

Paula Marina de Sousa Plasencia Matos

Síntese de compostos fotocromicos
lineares e angulares
derivados de benzo[*b*]tiofenos metilados



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DO MINHO
Braga, 2003

AGRADECIMENTOS

À Doutora Maria João R. P. Queiroz, a excelente orientação, o apoio incondicional e pelo voto de confiança prestado.

À Doutora Maria Filomena Filipe Barreiro, responsável pelo Laboratório de Química Analítica, por todas as facilidades concedidas e o interesse demonstrado para que este trabalho fosse concluído.

À Direcção da Escola Superior de Tecnologia e de Gestão do Instituto Politécnico de Bragança pelo apoio na participação de congressos, pela disponibilização dos laboratórios da Escola para a finalização de algum trabalho experimental assim como pelo apoio na impressão desta tese.

Às minhas colegas Natália e Isabel, do mesmo grupo de investigação na Universidade do Minho, pelo incentivo e pela troca de impressões.

À Elisa por me ter acolhido sempre com toda a disponibilidade.

À minha amiga e colega Maria João por ter assegurado o serviço sozinha nas minhas ausências em Braga.

À minha família toda que sempre me incentivou e perdoou as minhas faltas aos compromissos familiares.

Aos meus pais e à Carina por todo o apoio incondicional que sempre me deram.

Ao Paulo e à Sara toda a paciência que mostraram nas alturas em que estive ausente ou mais impaciente.

EXPLICAÇÃO DO SISTEMA DE REFERÊNCIAS

Nesta Tese de Mestrado as referências são assinaladas no texto, por um conjunto de números e letras dentro de parêntesis <>. Os dois primeiros números desse conjunto referem-se ao ano de publicação (se a publicação for de um século anterior ao XX aparecem os quatro números), seguindo-se as iniciais da revista usando de uma até quatro letras, entre parêntesis aparece o volume ou parte da revista e os números finais indicam a primeira página do artigo.

No caso de se tratar de um livro todo o conjunto é precedido por L-.

A lista de referências está ordenada segundo:

- a) Ano
- b) Revista por ordem alfabética
- c) Número do volume
- d) Parte, se relevante
- e) Número da página

E a seguir ao código, que apareceu no texto, descreve-se a literatura completa da maneira convencional.

Resumo

Sintetizaram-se novos tieno-2*H*-cromenos fotocromicos lineares e angulares, por reacção de cromenização de 6-hidroxibenzo[*b*]tiofenos diferentemente metilados com dois álcoois propargílicos, 1,1-difenilprop-2-in-1-ol ou 1,1-bis(4-metoxifenil)-prop-2-in-1-ol, usando alumina ácida de Brockman I como catalisador e agente secante.

Os 6-hidroxibenzo[*b*]tiofenos metilados são também compostos novos e foram preparados com bons a excelentes rendimentos numa reacção “*one pot*”, compreendendo três etapas a partir dos compostos bromados correspondentes (troca bromo-lítio, transmetalacão a boro e oxidacão).

O comportamento fotocromico dos tieno-2*H*-cromenos obtidos, foi avaliado através dos parâmetros espectrocinéticos usuais (colorabilidade; velocidade de descoloracão térmica e comprimento de onda das formas coradas) e comparado com compostos de referênciac. Foi também avaliada a resistênciac à fotodegradacão (fadiga).

Abstract

New linear and angular photochromic thieno-2*H*-chromenes were synthesized by chromenization reaction of differently methylated 6-hydroxybenzo[*b*]thiophenes with two propargylic alcohols, 1,1-diphenylprop-2-yn-1-ol or 1,1-bis(4-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol, using acidic alumina Brockman I as catalyst and drying agent.

The 6-hydroxybenzo[*b*]thiophenes are also new compounds and were prepared in good to excellent yields in a “one pot” three steps reaction, from the corresponding brominated compounds (bromine-lithium exchange, boron transmetalation and oxidation).

The photochromic behaviour of the thieno-2*H*-chromenes obtained was evaluated through the usual spectrokinetics parameters (colourability; thermal bleaching rate and absorption maxima of coloured forms) and compared with reference compounds. The resistance to photodegradation (fatigue) was evaluated as well.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ϵ – coeficiente de absorptividade molar ($\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

δ – deslocamento químico (ppm)

η – rendimento

$\bar{\nu}_{\text{máx}}$ – número de onda máximo (cm^{-1})

^{13}C -RMN – ressonância magnética nuclear de carbono treze

^1H -RMN – ressonância magnética nuclear de protão

Al_2O_3 ác. – alumina ácida de Brockmann I

$\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ – tributilborato

CD – discos compactos

CDCl_3 – clorofórmio deuterado

CHCl_3 – clorofórmio

d – duplete

D_2O – água deuterada

d_{largo} – duplete largo

equiv. – equivalentes

EtOH – etanol

eV – electrão Volt

H_2O_2 – peróxido de hidrogénio

Hz – hertz

IE – impacto electrónico

IV – infravermelho

J – constante de acoplamento

lit. – literatura

m – multiplete

m/z – relação massa/carga (em espectroscopia de massa)

n-BuLi – *n*-butilítio

p.f. – ponto de fusão

PLC – cromatografia preparativa em placa

ppm – partes por milhão

PPTS – *p*-toluenossulfonato de piridínio

q – quarteto

s – singleto

sh - shoulder

s_{largo} – singleto largo

t – tripleto

ta – temperatura ambiente

t_{ap} – tripleto aparente

THF- tetrahidrofurano

TLC – cromatografia em camada fina

TosOH – ácido *p*-toluenosulfônico

λ – comprimento de onda (nm)

λ_{max} – comprimento de onda do pico máximo (nm)

ν – frequência (Hz)

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	3
1.1.	O fotocromismo	3
1.2.	Algumas classes de compostos	8
1.3.	Caracterização do comportamento fotocrómico	14
1.4.	Os 2 <i>H</i> -1-benzopiranos (2 <i>H</i> -cromenos).....	17
1.4.1.	Introdução.....	17
1.4.2.	Síntese e propriedades fotocrómicas de 2 <i>H</i> -cromenos heteroanelados com anéis de cinco membros contendo um heteroátomo.....	22
2.	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	31
2.1.	Síntese de benzo[<i>b</i>]tiofenos metilados	33
2.2.	Síntese de 6-hidroxibenzo[<i>b</i>]tiofenos	36
2.2.1.	Bromação de metilbenzo[<i>b</i>]tiofenos	36
2.2.2.	Troca halogéneo-metal, transmetalção a boro e oxidação com peróxido de hidrogénio.....	39
2.3.	Síntese de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol.....	43
2.4.	Tieno-2 <i>H</i> -cromenos	45
2.4.1.	Síntese	45
2.4.2.	Propriedades Fotocrómicas	61

2.5.	Conclusões	67
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	68
3.1.	Procedimentos Gerais	68
3.1.1.	Síntese dos metilbenzo[<i>b</i>]tiofenos.....	69
3.1.1.1.	Síntese do 2,3,7-trimetilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (1a).....	69
3.1.1.2.	Síntese do 2,3,5-trimetilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (1b).....	70
3.1.1.3.	Síntese do 2,3,4,7-tetrametilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (1c).....	70
3.1.2.	Bromação dos metilbenzo[<i>b</i>]tiofenos.....	71
3.1.2.1.	Síntese do 6-bromo-2,3,7-trimetilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (2a).....	71
3.1.2.2.	Síntese do 6-bromo-2,3,5-trimetilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (2b).....	71
3.1.2.3.	Síntese do 6-bromo-2,3,4,7-tetrametilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (2c).....	72
3.1.3.	Síntese dos 6-hidroxibenzo[<i>b</i>]tiofenos.....	72
3.1.3.1.	Síntese do 6-hidroxi-2,3,7-trimetilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (3a).....	73
3.1.3.2.	Síntese do 6-hidroxi-2,3,5-trimetilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (3b).....	73
3.1.3.3.	Síntese do 6-hidroxi-2,3,4,7-tetrametilbenzo[<i>b</i>]tiofeno (3c).....	73
3.1.4.	Síntese do 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (4b)	74
3.1.5.	Síntese dos tieno-2 <i>H</i> -cromenos.....	75
3.1.5.1.	Síntese do 2,3,9-trimetil-7,7-difenil-[7H]-cromeno[7,6- <i>b</i>]tiofeno (5a)	75
3.1.5.2.	Síntese do 2,3,9-trimetil-7,7-bis(4-metoxifenil)-[7H]-cromeno[7,6- <i>b</i>]tiofeno (5b)	76
3.1.5.3.	Síntese do 2,3,5-trimetil-7,7-difenil-[7H]-cromeno[5,6- <i>b</i>]tiofeno (6a)	76
3.1.5.4.	Síntese do 2,3,5-trimetil-7,7-bis(4-metoxifenil)-[7H]-cromeno[5,6- <i>b</i>]tiofeno (6b)	77
3.1.5.5.	Síntese do 2,3,4,9-tetrametil-7,7-difenil-[7H]-cromeno[7,6- <i>b</i>]tiofeno (7a) ..	78
3.1.5.6.	Síntese do 2,3,4,9-tetrametil-7,7-bis(4-metoxifenil)-[7H]-cromeno[7,6- <i>b</i>]tiofeno (7b)	78
	REFERÊNCIAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

1.1. O FOTOCROMISMO

O fenómeno fotocromismo tornou-se amplamente conhecido devido à vulgarização do uso das lentes “*photogrey*”. Os primeiros óculos comercializados deste tipo foram feitos com lentes impregnadas com sais inorgânicos de prata, mas nos últimos anos estes foram substituídos por compostos orgânicos o que tornou os óculos mais leves, mais confortáveis ao uso, apesar do seu tempo de vida ser mais curto.

O fotocromismo traduz-se na transformação reversível de espécies químicas, induzida numa ou em ambas direcções pela absorção de radiação electromagnética, entre as duas formas, **A** e **B** (figura 1.1.1.), possuindo estas espectros de absorção diferentes (figura 1.1.2.).

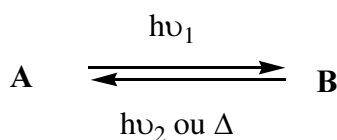
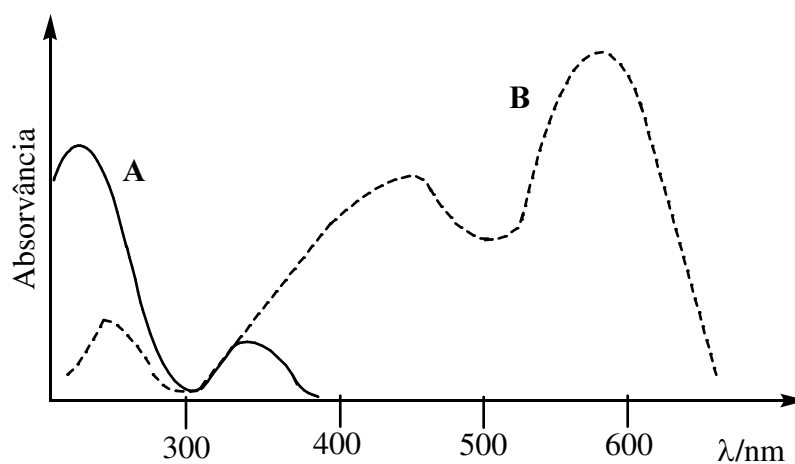


Figura 1.1.1.

**Figura 1.1.2.**

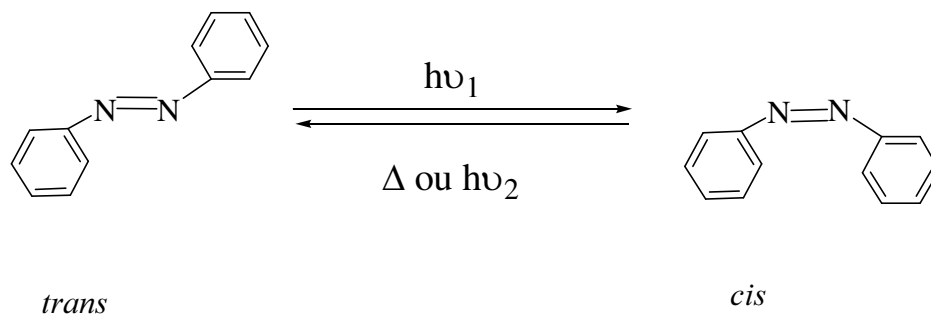
A forma **A**, termodinamicamente estável, é transformada na forma **B**. A reacção inversa pode ocorrer termicamente (fotocromismo do tipo **T**) ou fotoquimicamente (fotocromismo do tipo **P**).

A maior parte dos sistemas orgânicos fotocromicos envolve reacções unimoleculares: geralmente o composto apresenta-se sem cor ou de um amarelo pálido na forma **A** e na forma **B** é vermelha ou azul. Este fenómeno é denominado fotocromismo positivo.

Outros sistemas são bimoleculares, tais como os que envolvem reacções de fotocicloadição. Quando $\lambda_{\max}(\mathbf{A}) > \lambda_{\max}(\mathbf{B})$ o fotocromismo é do tipo negativo ou inverso.

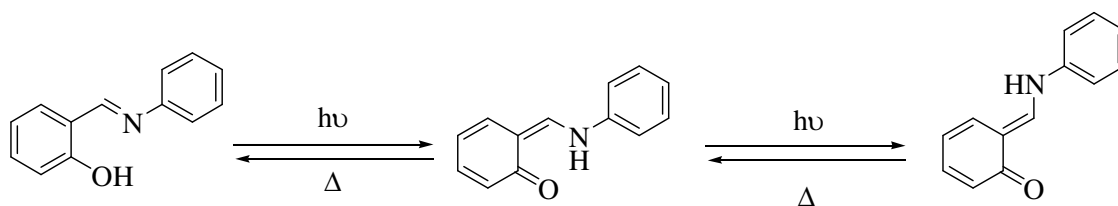
O fotocromismo orgânico envolve vários tipos de processos químicos, que a seguir se enumeram, apresentando-se um exemplo para cada tipo <01PAC(73)639>.

- ✓ isomerização cis-trans (*E/Z*)



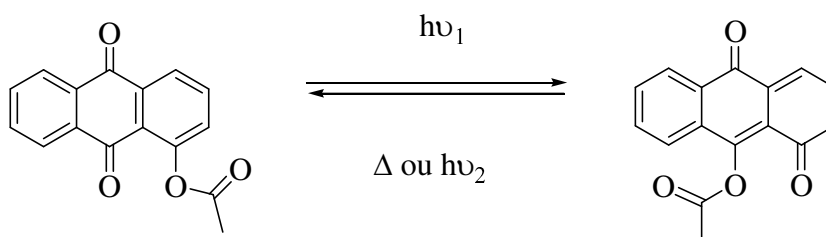
Compostos azo

- ✓ transferências intramoleculares de próton



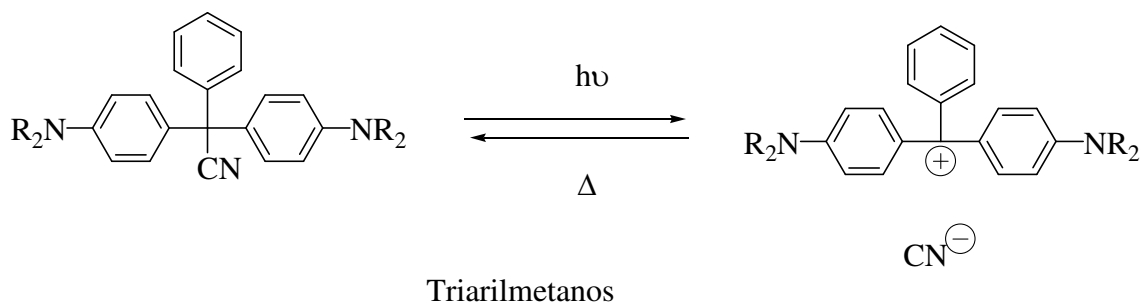
Anilos e compostos análogos

- ✓ transferências intramoleculares de grupos

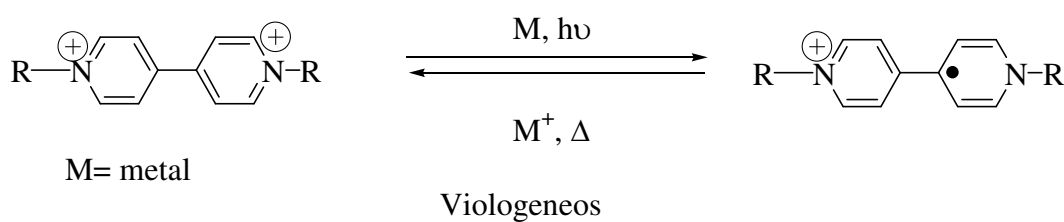


Quinonas policíclicas

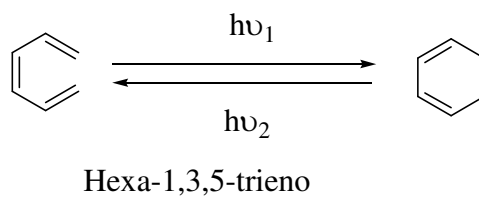
- ✓ processos de dissociação



- ✓ transferências de electrões (redox)



- ✓ e reacções pericíclicas (electrociclizações e cicloadições).



O fotocromismo assim como várias das suas características podem ser definidas de acordo com o tipo de aplicação.

Aplicações que estão directamente relacionadas com a alteração do espectro de absorção ou de emissão:

- ✓ Materiais de transmissão óptica variável, como lentes oftálmicas ou filtros para câmaras

- ✓ Visualização de caudais de fluidos
- ✓ Sistema de armazenamento óptico de dados (CD)
- ✓ Novidades (brinquedos, T-shirts, etc.)
- ✓ Autenticação de sistemas (segurança em tintas de impressão)
- ✓ Cosmética

Aplicações que dependem, ou que estão relacionadas, com alterações de outras propriedades físicas ou químicas que ocorrem em simultâneo com a mudança de cor, mais facilmente observável. Exemplos de tais propriedades são a condutividade, o índice de refração, o momento eléctrico, a constante dieléctrica, a formação de quelatos, a dissociação iónica, a mudança de fase, a solubilidade e a viscosidade.

Seguem-se alguns exemplos:

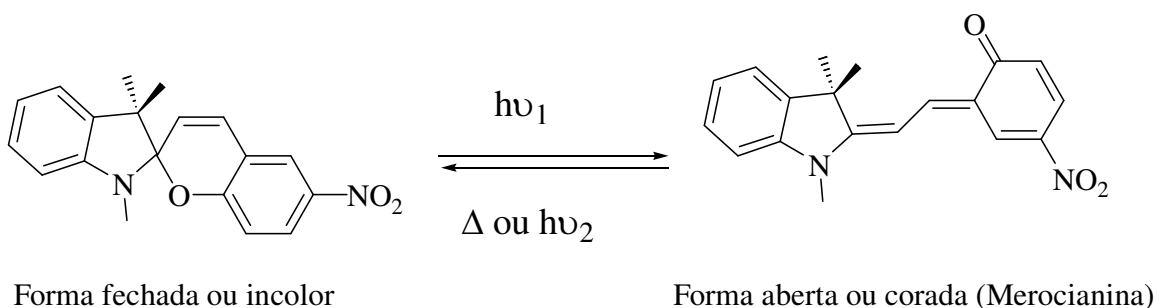
- ✓ Sistemas optoelectrónicos (semi-condutores modulados por pigmentos fotocromicos)
- ✓ Sistemas holográficos reversíveis
- ✓ Comutadores ópticos
- ✓ Sistemas de armazenamento óptico de dados
- ✓ Sistemas enzimáticos activados fotoquimicamente
- ✓ Sistemas ópticos não lineares

De todas estas potenciais aplicações, algumas já foram comercializadas com sucesso (materiais ópticos oftálmicos poliméricos, brinquedos, tintas não fotocopiáveis, CDs) ou já foi demonstrada a sua utilidade (visualização de caudais de fluidos). Algumas das restantes mostraram-se bastante interessantes prevendo-se que em breve poderão vir a ser comercializadas. <L-99OPT(1)1>

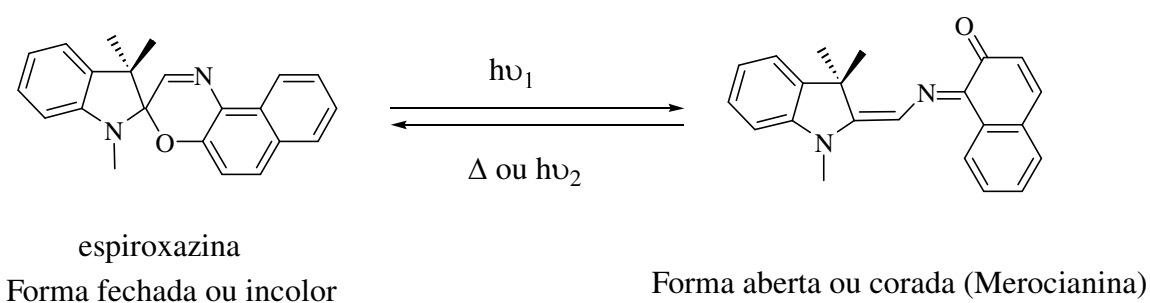
1.2. ALGUMAS CLASSES DE COMPOSTOS

Os tipos de compostos orgânicos que envolvem reacções pericíclicas são <L-99OPT(1)1>, <01PAC(73)639>:

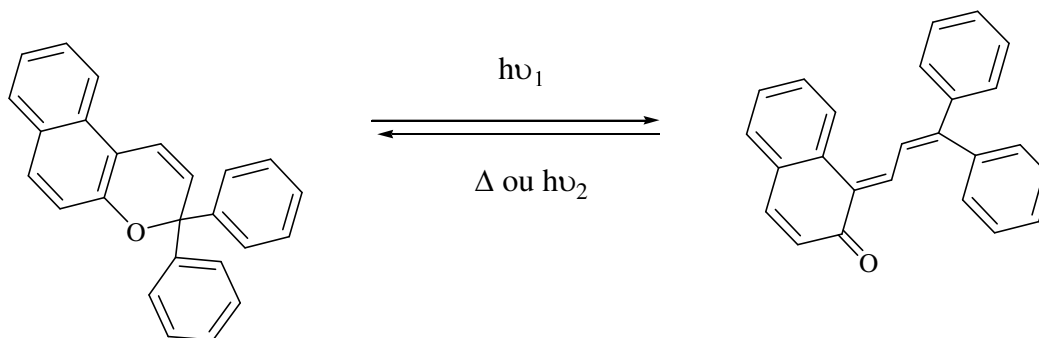
- ✓ Os espiroiranos que são, provavelmente, a família de fotocromicos mais estudada, considerando que deram origem a um maior número de artigos desde 1980.



- ✓ As espiroxazinas, a família de compostos que, comprovadamente, é bastante útil devido à sua resistência à fotodegradação, vulgarmente chamada fadiga.



- ✓ Os benzo e naftopiranos (*2H*-cromenos), também de grande interesse pela sua resistência à fadiga.

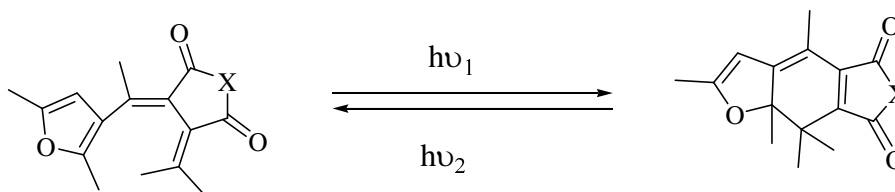


naftopirano

Forma fechada ou incolor

Forma aberta ou corada (Merocianina)

- ✓ Fulgidas e fulgimidas, potencialmente úteis para armazenamento de dados em discos ópticos regraváveis.



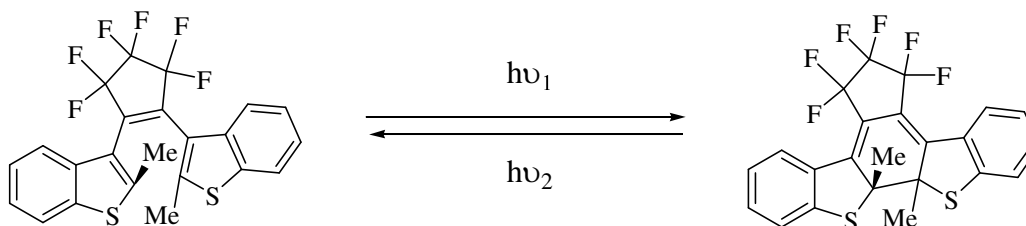
forma aberta

forma fechada

X= O (fulgidas)

X= NR (fulgimidas)

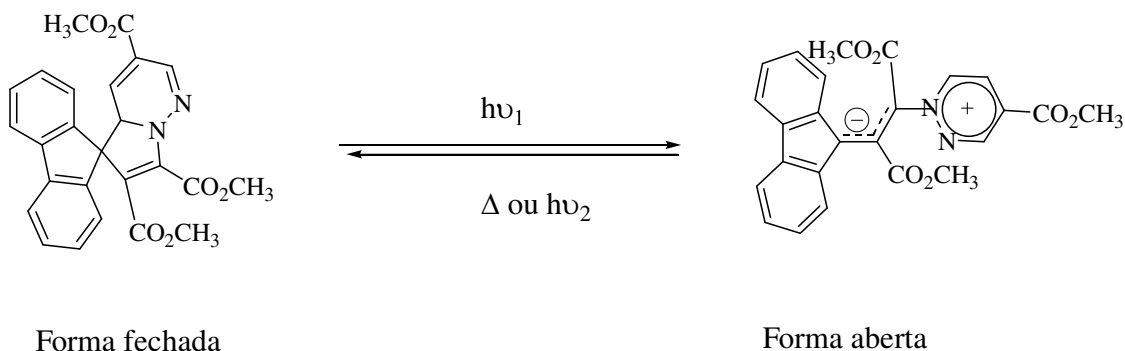
- ✓ Diariletenos com anéis heterocíclicos, também potencialmente úteis para armazenamento de dados.



Forma aberta

Forma fechada

✓ Espirodi-hidroindolizinas.



As espiroxazinas e espiropiranos, são compostos bem conhecidos pela actividade fotocromica e fotoestabilidade excelentes, porém as suas formas abertas possuem bandas de absorção estreitas com máximos de absorção na zona dos 500 nm. Os máximos de absorção das formas abertas dos *2H*-cromenos situam-se normalmente por volta de 400 a 500 nm, ou seja, complementam os dos compostos referidos acima. Este facto, aliado a uma boa resistência à fadiga, pequena dependência face a factores térmicos, activação e velocidade de descoloração razoáveis, tornam os *2H*-cromenos particularmente indicados para formar misturas de sistemas fotocromicos com uma cor neutra após a sua activação (absorvendo ao longo de todo o seu espectro de visível), tratando-se de um dos requisitos comerciais para as lentes oftálmicas.

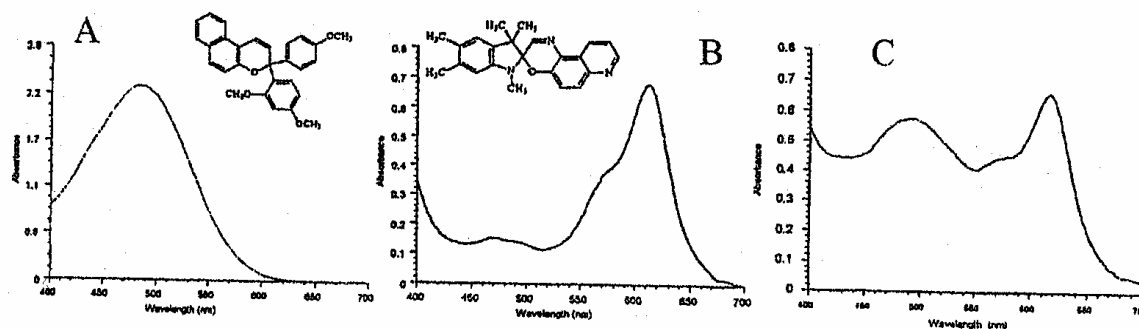


Figura 1.2.1. Espectros de absorção de UV-Vis das formas abertas de naftopirano (A), dimetoxibenzoxazina (B) e do sistema fotocromico resultante da mistura dos dois (C).

<96PAC(68)1395>

No entanto, esta aproximação é limitada devido aos diferentes comportamentos que as duas séries de compostos exibem em relação aos diferentes parâmetros: cinéticas;

influência da temperatura; tendência para a fadiga; colorabilidade; etc. O desejável seria a utilização de apenas um composto.

Com vista a explorar este facto, foram recentemente estudados compostos bifotocrómicos (figuras 1.2.2. e 1.2.3.), ou seja, compostos fotocrómicos com duas unidades fotocrómicas presentes na mesma molécula. Estas unidades podem ser de uma mesma família (compostos **1**, **2** e **3**) ou de dois tipos diferentes (compostos **4**, **5** e **6**), unidos por uma ponte etilénica (espaçador) <01T(57)7349>.

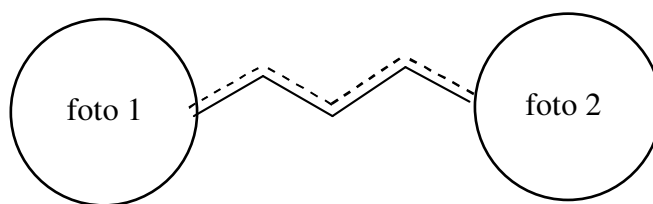


Figura 1.2.2. Duas moléculas fotocrómicas ligadas por uma cadeia conjugada (espaçador).

Neste caso, as entidades fotocrómicas não são independentes e a sua simultânea fotoexcitação torna-se problemática. No entanto, quando esta especificidade ocorre, podem ser observadas propriedades espectrocinéticas invulgares.

Por outro lado se uma fotoexcitação selectiva for possível, moléculas bifotocrómicas deste tipo, podem ser consideradas como sistemas comutadores multimodo.

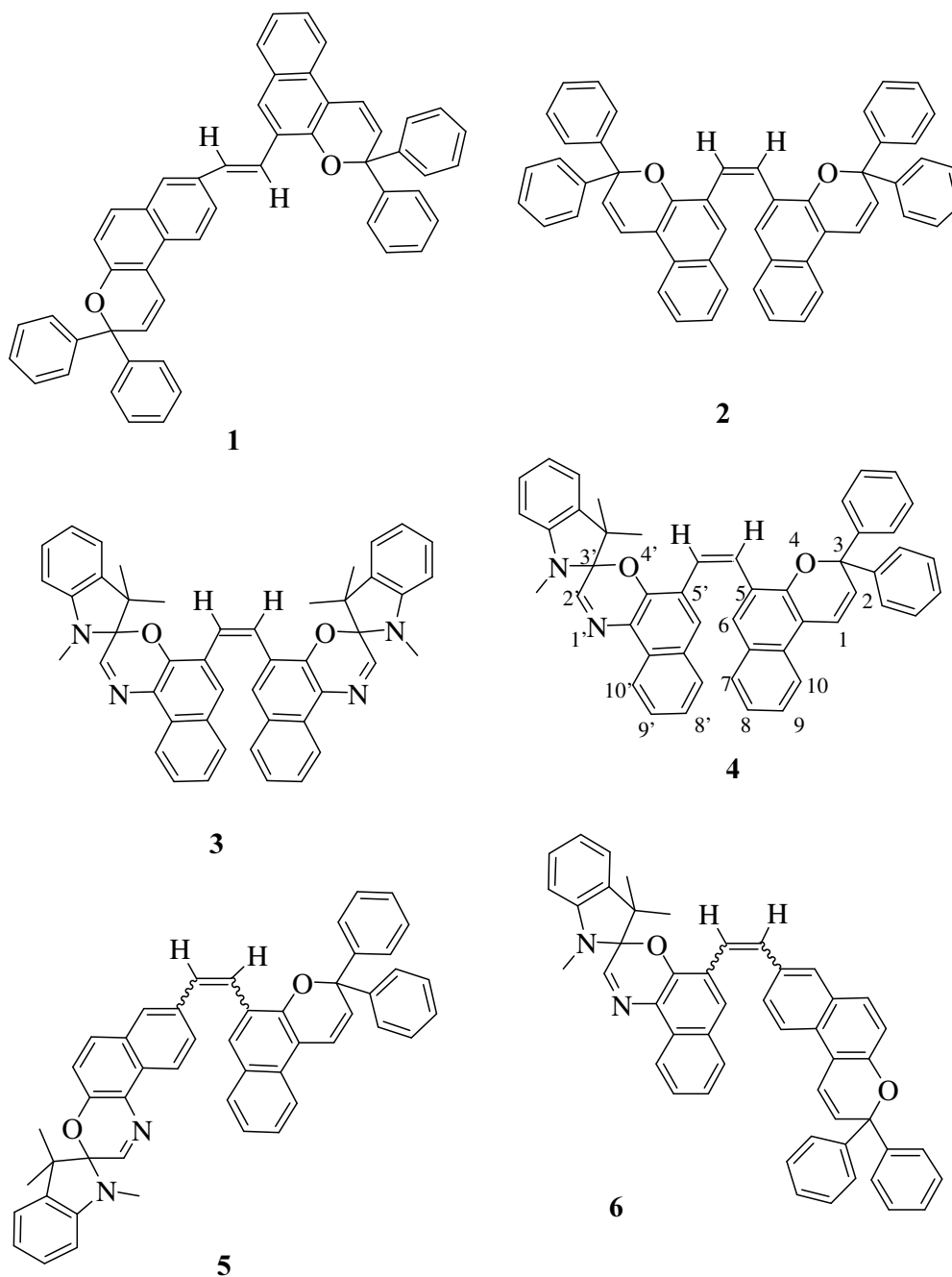


Figura 1.2.3. Estruturas de alguns compostos bifotocrómicos <01T(57)7349>.

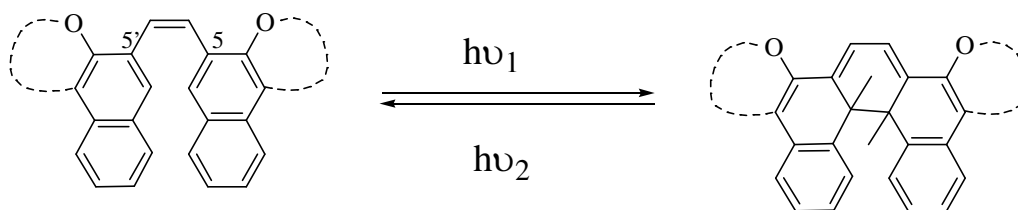
Comparando com as moléculas individuais, encontrou-se um comportamento fotocromico invulgar nas estruturas ligadas por uma ponte etilénica com configuração *Z* entre as posições 5 e 5' das partes naftalénicas. De facto, neste caso, as formas abertas e as fechadas, termicamente estáveis (sistemas bi-estáveis), podem ser fotoquimicamente convertidas, actuando como comutadores fotoquímicos.

Nas condições experimentais usadas, o espectro de absorção do composto **4** possui uma única banda 590-600 nm. Somente o anel oxazínico abre actuando o naftopirano como um substituinte conjugado.

O composto **5** apresentou propriedades fotocromicas que podem ser consideradas individualmente, para cada parte da molécula.

Os compostos **2-4** (ligados por pontes etilénicas *Z* nas posições 5-5') conduzem sob irradiação, a formas coradas termicamente estáveis, o que é um comportamento invulgar se se pensar individualmente nas moléculas fotocromicas envolvidas.

Os autores <017(57)7349> provaram, no entanto, que é possível uma descoloração fotoquímica. Isto levou-os a pensar numa reacção de electrociclização do tipo da que ocorre nos estilbenos conforme apresentado no esquema 1.2.1..



Esquema 1.2.1. Electrociclização induzida por irradiação para os estilbenos.

1.3. CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO FOTOCRÓMICO

O fotocromismo é avaliado através de determinados parâmetros descritos a seguir:

✓ Colorabilidade

Este parâmetro traduz a capacidade de um fotocromo se converter nas formas coradas sob radiação luminosa.. A colorabilidade foi definida para compostos fotocromicos <78.JP(8)145> e está directamente relacionada com a absorptividade molar das espécies coradas, com o rendimento quântico da coloração e é avaliado monitorizando a absorvância (A_0) no $\lambda_{\text{máx}}$, imediatamente depois do relâmpago ser disparado (flash fotólise). Exprime-se em termos de absorvância pela expressão seguinte:

$$A_0(\lambda) = \epsilon_{\text{FC}} \cdot \Phi_{\text{col}} \cdot k \cdot C_{\text{FI}} \quad (\text{para soluções diluídas})$$

ϵ_{FC} - absorptividade molar das formas coradas

Φ_{col} - rendimento quântico de coloração

k - constante dependente das condições experimentais incluindo as condições de fotólise

C_{FI} - concentração inicial de fotocromo

✓ Velocidade de descoloração térmica

A forma como a absorvância diminui traduz uma maior ou menor estabilidade das formas coradas. A reconversão à forma incolor faz-se, nos compostos estudados neste trabalho, por um processo térmico, mas pode ser induzido de forma fotoquímica. A constante cinética de descoloração k_{Δ} (s^{-1}) em geral de primeira ordem, depende da temperatura assim como do meio (matriz polimérica, polaridade e viscosidade do solvente).

✓ Comprimento de onda das formas coradas

A determinação do espectro visível deverá permitir quantificar a influência das diferentes modificações estruturais conseguidas pelo químico orgânico, uma vez que o interesse em desenvolver lentes fotocromicas é o de obter uma determinada tonalidade.

✓ A fotodegradação

De uma forma geral, a fotodegradação é avaliada pelo número de ciclos necessários para que diminua a absorvância inicial do meio para metade do seu valor $t_{1/2}$ (tempo de meia vida). Este parâmetro surge como o mais limitante para os compostos fotocromicos. Com efeito, é importante que estes durem um elevado número de ciclos de coloração-descoloração.

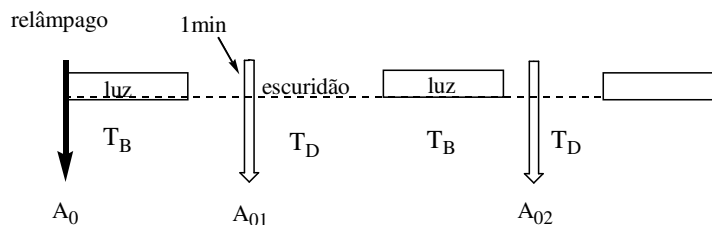


Figura 1.3.1. Representação esquemática do método cíclico. T_B = período de tempo de luz; T_D = período de tempo de escuridão; A_0 = valor de absorvância inicial no início do ciclo.

✓ Comprimento de onda das formas incolores

A determinação do espectro de ultravioleta, juntamente com o registo da resposta fotocromica em função da natureza da radiação, dá-nos acesso aos comprimentos de onda de activação do fotocromo. Este facto permite jogar com a fotodegradação pois, como é sabido, as radiações de maior energia são responsáveis por uma diminuição na resistência à fadiga. Uma forma de contornar o problema será a utilização de filtros. Neste caso as bandas responsáveis pela fotocoloração

situadas na zona do ultravioleta próximo sofrem um deslocamento para os 400 nm e possuem uma elevada absorptividade molar, então a formação de espécies que absorvem no visível será facilitada nas condições reais de utilização assim como aumentará a resistência à fadiga.

1.4. OS 2*H*-1-BENZOPIRANOS (2*H*-CROMENOS)

1.4.1. Introdução

Os 2*H*-1-benzopiranos cujo nome trivial, consagrado pelo uso, é 2*H*-cromenos (figura 1.4.1.1.), são conhecidos desde 1966 pelas suas propriedades fotocromicas resultantes da abertura do anel pirano.

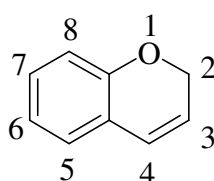


Figura 1.4.1.1. Estrutura e sistema de numeração para os 2*H*-1-benzopiranos

Com Becker <66*JACS*(88)5931> surgiram os primeiros estudos de fotocromismo em 2*H*-1-benzopiranos. Depois de ter investigado cerca de 25 compostos (figura 1.4.1.2.) de ocorrência natural em vegetais, verificou que mantinham o comportamento fotocromico apenas a baixas temperaturas.

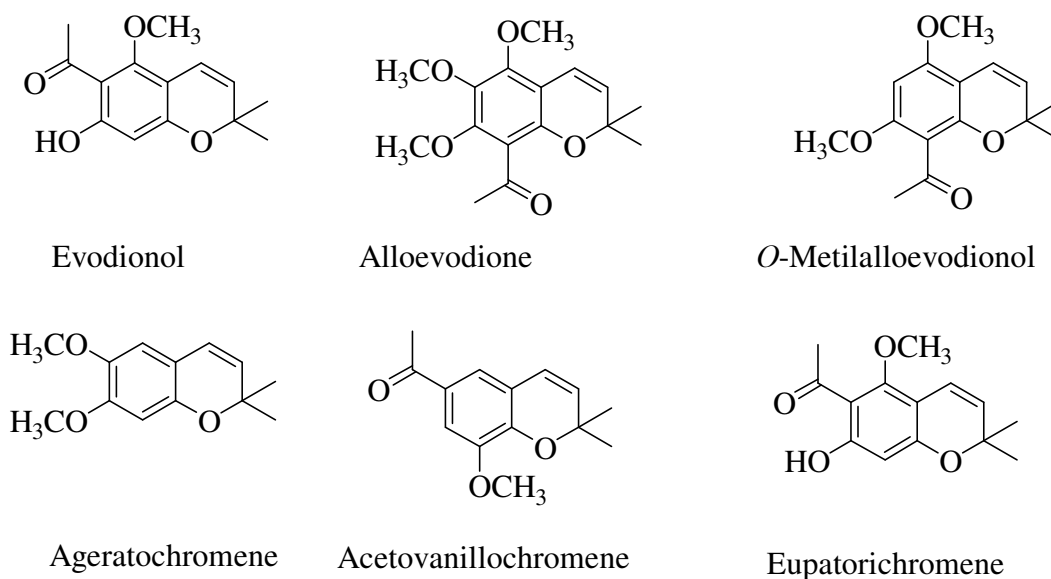


Figura 1.4.1.2. Alguns 2*H*-cromenos de ocorrência natural.

Estes compostos são menos fotocromicos que os naftopiranos (figura 1.4.1.3.) com os mesmos substituintes, e são menos resistentes à fadiga. Um problema adicional que os 2*H*-1-benzopiranos apresentam é o facto de responderem menos à radiação solar pois absorvem a comprimentos de onda mais baixos do que os naftopiranos.

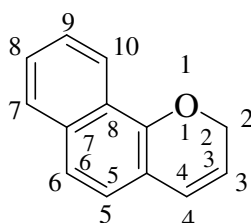


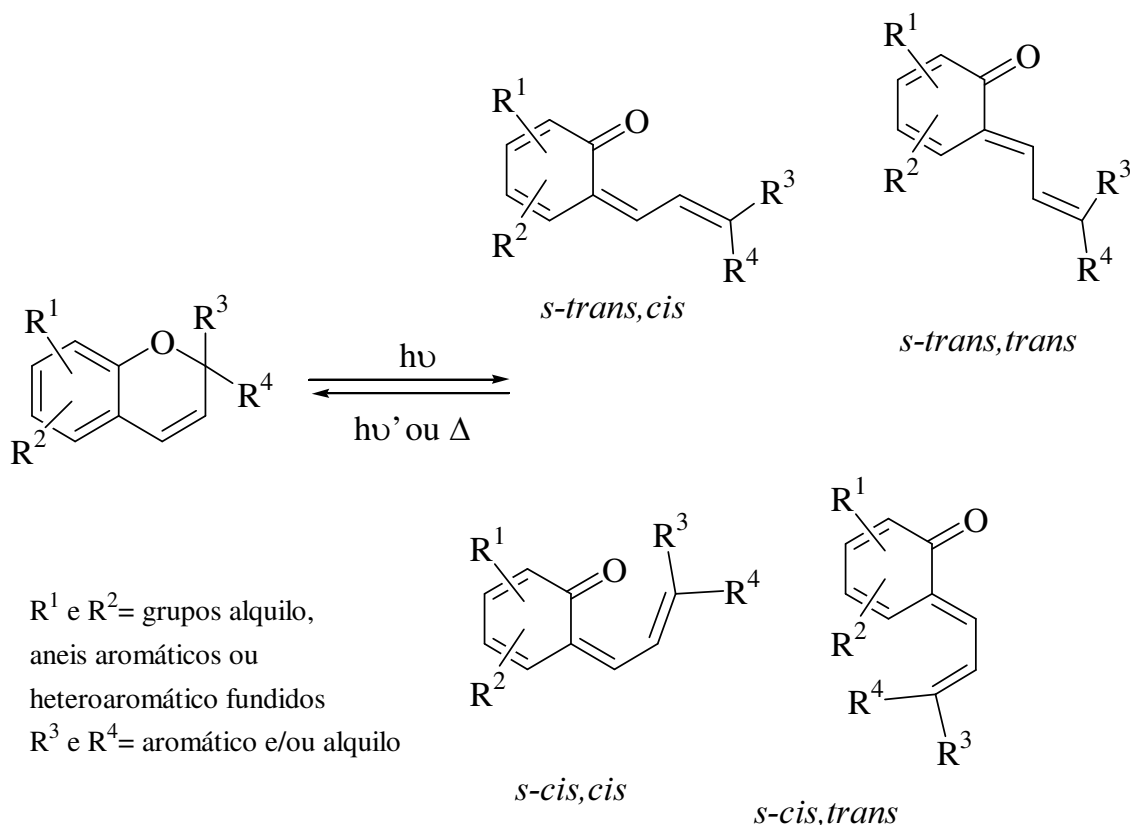
Figura 1.4.1.3. Estrutura e sistema de numeração de um benzo-2*H*-cromeno (naftopirano) com anelação 7,8.

Como resultado destas dificuldades foram estudadas modificações nos 2*H*-cromenos para se conseguirem moléculas com potencial aplicação comercial <L-99OPT(1)132>.

A substituição dos grupos metilo na posição 2 do anel de pirano por grupos volumosos, principalmente grupos fenilo, aumentou a estabilidade das formas abertas tendo sido possível observar comportamento fotocromico à temperatura ambiente e melhorar a resistência à fadiga <75JOC1142>, <94MCL(246)67>.

Verifica-se para este tipo de compostos a abertura reversível do anel de pirano induzida pela luz numa série de fotoisómeros corados possíveis (formas abertas), que se convertem à forma incolor (ou forma fechada) por acção de uma radiação de comprimento de onda diferente ou pela acção da temperatura.

A cisão da ligação sp^3 carbono-oxigénio provocada pela radiação da zona dos UV-A (320 a 400 nm) do espectro electromagnético ou pela luz solar, seguida pela rotação extremamente rápida de ligações, dá origem às formas abertas ou coradas denominadas de "fotomerocianinas" (esquema 1.4.1.1.).



Esquema 1.4.1.1. Equilíbrio fotocromico entre a forma fechada e os quatro possíveis isómeros da forma corada aberta de *2H*-cromenos.

Devido à quase planaridade das estruturas de forma aberta, é conseguida uma extensa conjugação de electrões π , que se pode traduzir numa evidente absorção na zona do visível.

Nos últimos anos vários grupos de trabalho têm vindo a dedicar-se à síntese de novas moléculas deste tipo, devido ao seu elevado interesse para a indústria.

Uma vez que nem com os espiropiranos nem com as espiroxazinas, se conseguem as cores amarelo ou laranja, a sua associação com *2H*-cromenos é importante para este tipo de aplicação. Por essa razão, há já alguns anos, alguns cromenos modificados, foram sintetizados melhorando as suas propriedades fotocromicas pela introdução de mais um anel benzeno: os naftopiranos (figura 1.4.1.3.).

Com uma benzoanelação na posição 5,6 ou 7,8 (ver sistema de numeração figura 1.4.1.3.), a estabilidade das formas coradas melhorava bastante. Com a mesma anelação,

mas na posição 6,7, o composto não apresentava propriedades fotocromicas significativas <L-99OPT(1)132>.

Na figura 1.4.1.4. mostram-se exemplos de 2*H*-cromenos benzoanelados e discutem-se em seguida os efeitos das modificações nas propriedades fotocromicas.

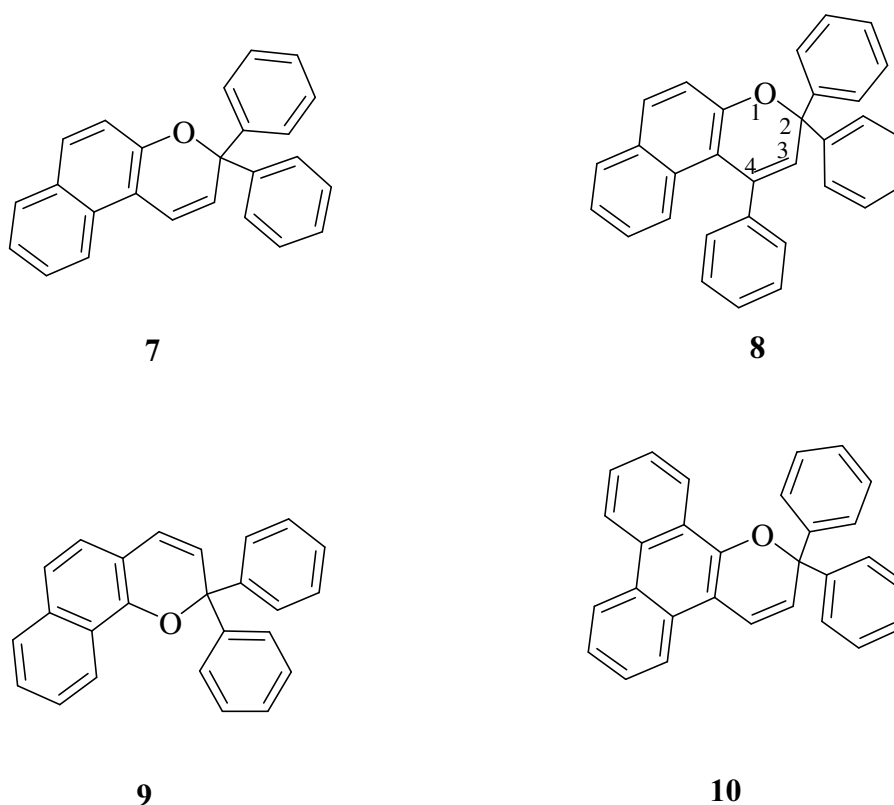


Figura 1.4.1.4. Alguns benzo-2*H*-1-cromenos (naftopiranos) benzoanelados em diferentes posições e com grupos fenilo no C_{sp^3} e no carbono 4 (composto **8**) <01JCS(P2)639>, <97HCA(80)725>.

Um aumento na intensidade de absorção das formas abertas é conseguido através da substituição dos grupos alquilo por anéis aromáticos que aumentam a conjugação e o carácter dador de electrões. Mas se essa substituição ocorrer no carbono 4 vai levar a um impedimento estereoquímico entre este e os outros fenilos na forma aberta levando a um rápido fecho do anel (figura 1.4.1.5.).

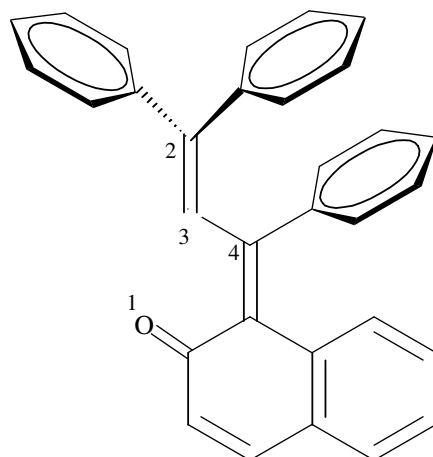


Figura 1.4.1.5. Representação hipotética da configuração *s-trans,cis* da forma aberta de um naftopirano com anelação 5,6 e com um grupo fenilo na posição 4.

O tipo de anelação também influencia o comportamento fotocromico. Os compostos já estudados representam dois tipos de benzo anelação. Uma envolvendo as posições 5,6, compostos **7** e **8**, e outra as posições 7,8, composto **9** (figura 1.4.1.4.). O espectro de absorção da forma aberta para o segundo caso cobre um comprimento de onda mais amplo do que o primeiro.

Verificaram-se também grandes diferenças para as velocidades de descoloração térmica. Nos estudos efectuados as propriedades cinéticas dos compostos do tipo **7** e **8** têm mais aplicabilidade em lentes oftálmicas apesar dos compostos do tipo **9** apresentarem cores mais interessantes (ver figura 1.4.1.4.).

Provou-se também que os dois tipos de anelação na mesma estrutura, composto **10** (ver figura 1.4.1.4.), se traduz num aumento de estabilidade, devido à extensão do sistema π , e por um pequeno efeito hipsocrómico.

1.4.2. Síntese e propriedades fotocromicas de 2*H*-cromenos

heteroanelados com anéis de cinco membros contendo um heteroátomo

Da mesma forma que as modificações estruturais discutidas anteriormente, a heteroanulação também se tem mostrado uma modificação importante no melhoramento das propriedades fotocromicas dos cromenos. Na figura 1.4.2.1. apresentam-se alguns dos anéis heterocíclicos de N, O e S que têm sido usados na heteroanulação de 2*H*-cromenos.

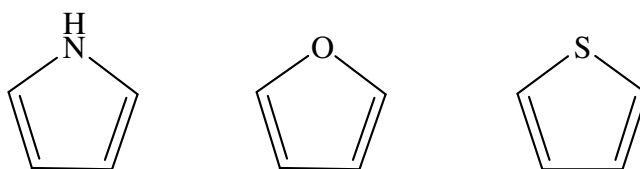
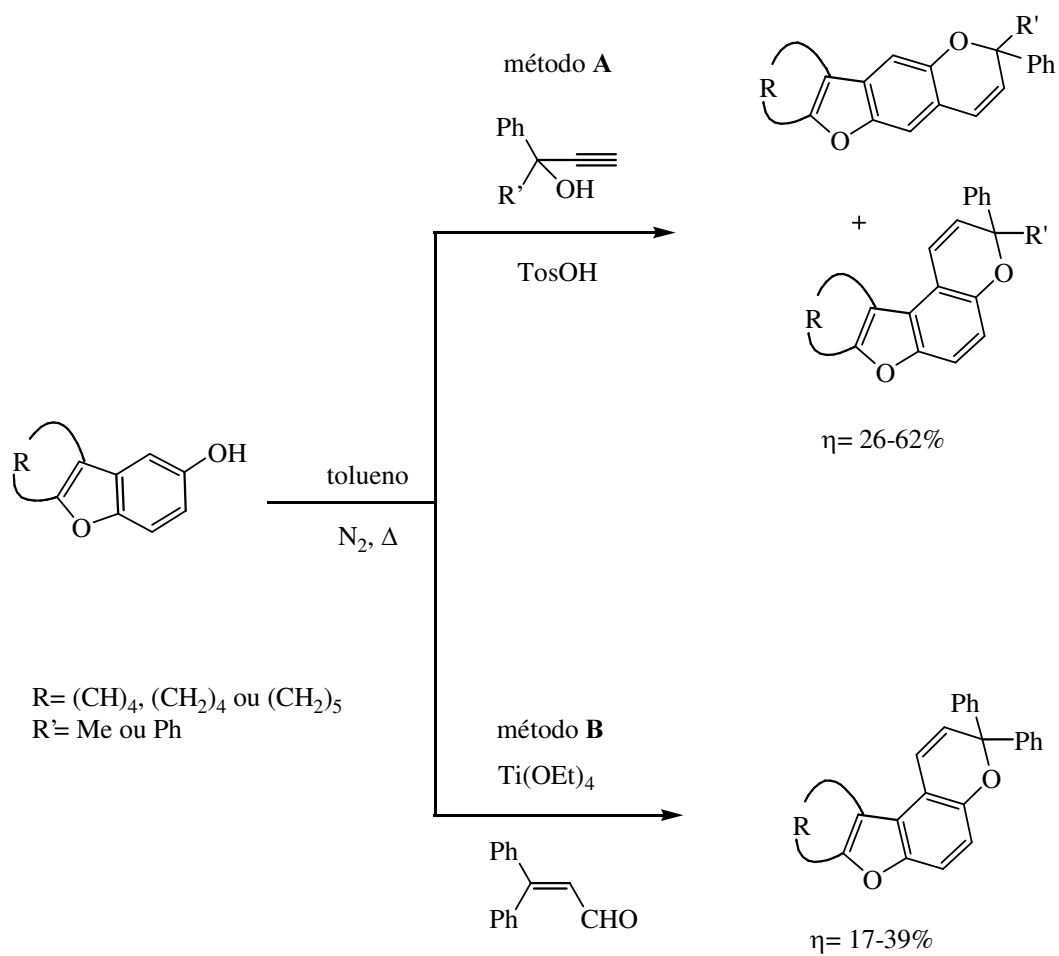


Figura 1.4.2.1. Heterociclos de cinco membros com um heteroátomo: pirrole, furano e tiofeno.

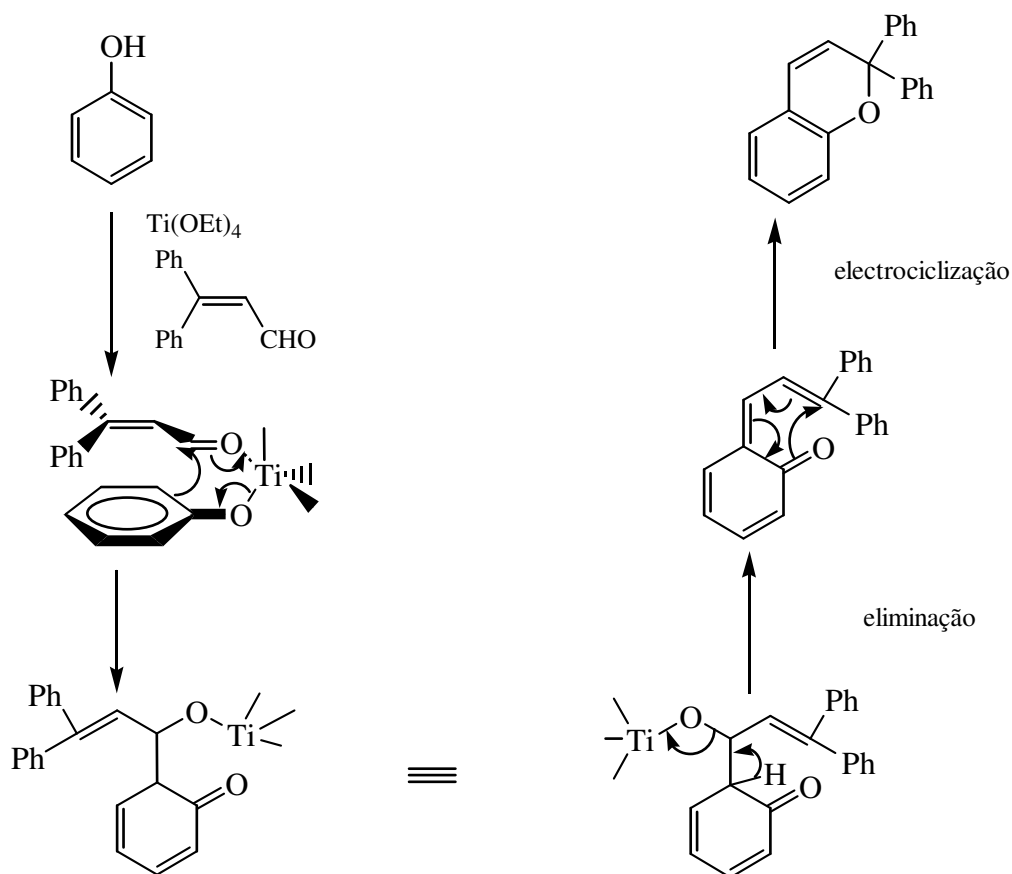
Em 1996 Pozzo *et al* <96CJC(74)1649> sintetizaram e estudaram as propriedades de alguns furo-2*H*-cromenos (figura 1.4.2.2.).

Na sua síntese foram utilizados dois métodos (ver esquema 1.4.2.1.). No método **A**, fez-se reagir o fenol com um álcool propargílico, usando como catalisador ácido *p*-toluenosulfônico. O mecanismo será apresentado na discussão de resultados, já que foi o mesmo tipo de reação usada neste trabalho.

No método **B** o catalisador utilizado foi o tetraetóxido de titânio e o fenol reagiu com o β -fenilcinamaldeído. O processo ocorre em duas etapas sem purificação do intermediário (esquema 1.4.2.2.). A reação envolve a formação do sal de titânio (IV) do fenol, que reage com o aldeído α,β -insaturado. Subsequente ciclização da *o*-quinona gerada *in situ* origina o cromeno. Os autores conseguiram, com o método **B**, obter só um isômero enquanto que com o primeiro método obtiveram misturas de compostos lineares e angulares muito difíceis de separar.

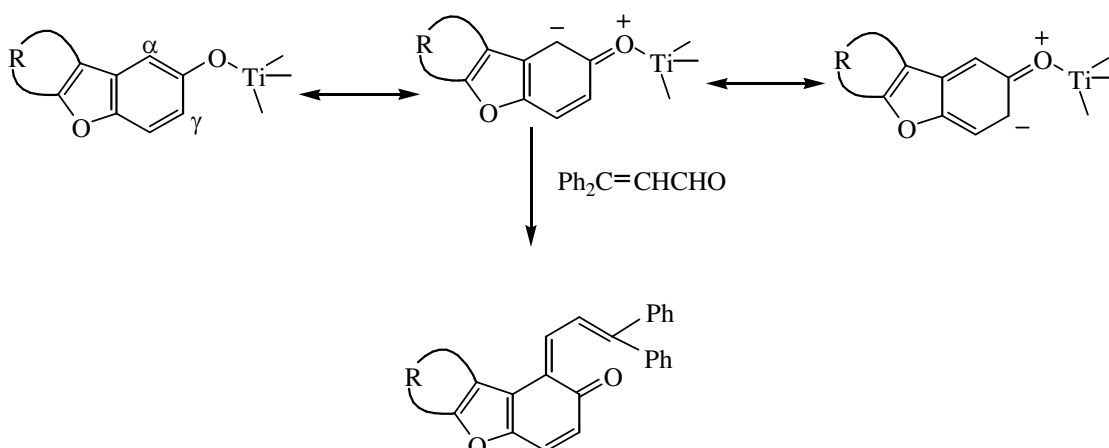


Esquema 1.4.2.1. Esquema de síntese de furo-2H-cromenos.



Esquema 1.4.2.2. Mecanismo do método **B** <94JCS(1)2591>, <96CJC(74)1649>.

A regioselectividade obtida com este método pode ser explicada pelo menor carácter carbaniónico no C- γ relativamente ao carbono C- α (em relação ao anel heteroaromático) que advém da estabilização por ressonância (esquema 1.4.2.3.).



Esquema 1.4.2.3. Estabilização por ressonância do fenol, pelo método **B**.

Todos os compostos preparados exibiam propriedades fotocromicas à temperatura ambiente e foram comparados com os seus análogos benzoanelados (naftopiranos). A presença do anel de furano mostrou ser responsável pela existência dois máximos de absorção, com efeito batocrômico e pelo alargamento das bandas de absorção das formas fotoinduzidas.

Depois da comparação entre os compostos **11** e **12**, **15** e **16**, os autores constataram que o segundo grupo fenilo, no carbono C_{sp^3} intensificou a cor e teve um efeito batocrômico no espectro de visível das formas abertas.

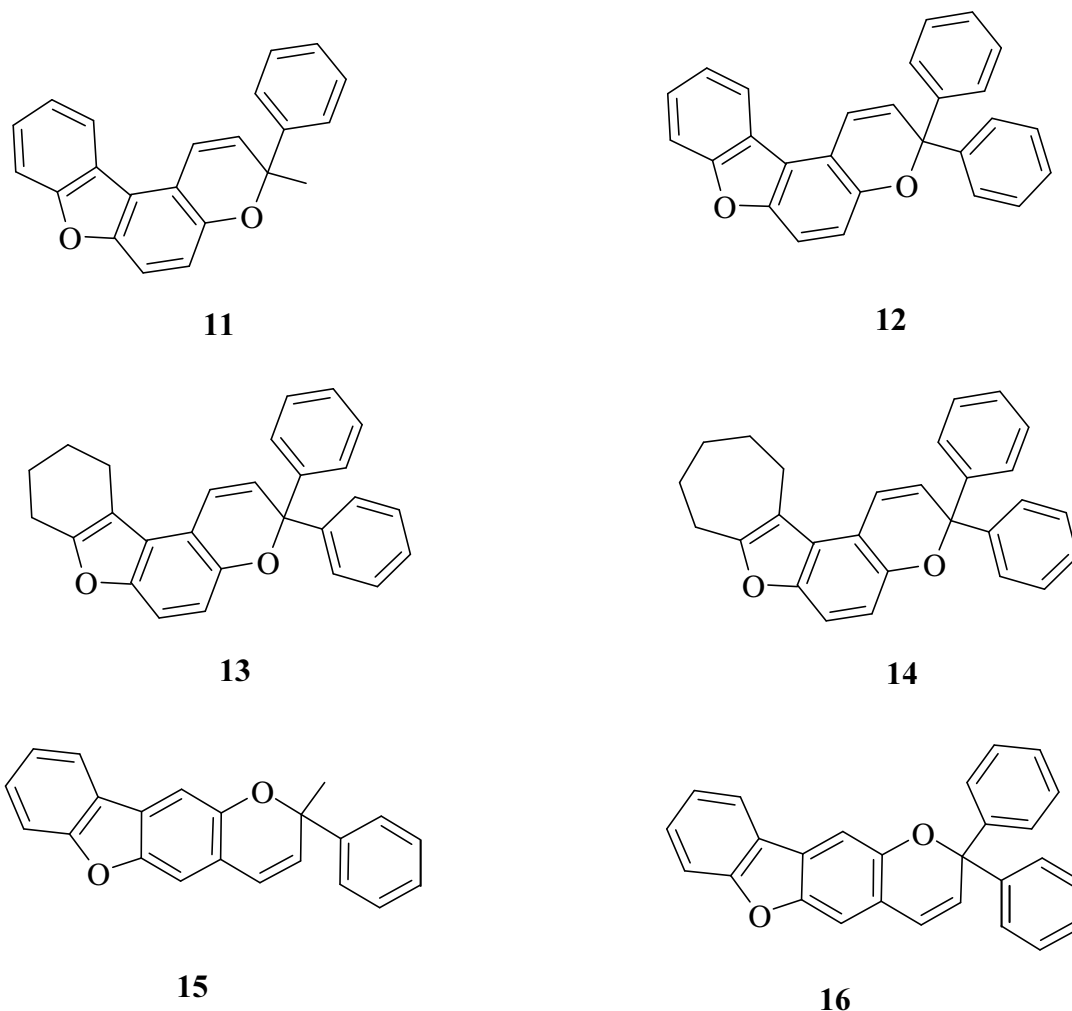
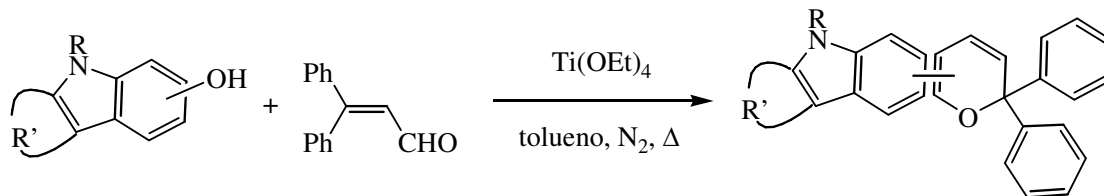


Figura 1.4.2.2. Estruturas de alguns furo-2H-cromenos <96CJC(74)1649>.

Já em 1998 com Pozzo *et al* <98JPP(114)185> surgiram estudos das propriedades fotocromicas de pirrolo-2H-cromenos (figura 1.4.2.3.) que tinham sido sintetizados

anteriormente <94JCS(P1)2591> (esquema 1.4.2.4.) fazendo reagir, sob aquecimento e atmosfera de azoto, β -fenilcinamaldeído com o respectivo fenol em tolueno, usando como catalisador tetraetóxido de titânio.

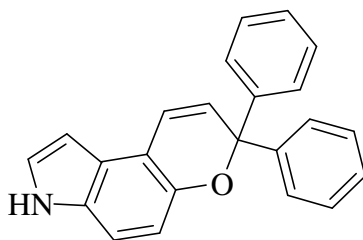


R= H ou Me
R' = anel ou 2H

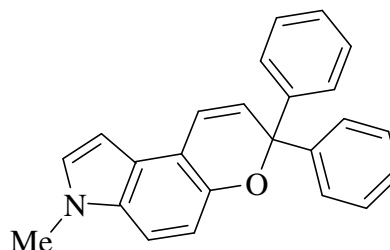
$\eta = 31-46\%$

Esquema 1.4.2.4. Esquema de síntese dos pirrolo-2*H*-cromenos <94JCS(P1)2591>.

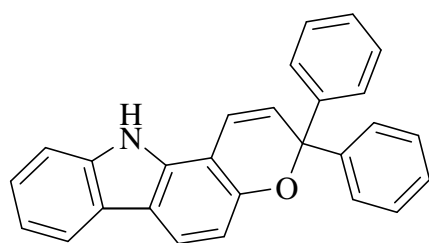
Os compostos **17** a **20** foram comparados com os seus análogos naftopiranos e com furo-2*H*-cromenos. Observou-se que de uma forma global esta nova anelação tinha um efeito batocrômico em relação aos benzoanelados e da mesma forma que os anelados com um anel furano, os espectros de absorção das formas abertas apresentavam dois máximos.



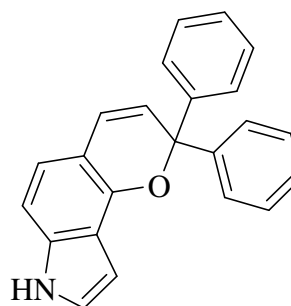
17



18



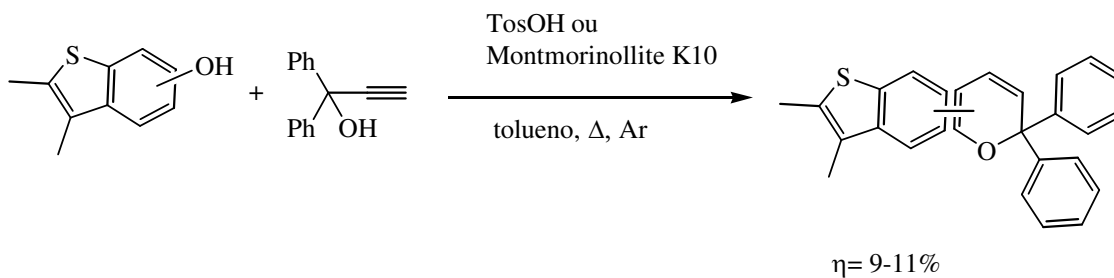
19



20

Figura 1.4.2.3. Estruturas de alguns pirrolo-2*H*-cromenos.

Com vista a complementar o estudo do efeito das heteroanelações com anéis de cinco membros com um heteroátomo nos 2*H*-cromenos, em 2000 Queiroz *et al* <00DP(47)219> sintetizaram (esquema 1.4.2.5.) e estudaram o comportamento fotocromico de uma série de tieno-2*H*-cromenos (figura 1.4.2.4.).



Esquema 1.4.2.5. Esquema de síntese de tieno-2*H*-cromenos.

Nesta síntese foram utilizados dois catalisadores diferentes, o ácido *p*-toluenossulfónico e o Montmorillonite K10. Apesar dos rendimentos terem sido baixos (9-11%), foi possível estudar o comportamento fotocromico dos compostos angulares obtidos **21-24**.

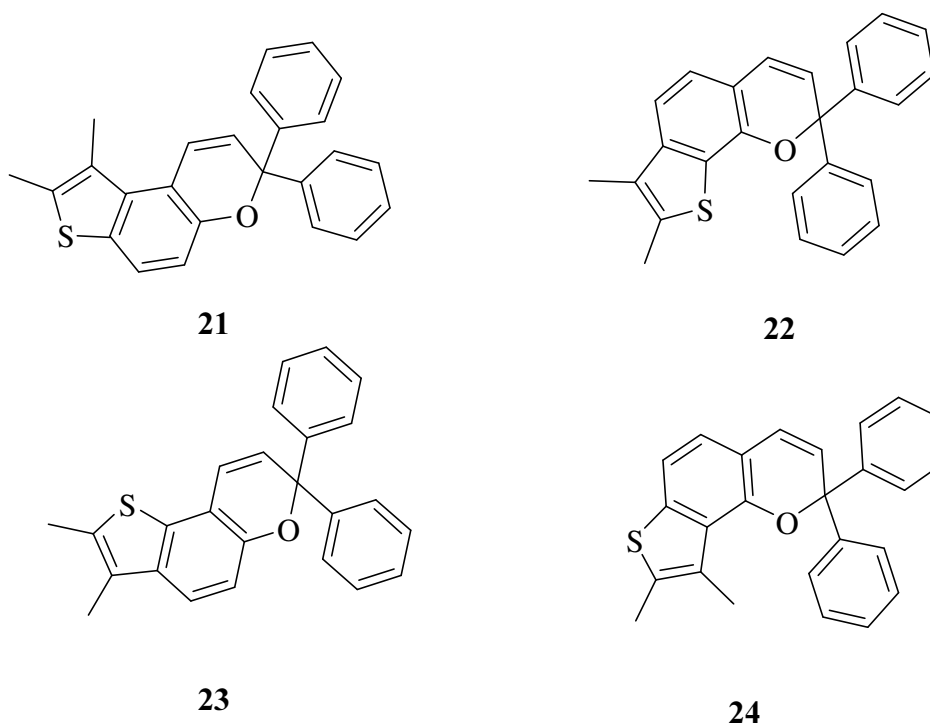
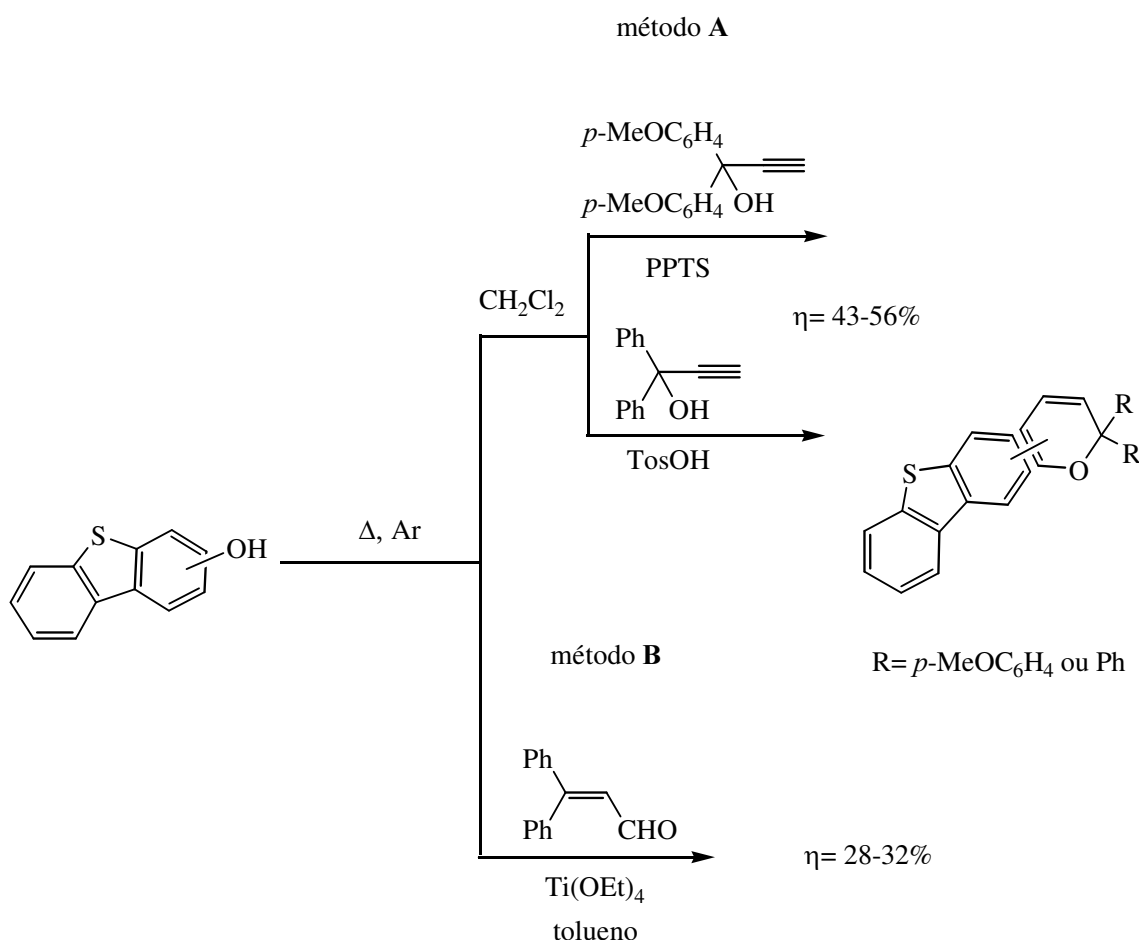


Figura 1.4.2.4. Estruturas de tieno-2*H*-cromenos <00DP(47)219>.

Para os compostos **21-24**, o espectro de absorção das respectivas formas abertas é caracterizado por uma banda larga a elevados comprimentos de onda com um “*shoulder*” por volta dos 520 a 540 nm. Como nas séries heterocíclicas anteriores apresentam dois máximos. Em relação aos seus parentes naftopiranos com o mesmo tipo de anelagem foi constatado que o átomo de enxofre provoca também um desvio batocrômico nos máximos de absorção.

Uma vez que esta presença do anel de tiofeno mostrou ser uma variável interessante no que diz respeito às propriedades fotocromicas, foram também sintetizados (esquema 1.4.2.6.) e estudados *2H*-cromenos heteroanelados com benzotiofenos por Oliveira *et al* partindo de hidroxibenzotiofenos <02T(58)1709> (figura 1.4.2.5.).



Esquema 1.4.2.6. Esquema de síntese de *2H*-1-dibenzotiofenos.

O método **A** envolve uma condensação térmica entre álcoois propargílicos e fenóis em diclorometano por catálise ácida. O mecanismo será apresentado na discussão de resultados.

O método **B** segue via condensação de aldeídos α,β -insaturados e fenóis catalisada por tetraetóxido de titânio em tolueno. Segue-se a destilação azeotrópica do etanol formado (mecanismo ver esquema 1.4.2.3.).

Apesar de normalmente se obterem melhores rendimentos pelo método de catálise ácida (método **A**), em alguns casos o produto de reacção que se forma é uma mistura complexa muito difícil de separar. Nesses casos optou-se por seguir o método em que o catalisador utilizado foi o tetraetóxido de titânio (método **B**) tendo sido possível obter um só composto nas sínteses de **25** e **26**.

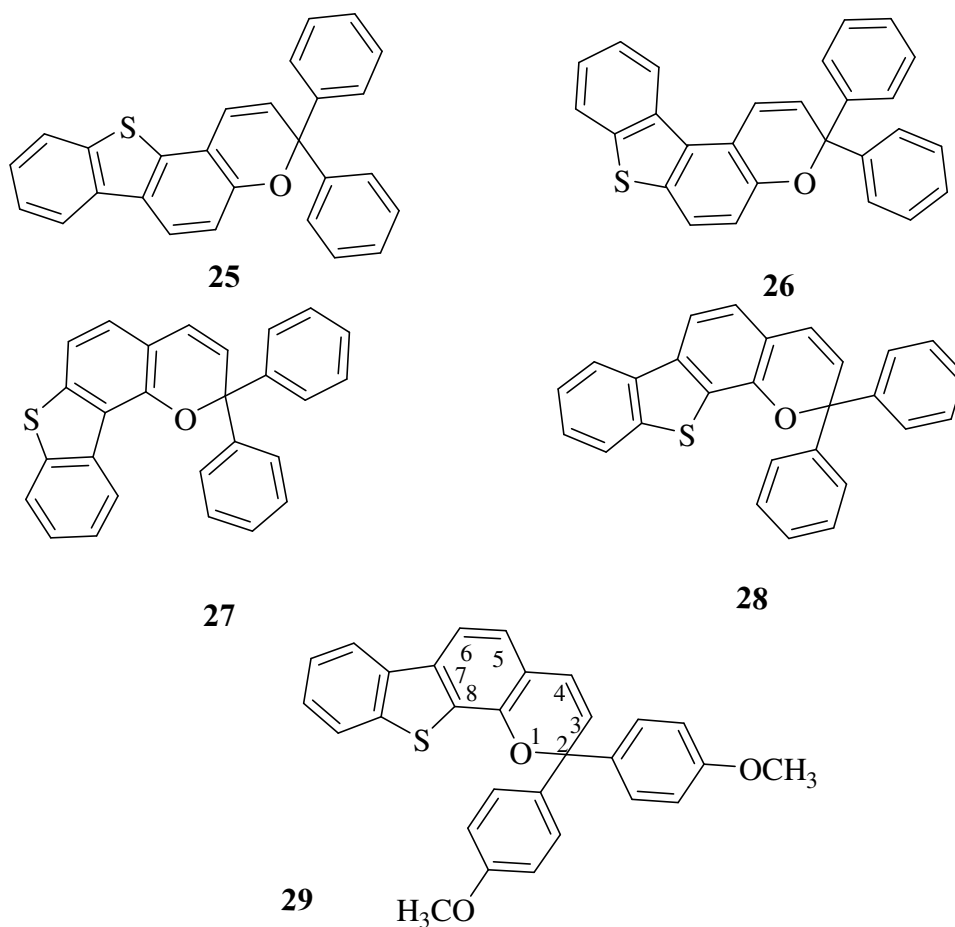


Figura 1.4.2.5. Estruturas de alguns 2H-1-dibenzotiofenos <02T(58)1709>.

Esta anelação com benzo[*b*]tiofeno, provoca alterações em relação aos naftopiranos com anelação na mesma posição, semelhantes aos seus análogos com dimetiltiofeno, nos comprimentos de onda das formas fotoinduzidas.

O composto **29** devido à presença de grupos metoxilo nos grupos fenilo ainda apresentou um maior efeito batocrômico nos $\lambda_{\text{máx}}$ das respectivas formas fotoinduzidas.

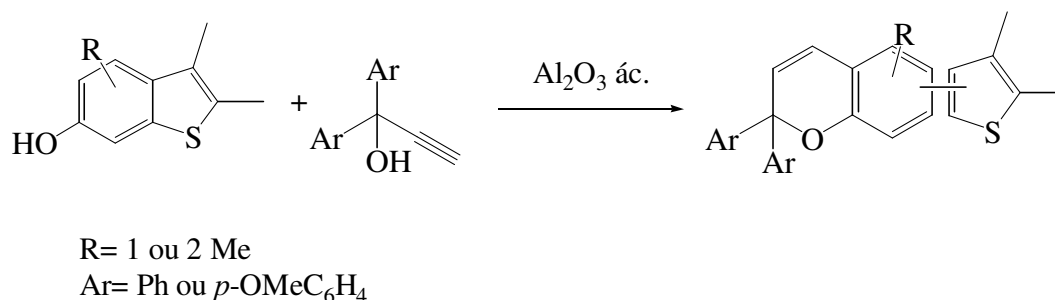
Concluiu-se então que alterações no tipo e posição de heterociclos nos 2*H*-1-benzopiranos heteroanelados, permitem sintonizar de uma forma precisa os parâmetros espectrocinéticos. De salientar o acentuado efeito do tipo “*red-shift*” das duas bandas alargadas típicas das formas fotoinduzidas destas famílias de compostos, possibilitando desta forma a obtenção de cores de tonalidades que vão do laranja ao vermelho.

Como critérios de performance os compostos fotocromicos devem ainda satisfazer os seguintes requisitos:

- ✓ Mínima fadiga ou instabilidade química sob ciclos repetidos ou irradiação contínua.
- ✓ Uma relativamente rápida conversão térmica à temperatura ambiente.
- ✓ Um rendimento quântico mínimo de descoloração com luz visível, preservando assim a cor.

2. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Foram sintetizados tieno-2*H*-cromenos lineares e angulares, por reacção de vários hidroxibenzo[*b*]tiofenos novos, possuindo grupos metilo em diferentes posições, com dois álcoois propargílicos, usando como catalisador e agente exsiccante a alumina ácida de Brockmann I (Al₂O₃ ác.) (esquema 2.1.).



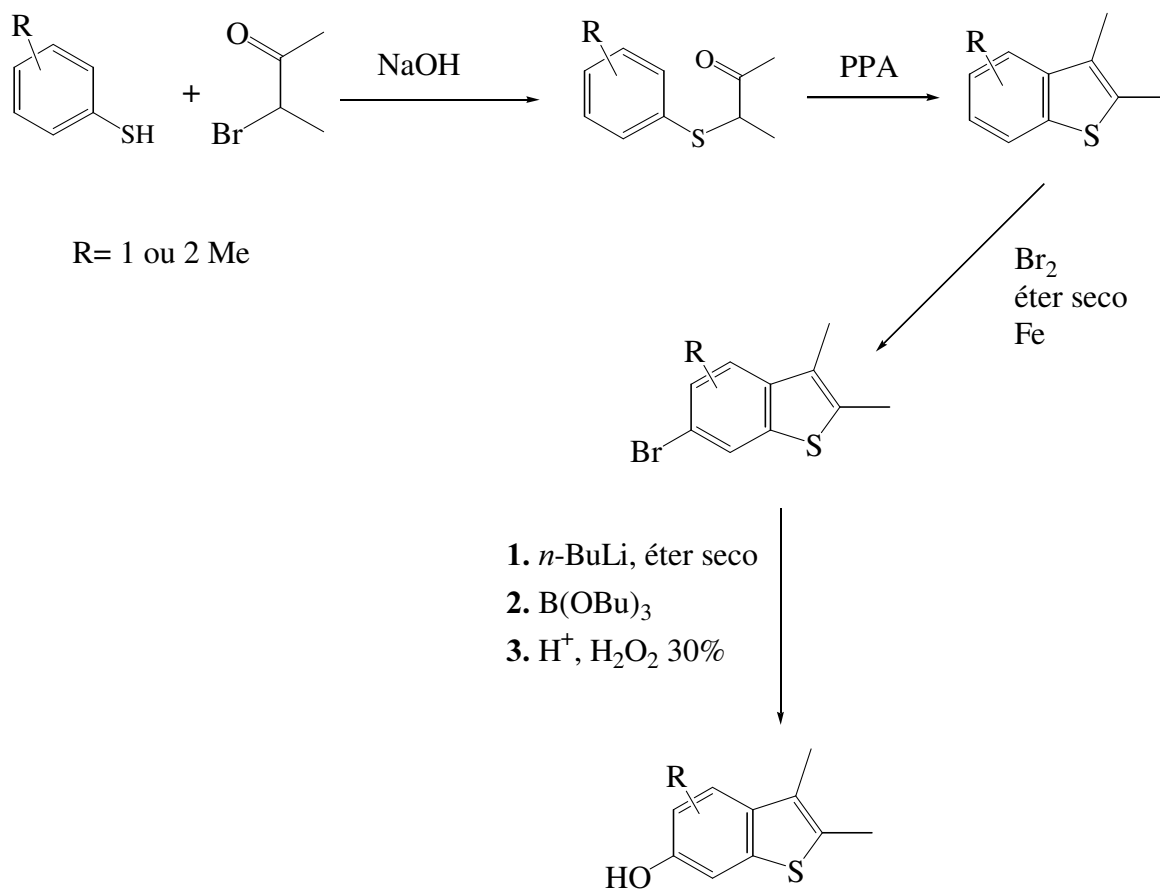
Esquema 2.1. Esquema geral de síntese de tieno-2*H*-cromenos.

Estudaram-se as propriedades fotocromicas dos tieno-2*H*-cromenos obtidos, através dos parâmetros espectrocinéticos usuais.

A síntese dos hidroxibenzo[*b*]tiofenos metilados precursores, foi realizada a partir de benzo[*b*]tiofenos envolvendo várias etapas.

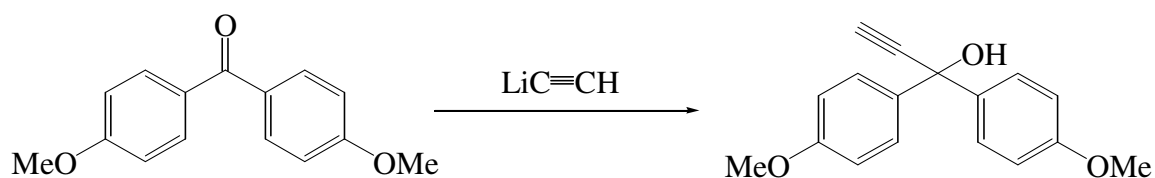
Os benzo[*b*]tiofenos metilados foram, por sua vez, preparados por reacção entre metiltiofenóis e 3-bromobutan-2-ona em dois passos. Efectuou-se depois a bromação regioselectiva destes compostos na posição 6 e posteriormente a transformação, “one

pot" de três etapas (troca bromo-lítio, transmetalção a boro e oxidação), aos hidroxibenzo[*b*]tiofenos correspondentes (esquema 2.2.).



Esquema 2.2. Esquema geral de síntese de hidroxibenzo[*b*]tiofenos.

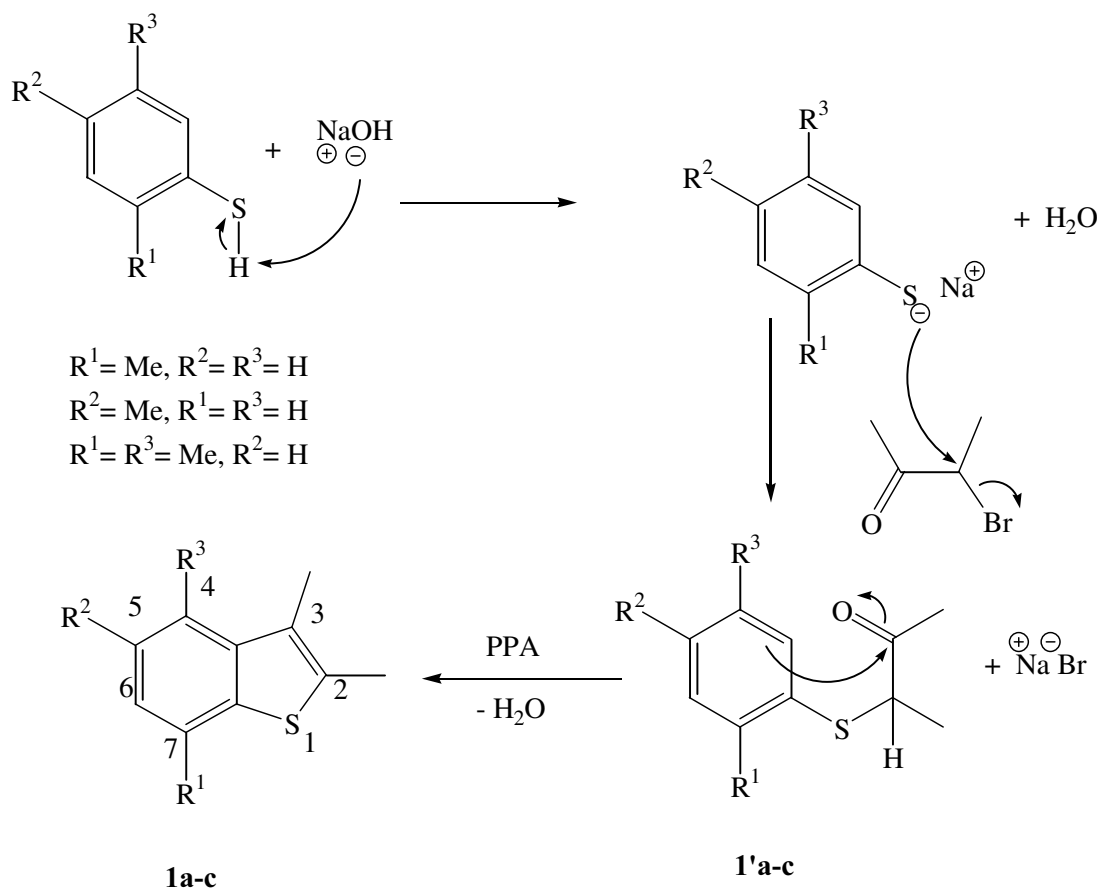
Um dos álcoois propargílicos foi também sintetizado por reacção da 4,4'-dimetoxibenzofenona com acetileno de lítio em THF (esquema 2.3.).



Esquema 2.3. Síntese do álcool 1,1-bis(4-metoxifenil)-prop-2-in-1-ol.

2.1. SÍNTESE DE BENZO[*b*]TIOFENOS METILADOS

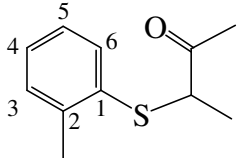
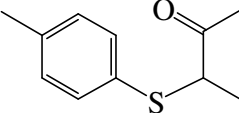
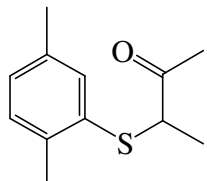
Neste trabalho foram sintetizados três benzo[*b*]tiofenos metilados **1a-c** a partir de duas reacções sucessivas: a síntese de cetoarilsulfuretos **1'a-c**, por reacção de diferentes metiltiofenóis com 3-bromobutan-2-ona em meio básico, e a ciclodesidratação destes utilizando PPA como catalisador ácido e agente secante, conduzindo à síntese do anel tiofénico <01JHC(38)749>. A reacção de ciclização em meio ácido envolve um ataque nucleofílico do anel aromático ao carbono do grupo carbonilo polarizado, com saída de água (esquema 2.1.1.).



Esquema 2.1.1. Esquema geral de síntese dos vários benzo[*b*]tiofenos metilados **1a-c**.

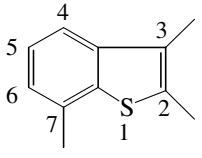
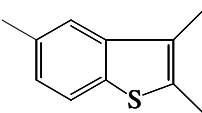
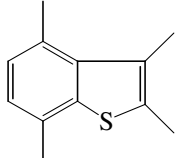
Os cetoarilsulfuretos **1'a-c** foram isolados como óleos claros em rendimento quantitativo e foram caracterizados por ^1H -RMN (tabela 2.1.1.).

Tabela 2.1.1. Análise espectral de ^1H -RMN (CDCl_3) dos compostos **1'a-c**.

composto	^1H -RMN (ppm)		
 1'a	1.46	3H, d, J 7Hz	SCHMe
	2.25	3H, s	Me
	2.43	3H, s	Me
	3.76	1H, q, J 7Hz	SCHMe
	7.11-7.37	4H, m	4xAr-H
	<hr/>		
 1'b	1.38	3H, d, J 7Hz	SCHMe
	2.29	3H, s	Me
	2.34	3H, s	Me
	3.10	1H, q, J 7Hz	SCHMe
	7.11	2H, d, J 8.4Hz	2xAr-H
	7.28	2H, d, J 8.4Hz	2xAr-H
<hr/>			
 1'c	1.45	3H, d, J 7Hz	SCHMe
	2.25	3H, s	Me
	2.30	3H, s	Me
	2.39	3H, s	Me
	3.80	1H, q, J 7Hz	SCHMe
	6.99	1H, d _{largo} , J 8Hz	4-H
	7.10	1H, d, J 8Hz	3-H
7.16	1H, s _{largo}	6-H	

Os benzo[*b*]tiofenos **1a-c** foram obtidos com bons rendimentos e foram caracterizados por ponto de fusão e por ^1H -RMN (tabela 2.1.2.). Estes compostos já tinham sido sintetizados por outros autores, mas os seus espectros de ^1H -RMN não aparecem na literatura.

Tabela 2.1.2. Rendimentos, ponto de fusão e análise espectral de ^1H -RMN (CDCl_3) dos compostos **1a-c**.

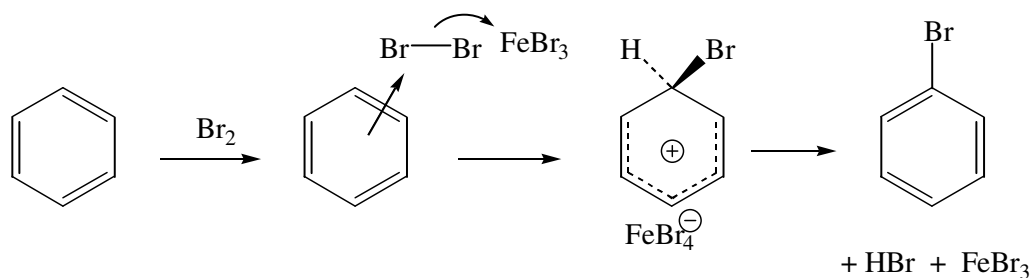
Composto e η	p.f.	^1H -RMN (ppm)		
 <p>1a 60%</p>	46-48°C (éter de petróleo) lit <62BSC30> 53.5 °C	2.32	3H, s	Me
		2.51	3H, s	Me
		2.52	3H, s	Me
		7.08	1H, d_{largo} , J_{8z}	6-H
		7.30	1H, t_{ap} , $J_{8\text{Hz}}$	5-H
		7.45	1H, d_{largo} , 8Hz	4-H
 <p>1b 70%</p>	56-58 °C (éter de petróleo) lit <62BSC30> 57.5 °C (éter de petróleo)	2.26	3H, s	Me
		2.47	6H, s	2xMe
		7.10	1H, dd, J_8 e 1.5Hz	6-H
		7.49	1H, s_{largo}	4-H
		7.61	1H, d, $J_{8\text{Hz}}$	7-H
 <p>1c 73%</p>	63-65 °C(éter de petróleo) lit <64BSC2423> 67.5 °C (EtOH)	2.45	3H, s	Me
		2.48	3H, s	Me
		2.52	3H, s	Me
		2.57	3H, s	Me
		6.93	1H, d, $J_{8\text{Hz}}$	5-H
		7.00	1H, d, $J_{8\text{Hz}}$	6-H

2.2. SÍNTESE DE 6-HIDROXIBENZO[*b*]TIOFENOS

2.2.1. Bromação de metilbenzo[*b*]tiofenos

Os compostos aromáticos podem ser bromados utilizando um tratamento com bromo molecular na presença de um catalisador, frequentemente o ferro. No entanto, o catalisador real não é o ferro, mas sim o brometo de ferro formado em pequenas quantidades a partir da reacção entre o ferro e o reagente.

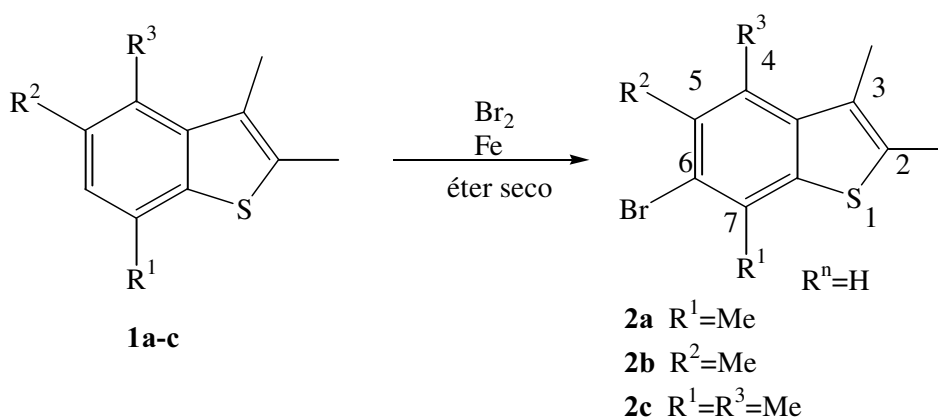
Quando um ácido de Lewis é usado, a espécie atacante pode ser o Br^+ formado a partir da reacção $\text{FeBr}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{FeBr}_4^- + \text{Br}^+$ ou o Br_2 polarizado pelo catalisador. Neste caso, o catalisador polariza a ligação Br-Br, assiste na formação de uma ligação σ entre a molécula de bromo, agora com uma extremidade electrofílica, e um átomo de carbono do anel, ajudando finalmente a remover o ião brometo incipiente de modo que se forme um complexo σ (esquema 2.2.1.1.). O anião FeBr_4^- assiste na remoção de um próton desse complexo <L-81GMQ165>.



Esquema 2.2.1.1. Mecanismo de bromação de benzenos.

A ordem posicional da reactividade para a substituição electrofílica em benzo[*b*]tiofenos é $3 > 2 > 6 > 5 > 4 > 7$, sendo todas as posições mais activas que as do benzeno <74JOC(39)2828>. Um substituinte activante na posição 2 ou 3 dirige o grupo que entra para a posição 3 ou 2 respectivamente. Se um grupo desactivante está presente no anel de tiofeno, então o segundo substituinte entra no anel benzénico.

Efectuou-se a bromação dos benzo[*b*]tiofenos **1a-c** cujas posições 2 e 3 estavam substituídas com grupos metilo, para obter compostos bromados regioselectivamente na posição 6 (esquema 2.2.1.2.), como já tinha sido descrito por P. Cagniant *et al.* <66BSC3055>. A reacção foi conduzida ao abrigo da luz para evitar a formação de radicais que podem conduzir à bromação dos grupos metilo.

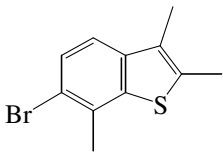
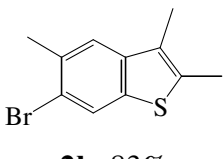
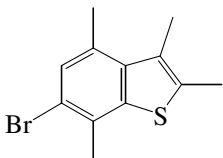


Esquema 2.2.1.2.- Reacção de bromação regioselectiva na posição 6 dos benzo[*b*]tiofenos **1a-c**.

Na tabela 2.2.1.1. apresentam-se os rendimentos da bromação e os p.f. dos compostos **2a-c** comparando estes com os descritos na literatura. Relativamente ao composto **2a**, apesar de não ter sido encontrado na literatura mais antiga, já foi preparado pelo nosso grupo em trabalhos anteriores <98JCR(S)172>, <01JHC(38)749>.

Os espectros de ^1H -RMN destes compostos também não se encontram descritos na literatura.

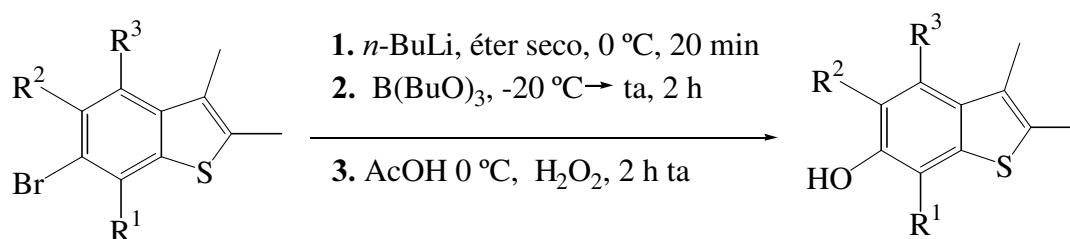
Tabela 2.2.1.1. Rendimentos, pontos de fusão e análise espectral de ^1H -RMN (CDCl_3) para os compostos **2a-c**.

Composto e η	p.f.	^1H -RMN (ppm)		
 2a , 78%	50-52°C (éter de petróleo)	2.27	3H, s	Me
		2.47	3H, s	Me
		2.57	3H, s	Me
		7.27	1H, d, $J=8\text{Hz}$	4-H
		7.49	1H, d, $J=8\text{Hz}$	5-H
 2b , 83%	75-76 °C (éter de petróleo) lit <66BSC3055> 79 °C (EtOH)	2.25	3H, s	Me
		2.45	3H, s	Me
		2.51	3H, s	Me
		7.42	1H, s	4-H
		7.89	1H, s	7-H
 2c , 80%	65-67 °C (éter de petróleo) lit <66BSC3055>73 °C (EtOH)	2.45	3H, s	Me
		2.48	3H, s	Me
		2.52	3H, s	Me
		2.69	3H, s	Me
		7.19	1H, s	5-H

Estes compostos foram também caracterizados por espectrometria de massa, tendo-se observado os picos característicos para os isótopos M^{+81}Br e M^{+79}Br de intensidade aproximadamente igual, e por análise elementar.

2.2.2. Troca halogéneo-metal, transmetalção a boro e oxidação com peróxido de hidrogénio

A hidroxilação dos bromobenzo[*b*]tiofenos inicia-se por uma reacção de troca de halogéneo-metal usando *n*-BuLi em éter seco, seguida de transmetalção com tributilborato e oxidação com peróxido de hidrogénio em meio ácido. Esta sequência de reacções foi feita *in situ*, sem ter que isolar os ácidos borónicos normalmente solúveis em água.



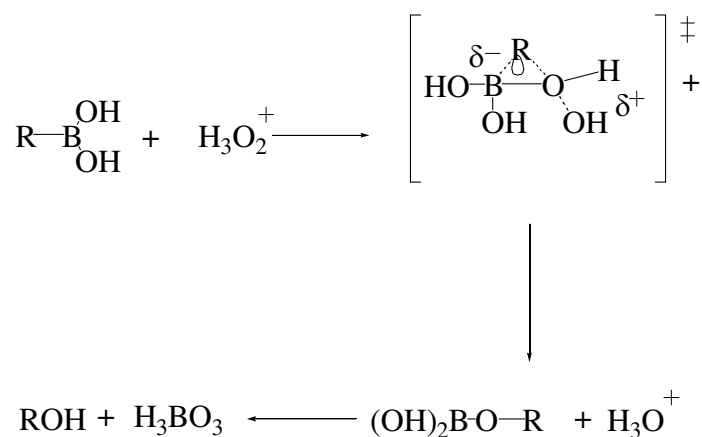
2a R¹ = Me, R² = R³ = H

2b R² = Me, R¹ = R³ = H

2c R¹ = R³ = Me, R² = H

Esquema 2.2.2.1. Síntese de hidroxibenzo[*b*]tiofenos a partir dos bromobenzo[*b*]tiofenos correspondentes.

O mecanismo provável para a oxidação em meio ácido de um composto organoborato com peróxido de hidrogénio (ver esquema 2.2.2.2.), segundo a literatura <63JACS(85)3024> é do tipo SE₂ e envolve a formação de um intermediário o qual por rearranjo forma um éster borónico e depois um álcool.



Esquema 2.2.2.2.

Por este método obtiveram-se novos 6-hidroxibenzo[*b*]tiofenos **3a-c** com altos rendimentos que foram caracterizados por ponto de fusão, ^1H e ^{13}C -RMN e análise elementar (tabelas 2.2.2.1. e 2.2.2.2.).

O nosso grupo já tinha utilizado esta sequência de reacções até à formação dos ésters borónicos tendo-os utilizado depois, também *in situ*, para reacções de acoplamento C-C catalisadas por paládio <01.JHC(38)749>.

Tabela 2.2.2.1. Rendimentos, pontos de fusão e análise espectral de ^1H -RMN (CDCl_3) para os compostos **3a-c**.

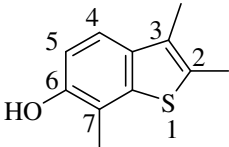
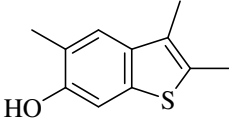
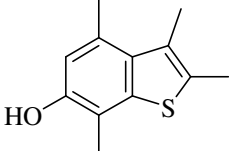
composto e η	p.f.	^1H -RMN (ppm)		
 3a , rendimento quantitativo	cristais incolores 124-125°C (éter/éter de petróleo)	2.26	3H, s	Me
		2.41	3H, s	Me
		2.46	3H, s	Me
		4.65	1H, s	OH
		6.86	1H, d, $J=8\text{Hz}$	5-H
		7.30	1H, d, $J=8\text{Hz}$	4-H
 3b , 83%	cristais incolores 115-116°C (éter/éter de petróleo)	2.24	3H, s	Me
		2.36	3H, s	Me
		2.43	3H, s	Me
		4.74	1H, s	OH
		7.14	1H, s	7-H
		7.31	1H, s	4-H
 3c , 73%	cristais incolores 136-138°C (éter/éter de petróleo)	2.34	3H, s	Me
		2.42	3H, s	Me
		2.46	3H, s	Me
		2.67	3H, s	Me
		4.58	1H, s	OH
		6.59	1H, s	5-H

Tabela 2.2.2.2. Caracterização dos 6-hidroxibenzo[*b*]tiofenos **3** por análise elementar.

Composto	Análise elementar	
	Encontrado	(teórico)
	$C_{11}H_{12}OS$	
3a	%C	68.51 (68.71)
	%H	6.60 (6.29)
	%S	16.30 (16.67)
	$C_{11}H_{12}OS$	
3b	%C	68.67 (68.71)
	%H	6.41 (6.29)
	%S	16.33 (16.67)
	$C_{12}H_{14}OS$	
3c	%C	69.52 (69.86)
	%H	7.15 (6.84)
	%S	15.35 (15.54)

2.3. SÍNTESE DE 1,1-BIS(4-METOXIFENIL)PROP-2-IN-1-OL

Utilizaram-se os álcoois propargílicos **4a** e **b** neste trabalho (figura 2.3.1.). Teve que proceder-se à síntese de **4b** (esquema 2.3.1.) <64JOC(29)1872>.

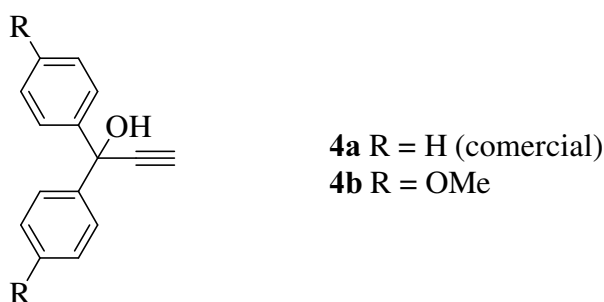
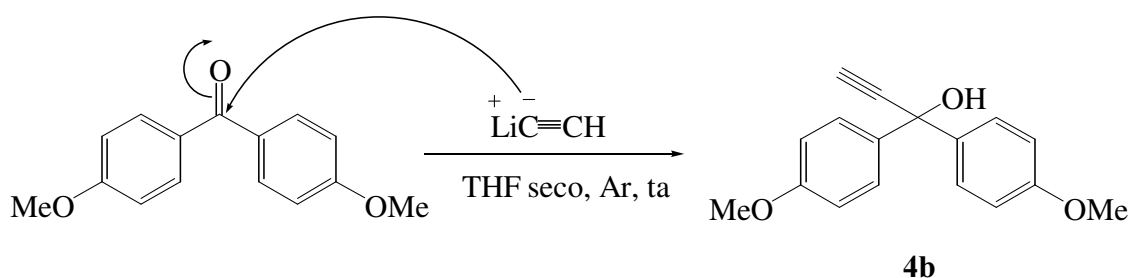


Figura 2.3.1.

A síntese do álcool 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol **4b** foi realizada por reacção da 4,4-dimetoxibenzofenona com acetileto de lítio, em tetrahidrofurano seco, sob e à temperatura ambiente.



Esquema 2.3.1. Síntese do álcool 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol.

Tabela 2.3.1. Rendimento e análise espectral de ^1H -RMN (CDCl_3) e IV para o **4b**.

p.f. e η	^1H -RMN (ppm)			$\bar{\nu}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$
	2.73	1H, s	$\text{C}\equiv\text{C-H}$	
sólido branco	2.87	1H, s	OH	3472 OH
p.f. 100-103°C	3.80	6H, s	2xOMe	3244 $\text{C}\equiv\text{C-H}$
30%	6.87	4H, d, $J=9\text{Hz}$	4xAr-H <i>ortho</i> ao OMe	2103 $\text{C}\equiv\text{C}$
	7.50	4H, d, $J=9\text{Hz}$	4xAr-H <i>meta</i> ao OMe	

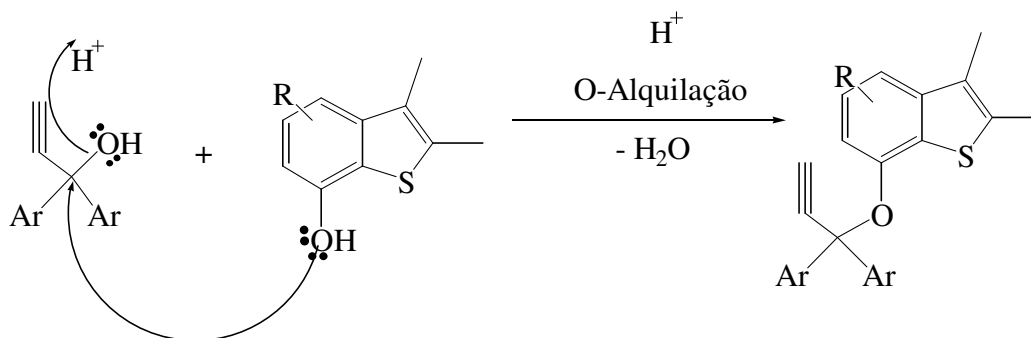
O baixo rendimento da síntese deste álcool propargílico está relacionado com a formação de um produto secundário mais polar que ainda não se conseguiu identificar.

2.4. TIENO-2*H*-CROMENOS

2.4.1. Síntese

Os tieno-2*H*-cromenos foram sintetizados por reacção dos hidroxibenzo[*b*]tiofenos preparados com álcoois propargílicos, usando alumina ácida como catalisador e agente secante.

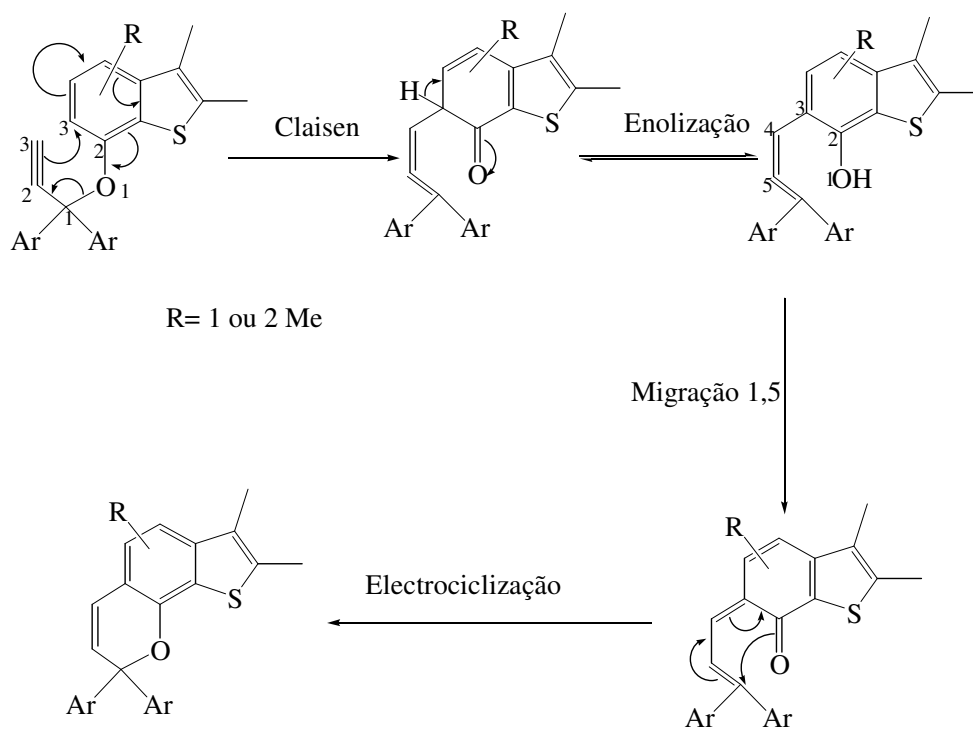
Foi proposto que este processo de cromenização siga o mecanismo de O-alquilação de fenóis utilizando álcoois propargílicos, em meio ácido, transformando-os nos éteres propargílicos correspondentes (esquema 2.4.1.1.) que por reacção térmica dão lugar à formação do cromeno.



Esquema 2.4.1.1. Mecanismo da O-Alquilação

O passo determinante é o rearranjo sigmatrópico [3+3] inicial (pseudo Claisen) ao qual se seguem uma enolização, uma migração [1,5] de um átomo de hidrogénio e a ciclização (esquema 2.4.1.2.).

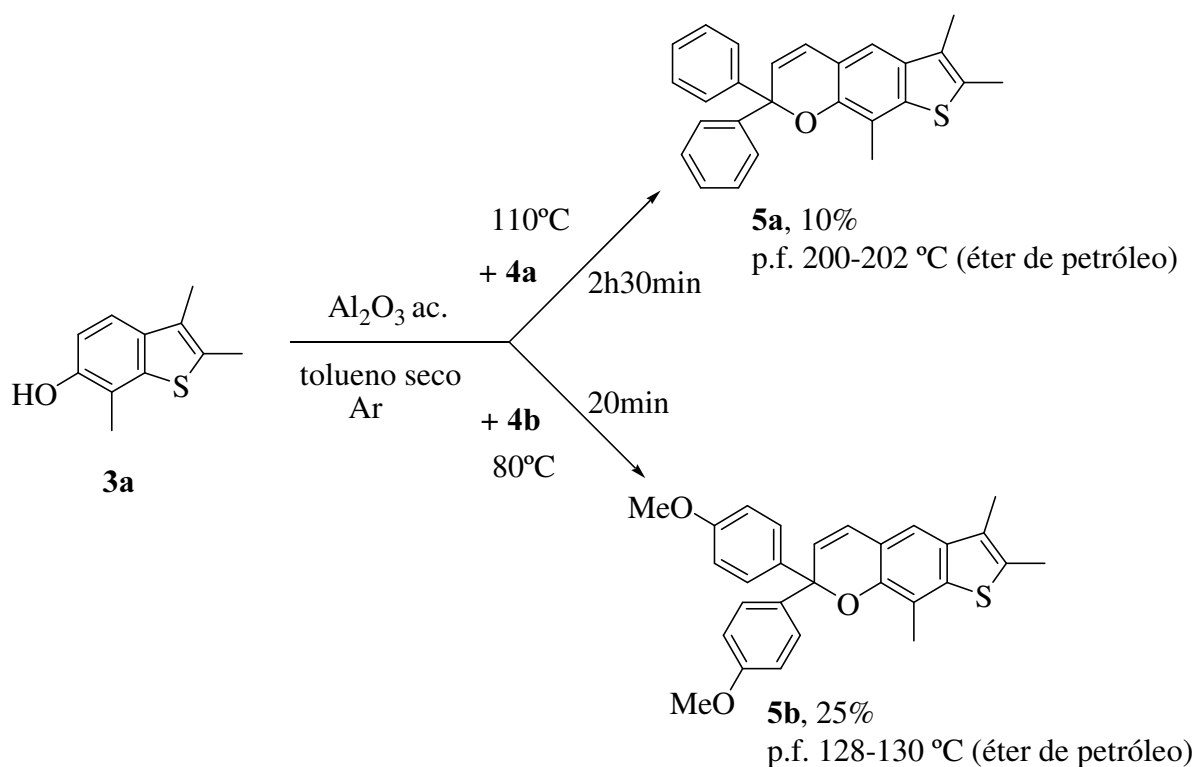
Estas três últimas etapas segundo os autores que postularam o mecanismo <68*HCA*(51)1510>, ocorrem muito rapidamente.



Esquema 2.4.1.2. Mecanismo da reacção de cromenização.

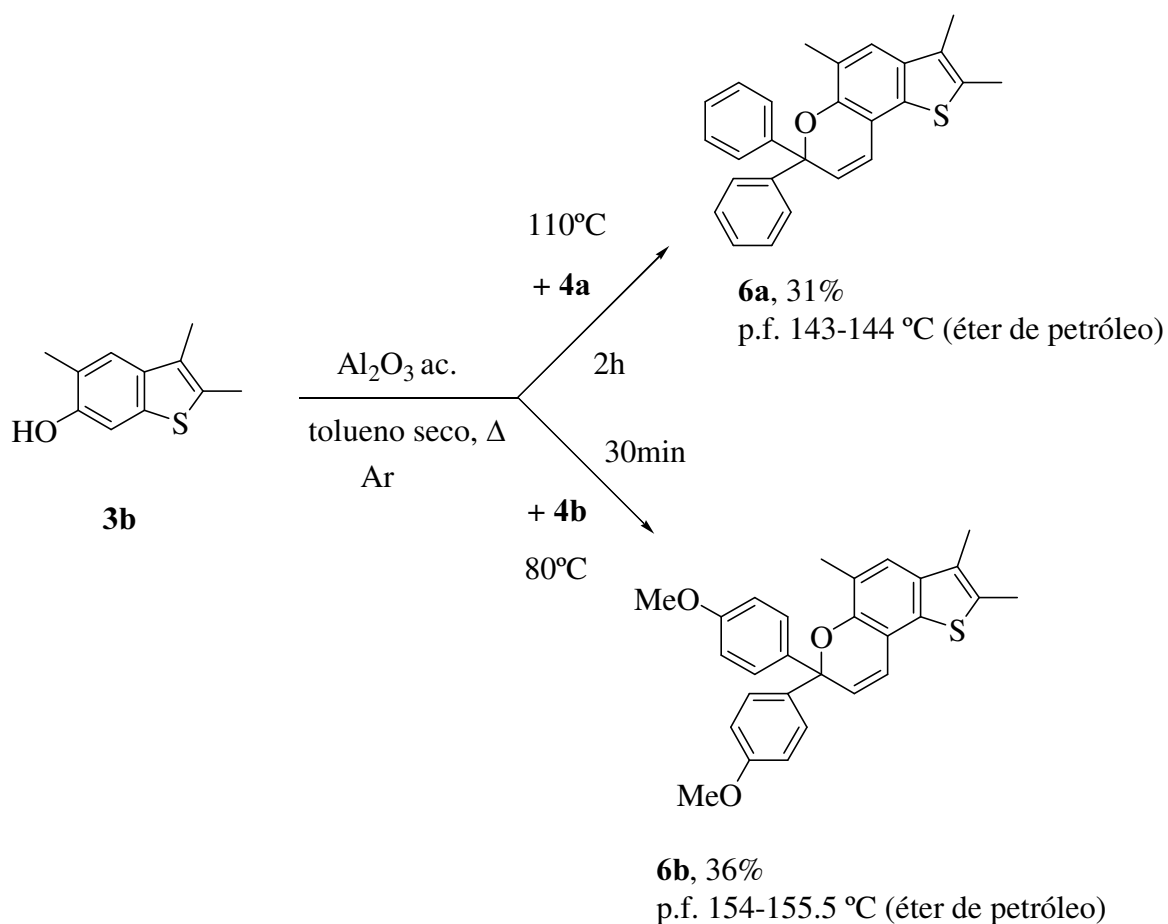
Os vários tieno-2*H*-cromenos lineares e angulares foram sintetizados de acordo com os esquemas seguintes e a sua síntese foi induzida pela presença de grupos metilo em diferentes posições, nos hidroxib[*b*]tiofenos precursores.

Sintetizaram-se os tieno-2*H*-cromenos lineares **5a** e **5b** a partir do hidroxibenzo[*b*]tiofeno **3a** respectivamente com rendimento de 10% e 25% (esquema 2.4.1.3.). Na síntese de **5a** foi necessário aquecer durante 2h30min a 110 °C. Na síntese do composto **5b** ao fim de 20min a 80 °C obteve-se o composto com 25% de rendimento.



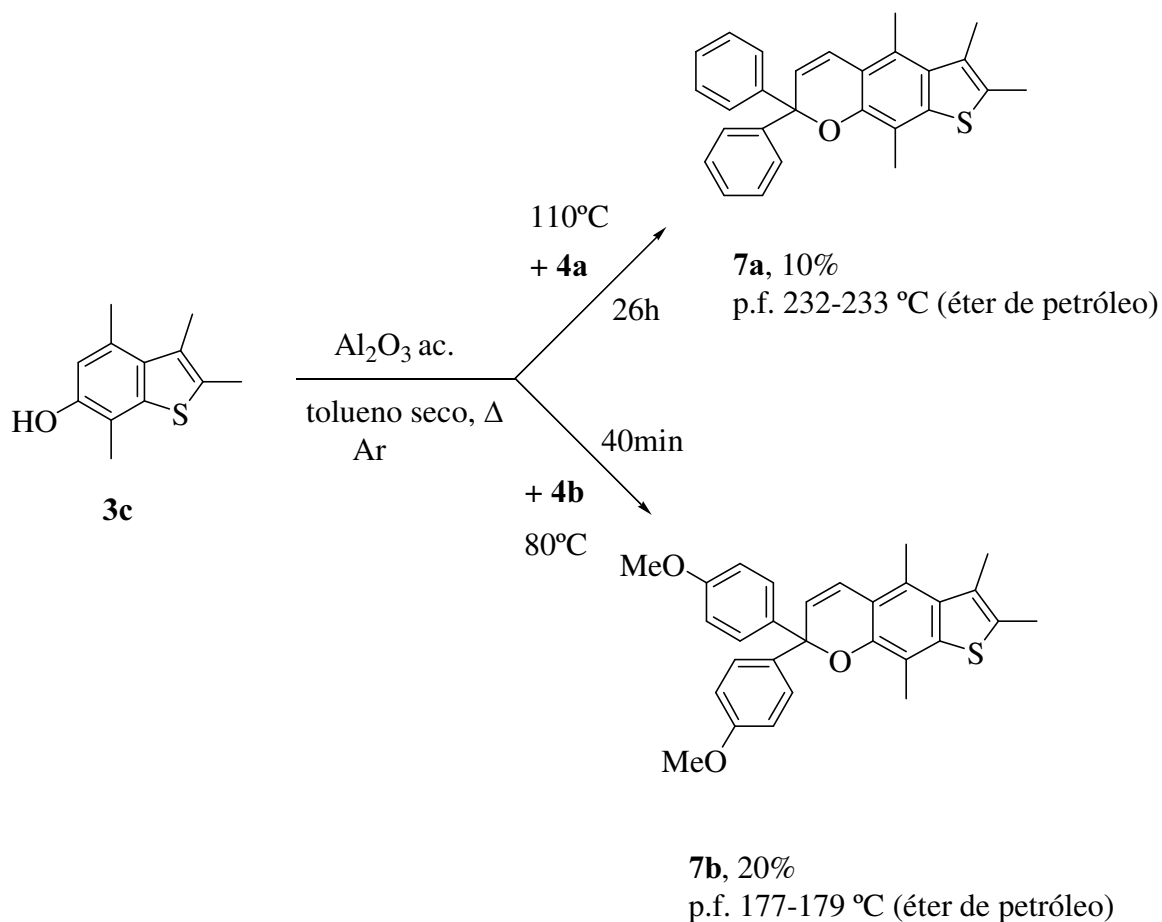
Esquema 2.4.1.3. Síntese dos tieno-2*H*-cromenos **5a** e **b**.

Sintetizaram-se os tieno-2*H*-cromenos lineares **6a** e **6b** a partir do hidroxibenzo[*b*]tiofeno **3b** respectivamente com rendimento de 31% e 36% (esquema 2.4.1.4.). Na síntese de **6a** foi necessário aquecer durante 2h a 110°C . Na síntese do composto **6b** ao fim de 30min a 80°C obteve-se o composto com 36% de rendimento.



Esquema 2.4.1.4. Síntese dos tieno-2*H*-cromenos **6a** e **b**.

Sintetizaram-se os tieno-2*H*-cromenos lineares **7a** e **7b** a partir do hidroxibenzo[*b*]tiofeno **3c** respectivamente com rendimento de 10% e 20% (esquema 2.4.1.5.). Na síntese de **7a** foi necessário aquecer durante 26h a 110°C . Na síntese do composto **7b** ao fim de 40min a 80°C obteve-se o composto com 20% de rendimento.



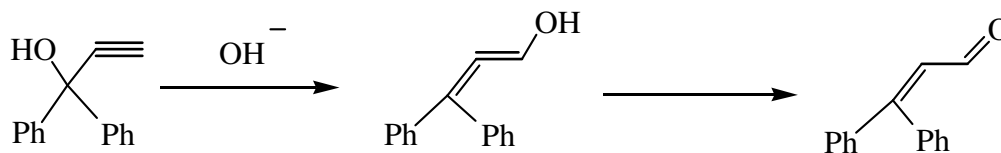
Esquema 2.4.1.5. Síntese dos tieno-2*H*-cromenos **7a** e **b**.

A partir da análise dos esquemas anteriores, é possível concluir que os compostos angulares **6a** e **6b** foram sintetizados com melhores rendimentos. A seguir surgem os lineares **5b** e **7b** obtidos a partir do álcool propargílico metoxilado nos grupos fenilo.

O composto obtido com maior dificuldade foi o **7a** pois apesar de se ter conseguido com o mesmo rendimento que o **5a**, foi necessário bastante mais tempo.

A reacções entre álcoois propargílicos e derivados de fenol, catalisadas por ácidos próticos, induzem ao rearranjo de Meyer–Shuster do álcool propargílico na cetona conjugada (ver esquema 2.4.1.6.). Este rearranjo leva a que se obtenham baixos

rendimentos na obtenção dos derivados de pirano <71CR(71)429>, devido à formação de β -fenilcinamaldeído.

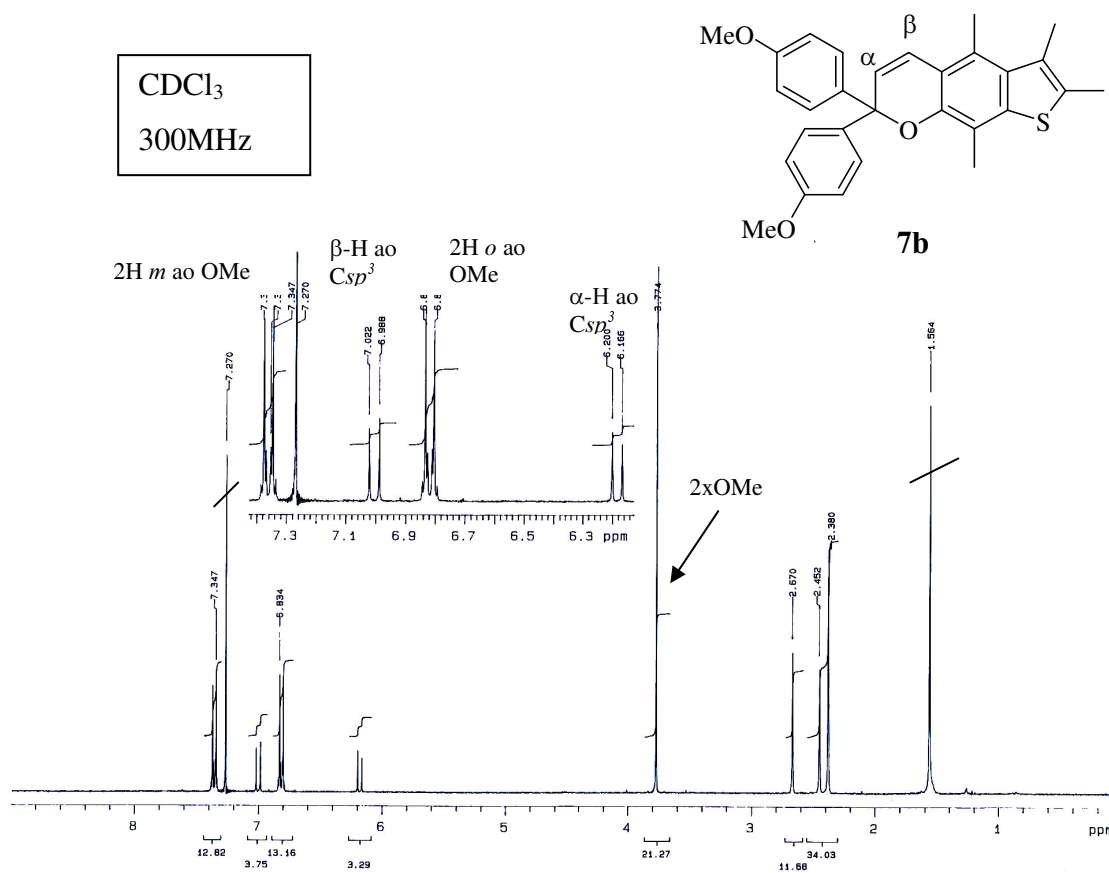


Esquema 2.4.1.6. Rearranjo de um álcool propargílico à cetona conjugada, neste caso aldeído <71CR(71)429>

Nos espectros de ^1H -RMN da mistura reaccional antes da purificação cromatográfica, foi possível observar sinais correspondentes a este tipo de compostos o que contribuiu para um mais baixo rendimento dos produtos.

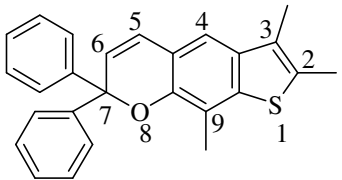
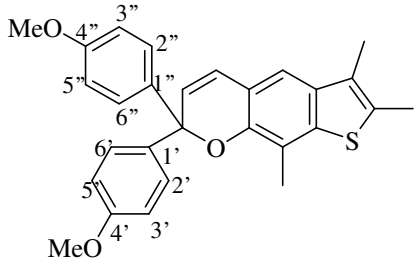
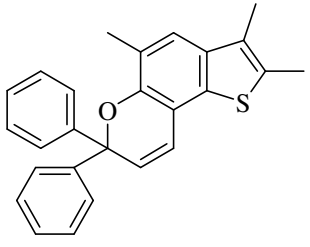
Os tieno-2*H*-cromenos **5**, **6** e **7** foram isolados nas suas formas fechadas e completamente caracterizados por ponto de fusão, ^1H , ^{13}C -RMN, UV quantitativo e análise elementar ou massa de alta resolução ao ião molecular.

A seguir é apresentado como exemplo um espectro de ^1H -RMN do composto **7b** e na tabela 2.4.1.1. descrevem-se os espectros dos compostos **5-7**.

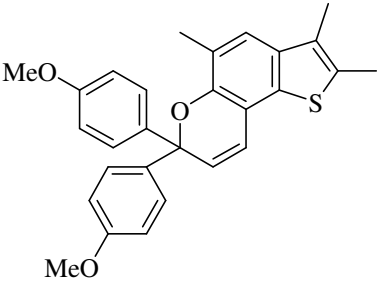
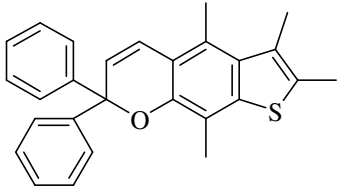
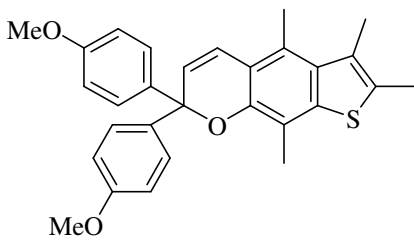


Em todos os compostos observa-se um duplete centrado a um δ entre 6.14 e 6.25ppm com uma constante de acoplamento de 10Hz que é típico do próton que se encontra ligado em posição α ao carbono sp^3 quaternário, como já tem sido descrito na literatura para outros 2H-cromenos.

Tabela 2.4.1.1. Análise espectral de ^1H -RMN a 300MHz, em CDCl_3 , dos tieno-2*H*-cromenos

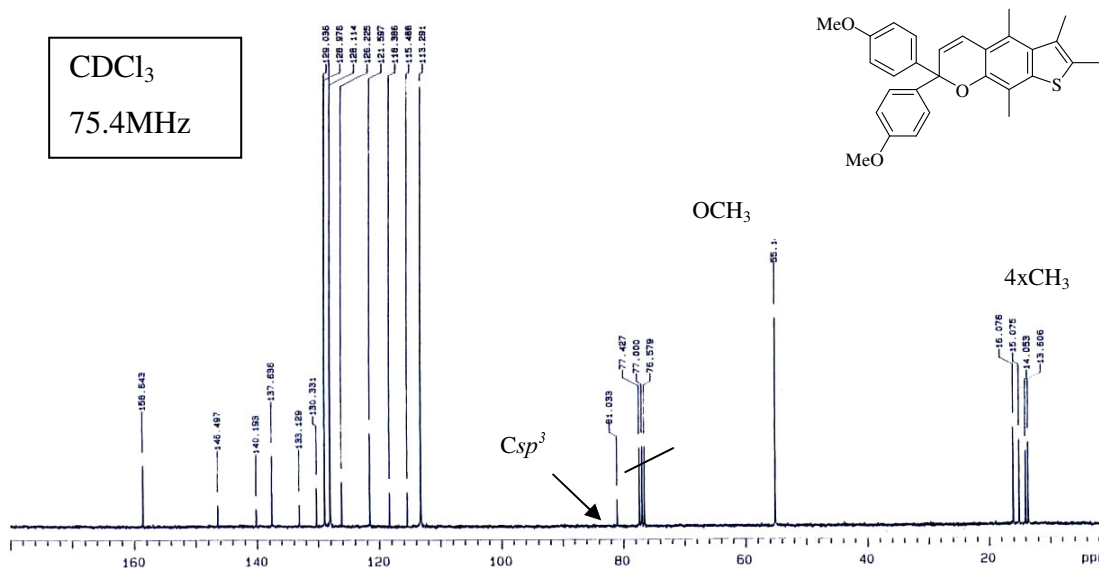
Composto	^1H -RMN (ppm)		
 <p style="text-align: center;">5a</p>	2.21	3H, s	Me
	2.42	3H, s	Me
	2.44	3H, s	Me
	6.21	1H, d, $J=10\text{Hz}$	6-H
	6.77	1H, d, $J=10\text{Hz}$	5-H
	7.08	1H, s	4-H
	7.23-7.49	10H, m	Ar-H
 <p style="text-align: center;">5b</p>	2.21	3H, s	Me
	2.41	6H, s	2xMe
	3.78	6H, s	2xOMe
	6.15	1H, d, $J=10\text{Hz}$	6-H
	6.73	1H, d, $J=10\text{Hz}$	5-H
	6.83	4H, d, $J=9\text{Hz}$	3', 3'', 5' e 5''-H
	7.07	1H, s	4-H
7.37	4H, d, $J=9\text{Hz}$	2', 2'', 6' e 6''-H	
 <p style="text-align: center;">6a *</p>	2.18	3H, s	Me
	2.40	6H, s	2xMe
	6.22	1H, d, $J=9.7\text{Hz}$	8-H
	6.78	1H, d, $J=9.7\text{Hz}$	9-H
	7.18	1H, s	4-H
	7.24	2H, t	4' e 4''-H
	7.29	4H, t	3', 3'', 5' e 5''-H
7.47	4H, d	2', 2'', 6' e 6''-H	

* Foi analisado a 400MHz.

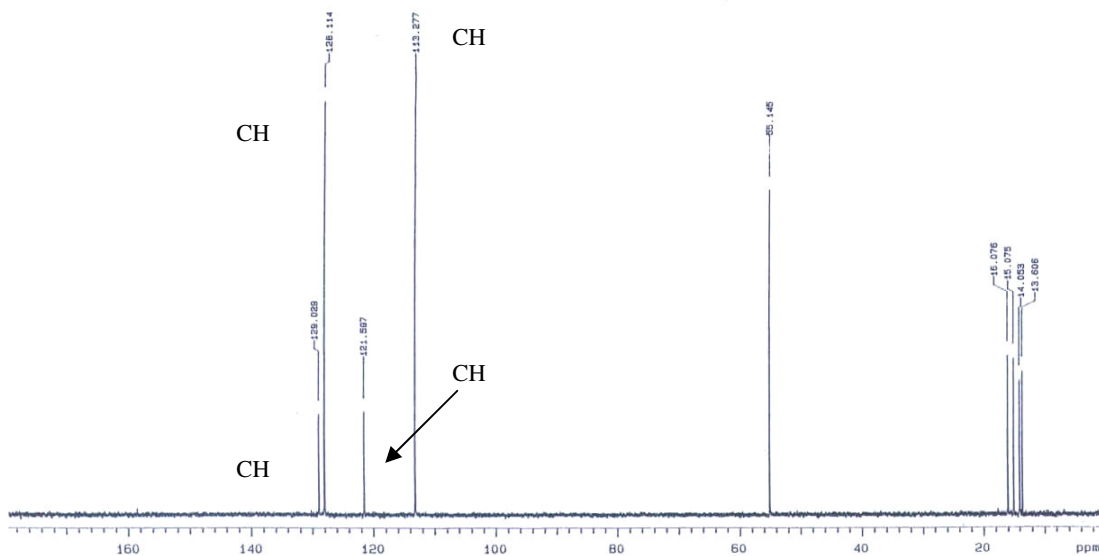
Composto	¹ H-RMN (ppm)		
 <p>6b *</p>	2.18	3H, s	Me
	2.36	3H, s	Me
	2.41	3H, s	Me
	3.75	6H, s	2xOMe
	6.14	1H, d, <i>J</i> 9.7Hz	8-H
	6.75	1H, d, <i>J</i> 9.7Hz	9-H
	6.82	4H, d, <i>J</i> 8.9Hz	3', 3'', 5' e 5''-H
	7.16	1H, s	4-H
7.37	4H, d, <i>J</i> 8.8Hz	2', 2'', 6' e 6''-H	
 <p>7a</p>	2.39	3H, s	Me
	2.42	3H, s	Me
	2.45	3H, s	Me
	2.67	3H, s	Me
	6.25	1H, d, <i>J</i> 10Hz	6-H
	7.05	1H, d, <i>J</i> 10Hz	5-H
	7.18-7.34	6H, m	Ar-H
7.44-7.50	4H, m	Ar-H	
 <p>7b</p>	2.38	6H, s	2xMe
	2.45	3H, s	Me
	2.67	3H, s	Me
	3.77	6H, s	2xOMe
	6.18	1H, d, <i>J</i> 10Hz	6-H
	6.82	4H, d, <i>J</i> 9Hz	3', 3'', 5' e 5''-H
	7.01	1H, d, <i>J</i> 10Hz	5-H
7.36	4H, d, <i>J</i> 9Hz	2', 2'', 6' e 6''-H	

* Foi analisado a 400MHz.

Os compostos foram também caracterizados por espectroscopia de ^{13}C -RMN apresentando-se a seguir um exemplo, para o composto **7b**.



Após aplicação da técnica de DEPT θ 45°, é possível a identificação dos carbonos quaternários, devido ao seu desaparecimento.



Para todos os compostos observa-se um sinal entre 81.03 e 82.62 que é característico do Csp^3 como se apresenta na tabela 2.4.1.2..

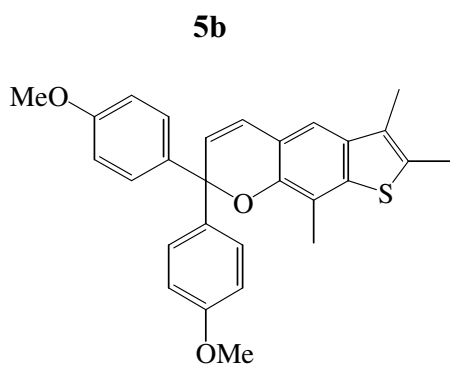
Tabela 2.4.1.2. Sinal em ^{13}C -RMN para o Csp^3 do anel de pirano.

^{13}C -RMN (ppm)	
Composto	Csp^3
5a	82.62
5b	82.20
6a*	82.75
6b*	82.39
7a	81.38
7b	81.03

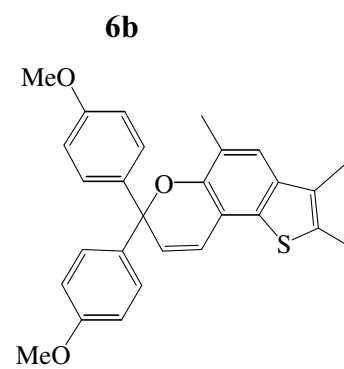
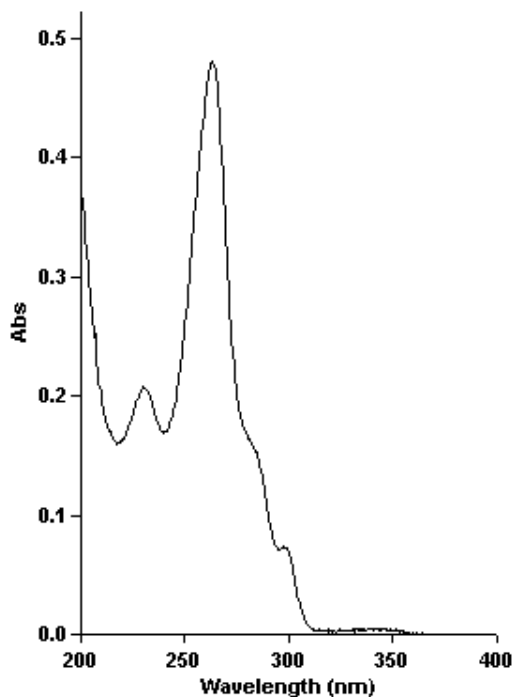
* Foi analisado a 100.6 MHz

Na figura 2.4.1.1. apresentam-se espectros de absorção de UV da forma fechada de dois dos tieno-2*H*-cromenos sintetizados, um angular **6b** e outro linear **5b**.

Na tabela 2.4.1.3. apresentam-se os $\lambda_{\text{máx}}$ e os ϵ dos tieno-2*H*-cromenos **5** a **7** em etanol.



10^{-5} M, EtOH



10^{-4} M, EtOH

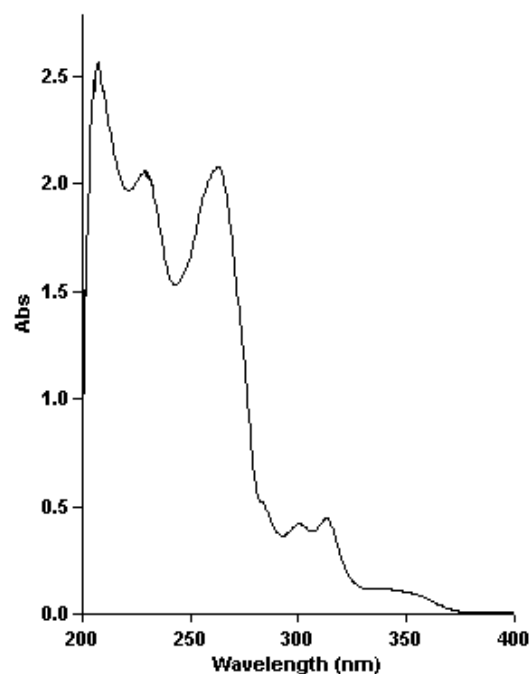
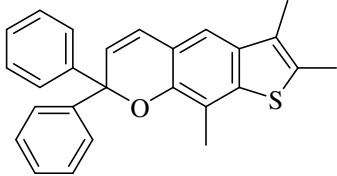
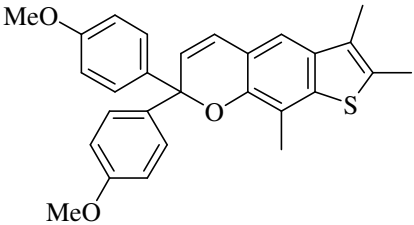
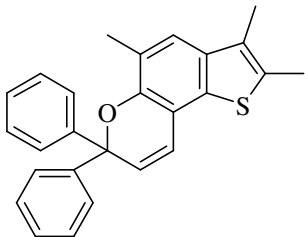
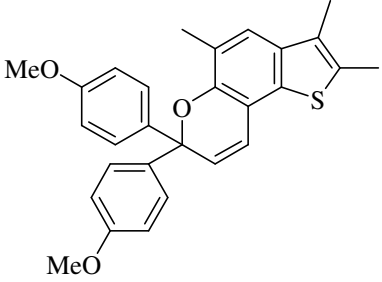
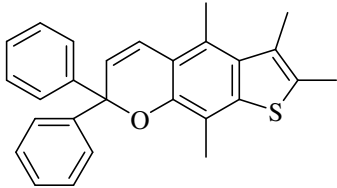
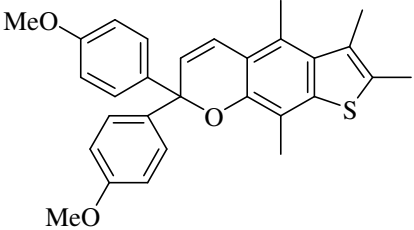


Figura 2.4.1.1. Espectros de absorção de UV da forma fechada dos compostos **5b** e **6b**.

Tabela 2.4.1.3. Espectros de UV em etanol das formas fechadas dos tieno-2*H*-cromenos preparados.

composto	Comprimento de onda (nm)	
	350 a 290 (ϵ)	←—————→ 270 a 200 (ϵ)
 <p>5a</p>	sh 300 (9800)	sh 285 (19590) 202 (26180) 264 (41460)
 <p>5b</p>	sh 300 (7340)	sh 285 (15000) 230 (20730) 263 (48040)
 <p>6a</p>	301 (5360) 313 (6570) 335 (1840)	259 (31740)
 <p>6b</p>	sh 300 (2740) 312 (3680) 335 (693)	234 (37370) 267 (37390)
 <p>7a</p>	sh 300 (6733)	sh 283 (11871) 205 (26772) 265 (31045)

composto	Comprimento de onda (nm)		
	350 a 290 (ϵ)	←————→ 270 a 200 (ϵ)	
 <p style="text-align: center;">7b</p>			208 (37160)
	sh 300 (7240)	sh 285 (14760)	229 (17680)
			266 (36610)

Analisando a tabela 2.4.1.3. pode concluir-se que os compostos angulares **6a-b**, apresentam uma banda de fraca intensidade a 335 nm e duas bandas de intensidade moderada com uma diferença de 12 nm (aproximadamente 300 e 312 nm). Esta característica vai ao encontro do já observado para outros tieno-2*H*-cromenos angulares sintetizados anteriormente <00DP(47)219>.

Para os compostos lineares **5a-b** e **7a-b**, observam-se dois “*shoulders*” de intensidade moderada com uma diferença de 15 nm (a cerca de 285 e 300 nm).

Todos os compostos apresentam bandas de absorção de grande intensidade entre 259 e 265nm, que aumenta com a introdução dos grupos metoxilo.

Em espectrometria de massa, os tieno-2*H*-cromenos preparados apresentam o ião molecular como pico base (M^+ , 100%) como se mostra na figura 2.3. como exemplo, para o composto **7a**.

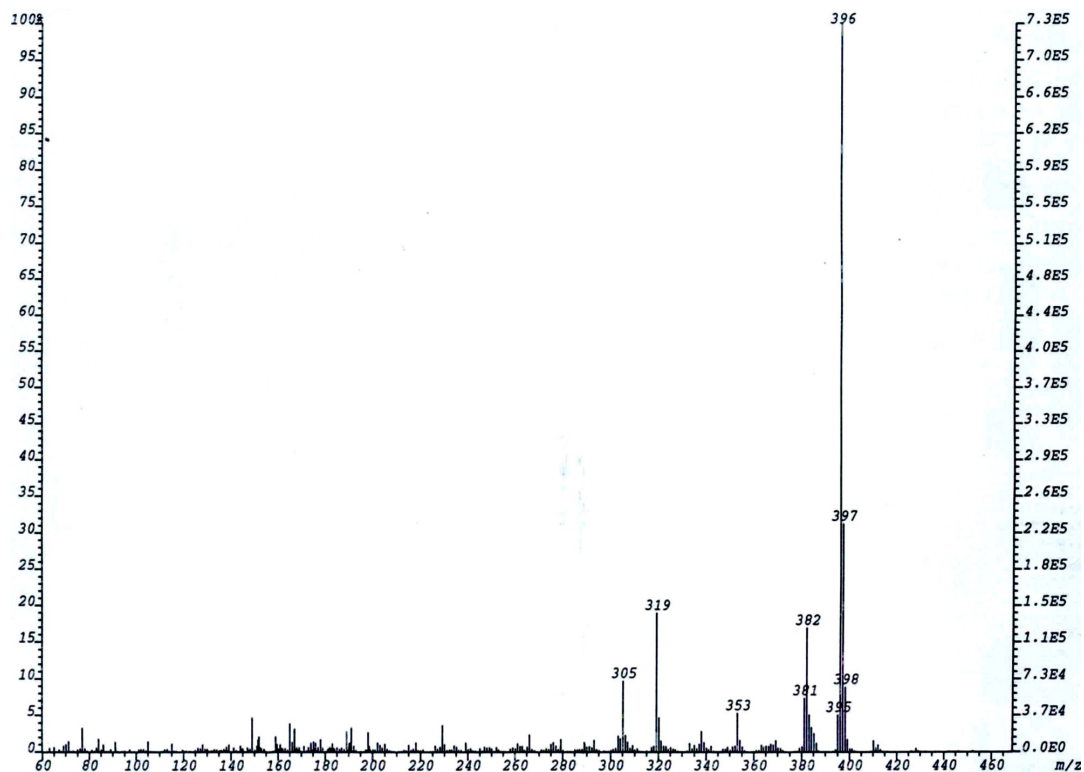


Figura 2.4.1.1. Espectro de massa do composto **7a**.

Os compostos com enxofre tornam-se facilmente identificáveis pois a presença do isótopo ^{34}S surge como um pico $M^+ + 2$, que para os compostos estudados deveriam apresentar intensidades por volta dos 10%. <L-98SIO(2)32>

Ainda para estes compostos, são característicos os picos $M^+ + 1$ e $M^+ + 3$ com intensidades próximas de 30 e 2% respectivamente, o que de facto se observa.

O composto **7a** foi caracterizado por massa de alta resolução do ião molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{OS}$ requer M^+ 396.154787, M^+ encontrado 396.155081.

Os tieno-2*H*-cromenos **5**, **6** e **7b** foram ainda caracterizados por análise elementar (tabela 2.4.1.4.).

Tabela 2.4.1.4. Caracterização dos tieno-2*H*-cromenos por análise elementar.

Composto		Análise elementar	
		Encontrado	(teórico)
5a C ₂₆ H ₂₂ OS	%C	81.44	(81.64)
	%H	6.15	(5.80)
	%S	8.28	(8.38)
5b C ₂₈ H ₂₆ O ₃ S	%C	75.59	(75.99)
	%H	6.20	(5.92)
	%S	7.31	(7.24)
6a C ₂₆ H ₂₂ OS	%C	81.49	(81.64)
	%H	6.12	(5.80)
	%S	8.27	(8.38)
6b C ₂₈ H ₂₆ O ₃ S	%C	75.86	(75.99)
	%H	6.18	(5.92)
	%S	6.92	(7.24)
7b C ₂₉ H ₂₈ O ₃ S	%C	76.32	(76.29)
	%H	6.36	(6.18)
	%S	7.09	(7.02)

2.4.2. Propriedades Fotocrômicas

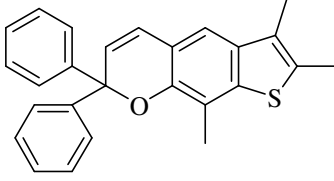
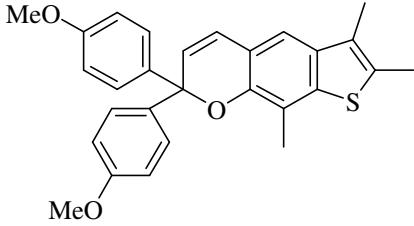
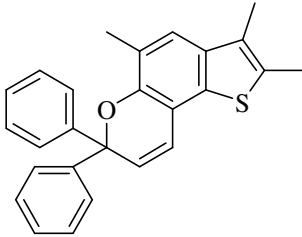
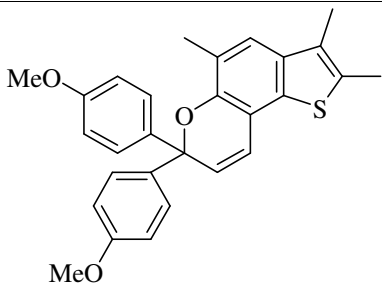
De acordo com Gemert <L-99OPT(1)111> os ensaios para testar as propriedades fotocrômicas devem ser feitos nas condições da sua potencial aplicação, ou não sendo possível, devem preparar-se soluções dos compostos em tolueno. Apresentam-se na tabela 2.4.2.1. os valores dos parâmetros espectrocinéticos usuais (já apresentados na secção 1.3.) obtidos para os compostos sintetizados, incluindo-se para comparação o naftopirano de referência A <94MCL(246)67>, o composto **8** sintetizado e estudado por Queiroz *et al* <00DP(47)219> e o composto **9** sintetizado e estudado por Oliveira *et al* <02T(58)1709>.

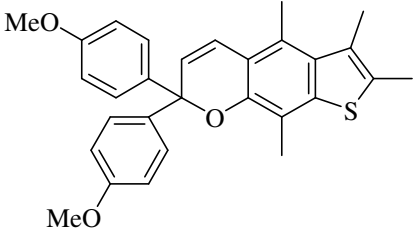
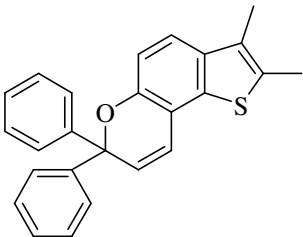
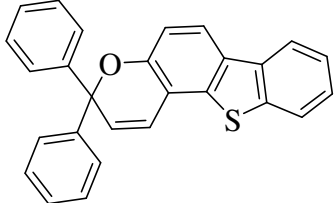
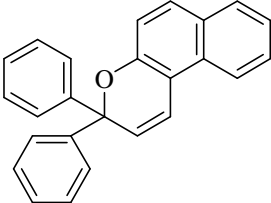
A resistência à fadiga (fotodegradação) sob irradiação contínua foi também avaliada, tendo-se usado o aparelho “Degraphot” <93RSI(64)1803> (tabela 2.4.2.1.).

A grande vantagem do fotocromismo é que envolve apenas um fenómeno óptico. Em contrapartida os materiais utilizados não demonstram grande estabilidade à luz. Para uma aplicação industrial no campo das lentes oftálmicas, os materiais heliocrômicos devem apresentar uma eficiente fotoresposta na zona do UV-próximo, um baixo rendimento quântico na descoloração com luz visível e uma descoloração térmica eficiente à temperatura ambiente, como já se referiu.

Estes resultados servem para ajudar a determinar a sua aplicabilidade assim como estabelecer uma comparação das suas propriedades.

Tabela 2.4.2.1. Parâmetros espectrocinéticos para os cromenos **5**, **6** e **7b**, compostos de referência **8**, **A** e **9** (2.5×10^{-5} M em tolueno, 25°C) e resistência à fadiga ($t A_0/2$)

Cromenos (anelação)	λ_1 (nm)	A_{01}	λ_2 (nm)	A_{02}	K_{Δ} (s ⁻¹)	$t A_0/2$
 <p>5a (6-7)</p>	449	0.36	610	0.08	$K_1 = 0.42$ $(A_1=0.29)(91.5\%)$ $K_2 = 0.010$ $(A_1=0.03)(8.5\%)$	13min 50s $A_0d=0.21$
 <p>5b (6-7)</p>	(456 sh 477)	(0.36 0.48)	639	0.07	$K_1 = 1.85$ $(A_1=0.356)(95.4\%)$ $K_2 = 0.014$ $(A_1=0.017)(4.6\%)$	18min 50s $A_0d=0.25$
 <p>6a (5-6)</p>	456	0.39	552	0.31	0.038	61min
 <p>6b (5-6)</p>	474	0.47	567	0.47	$K_1 = 0.20$ $K_2 < 5 \times 10^{-3}$	126min

Cromenos (anelação)	λ_1 (nm)	A_{01}	λ_2 (nm)	A_{02}	K_{Δ} (s ⁻¹)	$t A_0/2$
 <p>7b (6-7)</p>	(457sh 474	0.40 0.53	638	0.07	$K_1 = 14.6$ $(A_1=0.447)(97.4\%)$ $K_2 = 0.24$ $(A_1=0.012)(2.6\%)$	100min $A_0d=0.3$
 <p>8 (5-6)</p>	452	0.29	542	0.29	$K_1 = 0.17$ (540nm) $K_2 = 0.058$	—
 <p>9 (5-6)</p>	459	0.64	557	0.28	$K_1 = 0.68$ (89%) $K_2 = 0.16$ (11%)	360min
 <p>A (5-6)</p>	432	0.84	—	—	$K = 0.1$ (432nm)	456min

Com base na tabela 2.4.2.1. podemos dizer que os 2*H*-cromenos anelados com um anel de dimetiltiofeno nas posições 5,6 e 6,7 dão origem a um espectro visível amplo com máximos de absorção a elevados comprimentos de onda (λ_2) comparando com o

composto de referência **A**. Comparando o espectro das formas abertas dos compostos **6a** e **6b** (com anelação 5,6) com o composto de referência **8** é possível concluir que o grupo metilo do anel benzeno aumenta o efeito batocrômico para o λ_2 em 10 nm e a colorabilidade em ambos os máximos aumenta sensivelmente.

Pode também fazer-se uma comparação entre o composto **6a** e o benzotieno-2*H*-cromeno **9** de referência que possui o mesmo tipo de anelação (5,6) e a mesma regioisomeria (S-C₅): os dados espectroscópicos são semelhantes mas a constante cinética de descoloração é mais baixa para o composto **6a** (0.038s⁻¹ contra 0.68s⁻¹ do composto de referência **9**). O composto **9** apresenta, no entanto, uma maior resistência à fadiga, aproximando-se dos valores do naftopirano **A**.

A presença de grupos metoxilo nos anéis de benzeno do carbono *sp*³ do composto **6b** exerce um efeito batocrômico em ambos os picos máximos de absorção e os respectivos valores de colorabilidade aumentam significativamente se compararmos com os valores do composto **6a**.

Para a anelação 6,7 o naftopirano de referência correspondente é o **B** (figura 2.4.2.1.). O seu pobre comportamento fotocromico, apresentando fotocromismo apenas a baixas temperaturas, é resultado da perda de aromaticidade no núcleo de naftaleno presente na forma aberta. Como já foi mostrado por Oliveira *et al* <01HCA(84)1163>, este tipo de heteroanelação melhora significativamente as propriedades fotocromicas neste tipo de compostos.

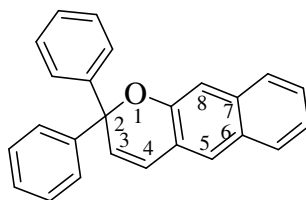


Figura 2.4.2.1. Estrutura de naftopirano **B** com anelação 6,7.

Para as formas abertas dos compostos lineares **5** e **7b** observa-se um efeito batocrômico no λ_2 , sendo o efeito mais evidente para os compostos derivados do álcool propargílico dimetoxilado, **5b** e **7b**, apresentando uma segunda banda de absorção a um λ_{max} 638 e 639 nm em contrapartida os valores de colorabilidade são bastante baixos

($A_{02}=0.07$). No mesmo espectro surge um “*shoulder*” a 456 e 457 nm com um valor de colorabilidade idêntico.

Ainda em relação aos mesmos compostos, **5b** e **7b**, é possível concluir que o grupo metilo adicional que o composto **7b** possui, que mantém interações suplementares não ligantes, desestabiliza as várias formas abertas possíveis após irradiação. Este facto afecta grandemente os valores da constante cinética de descoloração que é bastante mais elevada para o composto **7b** do que para o **5b** ($14.6s^{-1}$ contra $1.85s^{-1}$).

Geralmente observam-se para todos os compostos dois valores de constante cinética de descoloração com as respectivas amplitudes. Os valores obtidos correspondem aos estereoisómeros mais estáveis da forma aberta. Quando é registado apenas um valor, este é o mais estável, o outro é ignorado, tendo em conta o tipo de anelação, as posições relativas do átomo de enxofre assim como as dos substituintes.

Relativamente à resistência à fadiga, os valores para o tempo requerido para atingir 50% do valor inicial da absorvância ($t_{A0/2}$), são muito mais baixos do que o valor apresentado pelo naftopirano **A**, mas estão de acordo com os valores observados para os 2*H*-cromenos heteroanelados com anéis de cinco membros, como furano e pirrole, reportados por outros autores <98JPP(114)185>.

Conseguiu-se com este trabalho mostrar que grupos metilo no anel benzeno de compostos benzo[*b*]tiofenos induzem um efeito batocrómico na absorção das formas abertas originadas por irradiação daqueles compostos e que os grupos metoxilo na posição *para* dos substituintes fenilo no carbono sp^3 têm tendência para acentuar esse efeito.

Nos compostos tieno-2*H*-cromenos metilados com anelação do tipo 6,7 observa-se um comportamento fotocromico bastante acentuado, ao contrário do que acontece com o composto de referência **B** 2,2-difenil-2*H*-naftopirano. Mas a sua resistência à fadiga não é muito elevada, o mesmo não acontecendo em relação à sua resistência à fadiga. A

síntese de compostos com anelação nesta posição é interessante pelo facto de não haver descritos na literatura muitas moléculas deste tipo.

Apesar das dificuldades na síntese destes compostos, os resultados espectrocinéticos mostram que, jogando com substituintes de forma astuta, se conseguem ajustar as propriedades fotocromicas para os valores desejados. No entanto a sua resistência à fadiga ficou aquém das expectativas.

2.5. CONCLUSÕES

- ✓ Através da presença de grupos metilo em diferentes posições nos 6-hidroxibenzo[*b*]tiofenos precursores, foi possível induzir a síntese de tieno-2*H*-cromenos lineares e angulares.
- ✓ Estudaram-se os efeitos da presença e posição dos grupos metilo nos 6-hidroxibenzo[*b*]tiofenos e dos grupos metoxilo num dos álcoois propargílicos, no rendimento da reacção de cromenização usando alumina ácida de Brockmann I.
- ✓ A variedade de tieno-2*H*-cromenos metilados a que foi possível aceder, permitiu um estudo comparativo do comportamento fotocromico destes compostos, tendo em conta as várias modificações estruturais.
- ✓ O trabalho desta dissertação originou duas comunicações a encontros científicos e um artigo numa revista científica internacional:

1- Paula Marina S. Plasencia e Maria João R. P. Queiroz, “Síntese de Tieno-2*H*-cromenos Lineares Derivados de Hidroxibenzo[*b*]tiofenos Metilados”, comunicação em painel ao XVIII Encontro Nacional de Química, Aveiro, 25-27 de Março, 2002.

2- P.M.S. Plasencia and M.J.R.P. Queiroz, “Synthesis of Angular and Methyl Induced Linear Thieno-2*H*-chromenes Derivatives of 1,1-Di(4-methoxyphenyl)-2-propyn-1ol”, comunicação em painel ao 4º Encontro Nacional de Química Orgânica, Coimbra, 26-28 de Setembro, 2001.

“Synthesis and photochromic behaviour of new methyl induced linear and angular thieno-2*H*-chromenes”, Maria-João R. P. Queiroz, Paula M. S. Plasencia, Roger Dubest, Jean Aubard and Robert Guglielmetti, *Tetrahedron*, 2003, 59, 2567-2573.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

Os pontos de fusão foram determinados num aparelho *Gallenkamp*.

As diferentes reacções foram acompanhadas por cromatografia em camada fina (TLC) em placas de 4x8 cm da *Macherey-Nagel* 0.20 mm SIL G/UV₂₅₄. A cromatografia em coluna foi realizada em sílica gel *Macherey-Nagel* de 230-400 mesh. A cromatografia em camada (PLC) foi feita em placas de 20x20 cm da *Macherey-Nagel* 2 mm SIL G-200 UV₂₅₄. O éter de petróleo tinha um ponto de ebulição 40 a 60°C.

Os espectros de ressonância magnética nuclear, ¹H e ¹³C-RMN, foram obtidos num Varian Unity Plus a 300 e 75.4MHz respectivamente, a não ser que tenha sido utilizado um Bruker AMX a 400 e 100.6 MHz. Foram usadas as técnicas de desacoplamento spin-spin para o primeiro caso e DEPT θ 45° para o segundo, para atribuição de sinais.

Os espectros de infravermelho foram registados em nujol num espectrofotómetro PERKIN-ELMER 1600-FTIR, com $\bar{\nu}$ em cm⁻¹.

Os espectros de absorção do UV, foram obtidos num espectrofotómetro VARIAN Cary Win 50, com o λ em nm e o ϵ em dm⁻³cm⁻¹mol⁻¹.

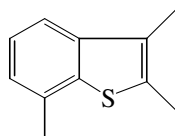
Os espectros de massa foram obtidos num espectrometro Unicam GC/MS 120 ou num Micromass Autospec 3F, por impacto electrónico, pelo método de injeção directa (70eV). A análise elementar foi determinada num analisador elementar LECO CHNS 932.

O composto **4a** foi adquirido no mercado com a marca *Lancaster*, e o **4b**, foi preparado de acordo com um método descrito na literatura.

3.1.1. Síntese dos metilbenzo[*b*]tiofenos

Adicionou-se o reagente de partida com agitação e arrefecimento externo, a uma solução aquosa de NaOH 30% (15 ml) e juntou-se gota-a-gota a 3-bromobutan-2-ona (1 equiv.). A mistura ficou em agitação à temperatura ambiente, durante 1 h. A fase aquosa foi extraída com CHCl₃ (4 × 50 ml), separou-se a fase orgânica e secou-se (MgSO₄). A evaporação do solvente originou a cetona aberta na forma de óleo que foi adicionada lentamente ao PPA (3 equiv. relativamente à quantidade de cetoarilsulfureto) depois de previamente aquecido a 150 °C durante 30min em condições anidras. A mistura ficou em agitação a 150 °C durante 30 min e em arrefecimento durante mais 30 min. Juntou-se gelo moído e extraiu-se a fase aquosa com CHCl₃ (4 × 50 ml), separou-se a fase orgânica e secou-se (MgSO₄). A evaporação do solvente originou um sólido acastanhado que após cristalização de éter de petróleo conduziu ao produto **1a-c**.

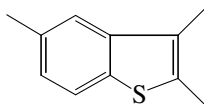
3.1.1.1. Síntese do 2,3,7-trimetilbenzo[*b*]tiofeno (**1a**)



A partir do 2-metiltiofenol (5.00g, 40.3mmol) e seguindo o procedimento geral obteve-se o cetoarilsulfureto **1'a** como um óleo claro (rendimento quantitativo), ¹Hδ (CDCl₃) 1.46 (3H, d, *J*=7Hz, SCHMe), 2.25 (3H, s, Me), 2.43 (3H, s, Me), 3.76 (1H, q, *J*= 7Hz, SCHMe), 7.11-7.37 (4H, m, 4xAr-H) ppm, que se ciclizou ao composto **1a** que foi isolado como um sólido (4.00g, 60%), que deu cristais incolores p.f.46-48 °C (éter de petróleo), lit<62BSC30> 53.5 °C, (éter de petróleo), ¹Hδ (CDCl₃) 2.32 (3H, s, Me),

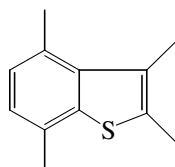
2.51 (3H, s, Me), 2.52 (3H, s, Me), 7.08 (1H, d_{largo} , $J = 8$ Hz, 6-H), 7.30 (1H, t_{ap} , $J = 8$ Hz, 5-H), 7.45 (1H, d, $J = 8$ Hz, 4-H) ppm.

3.1.1.2. Síntese do 2,3,5-trimetilbenzo[*b*]tiofeno (**1b**)



A partir do 4-metiltiofenol (5.00g, 40.3mmol) e seguindo o procedimento geral obteve-se o cetoarilsulfureto **1'b** como um óleo claro (rendimento quantitativo), $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 1.38 (3H, d, $J=7\text{Hz}$, SCHMe), 2.29 (3H, s, Me), 2.34 (3H, s, Me), 3.10 (1H, q, $J = 7\text{Hz}$, SCHMe), 7.11 (2H, d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2xAr-H), 7.28 (2H, d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2xAr-H) ppm, que se ciclizou ao composto **1b** que foi isolado como um sólido (5.00g, 70%), que deu cristais incolores p.f.56-58 °C (éter de petróleo), lit<62BSC30> 57.5 °C (éter de petróleo), $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.26 (3H, s, Me), 2.47 (6H, s, 2xMe), 7.10 (1H, dd, $J = 8$ Hz e 1.5Hz, 6-H), 7.49 (1H, s_{largo} , 4-H), 7.61 (1H, d, $J = 8$ Hz, 7-H) ppm.

3.1.1.3. Síntese do 2,3,4,7-tetrametilbenzo[*b*]tiofeno (**1c**)

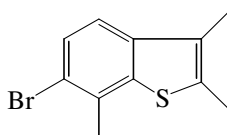


A partir do 2,5-dimetiltiofenol (5.00g, 36.2mmol) e seguindo o procedimento geral obteve-se o cetoarilsulfureto **1'c** como um óleo claro (rendimento quantitativo), $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 1.45 (3H, d, $J=7\text{Hz}$, SCHMe), 2.25 (3H, s, Me), 2.30 (3H, s, Me), 2.39 (3H, s, Me), 3.80 (1H, q, $J = 7\text{Hz}$, SCHMe), 6.99 (1H, d_{largo} , $J = 8\text{Hz}$, 4-H), 7.10 (1H, d, $J = 8\text{Hz}$, 3-H), 7.16 (1H, s_{largo} , 6-H) ppm, que se ciclizou ao composto **1c** que foi isolado como um sólido (5.00g, 73%), que deu cristais incolores p.f. 63-65 °C (éter de petróleo) lit<62BSC30> 67.5 °C (EtOH), $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.45 (3H, s, Me), 2.48 (3H, s, Me), 2.52 (3H, s, Me), 2.57 (3H, s, Me), 6.93 (1H, d, $J = 8$ Hz, 5-H), 7.00 (1H, d, $J = 8$ Hz, 6-H) ppm.

3.1.2. Bromação dos metilbenzo[*b*]tiofenos

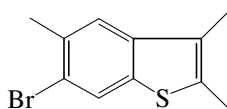
Adicionou-se bromo (1.2 equiv.) lentamente, ao abrigo da luz e a 0 °C, ao benzo[*b*]tiofeno **1a-c** (8.52 mmol) em éter anidro e uma espátula de ferro. Deixou-se subir a temperatura à temperatura ambiente e a mistura ficou em agitação durante a noite. Verteu-se a mistura sobre água gelada, lavou-se com bicarbonato de sódio 10% e sulfito de sódio 5%, separou-se a fase orgânica e secou-se (MgSO₄). A evaporação do solvente originou o produto **2a-c** após cristalização de éter de petróleo.

3.1.2.1. Síntese do 6-bromo-2,3,7-trimetilbenzo[*b*]tiofeno (**2a**)



A partir de 2,3,7-trimetilbenzo[*b*]tiofeno, seguindo o procedimento geral o composto **2a** foi obtido (1.70g, 78%), p.f. 52-54 °C (éter de petróleo). ¹Hδ (CDCl₃) 2.27 (3H, s, Me), 2.47 (3H, s, Me), 2.57 (3H, s, Me), 7.27 (1H, d, *J*=8Hz, 4-H), 7.49 (1H, d, *J*=8Hz, 5-H) ppm. m/z IE (%) 256 (M⁺⁸¹Br, 100), 254 (M⁺⁷⁹Br, 98), 241 (M⁺⁸¹Br-15, 60), 239 (M⁺⁷⁹Br-15, 58), 175 (M⁺-Br-15, 58). Valores teóricos para C₁₁H₁₁BrS: C 51.77, H 4.35, S 12.54; valores obtidos: 51.98, H 4.45, S 12.57.

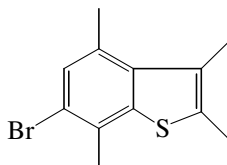
3.1.2.2. Síntese do 6-bromo-2,3,5-trimetilbenzo[*b*]tiofeno (**2b**)



A partir de 2,3,5-trimetilbenzo[*b*]tiofeno, seguindo o procedimento geral o composto **2b** foi obtido (1.80g, 83%), p.f. 75-76 °C (éter de petróleo) lit<66BSC3055> 79 °C, (EtOH). ¹Hδ (CDCl₃) 2.25 (3H, s, Me), 2.45 (3H, s, Me), 2.51 (3H, s, Me), 7.42 (1H, s, 4-H), 7.89 (1H, s, 7-H) ppm. m/z IE (%) 256 (M⁺⁸¹Br, 100), 254 (M⁺⁷⁹Br, 100),

241 ($M^{+81}\text{Br-15}$, 80), 239 ($M^{+79}\text{Br-15}$, 80), 175 ($M^+-\text{Br}$, 54). Valores teóricos para $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrS}$: C 51.77, H 4.35, S 12.52; valores obtidos: 52.02, H 4.50, S 12.66.

3.1.2.3. Síntese do 6-bromo-2,3,4,7-tetrametilbenzo[*b*]tiofeno (**2c**)



A partir de 2,3,4,7-tetrametilbenzo[*b*]tiofeno, seguindo o procedimento geral o composto **2c** foi obtido (1.70g, 80%), p.f. 65-67 °C (éter de petróleo) lit<66BSC3055> 73 °C, (EtOH). $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.45 (3H, s, Me), 2.48 (3H, s, Me), 2.52 (3H, s, Me) 2.69 (3H, s, Me) 7.19 (1H, s, 5-H) ppm. m/z IE (%) 270 ($M^{+81}\text{Br}$, 95), 268 ($M^{+79}\text{Br}$, 93), 255 ($M^{+81}\text{Br-15}$, 43), 253 ($M^{+79}\text{Br-15}$, 43), 189 ($M^+-\text{Br}$, 100). Valores teóricos para $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrS}$: C 53.53, H 4.83, S 11.89; valores obtidos: 53.43, H 4.92, S 11.70.

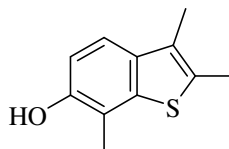
3.1.3. Síntese dos 6-hidroxibenzo[*b*]tiofenos

A uma solução de 6-bromobenzo[*b*]tiofenos **2a-c** (3,7mmol) em éter seco (25mL) foi adicionada gota a gota uma solução de *n*-BuLi (4,8mmol, 1,6 M em hexano) sob Ar e a 0°C.

Após 10 min surgiu um precipitado que se continuou a agitar por mais 10 min. A mistura foi arrefecida a -20°C, adicionou-se tributilborato (4,1mmol) gota a gota e deixou-se a agitar durante 2 h até atingir a temperatura ambiente. Depois a mistura foi arrefecida até 10°C, tratada com ácido acético glacial (1,5mL) numa porção, arrefecida a 0°C, tratada gota a gota com uma solução de peróxido de hidrogénio a 30% (1,5mL) em H_2O (5mL) e novamente deixada a agitar durante 2 h até atingir a temperatura ambiente. A mistura foi tratada com uma solução aquosa saturada de sulfato de amónio contendo sulfato de amónio ferroso (50mL) e adicionou-se éter (25mL). As fases foram separadas e a fase orgânica lavada com água, seca (MgSO_4), filtrada e o solvente evaporado para se obter um óleo incolor. Adicionou-se tetracloreto de carbono para remover o *n*-

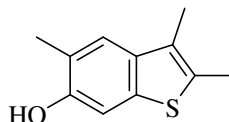
butanol formado durante a reacção e obtiveram-se os compostos **3** como sólidos incolores com rendimentos de bons a excelentes após a eliminação dos solventes.

3.1.3.1. Síntese do 6-hidroxi-2,3,7-trimetilbenzo[*b*]tiofeno (**3a**)



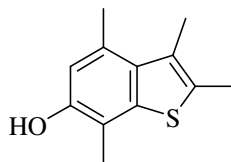
Seguindo o procedimento geral o composto **3a** foi obtido com rendimento quantitativo (0,70g). Após cristalização de éter/éter de petróleo conseguiu-se um sólido incolor com p.f. 124-125 °C, $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.26 (3H, s, Me), 2.41 (3H, s, Me), 2.46 (3H, s, Me), 4.65 (1H, s, OH que trocou com D_2O), 6.86 (1H, d, $J = 8$ Hz, 5-H), 7.30 (1H, d, $J = 8$ Hz, 4-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl_3): 11.41 (CH_3) 13.71 (2x CH_3) 113.44 (CH) 116.21 (C) 119.12 (CH) 127.36 (C) 130.90 (C) 135.06 (C) 140.07 (C) 149.76 (C) ppm. Valores teóricos para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$: C 68.71; H 6.29; S 16.67; obtidos C 68.51; H 6.60; S 16.30.

3.1.3.2. Síntese do 6-hidroxi-2,3,5-trimetilbenzo[*b*]tiofeno (**3b**)



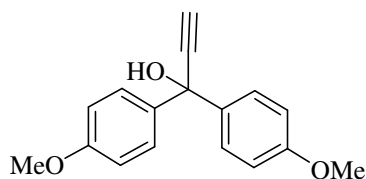
Seguindo o procedimento geral obteve-se o composto **3b** (0,59g, 83%). Após cristalização de éter/éter de petróleo conseguiu-se um sólido incolor com p.f. 115-116 °C. $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.24 (3H, s, Me), 2.36 (3H, s, Me), 2.43 (3H, s, Me), 4.74 (1H, s, OH que trocou com D_2O), 7.14 (1H, s, 7-H), 7.31 (1H, s, 4-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl_3): 11.40 (CH_3) 13.62 (CH_3) 16.32 (CH_3) 107.18 (CH) 121.54 (C) 122.65 (CH) 126.23 (C) 130.68 (C) 135.36 (C) 136.56 (C) 151.20 (C) ppm. Valores teóricos para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$: C 68.71; H 6.29; S 16.67; obtidos C 68.67; H 6.41; S 16.33.

3.1.3.3. Síntese do 6-hidroxi-2,3,4,7-tetrametilbenzo[*b*]tiofeno (**3c**)



Seguindo o procedimento geral obteve-se o composto **3c** (0,56g, 73%). Após cristalização de éter/éter de petróleo conseguiu-se um sólido incolor com p.f. 136-138 °C, $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.34 (3H, s, Me), 2.42 (3H, s, Me), 2.46 (3H, s, Me), 2.67 (3H, s, Me), 4.58 (1H, s, OH, que trocou com D_2O), 6.59 (1H, s, 5-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl_3): 13.17 (CH_3) 13.93 (CH_3) 15.20 (CH_3) 21.20 (CH_3) 113.34 (C) 116.31 (CH) 128.85 (C) 130.26 (C) 131.27 (C) 133.22 (C) 140.75 (C) 148.83 (C) ppm. Valores teóricos para $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{OS}$: C 69.86; H 6.84; S 15.54; obtidos C 69.52; H 7.15; S 15.35.

3.1.4. Síntese do 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (**4b**)

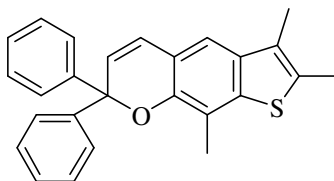


A uma solução de complexo a 90% acetileno de lítio-etilenodiamina (1g, 20 mmol) em THF seco (20 ml) arrefecida a 0 °C adicionou-se 4,4'-dimetoxibenzofenona (1.94 g, 8 mmol) sob Ar. Deixou-se a agitar durante 12 h à temperatura ambiente. A mistura foi vertida cuidadosamente em água gelada e extraída com clorofórmio (3x30mL), seca (MgSO_4), filtrada e após a evaporação do solvente obtivemos um resíduo que foi purificado por coluna cromatográfica até 30% com éter/éter de petróleo, obtendo-se o produto desejado (0.63g, 30%), p.f. 100-103 °C. IR: $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 3472 (O-H), 3244 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2925, 2884, 2103, ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1888, 1608, 1507, 1457, 1418, 1377, 1351, 1296, 1255, 1185, 1120, 1062, 1026, 992, 968, 898, 843, 823, 783, 718, 687 cm^{-1} . $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.73 (1H, s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.87 (1H, s, OH que trocou com D_2O), 3.80 (6H, s, 2xOMe), 6.87 (4H, d, $J = 9$ Hz, H-3', 5', 3'' e 5''), 7.50 (4H, d, $J = 9$ Hz, H-2', 6', 2'' e 6'') ppm. Isolou-se ainda um produto secundário mais polar que não foi possível identificar.

3.1.5. Síntese dos tieno-2*H*-cromenos

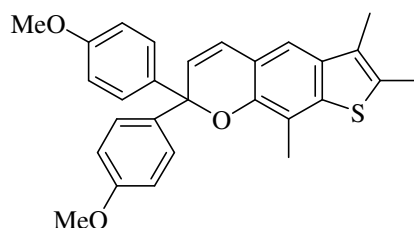
Aqueceu-se a 60 °C sob Ar e durante 5 min uma mistura de hidroxibenzo[*b*]tiofeno **3a-c** (0,78 mmol) e álcool propargílico **4a** ou **b** (0,86 mmol) em tolueno seco (15mL). A seguir adicionou-se alumina ácida de Brockmann I (10 x a massa do composto **3**) e a mistura foi aquecida a diferentes temperaturas com agitação. A reacção foi seguida por TLC e interrompida quando não parecia estarem a formar-se mais produtos. A mistura foi filtrada, o sólido retido lavado com clorofórmio após o que se evaporou o solvente obtendo-se um óleo alaranjado que se purificou por cromatografia.

3.1.5.1. Síntese do 2,3,9-trimetil-7,7-difenil-[7*H*]-cromeno[7,6-*b*]tiofeno (**5a**)



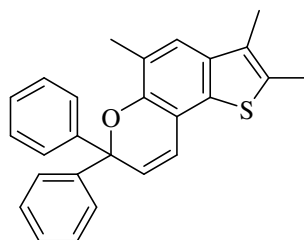
Com um aquecimento de 110 °C durante 2 h e 30 min, obteve-se o composto **5a** (0,030g, 10%) após uma cromatografia em coluna usando como eluente éter de petróleo até 20% de éter/éter de petróleo. Após cristalização de éter de petróleo obteve-se um sólido incolor com p.f. 200-202 °C, UV (forma fechada) λ_{\max} EtOH (ϵ dm⁻³cm⁻¹mol⁻¹) 300 (9800, sh), 285 (19590, sh), 264 (41460), 202 (26180) nm. $^1\text{H}\delta$ (CDCl₃) 2.21 (3H, s, Me), 2.42 (3H, s, Me), 2.44 (3H, s, Me), 6.21 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, 6-H), 6.77 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, 5-H), 7.08 (1H, s, 4-H), 7.23-7.49 (10H, m, Ar-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl₃) 11.39 (CH₃), 13.70 (CH₃), 13.72 (CH₃), 82.62 (Csp³), 116.33 (CH), 117.94 (C), 119.17 (C), 124.79 (CH), 126.85 (CH), 127.30 (CH), 127.37 (C), 128.04 (CH), 128.72 (CH), 131.08 (C), 134.78 (C), 139.85 (C), 145.26 (C), 146.77 (C) ppm. Valores teóricos para C₂₆H₂₂OS: C 81.64, H 5.80; S 8.38; obtidos C 81.44; H 6.15; S 8.28.

3.1.5.2. Síntese do 2,3,9-trimetil-7,7-bis(4-metoxifenil)-[7H]-cromeno[7,6-*b*]tiofeno (**5b**)



Com um aquecimento de 80 °C durante 20 min, obteve-se o composto **5b** (0,086g, 25%) após uma cromatografia em coluna usando como eluente éter de petróleo até 15% de éter/éter de petróleo. Após cristalização de éter de petróleo obteve-se um sólido incolor com p.f. 128-130 °C, UV (forma fechada) λ_{max} EtOH (ϵ dm⁻³cm⁻¹mol⁻¹) 300 (7340, sh), 285 (15000, sh), 263 (48040), 230 (20730) nm. ¹H δ (CDCl₃) 2.21 (3H, s, Me), 2.41 (6H, s, 2x Me), 3.78 (6H, s, 2xOMe), 6.15 (1H, d, *J*=10Hz, 6-H), 6.73 (1H, d, *J*=10Hz, 5-H), 6.83 (4H, d, *J*=9Hz, 3', 5', 3'' e 5''-H), 7.07 (1H, s, 4-H), 7.37 (4H, d, *J*=9Hz, 2', 6', 2'' e 6''-H) ppm, ¹³C δ (CDCl₃) 11.42 (CH₃), 13.72 (CH₃), 13.73 (CH₃), 55.20 (OCH₃), 82.20 (Csp³), 113.29 (CH), 116.23 (CH), 117.90 (C), 119.22 (C), 124.41 (CH), 127.36 (C), 128.15 (CH), 129.19 (CH), 130.96 (C), 134.66 (C), 137.58 (C), 139.71 (C), 146.82 (C), 158.65 (C) ppm. MS: 444 (12, M⁺+2); 443 (45, M⁺+1); 442 (100, M⁺); 335 (40). Valores teóricos para C₂₈H₂₆O₃S: C 75.99; H 5.92; S 7.24; obtidos C 75.59; H 6.20; S 7.31.

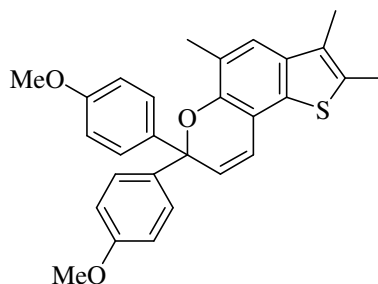
3.1.5.3. Síntese do 2,3,5-trimetil-7,7-difenil-[7H]-cromeno[5,6-*b*]tiofeno (**6a**)



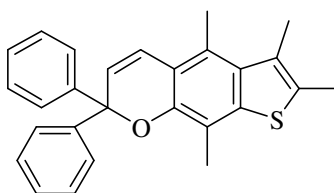
Com um aquecimento de 110 °C durante 2 h, obteve-se o composto **6a** (0,092g, 31%) após uma cromatografia em coluna usando como eluente éter de petróleo. Após cristalização de éter de petróleo obteve-se um sólido incolor com p.f. 143-144 °C, UV

(forma fechada) λ_{\max} EtOH (ϵ $\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$) 335 (1840), 313 (6570), 301 (5360), 259 (31740) nm. $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3 , 400MHz) 2.18 (3H, s, Me), 2.40 (6H, s, 2xMe), 6.22 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, 8-H), 6.78 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, 9-H), 7.18 (1H, s, 4-H), 7.24 (2H, t, 4' e 4''-H), 7.29 (4H, t, 3', 5', 3'' e 5''-H), 7.47 (4H, d, 2', 6', 2'' e 6''-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl_3 , 100.6MHz): 11.49 (CH_3), 13.83 (CH_3), 16.54 (CH_3), 82.75 (Csp^3), 114.36 (C), 121.65 (CH), 122.61 (CH), 123.27 (C), 126.93 (CH e C), 127.47 (CH), 128.16 (CH), 128.61 (CH), 130.52 (C), 133.25 (C), 135.39 (C), 145.31 (C), 147.73 (C) ppm. MS: 384 (15, $\text{M}^+ + 2$) 383 (45, $\text{M}^+ + 1$); 382 (100, M^+) 305 (40); 191 (20). Valores teóricos para $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OS}$: C 81.64; H 5.80; S 8.38; obtidos C 81.49; H 6.12; S 8.27.

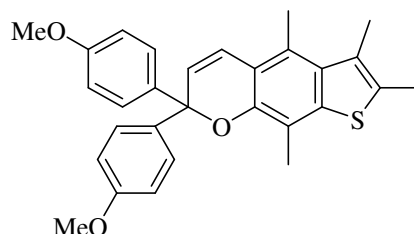
3.1.5.4. Síntese do 2,3,5-trimetil-7,7-bis(4-metoxifenil)-[7H]-cromeno[5,6-b]tiofeno (**6b**)



Com um aquecimento de 80 °C durante 30 min, obteve-se o composto **6b** (0,124g, 36%) após uma cromatografia em coluna usando como eluente éter de petróleo até 20% de éter/éter de petróleo. Após cristalização de éter de petróleo obteve-se um sólido incolor com p.f. 154-155,5 °C, UV (forma fechada) λ_{\max} EtOH (ϵ $\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$) 335 (693) 312 (3680), 300 (2740, sh), 267 (37390), 234 (37370) nm. $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3 , 400MHz) 2.18 (3H, s, Me), 2.36 (3H, s, Me), 2.41 (3H, s, Me), 3.75 (6H, s, 2xOMe), 6.14 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, 8-H), 6.75 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, 9-H), 6.82 (4H, d, $J = 8.9$ Hz, 3', 5', 3'' e 5''-H), 7.16 (1H, s, 4-H), 7.37 (4H, d, $J = 8.8$ Hz, 2', 6', 2'' e 6''-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl_3 , 100.6MHz) 11.45 (CH_3), 13.83 (CH_3), 16.54 (CH_3), 55.30 (OCH_3), 82.39 (Csp^3), 113.45 (CH), 114.38 (C), 121.25 (CH), 122.50 (CH), 123.27 (C), 126.96 (C), 128.25 (CH), 129.04 (CH), 130.41 (C), 133.20 (C), 135.29 (C), 137.66 (C), 147.76 (C), 158.86 (C) ppm. MS: 444 (30, $\text{M}^+ + 2$) 443 (70, $\text{M}^+ + 1$); 442 (100, M^+); 335 (55); 251 (25). Valores teóricos para $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$: C 75.99; H 5.92; S 7.24; obtidos C 75.86; H 6.18; S 6.92.

3.1.5.5. Síntese do 2,3,4,9-tetrametil-7,7-difenil-[7H]-cromeno[7,6-*b*]tiofeno (**7a**)

Com um aquecimento de 110 °C durante 26 h, obteve-se o composto **7a** (0,035g, 10%) após uma cromatografia em coluna usando como eluente éter de petróleo até 10% de éter/éter de petróleo. Após cristalização de éter de petróleo obteve-se um sólido incolor com p.f. 232-233 °C, UV (forma fechada) λ_{max} EtOH ($\epsilon \text{ dm}^{-3}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$) 300 (6733, sh), 283 (11871, sh), 265 (31045), 205 (26772) nm. $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.39 (3H, s, Me), 2.42 (3H, s, Me), 2.45 (3H, s, Me), 2.67 (3H, s, Me), 6.25 (1H, d, $J = 10$ Hz, 6-H), 7.05 (1H, d, $J = 10$ Hz, 5-H), 7.18-7.34 (6H, m, Ar-H), 7.44-7.50 (4H, m, Ar-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl_3) 13.64 (CH_3), 14.11 (CH_3), 15.12 (CH_3), 16.14 (CH_3), 81.38 (Csp^3), 115.56 (C), 118.32 (C), 122.01 (CH), 126.36 (C), 126.81 (CH), 127.23 (CH), 128.01 (CH), 128.59 (CH), 129.01 (C), 130.45 (C), 133.21 (C), 140.24 (C), 145.26 (C), 146.40 (C)ppm. MS: 398 (9, $\text{M}^+ + 2$); 397 (31, $\text{M}^+ + 1$); 396 (100, M^+); 382 (17). HRMS $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{OS M}^+$ 396.154787. M^+ obtida 396.155081.

3.1.5.6. Síntese do 2,3,4,9-tetrametil-7,7-bis(4-metoxifenil)-[7H]-cromeno[7,6-*b*]tiofeno (**7b**)

Com um aquecimento de 80 °C durante 40 min, obteve-se o composto **7b** (0,071g, 20%) após uma cromatografia em coluna usando como eluente éter de petróleo até 15% de éter/éter de petróleo. Após cristalização de éter de petróleo obteve-se um sólido incolor com p.f. 177-179 °C, UV (forma fechada) λ_{max} EtOH ($\epsilon \text{ dm}^{-3}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$) 300

(7240, sh), 285 (14760, sh), 266 (36610), 229 (17680), 208 (37160) nm. $^1\text{H}\delta$ (CDCl_3) 2.38 (6H, s, 2xMe), 2.45 (3H, s, Me), 2.67 (3H, s, Me), 3.77 (6H, s, 2xOMe), 6.18 (1H, d, $J = 10$ Hz, 6-H), 6.82 (4H, d, $J = 9$ Hz, 3', 5', 3'' e 5''-H), 7.01 (1H, d, $J = 10$ Hz, 5-H), 7.36 (4H, d, $J = 9$ Hz, 2', 6', 2'' e 6''-H) ppm, $^{13}\text{C}\delta$ (CDCl_3) 13.61 (CH_3), 14.05 (CH_3), 15.08 (CH_3), 16.08 (CH_3), 55.15 (OCH_3), 81.03 (Csp^3), 113.29 (CH), 115.49 (C), 118.39 (C), 121.60 (CH), 126.23 (C), 128.11 (CH), 128.98 (C), 129.04 (CH), 130.33 (C), 133.13 (C), 137.64 (C), 140.19 (C), 146.50 (C), 158.64 (C) ppm. Valores teóricos para $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$: C 76.29; H 6.18; S 7.02; obtidos C 76.32; H 6.36; S 7.09.

REFERÊNCIAS

- <62BSC30> Faller, P. and Cagniant, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 30.
- <63JACS(85)3024> Minato, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3024.
- <64JOC(29)1872> Bemmell, O. F., Harris, R. F., *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 1872.
- <66BSC3055> Cagniant, P.; Faller, P. and Cagniant, D., *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, 3035.
- <66JACS(88)5931> Becker, R. S.; Michl, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 5931.
- <68HCA(51)1510> Zisindely, Z.; Schmid, H., *Helv. Chim. Acta*, 1968, 51, 1510.
- <71CR(71)429> Swaminathan, S.; Narayan, K. V., *Chem. Rev.*, 1971, 71, 429.

- <74JOC(39)2828> Noyce, S. D. and Forsyth, D. A. *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 2828.
- <75JOC1142> Padwa, A.; Au, A.; Lee, G. A. and Owens, W., *J. Org. Chem.* 1975, 1142.
- <78JP(8)145> Appriou, P.; Garnier, F.; Guglielmetti, R., *J. Photochem.*, 1978, 8, nº3, 145.
- <L-81GMQ> Sykes, P., “Guia de Mecanismos de Química Orgânica”, tradução de Baptista, M. J. O.; Lobo, A. M. e Mantas, M. M., Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 5ª edição, Lisboa, 1981, 165-166.
- <93RSI(64)1803> Dubest, R.; Levoir, P.; Meyer, J. J.; Aubard, J.; Baillet, G.; Giusti, G.; Guglielmetti, R., *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, 64(7), 1803.
- <94JCS(P1)2591> Pozzo, J. L.; Lokshin, V. A. and Guglielmetti R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1994, 2591.
- <94MCL(246)67> Van Gemert, B.; Bergomi, D. and Knowles, D., *Mol. Cryst. Liq.* 1994, 246, 67.
- <96CJC(74)1649> Pozzo, J. L.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Lokshin, V. and Minkin, V.; *Can. J. Chem.*, 1996, 74, 1649.
- <96PAC(68)1395> Crano, J. C.; Flood, T.; Knowles; Kumar, A. and Gemert, V., *Pure & Appl. Chem.*, 1996, 68(67), 1395.
- <97HCA(80)725> Pozzo, J. L.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Dubest, R. and Aubard, J., *Helvetica Chimica Acta*, 1997, 80, 725.

- <98JCR(S)172> Peixoto, F. M. C.; Queiroz, M-J. R. P. and Kirsh, G., *J. Chem. Res.*, 1998, (S) 172-173, (M) 0801-0812.
- <98JPP(114)185> Pozzo, J. L.; Lokshin, V.; Samat A.; Guglielmetti, R.; Dubest, R. and Aubard J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 114, 185.
- <L-98SIO(2)32> Silverstein, R. M., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 6ª Edição, John Wiley & Sons, New York, 1998, capítulo 2, 32.
- <L-99OPT(1)> Gemert Barry V., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, 1999, volume 1, 1-9, capítulo 3, 111-139.
- <00DP(47)219> Queiroz, M. J. R. P.; Dubest, R.; Aubard, J.; Faure, R. and Guglielmetti R., *Dyes and Pigments*, 2000, 47, 219.
- <01HCA(84)1163> Oliveira, M. M.; Carvalho, L. M.; Moustrou, C.; Samat, A.; Guglielmetti R.; Oliveira-Campos, A. M. F., *Helvetica Chimica Acta*, 2001, 84, 1163.
- <01JCS(P2)639> Anguille, S.; Brun, P.; Guglielmetti, R.; Strokach, Y. P.; Ignatin, A. A.; Barachevsky, V. A. and Alfimov M. V., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 639.
- <01JHC(38)749> Ferreira, I. C. F. R.; Queiroz, M-J. R. P. and Kirsh, G., *J. Heterocycl. Chem.*, 2001, 38, 749.
- <01PAC(73)639> Bouas-Laurent H., *Pure and Applied Chemistry*, 2001, 73(4), 639.
- <01T(57)7349> Samat, A.; Lokshin, V; Chamontin, K.; Levi, D. ; Pepe, G. and Guglielmetti, R., *Tetrahedron*, 2001, 57, 7349.

<02T(58)1709>

Oliveira, M. M.; Moustrou, C.; Carvalho, L. M.; Silva, J. A. C.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Dubest, R.; Aubard, J. and Oliveira-Campos A. M. F., *Tetrahedron*, 2002, 58, 1709.