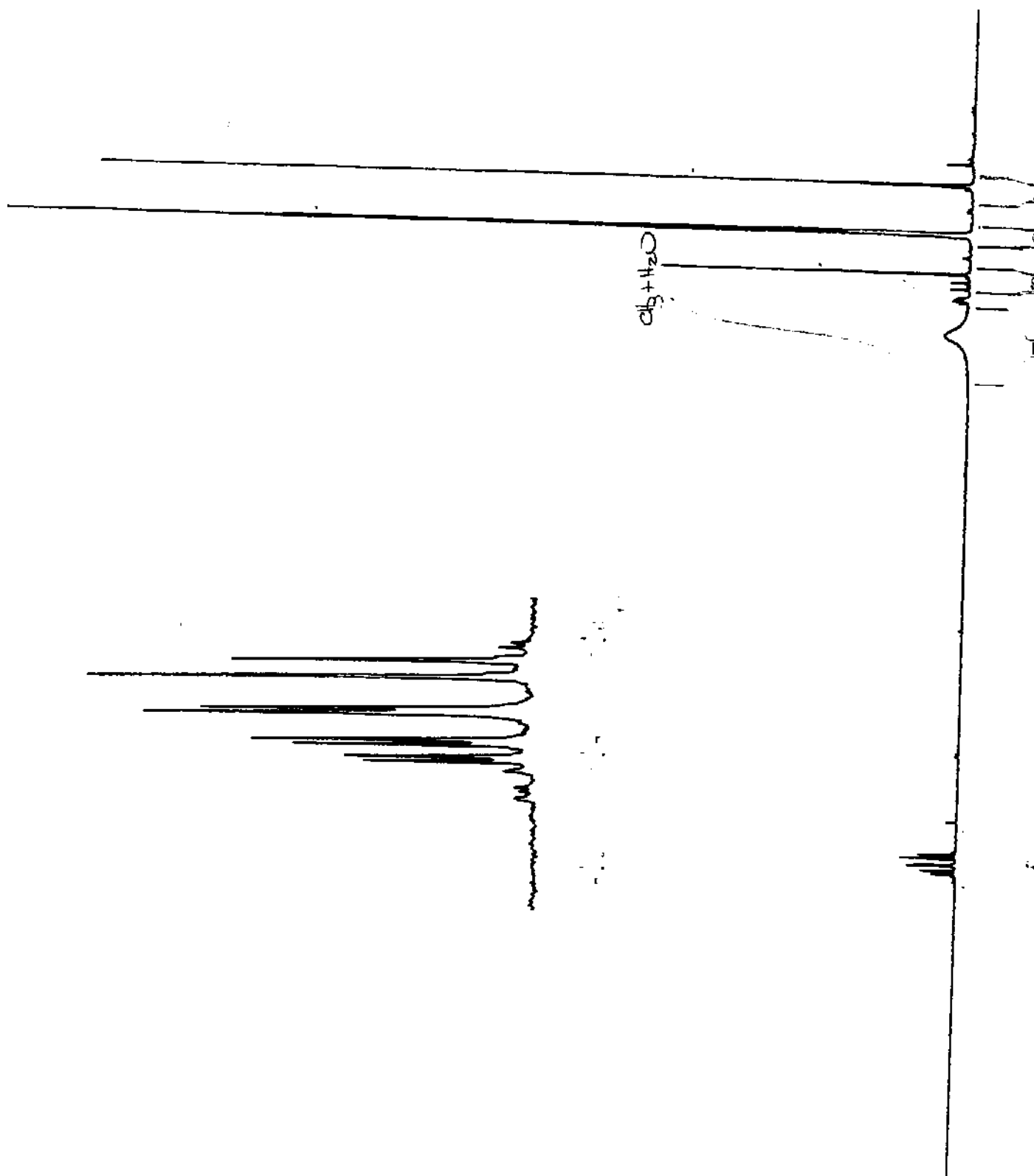
69- Espectro de RMN¹H de 60.



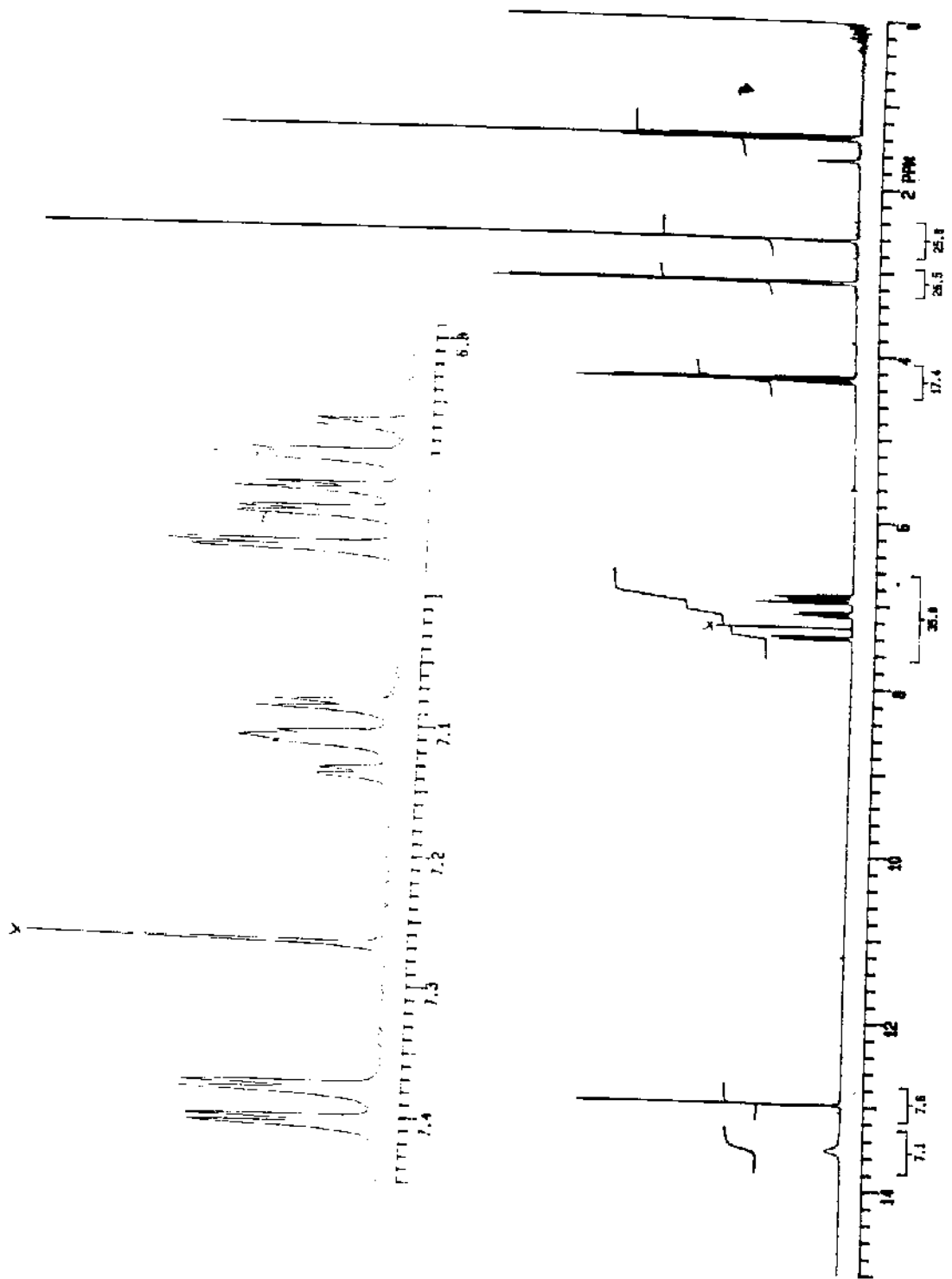
70- Espectro de RMN ^1H de 6p.



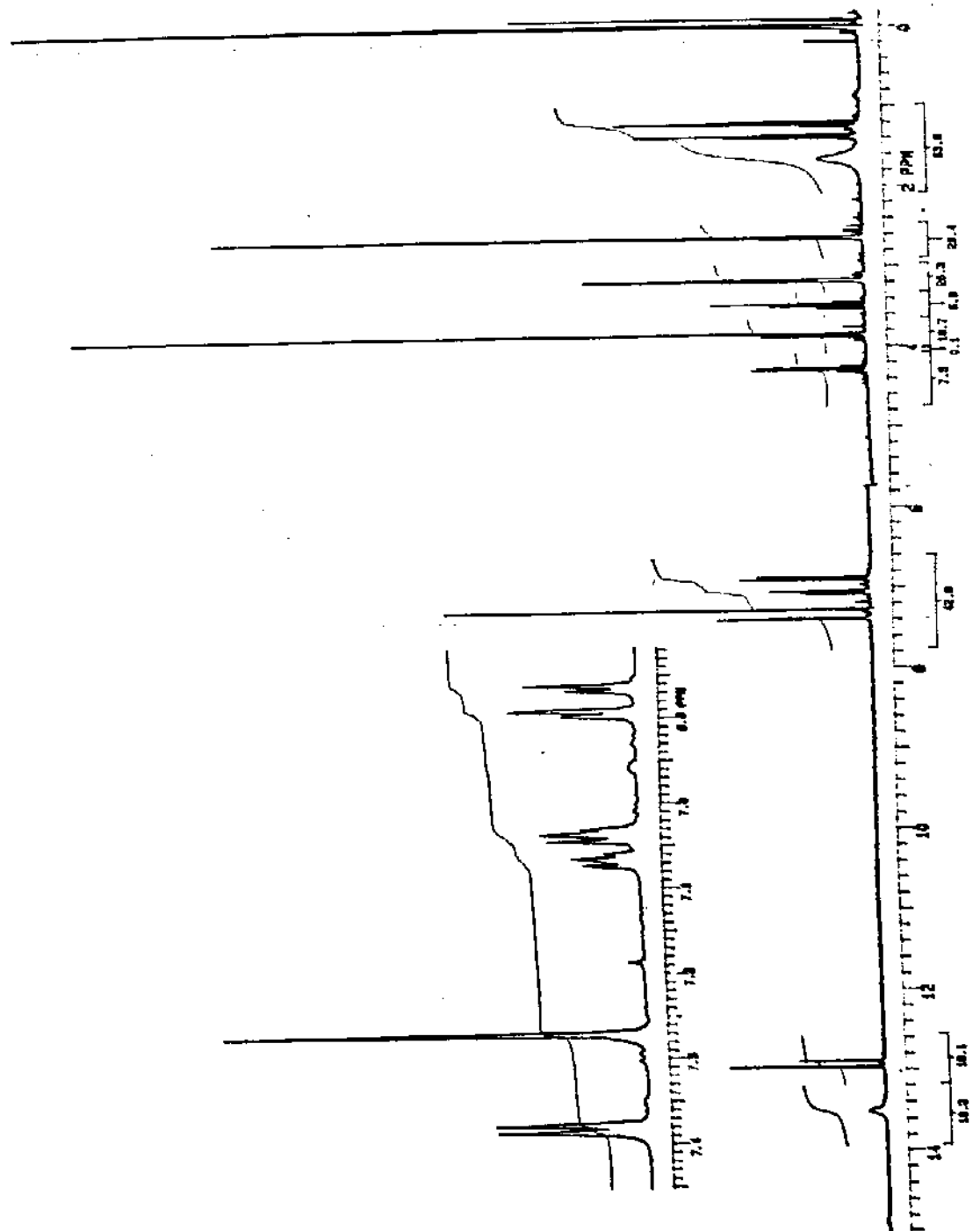
71- Espectro de RMN^1H de 6q.



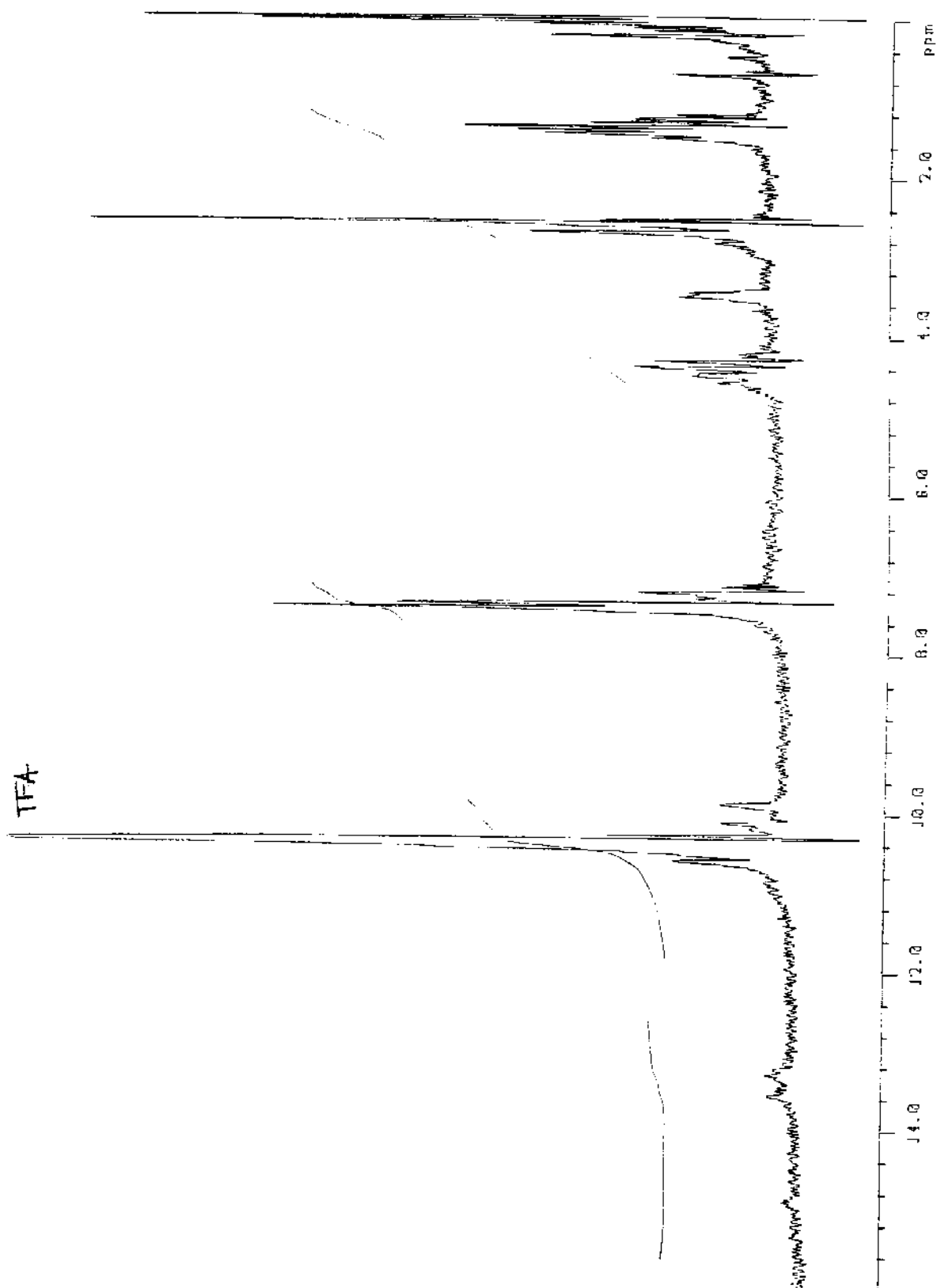
72- Espectro de RMN¹H de 6r.



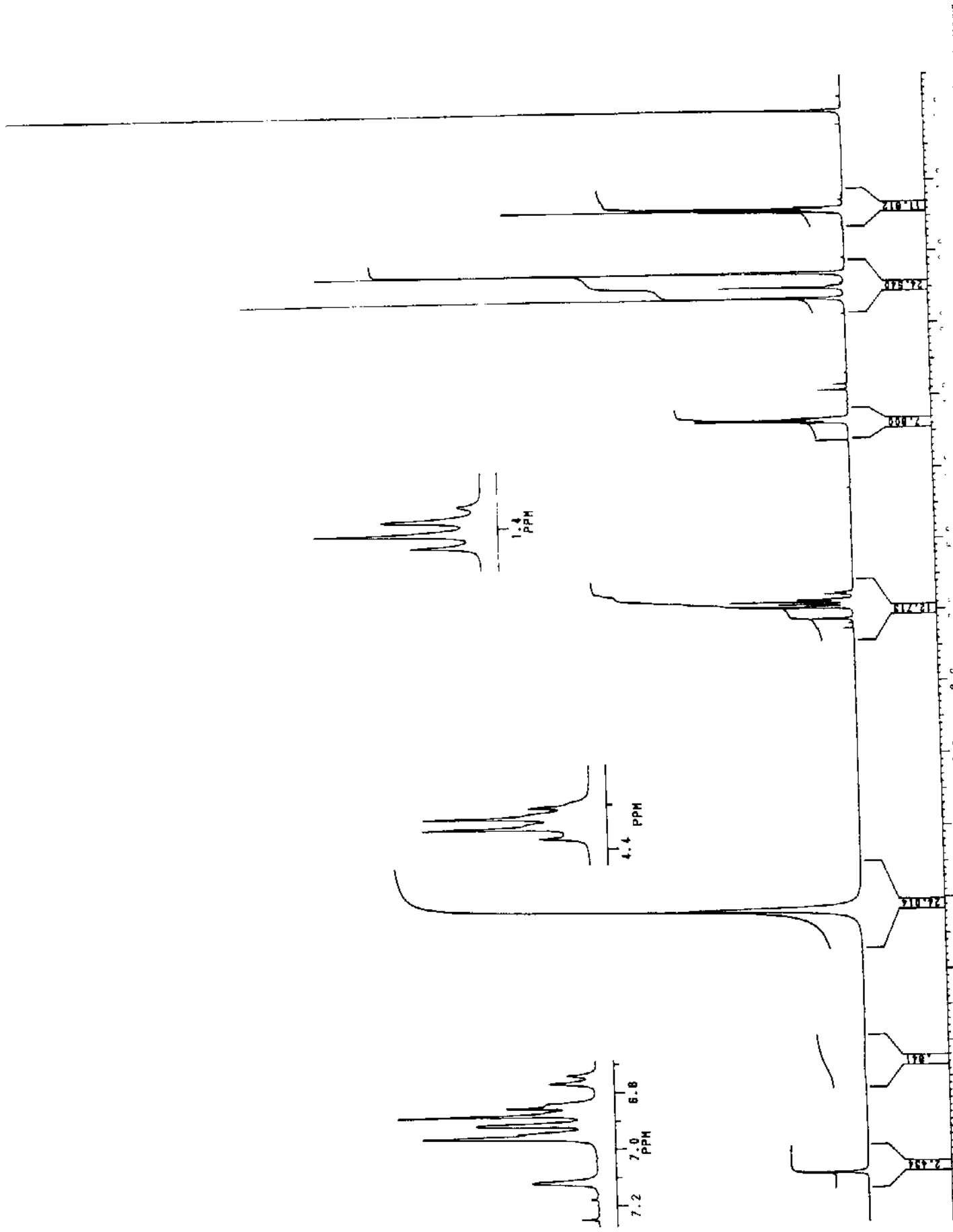
73- Espectro de RMN ^1H de 6a.



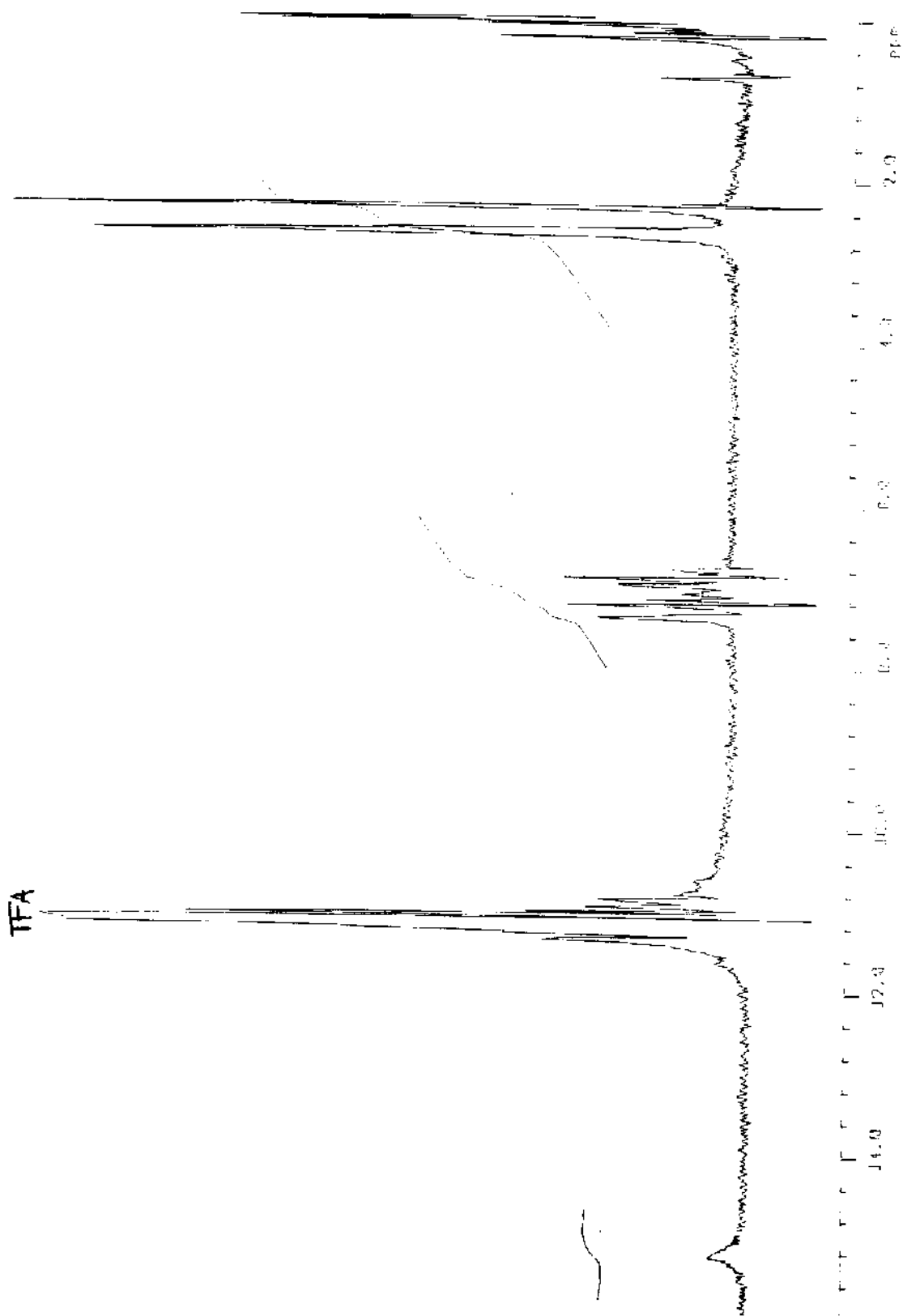
74- Espectro de RMN¹H da reação em Benzeno/refluxo - mistura.



75- Espectro de RMN¹H de 8a.

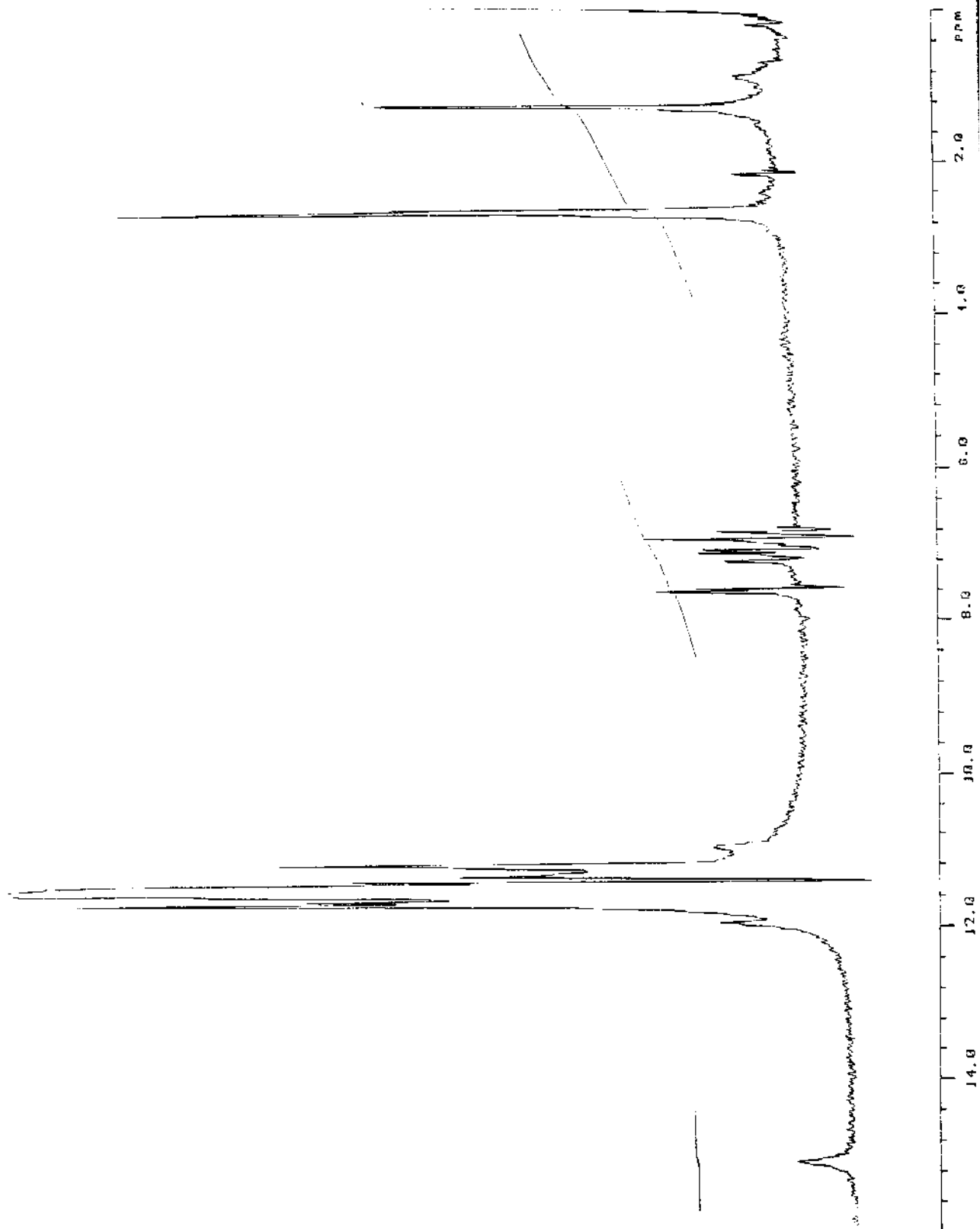


76- Espectro de RMN¹H de 8b.

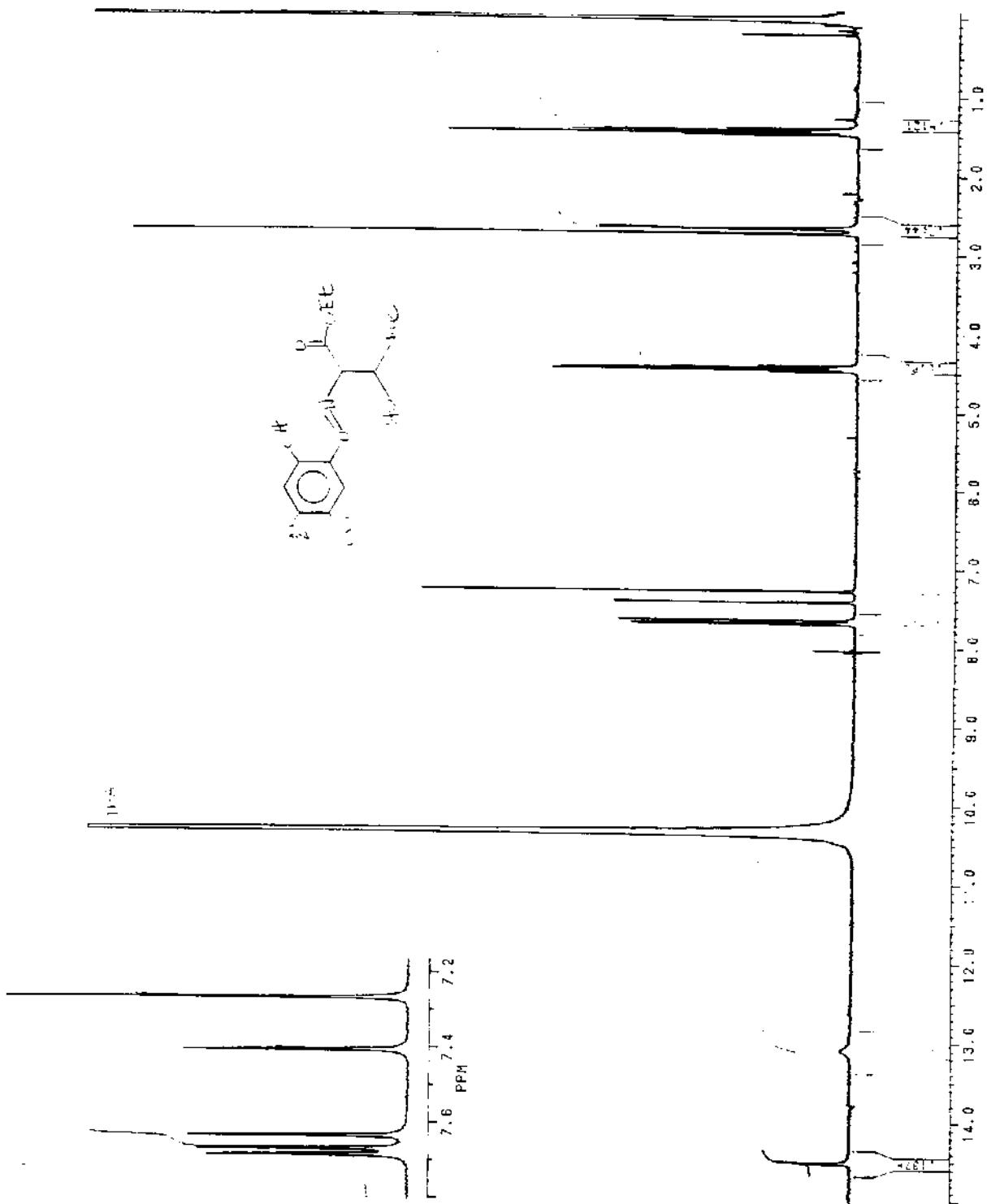


77- Espectro de RMN ^1H de 8c.

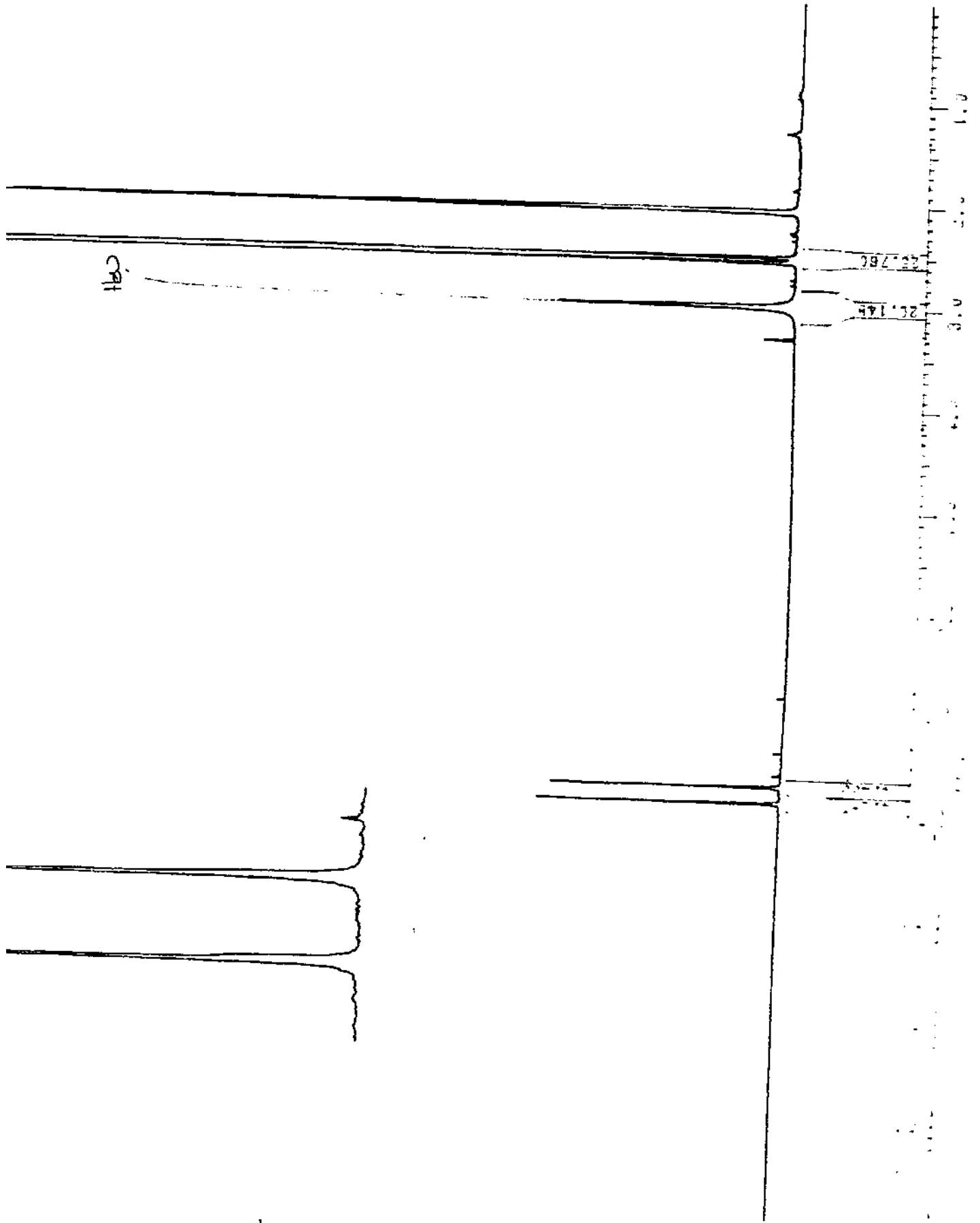
TFA



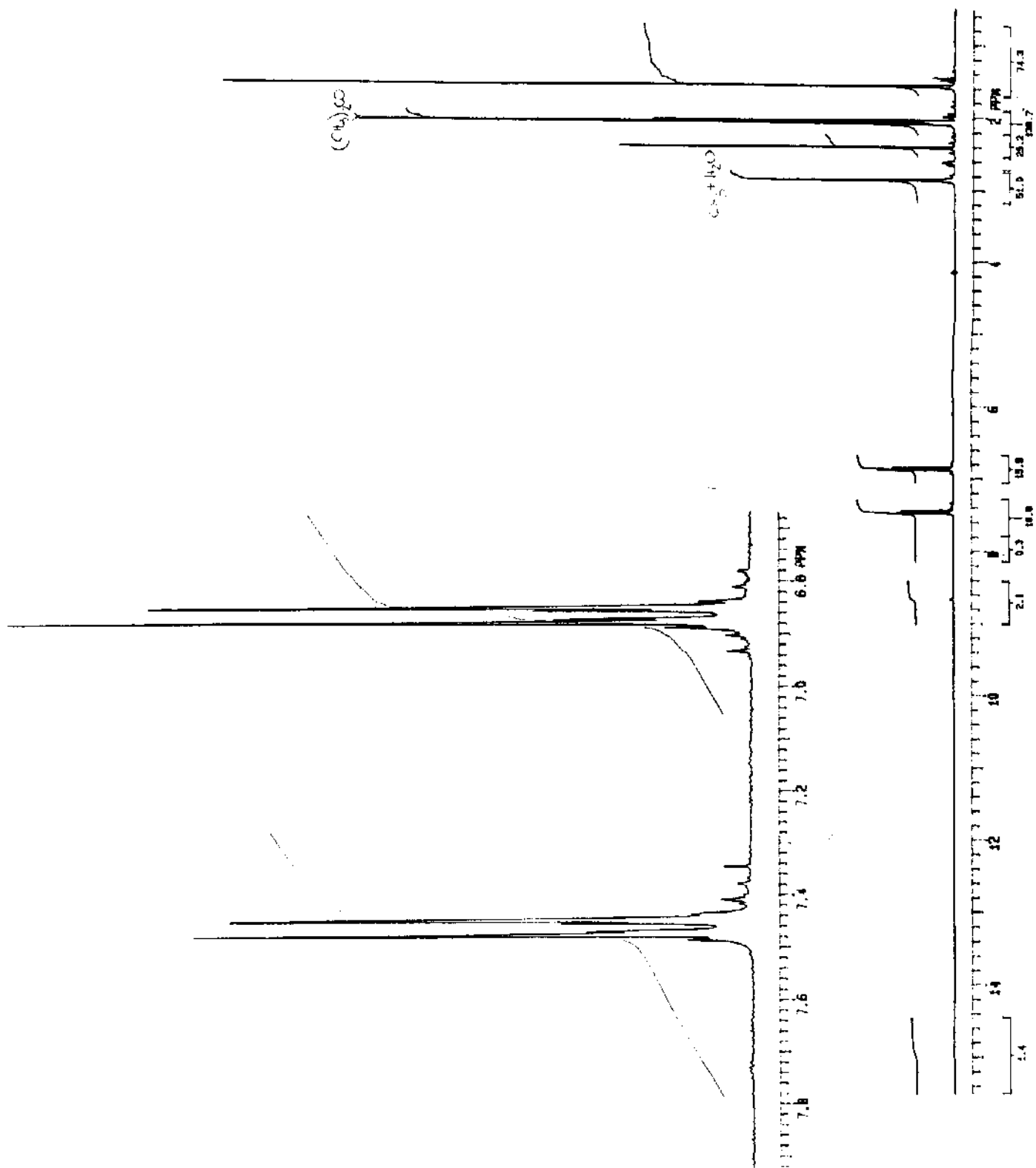
78- Espectro de RMN ^1H de 8d.



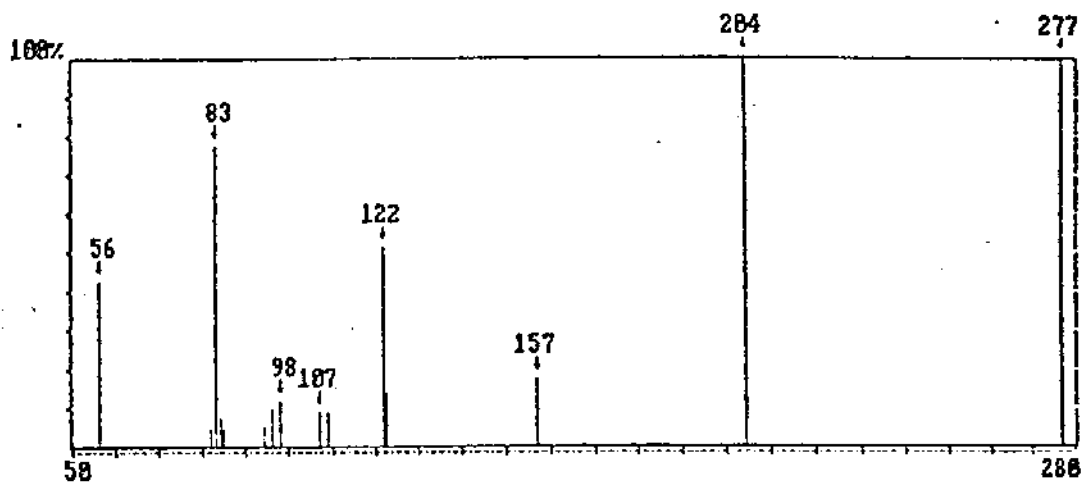
79- Espectro de RMN^1H de 8f.



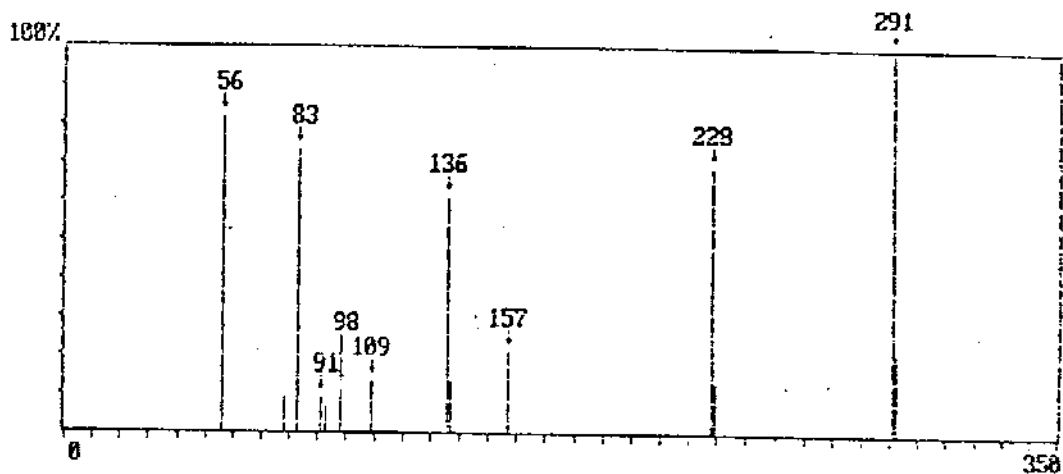
80- Espectro de RMN^1H de 8g.



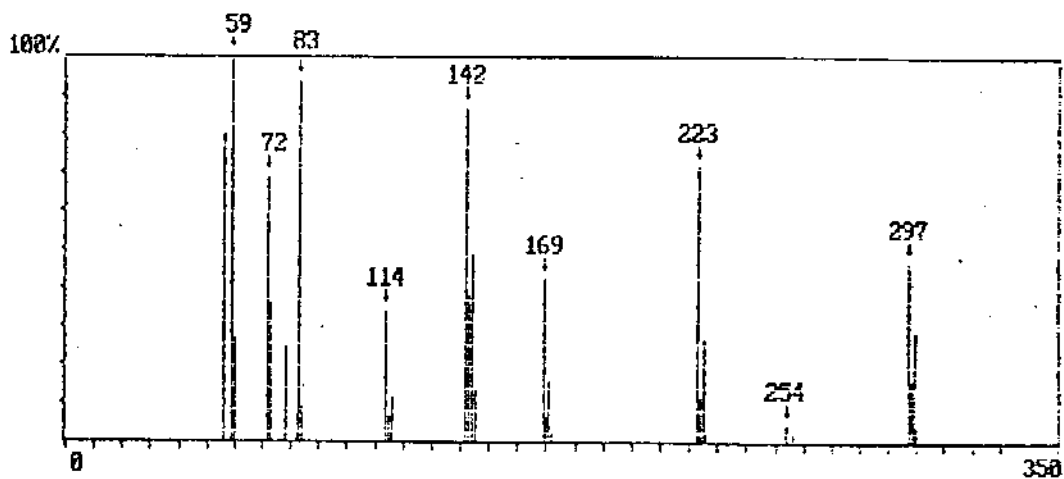
81- Espectro de RMN¹H de 11.



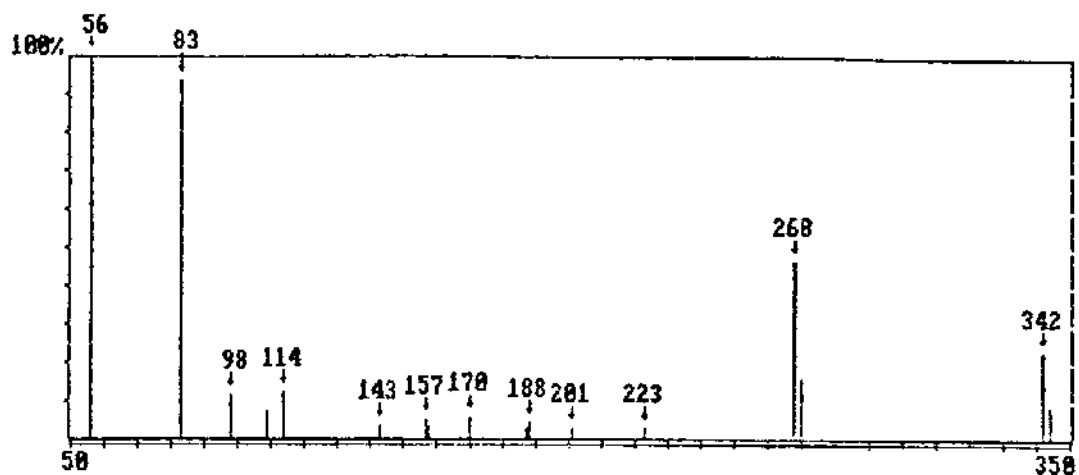
82- Espectro de massas de 6b.



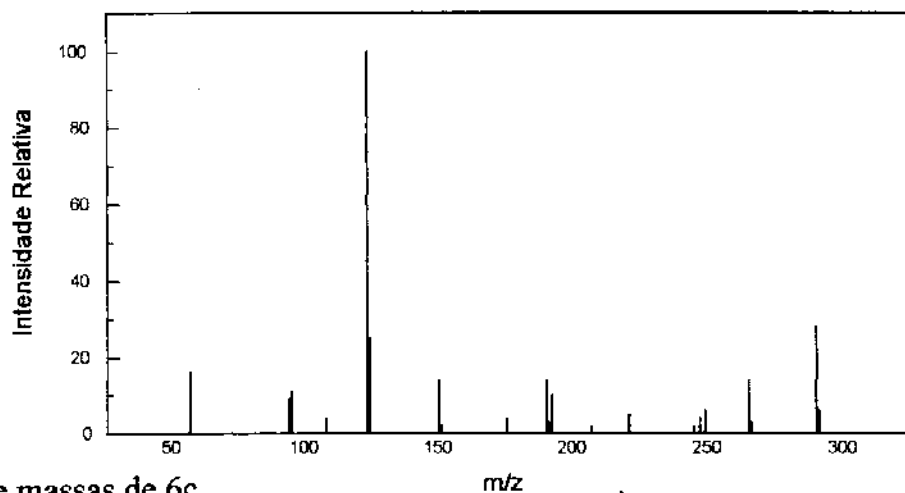
83- Espectro de massas de 6d.



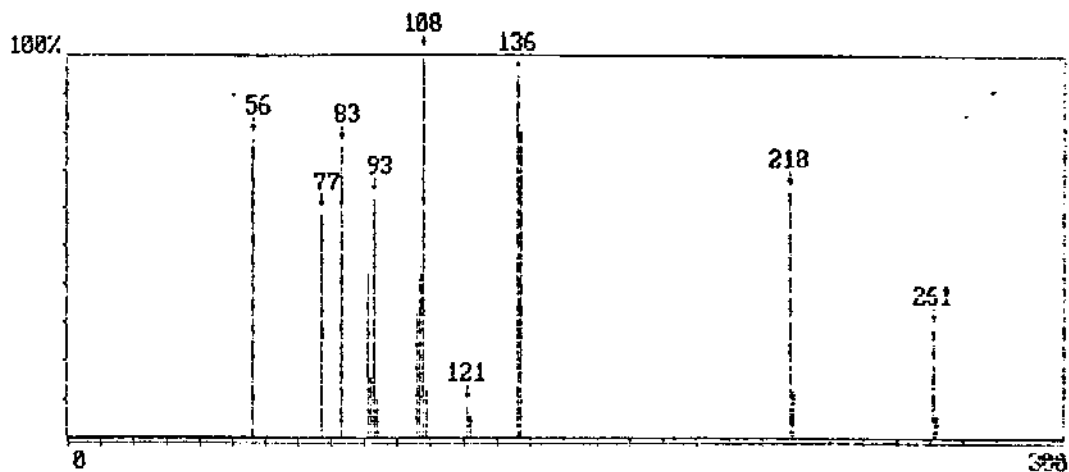
84- Espectro de massas de 6g.



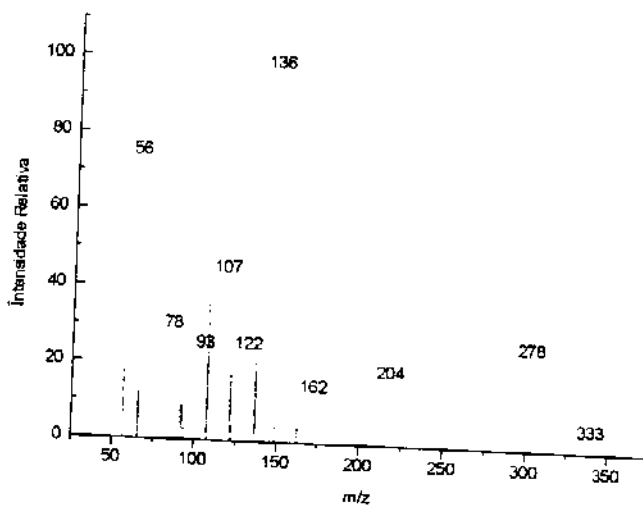
85- Espectro de massas de 6j.



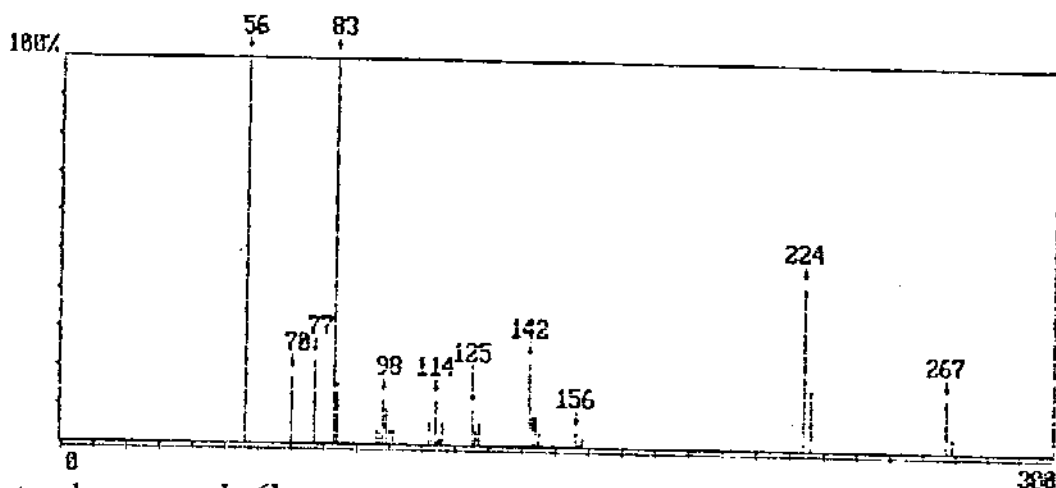
86- Espectro de massas de 6c.



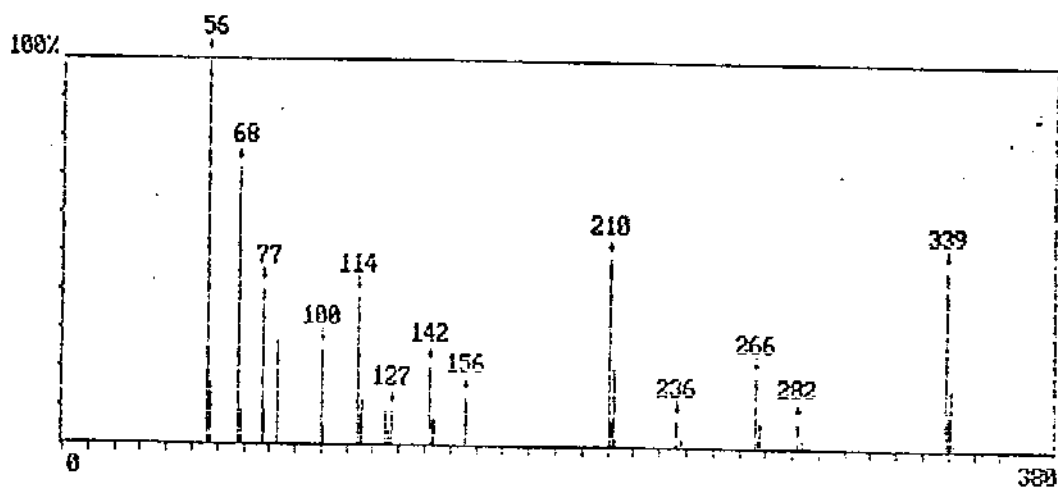
87- Espectro de massas de 6e.



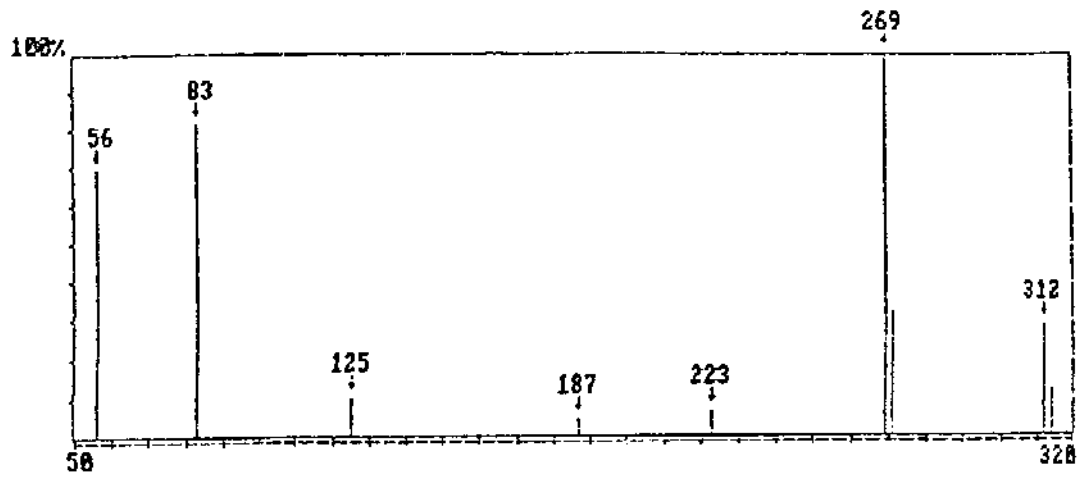
88- Espectro de massas de 6f.



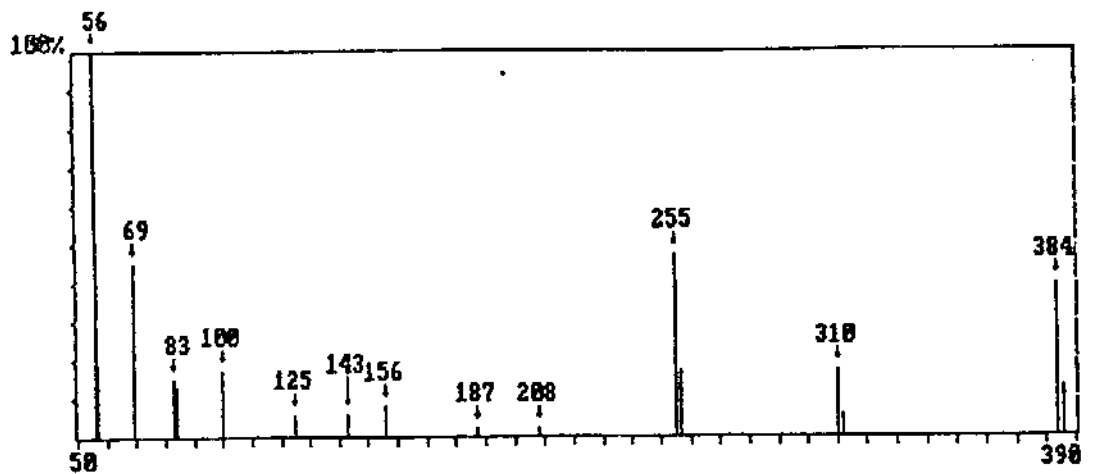
89- Espectro de massas de 6h.



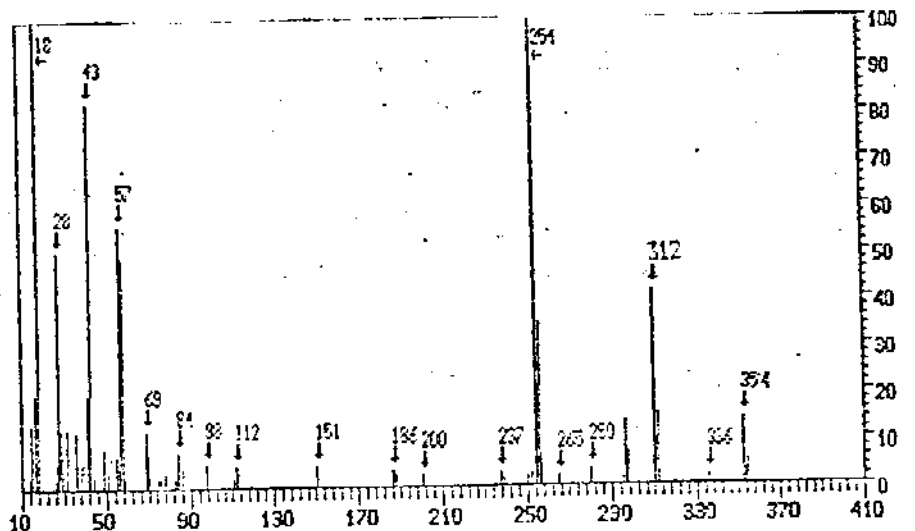
90- Espectro de massas de 6i.



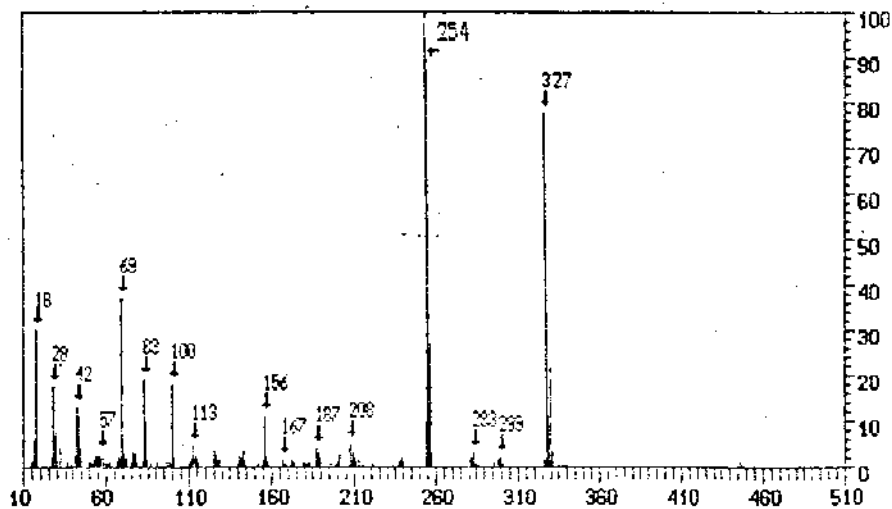
91- Espectro de massas de 6k.



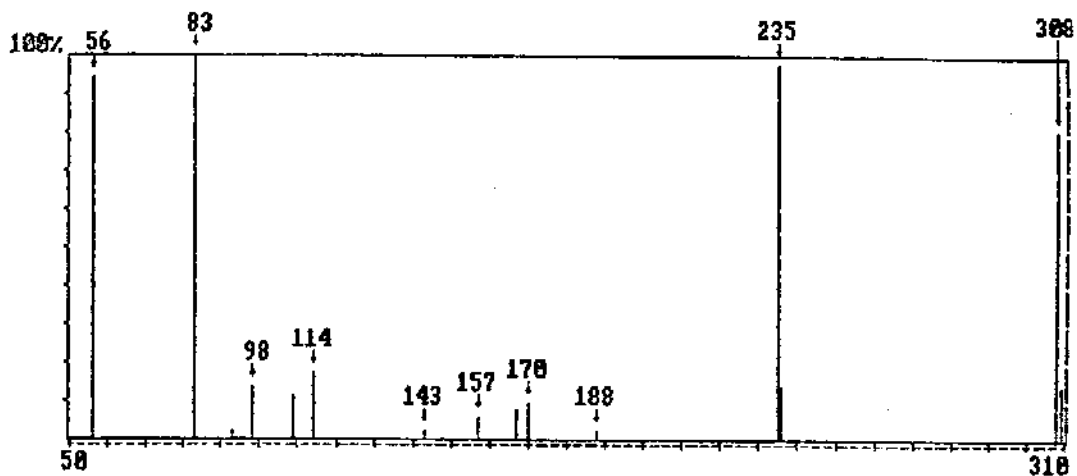
92- Espectro de massas de 6l.



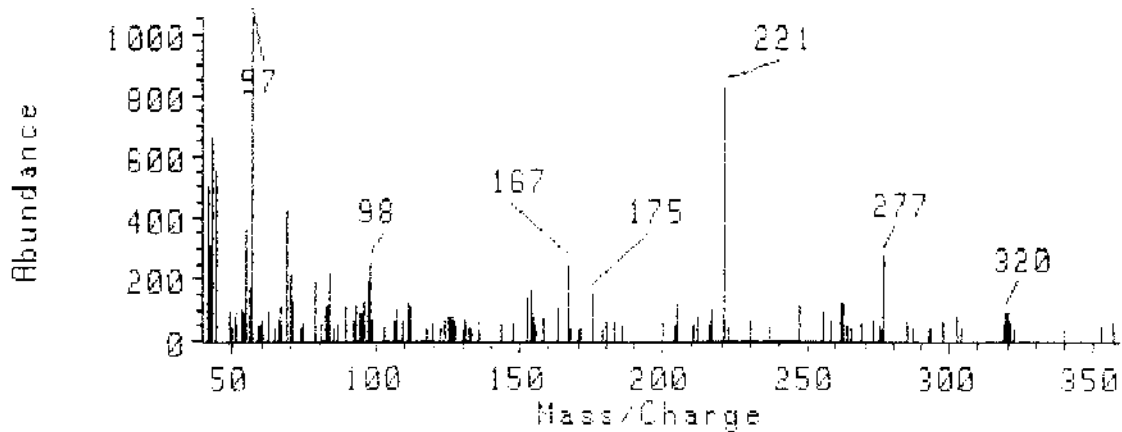
93- Espectro de massas de 6m.



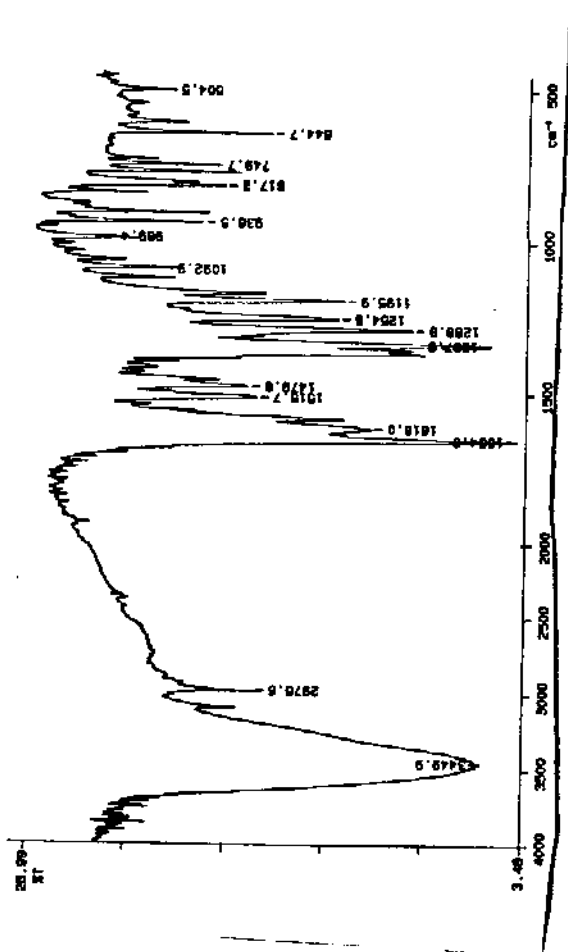
94- Espectro de massas de 6n.

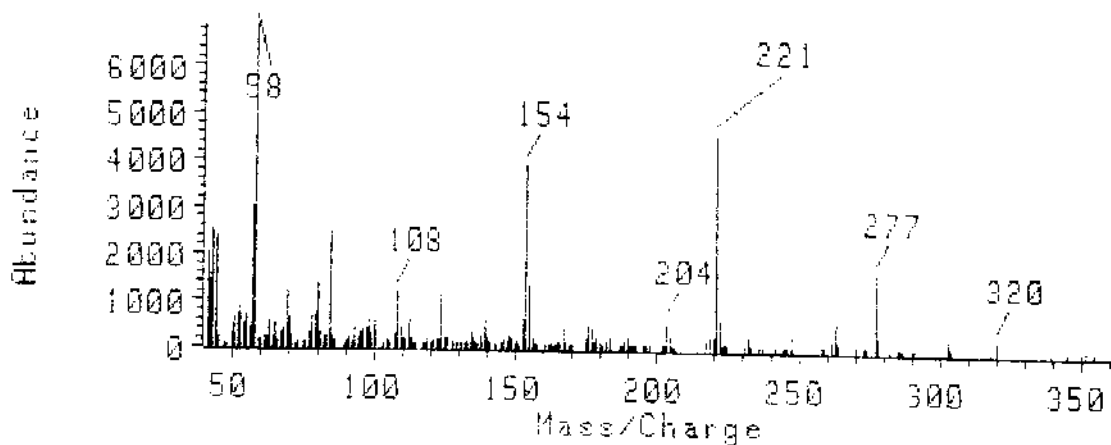


95- Espectro de massas de 6o.

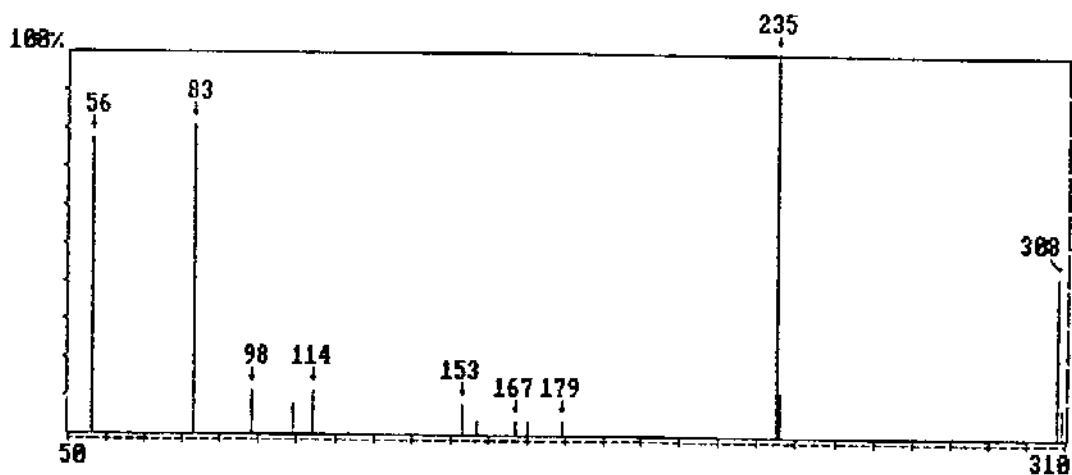


96- Espectro de massas de 6p.

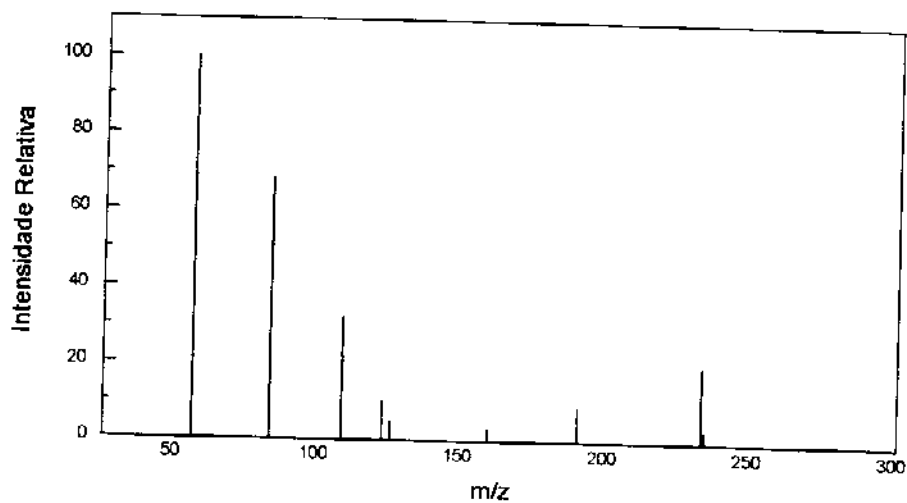




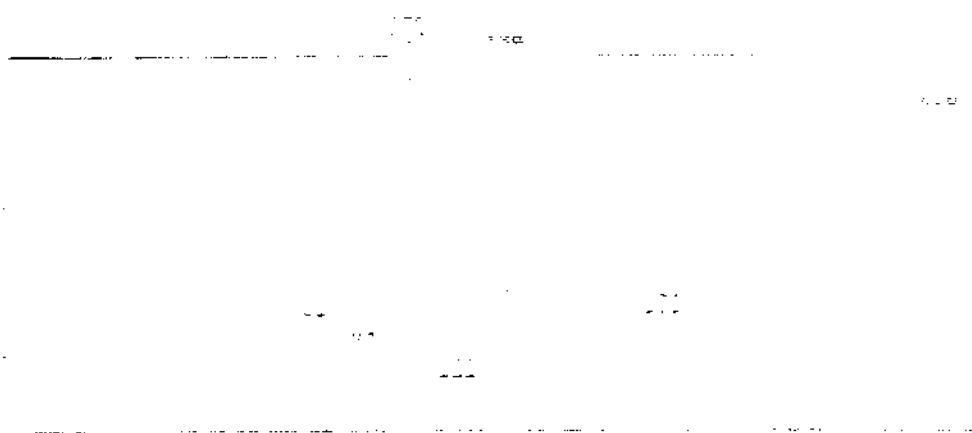
97- Espectro de massas de 6q.



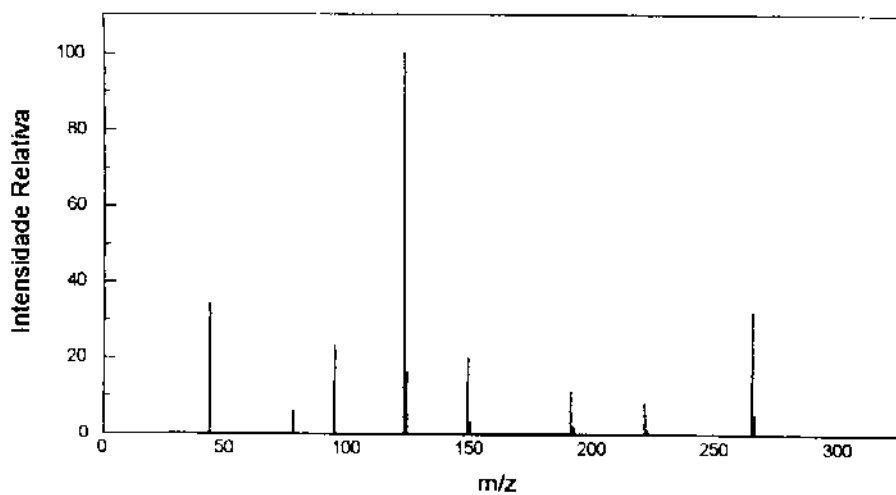
98- Espectro de massas de 6r.



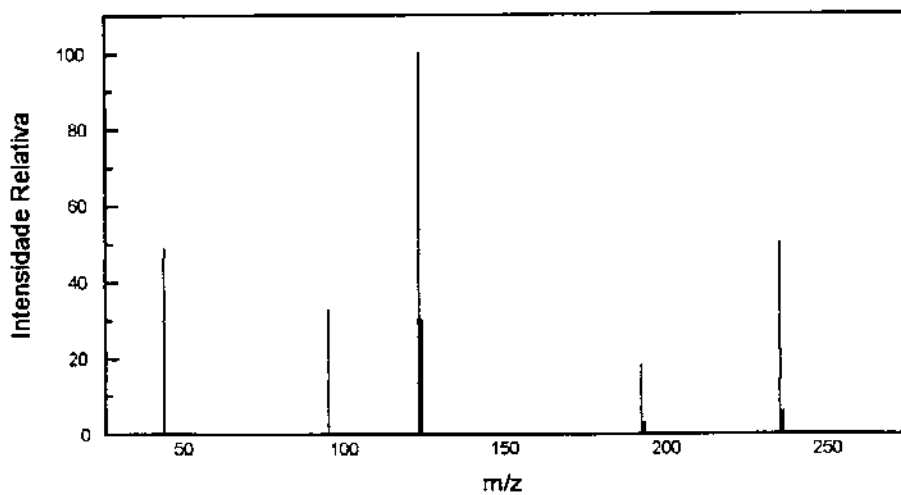
99- Espectro de massas de 6a.



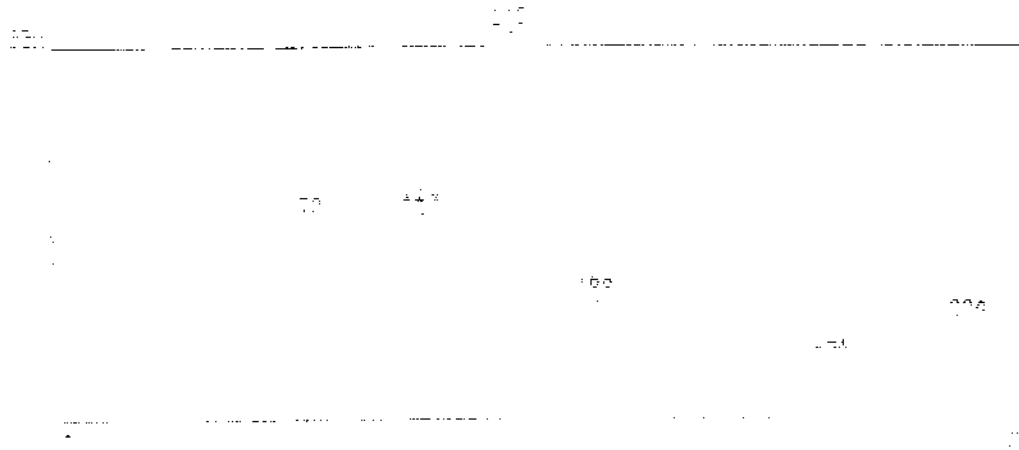
101- Espectro de massas de 8a.



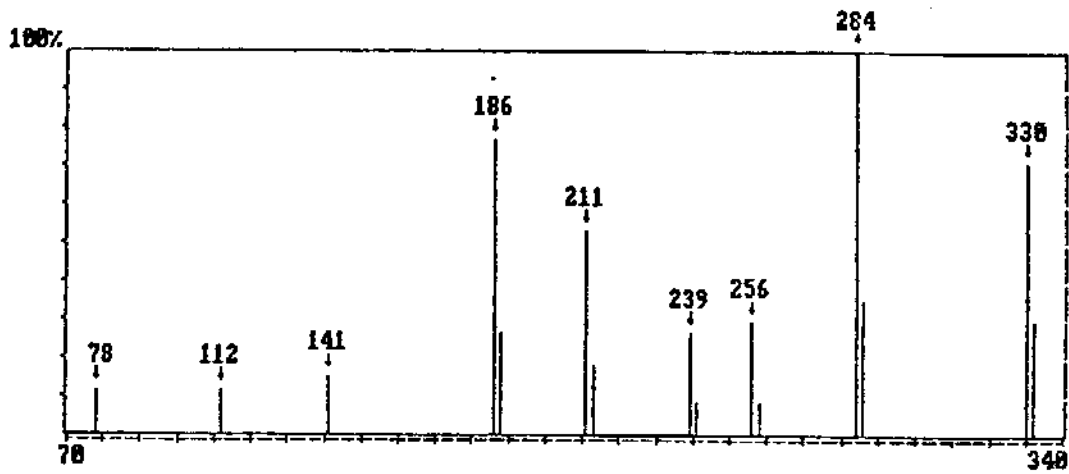
102- Espectro de massas de 8b.



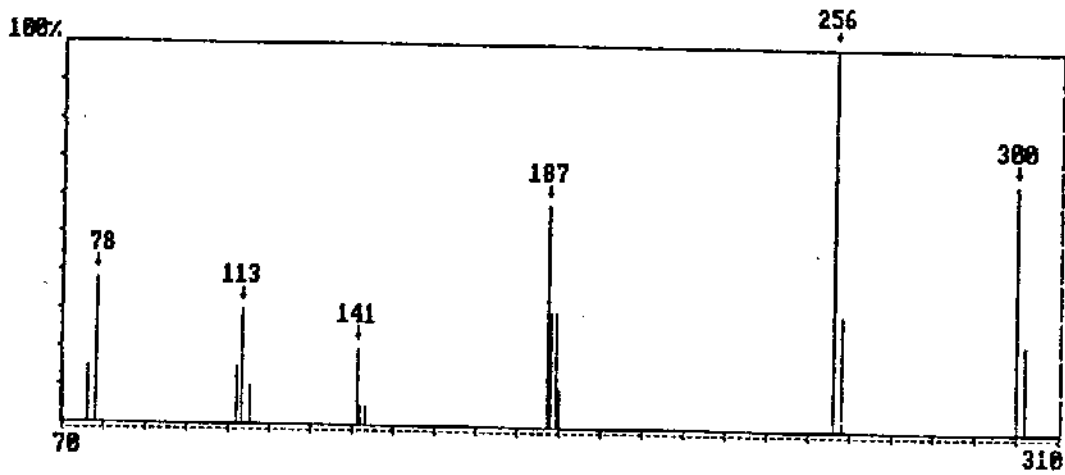
103- Espectro de massas de 8c.



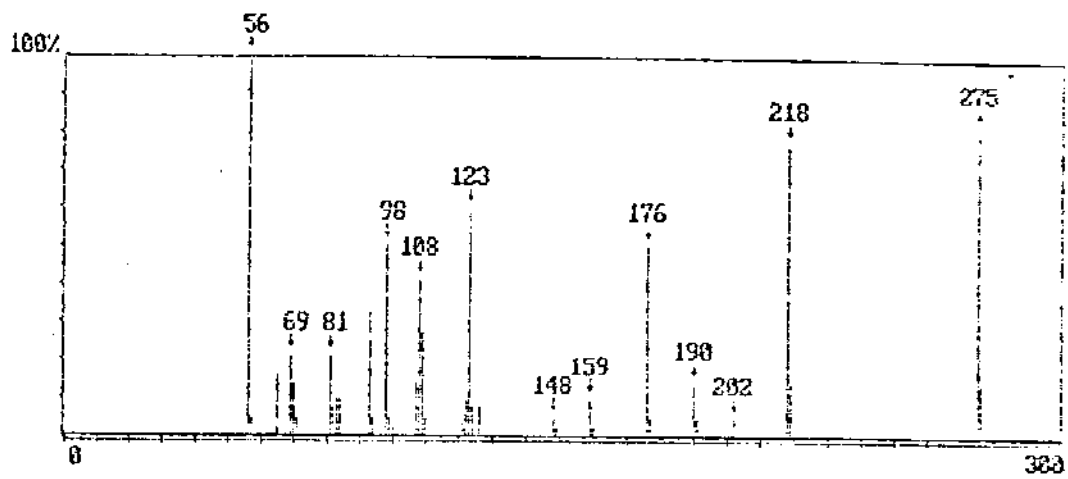
104- Espectro de massas de 8d.



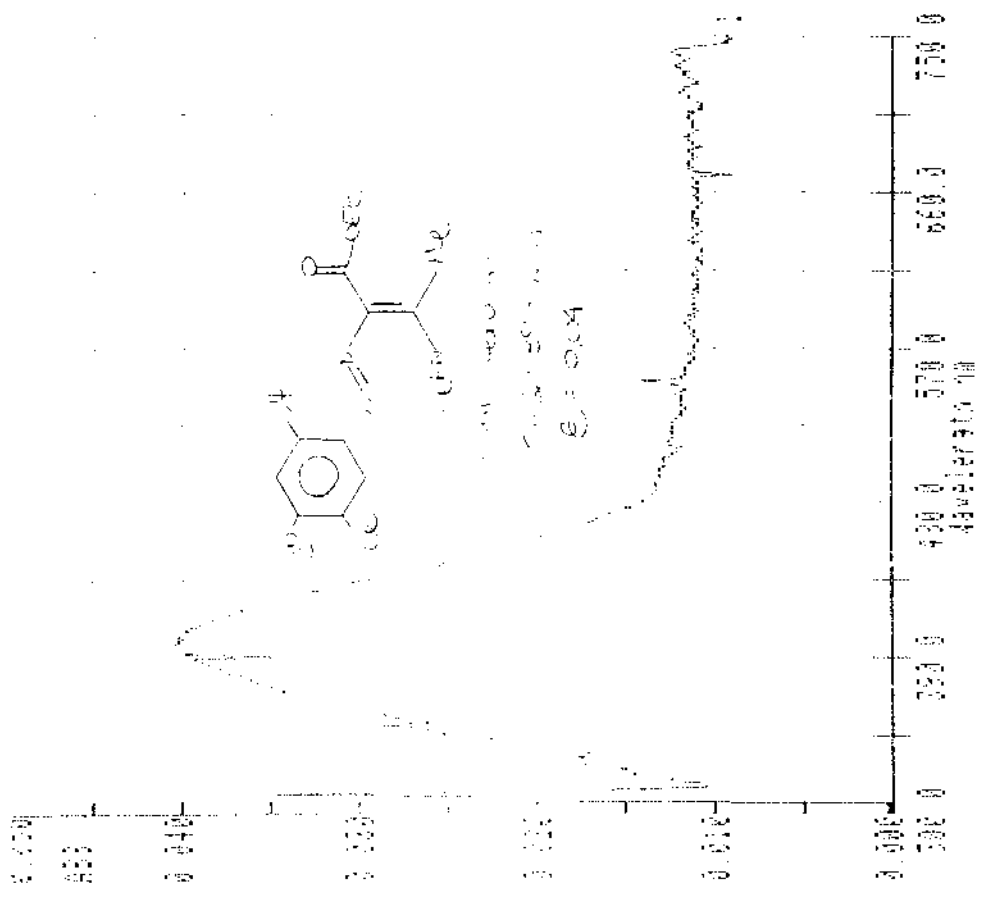
105- Espectro de massas de 8f.



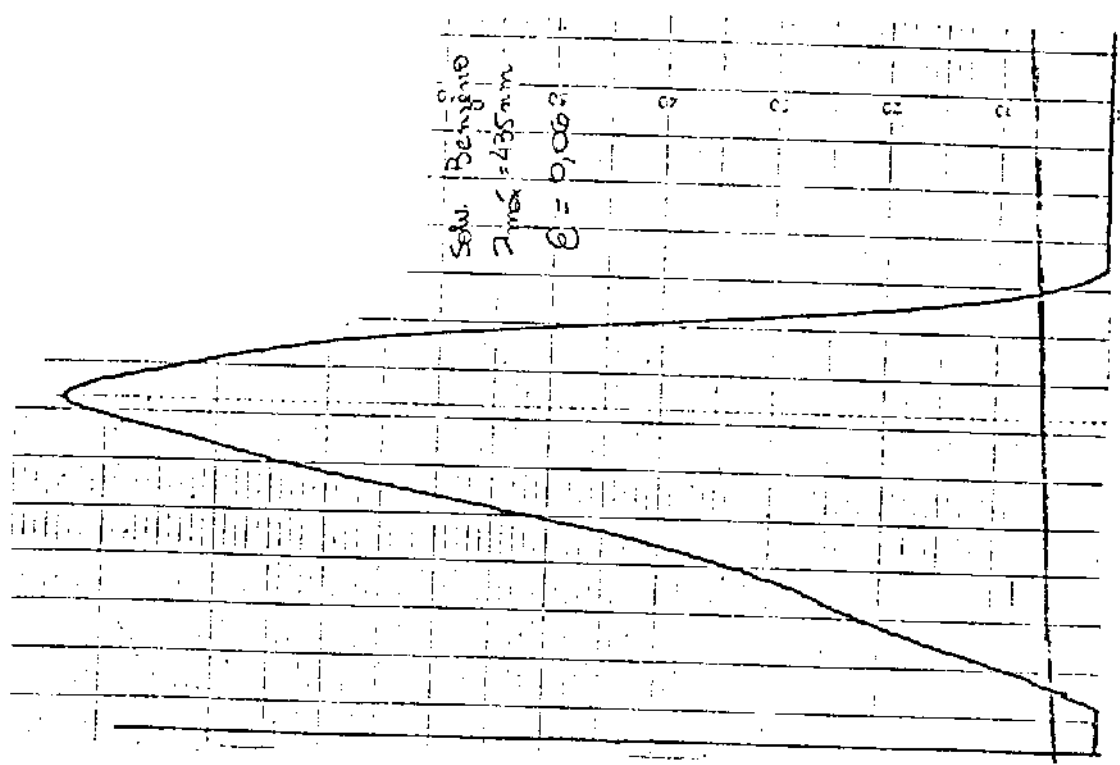
106- Espectro de massas de 8g.



107- Espectro de massas de 11.

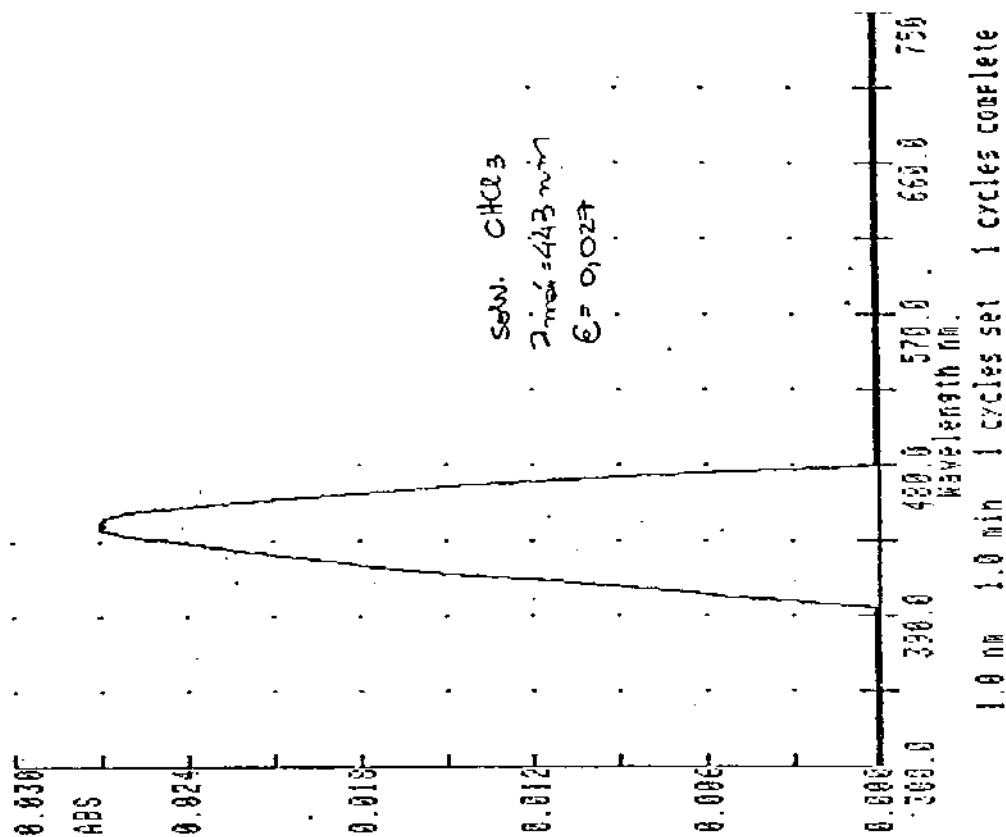


108- Espectro de UV-Vis de 6j.

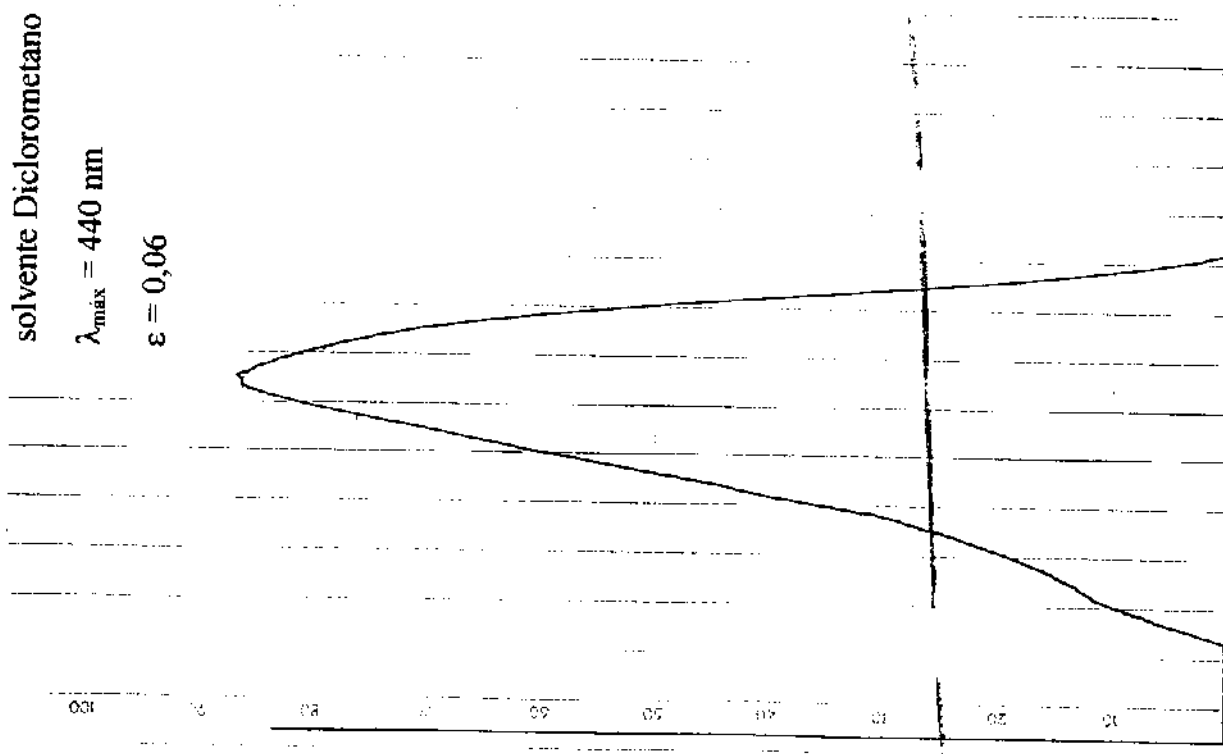


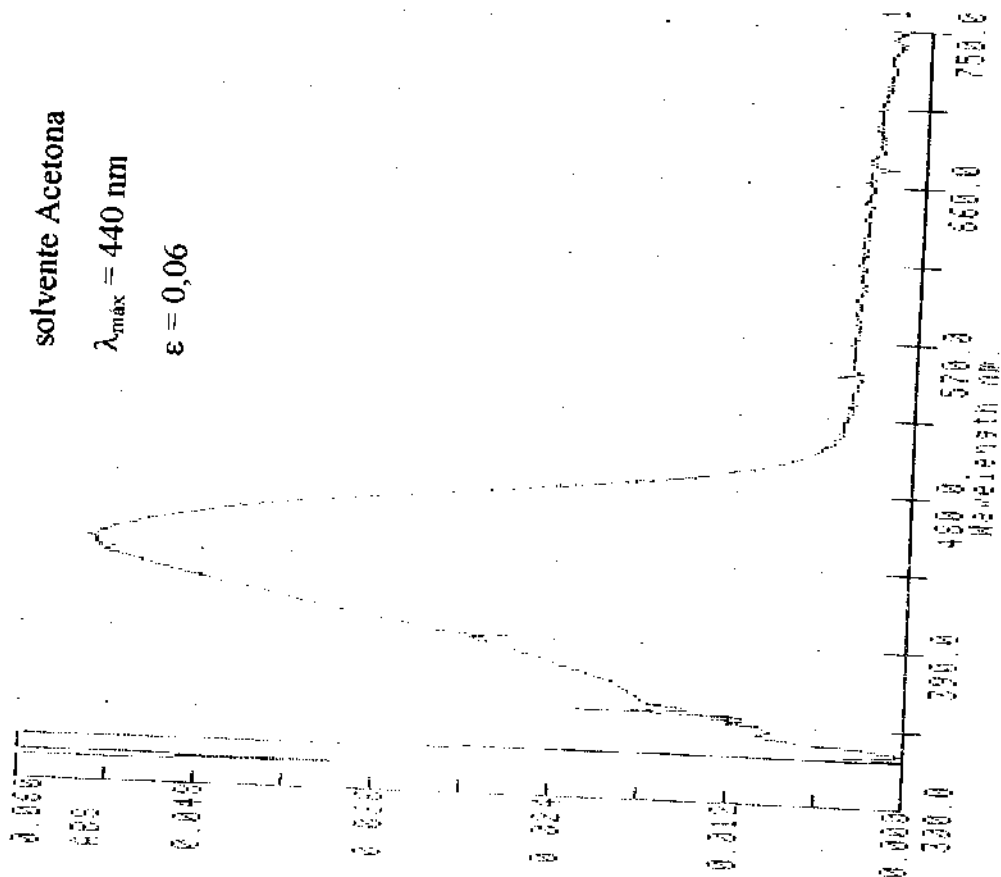
109- Espectro de UV-Vis de 6j.

110- Espectro de UV-Vis de 6j.

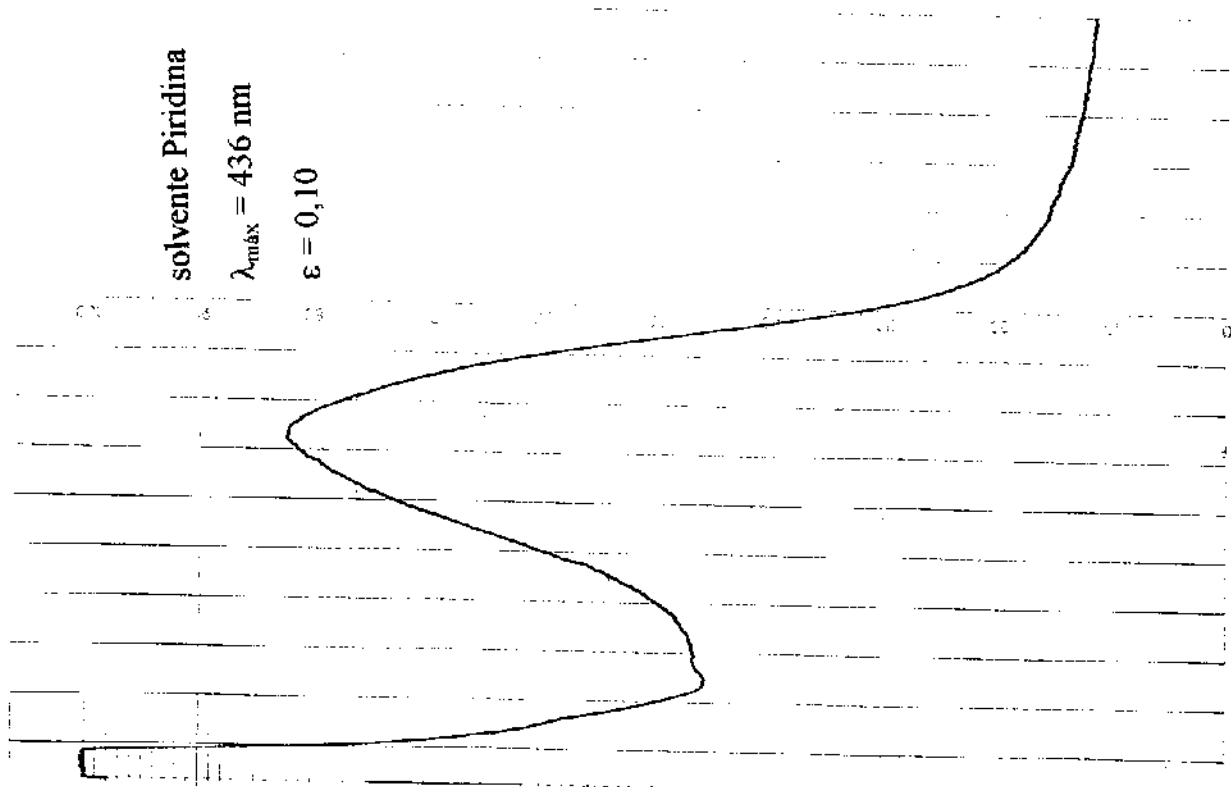


111- Espectro de UV-Vis de 6j.

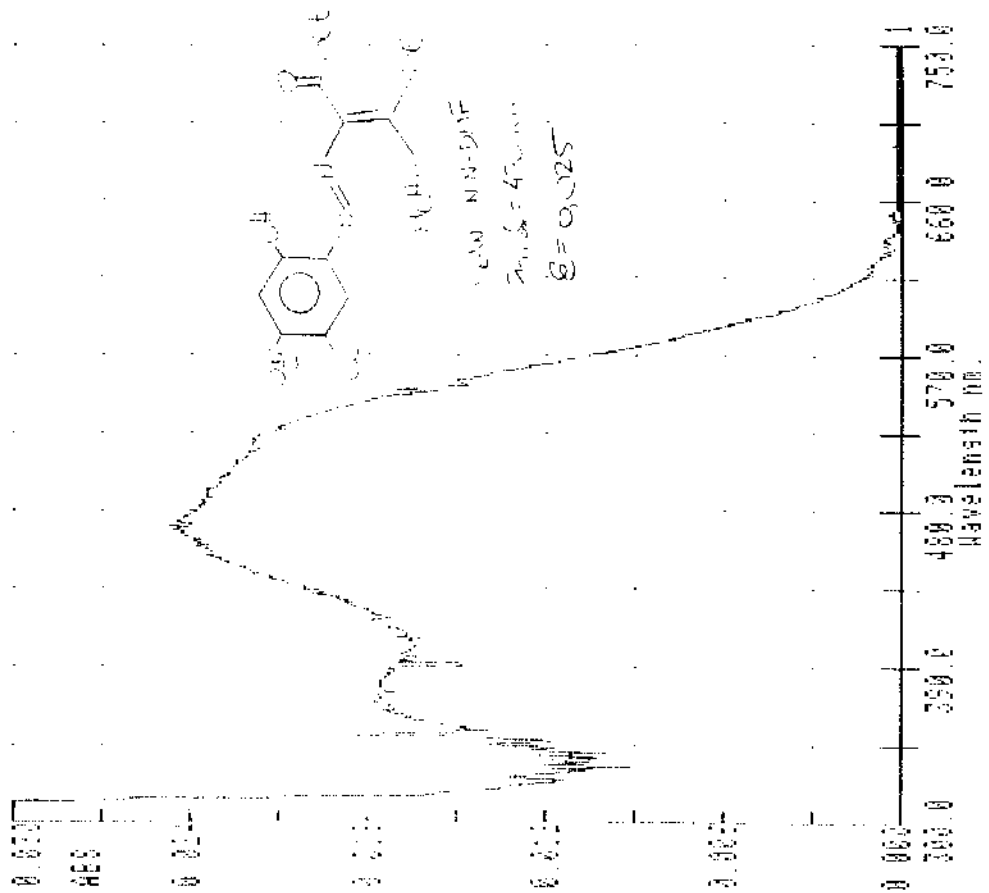




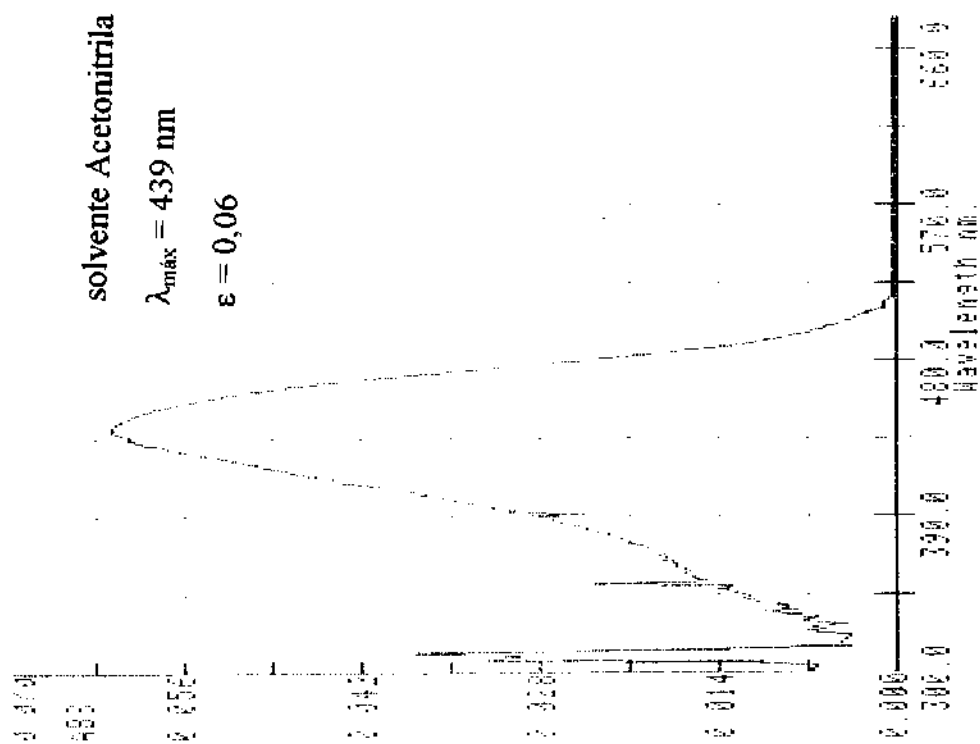
112- Espectro de UV-Vis de 6j.



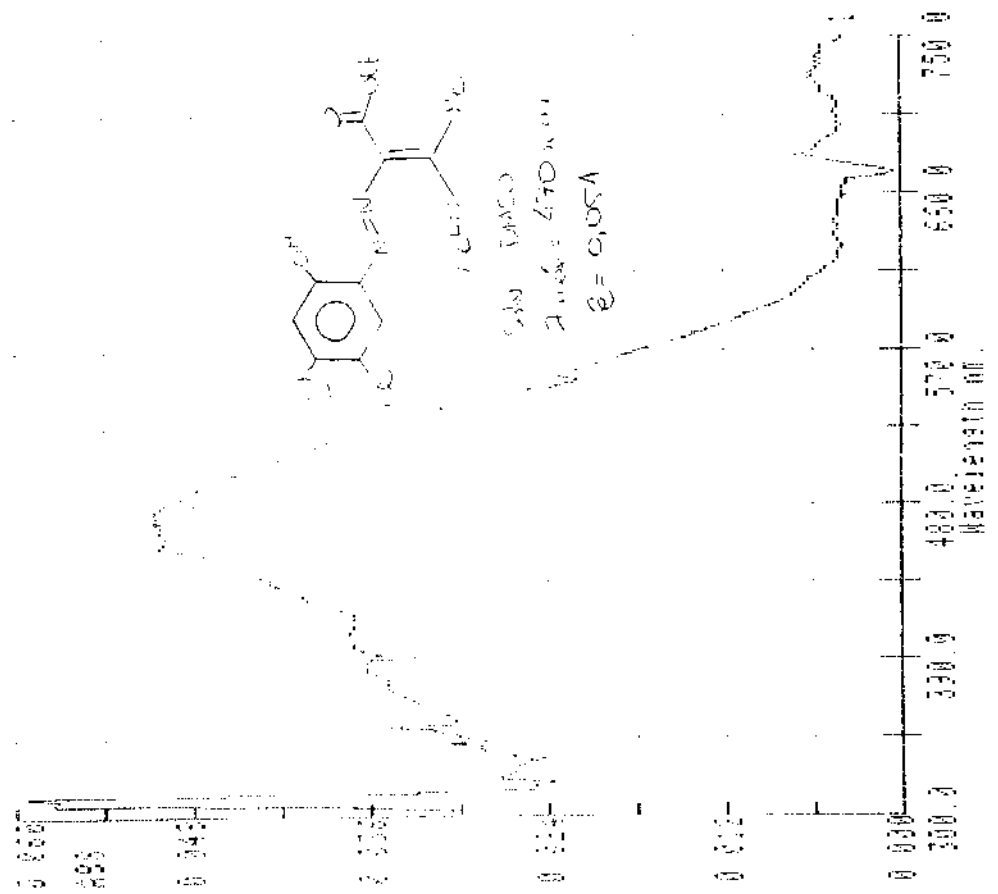
113- Espectro de UV-Vis de 6j.



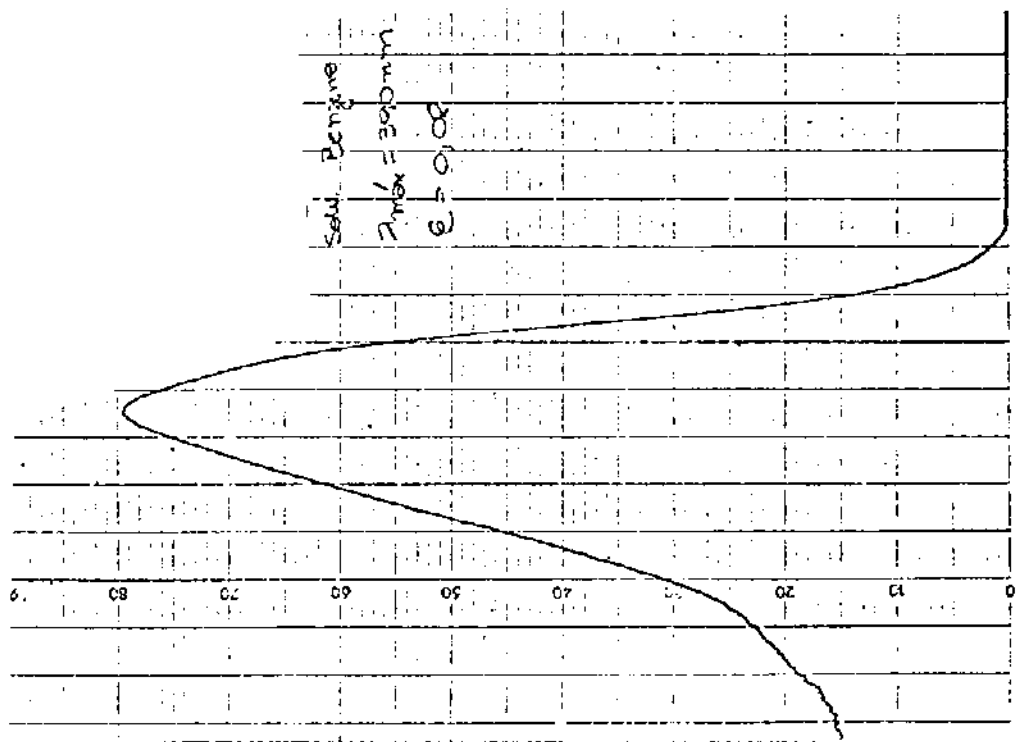
114- Espectro de UV-Vis de 6j.



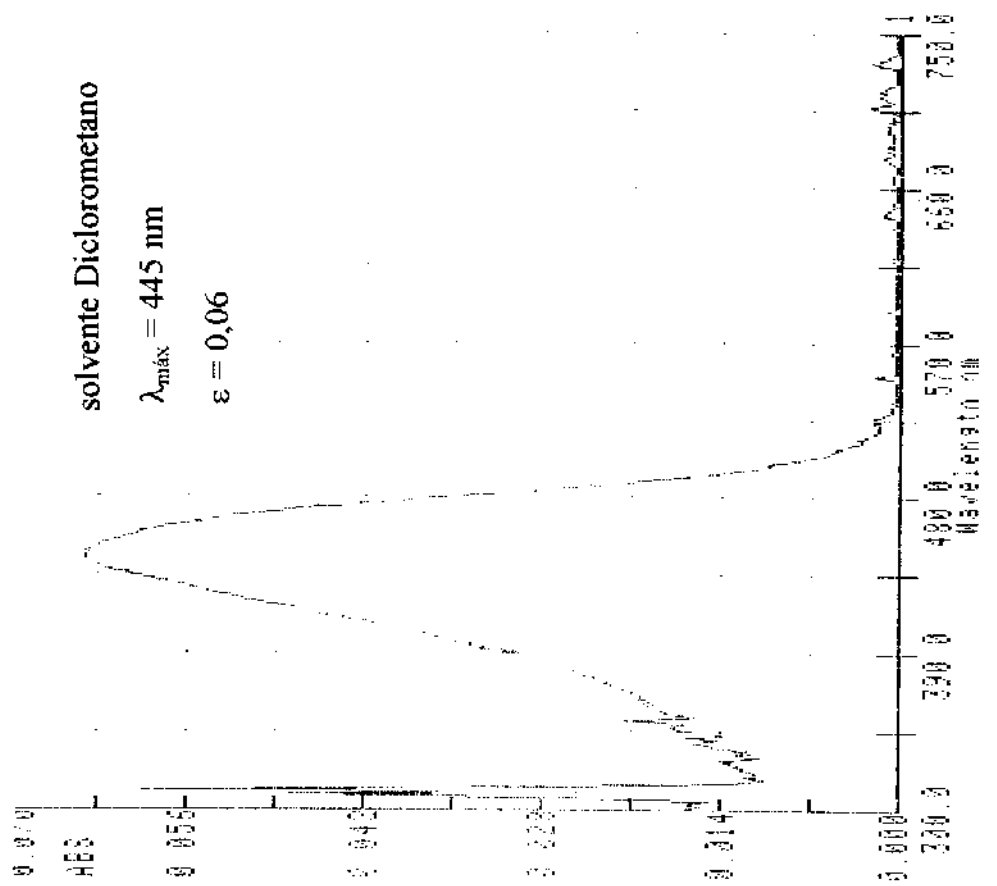
115- Espectro de UV-Vis de 6j.



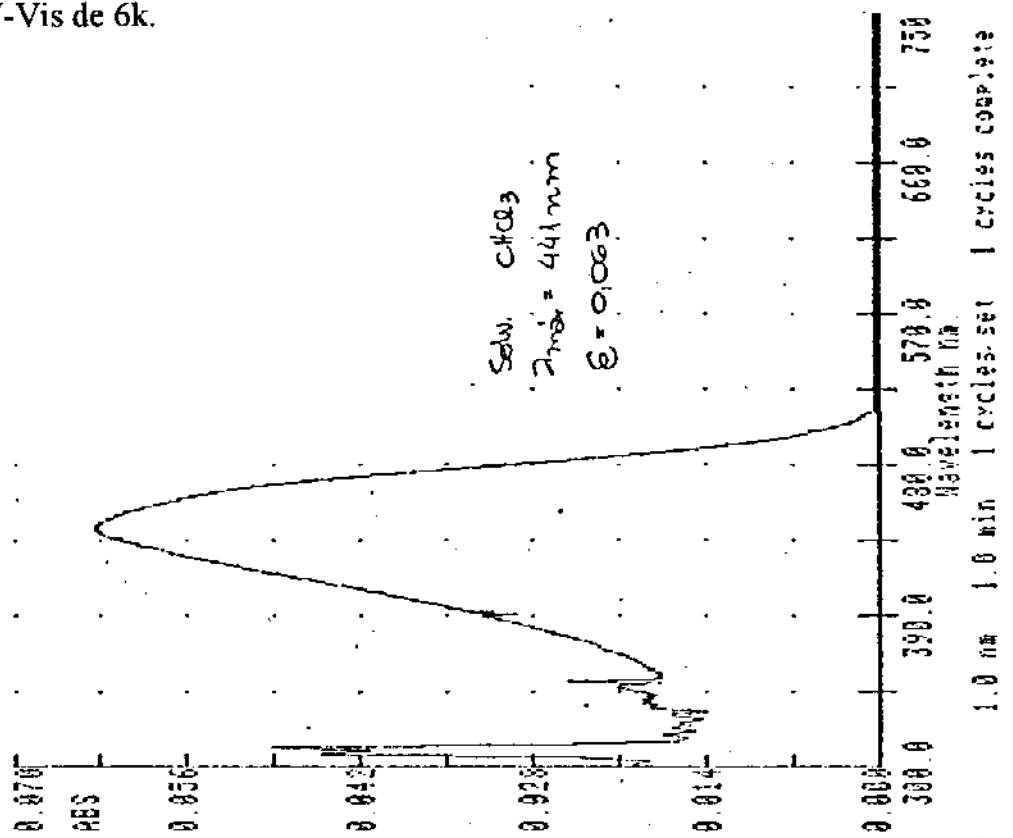
116- Espectro de UV-Vis de 6j.



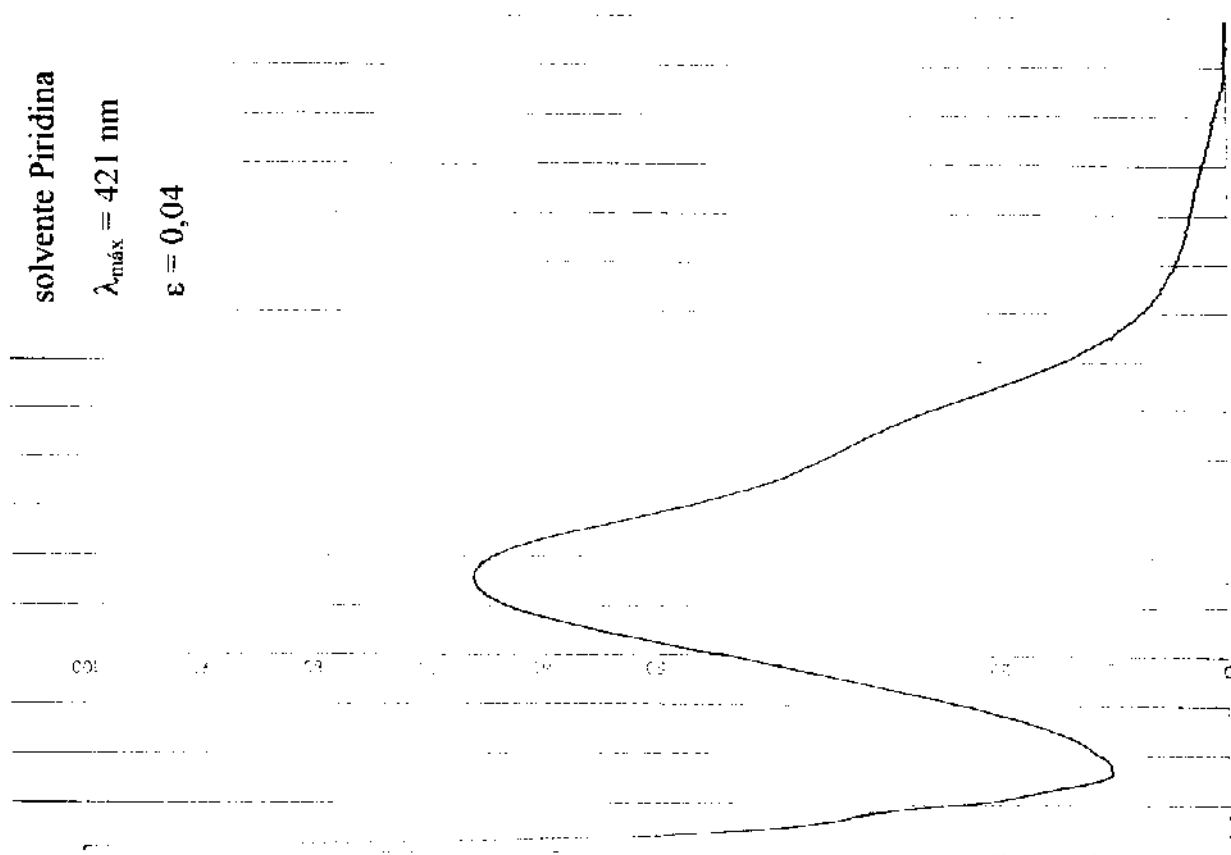
117- Espectro de UV-Vis de 6k.



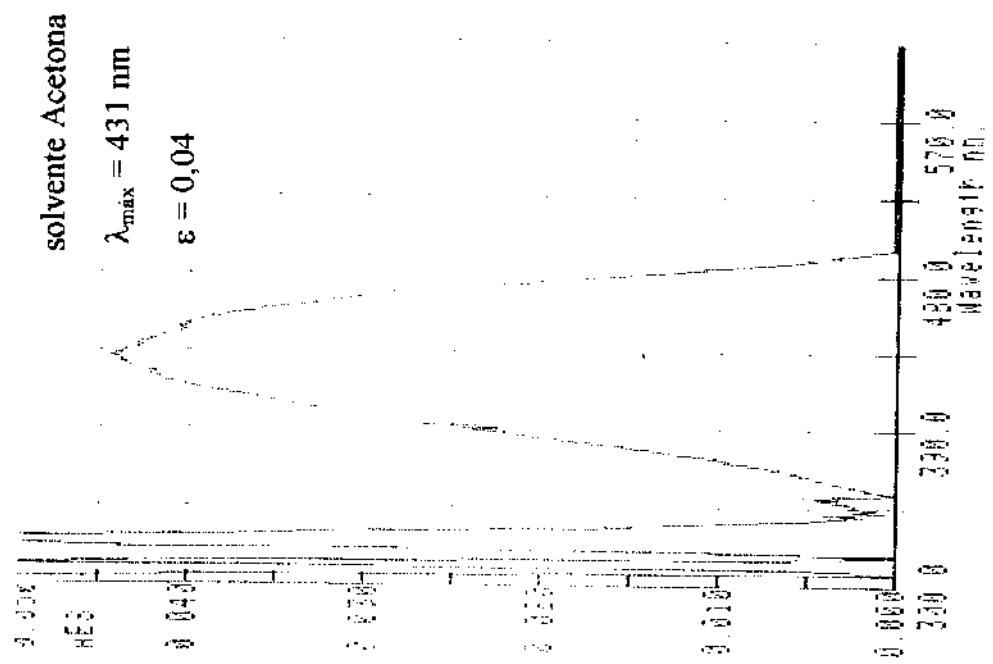
118- Espectro de UV-Vis de 6k.



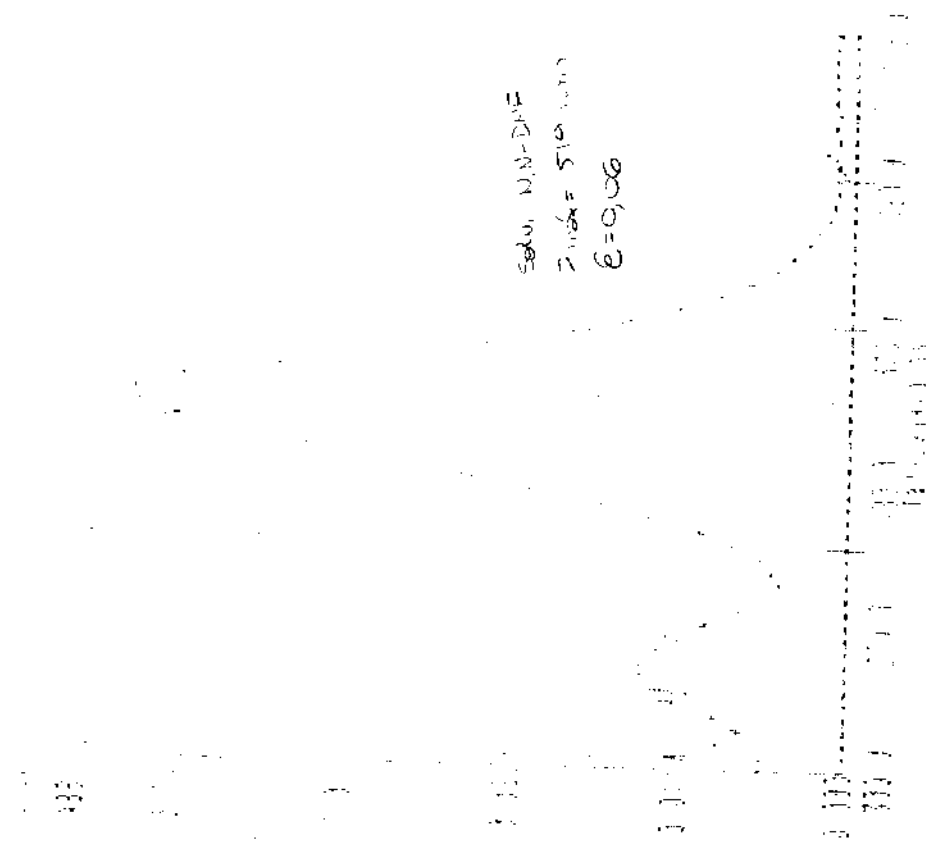
119- Espectro de UV-Vis de 6k.



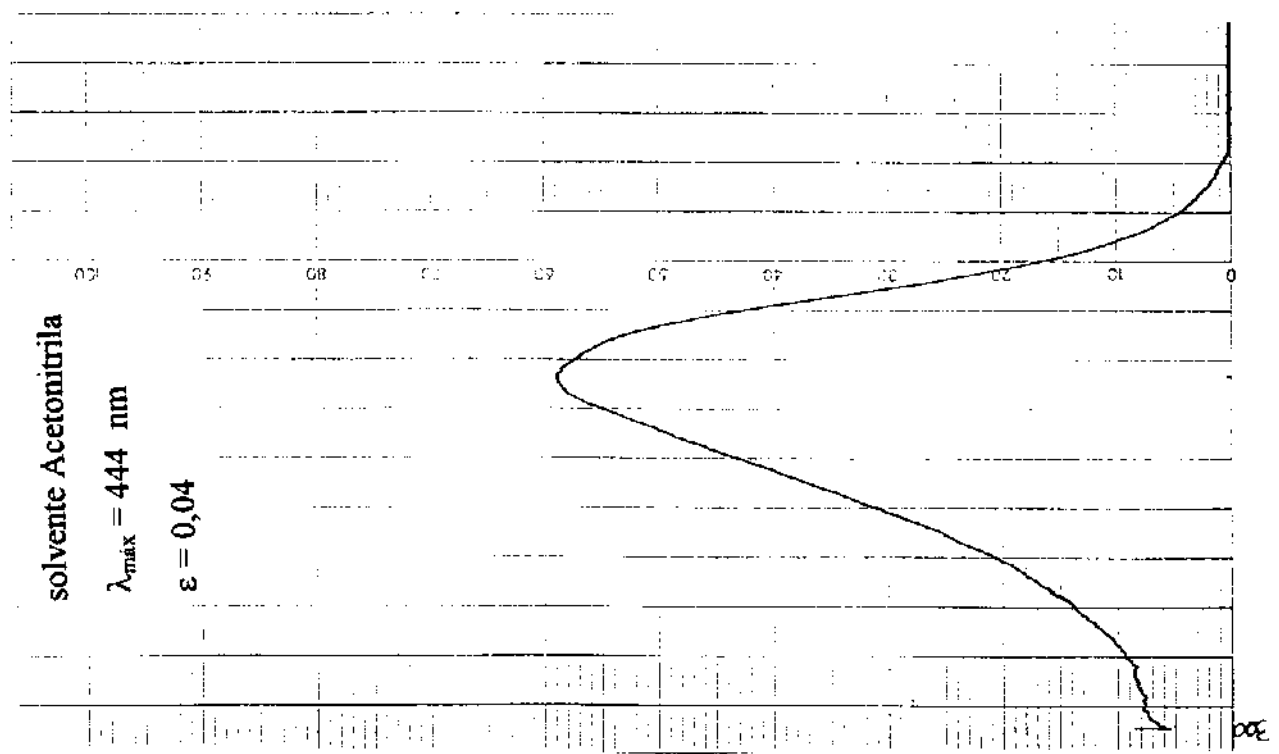
120- Espectro de UV-Vis de 6k.



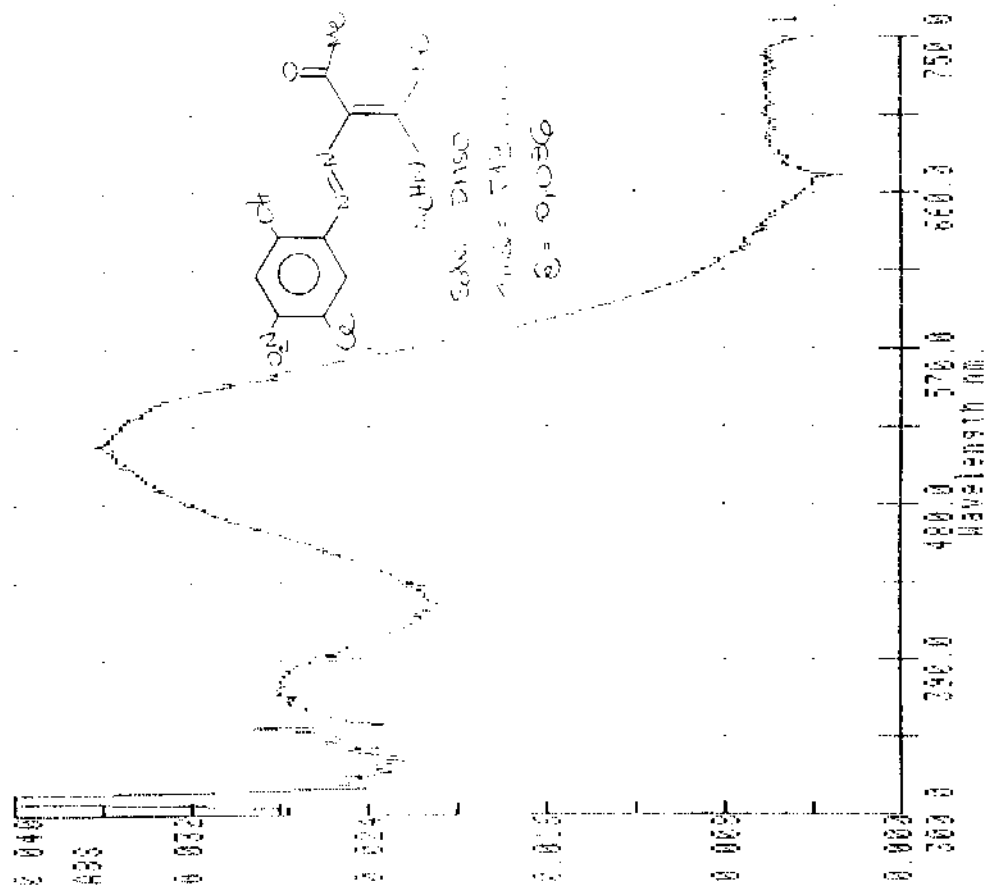
121- Espectro de UV-Vis de 6k.



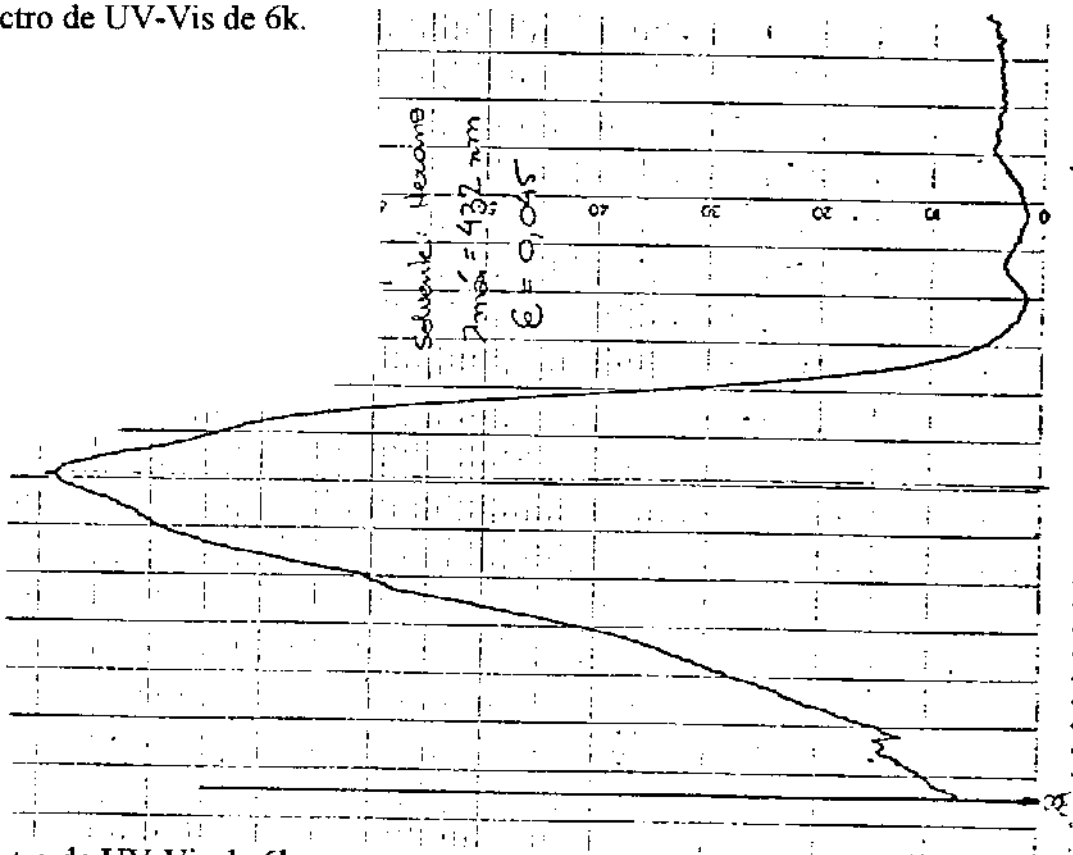
122- Espectro de UV-Vis de 6k.



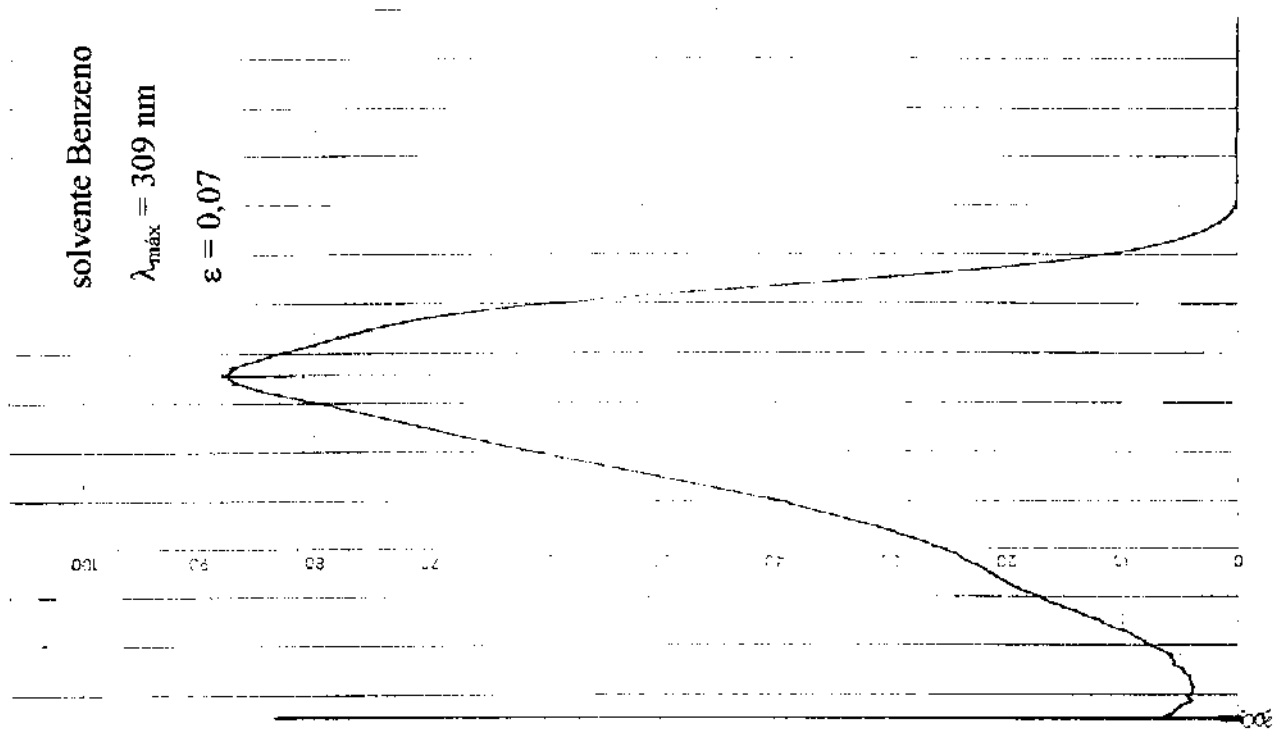
123- Espectro de UV-Vis de 6k.



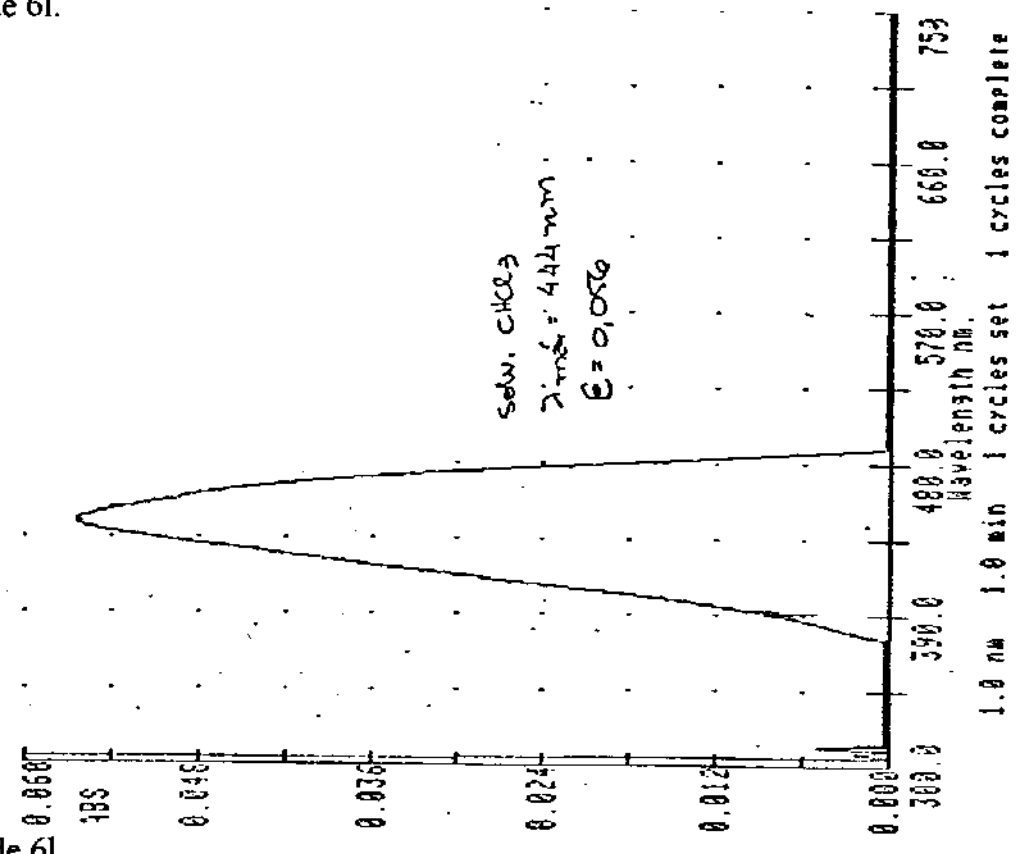
124- Espectro de UV-Vis de 6k.



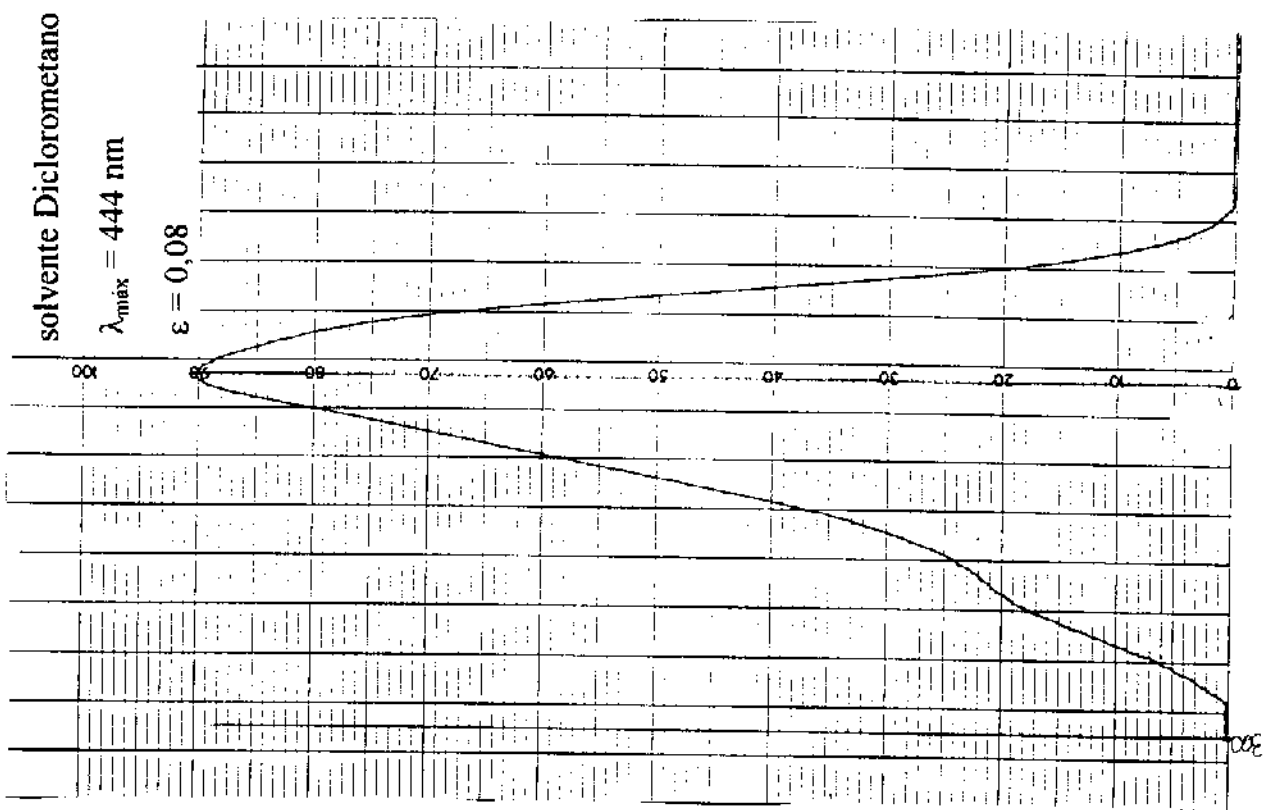
125- Espectro de UV-Vis de 6l.



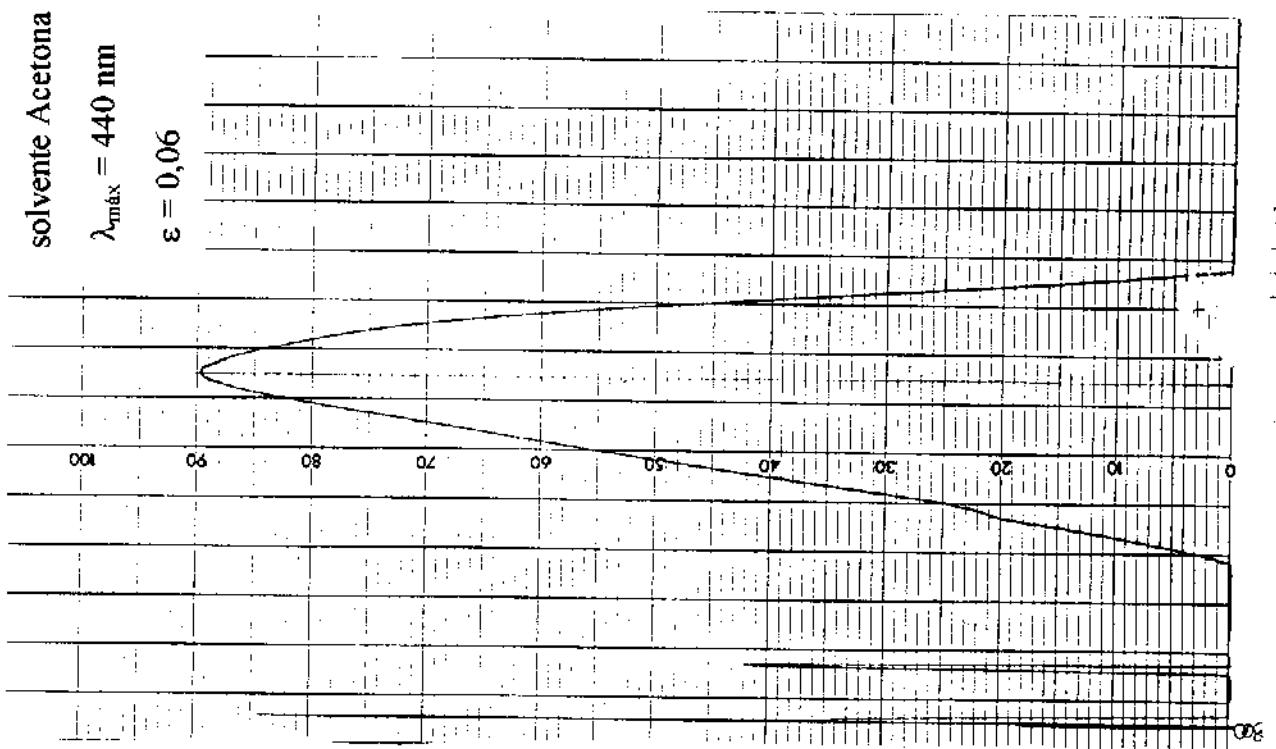
126- Espectro de UV-Vis de 6l.



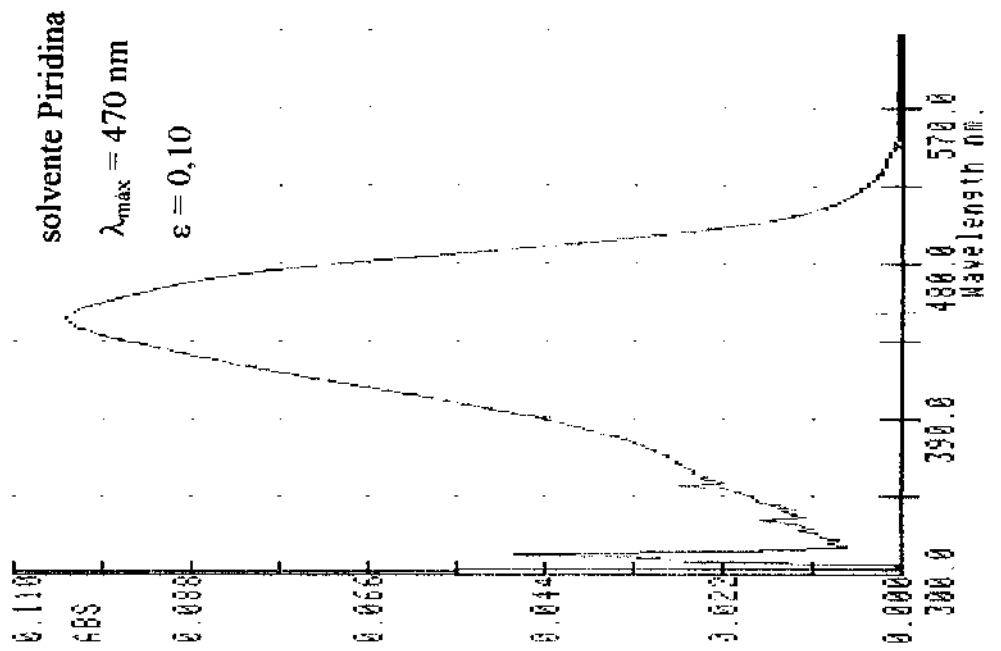
127- Espectro de UV-Vis de 6l.



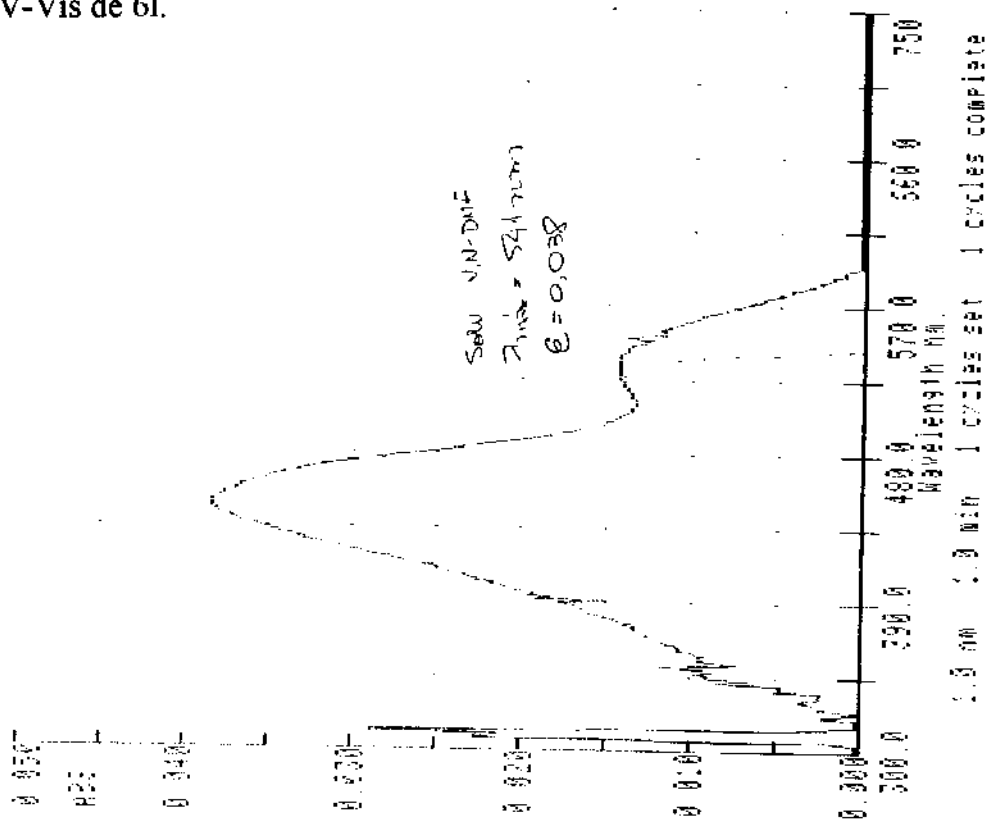
128- Espectro de UV-Vis de 6I.



129- Espectro de UV-Vis de 6I.

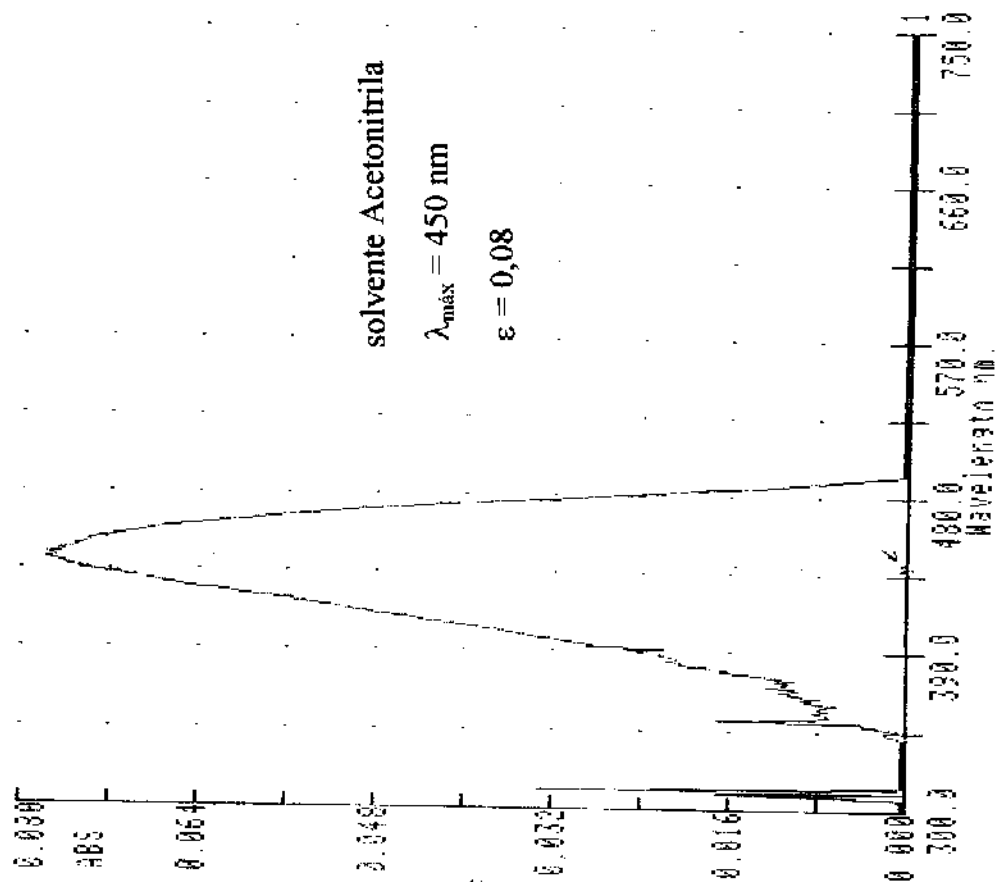


130- Espectro de UV-Vis de 6l.

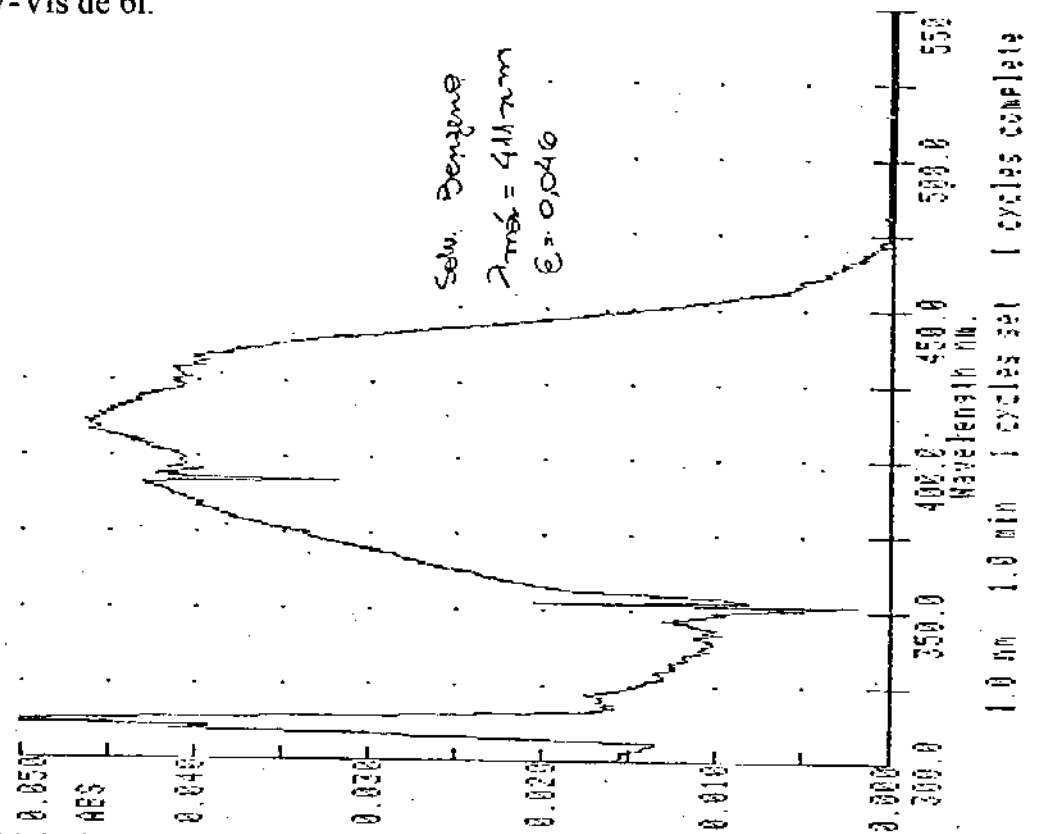


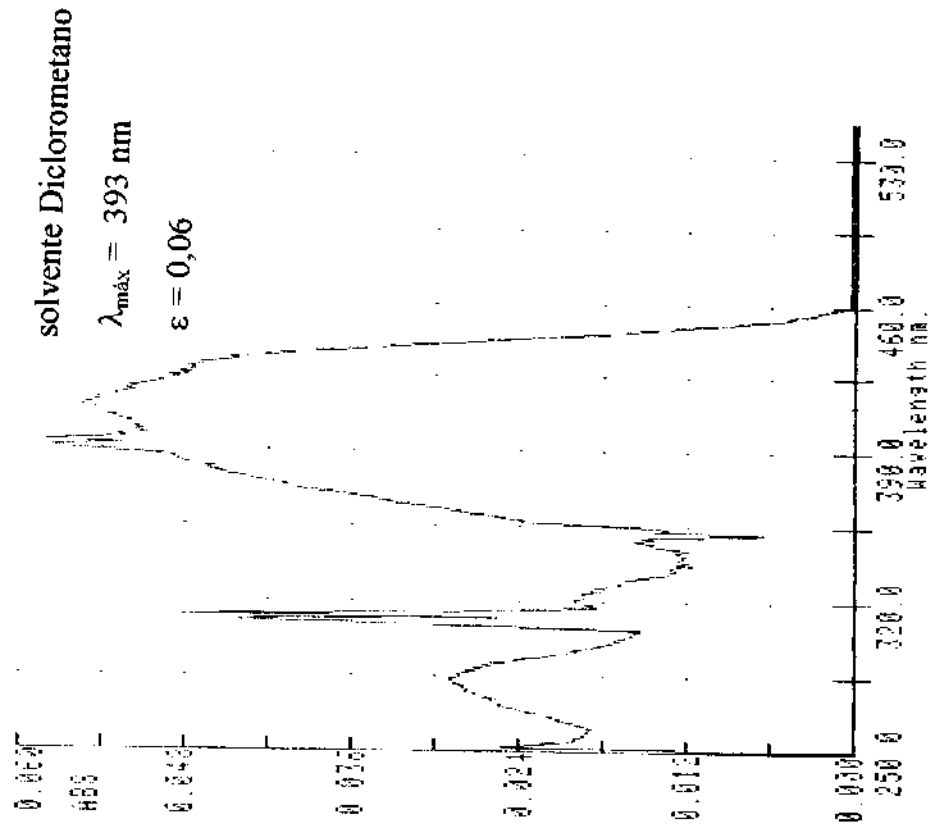
131- Espectro de UV-Vis de 6l.

132- Espectro de UV-Vis de 6l.

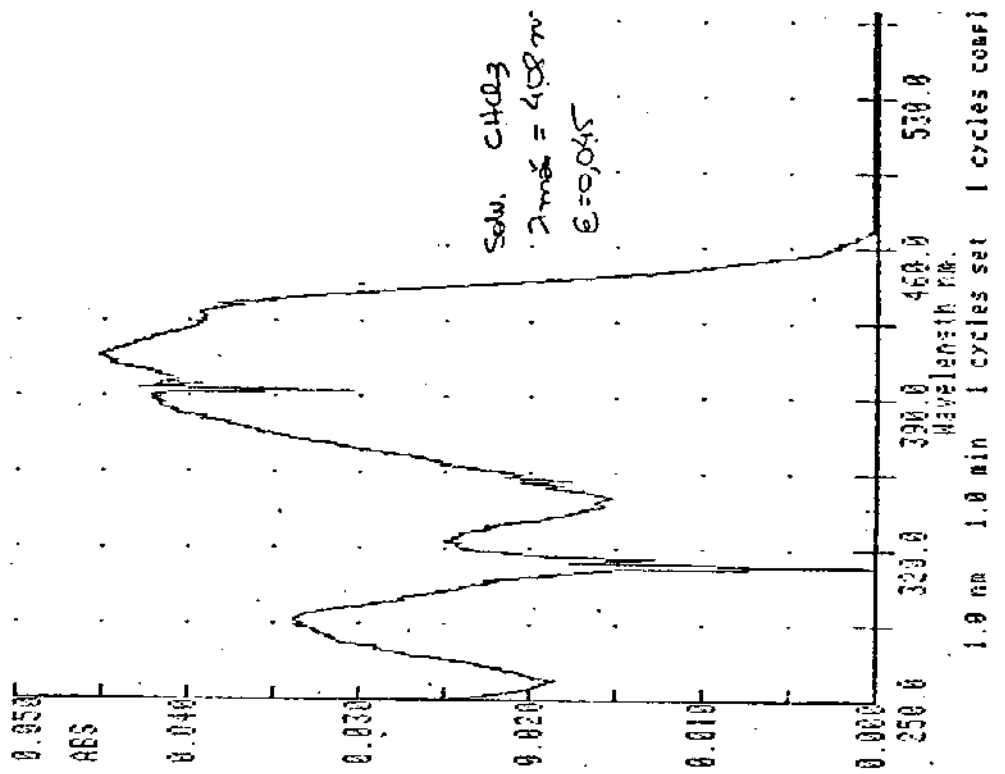


133- Espectro de UV-Vis de 6o.

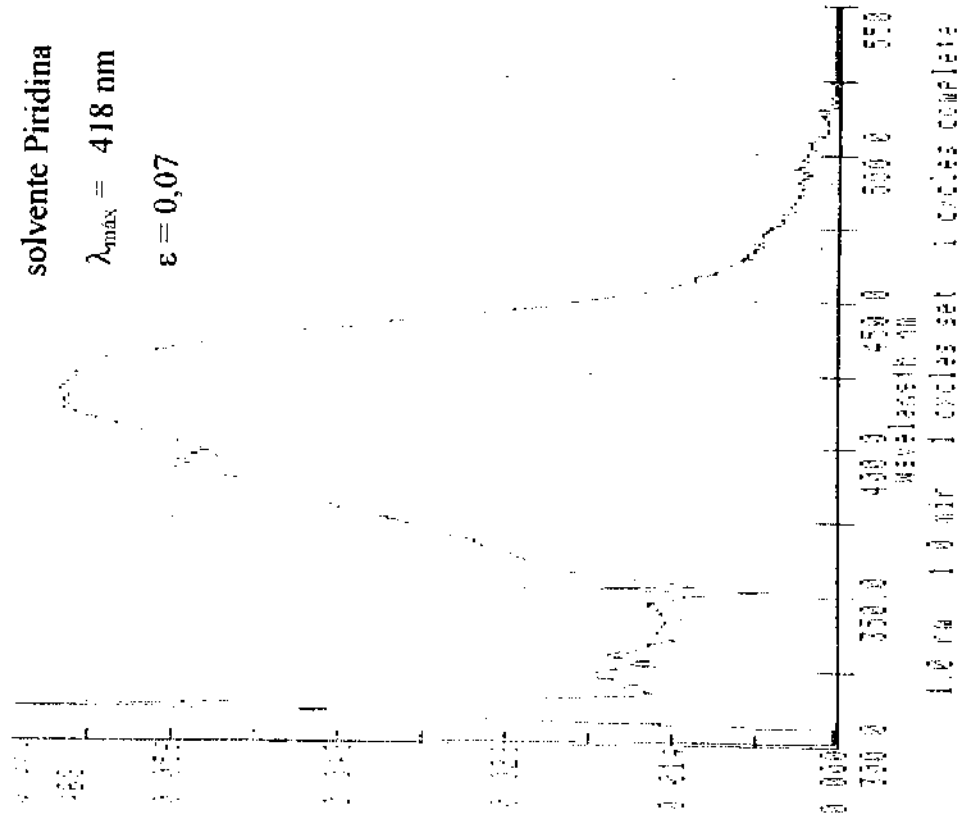




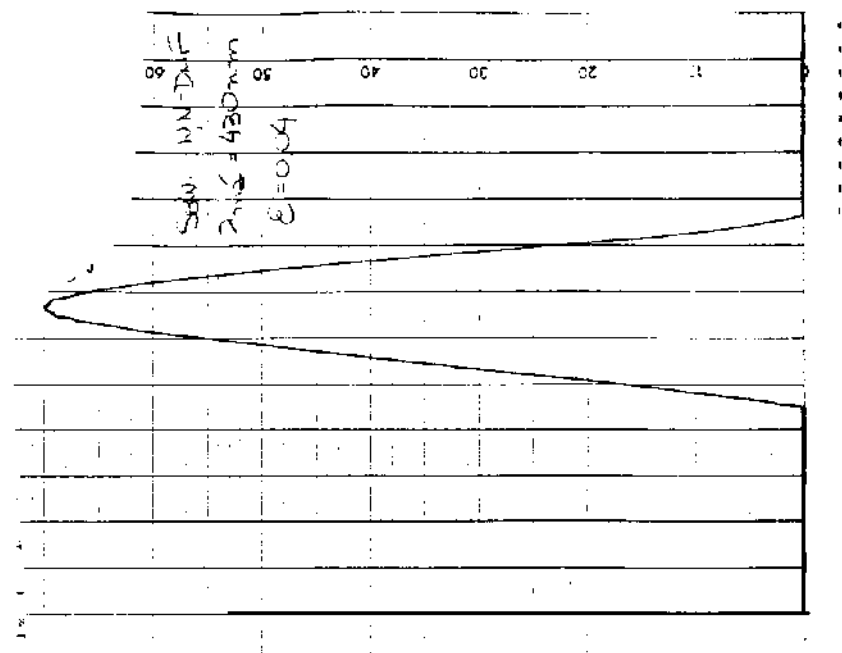
134- Espectro de UV-Vis de 60.



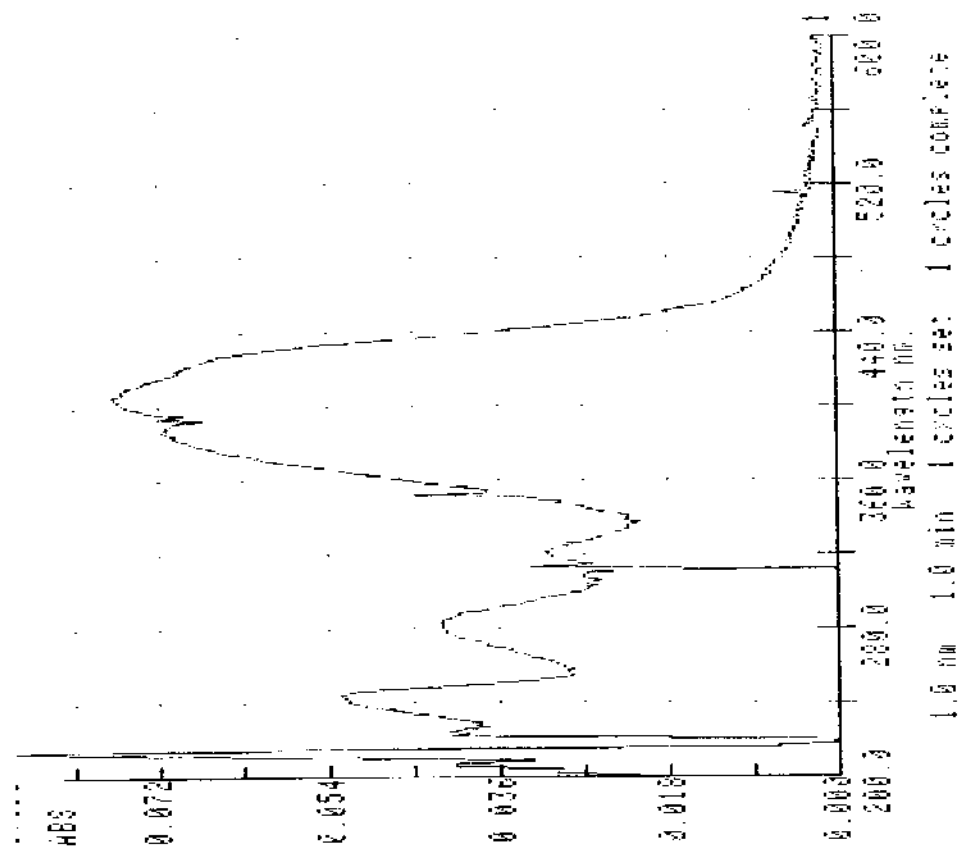
135- Espectro de UV-Vis de 60.



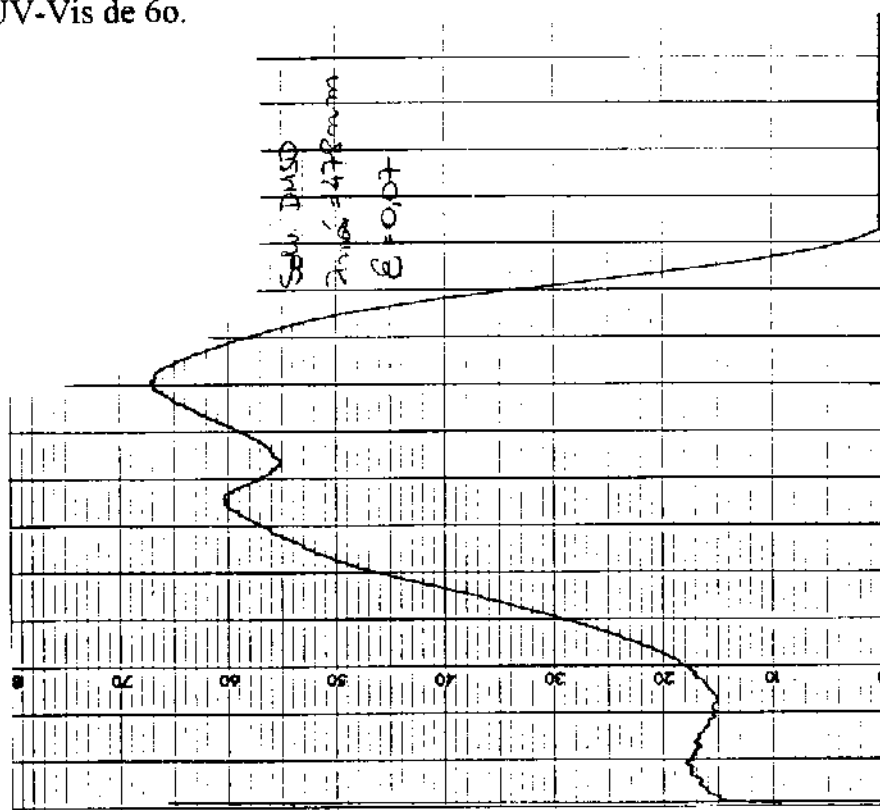
136- Espectro de UV-Vis de 60.



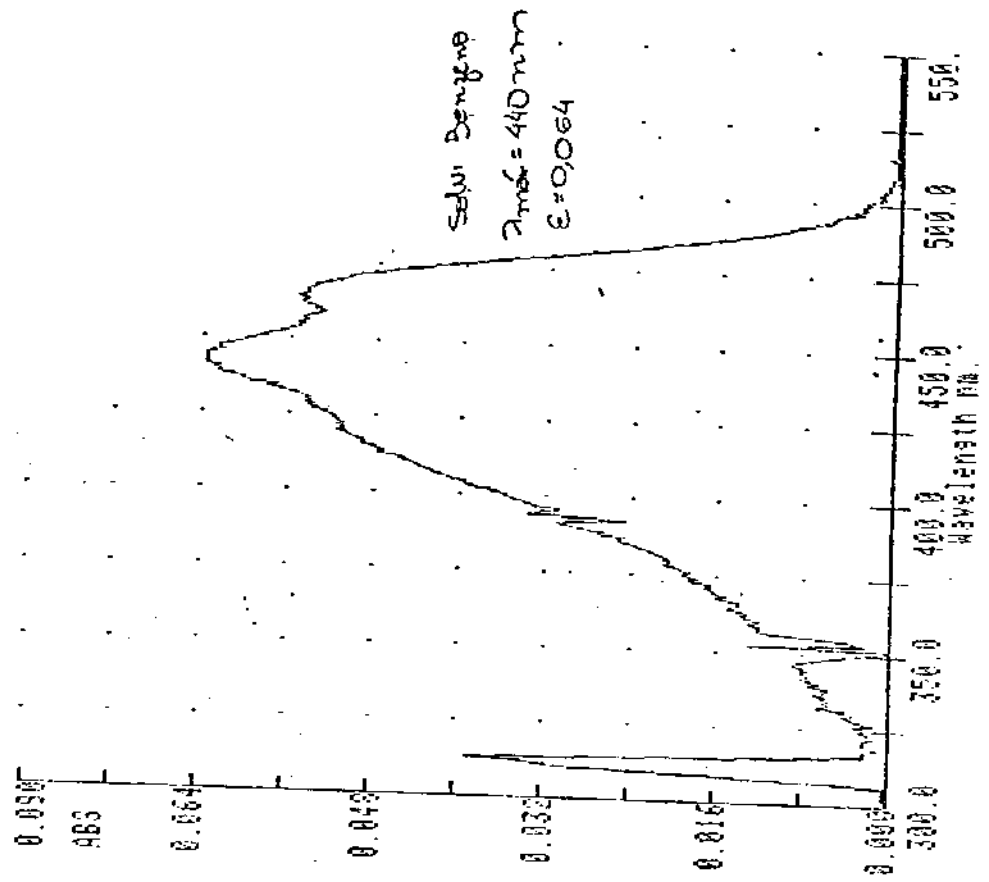
137- Espectro de UV-Vis de 60.



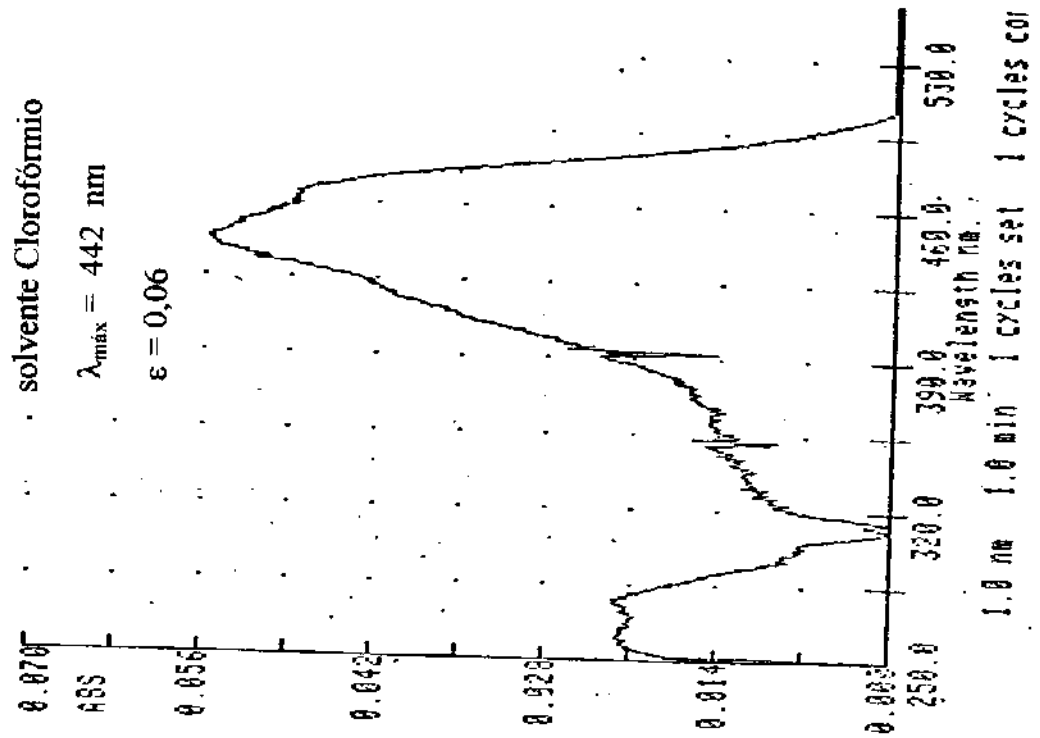
138- Espectro de UV-Vis de 60.



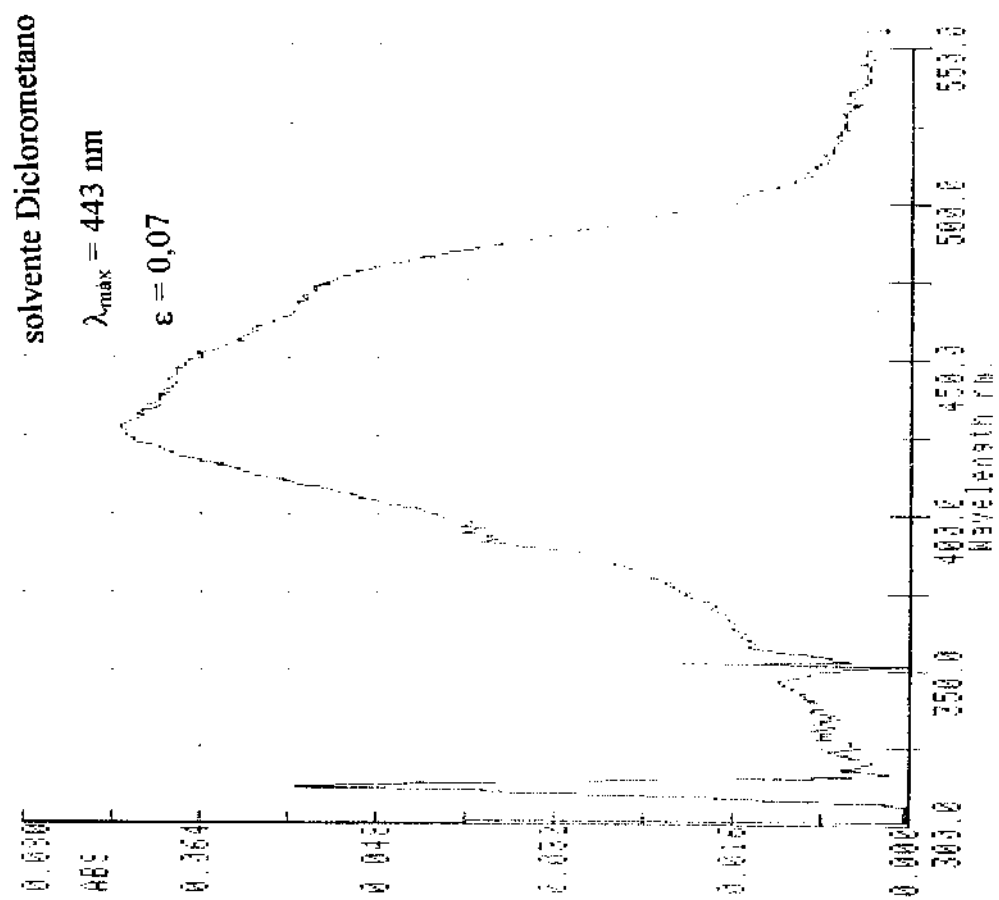
138- Espectro de UV-Vis de 60.



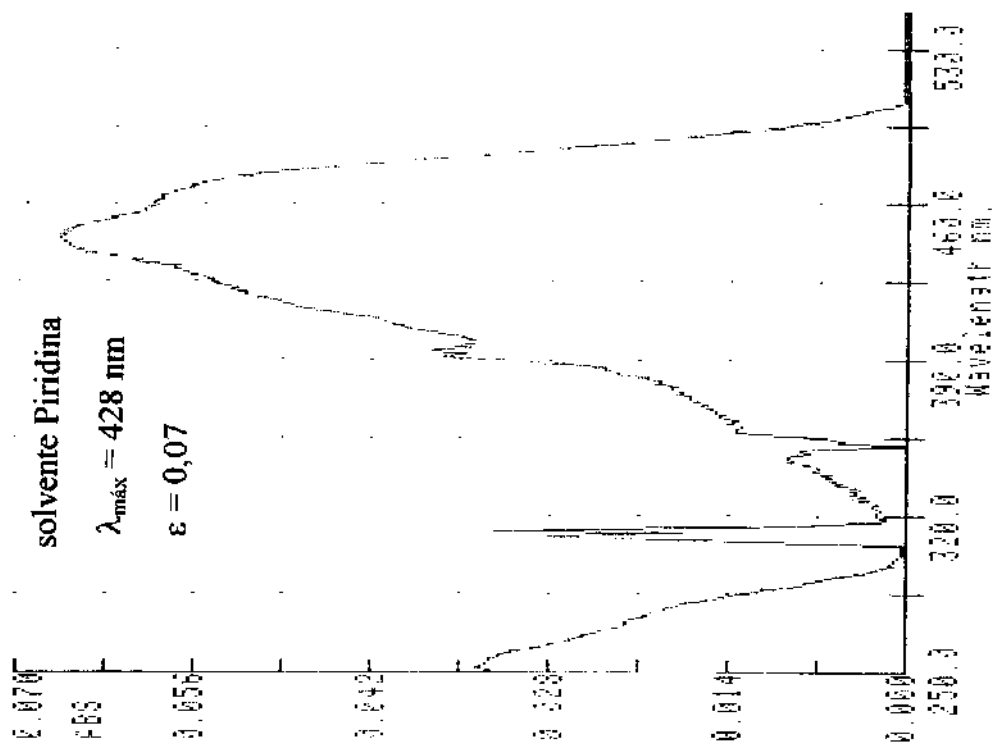
139- Espectro de UV-Vis de 6q.



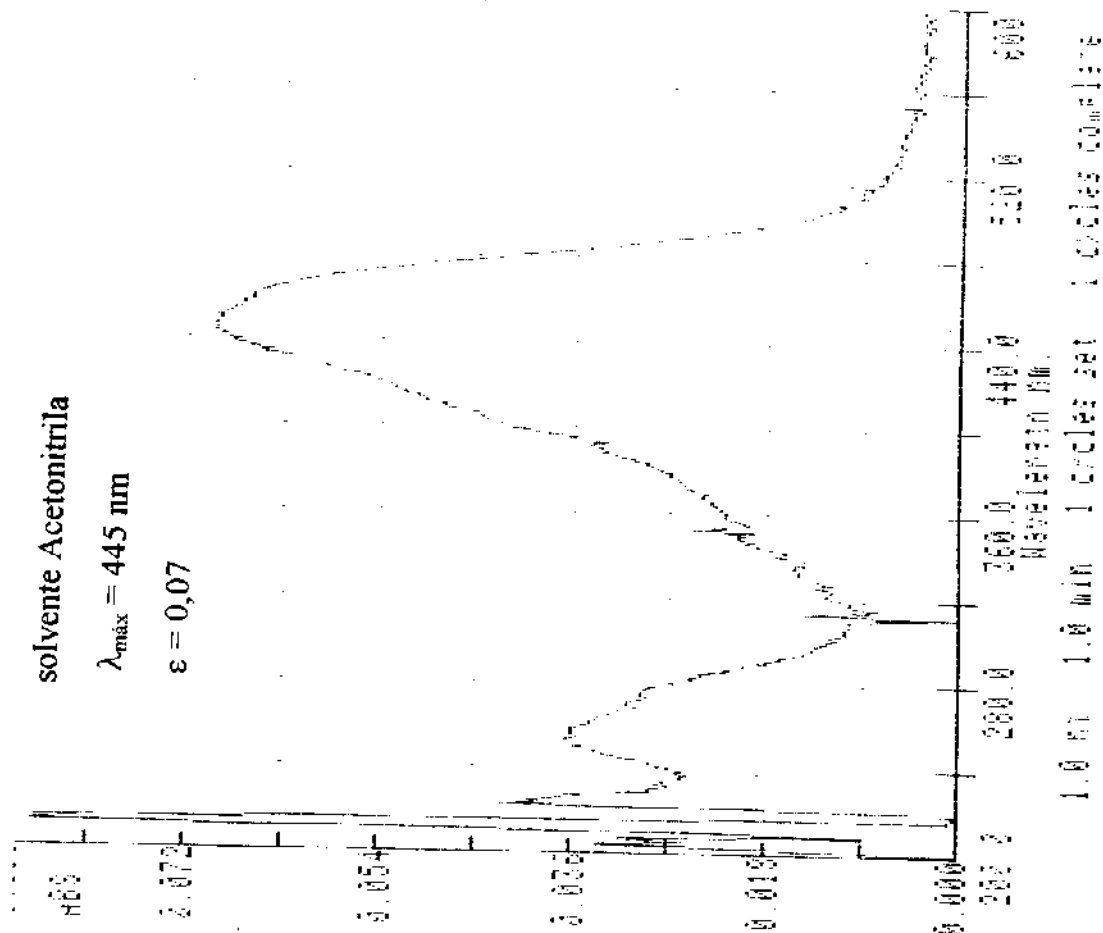
140- Espectro de UV-Vis de 6q.



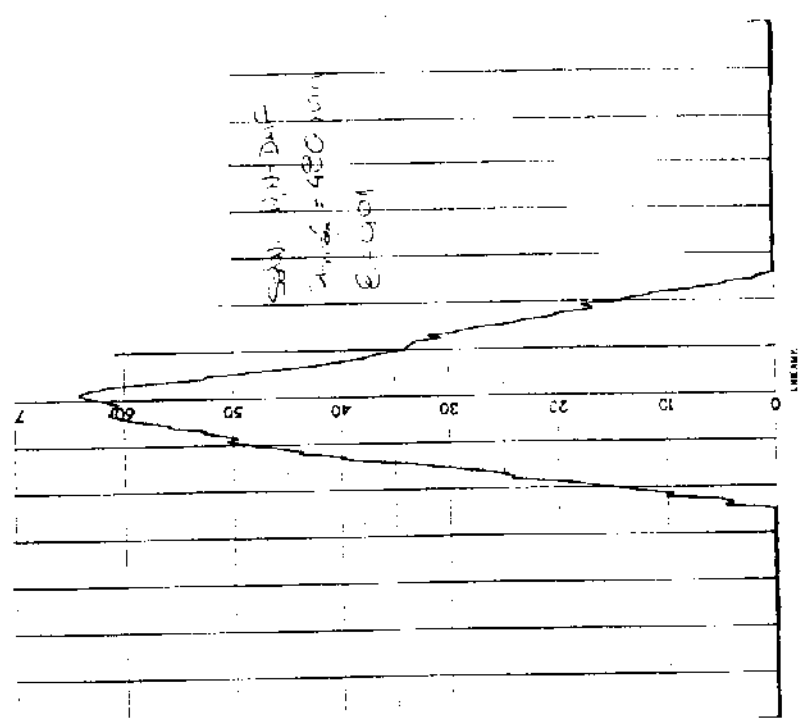
141- Espectro de UV-Vis de 6q.



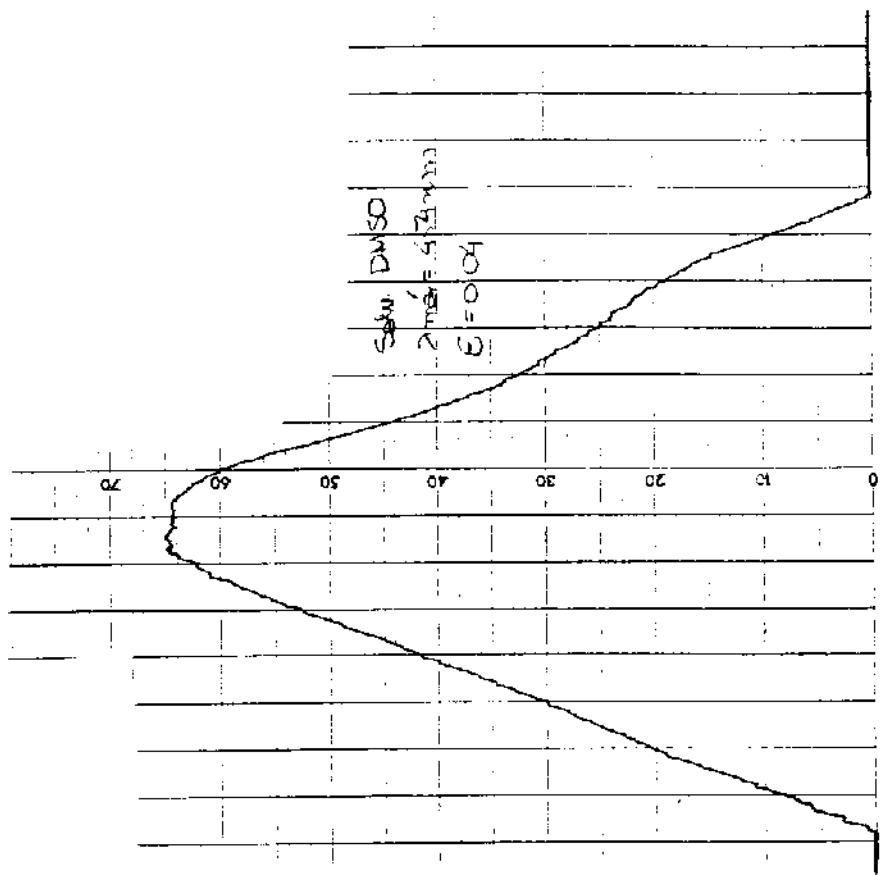
142- Espectro de UV-Vis de 6q



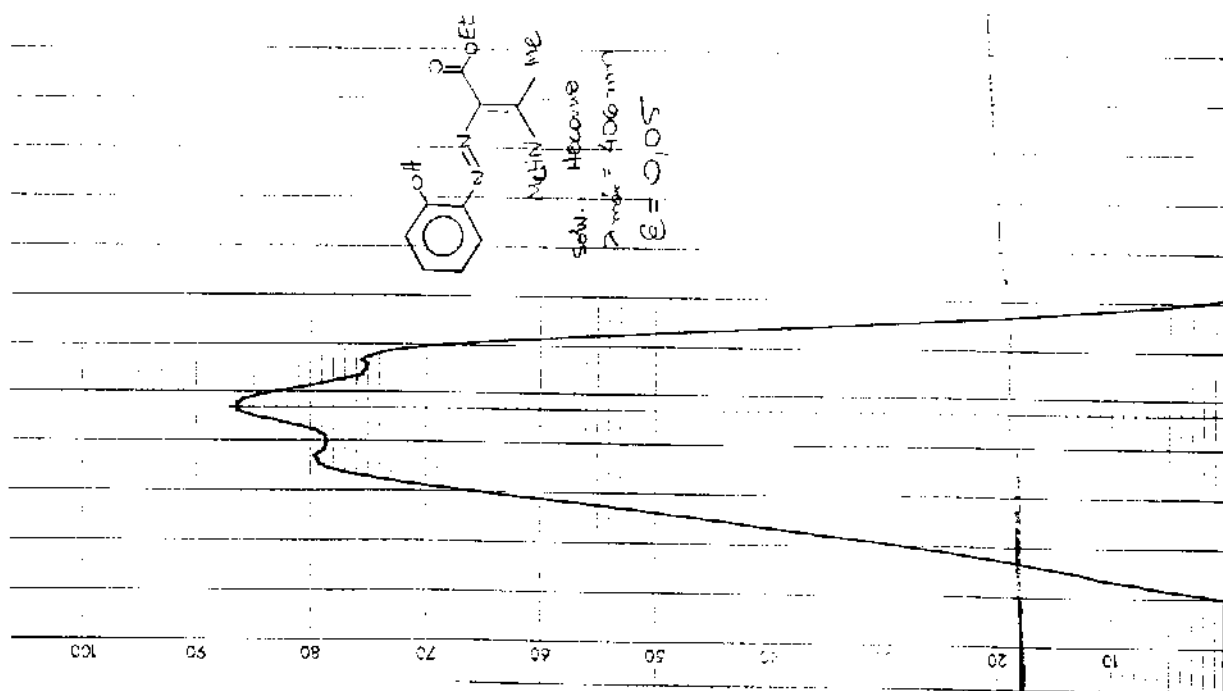
143- Espectro de UV-Vis de 6q.



144- Espectro de UV-Vis de 6q.

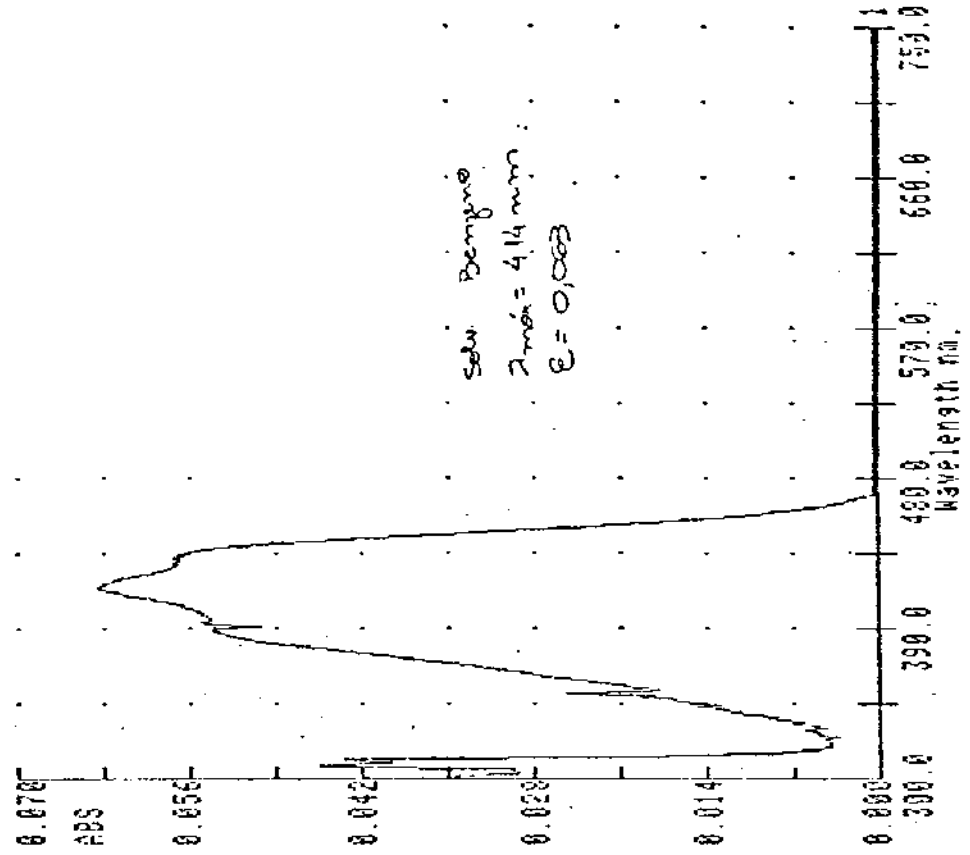


145- Espectro de UV-Vis de 6q.

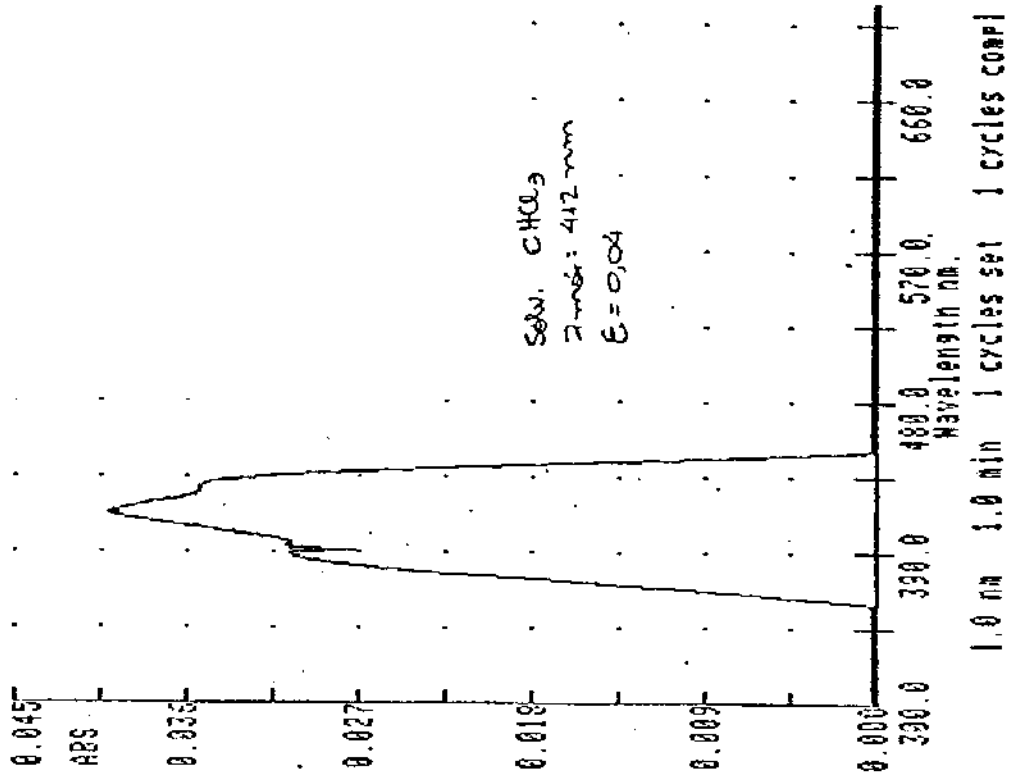


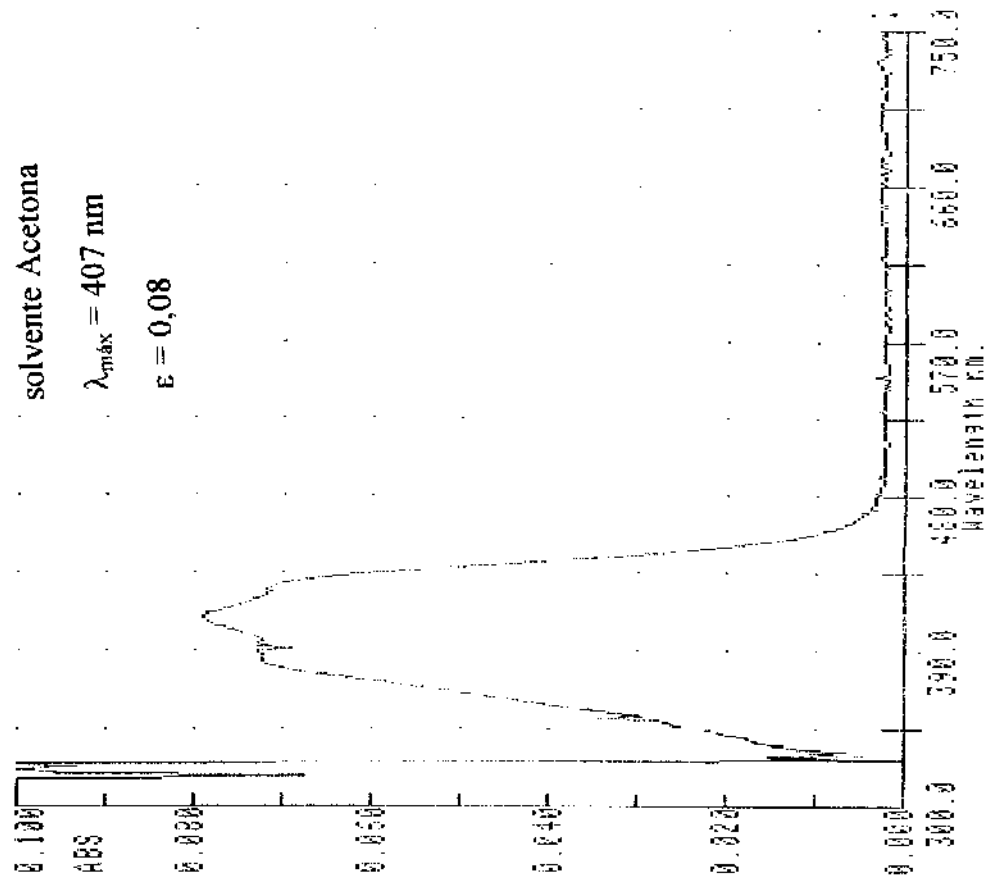
146- Espectro de UV-Vis de 6a.

147- Espectro de UV-Vis de 6a.

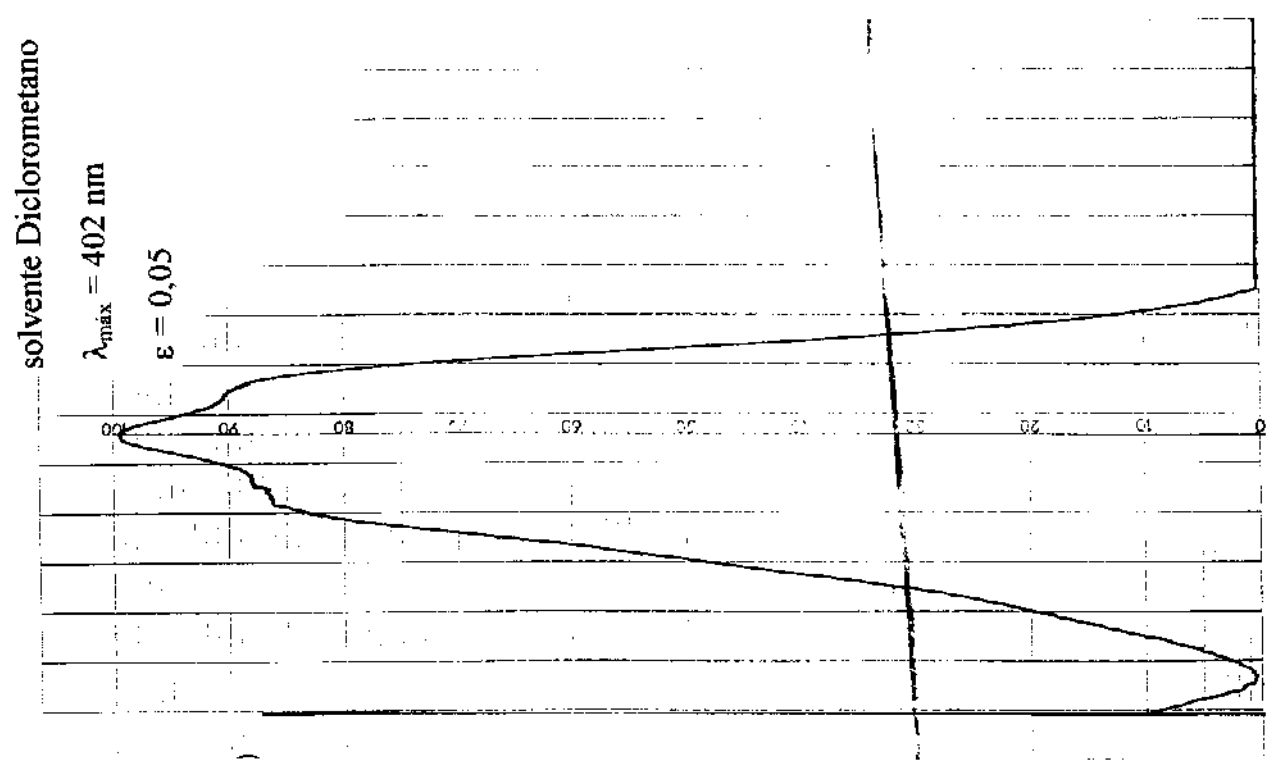


148- Espectro de UV-Vis de 6a.

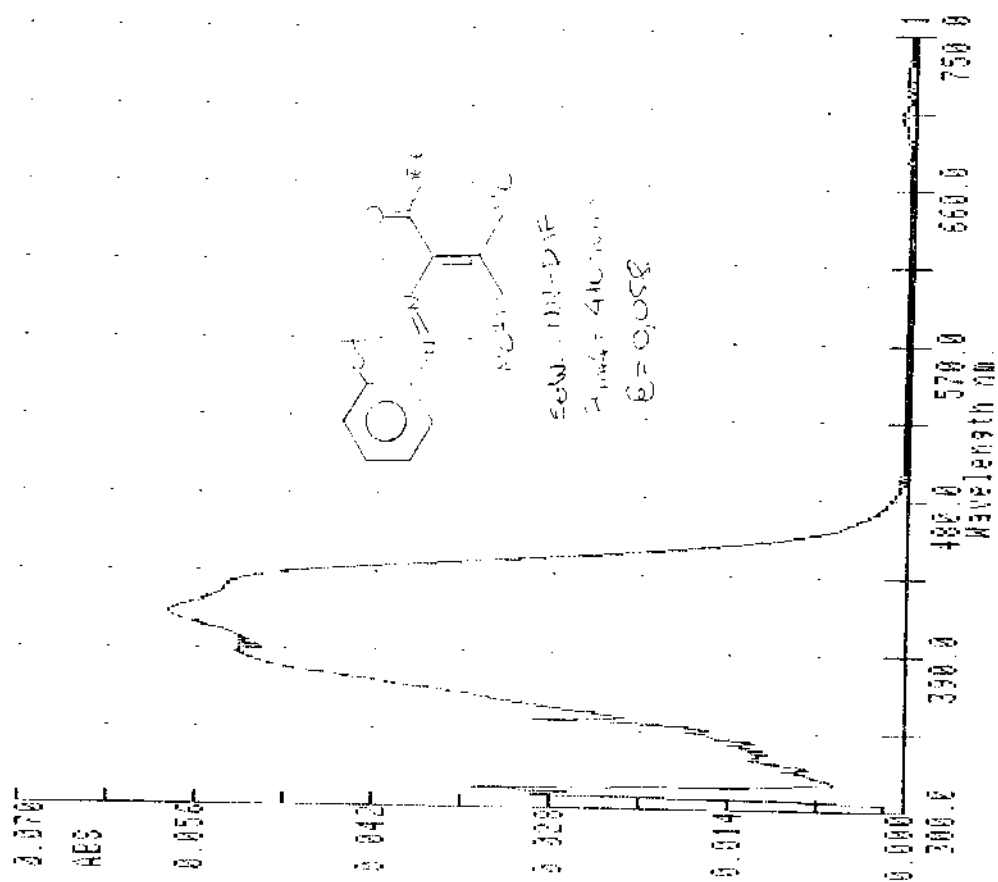




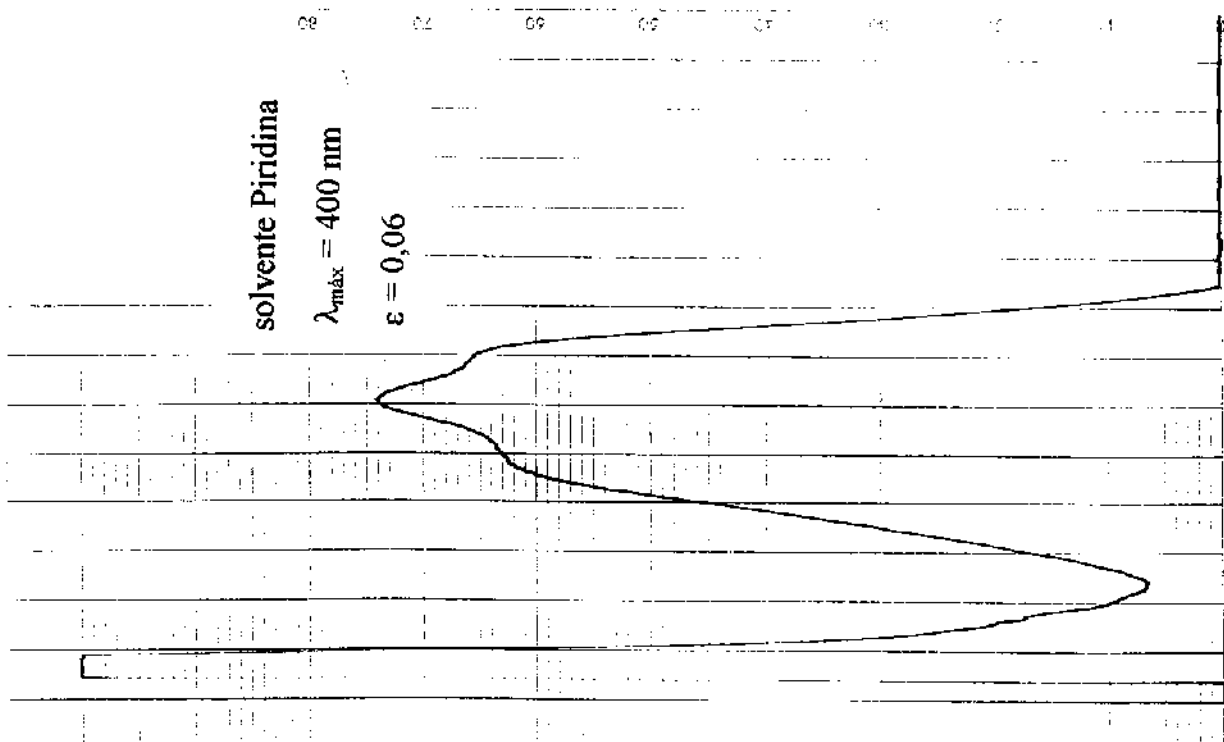
149- Espectro de UV-Vis de 6a.



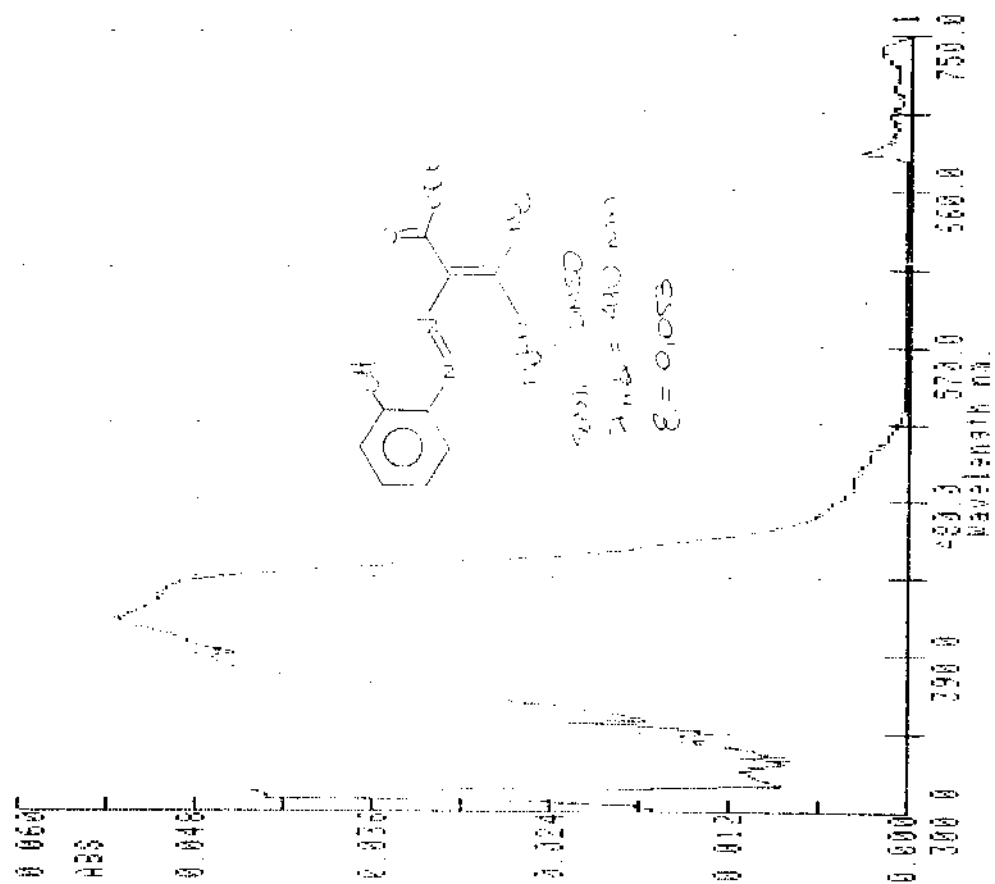
150- Espectro de UV-Vis de 6a.



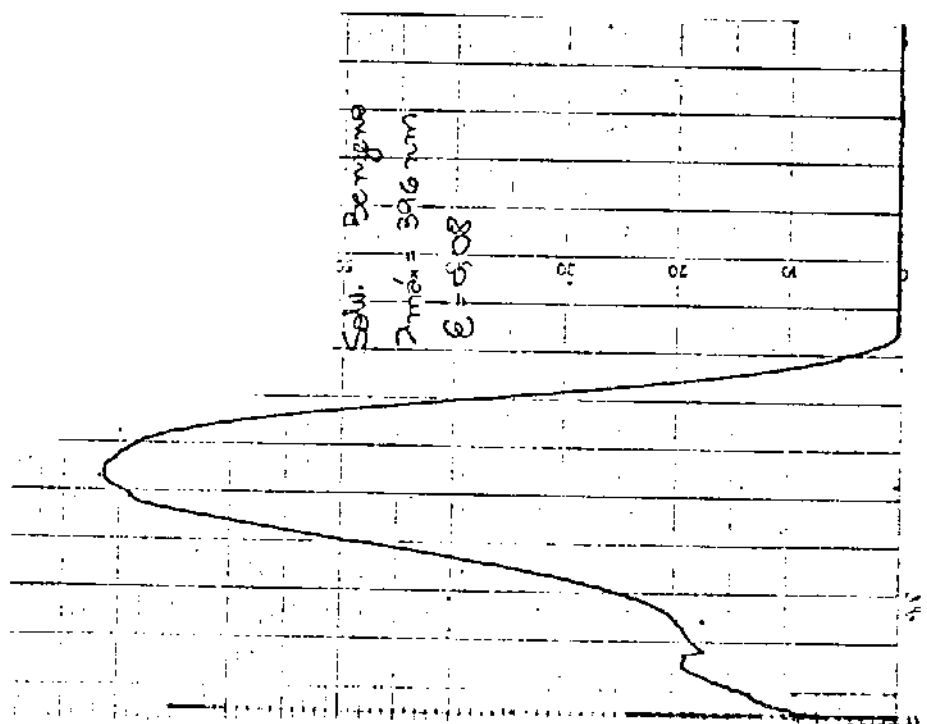
151- Espectro de UV-Vis de 6a.



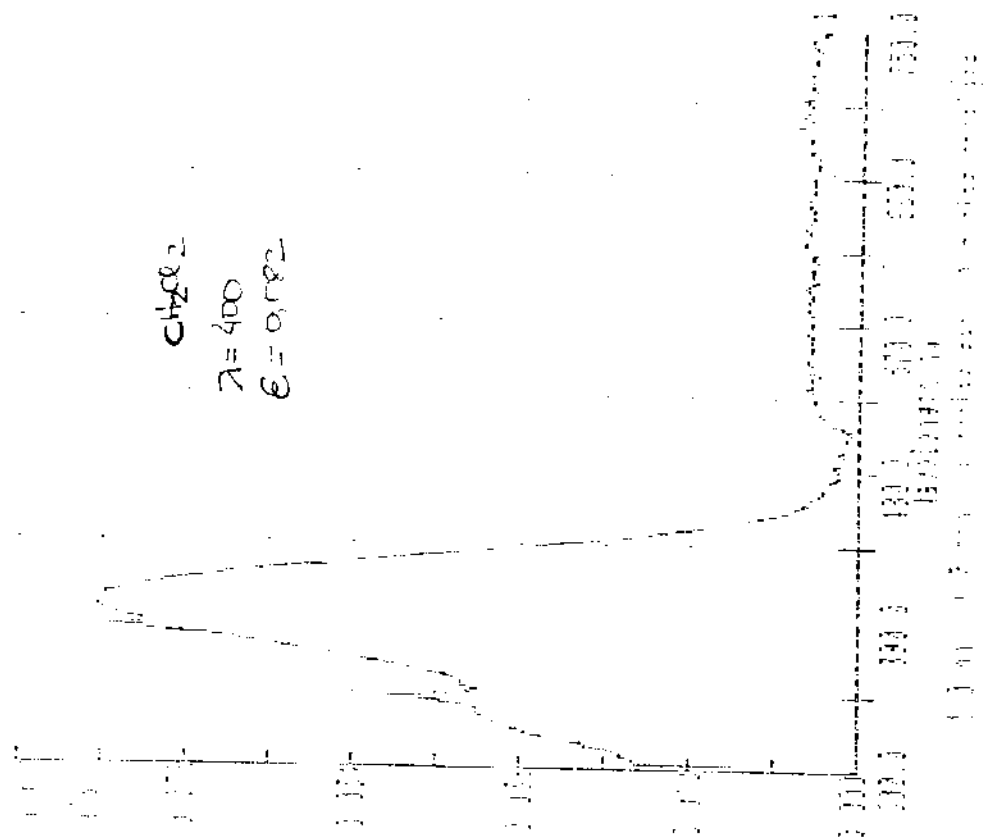
152- Espectro de UV-Vis de 6a.



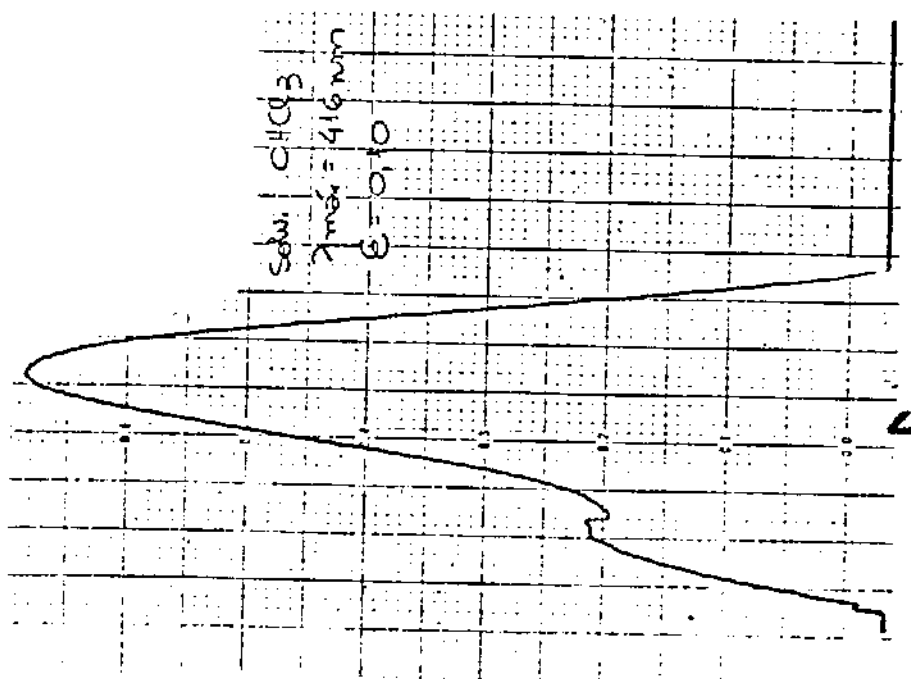
153- Espectro de UV-Vis de 6a.



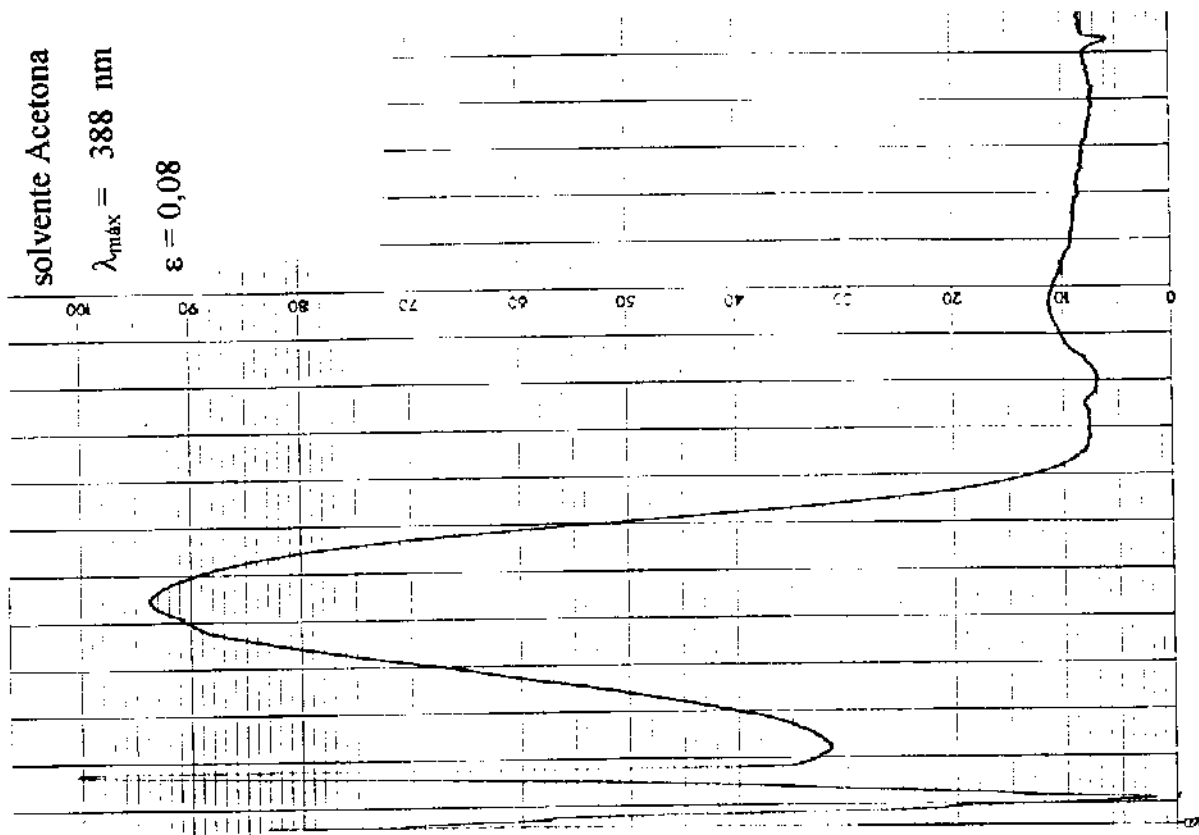
154- Espectro de UV-Vis de 8f.



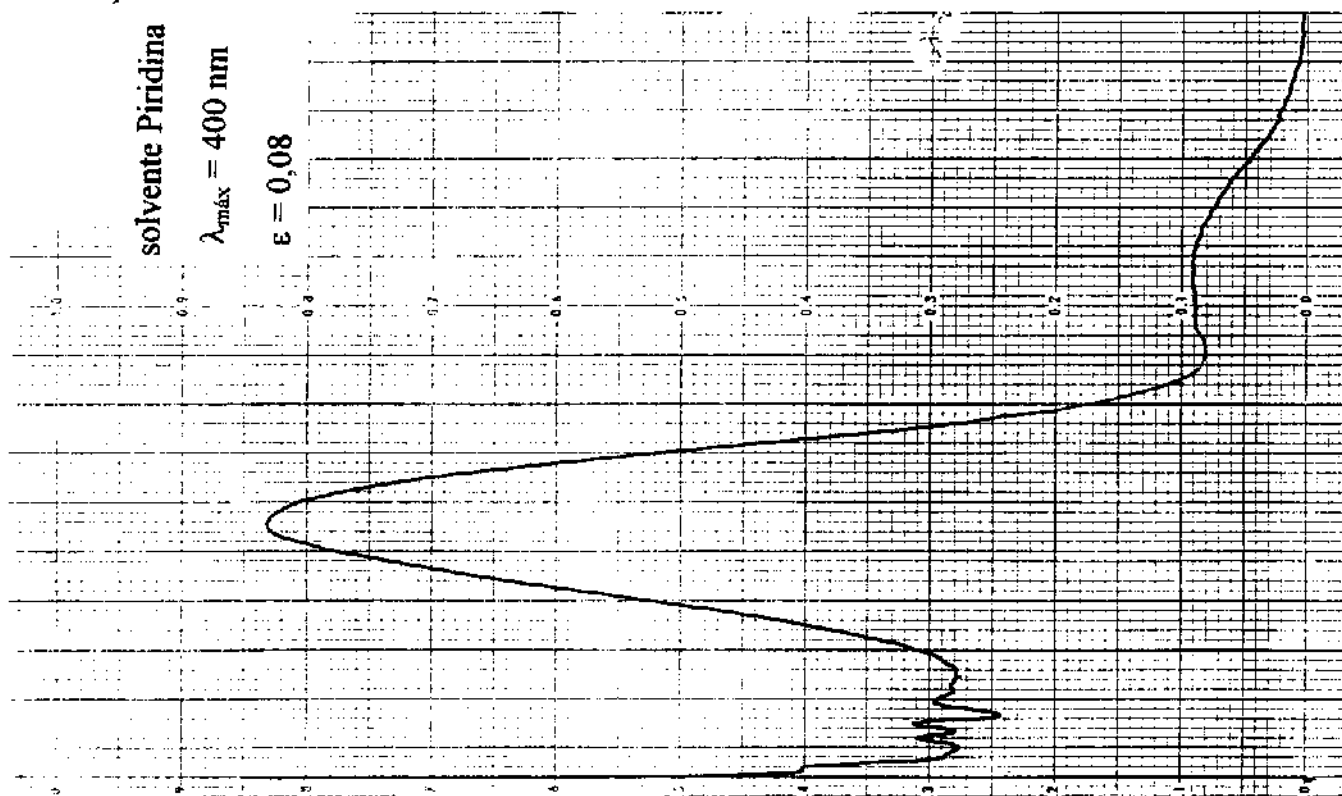
155- Espectro de UV-Vis de 8f.



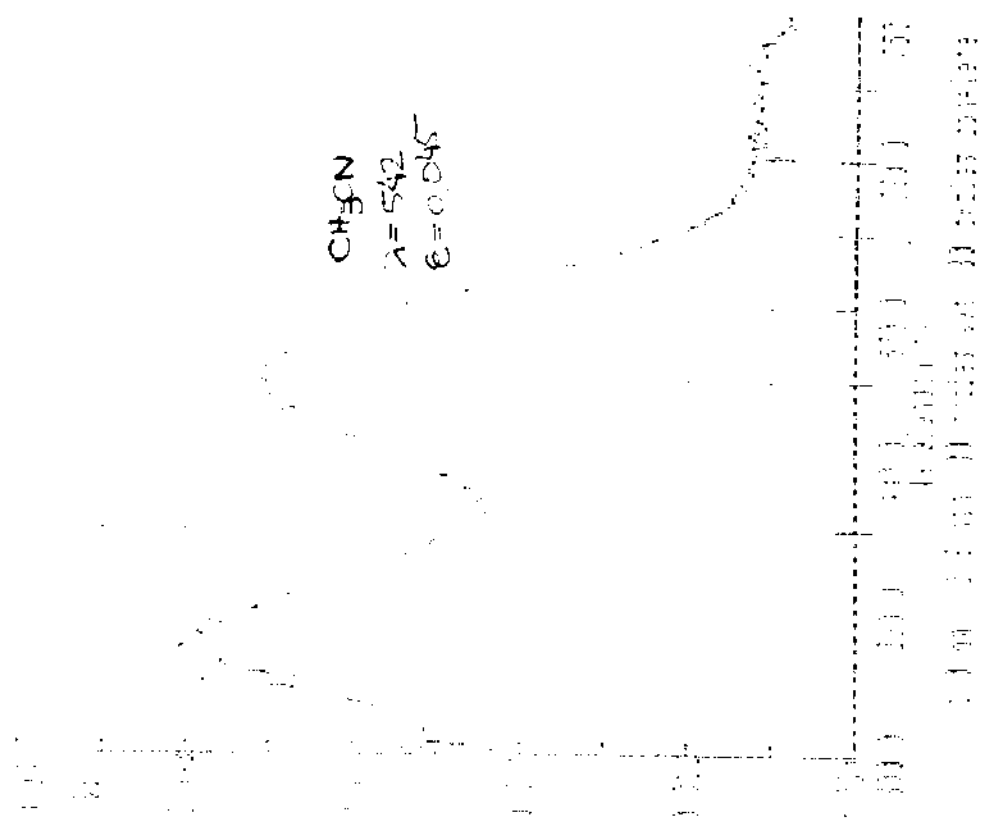
156- Espectro de UV-Vis de 8f.



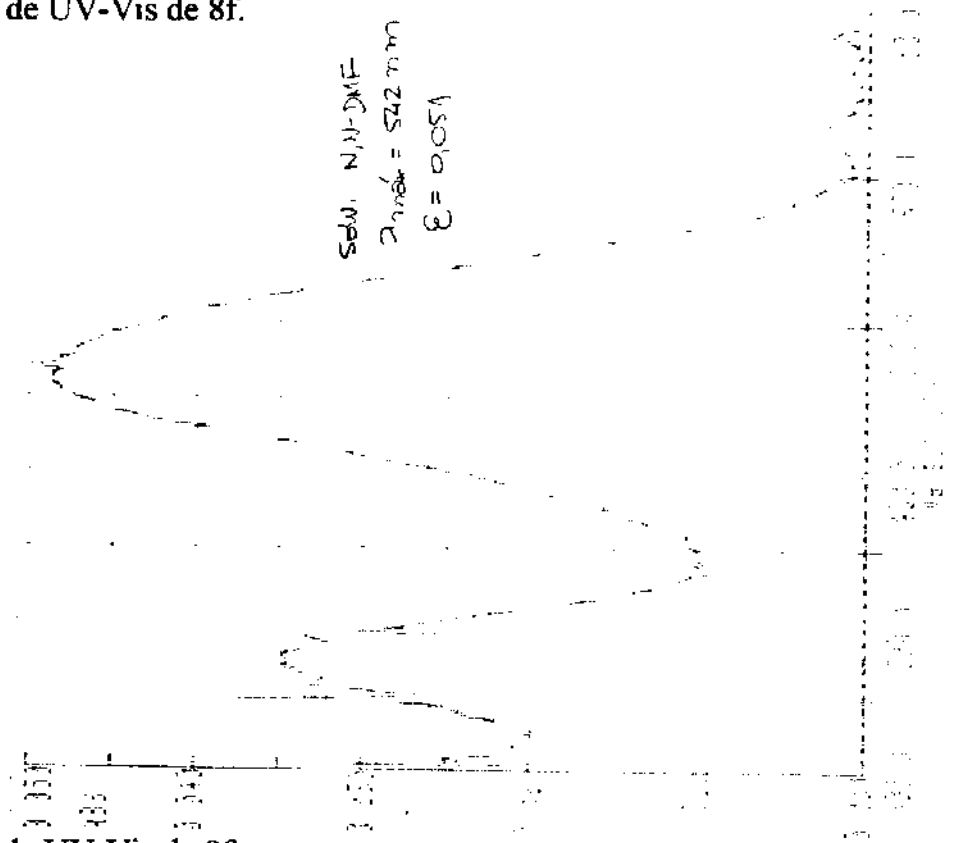
157- Espectro de UV-Vis de 8f.



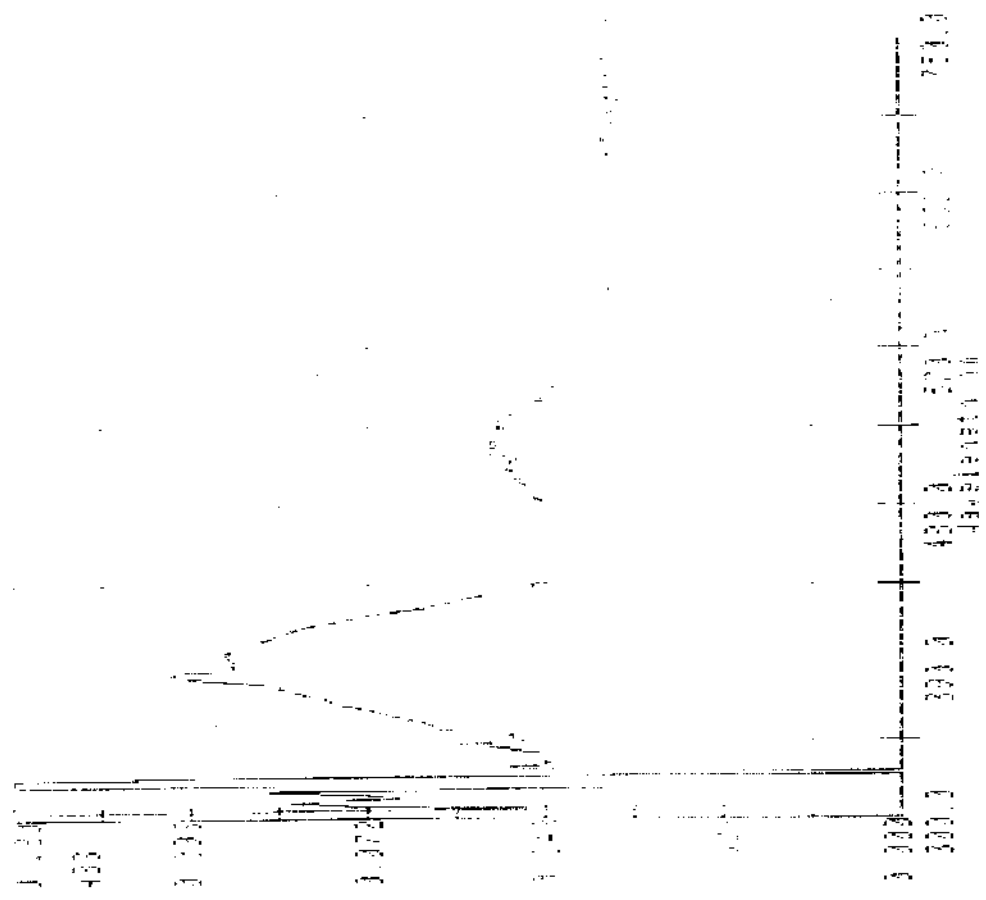
158- Espectro de UV-Vis de 8f.



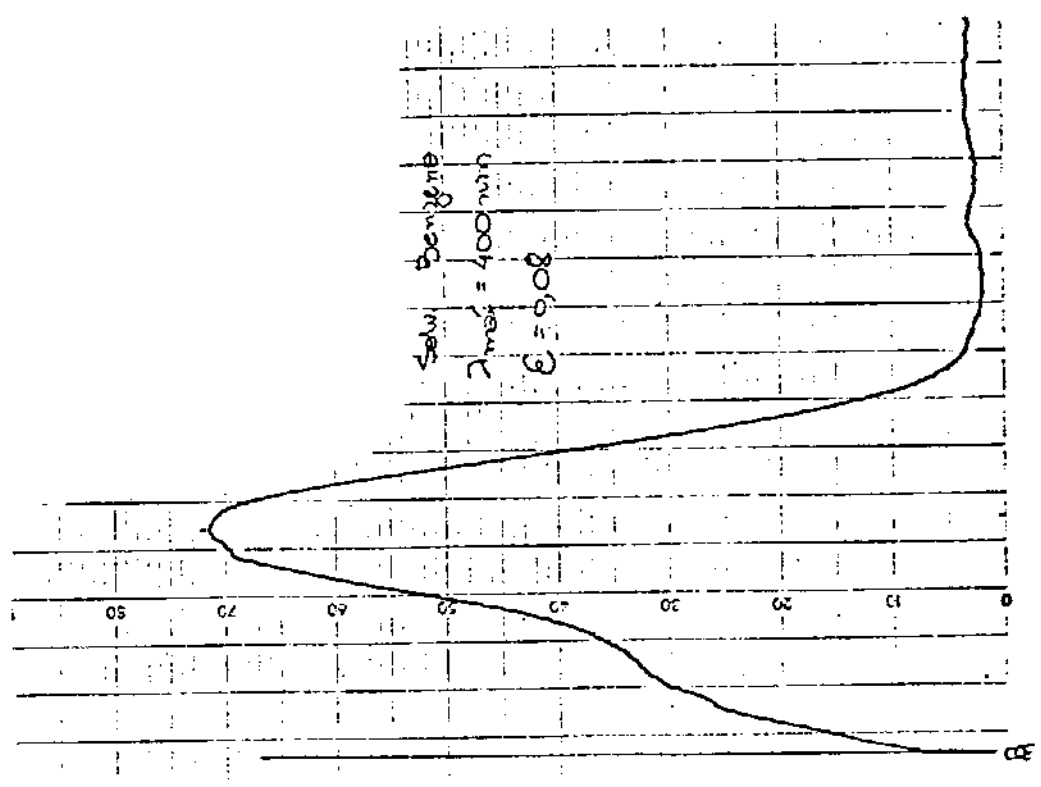
159- Espectro de UV-Vis de 8f.



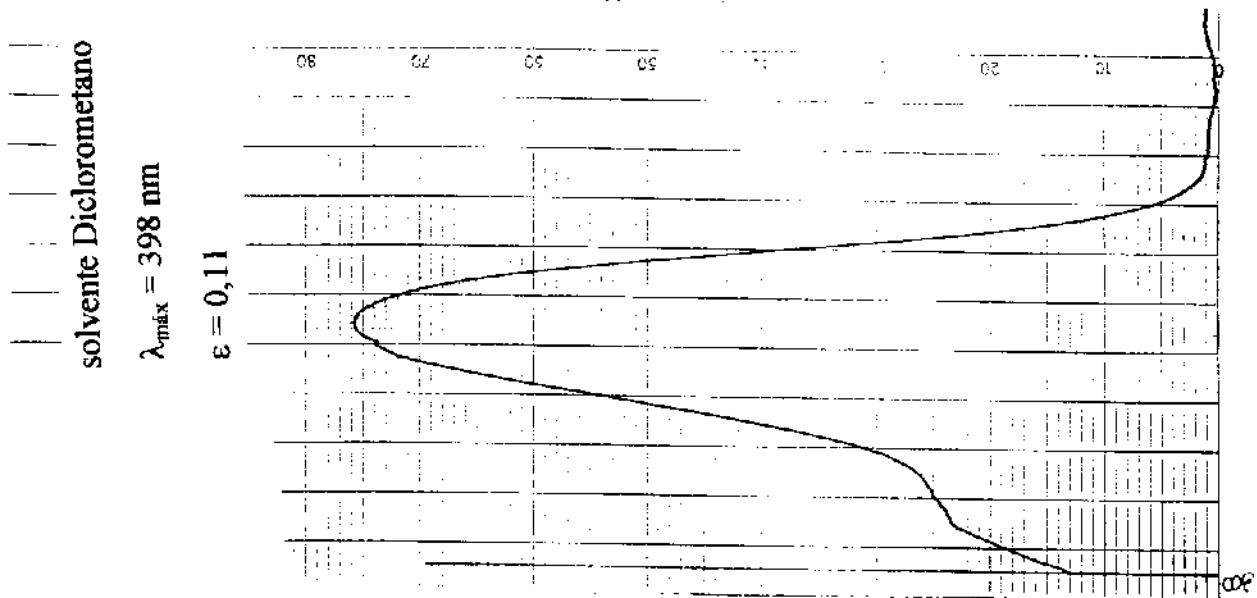
160- Espectro de UV-Vis de 8f.



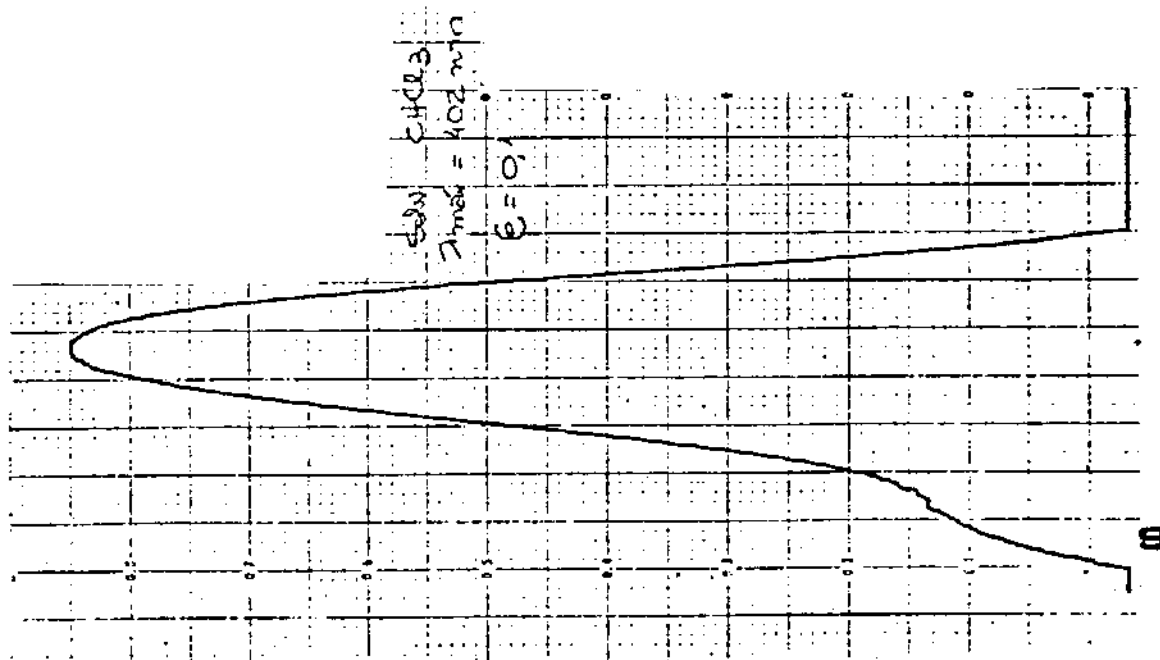
161- Espectro de UV-Vis de 8f.



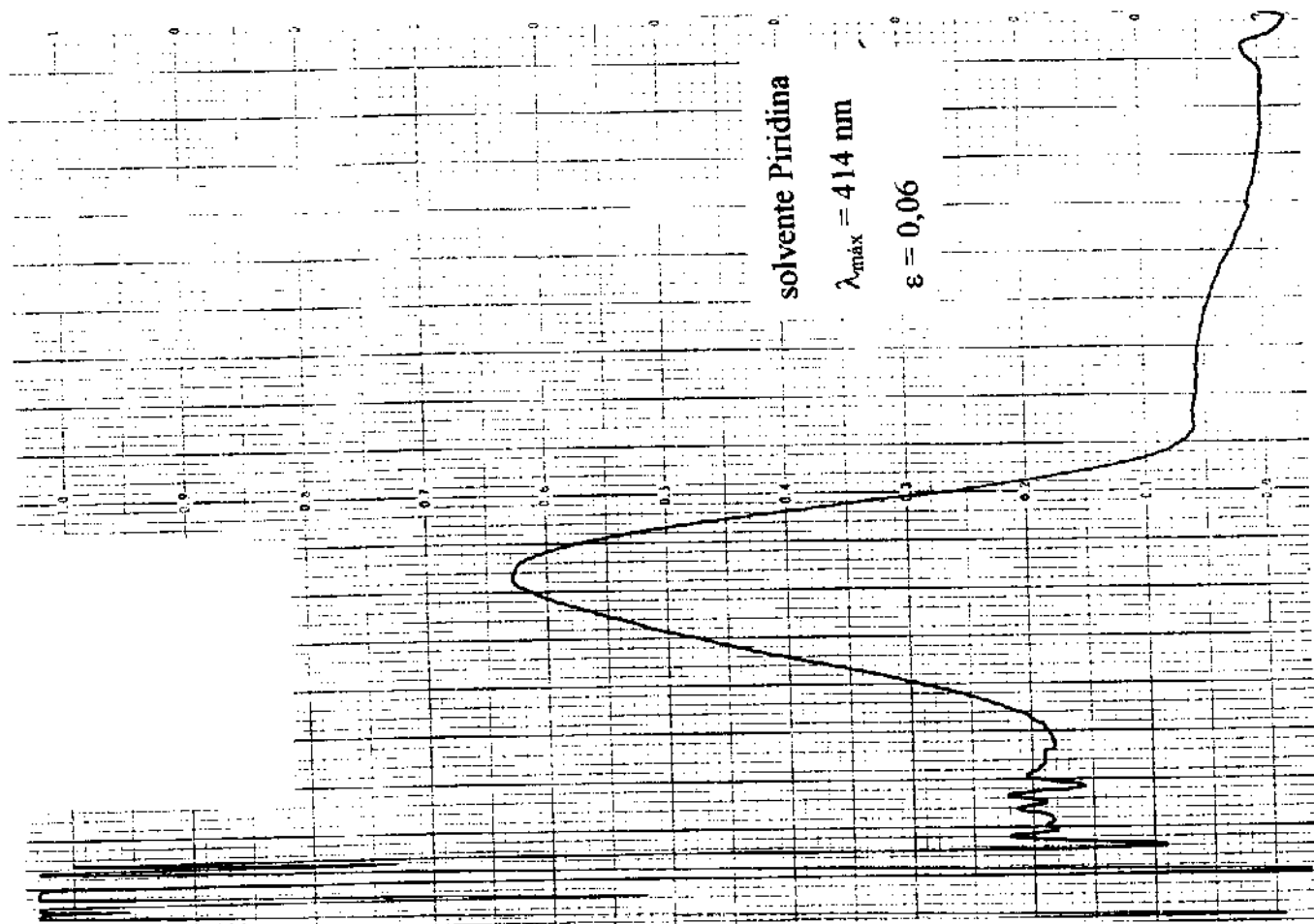
162- Espectro de UV-Vis de 8g.



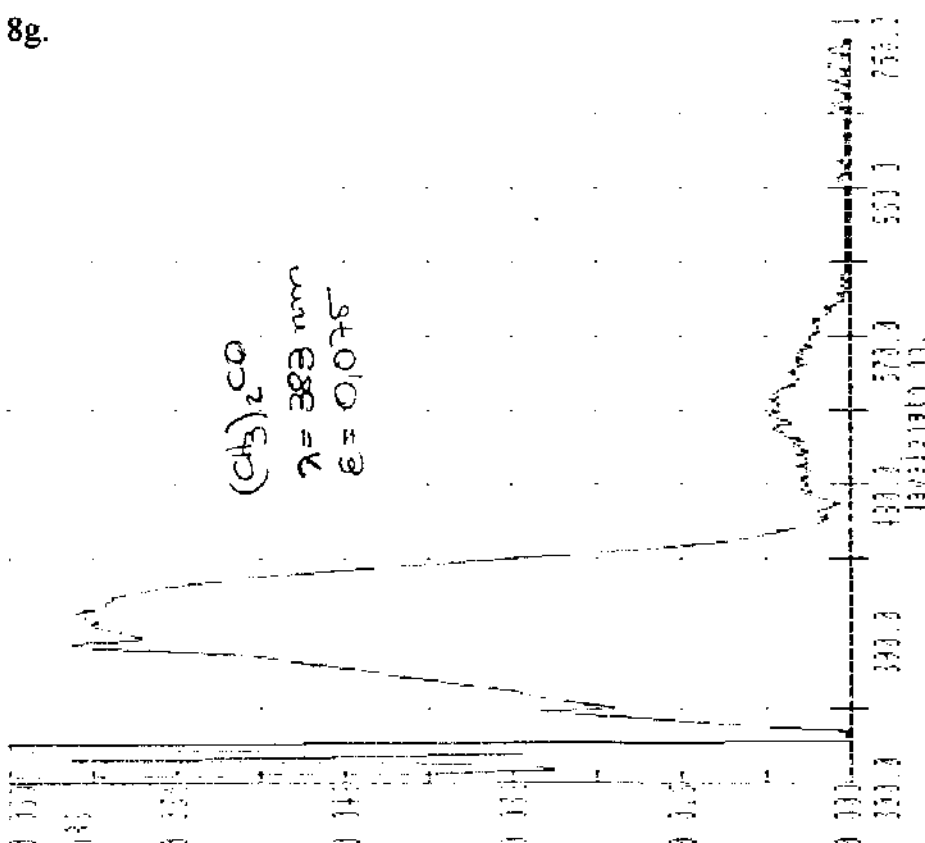
163- Espectro de UV-Vis de 8g.



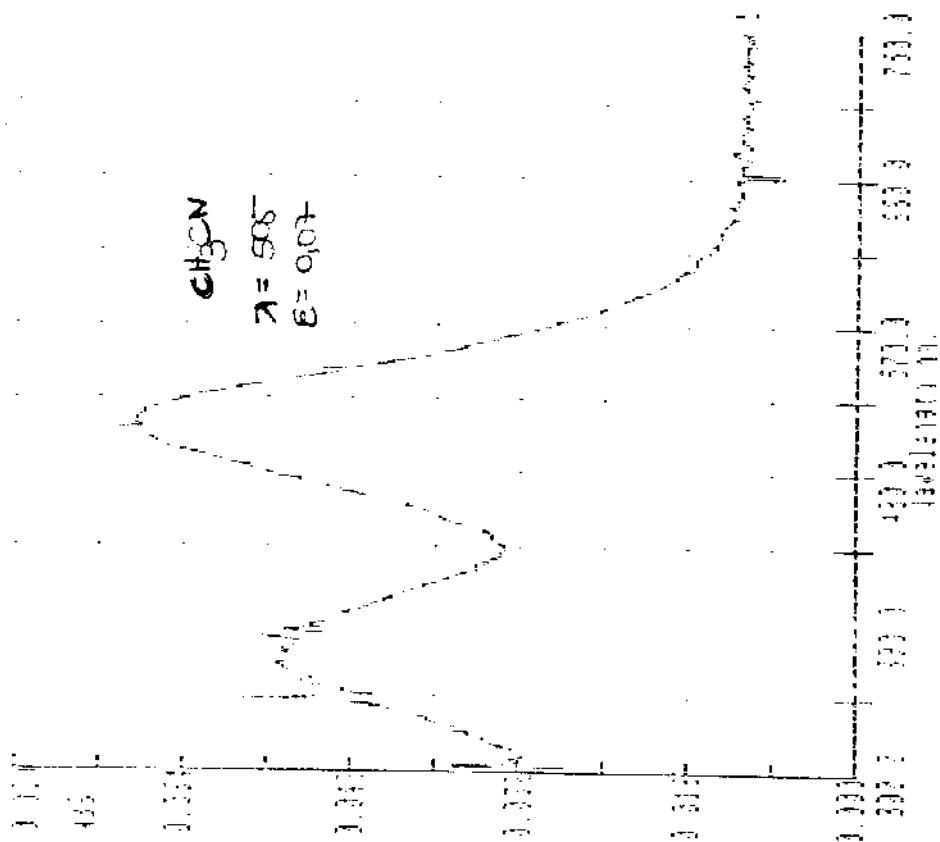
164- Espectro de UV-Vis de 8g.



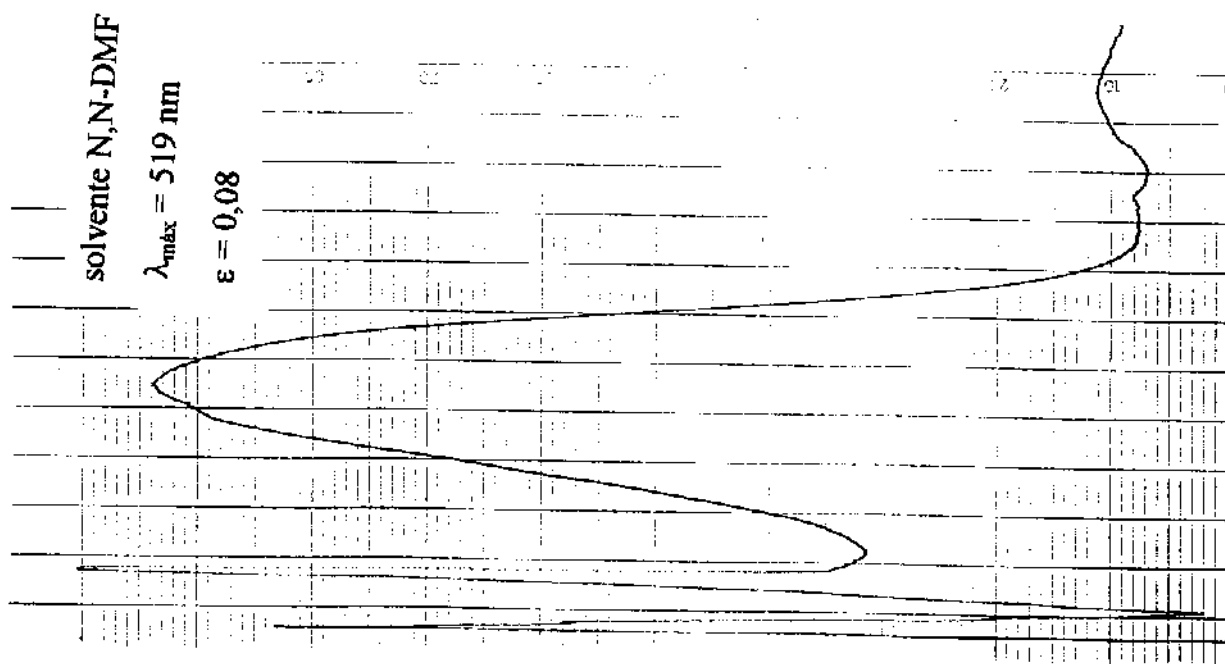
165- Espectro de UV-Vis de 8g.



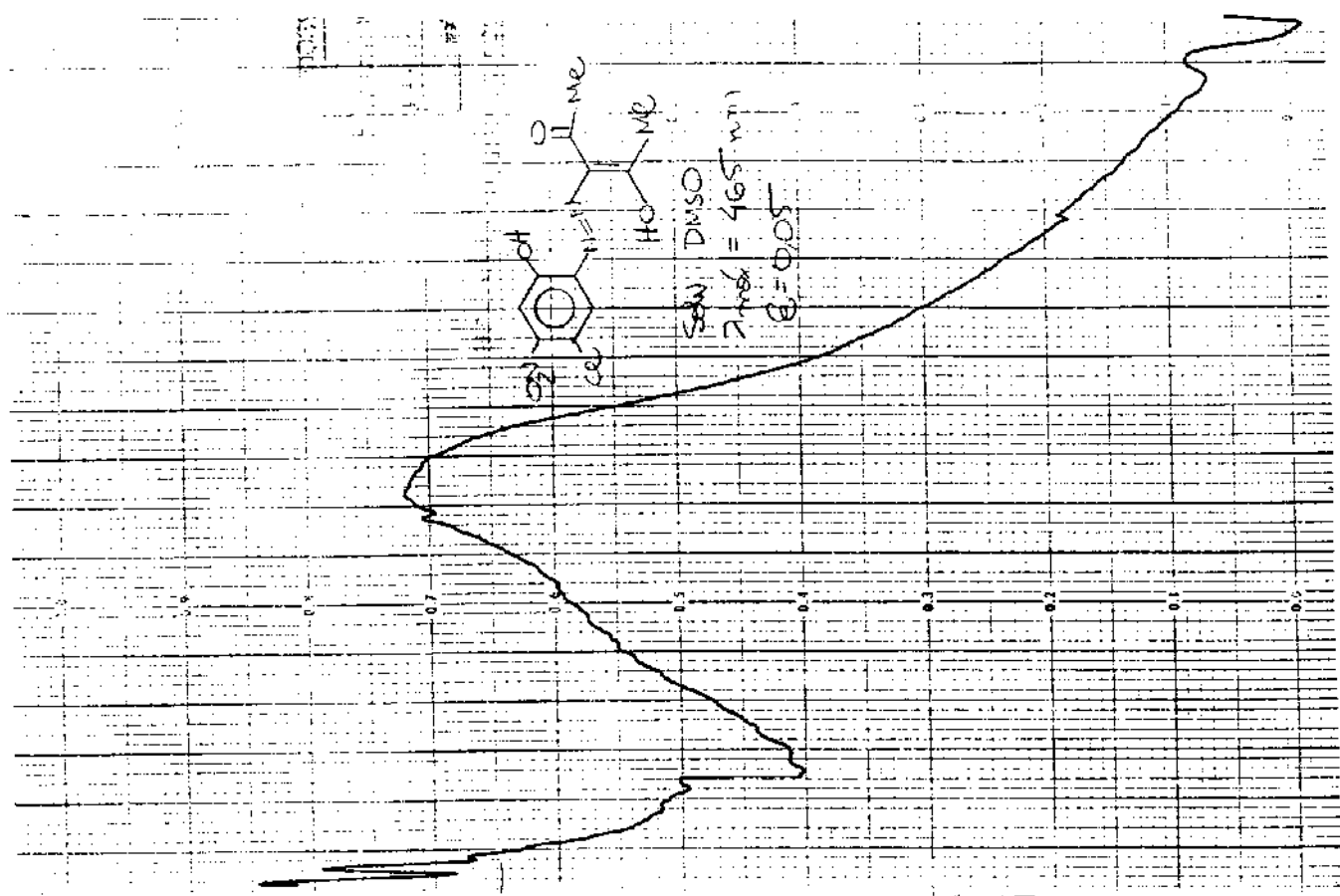
166- Espectro de UV-Vis de 8g.



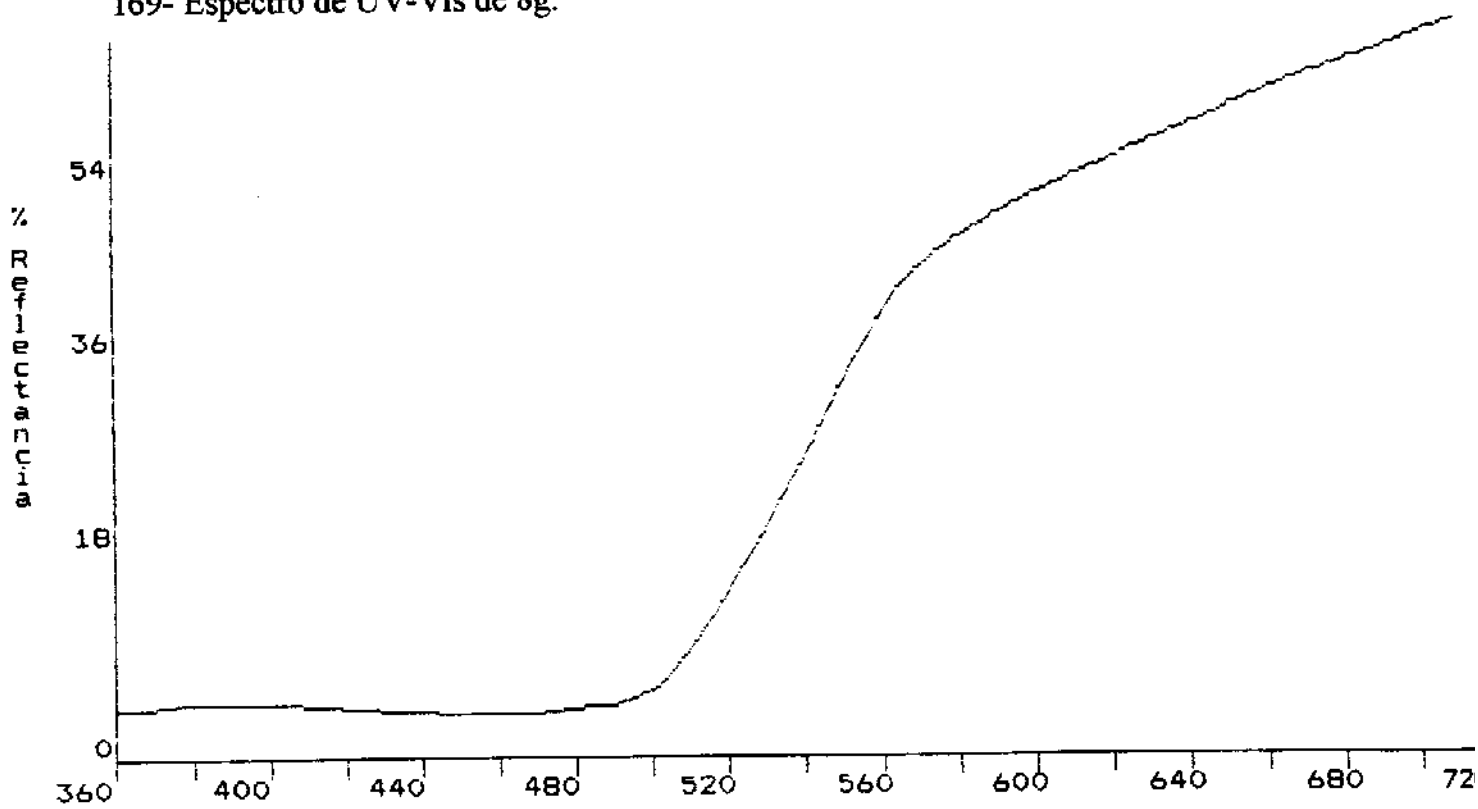
167- Espectro de UV-Vis de 8g.



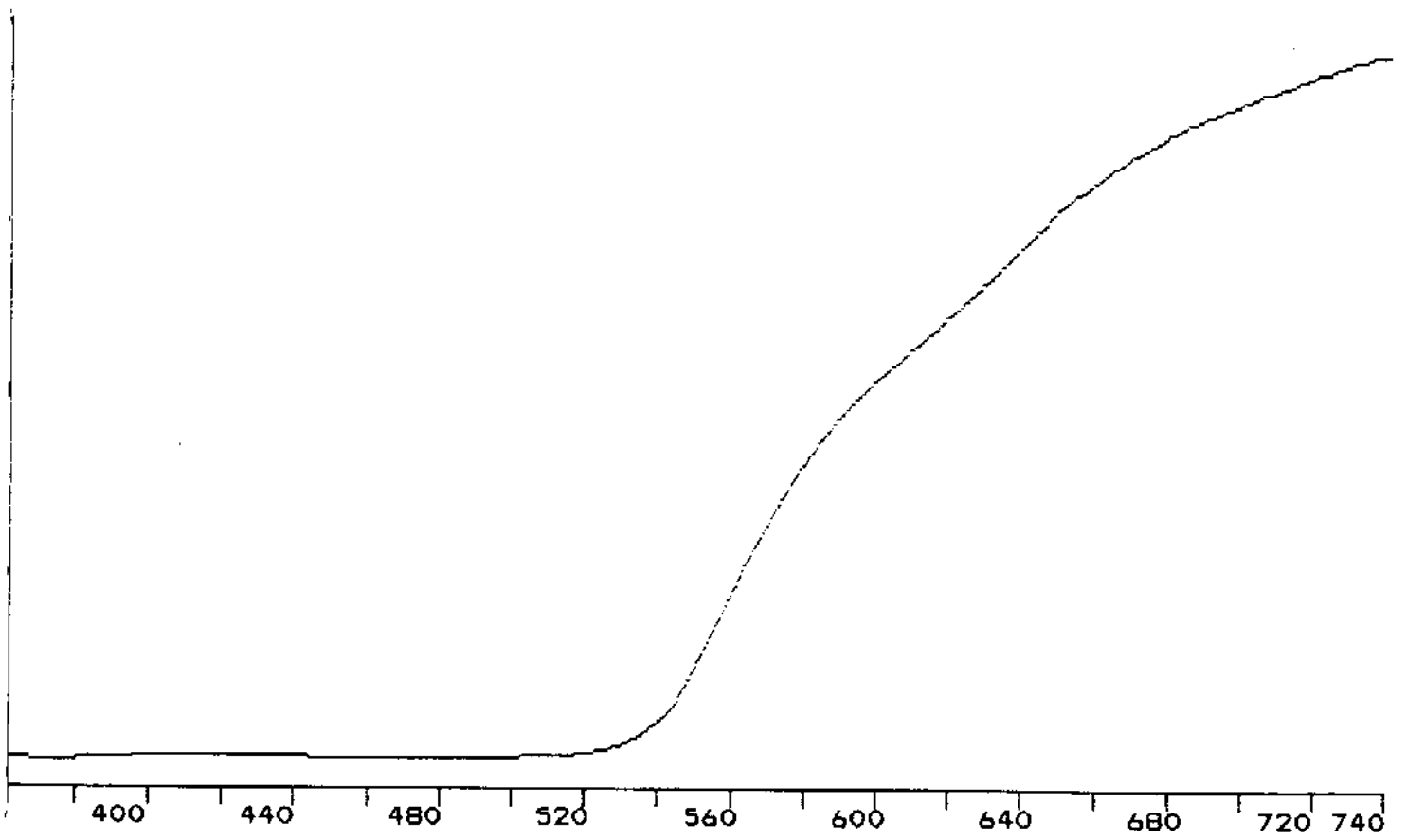
168- Espectro de UV-Vis de 8g.



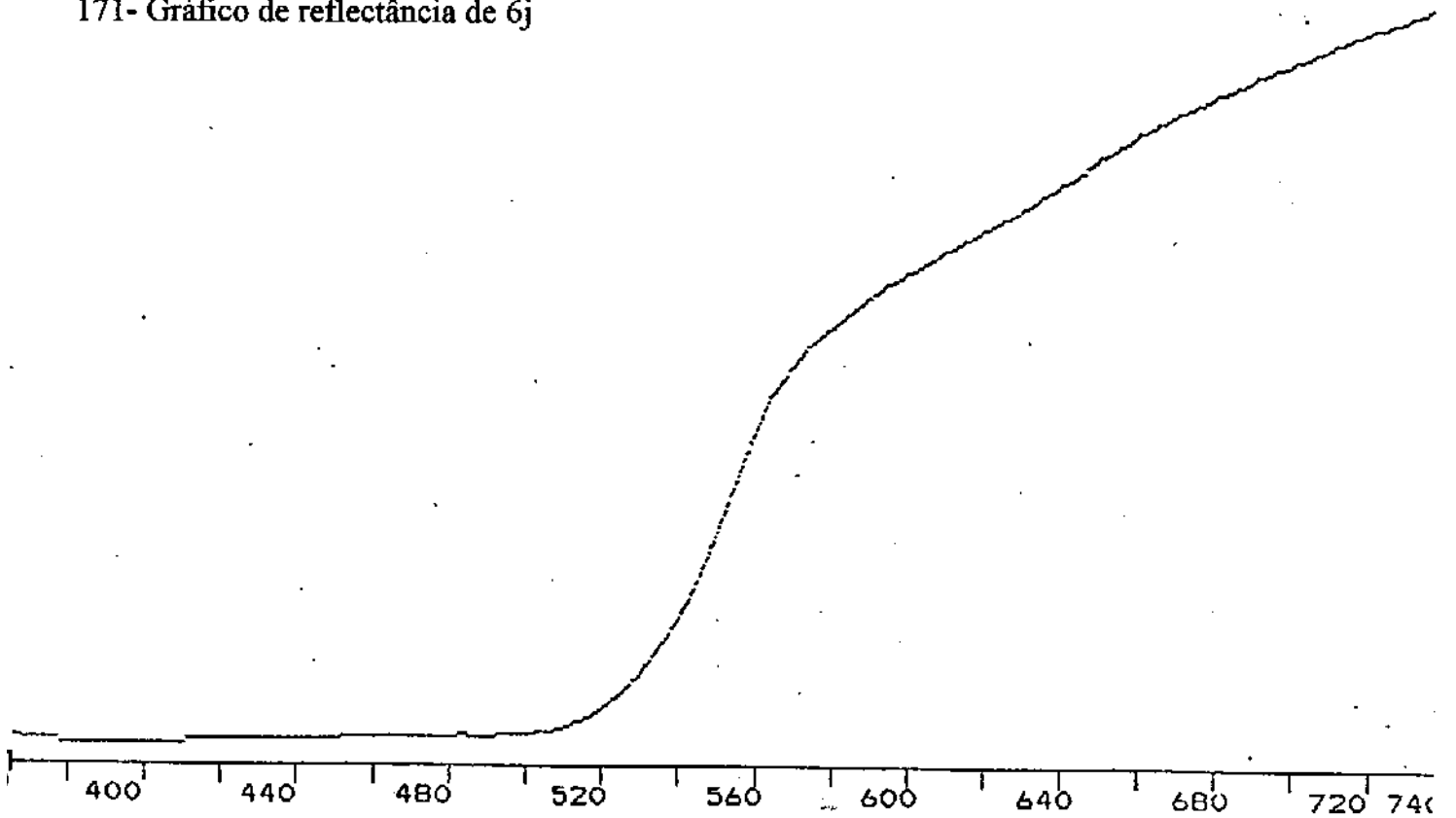
169- Espectro de UV-Vis de 8g.



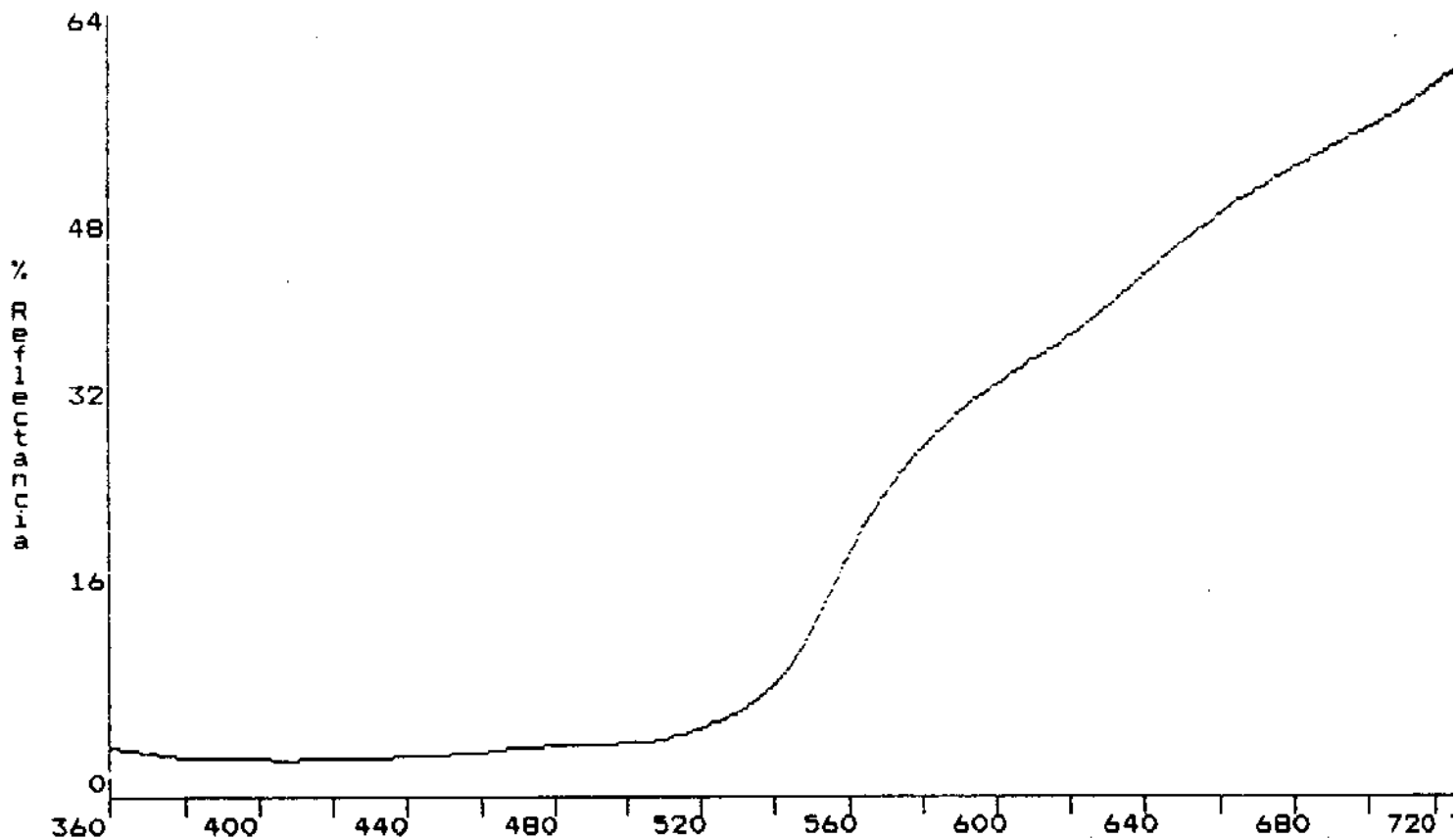
170- Gráfico de reflectância de 6i



171- Gráfico de reflectância de 6j



172- Gráfico de reflectância de 6m

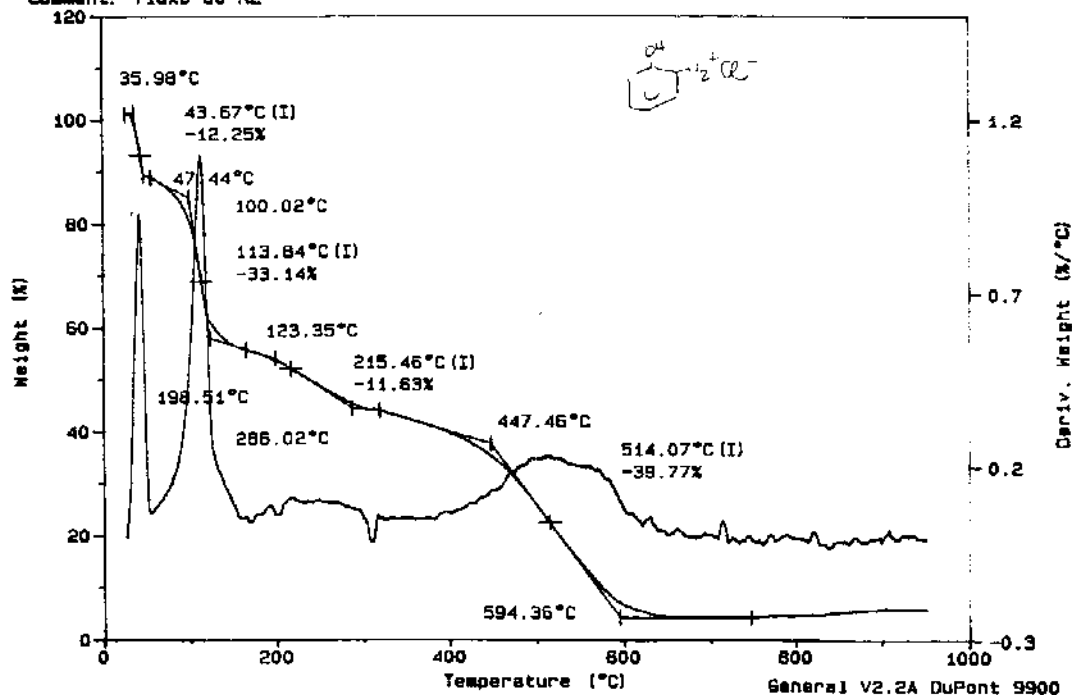


173- Gráfico de reflectância de 6n

Sample: Sal de Diazonio
 Size: 1.0240 mg
 Method: tga-10°C/min
 Comment: fluxo de N2

TGA

File: E: DIAZONIO.01
 Operator: Cassia
 Run Date: 18-Oct-91 09:19

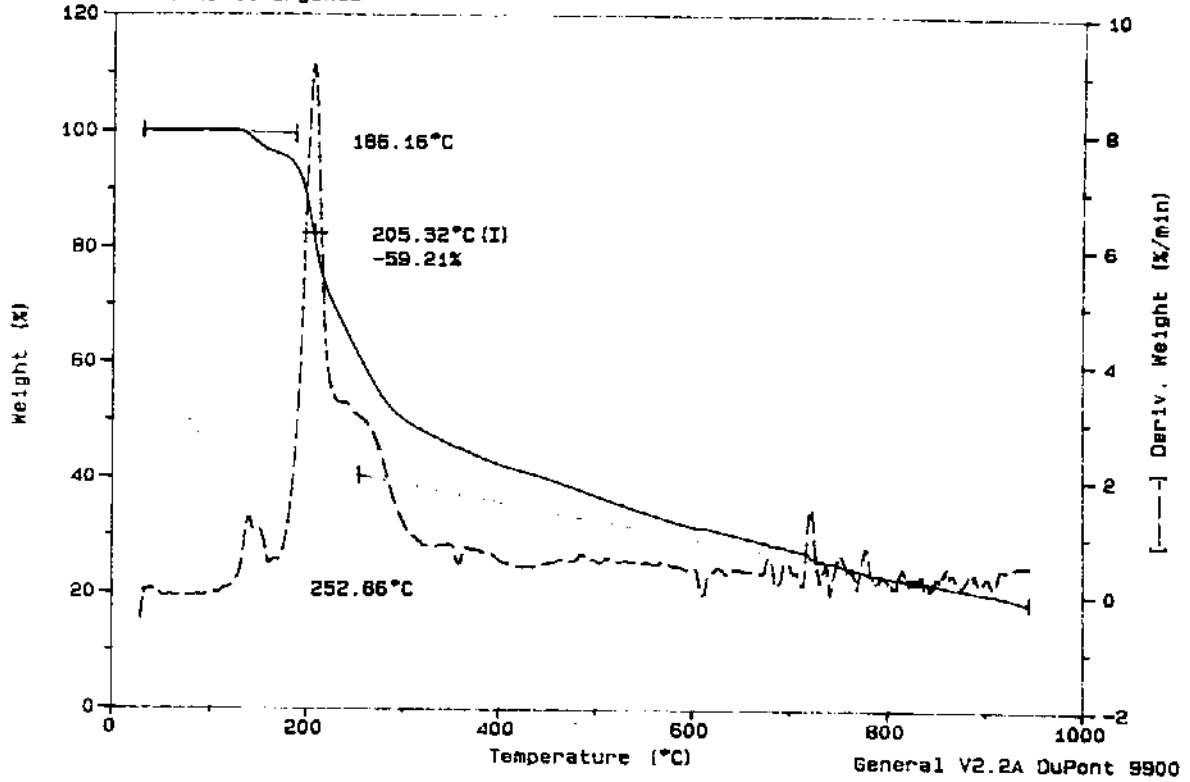


174- Curva de TGA para 7a.

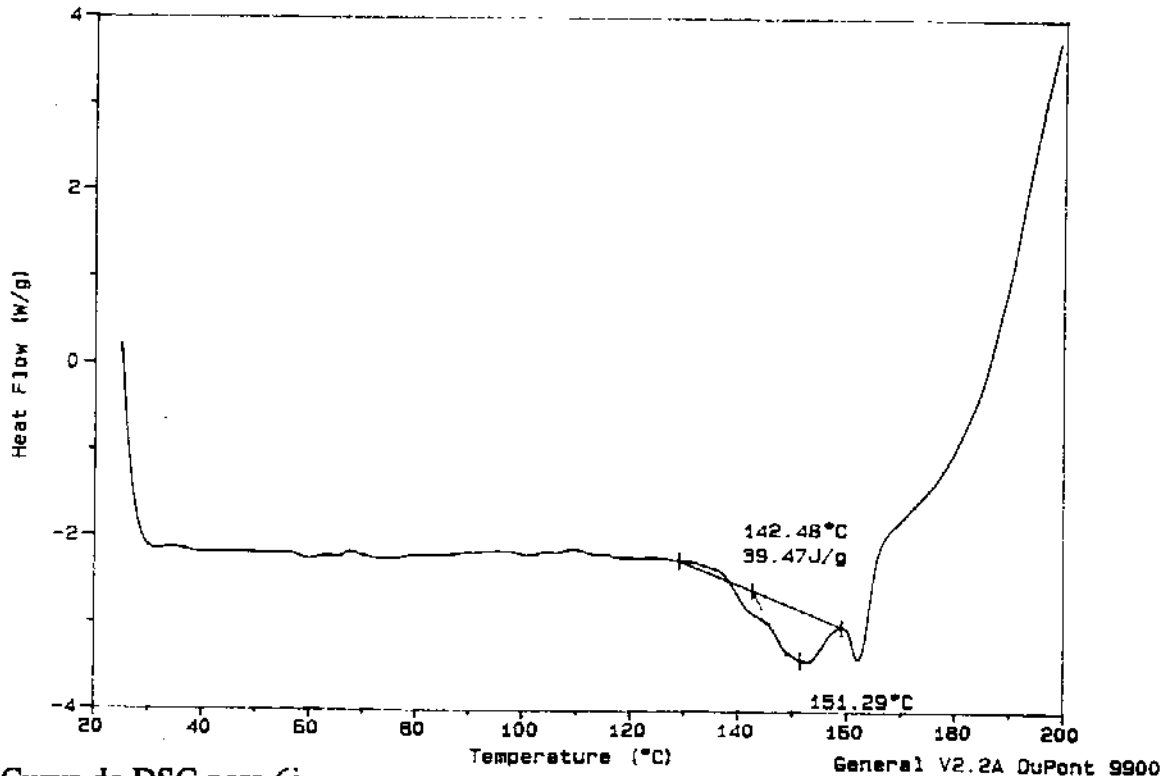
Sample: TGA
Size: 4.1850 mg
Method: tga-10°C/min
Comment: Fluxo de argonio

TGA

Operator: Renata
Run Date: 26-Jul-94 09:24



175- Curva de TGA para 6j.

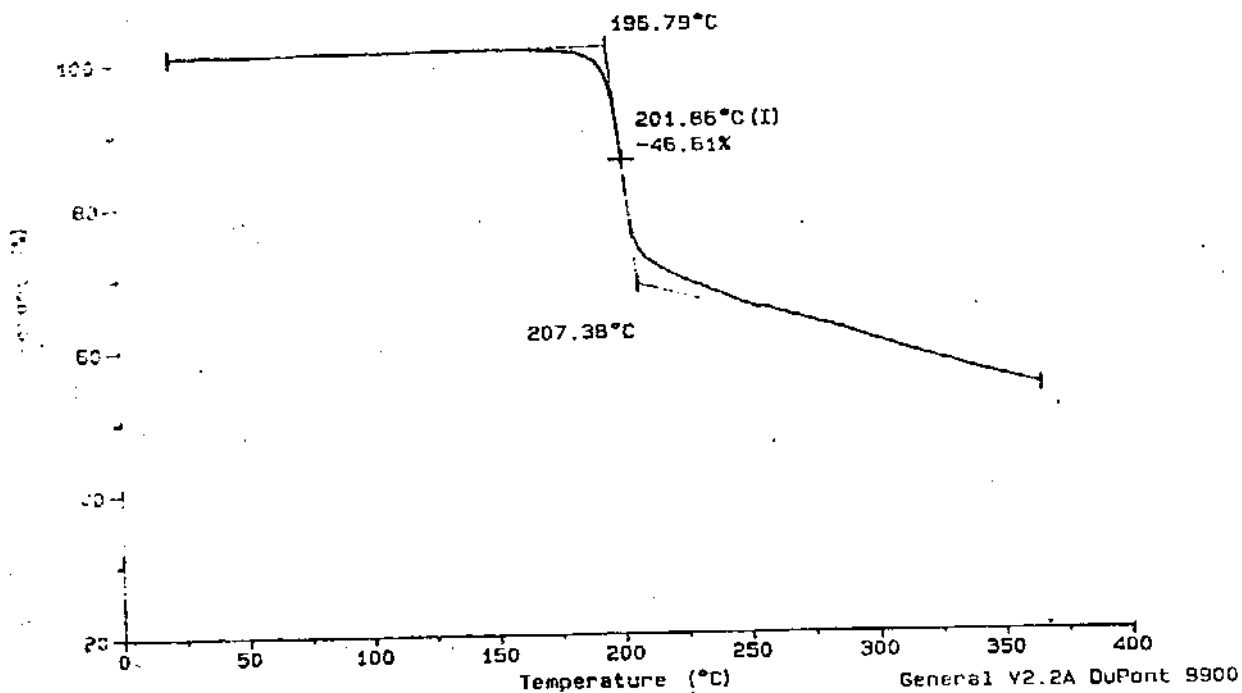


176- Curva de DSC para 6j.

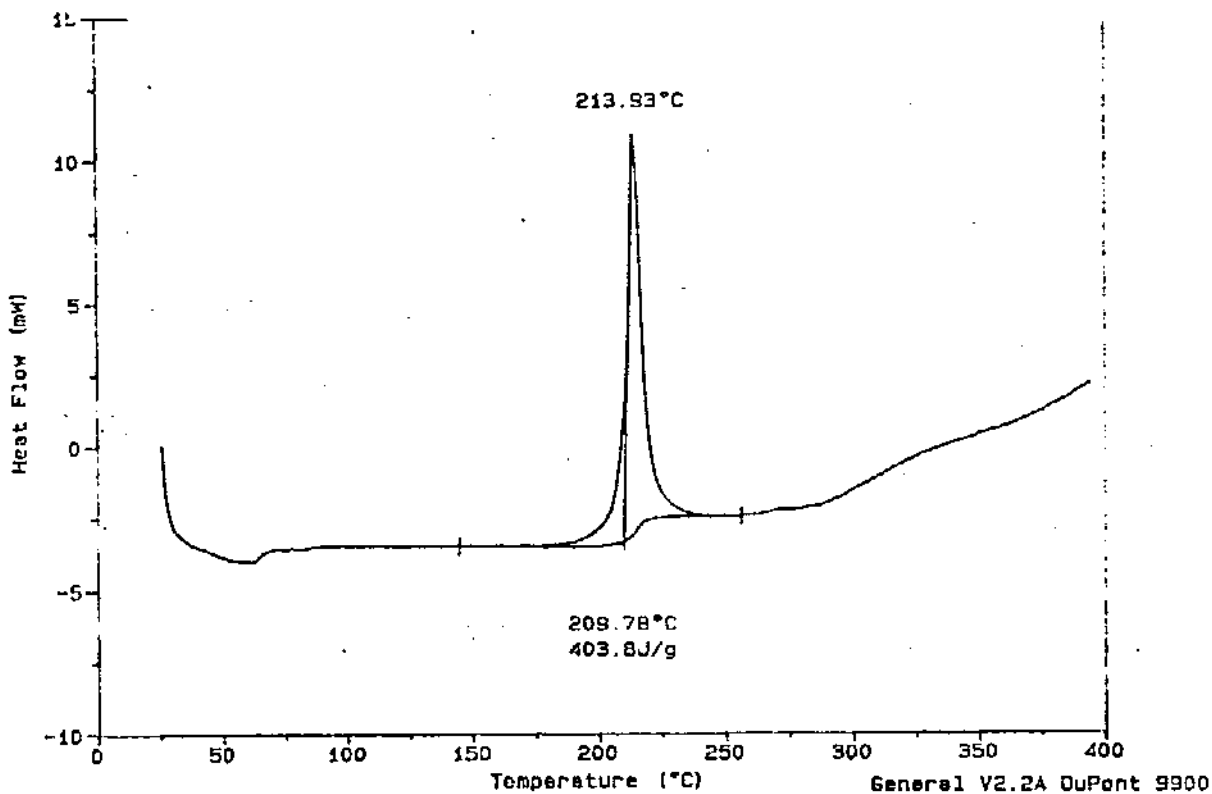
TGA

Size: 3.3750 mg
Method: tga 10°C/min
Comment: fluxo de Argonio

Operator: Cassia
Run Date: 22-Mar-94 15:17



177- Curva de TGA para 6k.

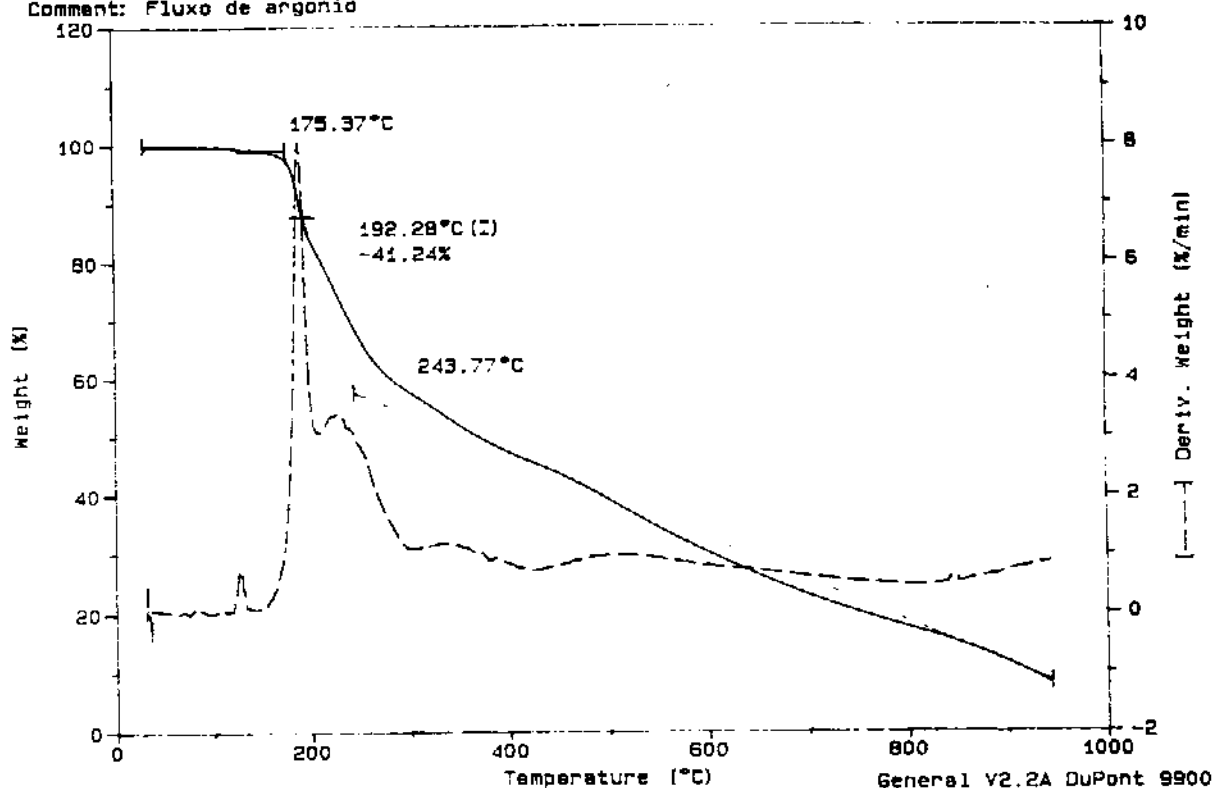


178- Curva de DSC para 6k.

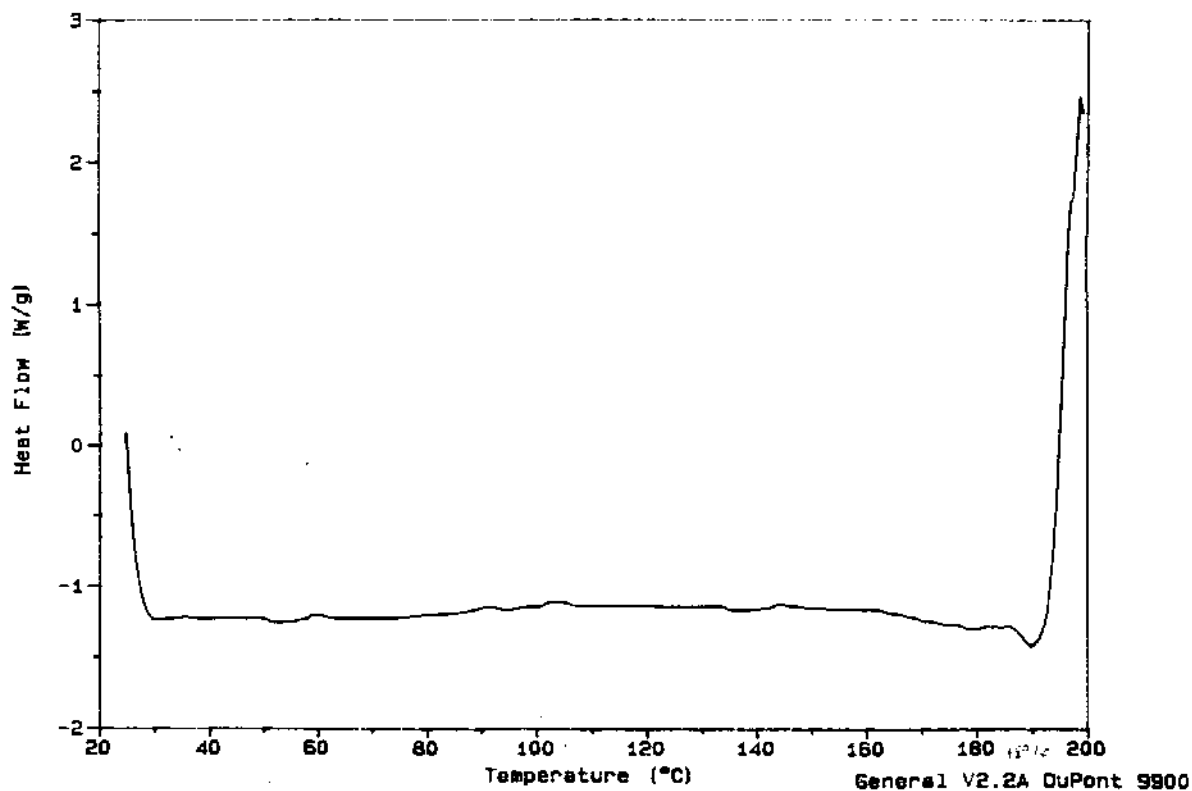
Sample: TGA
Size: 8.5820 mg
Method: TGA 10°C/min
Comment: Fluxo de argonio

TGA

Operator: Renata
Run Date: 18-Jul-94 13:37



179- Curva de TGA para 6n.

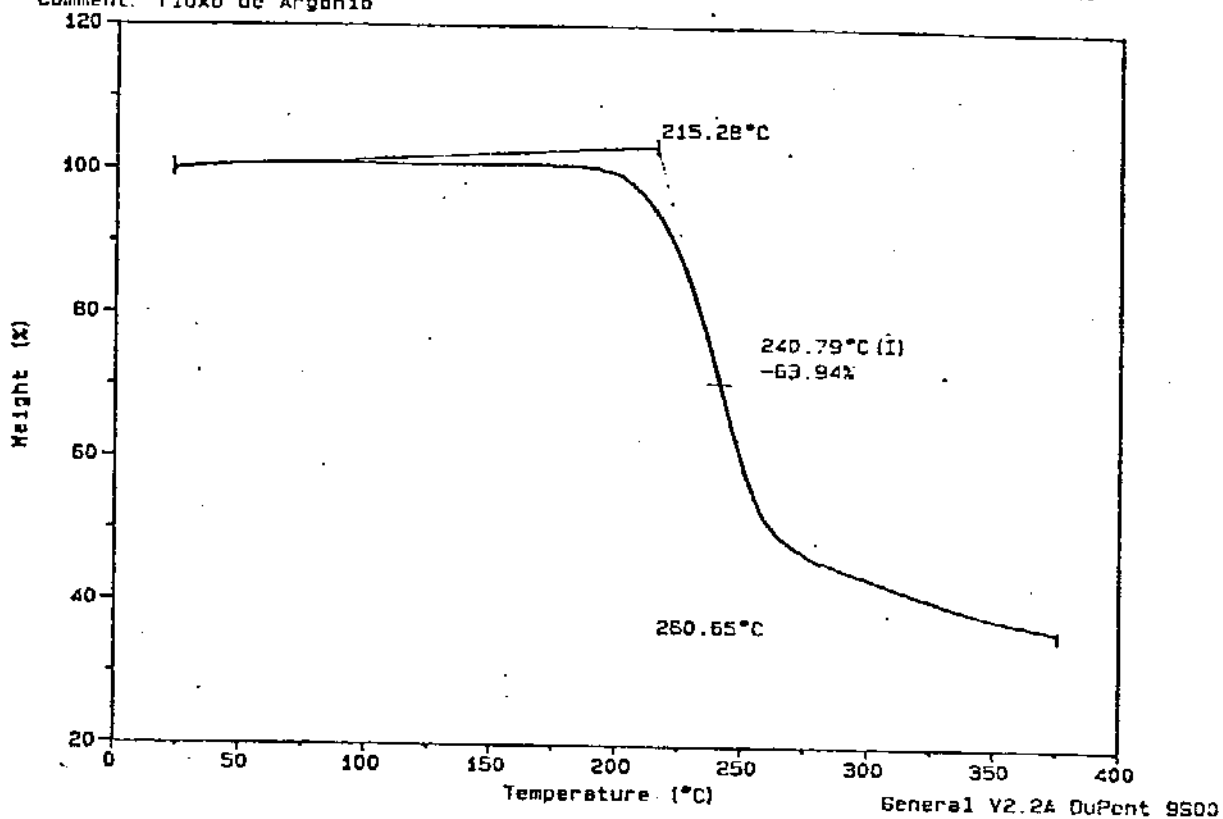


180- Curva de DSC para 6n.

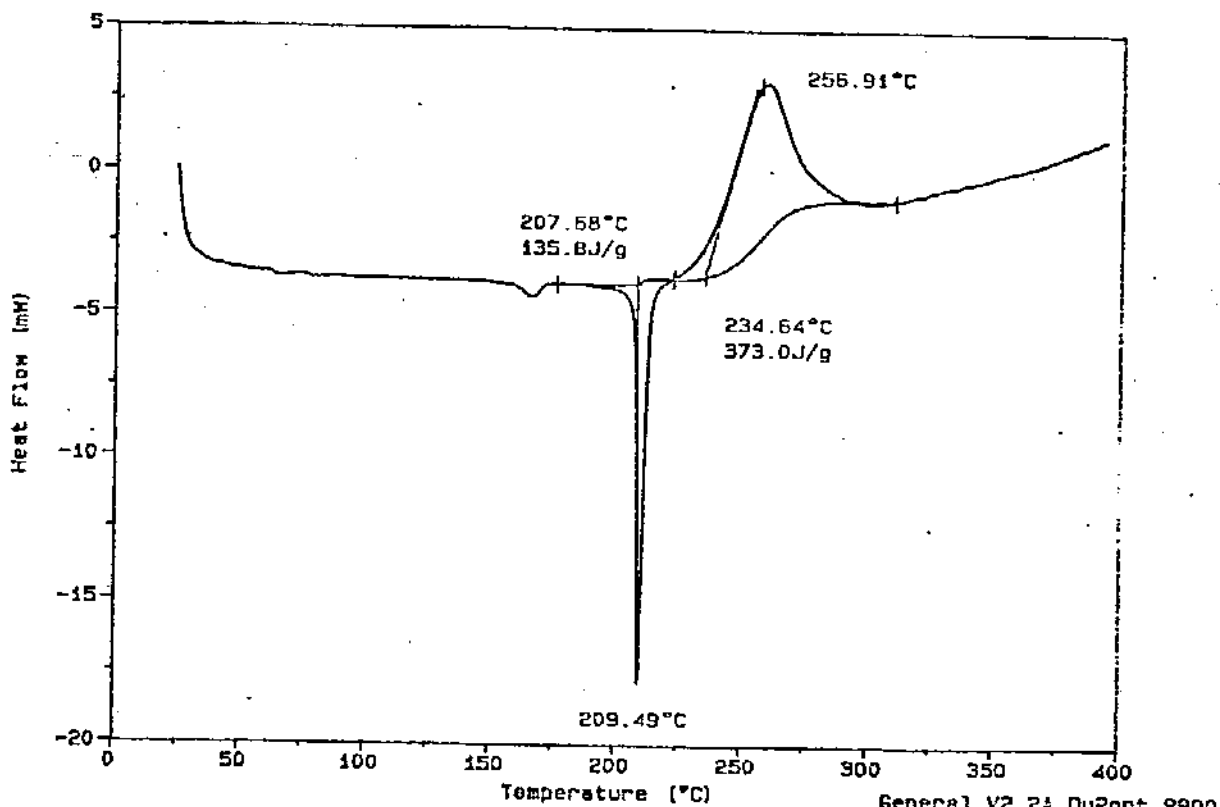
Size: 0.9600 mg
Method: tga 10°C/min
Comment: fluxo de Argonio

TGA

Operator: Cassia
Run Date: 25-Mar-94 15:29



181- Curva de TGA para 8g.



182- Curva de DSC para 8g.

EXEMPLOS RESUMIDOS DOS CÁLCULOS TEÓRICOS

CÁLCULO AM1 PARA 6J

 ** FRANK J. SEILER RES. LAB., U.S. AIR FORCE ACADEMY, COLO. SPGS., CO. 80840 **

AMI CALCULATION RESULTS

 * MOPAC: VERSION 6.00 CALC'D. 26-Jan-94
 * VECTORS - FINAL EIGENVECTORS TO BE PRINTED
 * POLAR - CALCULATE FIRST, SECOND AND THIRD-ORDER POLARIZABILITIES
 * T= - A TIME OF 3600.0 SECONDS REQUESTED
 * DUMP=N - RESTART FILE WRITTEN EVERY 3600.0 SECONDS
 * AM1 - THE AM1 HAMILTONIAN TO BE USED
 * PRECISE - CRITERIA TO BE INCREASED BY 100 TIMES
 *****035BY040

AMI VECTORS PRECISE POLAR

Azoenammonia CINO2/CO2Et - Estrutura NHMe ponte azo - 6m

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	O						
2	C	1.24166 *			1		
3	C	1.48009 *	127.83639 *		2	1	
4	C	1.41841 *	120.09677 *	-26.50536 *	3	2	1
5	C	1.49746 *	117.96038 *	0.00000 *	4	3	2
6	H	1.12055 *	109.43016 *	-56.23283 *	5	4	3
7	H	1.12023 *	109.42086 *	63.29782 *	5	4	3
8	H	1.11524 *	114.00705 *	-176.11750 *	5	4	3
9	O	1.36804 *	115.65933 *	152.75430 *	2	3	1
10	C	1.44065 *	116.46063 *	-4.64748 *	9	2	1
11	H	1.12087 *	108.61321 *	60.23657 *	10	9	1
12	H	1.12091 *	108.85800 *	-56.15648 *	10	9	2
13	C	1.50947 *	105.91016 *	-176.85872 *	10	9	2
14	H	1.11595 *	108.98308 *	177.99769 *	13	10	9
15	H	1.11613 *	110.62466 *	-61.96029 *	13	10	9
16	H	1.11665 *	110.54763 *	57.87493 *	13	10	9
17	N	1.35443 *	120.90245 *	180.00000 *	4	3	2
18	H	1.00529 *	117.33850 *	5.36050 *	17	4	3
19	C	1.46542 *	129.57988 *	-1.54190 *	17	4	5
20	H	1.09000 *	108.27127 *	-5.96941 *	19	17	18
21	H	1.09000 *	112.89644 *	-123.25944 *	19	17	18
22	H	1.09000 *	113.05973 *	111.44297 *	19	17	18
23	N	1.39813 *	112.02888 *	152.63404 *	3	2	1
24	N	1.23476 *	125.77920 *	175.21529 *	23	3	2
25	C	1.43478 *	118.05489 *	-178.78038 *	24	23	3
26	C	1.41823 *	127.14563 *	16.54510 *	25	24	23
27	C	1.41128 *	120.64293 *	176.96917 *	26	25	24
28	C	1.39390 *	119.34976 *	0.53856 *	27	26	25
29	C	1.40594 *	121.00897 *	-0.16078 *	28	27	26
30	C	1.38487 *	119.28557 *	-0.13025 *	29	28	27
31	O	1.36866 *	112.83832 *	179.88636 *	26	27	30

32	H	1.10383 *	121.62197 *	-179.94512 *	27	28	29
33	N	1.48770 *	119.43956 *	179.93284 *	28	29	30
34	O	1.20176 *	119.12380 *	0.05772 *	33	28	27
35	O	1.20241 *	118.88374 *	-179.95922 *	33	28	27
36	Cl	1.50000 *	120.44469 *	179.90180 *	29	30	25
37	H	1.10308 *	119.48093 *	-179.68189 *	30	25	26
38	H	0.97179 *	111.32741 *	-0.75542 *	31	26	25

H: (AM1): M.J.S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)
 C: (AM1): M.J.S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)
 N: (AM1): M.J.S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)
 O: (AM1): M.J.S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)
 Cl: (AM1): M.J.S. DEWAR AND E. G. ZOEBISCH, THEOCHEM, 180, 1 (1988).

RHF CALCULATION, NO. OF DOUBLY OCCUPIED LEVELS = 62

AM1 VECTORS PRECISE POLAR

Azoenaminona ClNO2/CO2Et - Estrutura NHMe ponte azo

GRADIENT TEST NOT PASSED, BUT FURTHER WORK NOT JUSTIFIED
 SCF FIELD WAS ACHIEVED

AM1 CALCULATION
 VERSION 6.00
 26-Jan-94

FINAL HEAT OF FORMATION = -48.53547 KCAL

TOTAL ENERGY = -4669.97823 EV
 ELECTRONIC ENERGY = -29698.90587 EV
 CORE-CORE REPULSION = 25028.92765 EV

GRADIENT NORM = 2.85010
 IONIZATION POTENTIAL = 8.95164
 NO. OF FILLED LEVELS = 62
 MOLECULAR WEIGHT = 342.738

SCF CALCULATIONS = 117
 COMPUTATION TIME = 35 MINUTES AND 53.820 SECONDS

ATOM CHEMICAL BOND LENGTH BOND ANGLE TWIST ANGLE

NUMBER SYMBOL (ANGSTROMS) (DEGREES) (DEGREES)
 (I) NA:I NB:NA:I NC:NB:NA:I NA NB NC

1	O							
2	C	1.23775 *				1		
3	C	1.48021 *	127.54319 *			2	1	
4	C	1.41164 *	117.98642 *	-27.36875 *	3	2	1	
5	C	1.50060 *	118.08900 *	-1.01971 *	4	3	2	
6	H	1.12031 *	109.49830 *	-48.43381 *	5	4	3	
7	H	1.12212 *	108.62142 *	68.79511 *	5	4	3	
8	H	1.11592 *	113.88712 *	-169.68111 *	5	4	3	
9	O	1.36900 *	115.34486 *	179.35100 *	2	3	1	
10	C	1.44082 *	116.19876 *	-3.13323 *	9	2	1	
11	H	1.12100 *	108.61750 *	60.17297 *	10	9	1	
12	H	1.12113 *	108.81739 *	-56.93547 *	10	9	2	
13	C	1.50906 *	106.01467 *	-177.65007 *	10	9	2	
14	H	1.11611 *	108.92749 *	178.32097 *	13	10	9	
15	H	1.11619 *	110.60693 *	-61.70567 *	13	10	9	
16	H	1.11633 *	110.62699 *	58.32119 *	13	10	9	
17	N	1.35691 *	122.70480 *	178.63169 *	4	3	2	
18	H	0.99799 *	120.25923 *	0.68047 *	17	4	3	
19	C	1.43299 *	123.75180 *	0.72117 *	17	4	5	
20	H	1.12258 *	108.70814 *	-4.40524 *	19	17	18	
21	H	1.12363 *	110.94055 *	-123.84606 *	19	17	18	
22	H	1.12407 *	110.90304 *	115.05915 *	19	17	18	
23	N	1.39795 *	113.33284 *	151.78159 *	3	2	1	
24	N	1.23702 *	123.82831 *	178.58254 *	23	3	2	
25	C	1.43227 *	118.66542 *	-179.33116 *	24	23	3	
26	C	1.41831 *	127.22433 *	12.32544 *	25	24	23	
27	C	1.41112 *	120.49589 *	178.31817 *	26	25	24	
28	C	1.39191 *	119.82661 *	0.72063 *	27	26	25	
29	C	1.40806 *	120.64508 *	-1.24179 *	28	27	26	
30	C	1.39255 *	119.29546 *	0.90305 *	29	28	27	
31	O	1.36696 *	112.93883 *	179.73406 *	26	27	30	
32	H	1.10352 *	121.63372 *	178.45176 *	27	28	29	
33	N	1.49493 *	121.28655 *	-179.24090 *	28	29	30	
34	O	1.20063 *	118.15397 *	53.95704 *	33	28	27	
35	O	1.19875 *	119.30481 *	-124.29402 *	33	28	27	
36	Cl	1.69345 *	118.84911 *	178.84534 *	29	30	25	
37	H	1.10392 *	119.53280 *	179.52527 *	30	25	26	
38	H	0.97212 *	111.39021 *	0.89938 *	31	26	25	

INTERATOMIC DISTANCES

0

O 1 C 2 C 3 C 4 C 5 H 6

O 1	0.000000						
C 2	1.237746	0.000000					
C 3	2.440472	1.480214	0.000000				
C 4	2.955685	2.478878	1.411640	0.000000			
C 5	2.663050	2.812940	2.497857	1.500596	0.000000		
H 6	2.371054	2.596121	2.714500	2.151546	1.120315	0.000000	
H 7	2.347455	2.860539	2.844660	2.141564	1.122121	1.809403	
H 8	3.733444	3.916989	3.455675	2.203003	1.115916	1.811171	

O	9	2.224967	1.369002	2.408335	3.640514	4.090499	3.677652
C	10	2.577043	2.385741	3.725479	4.832758	4.953943	4.376377
H	11	2.546825	2.678813	4.068805	4.936004	4.759362	3.986273
H	12	2.525819	2.646791	4.022599	5.093760	5.144925	4.720833
C	13	4.055749	3.637641	4.752042	5.986592	6.292437	5.686570
H	14	4.685178	4.501657	5.736168	6.919818	7.073251	6.409456
H	15	4.501144	3.938929	4.884746	6.062309	6.411510	5.715501
H	16	4.481456	3.893842	4.810702	6.158670	6.680068	6.229355
N	17	4.297653	3.749470	2.429782	1.356913	2.465779	3.259348
H	18	4.849946	4.102724	2.642729	2.049876	3.381638	4.091838
C	19	5.256386	4.937069	3.763307	2.460753	2.887746	3.770816
H	20	6.243104	5.814872	4.510681	3.358744	3.988580	4.861854
H	21	5.200877	5.117201	4.120054	2.782537	2.815913	3.844779
H	22	5.473563	5.205375	4.169850	2.843155	2.935407	3.578100
N	23	3.550300	2.405092	1.397953	2.532455	3.844999	4.071911
N	24	4.680611	3.583307	2.325921	2.969994	4.448502	4.837551
C	25	5.831498	4.679817	3.626171	4.400185	5.870829	6.208828
C	26	6.156871	4.977136	4.283267	5.338250	6.720849	6.891399
C	27	7.537082	6.367696	5.688119	6.700897	8.109176	8.294156
C	28	8.464502	7.301529	6.408648	7.219205	8.693957	9.004901
C	29	8.252056	7.121827	6.008890	6.576316	8.076332	8.514467
C	30	7.028299	5.924534	4.716092	5.198736	6.698894	7.170921
O	31	5.532199	4.384833	4.097685	5.369552	6.583498	6.572693
H	32	7.981844	6.834663	6.356978	7.483384	8.830213	8.919934
N	33	9.890089	8.730186	7.889026	8.713920	10.188598	10.488952
O	34	10.418887	9.227876	8.470885	9.353819	10.806271	11.001869
O	35	10.567563	9.454454	8.577848	9.346278	10.825986	11.218447
Cl	36	9.672811	8.583129	7.355261	7.700945	9.185835	9.726128
H	37	7.143002	6.120268	4.766218	4.944149	6.415028	7.006908
H	38	4.578875	3.421909	3.226919	4.553972	5.690452	5.636567

1
0

H 7 H 8 O 9 C 10 H 11 H 12

H	7	0.000000					
H	8	1.820767	0.000000				
O	9	4.209044	5.164792	0.000000			
C	10	4.890300	6.022147	1.440815	0.000000		
H	11	4.747373	5.744038	2.088987	1.121001	0.000000	
H	12	4.834896	6.233562	2.091638	1.121131	1.826530	0.000000
C	13	6.328344	7.347592	2.356460	1.509060	2.192208	2.192145
H	14	7.017753	8.119119	3.331981	2.148403	2.542579	2.518567
H	15	6.634578	7.401370	2.631558	2.169979	2.524876	3.120737
H	16	6.682846	7.763823	2.603642	2.170335	3.120450	2.548152
N	17	3.128318	2.627649	4.798700	6.085260	6.241857	6.360185
H	18	3.985041	3.622572	4.969756	6.345977	6.642159	6.644716
C	19	3.537749	2.453761	6.076341	7.282882	7.303702	7.531441
H	20	4.591690	3.566554	6.880259	8.160502	8.261813	8.414418
H	21	3.150892	2.267573	6.381355	7.473614	7.466257	7.575151
H	22	3.792193	2.255171	6.291408	7.439126	7.309518	7.802329
N	23	4.174302	4.716328	2.694598	4.100377	4.714035	4.427457
N	24	4.880025	5.122807	3.901640	5.315709	5.917657	5.650930
C	25	6.260965	6.553171	4.673734	6.002957	6.750490	6.337101
C	26	7.048826	7.527162	4.583881	5.731534	6.600564	6.086090
C	27	8.434220	8.884797	5.890667	6.938146	7.848454	7.271424

C 28	9.055455	9.353317	7.004227	8.148891	9.024457	8.460712
C 29	8.479428	8.610124	7.080245	8.358940	9.152275	8.661348
C 30	7.121146	7.219199	6.045852	7.396334	8.116776	7.702524
O 31	6.845933	7.510059	3.678858	4.637543	5.564230	5.028166
H 32	9.120709	9.668382	6.162693	7.036351	7.987822	7.370201
N 33	10.538457	10.844206	8.347048	9.411635	10.321775	9.709444
O 34	11.216171	11.479815	8.701796	9.699039	10.586521	10.086671
O 35	11.103497	11.458218	9.159778	10.221215	11.164500	10.419549
Cl 36	9.613364	9.572143	8.663695	9.979622	10.737233	10.265742
H 37	6.869959	6.786030	6.463707	7.863415	8.492948	8.150717
H 38	5.946715	6.649544	2.738017	3.800782	4.690007	4.229539

1
0

C 13 H 14 H 15 H 16 N 17 H 18

C 13	0.000000					
H 14	1.116114	0.000000				
H 15	1.116192	1.819146	0.000000			
H 16	1.116326	1.819384	1.809837	0.000000		
N 17	7.134629	8.122351	7.138883	7.204524	0.000000	
H 18	7.243493	8.285158	7.218727	7.178084	0.997994	0.000000
C 19	8.412235	9.361109	8.395653	8.558790	1.432985	2.074303
H 20	9.208617	10.200909	9.164723	9.263259	2.084604	2.237795
H 21	8.722252	9.605209	8.826733	8.889400	2.113513	2.848881
H 22	8.555723	9.479724	8.429007	8.823843	2.113382	2.804358
N 23	4.755769	5.823219	4.845198	4.521149	3.018792	2.731375
N 24	5.864860	6.953226	5.862471	5.543621	2.878211	2.207089
C 25	6.243138	7.324271	6.210814	5.705425	4.233397	3.431086
C 26	5.644982	6.675938	5.610104	4.939518	5.427039	4.723006
C 27	6.654572	7.619359	6.588734	5.836315	6.673013	5.882943
C 28	7.974270	8.964323	7.890741	7.186320	6.932634	6.030565
C 29	8.421722	9.470599	8.340078	7.744757	6.062996	5.100013
C 30	7.653343	8.733700	7.593671	7.096194	4.675572	3.721599
O 31	4.366380	5.364637	4.371054	3.607776	5.783930	5.271238
H 32	6.527959	7.402755	6.459665	5.627622	7.587005	6.851066
N 33	9.091527	10.022592	8.993732	8.233001	8.402121	7.482094
O 34	9.214732	10.108922	9.012255	8.367605	9.104929	8.207463
O 35	9.966512	10.879493	9.958243	9.067778	8.965180	8.027789
Cl 36	10.097400	11.153784	9.996489	9.435260	6.949967	5.953722
H 37	8.290200	9.381493	8.232915	7.827955	4.165601	3.172322
H 38	3.743872	4.801684	3.787279	3.142283	5.118828	4.736540

1
0

C 19 H 20 H 21 H 22 N 23 N 24

C 19	0.000000					
H 20	1.122582	0.000000				
H 21	1.123635	1.824953	0.000000			
H 22	1.124068	1.825735	1.828174	0.000000		
N 23	4.451691	4.926117	4.958965	4.973138	0.000000	
N 24	4.226717	4.422126	4.876957	4.838308	1.237020	0.000000
C 25	5.503834	5.518590	6.181924	6.128439	2.298127	1.432265
C 26	6.770301	6.878079	7.420189	7.332202	2.893762	2.553572
C 27	7.955335	7.933063	8.632418	8.537162	4.294037	3.815294
C 28	8.075929	7.858805	8.783005	8.709592	5.031081	4.249367

C 29	7.066696	6.717844	7.785600	7.741228	4.730803	3.701483
C 30	5.718958	5.450481	6.435422	6.405551	3.522302	2.395291
O 31	7.199114	7.502881	7.783335	7.675424	2.865543	3.099510
H 32	8.912057	8.953388	9.573570	9.458247	4.994853	4.713196
N 33	9.506982	9.223768	10.217529	10.140451	6.503698	5.744201
O 34	10.236915	9.992047	11.009751	10.779068	7.087730	6.406793
O 35	10.007971	9.651133	10.647930	10.726665	7.210978	6.408948
Cl 36	7.708811	7.130315	8.425207	8.399229	6.182302	5.042658
H 37	5.008011	4.583073	5.729195	5.736576	3.801662	2.577856
H 38	6.547882	6.967585	7.090054	6.984233	2.133370	2.699116

0

C 25	C 26	C 27	C 28	C 29	C 30
------	------	------	------	------	------

C 25	0.000000					
C 26	1.418312	0.000000				
C 27	2.456460	1.411118	0.000000			
C 28	2.823258	2.425385	1.391906	0.000000		
C 29	2.449515	2.811632	2.432700	1.408063	0.000000	
C 30	1.412614	2.427327	2.799052	2.416759	1.392550	0.000000
O 31	2.488009	1.366963	2.315911	3.610050	4.171430	3.726921
H 32	3.444986	2.167239	1.103518	2.183202	3.442869	3.902249
N 33	4.317807	3.780463	2.475954	1.494931	2.530562	3.797706
O 34	4.994086	4.268877	2.911645	2.317346	3.444043	4.628668
O 35	5.017610	4.622100	3.396604	2.329392	3.006777	4.326828
Cl 36	3.990167	4.504495	4.001627	2.714158	1.693446	2.661324
H 37	2.179783	3.431935	3.902869	3.413088	2.153829	1.103919
H 38	2.577144	1.944973	3.165420	4.355605	4.682612	3.963590

1

0

O 31	H 32	N 33	O 34	O 35	Cl 36
------	------	------	------	------	-------

O 31	0.000000					
H 32	2.488044	0.000000				
N 33	4.787280	2.701026	0.000000			
O 34	5.082825	2.790359	1.200625	0.000000		
O 35	5.661856	3.634723	1.198748	2.103765	0.000000	
Cl 36	5.864440	4.896138	3.082465	3.985664	3.090592	0.000000
H 37	4.651428	5.006088	4.681941	5.544436	5.076308	2.789680
H 38	0.972122	3.452768	5.635900	5.981208	6.484554	6.357306

0

H 37	H 38
------	------

H 37	0.000000
H 38	4.729081 0.000000

EIGENVECTORS

ROOT NO. 61 62 63 64 65 66

-9.70990 -8.95164 -1.40448 -0.49409 -0.35975 0.17619

S O 1 -0.00143 -0.00068 0.00079 -0.00276 0.00081 0.00131
PX O 1 0.02006 0.02904 0.00461 -0.00895 0.00236 0.00163
PY O 1 0.01768 0.01691 0.00571 -0.01042 0.00291 0.00403
PZ O 1 0.09028 0.14524 0.01598 -0.13998 0.04722 0.12405

S C 2 -0.00076 0.00577 -0.00508 -0.00550 0.00229 0.00913
PX C 2 -0.00502 0.00056 -0.00141 -0.01128 0.00382 0.00978
PY C 2 -0.00249 0.00075 -0.00586 0.00923 -0.00262 -0.00340
PZ C 2 -0.01195 -0.04020 -0.00767 0.16278 -0.05710 -0.16605

S C 3 -0.00602 0.00006 0.00278 0.00595 -0.00358 -0.00797
PX C 3 0.11025 0.20238 0.02082 -0.08976 0.02558 0.04285
PY C 3 -0.08081 -0.14707 -0.01437 0.06117 -0.01837 -0.02490
PZ C 3 -0.27746 -0.47153 -0.03854 0.23863 -0.07399 -0.13467

S C 4 0.00293 -0.00519 0.00237 0.00894 -0.00268 -0.01231
PX C 4 0.03753 0.08031 -0.14786 0.21264 -0.05769 -0.07603
PY C 4 -0.02723 -0.05299 0.10353 -0.14813 0.03956 0.05073
PZ C 4 -0.07066 -0.19188 0.34365 -0.47394 0.12770 0.15488

S C 5 0.00006 0.00329 -0.00166 0.00137 -0.00056 0.00049
PX C 5 -0.01559 -0.02125 0.00616 -0.00239 -0.00009 -0.00066
PY C 5 0.00517 0.01089 -0.00475 0.00176 -0.00037 0.00079
PZ C 5 0.02097 0.04821 -0.01193 0.00120 0.00017 0.00436

S H 6 -0.02075 -0.04723 0.06252 -0.08832 0.02377 0.02921

S H 7 0.02882 0.06161 -0.07593 0.10921 -0.02964 -0.03840

S H 8 -0.00440 -0.01475 0.01465 -0.02017 0.00567 0.00659

S O 9 -0.00328 -0.00724 -0.00181 0.00978 -0.00309 -0.00720
PX O 9 0.01085 0.02292 0.00032 -0.01732 0.00575 0.01392
PY O 9 -0.01356 -0.02671 0.00012 0.00735 -0.00231 -0.00418
PZ O 9 0.04031 0.06820 0.00402 -0.06641 0.02267 0.06133

S C 10 0.00138 0.00299 0.00139 -0.00688 0.00220 0.00523
PX C 10 0.00017 0.00302 0.00182 -0.01093 0.00354 0.00872
PY C 10 0.00822 0.01543 0.00266 -0.01377 0.00434 0.01028
PZ C 10 -0.01628 -0.02048 -0.00042 -0.00072 0.00044 0.00287

S H 11 0.01633 0.02253 0.00027 -0.01304 0.00453 0.01294

S H 12 -0.01364 -0.01863 -0.00124 0.01339 -0.00455 -0.01280

S C 13 -0.00216 -0.00406 -0.00039 0.00332 -0.00108 -0.00285
PX C 13 0.00193 0.00314 0.00018 -0.00340 0.00112 0.00254
PY C 13 -0.00797 -0.01322 -0.00054 0.00460 -0.00147 -0.00318
PZ C 13 0.00448 0.00371 -0.00013 0.00074 -0.00033 -0.00099

S H 14	0.00540	0.00920	0.00077	-0.00545	0.00174	0.00445
S H 15	-0.00456	-0.00494	-0.00019	0.00085	-0.00027	-0.00042
S H 16	0.00417	0.00380	-0.00008	0.00111	-0.00034	-0.00106
I						
S N 17	-0.00188	0.00190	-0.00171	-0.00611	0.00228	0.00896
PX N 17	-0.08569	-0.13385	0.08072	-0.09672	0.02511	0.02551
PY N 17	0.05759	0.09011	-0.05644	0.07192	-0.01902	-0.02287
PZ N 17	0.19215	0.31565	-0.19389	0.23791	-0.06220	-0.07067
S H 18	-0.00069	-0.00073	0.00230	0.00150	-0.00081	-0.00425
S C 19	0.00112	0.00005	-0.00044	0.00404	-0.00132	-0.00441
PX C 19	0.01640	0.01808	0.00629	-0.01006	0.00273	0.00200
PY C 19	-0.01352	-0.01216	-0.00420	0.00196	-0.00024	0.00413
PZ C 19	-0.03569	-0.04701	-0.01309	0.03094	-0.00899	-0.01573
S H 20	-0.00556	-0.00806	0.00539	-0.00942	0.00266	0.00513
S H 21	-0.05536	-0.08082	0.04667	-0.06358	0.01701	0.02118
S H 22	0.05934	0.08989	-0.05207	0.06968	-0.01854	-0.02246
S N 23	0.01132	0.00273	-0.00582	-0.01546	0.00706	0.01648
PX N 23	0.01405	-0.04566	0.12925	-0.03271	-0.00241	-0.05879
PY N 23	-0.04574	0.06089	-0.12502	0.01029	0.00588	0.06746
PZ N 23	-0.03423	0.11385	-0.32275	0.08884	0.00014	0.12566
S N 24	0.01634	-0.01652	0.00942	0.01371	-0.00469	-0.01483
PX N 24	-0.06100	-0.11735	-0.10095	0.07611	-0.01245	0.02955
PY N 24	0.08615	0.08478	0.08759	-0.07685	0.01592	-0.00962
PZ N 24	0.14027	0.30614	0.23175	-0.20439	0.03583	-0.05709
S C 25	-0.00513	0.00388	-0.00224	-0.00662	0.00172	0.00822
PX C 25	-0.05227	0.10435	-0.14451	-0.09323	0.03614	0.06305
PY C 25	0.00687	-0.03295	0.04564	0.02035	-0.01043	-0.00782
PZ C 25	0.13944	-0.25768	0.32660	0.22476	-0.08833	-0.16174
S C 26	0.00730	0.00300	0.01171	0.00264	-0.00133	0.03790
PX C 26	-0.13759	0.11854	0.10116	0.07429	0.18730	-0.04312
PY C 26	0.04727	-0.02618	-0.02179	-0.02657	-0.04863	-0.00157
PZ C 26	0.28446	-0.26951	-0.22977	-0.14158	-0.42452	0.17542
S C 27	-0.00351	-0.00031	-0.01415	-0.02023	0.00457	-0.06158
PX C 27	-0.15018	0.04088	0.10078	0.04072	-0.18870	-0.02323
PY C 27	0.03324	-0.01222	-0.03826	-0.03651	0.04803	-0.06532
PZ C 27	0.35407	-0.09251	-0.23359	-0.12896	0.42110	-0.01282
S C 28	-0.00171	0.00006	0.00141	0.00147	-0.00505	0.03376
PX C 28	0.01613	-0.09925	-0.17023	-0.11724	0.01110	0.12148
PY C 28	-0.00239	0.02609	0.03631	0.01226	-0.00147	-0.09527
PZ C 28	-0.04178	0.21506	0.36480	0.25292	-0.03767	-0.11258

S C 29	0.00089	0.00452	0.01257	0.01418	-0.00044	0.07958
PX C 29	0.17442	-0.08625	0.07646	0.13693	0.17594	0.03211
PY C 29	-0.05803	0.02502	-0.03312	-0.06570	-0.05522	-0.01968
PZ C 29	-0.39190	0.18267	-0.16167	-0.27281	-0.39806	0.04406

1

S C 30	-0.00396	-0.00641	-0.00929	0.00307	-0.00213	-0.01419
PX C 30	0.15711	0.04442	0.10066	-0.04237	-0.21772	-0.06073
PY C 30	-0.03636	-0.00419	-0.02310	0.00182	0.06498	0.01698
PZ C 30	-0.33300	-0.08162	-0.22280	0.06407	0.48299	0.09634

S O 31	0.00035	0.00191	-0.00255	-0.00253	0.00147	-0.01262
PX O 31	0.13124	-0.09768	-0.03643	-0.02687	-0.06708	0.01662
PY O 31	-0.04242	0.02406	0.00137	0.00251	0.01784	-0.03203
PZ O 31	-0.26885	0.20343	0.09611	0.05171	0.14287	-0.05393

S H 32	0.00506	0.00201	0.00559	0.00111	-0.00313	-0.01235
--------	---------	---------	---------	---------	----------	----------

S N 33	-0.00062	-0.00001	-0.00154	-0.00359	0.00489	-0.06188
PX N 33	0.00090	-0.00084	-0.05617	-0.10329	0.00951	-0.22665
PY N 33	0.00018	-0.00665	-0.08956	-0.17046	0.02117	-0.45111
PZ N 33	0.00173	-0.00155	0.07313	0.13174	-0.01737	0.33008

S O 34	0.00058	-0.00015	0.00390	0.00329	0.00005	0.00041
PX O 34	-0.00573	-0.00936	0.02211	0.05930	-0.00723	0.16205
PY O 34	-0.00731	0.03036	0.10358	0.14795	-0.02127	0.31695
PZ O 34	-0.00128	-0.02286	-0.06166	-0.09691	0.00976	-0.21182

S O 35	-0.00005	-0.00007	-0.00405	-0.00294	0.00067	0.00539
PX O 35	-0.00778	0.03498	0.07200	0.09329	-0.01102	0.15033
PY O 35	-0.00060	0.01891	0.09203	0.14099	-0.01443	0.28957
PZ O 35	-0.00344	-0.00018	-0.03709	-0.08229	0.01126	-0.26819

S Cl 36	0.00015	0.00002	-0.00033	0.00047	-0.00009	-0.00692
PX Cl 36	-0.12118	0.04979	-0.01540	-0.03098	-0.03770	0.03644
PY Cl 36	0.04545	-0.01499	0.00963	0.00888	0.01294	0.05127
PZ Cl 36	0.29092	-0.10444	0.04142	0.05995	0.08609	0.00055

S H 37	0.00464	0.00021	0.00453	0.00858	0.00069	0.00825
--------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

S H 38	-0.00043	-0.00413	0.00547	0.00424	-0.00417	0.02223
--------	----------	----------	---------	---------	----------	---------

1

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	O	-0.3880	6.3880
2	C	0.3831	3.6169
3	C	-0.2755	4.2755
4	C	0.2005	3.7995
5	C	-0.2249	4.2249
6	H	0.1279	0.8721
7	H	0.1424	0.8576

8	H	0.0920	0.9080
9	O	-0.2663	6.2663
10	C	-0.0108	4.0108
11	H	0.0888	0.9112
12	H	0.0928	0.9072
13	C	-0.2201	4.2201
14	H	0.0874	0.9126
15	H	0.0879	0.9121
16	H	0.0910	0.9090
17	N	-0.2830	5.2830
18	H	0.2666	0.7334
19	C	-0.0910	4.0910
20	H	0.1018	0.8982
21	H	0.0913	0.9087
22	H	0.0887	0.9113
23	N	-0.0373	5.0373
24	N	-0.1518	5.1518
25	C	-0.0645	4.0645
26	C	0.1123	3.8877
27	C	-0.1160	4.1160
28	C	-0.0715	4.0715
29	C	-0.0694	4.0694
30	C	-0.0702	4.0702
31	O	-0.2483	6.2483
32	H	0.1837	0.8163
33	N	0.5667	4.4333
34	O	-0.3454	6.3454
35	O	-0.3327	6.3327
36	Cl	0.0314	6.9686
37	H	0.1629	0.8371
38	H	0.2674	0.7326

DIPOLE	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHG.	-6.488	3.911	-4.787	8.961
HYBRID	-0.090	0.410	-0.116	0.435
SUM	-6.578	4.321	-4.903	9.273

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	O	0.0000	0.0000	0.0000
2	C	1.2377	0.0000	0.0000
3	C	2.1397	1.1737	0.0000
4	C	1.6656	2.3735	-0.5731
5	C	0.2873	2.3767	-1.1664
6	H	0.1673	1.4883	-1.8382
7	H	-0.4606	2.2772	-0.3357
8	H	0.0516	3.2939	-1.7567
9	O	1.8616	-1.2185	-0.0140
10	C	1.0024	-2.3737	0.0434
11	H	0.3403	-2.3725	-0.8612
12	H	0.3661	-2.3058	0.9639
13	C	1.9183	-3.5726	0.0744

14	H	1.2999	-4.4987	0.1503
15	H	2.5357	-3.6195	-0.8543
16	H	2.6069	-3.5188	0.9514
17	N	2.4009	3.5136	-0.6002
18	H	3.3212	3.5278	-0.2146
19	C	1.9337	4.7491	-1.1559
20	H	2.7048	5.5430	-0.9674
21	H	0.9676	5.0650	-0.6769
22	H	1.7758	4.6558	-2.2649
23	N	3.3739	0.9234	0.6069
24	N	4.2820	1.7592	0.6911
25	C	5.5091	1.3791	1.3245
26	C	5.9250	0.0686	1.6725
27	C	7.1873	-0.1486	2.2646
28	C	8.0257	0.9319	2.5235
29	C	7.6381	2.2403	2.1765
30	C	6.3942	2.4485	1.5860
31	O	5.2153	-1.0858	1.4922
32	H	7.4851	-1.1833	2.5067
33	N	9.3435	0.6595	3.1746
34	O	10.0713	-0.1477	2.6645
35	O	9.6218	1.2243	4.1947
36	Cl	8.6549	3.5705	2.4305
37	H	6.0985	3.4777	1.3177
38	H	4.3582	-0.9124	1.0676

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

1.91479	1.11617	1.87834	1.47870	1.21287	0.85591	0.82880	0.71933
1.19657	0.93253	0.90796	1.23840	1.21885	0.90834	0.84085	0.83151
1.22580	0.91493	1.04774	1.03644	0.87212	0.85759	0.90801	1.87060
1.40746	1.14723	1.84101	1.23582	0.92576	0.82429	1.02497	0.91116
0.90715	1.22529	0.99915	0.95783	1.03782	0.91258	0.91209	0.90899
1.44377	1.19770	1.08125	1.56026	0.73343	1.22872	1.01827	0.84902
0.99498	0.89820	0.90865	0.91133	1.70092	0.97647	1.31574	1.04421
1.73351	0.98113	1.28424	1.15292	1.20937	0.92899	0.90058	1.02561
1.20112	0.90603	0.85198	0.92861	1.21448	0.91264	0.98827	1.00059
1.21973	0.88037	0.92971	1.04165	1.20150	0.94218	0.88086	1.04484
1.21633	0.89927	0.99082	0.96381	1.85722	1.35842	1.25941	1.77323
0.81632	1.42187	1.01184	0.99744	1.00211	1.94277	1.48741	1.27139
1.64381	1.94240	1.79631	1.49358	1.10045	1.98216	1.64209	1.39979
1.94453	0.83705	0.73259					

1***** FINITE-FIELD POLARIZABILITIES *****

THE F-F METHOD IS PERFORMED USING BOTH AN ENERGY AND DIPOLE MOMENT EXPANSION. THESE RESULTS ARE LISTED BELOW AS "E4" AND "DIP", RESPECTIVELY.

MOLECULAR WEIGHT = 342.74

PRINCIPAL MOMENTS OF INERTIA IN CM(-1)

A = 0.012076 B = 0.003745 C = 0.002907

PRINCIPAL MOMENTS OF INERTIA IN UNITS OF $10^{(-4)} \cdot \text{GRAM-CM}^2$

A = 2318.087486 B = 7475.417264 C = 9630.547467

ROTATION MATRIX FOR ORIENTATION OF MOLECULE:

-0.915046 0.070098 -0.397212
-0.135216 -0.981109 0.138352
-0.380010 0.180308 0.907238

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	O	4.9665	0.4772	0.7753
2	C	3.8339	0.5639	0.2836
3	C	2.8499	-0.5243	0.0877
4	C	3.3393	-1.8380	-0.0779
5	C	4.8255	-2.0448	-0.0682
6	H	5.3108	-1.3027	-0.7529
7	H	5.2076	-1.8499	0.9687
8	H	5.1415	-3.0677	-0.3833
9	O	3.4332	1.8006	-0.1455
10	C	4.3538	2.8841	0.0881
11	H	5.3033	2.6734	-0.4694
12	H	4.5770	2.9388	1.1854
13	C	3.6660	4.1302	-0.4135
14	H	4.3282	5.0091	-0.2272
15	H	3.4603	4.0520	-1.5077
16	H	2.6954	4.2838	0.1160
17	N	2.5226	-2.9100	-0.2368
18	H	1.5320	-2.7899	-0.2505
19	C	2.9942	-4.2551	-0.3844
20	H	2.1097	-4.9459	-0.4099
21	H	3.6535	-4.5464	0.4776
22	H	3.5727	-4.3746	-1.3407
23	N	1.5237	-0.0829	0.1135
24	N	0.5478	-0.8241	-0.0552
25	C	-0.7643	-0.2509	-0.0205
26	C	-1.0999	1.1268	-0.0514
27	C	-2.4506	1.5351	-0.0456
28	C	-3.4623	0.5805	0.0057
29	C	-3.1527	-0.7930	0.0259
30	C	-1.8183	-1.1909	0.0130
31	O	-0.2260	2.1771	-0.0927
32	H	-2.6752	2.6147	-0.0874
33	N	-4.8787	1.0575	0.0353
34	O	-5.2418	1.8085	-0.8283
35	O	-5.5974	0.7068	0.9283

36	Cl	-4.3595	-1.9809	0.0365
37	H	-1.5848	-2.2698	0.0295
38	H	0.6963	1.8703	-0.1135

ENERGY OF "REORIENTED" SYSTEM WITHOUT FIELD: -48.5354671361

APPLIED ELECTRIC FIELD MAGNITUDE: 0.00100

ATOMIC CONTRIBUTION TO THE POLARIZABILITY: 0.000000
(IT IS ONLY APPLIED TO THE E4 RESULT)

***** DIPOLE *****

	E4	DIP
X	-2.871829	-2.871637
Y	2.197289	2.197149
Z	0.486886	0.486854

MAGNITUDE: 3.648635 3.648396 (A.U.)
9.273237 9.272627 (DEBYE)

***** POLARIZABILITY (ALPHA)*****

COMPONENT	E4	DIP
XX	311.732037	311.683529
YY	228.769554	228.742439
ZZ	72.070365	72.061228
XY	-21.787219	-21.797185
XZ	1.436486	1.449729
YZ	-3.730788	-3.737110

AVERAGE POLARIZABILITY: E4 DIP
204.190652 204.162399 A.U.
30.256971 30.252784 ANG.**3
6.051231D-23 6.050394D-23 ESU

***** SECOND-ORDER (BETA)*****

COMPONENT	1X E4	(1/2)X DIP	E4	DIP
XXX	-2197.783	-2202.108	-1098.891	-1101.054

XYX	533.303	542.269	266.651	271.134
XZZ	88.725	88.838	44.363	44.419
YYY	-276.206	-279.481	-138.103	-139.741
YXX	640.193	644.362	320.096	322.181
YZZ	-41.789	-43.010	-20.894	-21.505
ZZZ	-11.751	-11.354	-5.875	-5.677
ZXX	33.830	34.975	16.915	17.487
ZYY	70.809	69.932	35.404	34.966

VECTOR COMPONENTS GIVEN BY:

$$BI = (2/5)*(BI11+BI22+BI33)$$

BX	-945.453	-942.601	-472.726	-471.300
BY	193.319	193.123	96.659	96.561
BZ	55.732	56.131	27.866	28.066

VALUE OF BETA ALONG THE DIPOLE MOMENT:

B(AU)	868.021	865.711	434.010	432.855
B(ESU)	7.515	7.495	3.757	3.747 (X10-30)

***** THIRD-ORDER (GAMMA)*****

	1X		(1/6)X	
	E4	DIP	E4	DIP
XXXX	441125.287	472312.870	73520.881	78718.812
YYYY	8282.709	14129.117	1380.452	2354.853
ZZZZ	-106.674	4516.361	-17.779	752.727
XXYY	62417.871	71440.654	10402.979	11906.776
XXZZ	3064.848	3879.558	510.808	646.593
YYZZ	2262.564	6044.412	377.094	1007.402

AVERAGE GAMMA GIVEN BY:

$$(1/5)*[GXXX + GYYY + GZZZ + 2.0*(GXXYY + GXXZZ + GYYZZ)]$$

	1X		(1/6)X	
<GAMMA>	1.16958D+05	1.30738D+05	1.94931D+04	2.17896D+04 A.U.
	5.90775D+01	6.60376D+01	9.84626D+00	1.10063D+01 ESU (X10-36)

TOTAL CPU TIME: 3113.06 SECONDS

== MOPAC DONE ==

CÁLCULO ZINDO PARA 6J

 * FLOATING POINT ACCELERATOR IS NOT AVAILABLE *

USER DEFINED VARIABLES

ONAME 6m

SCFTYP RHF RUNTYP CI ENTTYP COORD UNITS ANGS

NAT 38 NEL 124 MULT 1 ITMAX 20
 SCFTOL 0.00010

Azocnaminona Cl,NO2 CO2Et NHMe - ponte azo - 6m

DYNAMIC ALLOCATION INFORMATION

0 POINT CHARGES
 15 ONE BASIS FUNCTION ATOMS (S)
 23 FOUR BASIS FUNCTION ATOMS (S,P)
 0 NINE BASIS FUNCTION ATOMS (S,P,D)
 0 16 BASIS FUNCTION ATOMS (S,P,D,F)
 100 DETERMINANTS IN CI CALCULATION
 124 LAST ACTIVE ORBITAL IN RUMER CI

EXCITED STATES, PURE CONFIGURATIONS
 PARTIAL TRANSFORMATION COMPLETE

STATE	SINGLET (CM-1)	TRIPLET (CM-1)	OSCILLATOR STRENGTH
1 (0, 0)--> (0, 0) 0	0.0	0.0	0.0000
2 (52, 0)-->(63, 0) 0	57290.2	56952.8	0.0044
3 (52, 0)-->(64, 0) 0	64196.0	63913.3	0.0032
4 (52, 0)-->(65, 0) 0	78070.5	77940.6	0.0011
5 (52, 0)-->(66, 0) 0	66769.6	66417.7	0.0010
6 (52, 0)-->(67, 0) 0	55448.4	51706.5	0.0011
7 (52, 0)-->(68, 0) 0	74490.3	73991.3	0.0024
8 (52, 0)-->(69, 0) 0	94936.1	94881.3	0.0002
9 (52, 0)-->(70, 0) 0	96904.7	96805.3	0.0016
10 (52, 0)-->(71, 0) 0	86332.7	85725.8	0.0019
11 (52, 0)-->(72, 0) 0	88703.8	88498.6	0.0017
12 (52, 0)-->(73, 0) 0	91262.8	90900.5	0.0091
13 (53, 0)-->(63, 0) 0	59658.1	56604.9	0.0443
14 (53, 0)-->(64, 0) 0	62588.6	57572.8	0.0966
15 (53, 0)-->(65, 0) 0	66666.1	61293.3	0.0184
16 (53, 0)-->(66, 0) 0	73513.6	72833.9	0.0281
17 (53, 0)-->(67, 0) 0	75185.4	74629.0	0.0121
18 (53, 0)-->(68, 0) 0	75471.6	73708.4	0.0291
19 (53, 0)-->(69, 0) 0	80206.3	76375.2	0.0313
20 (53, 0)-->(70, 0) 0	78950.5	76141.4	0.0016
21 (53, 0)-->(71, 0) 0	90376.3	89682.6	0.0020
22 (53, 0)-->(72, 0) 0	90814.8	89732.6	0.0023

23	(53, 0)→(73, 0)	0	93650.1	93106.1	0.0016
24	(54, 0)→(63, 0)	0	40856.6	39078.5	0.0054
25	(54, 0)→(64, 0)	0	49883.0	48499.1	0.0040
26	(54, 0)→(65, 0)	0	73208.3	73004.1	0.0012
27	(54, 0)→(66, 0)	0	64540.0	64364.6	0.0003
28	(54, 0)→(67, 0)	0	63739.4	63065.4	0.0036
29	(54, 0)→(68, 0)	0	69090.5	68685.9	0.0050
30	(54, 0)→(69, 0)	0	90884.4	90805.4	0.0017
31	(54, 0)→(70, 0)	0	93314.7	93234.6	0.0008
32	(54, 0)→(71, 0)	0	79341.7	77679.8	0.0254
33	(54, 0)→(72, 0)	0	84738.8	84540.7	0.0049
34	(54, 0)→(73, 0)	0	84369.9	82627.4	0.0101
35	(55, 0)→(63, 0)	0	45629.2	43929.8	0.0177
36	(55, 0)→(64, 0)	0	52121.6	50488.8	0.0188
37	(55, 0)→(65, 0)	0	66298.8	62934.7	0.0472
38	(55, 0)→(66, 0)	0	65953.2	64885.9	0.0245
39	(55, 0)→(67, 0)	0	66540.3	66160.3	0.0111
40	(55, 0)→(68, 0)	0	68642.6	67097.6	0.0178
41	(55, 0)→(69, 0)	0	81942.6	80237.9	0.0340
42	(55, 0)→(70, 0)	0	84459.2	83902.9	0.0024
43	(55, 0)→(71, 0)	0	80729.6	80330.8	0.0010
44	(55, 0)→(72, 0)	0	84599.3	83564.1	0.0028
45	(55, 0)→(73, 0)	0	84954.2	84426.2	0.0003
46	(56, 0)→(63, 0)	0	51468.2	50723.3	0.0086
47	(56, 0)→(64, 0)	0	55797.0	55023.7	0.0104
48	(56, 0)→(65, 0)	0	61816.0	54001.1	0.1612
49	(56, 0)→(66, 0)	0	68676.4	68164.7	0.0014
50	(56, 0)→(67, 0)	0	70730.8	70206.5	0.0029
51	(56, 0)→(68, 0)	0	69763.6	67175.1	0.0307
52	(56, 0)→(69, 0)	0	75173.7	71848.7	0.0607
53	(56, 0)→(70, 0)	0	78660.8	78046.2	0.0035
54	(56, 0)→(71, 0)	0	84593.6	84401.7	0.0013
55	(56, 0)→(72, 0)	0	86325.3	85892.7	0.0010
56	(56, 0)→(73, 0)	0	88684.5	88492.3	0.0007
57	(57, 0)→(63, 0)	0	49836.4	31414.3	0.2967
58	(57, 0)→(64, 0)	0	55938.9	41510.5	0.2764
59	(57, 0)→(65, 0)	0	69292.5	68553.5	0.0196
60	(57, 0)→(66, 0)	0	60753.4	60709.9	0.0003
61	(57, 0)→(67, 0)	0	59987.8	59834.6	0.0011
62	(57, 0)→(68, 0)	0	65764.8	64667.3	0.0267
63	(57, 0)→(69, 0)	0	86481.1	86464.3	0.0004
64	(57, 0)→(70, 0)	0	88943.8	88926.8	0.0002
65	(57, 0)→(71, 0)	0	74021.2	73670.5	0.0010
66	(57, 0)→(72, 0)	0	80842.2	80781.8	0.0011
67	(57, 0)→(73, 0)	0	79005.0	78677.7	0.0004
68	(58, 0)→(63, 0)	0	49548.8	49471.9	0.0010
69	(58, 0)→(64, 0)	0	51417.4	51334.5	0.0005
70	(58, 0)→(65, 0)	0	39231.0	37458.5	0.0017
71	(58, 0)→(66, 0)	0	64234.9	64167.4	0.0035
72	(58, 0)→(67, 0)	0	66732.4	66629.9	0.0003
73	(58, 0)→(68, 0)	0	60833.3	60236.5	0.0064
74	(58, 0)→(69, 0)	0	57374.3	56373.3	0.0065
75	(58, 0)→(70, 0)	0	64800.2	63864.3	0.0149
76	(58, 0)→(71, 0)	0	81067.4	80949.7	0.0020
77	(58, 0)→(72, 0)	0	80965.8	80856.1	0.0009

78	(58, 0)→(73, 0) 0	84968.4	84897.6	0.0016
79	(59, 0)→(63, 0) 0	38613.6	35091.9	0.1073
80	(59, 0)→(64, 0) 0	40935.9	38118.9	0.0289
81	(59, 0)→(65, 0) 0	50402.7	48156.2	0.0131
82	(59, 0)→(66, 0) 0	51424.2	47810.1	0.1339
83	(59, 0)→(67, 0) 0	54229.1	53422.1	0.0239
84	(59, 0)→(68, 0) 0	53000.3	48192.4	0.0395
85	(59, 0)→(69, 0) 0	62808.9	60486.0	0.0092
86	(59, 0)→(70, 0) 0	66689.6	64785.4	0.0438
87	(59, 0)→(71, 0) 0	68382.4	66837.0	0.0025
88	(59, 0)→(72, 0) 0	66975.7	62718.5	0.0011
89	(59, 0)→(73, 0) 0	70175.6	68027.5	0.0061
90	(60, 0)→(63, 0) 0	37379.0	33603.7	0.1127
91	(60, 0)→(64, 0) 0	40081.7	37125.9	0.0361
92	(60, 0)→(65, 0) 0	49808.5	47139.8	0.0211
93	(60, 0)→(66, 0) 0	50030.1	45139.0	0.1741
94	(60, 0)→(67, 0) 0	52064.9	50999.0	0.0069
95	(60, 0)→(68, 0) 0	51728.6	46739.2	0.0891
96	(60, 0)→(69, 0) 0	62950.1	60056.3	0.0026
97	(60, 0)→(70, 0) 0	65732.9	64309.0	0.0356
98	(60, 0)→(71, 0) 0	66292.1	64576.6	0.0027
99	(60, 0)→(72, 0) 0	65621.0	60722.8	0.0011
100	(60, 0)→(73, 0) 0	68235.2	65900.6	0.0053
101	(61, 0)→(63, 0) 0	35165.8	31022.9	0.0913
102	(61, 0)→(64, 0) 0	39788.9	37920.1	0.0023
103	(61, 0)→(65, 0) 0	51234.0	48671.6	0.2084
104	(61, 0)→(66, 0) 0	48037.1	29541.6	0.4853
105	(61, 0)→(67, 0) 0	41853.8	38059.4	0.0197
106	(61, 0)→(68, 0) 0	49802.5	43802.7	0.1684
107	(61, 0)→(69, 0) 0	66775.3	64400.9	0.0007
108	(61, 0)→(70, 0) 0	67986.6	67086.5	0.0015
109	(61, 0)→(71, 0) 0	57635.5	55249.4	0.0024
110	(61, 0)→(72, 0) 0	62163.5	52275.4	0.0064
111	(61, 0)→(73, 0) 0	60554.0	58893.0	0.0000
112	(62, 0)→(63, 0) 0	29652.9	24732.9	0.6935
113	(62, 0)→(64, 0) 0	33071.4	26419.3	0.2717
114	(62, 0)→(65, 0) 0	37509.8	29885.7	0.3501
115	(62, 0)→(66, 0) 0	41588.7	37238.4	0.1298
116	(62, 0)→(67, 0) 0	43201.5	42122.0	0.0071
117	(62, 0)→(68, 0) 0	44840.3	37895.8	0.0755
118	(62, 0)→(69, 0) 0	52234.3	40939.5	0.0463
119	(62, 0)→(70, 0) 0	48933.1	45161.5	0.0010
120	(62, 0)→(71, 0) 0	57060.0	55718.9	0.0008
121	(62, 0)→(72, 0) 0	58183.3	52785.9	0.0128
122	(62, 0)→(73, 0) 0	59399.2	57810.0	0.0023

1: 0 2: 495 3: 7 4: 0 5: 0 6: 0 7: 0 8: 0 9: 0 10: 2014
11: 2214 12: 48 13: 0 14: 163 15: 0 16: 202 17: 47 18: 0 19: 0 20: 0
21: 0 22: 0 23: 0 24: 0 25: 0 26: 0 27: 0 28: 0 29: 0 30: 0
31: 0 32: 0 33: 0 34: 0 35: 0 36: 0 37: 0 38: 0 39: 0 40: 0
41: 0 42: 0 43: 0 44: 0 45: 0 46: 0 47: 0 48: 0 49: 0 50: 0
51: 0 52: 0 53: 0 54: 0 55: 0 56: 0 57: 0 58: 0 59: 0 60: 0

TIMING

USER = 193.34 SYSTEM = 5.06 TOTAL = 198.40

CURRICULUM VITAE

1 - DADOS PESSOAIS

- 1.1 - Nome : Luciana Jansen de Oliveira Figueiredo
- 1.2 - Endereço: R. Dr. Lino de Moraes Leme , 78
Nova Campinas - Campinas - S.P.
C.E.P. 13092-200
fone/FAX : (0192)513919 .
- 1.3 - Filiação : Ferdinando de Oliveira Figueiredo
Marlete Jansen de Oliveira Figueiredo
- 1.4 - Nascimento : 4/9/67
- 1.5 - Nacionalidade : Brasileira
- 1.6 - Estado Civil : Casada
Cônjuge: Francisco Manoel dos Santos Garrido

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1 Graduação - Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas
Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Campinas /SP
Conclusão em 1990.
- 2.2 Pós-Graduação - Doutorado em Química Orgânica
“ Estudo da Reatividade de Diazoquinonas Frente a Enaminonas : Obtenção de Azo-Compostos com Potencial em Óptica Não-Linear”
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Concetta Kascheres
Defendida em setembro de 1995.

3 - CURSOS DE EXTENSÃO

- 3.1 - Arquitetura Molecular , durante a 40^a Reunião da SBPC - USP
São Paulo (1988).
Prof. Dr. Alfredo M. Simas - UFPE.
- 3.2 - A Síntese Orgânica e a Construção de Moléculas Complexas ,
durante o VIII ENEQUI - Campinas / SP (1989).
Prof. Dr. Sebastião Fonseca - UNICAMP.
- 3.3 - Fitoquímica , durante o VIII ENEQUI - Campinas / SP (1989).
Prof.^a Dr.^a Eva Gonçalves Magalhães - UNICAMP.
- 3.4 - Aplicação de Métodos Computacionais no Estudo de Reações

Orgânicas, UFSCar - São Carlos / SP (1992).
Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas - UFPE
Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas - UFSCar.

4 - COMUNICAÇÕES APRESENTADAS EM CONGRESSOS, ETC.

- 4.1 - L.J.O.Figueiredo e C. Kascheres,
Estudo da Reatividade de Diazoquinonas com Enaminonas,
durante a 14^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química
Caxambú /MG (1991).
- 4.2 - L.J.O.Figueiredo e C. Kascheres,
Estudo do Efeito de Substituintes na Hiperpolarizabilidade
Quadrática de Compostos do Tipo Azo-Enaminonas , durante a
15^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química
Caxambú /MG (1992).
- 4.3 - R. Augusti, L.J.O.Figueiredo e C. Kascheres,
Diazocarbonyl - Enaminone Chemistry as a Potential Source of
Biologically Active N-Aromatic Triazoles , durante o 5th BMOS
Campinas /SP (1992).
- 4.4 - L.J.O.Figueiredo e C. Kascheres,
Síntese e Caracterização de Novos Compostos do Tipo Azo-
Enaminonas , durante a 16^a Reunião da Sociedade Brasileira de
Química, Caxambú /MG (1993).
- 4.5 - L.J.O.Figueiredo e C. Kascheres,
Estudo Teórico da Reatividade de *o* - Diazoquinonas Frente a
Enaminonas , durante o VII Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambú /MG (1993).
- 4.6 - L.J.O.Figueiredo e C. Kascheres,
Avaliação Teórica do Coeficiente de Hiperpolarizabilidade
Quadrática de Compostos do Tipo Azo-Enaminona com Potencial
em Óptica Não-Linear , durante a 17^a Reunião da Sociedade
Brasileira de Química, Caxambú /MG (1994).

5 - PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS.

- 5.1 - Workshop " Recentes Progressos em RMN Orgânica " -
UNICAMP , Campinas /SP (1986).
- 5.2 - III Simpósio Nacional de Química Inorgânica - III SNQI -
UNICAMP , Campinas /SP (1987).
- 5.3 - 40^a Reunião da SBPC - USP , São Paulo /SP (1988).

- 5.4 - VIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química - VIII ENEQUI - UNICAMP, Campinas /SP (1989).
- 5.5 - 41^a Reunião da SBPC - UFCE, Fortaleza /CE (1989).
- 5.6 - 14^a Reunião da SBQ - Caxambú /MG (1991).
- 5.7 - 15^a Reunião da SBQ - Caxambú /MG (1992).
- 5.8 - 5th Brazilian Meeting on Organic Synthesis - 5th BMOS - UNICAMP, Campinas /SP (1992).
- 5.9 - 16^a Reunião da SBQ - Caxambú /MG (1993).
- 5.10 - VII Simpósio Brasileiro de Química Teórica - VII SBQT - Caxambú /MG (1993).
- 5.11- 17^a Reunião da SBQ - Caxambú /MG (1993).

6 - BOLSAS DE ESTUDOS RECEBIDAS

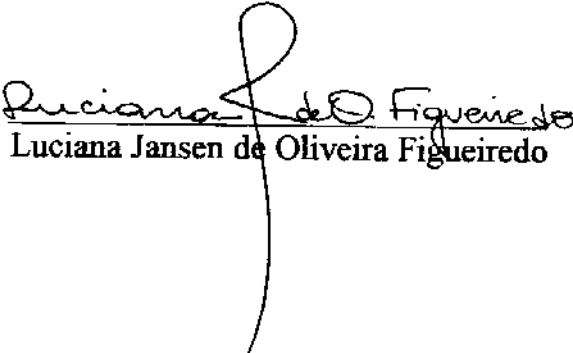
- 6.1 - Bolsa de Iniciação Científica concedida pela FAPESP, com o projeto " Utilização de Furfural como Reagente de Partida em Síntese "
Período : 6/88 a 11/89 .
- 6.2 - Bolsa de Mestrado concedida pelo CNPq , com o projeto "Estudo da Reatividade de Diazoquinonas Frente a Enaminonas "
Período : 8/90 a 2/92 .
- 6.3 - Bolsa de Doutorado concedida pelo CNPq, com o projeto "Estudo da Reatividade de Diazoquinonas Frente a Enaminonas"
Período: 3/92 a 5/92.
- 6.4 - Bolsa de Doutorado concedida pela FAPESP , com o projeto " Estudo da Reatividade de Diazoquinonas Frente a Enaminonas"
Período: 6/92 a 12/94.

7 - ESTÁGIOS

- 7.1 - Estágio de Iniciação Científica sob orientação da Prof^a. Dr^a. Concetta Kascheres, na área de Síntese Orgânica
Duração : 1987 - 1990.
- 7.2 - Prestação de Serviços ao convênio FUNCAMP/ Pirelli , participando do projeto Estudo da Fotodecomposição do EPDM , sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Concetta Kascheres.
Duração : 6 meses.
- 7.3 - Prestação de Serviços ao convênio FUNCAMP / Johnson & Johnson's , na área de análise de Poliésteres de Sacarose, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Concetta Kascheres.
Duração : 4 meses.

7.4 - Prestação de Serviços ao Convênio FUNCAMP/ Agritec , na área de síntese de Compostos Organoclorados, sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Concetta Kascheres.
Duração : 3 meses.

Campinas, 5 de outubro de 1995.


Luciana Jansen de Oliveira Figueiredo