



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



SÍNTESE E ESTUDO ESTRUTURAL DE AZO-ENAMINONAS

Dissertação de mestrado

Valéria Alves Rocha

Orientador: Prof. Dr. Silvio do Desterro Cunha

Co-orientadora: Profa. Dra. Zênis Novais da Rocha

Salvador, Janeiro de 2006.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**



**GRUPO DE PESQUISA EM SÍNTESE QUÍMICA E
BIOATIVIDADE MOLECULAR**

SÍNTESE E ESTUDO ESTRUTURAL DE AZO-ENAMINONAS

Valéria Alves Rocha

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Dedicatória

Á **Deus**, que amo sobre todas as coisas.

Ao meu **anjo da guarda**, que guia sempre meu caminho me conduzindo para uma maior felicidade.

À minha querida mãe, **Maria José Alves da Rocha**, o maior exemplo para a minha caminhada, que por muitas vezes renunciou dos seus sonhos a favor dos meus e que, sem perder as esperanças que um dia nossas vidas seriam bem melhor, me ensinou a viver com dignidade, mas hoje, sinto-me feliz por estar concretizando um sonho que também era dela. Te amei e continuo te amando, tuas lembranças despertam a minha mente e a liberta de muitas preocupações. “Obrigada, mainha!!”

A meu querido pai **João** e meus Irmãos **Cacilda, Clevison** e **Cleiton**, por serem o alicerce da minha vida, estarem o tempo todo ao meu lado e por me fazerem muito feliz.

Agradecimentos

Ao professor **Silvio** que, em “*desterro*” dos seus planos de alunos orientados, me aceitou no seu grupo de pesquisa em uma fase difícil de minha vida profissional e por muitas vezes ter me chamado à atenção quando eu me desvencilhava do trabalho. “Meu muito obrigada!”

À **Zeninha**, como carinhosamente todos que tiveram a oportunidade de conviver a chamam, além de uma excelente professora orientadora preocupada com o aprendizado dos seus alunos, é uma grande amiga e mãe científica. Meu muito obrigado, mas muito mesmo, por ter me ajudado no início onde tudo era difícil e por ter me dado carinho no momento mais triste da minha vida . “Obrigada mocra!”

À **Isley** por estar do meu lado em todos os momentos que desde a graduação mostrou-se uma excelente amiga. Hoje, ela sabe que já a tenho como minha mana e pode contar comigo em todos os momentos. “Te amo muito, obrigada!”

Ao **Maurício** o meu melhor amigo, que confiando e relembrando nossa época de graduação vem me incentivando a realizar um bom trabalho, por estar sempre ligando para minha casa passando mensagem de fé e por ter sido a primeira pessoa a ler meu trabalho. “Obrigada cara!”

À Professora **Rosenira Serpa**, por ter me dado a oportunidade de iniciar minha carreira científica que muito colaborou e tem colaborado para minha formação. “Obrigada Rose!”

À Professora **Adelaide Viveiros**, pelo carinho que me foi dado, por longas conversas que tivemos em sua sala e por bons conselhos. A quem sempre recorri quando necessário. “obrigada!”

À tia **Bernadete** e tio **Duquinha**, por ter me dado abrigo e carinho.

À todas as meninas do pensionato pelo carinho: Ariella; Marcela; Liz e Lise. Em especial à **Lise** pelo companheirismo e amizade.

Ao **Cristovão** e **Paulo**, por ter me suportado neste período, pelo carinho, pelos cafezinhos e até mesmo pelas preocupações. “Obrigada!”

Aos meus colegas de trabalho e companheiros do laboratório 115: Airam, Manuel, Rodrigo, Josué, Shana, Vitor, Jailton, Ruy, Alexandre e Fabiano, pela boa convivência que tivemos juntos e pela descontração.

Aos colegas do laboratório 208 e 209: Lílian, Fábio e Tati, em especial, à **Luciana** e ao **Vilberto** pelo companheirismo.

Aos meus amigos e professores da UESC em especial ao **Ivon Lôbo** e **Rosilene Aparecida** pelo incentivo e amizade.

Aos colegas de disciplinas.

Aos amigos que fiz no Instituto de Química da UFBA, em especial, **Ana Paula, Caline, Larissa e Tadeu**.

À todos os professores do Instituto de Química da UFBA.

Ao Instituto de Química da UFBA

À **CAPES** pela bolsa de estudo.

Sumário

Índice de figuras	Vi
Índice de tabelas	Ix
Símbolos e abreviações	X
Resumo	xi
Abstract	xii
Capítulo 1	1
Introdução.....	2
Resultados.....	7
Capítulo 2	21
Análise Estrutural.....	22
Estudo Solvatocrômico.....	32
Estudo Eletroquímico.....	36
Conclusões.....	41
Capítulo 3	44
Parte Experimental.....	45
1.0- Generalidades – Aparelhos e Técnicas.....	46
a- Medidas de Ponto de fusão(PF).....	46
b- Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) e infravermelho(IV).	46
c- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	46
d- Raio-X.....	46
e- Voltametria Cíclica (CV) e de Pulso Diferencial(VPD).....	47
2.0- Síntese das Enaminonas.....	48
2.1- Procedimento Geral.....	48
2.2- Síntese da 4-[1-(S-metil)-etanoato de etila]-amino-pent-3-en-2-ona.....	48
3.0- Síntese das azo-enaminonas 4a e 4b.....	49
3.1 Síntese da 4-amino-3-(4-nitrofenilazo) pent-3-em-2-ona.....	49
3.2 Síntese da 4-amino-3-(2-clorofenilazo) pent-3-em-2-ona.....	50
4.0- Síntese dos Sais tetrafluorborato de arenodiazônio: Procedimento geral.....	51

5.0- Síntese das azo enaminonas 3c, 4d e 4e.....	52
5.1- Síntese da 4-amino-3-(4-clorofenilazo) pent-3-em-2-ona.....	52
5.2- Síntese da 4-cloro-hexamino 3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona.....	53
5.,3- Síntese da 4[1-(S-metil)-etanoato de etila]-amino-3-(4-nitrofenilazo) pent-3-en-2-ona.....	54
Espectro.....	55
Referências.....	86
Anexo.....	90
Análise estrutural e estudo eletroquímico de azo-enaminonas.....	91
The azo-enaminone -3-[(E)-2-chlorophenyldiazenyl]pent-3-en- 2-one.....	92

Índice de Figuras

Figura 1: Espectro no IV(à esquerda) e expansão do espectro de RMN- ¹ H CDCl ₃	14
Figura 2: RMN de ¹ H em CDCl ₃ (acima) e RMN de ¹ H de DMSO-d ₆ (embaixo) da região de aromático do 4b.....	15
Figura 3: Expansão do espectro de RMN- ¹ H em CDCl ₃ do 4d.....	17
Figura 4: Expansão do RMN de ¹ H CDCl ₃ do 4d, região de aromático.....	17
Figura 5: Expansão do RMN de ¹ H CDCl ₃ do 4c, região de aromático.....	18
Figura 6: Expansão do espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ do 4e.....	19
Figura 7: Perfil geral do RMN- ¹ H de 4a e 4b em CDCl ₃	23
Figura 8: Expansão do RMN de ¹ H do 4b em CDCl ₃	24
Figura 9: Expansão do espectro de RMN- ¹³ C em CDCl ₃ do 4b.....	25
Figura 10: Difratoograma de raio-X do 4b.....	27
Figura 11: Empacotamento molecular e ligação de hidrogênio inter e intramolecular do 4b	28
Figura 12: Expansão do RMN- ¹ H(esquerda), expansão do RMN- ¹³ C (direita) em CDCl ₃ do 4e.....	29
Figura 13: Raio-X do composto 4e(quiral).....	30
Figura 14: Voltamograma Cíclico do composto 4a, v=0,1Vs ⁻¹ a 25 ^o C.....	37
Figura 15: Voltamograma Cíclico do composto 4a, v=0,2Vs ⁻¹ a 25 ^o C.....	37
Figura 16: Voltamograma de pulso do composto 4a, v=0,025Vs ⁻¹ a 25 ^o C.....	37
Figura 17: Voltamograma Cíclico do composto 4e (quiral), v=0,1Vs ⁻¹ a 25 ^o C.....	38
Figura 18: Voltamograma Cíclico do composto 4a, v=0,1-0,4Vs ⁻¹ a 25 ^o C.....	39
Figura 19: Voltamograma Cíclico do composto 4a, v=0,1Vs ⁻¹ a 25 ^o C.....	39
Figura 20: Voltamograma Cíclico do composto 4b, v=0,1 Vs ⁻¹ a 25 ^o C.....	40
Figura 21: Icp Versus v ^{1/2} planejamento para 4a em solução de acetonitrila: Epc1; ? Epc2: ? Epc3.....	40
Figura 22: Espectro de IV do composto 4a em KBr.....	57
Figura 23: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H [300MHz, CDCl ₃ , d (ppm)] do composto 4a.....	57
Figura 24: Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (CDCl ₃) do composto 4a: expansão.....	58
Figura 25: Espectro de IV do composto 4b em KBr.....	59
Figura 26: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (CDCl ₃) do composto 4b.....	59
Figura 26: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (CDCl ₃) do composto 4b: expansão.....	59
Figura 27: Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (CDCl ₃) do composto 4b.....	60
Figura 28: Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H [300MHz, DMSO-d ₆ , d (ppm)] do composto 4b.....	61
Figura 29: Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (DMSO-d ₆) do composto 4b: expansão.....	61
Figura 30: Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (DMSO-d ₆) do composto 4b: expansão.....	62
Figura 31: Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C (CDCl ₃) do composto 4b.....	63
Figura 32: Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C (CDCl ₃) do composto 4b: expansão.....	63

Figura 33: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto 4b: expansão.....	64
Figura 34: Espectro de IV do composto 4c em KBr.....	65
Figura 35: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300MHz, CDCl_3 , d (ppm)] do composto 4c.....	65
Figura 36: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4c: expansão.....	66
Figura 37: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4c: expansão.....	66
Figura 38: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300MHz, DMSO-d_6 , d (ppm)] do composto 4c.....	67
Figura 39: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4c: expansão.....	67
Figura 40: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4c: expansão.....	68
Figura 41: Espectro de IV do composto 4d em KBr.....	68
Figura 42: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300MHz, CDCl_3 , d (ppm)] do composto 4d.....	69
Figura 43: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4d: expansão	69
Figura 44: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4d: expansão.....	70
Figura 45: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300MHz, DMSO-d_6 , d (ppm)] do composto 4d.....	70
Figura 46: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4d: expansão.....	71
Figura 47: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4d: expansão.....	71
Figura 48: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4d: expansão.....	72
Figura 50: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto 4d: expansão.....	73
Figura 51: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 3e.	74
Figura 52: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 3e: expansão.....	74
Figura 53: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 3e: expansão.....	75
Figura 54: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 3e: expansão.....	75
Figura 55: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 3e: expansão.....	76
Figura 56: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C [300MHz, CDCl_3 ,d(ppm)] do composto 3e: expansão.....	77
Figura 57: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto 3e: expansão.....	77
Figura 58: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto 3e: expansão.....	77
Figura 59: Espectro de IV do composto 4e em KBr.....	77
Figura 60: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300MHz, CDCl_3 , d (ppm)] do composto 4e.....	77
Figura 61: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4e: expansão.....	78
Figura 62: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4e: expansão.....	78
Figura 63: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4e:	78

expansão.....	80
Figura 64: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4e: expansão.....	81
Figura 65: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4e.....	81
Figura 66: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4e: expansão.....	82
Figura 67: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4e: expansão.....	82
Figura 68: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto 4e: expansão.....	83
Figura 69: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto 4e.....	83
Figura 70: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto 4e: expansão.....	84
Figura 71: Dept do composto 4e (CDCl_3).....	85

Índice de Tabelas

Tabela 1: Resultado dos testes reacionais entre enaminona e algumas aminas.....	12
Tabela 2: Deslocamento químico de RMN- ¹ H em CDCl ₃ / DMSO-d ₆ do 4a, 4b e 4c.....	23
Tabela 3: Deslocamento químico de RMN- ¹² C em CDCl ₃ do isômero majoritário e minoritário do composto 4b.....	24
Tabela 4: Parâmetro geométrico selecionados da 4a, (distâncias Å e ângulos em ° C).....	27
Tabela 5: Parâmetro geométrico selecionados da 4b, (distância em Å e ângulos em ° C).....	28
Tabela 6: Dados Solvatocrômicos de absorção máxima no UV-visível, para as azo-enaminonas em solvente aprótico.....	33
Tabela 7: Potenciais de oxidação e redução de algumas azo-enaminonas em solução de acetonitrila.....	36

Símbolos e Abreviações

ϵ = Constante dielétrica

β = Primeira hiperpolarizabilidade

$\lambda_{\text{máx}}$ = Comprimento de onda máximo

AM1 = Modelo *Austin* 1

CDCl_3 = Clorofórmio deuterado

DMSO-d_6 = Dimetilsulfóxido deuterado

$E_{\text{máx}}$ = Absortividade molar máxima

HF = Teorias Hartree–Fock

HOMO: Orbital molecular ocupado de mais alta energia

IV = Infravermelho

J = Constante de acoplamento

LUMO: Orbital molecular desocupado de mais baixa energia

MP2 = Perturbação segunda ordem Moller- Plesset

ONL = Óptica não linear

PF = Ponto de fusão

RMN = Ressonância magnética nuclear

SGH = Segunda geração harmônica

UV = Ultravioleta

VC = Voltametria cíclica

Vis = Visível

d = Deslocamento químico

Título: SÍNTESE E ESTUDO ESTRUTURAL DE AZO-ENAMINONAS.

Palavras chaves: azo-enaminonas, sais de diazônio, tautomerismo.

Resumo

As azo-enaminonas pertencem a uma classe particular de enaminonas obtidas pela incorporação de um grupo azo ($N=N$), proveniente de sal de diazônio, ao sistema conjugado $N-C=C-C=O$ da porção enaminona, e constituem uma nova classe de compostos orgânicos ainda pouco estudada, tanto em suas propriedades quanto em seus mecanismos reacionais, mas os poucos e recentes estudos já vislumbram suas potenciais aplicações. Entretanto, ainda há um número bastante pequeno de compostos sintetizados. Estudos preliminares indicam que esses compostos apresentam comportamento isomérico complexo, coexistindo como isômeros geométricos e apresentando tautomerismo azoenamino/hidrazoimino em uma das formas geométricas. Baseados em dados experimentais e métodos computacionais, esses compostos são candidatos, em potencial, à aplicação em óptica não linear (ONL) de segunda ordem para geração de segundo harmônico (GSH). Este fato é atribuído à extensa cadeia conjugada de elétrons π , presente na porção enaminona, intensificada pela presença do grupo azo, aliado à ação do grupo doador amino e grupos receptores (NO_2 , Cl) provenientes do composto azo, que incrementam o efeito *push-pull* de elétrons, potencializando a atividade óptica da molécula. Neste trabalho, foram sintetizadas as azo-enaminonas 4-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4a**), 4-amino-3-(4-clorofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4c**) e as três novas azo-enaminonas 4-amino-3-(2-clorofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4b**), 4-ciclo-hexilamino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-ona (**4d**), e a azo-enaminona 4[1-(S-metil-etanoato de etila)-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4e**), sendo que esta apresenta um carbono assimétrico em sua estrutura. Como método experimental para medida indireta da ONL desses compostos foi empregado o estudo solvatocrômico, que analisa a influência dos grupos cromóforos ao longo da estrutura molecular. Foi explorada, também, a atividade eletroquímica, isto é, o potencial redox desses compostos que se relaciona à eficiência da deslocalização intramolecular de elétrons π , como parâmetro para estimar as propriedades ópticas desses compostos. Adicionalmente, a estrutura cristalina de **4a**, **4b** e **4e** foi identificada via difração de raios-X, sendo que a azo-enaminona **4a** e **4b** predomina na forma azo e **4e** na forma hidrazo.

Title: SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF AZOENAMINONES.**Keywords:** azo-enaminones, diazonium salts, tautomerism**Abstract**

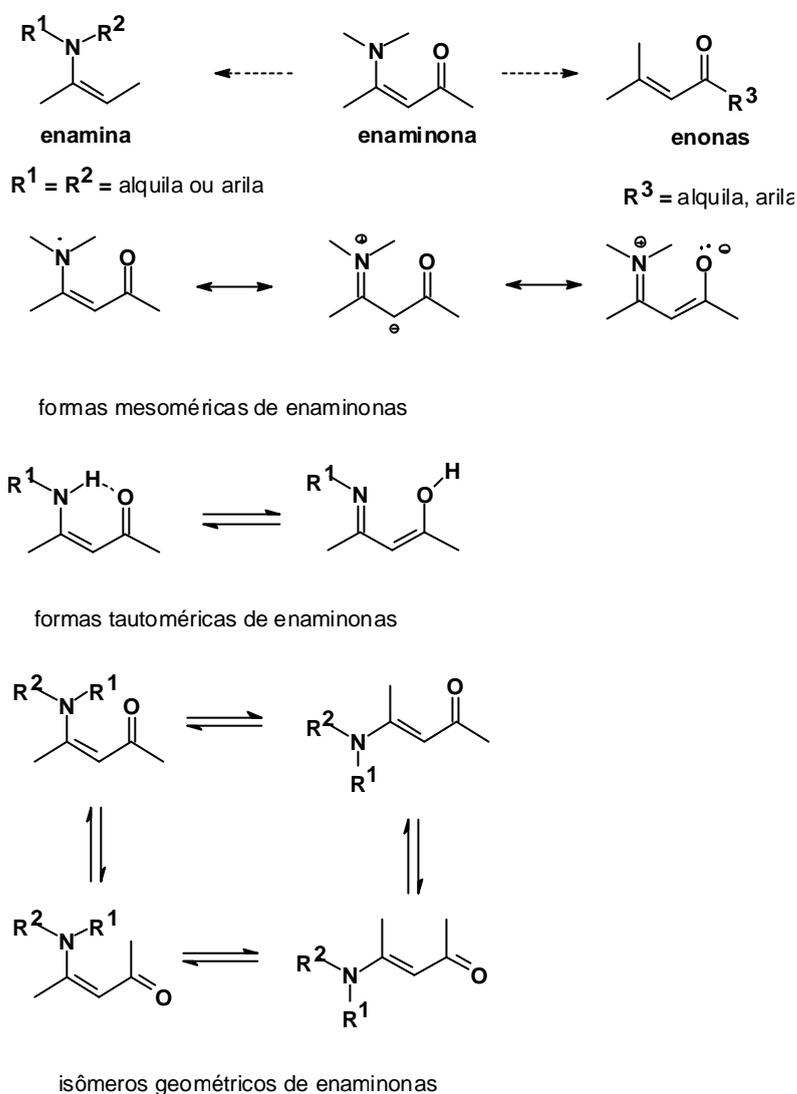
Azoenaminones are a particular class of enaminones obtained by incorporation of azo group (N=N), on into a conjugated system $\text{N}=\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ of enaminone moiety. Studies concerning of this class of organic compounds are still scarce this and of their properties and reactional behavior. Nowadays there are a few numbers this and of compounds synthesized, but the recent studies highlight its potential applications. Preliminary studies indicate that these compounds have a complex isomeric behavior, coexisting as geometric isomers and showing hydrazoimino/azoenamine tautomerism in one of the geometric form. Based on experimental data and also in computational methods, these compounds are potential candidates to be applied in second-order nonlinear optical (NLO) for second harmonic generation (SHG). This fact is attributed to the extensive of conjugated π -electron chain, that is present in the enaminone moiety, intensified by the presence of the azo group, increased by action of the electronic releasing amino group and by the receptor group (NO_2 , Cl) originated by the azo compound, that increment the *push-pull* effect of electrons, and the potential NLO activity of the molecule. In this work, it was synthesized the azoenaminones 4-amino-3-(4-nitro-phenyldiazenyl)pent-3-en-2-one (**4a**), 4-amino-3-(4-chloro-phenyldiazenyl)pent-3-en-2-one (**4c**) and three new azoenaminones, 4-amino-3-(2-chloro-phenyldiazenyl)pent-3-en-2-one (**4b**), 4-cyclo-hexylamino-3-(4-nitro-phenyldiazenyl)pent-3-en-2-one (**4b**) and the 4[ethyl 1-S-methyl-etanoate)-amino-3-(4-nitro-phenyldiazenyl)pent-3-en-2-ona(**4e**). As the experimental method for the indirect measure of NLO activity of these compounds, it was used the solvatochromic study that analyze the influence of chromophos groups along the molecular. The electrochemical activity was also explored. Thus, it was obtained the redox potential of these compounds. This potential is related with the intramolecular delocation of the π -electron efficiency, as parameter for estimate the optical properties of these compounds. Additionally, the crystalline structure of **4a**, **4b** and **4e** was identified by X-ray diffraction, being that the azoenaminone **4a**, **4b** and predominates in the azo form and **4e** in the hydrazoimino form.



Capítulo 1

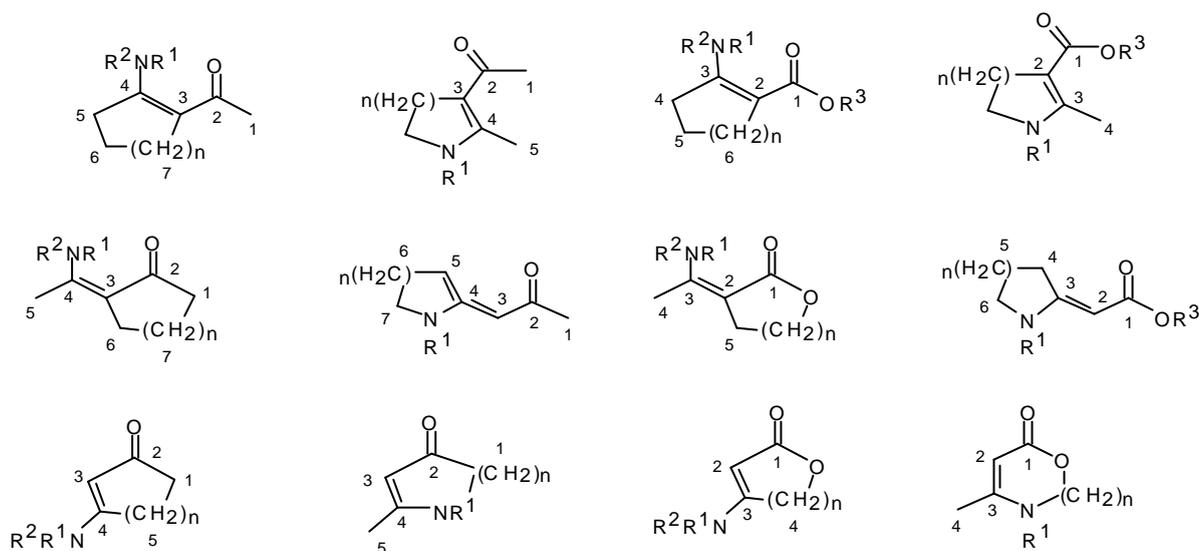
Introdução

Enaminonas têm sido amplamente investigada por causa de suas importantes características estruturais, tais como, apresentar-se com formas geométricas distintas e isomerismo peculiar com equilíbrio tautomérico, que as distingue de seus correlatos estruturais enamina e enona.¹ Tais características estruturais são decorrentes do efeito mesomérico dos grupos acila e amino sobre a ligação dupla no sistema conjugado N-C=C-C=O (efeito “push-pull” de elétrons), que resulta na deslocalização de elétrons π , tendo como consequência uma notável polarização dos carbonos olefínicos e a coexistência de isômeros conformacionais e configuracionais, devido à restrição rotacional das ligações σ e aumento do carácter π das ligações N-C e C-CO, e à atenuação da barreira de isomerização da dupla ligação olefínica, isto é, carácter π diminuído² (Esquema 1).



Esquema 1

As enaminonas são intermediários sintéticos extremamente importantes por causa de suas propriedades, tendo aplicações na química farmacológica e medicinal, como agentes na preparação de fármacos antibióticos, anticonvulsivantes e antiúlcera.^{1,3} Os padrões estruturais de enaminonas alifáticas e cíclicas são mostrados no esquema 2. Os sítios reativos desses compostos são amplamente elucidados. O padrão estrutural pode determinar a reatividade do sistema enaminona ($N-C_{(4)}=C_{(3)}-C_{(2)}=O$) através da distribuição eletrônica nos seus centros reativos (N, $C_{(3)}$ e O nucleofílicos; $C_{(2)}$ e $C_{(4)}$ eletrofílico) e da distância interatômica entre eles.²



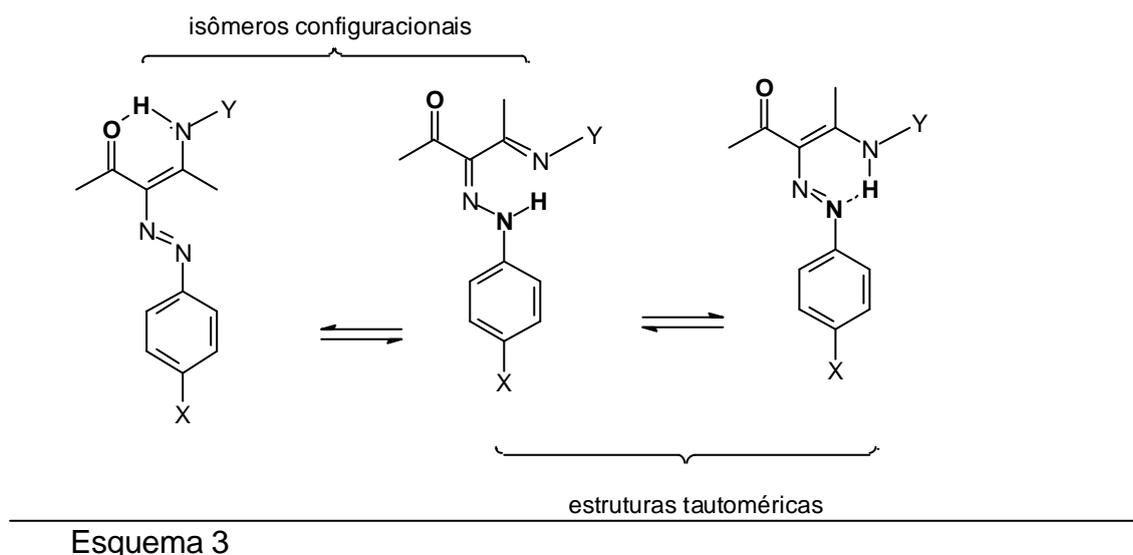
Esquema 2:

Uma classe particular de enaminonas, é aquela obtida pela incorporação de um grupo azo $N=N$ ao sistema conjugado $N-C=C-C=O$, conhecida como azo-enaminonas. Existem ainda poucos estudos e um número relativamente pequeno de compostos desta classe sintetizados. A síntese de azo-enaminonas tem sido fundamentada em duas metodologias, sendo uma, desenvolvida por Figueiredo e Kascheres⁴ em que a rota sintética é intermediada pela formação de quinonas diazidas e o sal de cloreto de diazônio gerado é "in situ", e a outra, amplamente explorada pelo grupo de pesquisa da República Tcheca liderado por Simunek e Machacek, partindo de sal tetrafluorborato de diazônio.^{8,9,12} É digno de nota que das azo-enaminonas descritas, apenas duas são derivadas de enaminonas cíclicas.⁵

Em reações de acoplamento azo de sais de diazônio com enaminonas alifáticas, já descrito na literatura,^{5,6,7} o ataque é proveniente do carbono " $C_{(3)}$ " da β -enaminona.

Todavia, a rota sintética de enaminonas cíclicas com compostos azo ainda está sob investigação. Estudo recente aponta um comportamento de certa forma complexo, no qual os ataques nucleofílicos em enaminonas cíclicas, nos centros ativos “C₍₂₎” e “C₍₄₎”, são equivalentes.^{5,8}

As propriedades das azo-enaminonas estão ainda sob investigação. Há apenas seis estudos da investigação estrutural por difração de raios-X de azo-enaminonas alifáticas.^{1,8,9,10,11} Os estudos realizados por Simunek e Machacek indicaram que esses compostos apresentam isomeria geométrica, sendo que um dos isômeros tem formas tautoméricas azoenamino/hidrazoimino em solução e no estado sólido, comprovadas por estudos de RMN de ¹H, ¹³C e ¹⁵N. A existência de isômeros geométricos e tautomerismo é atribuída às várias possibilidades de ligação de hidrogênio¹² (Esquema 3).



Além das propriedades intrínsecas da porção enaminona, a inserção do grupo azo confere à molécula importantes propriedades ópticas.¹³ Atribui-se, ainda, à presença do grupo azo, o aumento na extensão da cadeia de elétrons π conjugados que, aliado à ação do grupo doador amino e grupos receptores (C=O, NO₂, OCH₃, Cl, OH) provenientes do composto azo, intensifica o efeito *push-pull* de elétrons, acarretando um incremento na atividade óptica da molécula, especialmente no campo da óptica não linear (ONL) de segunda ordem. Nesse sentido, as enaminonas apresentam como a principal vantagem a possibilidade de modificação estrutural para potencializar a resposta óptica não linear.

O primeiro estudo teórico referente às propriedades ópticas não linear de azo-enaminonas foi descrito por Figueiredo e Kascheres⁴ empregando o método semi-empírico Modelo *Austin* 1 (AM1). Nesse estudo, as azo-enaminonas foram preparadas através do acoplamento entre enaminonas acíclicas e quinonas diazidas. Fundamentados nestes cálculos, os autores propuseram que esses compostos são candidatos à aplicação em óptica não linear de segunda ordem.

A atividade de óptica não linear de segunda ordem para geração de segundo harmônico (GSH) de compostos orgânicos e inorgânicos é medida através da primeira hiperpolarizabilidade β , que é uma característica intrínseca da molécula. Um alto valor de β caracteriza o composto como gerador de segunda ordem harmônica, que pode dobrar a frequência de um laser.¹⁴ A presença de grupos cromóforos fortemente doadores e receptores de elétrons no sistema conjugado π , representa um aumento substancial no valor de primeira hiperpolarizabilidade β . Grupos cromóforos têm absorção na região de UV-visível no espectro eletromagnético, apresentando bandas características das transições eletrônicas referentes aos seus cromóforos.^{14,15,16,17,18} Segundo essas informações, o estudo solvatocrômico, que revela a energia de transferência de carga das transições eletrônicas provenientes do sistema π conjugados, pode ser explorado experimentalmente como uma medida indireta da hiperpolarizabilidade β .¹⁴

A habilidade de um composto comportar-se como cromóforo de ONL e de suas moléculas serem eletroativas está relacionada, dentre outros fatores, à eficiência da deslocalização intramolecular de elétrons π .¹⁹ As azo-enaminonas por apresentarem grupos doadores e receptores de elétrons potencializam a formação do sistema *push-pull*, altamente polarizável quando exposto a um campo eletromagnético. A atividade eletroquímica, ou seja, os potenciais redox desses compostos podem servir como parâmetros para estimar as propriedades ópticas da molécula.

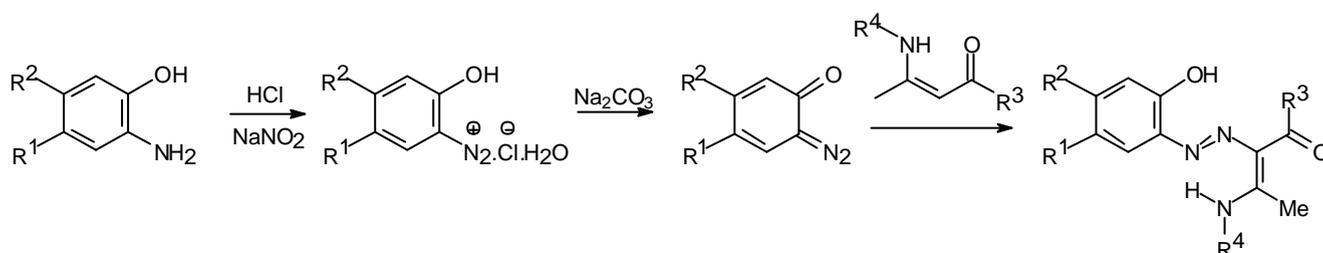
O objetivo desse trabalho foi sintetizar novos compostos azo-enaminonas e pesquisar suas propriedades estruturais. Para tanto, propôs-se desenvolver uma metodologia que resultasse numa ampliação do cenário sintético e estrutural das azo-enaminonas. Embasados nessas considerações, este trabalho apresenta cinco compostos azo-enaminonas, sintetizados através de sais tetrafluorborato de diazônio e

cloreto de diazônio, ambos partindo-se de aril aminas primárias. Duas dessas já têm relatos publicados em literatura, ^{4,9} entretanto, três novos compostos azo-enaminonas são apresentados nesse trabalho, sendo que um apresenta substituinte cloro na posição *orto* do anel aromático da porção azo, outro tem o grupamento ciclo-hexila substituído no grupo amino da porção enaminona, e uma azo enaminona com carbono quiral, cujo retículo cristalino foi pela primeira vez analisado. O estudo estrutural aqui apresentado é fundamentado por análise de ressonância magnética nuclear ¹H, ¹³C e cristalografia de difração de raios-X.

Nesse estudo, são explorados, também, o comportamento tautomérico, as propriedades solvatocrômicas e eletroquímicas das azo-enaminonas, sem precedentes na literatura cujas investigações revelam o potencial desses compostos à resposta de óptica não linear.

Discussões dos Resultados

No processo de síntese de azo-enaminonas, têm sido empregados aos procedimentos de acoplamento de compostos azo com enaminonas, quinonas diazidas⁴ e sais de tetrafluorborato de diazônio previamente cristalizado.⁹ O primeiro método, desenvolvido por Figueiredo e Kascheres, quinonas diazidas são geradas no meio reacional através de sais de diazônio provenientes da nitroação de *o*-aminofenóis (Esquema 4).



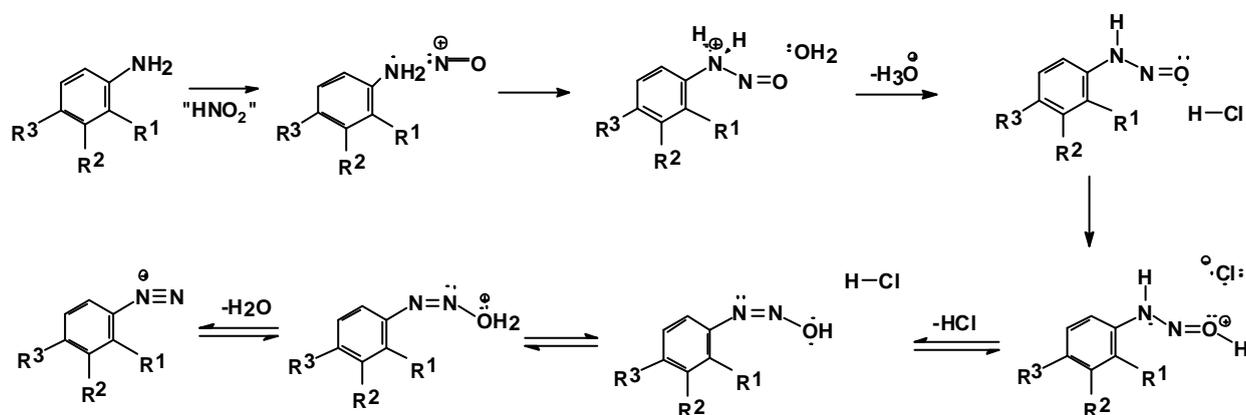
Esquema 4:

A formação de quinonas diazidas *“in situ”* mostrou-se ser a rota sintética mais adequada à síntese de azo-enaminonas, por evitar a formação de produto de hidrólise quando o acoplamento se dá direto do cloreto de diazônio. No entanto, essa rota sintética nos põe diante de determinadas restrições: a presença permanente do grupo OH na estrutura da azo-enaminona, originário da *o*-aminofenol, reduz significativamente o efeito da conjugação de elétrons pi em toda extensão da molécula; além de que, limita substancialmente a possibilidade de modificação estrutural.⁴

Iniciou-se o processo de síntese reavaliando as condições experimentais propostas por Figueiredo e Kascheres, a fim de otimizar um método de acoplamento de quinonas diazidas com enaminonas utilizando arilamidas primárias, de modo a ampliar as possibilidades de mudanças estruturais e o aumento de escopo sintético de novas azo-enaminonas.

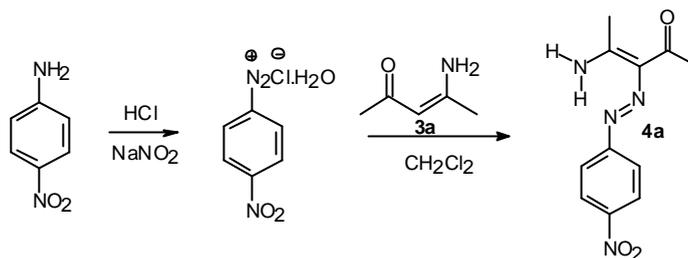
As arilaminas primárias foram utilizadas como precursores sintéticos de azoenaminonas, pois, *a priori*, ofertam vastas possibilidades estruturais pela inserção de um número amplo de substituintes no anel aromático cujos procedimentos de obtenção são bastante documentados e bem acessíveis em literatura. Em acréscimo a esse fato, sais de diazônio provenientes de arilaminas aromáticas são mais estáveis em meio reacional quando comparados aos de aminas alifáticas.²⁰

Para obtenção de sais de arenodiazônio *in situ*, utilizou-se HCl que, em presença de NaNO₂ aquoso, gera HNO₂ que dissocia-se e produz o íon nitrosônio (NO⁺). Este íon recebe ataque nucleofílico pelo par de elétrons não-ligante do nitrogênio do grupo amina, sendo a princípio uma rota sintética atraente, por ser simples e de baixo custo (Esquema 5). Em todo processo, utilizou-se uréia a fim de eliminar o excesso de ácido nítrico gerado no meio reacional e a solução foi parcialmente neutralizada com Na₂CO₃.



Esquema 5:

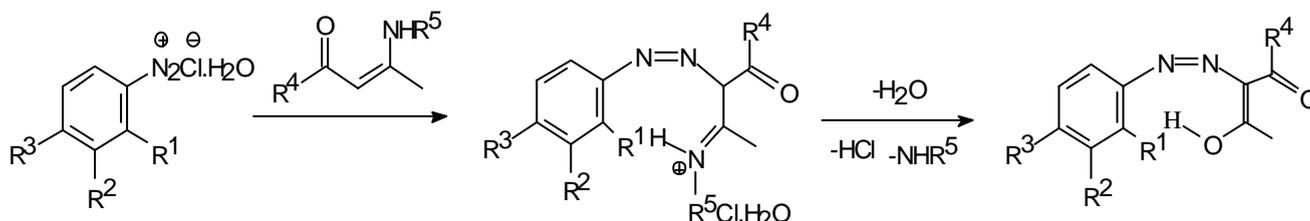
Com o intuito de avaliar a eficácia do procedimento proposto por Figueiredo e Kascheres ⁴, adaptado a aminas aromáticas primárias, decidimos usar rigorosamente as mesmas quantidades estequiométricas. Utilizou-se inicialmente a *p*-nitroanilina, obtendo-se como o intermediário o cloreto de *p*-nitro



Esquema 6

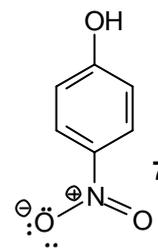
benzenodiazônio, objetivando preparar a azo-enaminona 4-amino-3-(4-nitrofenilazo) pent-3-en-2-ona (**4a**), por reação de acoplamento azo com a 4-amino-3-en-2-ona (**3a**, Esquema 6). Essa azo-enaminona já tem suas propriedades descritas, em estudo de ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C, ¹⁵N e raios X, que apontam a formação de tautômeros no estado sólido e solução.⁹ Por esse motivo, a tentativa de sintetizá-la para servir como parâmetro da eficiência do método e, também, explorar suas propriedades estruturais por nosso grupo de pesquisa a fim de avaliar as suas propriedades de ópticas não linear.

Ao adicionar a enaminona **3a** num cloreto de diazônio, a mistura imediatamente mudou de cor, de amarelo para alaranjado, fez-se rapidamente uma filtração e os cristais alaranjados foram secados e recristalizados com etanol a quente. A identificação estrutural foram obtidas por espectros de infravermelho (IV) e RMN de ¹H (em CDCl₃). Seu espectro de IV apresentou banda larga em 3452 cm⁻¹ como simpleto, característico de estiramento O-H. O que foi condizente com o produto de hidrólise azo aduto inicialmente formado proposto por Figueiredo e Kascheres ⁴ (Esquema 7).



Esquema 7

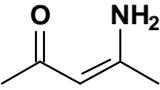
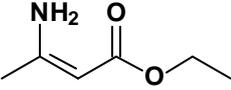
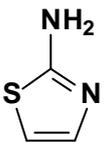
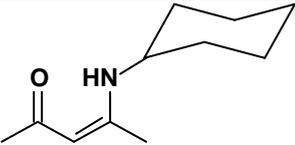
Racionalizou-se, então, em reduzir a quantidade de água da solução de nitrito de sódio, na etapa de preparação do intermediário íon diazônio. Porém, análise de ponto de fusão e infravermelho do produto isolado dessa reação, atestaram a formação da 4-nitrofenol (**7**), produto de hidrólise do sal de diazônio. A competição entre a água e a enaminona no meio reacional, mostrou-se ser o principal obstáculo a ser solucionado nessa rota sintética. Sabe-se, contudo, que a diminuição da temperatura de reação reduz significativamente a cinética do ataque nucleofílico interferente promovido pela água. Por esse motivo, além do banho de gelo, passou-se a usar todos os reagentes preparados em meio aquoso e o solvente diclorometano, previamente gelados, concomitantemente, buscou-se o controle do pH reacional, inicialmente observado em cerca de 2,0, por adição de carbonato de sódio, até alcançar um pH por volta de 6,0. Nessas condições, obteve-se ainda os produtos de hidrólise, no entanto, foi isolada, também, a azo-enaminona **4a**, todavia com rendimento insatisfatório para os padrões de síntese.



A fim de contornar as dificuldades mencionadas e aumentar o rendimento da reação, alterou-se as quantidades estequiométricas, entre os reagentes, inicialmente 2,0 mmol para 10,0 mmol tanto da arilamina quanto da enaminona, já que estudos preliminares mostraram que a reação se processa de 1:1. Tais modificações não foram suficientes para reduzir satisfatoriamente a formação dos subprodutos, e por conseguinte, aumentar o rendimento da reação.

Durante o refinamento dessa metodologia testou-se uma variedade de reações com um grande número de enaminonas e arilaminas, objetivando ampliar o número de azo-enaminonas sintetizadas. Dessa forma, foram submetidos a teste algumas arilaminas previamente preparadas e purificadas com as enaminonas 4-aminopent-3-en-2-ona (**3a**), 3-amino propi-2-en-ona de etila (**3b**) e 3-ciclo-hexamino propi-2-en-ona de etila (**3c**), como mostra a tabela abaixo.

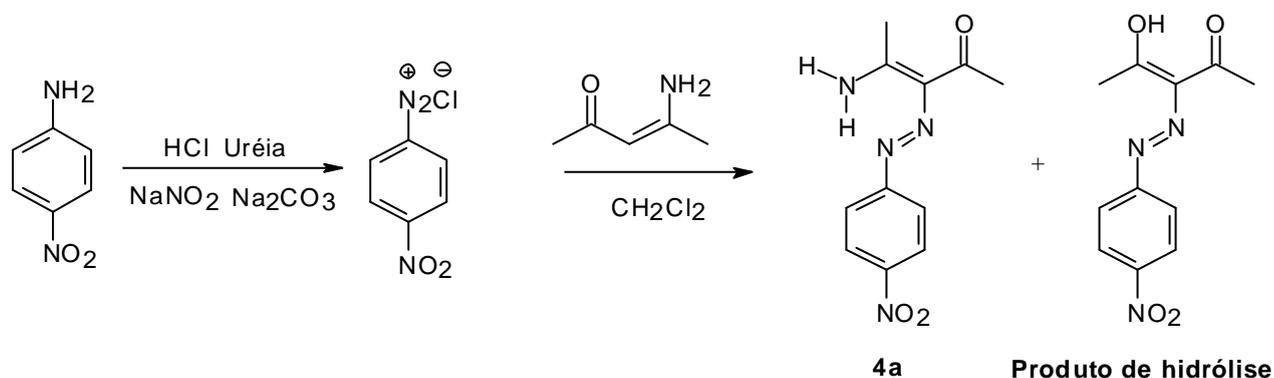
Tabela 1: Resultados dos testes reacionais entre enaminonas e algumas aminas.

Enaminona 3	Amina 1	Produto indesejado	Aspecto físico
	3-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂		Sólido amarelo
	C ₆ H ₅ NH ₂		Sólido amarelo
	3,4-ClC ₆ H ₃ NH ₂		Óleo laranja
	4-ClC ₆ H ₄ NH ₂	(R + I)*	Sólido castanho
	4-(SO ₃ ⁻)C ₆ H ₄ NH ₃ ⁺		Pasta castanho
	2,4,6-BrC ₆ H ₃ NH ₂		Sólido castanho
	2,4,6-ClC ₆ H ₃ NH ₂	2,4,6-triclorofenol	Sólido castanho
			Óleo vermelho
	4-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	(R + I)*	Óleo castanho
	3-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂		Óleo castanho
	4-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	(R + I)*	Óleo castanho

(R+I): reagente mais impurezas, determinado por espectro de IV em Kbr.

Executado tal medida, o experimento com a *p*-nitroanilina e a enaminona **3a**, foi bem sucedido. Obtendo-se o **4a**, já descrito em literatura, como sólido vermelho e rendimento de 41%, suficiente para sua caracterização e estudo de suas propriedades. Durante a síntese, ao adicionar carbonato de sódio, observou-se mudança de coloração no meio reacional de amarelo para amarelo-esverdeado e efervescência. Essa efervescência observada é proveniente da liberação de CO₂. Ao adicionar a enaminona dissolvida previamente em CH₂Cl₂ (solvente usado apenas para solubilizar o meio reacional) ocorreu instantaneamente mudança de cor de amarelo-esverdeado para vermelho intenso com formação de sólido. Esse sólido vermelho foi imediatamente separado por filtração à vácuo e secado a pressão reduzida.

O sólido vermelho-amarelado obtido foi purificado com etanol e sua recristalização apresentou algumas dificuldades, devido a baixa solubilidade em etanol. Para obter um bom rendimento e evitar o produto de hidrólise, adicionou-se MgSO₄ como agente secante ao sobrenadante. Isto se faz necessário, uma vez que elimina resíduo de água interferente da reação. Feita a purificação, apenas foi obtido o sólido vermelho. O aspecto amarelado é característico do produto de hidrólise do aduto inicialmente formado (Esquema 8).



Esquema 8

No espectro infravermelho do composto **4a**, observou-se bandas em 3448 e 3190 cm⁻¹, relativas à vibração de estiramento N-H como duplete característico de aminas primárias; absorção em 1636 cm⁻¹ de C=O, deslocado para um maior comprimento de onda devido ao efeito mesomérico da carbonila da porção C=C-C=O da enaminona; bandas em 1514 e 1313 cm⁻¹ relativo a vibração de estiramento assimétrico e simétrico,

respectivamente, característico da grupo nitro, NO_2 . (Figura1).No espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 , observou-se os sinais em δ 2,59 (3H e δ 2,60 (3H) como simpletos, relativo a hidrogênio CH_3 . Os sinais em δ 7,63 (2H; $J=8,85$ Hz) e δ 8,29 (2H, $J=8,85\text{Hz}$), como dois dupletos, que são atribuídos aos hidrogênios aromáticos. O sinal alargado δ em 14,32 é atribuído ao hidrogênio N-H envolvido na ligação de hidrogênio intramolecular. Os dados aqui apresentados estão concordantes a análogos descritos em literaturas.⁹ (Figura 1)

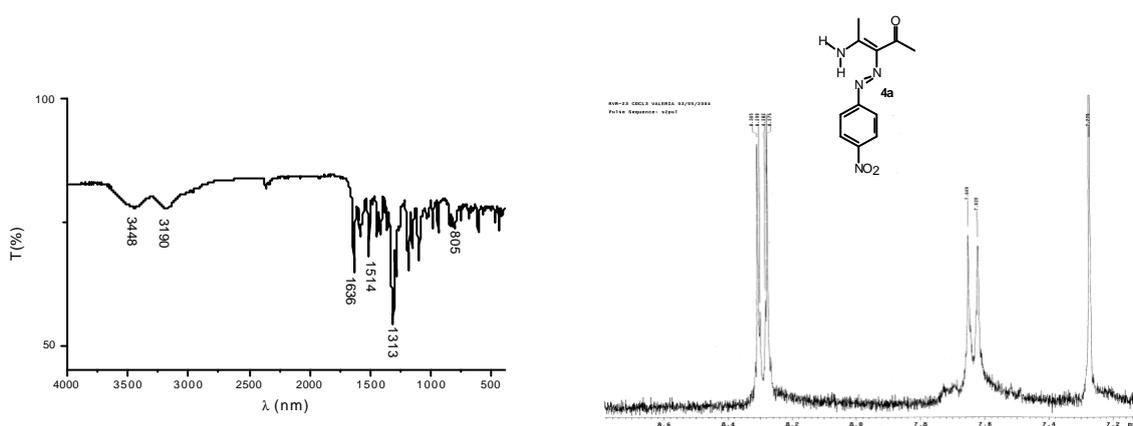
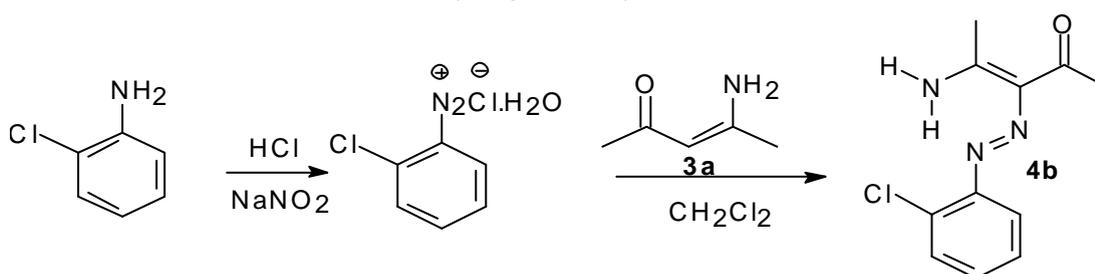


Figura 1: Espectro no IV (à esquerda) e expansão do espectro de RMN ^1H CDCl_3 (à direita) do **4a**.

Da mesma forma, a *o*-cloroanilina foi submetida a reação com **3a**, fornecendo o 4-amino-3-(2-clorofenilazo) pent-3-en-2-ona (**4b**), sem precedente em literatura, como sólido amarelo e com rendimento de 39%. (Esquema 9)



Esquema 9:

A estrutura de **4b** foi identificada por espectro de IV (infravermelho), RMN de ^1H e ^{13}C . O espectro de infravermelho, revelou bandas em 3459 e 3224 cm^{-1} relativo a estiramento N-H do grupo amino primário. O RMN ^1H em CDCl_3 , mostra os sinais em δ 2,98 (3H) e δ 2,60 (3H) como simpletos de CH_3 . A banda no IV em 756 cm^{-1} referente a deformação fora do plano C-H de anéis aromáticos 1,2 dissubstituídos, é confirmado pelo

RMN de ^1H em CDCl_3 , que também apresentou sinais típicos de H correspondentes a anel aromáticos 1,2 dissubstituídos, com sinais em δ 7,18 (1H; t; $J=6,6\text{Hz}$), δ 7,29 (1H; t; $J=8,1\text{Hz}$), δ 7,46 (1H; d; $J=6,6\text{Hz}$) e δ 7,79 (1H; d; $J=8,1\text{Hz}$). Quando o mesmo experimento é realizado em DMSO-d_6 , esses sinais aparecem em δ 7,26 (1H; t; $J=7,2\text{Hz}$), δ 7,39 (1H; t; $J=7,2\text{Hz}$), δ 7,55 (1H; d; $J=7,8\text{Hz}$), e δ 7,70 (1H; d; $J=7,8\text{Hz}$) (Figura 2). O sinal largo é exibido em δ 14,88 e δ 14,00 em CDCl_3 e δ 12,75 e δ 9,80 em DMSO-d_6 , que são atribuídos a hidrogênios N-H envolvidos em ligação intramolecular, esses espectros foram condizente com a estrutura.

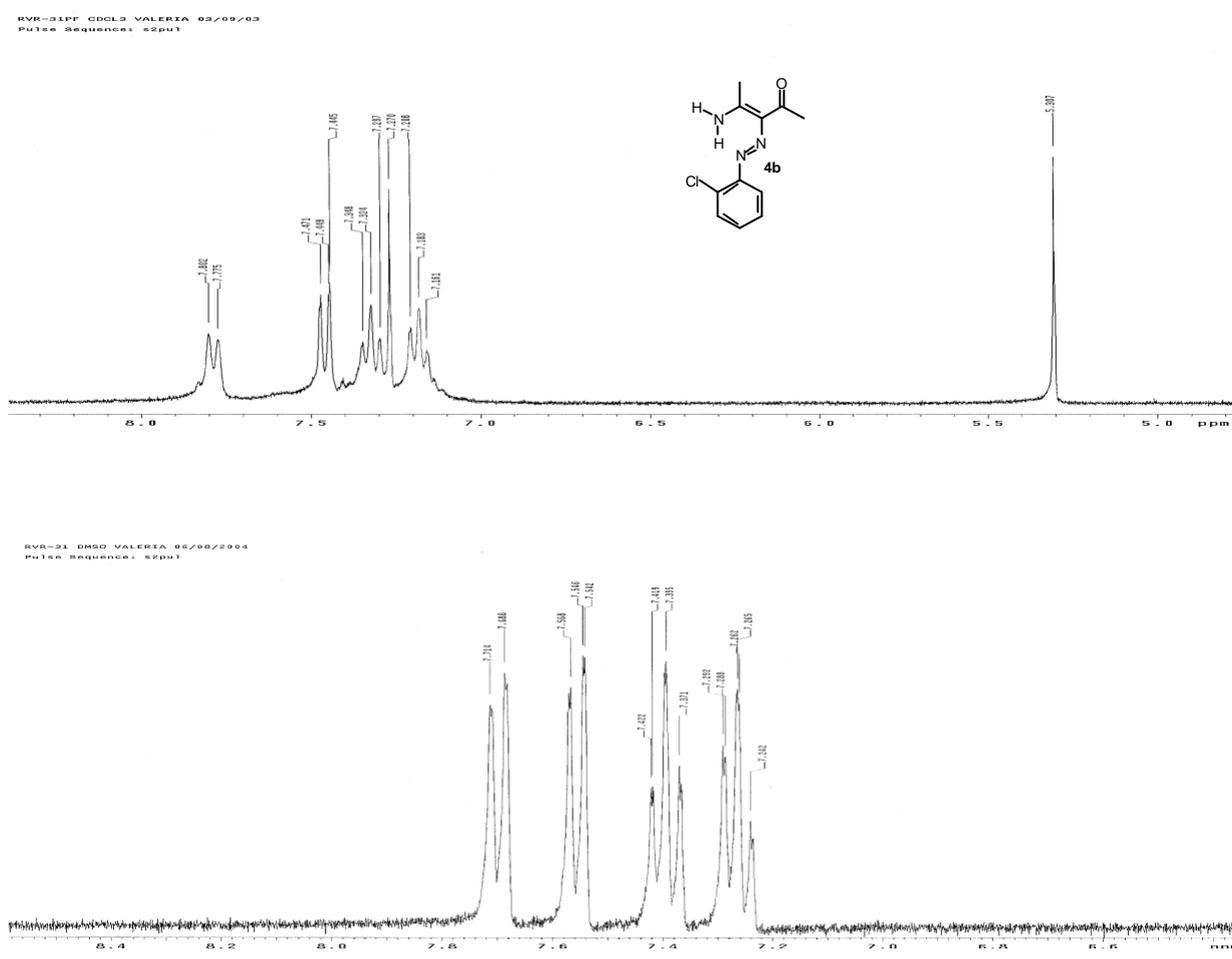
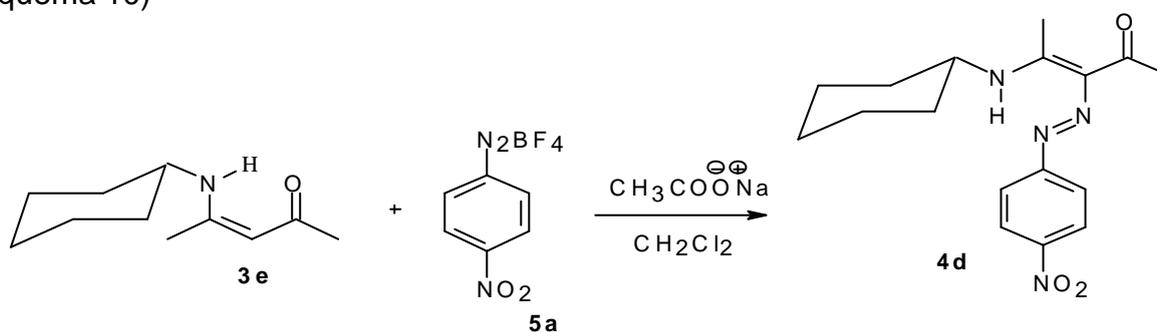


Figura 2: RMN de ^1H em CDCl_3 (acima) e RMN ^1H em DMSO-d_6 (embaixo) da região de aromáticos do 4b.

Conseguiu-se um cristal do composto **4b** para a análise de difração de raios-X, da qual a estrutura revelada corrobora a síntese dessa nova azo-enaminona. Através do difratograma pode-se analisar suas propriedades estruturais.

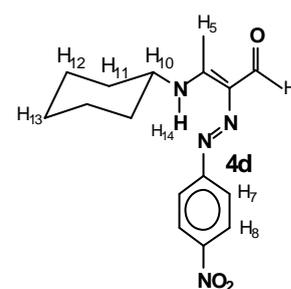
Devido aos baixos rendimentos de formação dos compostos **4a** e **4b**, recorreu-se a uma processo direto de síntese, através do tetrafluorborato de diazônio. Preparou-se os sais diazônios *p*-nitro e *p*-cloro benzeno tetrafluorborato de diazônio, levando-os a reagir com algumas enaminonas. Desse modo, manteve-se a proposta inicialmente de ampliar o escopo sintético desses compostos, agora variando os substituintes da porção enaminona para avaliar posteriormente o efeito de deslocalização de elétrons pi na estrutura.

Seguindo essa nova diretriz, usando o sal tetrafluorborato de *p*-nitrobenzeno de diazônio, misturou com a 4-ciclo-hexamino-pent-3-en-2-ona (**3d**) e deixou o sistema reagir por 2 horas em banho de gelo, gerando apenas o produto desejado a 4-ciclo-hexanino-3-(4-nitrofenilazo) pent-3-en-ona (**4d**), como sólido castanho, com rendimento de 79%. (Esquema 10)



Esquema 10:

Esse sólido foi recristalizado com a mistura de solvente de 1:1 dioxano / etanol, para o qual o espectro no IV exibiu bandas de estiramento em 2642 e 2852 cm^{-1} como duplete típicos de estiramento C-H do grupo ciclo-hexila, que foi confirmada sua presença no RMN de ^1H em CDCl_3 , com sinais na faixa de δ 1,46-1,99 como multiplete integrado para 10H e sinais na faixa de δ 4,19-4,38 como multiplete integrado para 1H (Esquema 10). O espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 apresenta os sinais em δ 7,57 (2H, d; $J = 9,0\text{ Hz}$) referente ao



hidrogênio H7 e sinais d 8,26 (2H, d; J=9,0Hz) referente ao hidrogênio H8. Esse espectro mostra ainda, sinais em d 7,50 (2H, d; J=9,0Hz) e sinais em d 8,30 (2H, d, j=9:0Hz) sugerindo a presença de outra entidade geométrica, semelhante a azo-enaminonas análogas descrito em literatura¹² (Figura 4). Esse comportamento será melhor discutido no capítulo 2.

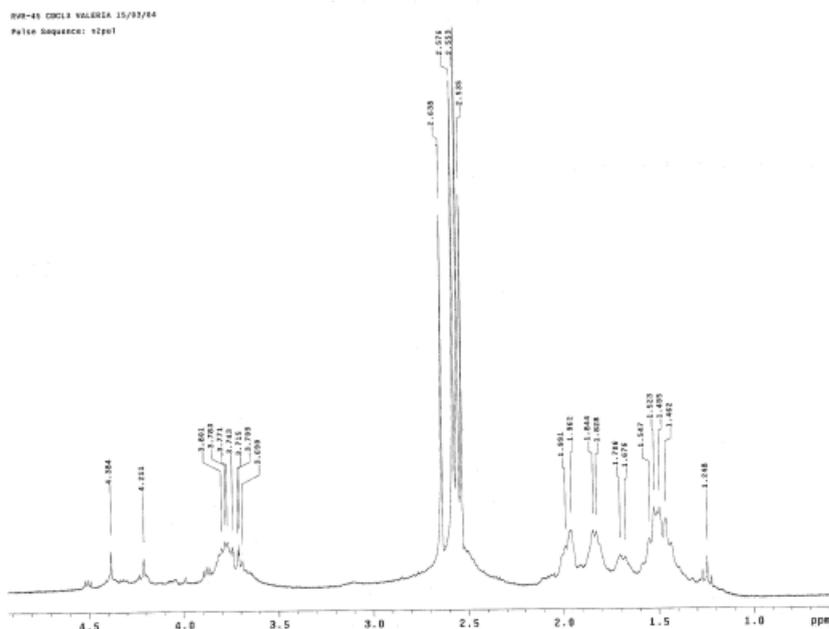


Figura 3: Expansão do espectro de RMN – ^1H em CDCl_3 do **4d**.

Em RMN de ^1H DMSO-d_6 , esses sinais aparecem em d 7,76 (2H, d, J= 9,15 Hz) e em 8.27 (2H, d, J= 9,15Hz). Os sinais aqui apresentados estão concordante com a estrutura do composto **4d** .

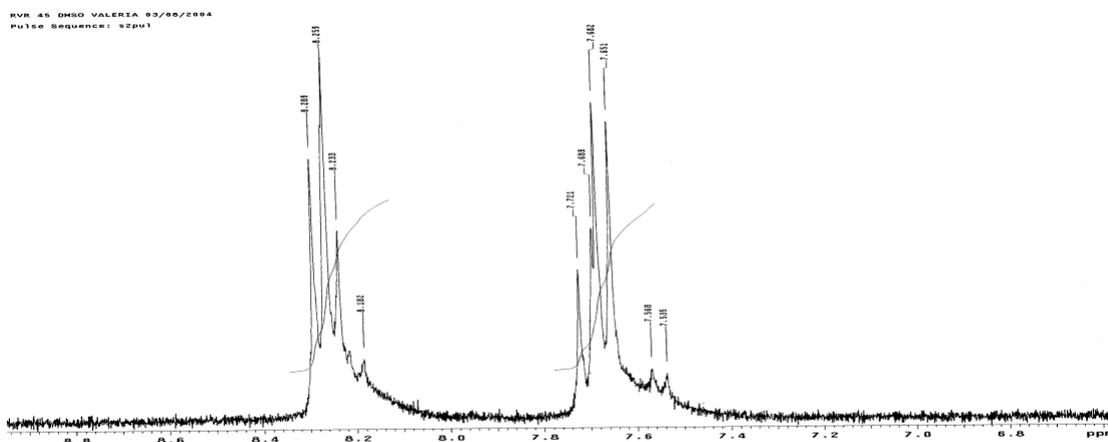
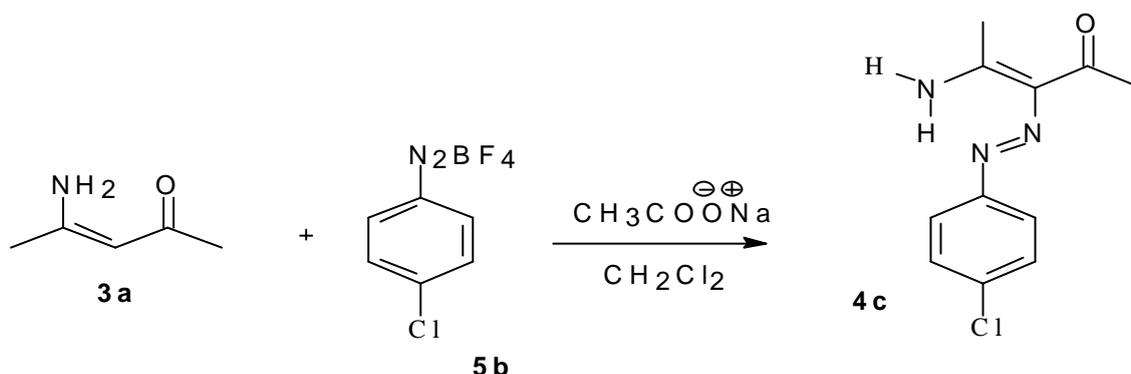


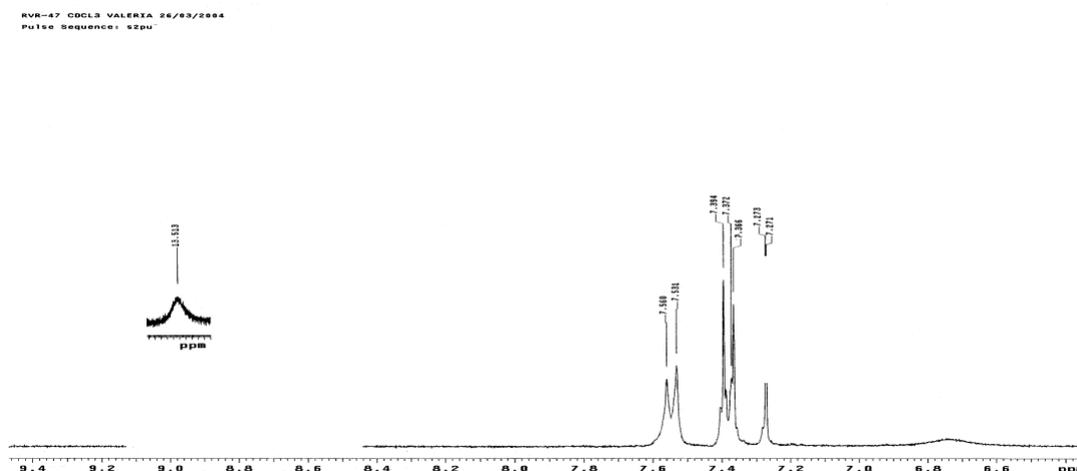
Figura 4: Expansão do RMN de ^1H CDCl_3 do **4d**, região de aromático.

Inúmeras tentativas de obtenção de um cristal adequado para análise cristalina, através da difração de raios-X, foram infrutíferas para o composto **4d**.

Da mesmo misturou **3a** com com o tetrafluorborato de *p*-clorobenzeno de diozônio (**5b**), produzindo apenas 4-amino-3-(4-clorofenilazo) pent-3-en-2-ona (**4c**) (Esquema 11). Essa azo-enaminona, encontra-se também descrita em literatura. A tentativa de sintetizá-la foi para comparar a influência retiradora de elétrons do cloro na substituição do anel aromático comparado ao grupo nitro. O seu espectro no IV revelou sinais de estiramento N-H em 2321 e 2351 cm^{-1} como duplete de amina primária. O espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 exibiu sinais em d 7,57 (2H, d, $J=8,55$ Hz) e sinais em d 7,55 (2H, d, $J=8,55$ Hz) como dois dupletos de aromáticos *para* substituídos. (Figura 5)

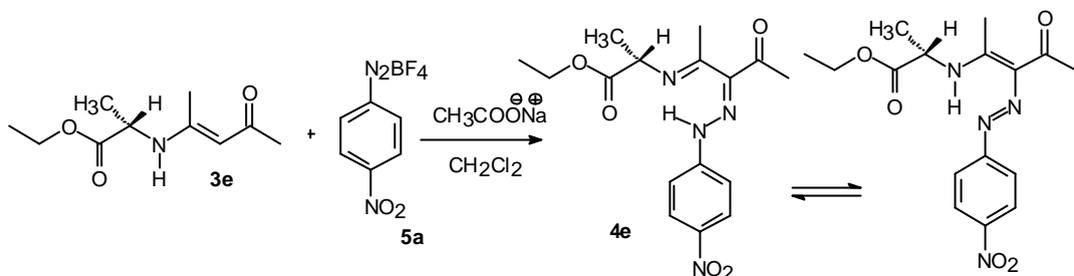


Esquema 11:



Esquema 6: Expansão do RMN de ^1H CDCl_3 do **4c**, região de aromático.

Não há na literatura nenhuma descrição de azo-enaminona com carbono assimétrico. Reagindo-se o *p*-nitrobenzeno de diazônio com a 4-[(*S*-metil)-etanoato de etila]-amino-pent-3-en-ona (**3e**), conseguiu-se isolar 4-[1-(*S*-metil-etanoato de etila)-amino-pent-3-en-ona]-(*p*-nitrobenzeno) (**4e**) uma azo-enaminona com carbono quiral, como sólido castanho e rendimento de 89%. (Esquema 12)



Esquema 12:

O espectro de infravermelho para esse composto revelou bandas na faixa de 2995-2912 cm^{-1} , relativo à vibração de estiramento C-H de carbono sp^3 . Bandas em 1729 cm^{-1} característico de estiramento de cetona conjugada em 1666 cm^{-1} .

O perfil mostrado no espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 , sugere pureza do composto. O sinal que aparece em δ 1,35 como tripleto e atribuído aos hidrogênios CH_3 do agrupamento CH_2CH_3 (Figura 12). A presença do centro quiral no composto **4e**, faz com que o grupo metileno tenha uma par de prótons diastereotópicos, isto é, com deslocamento químico não-equivalente, os quais acoplam entre si e com os hidrogênios vizinhos, sendo então possível observa dois quartetos na faixa de δ 4.28-4.35. O hidrogênio ligado ao carbono quiral aparece em δ 4.51 como quarteto. (Figura 6)

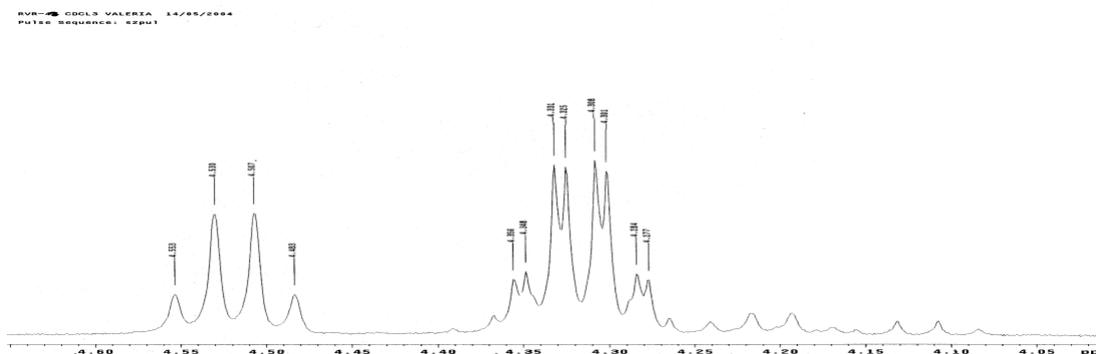
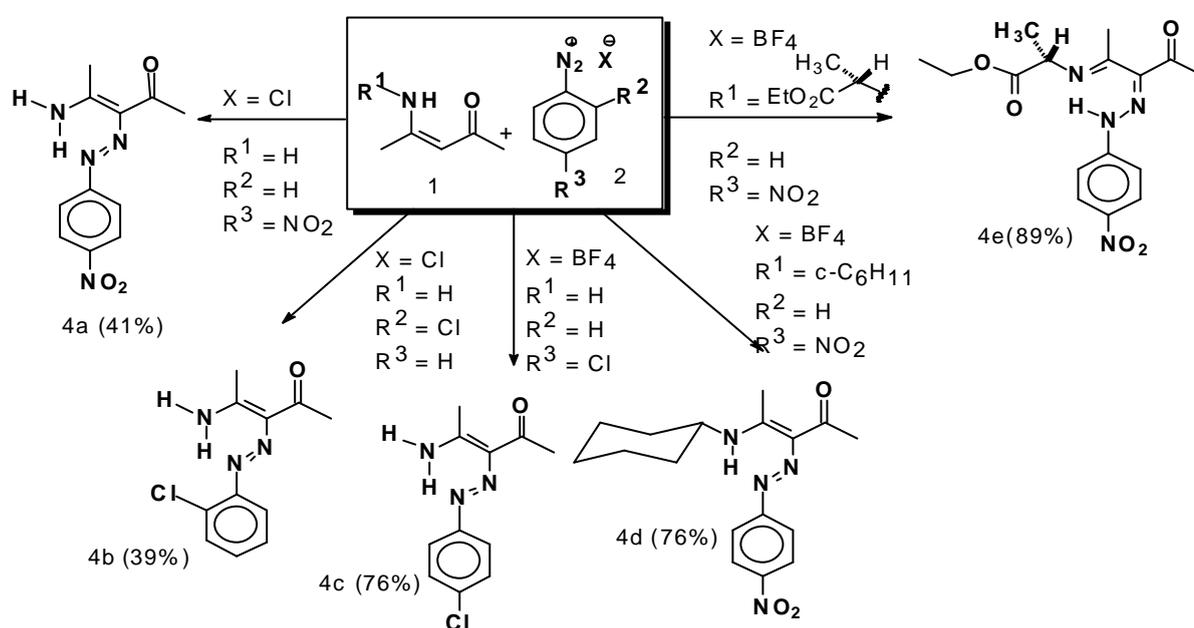


Figura 6: Expansão do espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do **4e**.

A análise por difração de raios-X do monocristal isolado confirma indubitavelmente a síntese dessa azo-enaminona quiral. A presença de centro quiral pode conferir a um composto propriedades ópticas únicas, dessa forma, a obtenção de um cristal de azo-enaminona quiral representa uma oportunidade singular de investigar suas propriedades e potenciais aplicações.

No esquema geral abaixo, encontra-se ilustrado de forma sucinta as substâncias obtidas no trabalho (Esquema 13).



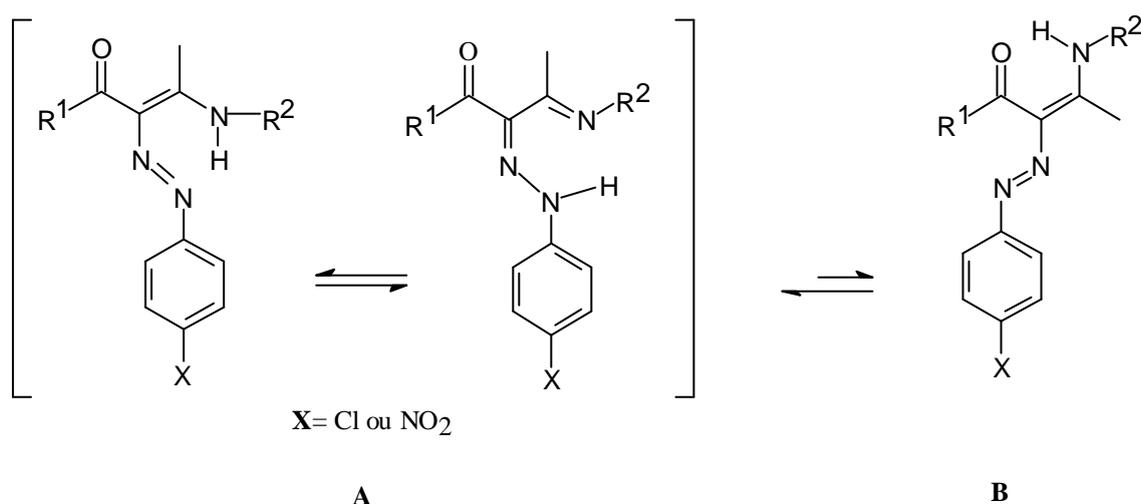
Esquema 13:



Análise Estrutural.

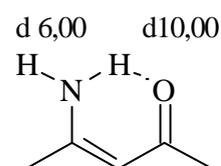
A existência de ligações de hidrogênio intra e intermolecular nos compostos é fator que pode justificar a coexistência de isômeros geométricos e tautômeros. Na elucidação desses comportamentos estruturais empregam-se técnicas de ressonância magnética nuclear e, com mais eficácia, a análise do retículo cristalino, através do estudo de cristalografia de difração de raio-X.

Em estudos preliminares,^{9,12} com a 4-amino-3(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (composto **4a**) e 4-amino-3-(4-clofenilazo)pent-3-en-2-ona (composto **4c**) em CDCl₃ ficou caracterizada a formação de duas entidades geométricas diferentes, A e B. Sendo que o isômero A apresenta comportamento tautomérico hidrazoimino/azoenamino (Esquema14), corroborados por análises de RMN ¹H, ¹³C, ¹⁵N e difração de raios X.



Esquema 14:

Nesses estudos, nota-se o sinal de deslocamento químico de hidrogênio NH do grupo amino na região d 13,00 - 14,00, para um campo mais baixo, comparado com sinal de hidrogênio do mesmo grupo observado em enamionas, na região d 10,00. O fator responsável por este deslocamento químico é a formação de ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo amino e o oxigênio da carbonila. Na ausência deste fator observa-se um deslocamento químico de d 6.00 para o grupo amino. O aumento de deslocamento de aproximadamente d 4, apresentado em



azo-enaminonas, mostra uma maior desproteção do hidrogênio $NH\cdots N$ nesses compostos, indicativos da formação de ligação intramolecular mais forte com o nitrogênio do grupo azo, $-N=N-$ (ver Esquema 14).

As análises dos espectros de RMN de 1H e ^{13}C dos compostos sintetizados apontam isomerismo em solução, pôr apresentar duplicidade de sinais nos espectros, semelhantes a outros compostos azo-enaminonas descritos em literatura.^{5,8,9,10} Os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de 1H em $CDCl_3/DMSO-d_6$, para os compostos **4a**, **4b** e **4c**, derivados de aminas primárias sintetizados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Deslocamento químico de RMN- 1H em $CDCl_3/DMSO-d_6$ do 4a, 4b e 4c.

Compostos	H1	H5	H7	H8	H9	H10	NH ₂
4a-A($CDCl_3$)	2,60	2,57	7,63	8,29	-	-	8,29
4a-B($CDCl_3$)							
4b-A($CDCl_3$)	2,60	2,55	7,46	7,29	7,18	7,79	14,88
4b-B($CDCl_3$)	2,64						14,00
4b-A(DMSO- d_6)	2,50	2,44	7,55	7,39	7,26	7,70	12,75
4b-B(DMSO- d_6)							9,80
4c-A($CDCl_3$)	2,60	2,57	7,54	7,34	-	-	13,51/6,46
4c-B($CDCl_3$)							11,10/5,83
4c-A(DMSO- d_6)	2,97	2,91	7,97	8,16	-	-	12,75
4c-B(DMSO- d_6)							9,77

Como mostra a tabela 2, os sinais de hidrogênios NH_2 envolvidos em ligação intramolecular $NH\cdots N$ dos compostos 4a-A e 4c-A em $CDCl_3$ aparecem em δ 14,32 e 13,51, respectivamente. O composto **4c**, exibe sinal do hidrogênio do grupo NH_2 .

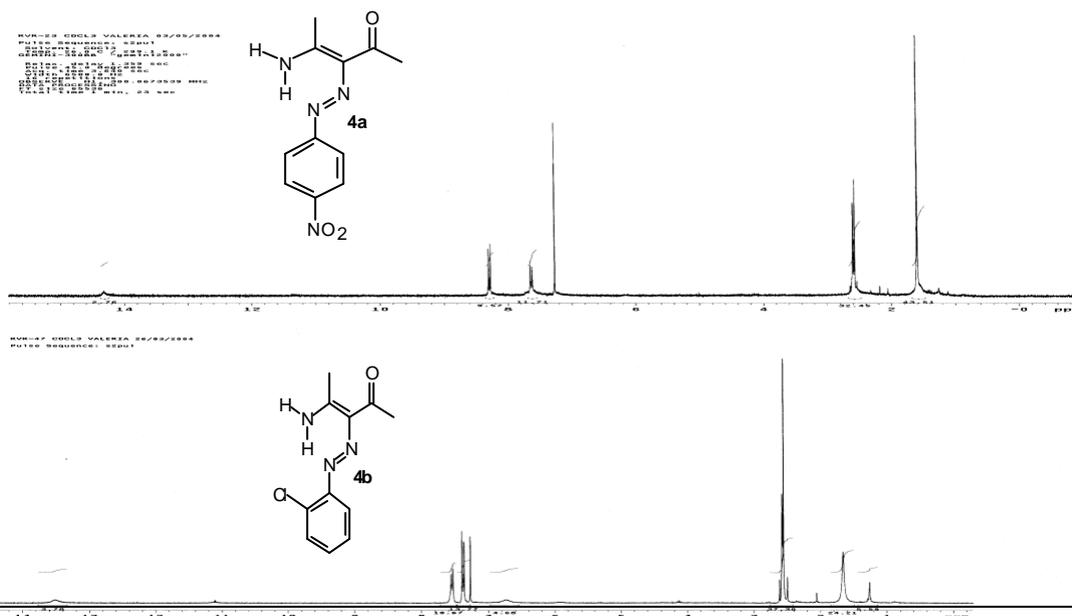


Figura 7: Perfil geral do RMN 1H de 4a e 4b em $CDCl_3$.

livre em δ 6,46. Para o composto **4a**, este sinal não foi observado, sugerindo que há uma interconversão muito rápido dos isômeros para serem detectados na média do tempo de RMN de ^1H . (Figura 7)

Para o composto **4a-B** em CDCl_3 não foram observados os sinais do hidrogênio que envolvem ligação intramolecular do tipo $\text{NH}\cdots\text{O}$. Esse sinal aparece em δ 11,10 para o composto **4c-B**. Em DMSO-d_6 , o composto **4c** revelou sinais de ponte de hidrogênio em δ 12,75 e 9,77.

A 4-amino-3(2-clorofenilazo)pent-3-en-2-ona (composto **4b**), apresentada neste trabalho, exibe comportamento semelhante às azo-enaminonas supracitadas. Os sinais de hidrogênios referentes à ligação $\text{NH}\cdots\text{N}$ são observados em δ 14,88 e 12,75 em CDCl_3 e DMSO-d_6 , respectivamente, para o isômero A. Sinais de ligação $\text{NH}\cdots\text{O}$ em δ 14,00 e 9,80 para o isômero B (Figura 8).

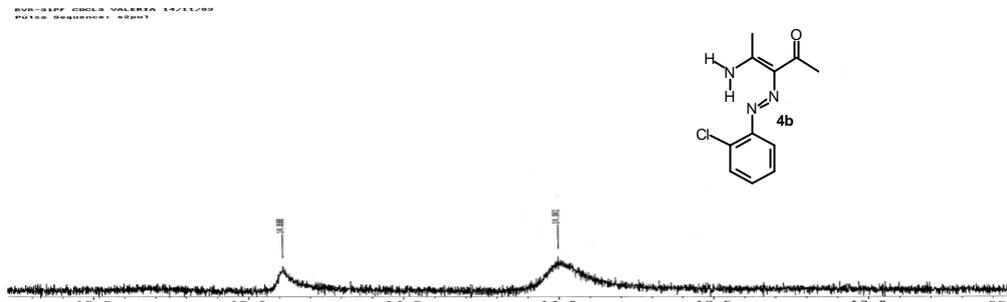


Figura 8: Expansão do RMN de ^1H do **4b** em CDCl_3 .

Os sinais de deslocamento químico do composto **4b**, revelados no espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 , são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Deslocamento químico de RMN ^{13}C em CDCl_3 do isômero majoritário e minoritário do composto **4b**.

4b	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7*	C8	C9	C10	C11
Iso ⁰ >	28,00	197,68	130,27	161,52	25,94	146,46	116,18	127,41	125,79	129,77	121,98
Iso ¹ <	31,58	198,31	129,37		26,56		116,49	127,98			

⁰ Isômero majoritário; ¹ isômero minoritário; * sinais podem está trocados;

O espectro exibe sinais de maior intensidade para o isômero A. Pode-se observar na expansão que os picos referentes aos carbonos C1 e C5, da porção enaminona, C7 e C8, da região aromática, são mais intensos para o isômero A, por ser o

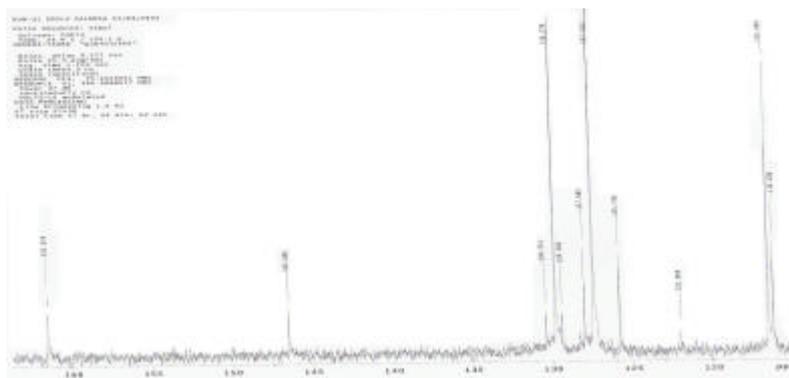
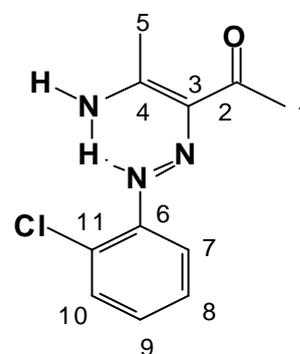


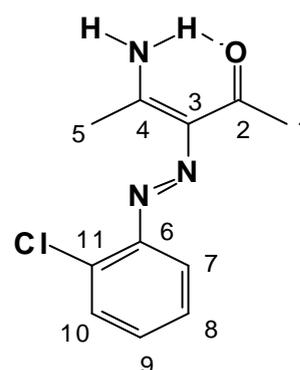
Figura 9: Expansão do espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 do **4b**.

isômero majoritário em solução (Figura 9). Nota-se, também, que alguns sinais do isômero B não foram registrados no espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 , assim como no de RMN ^1H em CDCl_3 e DMSO-d_6 , já relatados, indicativo de que há uma menor população dessa espécie. Nas azo-enaminonas descritas em literatura, o carbono metílico (C1) do grupo acetila envolvido em ligação de hidrogênio intramolecular $\text{NH}\cdots\text{O}$ apresenta sinal de deslocamento químico d 31,44 e em d 26,39 quando não forma essa ligação.¹² A ligação intramolecular $\text{NH}\cdots\text{O}$ provoca uma maior desproteção dessa metila pela migração de carga para o oxigênio da carbonila, deslocando o sinal para um campo mais baixo. O composto **4b**, apresenta sinais em d 31,58 para o isômero minoritário e em d 28,00 para o majoritário, referentes ao carbono C1 (Esquema 15). Pela disposição relativa dos grupos ligados aos carbonos olefínicos C3 e C4, confere-se aos isômeros as denominações 4-(E)-amino-3-[(E)-2-clorofenildiazônio]pent-3-en-2-ona, para o isômero majoritário, e 4-(Z)-amino-3-[(E)-2-clorofenildiazônio]pent-3-en-2-ona, para o isômero minoritário.

A formação de ligação de hidrogênio intramolecular $\text{NH}\cdots\text{O}$ confere ao isômero minoritário a forma Z, e a ligação intramolecular $\text{NH}\cdots\text{N}$ do isômero majoritário é responsável pela forma E. Como justificativa da formação dessas configurações geométricas, propõe-se que, durante o ataque nucleofílico a 4-amino-pent-3-en-2-ona (**1a**)



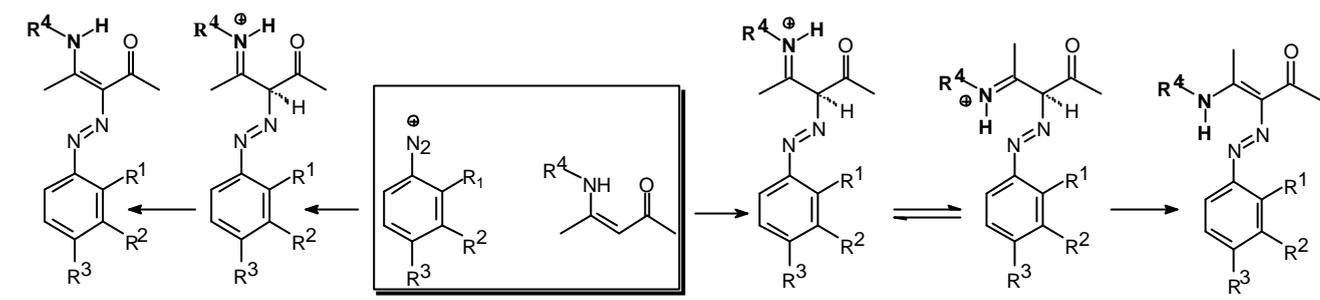
Isômero A minoritário



Isômero B majoritário

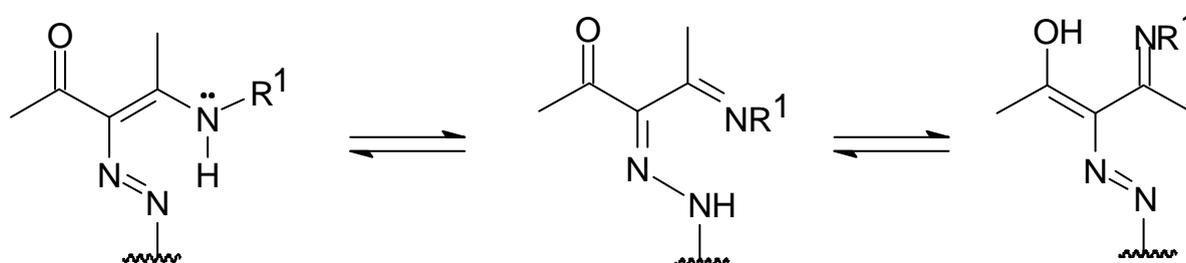
Esquema 15:

e, também, seus derivados N-substituídos ao nitrogênio do íon diazônio, o carbono C3 da β -enaminona, inicialmente hibridizado em sp^2 , passa por intermediário em sp^3 . O caráter s da ligação (anteriormente π) nesse intermediário reacional permite a rotação da ligação dos carbonos C3-C4, modificando o arranjo da ligação de hidrogênio intramolecular (ver esquema 16).



Esquema 16

Produtos de acoplamento azo com enaminonas podem existir em várias formas tautoméricas: azo-hidrazônio, cetoimino-enaminona e ceto-enólico (Esquema 17).



Esquema 17

Em RMN ^{13}C , o composto **4b** mostra sinais de deslocamento químico da carbonila em $d(C=O)$ 197,68 para o isômero majoritário e $d(C=O)$ 198,31 para o minoritário, muito próximo do deslocamento químico da enaminona de partida $d(C=O)$ 196,12.⁶ Esse dado evidencia a integridade da carbonila, que exclui a existência de tautomerismo ceto-enólico.

O carbono do anel aromático (C6) ligado ao nitrogênio N3, denominado carbono *ipso*, apresenta sinal em d 146,46, do qual comparando estes sinais com o de azo-enaminonas descritas em literatura, onde a forma azo apresenta sinal (d 153,00) e forma hidrazo sinal (d 141),^{10,12} observa-se que o sinal apresenta valor intermediário, revelando que o isômero geométrico A exibe comportamento tautomérico azo-hidrazônio, sendo, esses dados condizentes com a estrutura proposta.

A determinação estrutural em análise de raios-X do retículo cristalino (Figura 10) do composto **4b**, revela a forma azo do isômero geométrico majoritário. No entanto, os comprimentos de ligações na parte enamino C3=C4-N1 e diazenil C3-N2=N3 (ver Tabela 4) apresentam valores intermediários aos respectivos parâmetros de comprimentos de ligações simples e duplas, justificado pela deslocalização de elétrons π nesses grupos. Esse efeito é assimétrico sendo mais intenso na porção enamino e pode ser julgado por diferentes contribuições de várias formas de ressonância para o estado fundamental da molécula, incluindo a ressonância na porção enamínona H2N1-C4=C3-C2=O1. A intensificação das ligações intermoleculares são decorrentes desse efeito mesomérico.

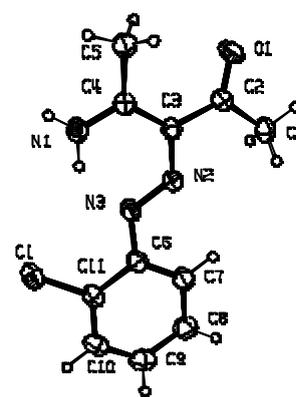


Figura 10: Difratograma de Raio X do **4b**.

Tabela 4: Parâmetros geométricos selecionados do **4a** (distância em Å e ângulos em °).

Parâmetros	Valor
Cl-C11	1,737 (3)
N1-C4	1,306 (3)
N2-N3	1,276 (3)
N2-C3	1,370 (3)
N3-C6	1,416 (3)
C3-C4	1,423 (3)
C4-N1-H1	121 (2)
C4-N1-H2	114,4 (19)
H1-N1-H2	124 (3)
N3-N2-C3	118,7 (2)
N2-N3-C6	113,78 (19)

O empacotamento molecular do retículo cristalino (Figura 11) revela a formação de ligação intermolecular entre o N1, do grupo amino de uma molécula, com o O1, da outra molécula, de comprimento N1-H1...O1 2.862(3 Å) e ligação de hidrogênio intramolecular entre o N1, do grupo amino e o N3 do grupo azo. (Tabela 5)

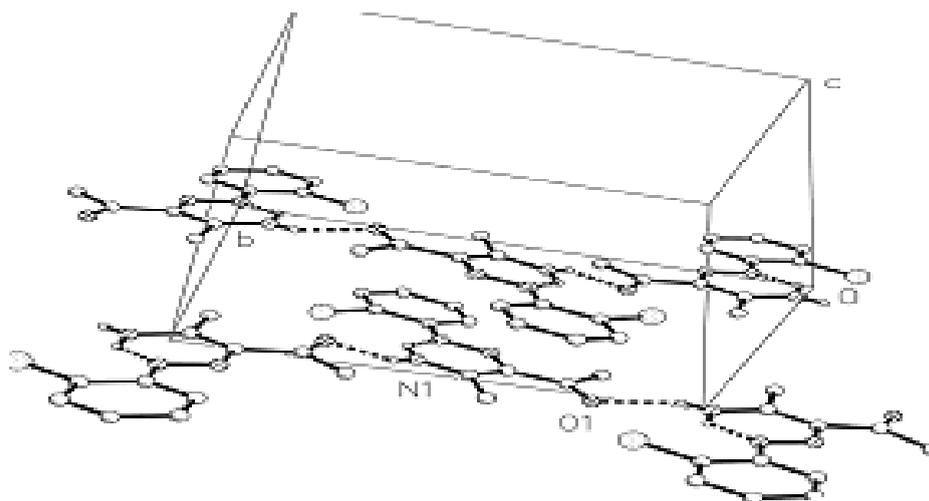


Figura11: Empacotamento molecular e ligação de hidrogênio Inter e intramolecular do **4b**.

Tabela 5: Parâmetros geométricos selecionados do **4b** (distância em Å e ângulos em °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
Composto 4b				
N1-H2...N3	0.94(3)	1.79 (3)	2.559 (3)	137 (3)
N1-H1... O1 ⁱ	0.82(3)	2.109(3)	2.862 (3)	155(3)

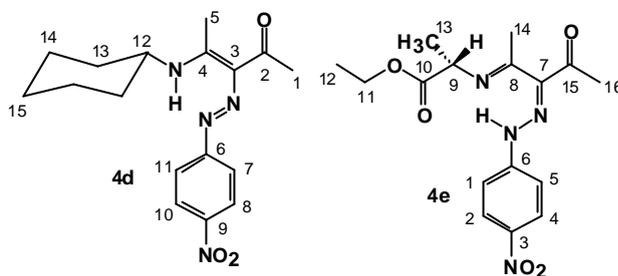
Evidencia-se, portando, a existência da forma tautomérica azo-hidrozoônio, sendo que há predominância da forma azo, corroborados, também, pelo maior caráter de dupla ligação N=N, (1,276 Å), quando comparado com os valores de comprimentos de ligação simples N-N (1,41 Å), e duplas (1,23 Å).^{3,6}

Assim, o composto **4b**, apresenta configuração e conformação favorável para formar ligação de hidrogênio intramolecular homonuclear curta $NH \cdots N$ com o nitrogênio $N \cdots N$ distantes de 2.561(3 Å). Isto favorece a migração do hidrogênio no tautomerismo. A formação de ligação de hidrogênio intramolecular $NH \cdots N$, a coplanalidade do anel

aromático com a enaminona e a conjugação de elétrons- π dentro do grupo C7-C6-N3-N2 confere planaridade à molécula.

Isomerismo semelhante aos caracterizados nos compostos **4a**, **4b** e **4c** são observados nas azo-enaminonas 4-ciclo-hexamino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (composto **4d**) e 4-[1-(S-metil)-etanoato de etila]amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (composto quiral **4e**), derivados de aminas secundárias, ambos apresentados neste trabalho, exibindo também isômeros geométricos e comportamento tautomérico.

O espectro de RMN ^1H do composto **4d**, apresenta sinal de ligação de hidrogênio intramolecular $\text{NH}\cdots\text{N}$, referentes a isômeros geométricos, em δ 14,52 e δ 15,04, respectivamente, em CDCl_3 e $\text{DMSO}-d_6$, também revelado no



composto **4e** em δ 14,51 e δ 15,59 (CDCl_3) e em δ 15,19 ($\text{DMSO}-d_6$). Os sinais de RMN ^1H do composto **4e** em CDCl_3 apontam ainda a existência de duas formas tautoméricas em solução, reforçado pela duplicidades de sinais exibidos (quatro dupletos) na região de hidrogênios ligados a carbonos aromáticos (H7/11 e H8/10) com perfil característico de aromático *para*-substituído, também apresentado no composto **4d**. No RMN ^{13}C ambos os compostos mostram sinais que evidenciam a existência de isômeros geométricos em solução de CDCl_3 : δ (C1) 25,15 e δ (C1) 31,82, do composto **4d**, δ (C16) 26,63 e δ (C16) 31,82, do composto **4e**, referentes ao carbono da metila do grupo acetila. As diferenças de intensidade de sinais apresentados nos espectros desses compostos indicam a predominância de um dos isômeros geométricas (Figura 12), sendo a forma E majoritária, que apresenta comportamento tautomérico azo-hidrazônio.

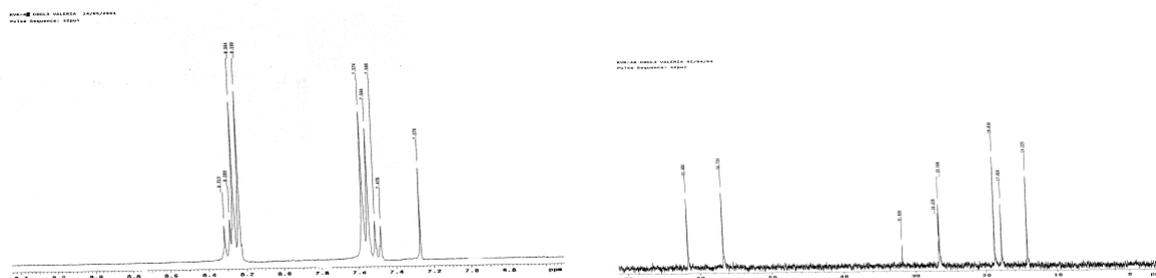


Figura 12: Expansão do RMN ^1H (esquerda), expansão do RMN ^{13}C (direita) em CDCl_3 do **4e**.

O sinal do carbono *ipso* (C6) do composto **4e**, em δ 143,26 do isômero majoritário, muito próximo à referência de compostos hidrazo puros reportados em literatura,^{8,10,12} indica a formação preferencial do tautômero hidrazo. Foi revelado também, o sinal relativo ao isômero azo minoritário em δ (C6) 149,32, deslocado para um campo mais baixo que a forma hidrazo, causado pela maior deslocalização de elétrons π , devido à conjugação de duplas ligações do anel aromático com a porção N2=N3-C7=C8-N4.

A análise de raios-X do composto **4e** (Figura 13) mostra que o tautômero hidrazo 4-[1-(S-metil)-etanoato de etila]imino-3-(4-nitrofenilhidrazo)pent-3-en-2-ona, como sendo o isômero majoritário. Pode-se observar nos comprimentos de ligações C7-C8 (1,487 Å), com caráter apenas de ligação simples $Csp^2 - Csp^2$, e C8=N4 (1,279 Å), característico de dupla ligação,¹ que o grupo imino mantém sua integridade no cristal. Analogamente, azo-enaminonas derivadas de enaminonas alifáticas e aminas secundárias com grupos volumosos,^{1,8,12} apresentam predominantemente o grupamento imino puro, mais fortemente estabilizado.

Os comprimentos de ligação C7=N3 (1,322 Å) e N3-N2 (1,323 Å) são intermediários aos de ligações simples e duplas,¹ por causa do efeito de ressonância no grupamento hidrazo (característico do tautomerismo) que se estende ao anel aromático. Esse efeito somado à sustentação da ligação dupla do grupo imino, confere à estrutura molecular uma coplanaridade em toda a sua extensão, exceto na metila quiral.

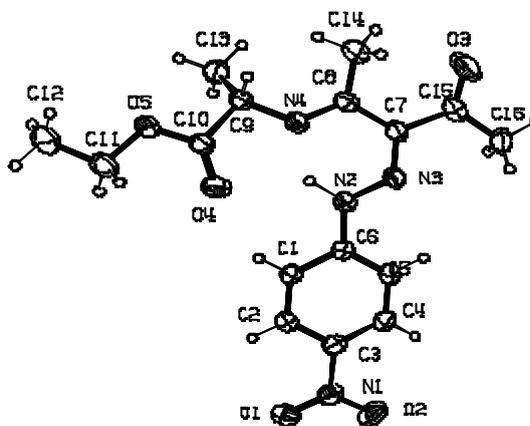


Figura 13: Raio-X do composto **4e** (quiral).

Esse composto distingue-se dos demais já analisados, pelo fato de não apresentar ligação de hidrogênio intermolecular (apresenta apenas ligação intramolecular $NH \cdots N$), pois não tem hidrogênio altamente polarizado, ligado a átomos de oxigênio e nitrogênio, o que resulta numa interação menos intensa entre suas moléculas. Diante disso, apesar de

ser o composto com maior massa molar dos apresentados neste trabalho, é o que tem o menor ponto de fusão (122.5° C – 125.2° C).

A análise de raio-X do composto **4d** não foi realizada. Entretanto, devido à semelhança estrutural e de comportamento, apresentado nos estudos de RMN ¹H e RMN ¹³C, em comparação ao composto **4e** e outros compostos citados em literatura,^{1,12} pode-se julgar que esse composto, também, exibe comportamento tautomérico azo-hidrazônio no isômero majoritário, com predominância da forma hidrazo.

Estudo Solvatocrômico.

Figueiredo e colaboradores,⁴ usando método semiempírico de otimização geométrica AM1 e Oliveira e colaboradores,³ através de métodos computacionais *ab initio* fundamentada nas teorias *Hartree-Fock* (HF) e perturbação de segunda-ordem *Moller-Plesset* (MP2),³ sinalizaram que compostos azo-enaminonas são potenciais candidatos à aplicação em óptica não linear (ONL) de segunda ordem. Para ser empregado como SGH, um composto deve possuir um valor razoavelmente alto da primeira hiperpolarizabilidade (β) de segunda ordem. Entretanto, a medida β é uma propriedade intrínseca de uma única molécula e não garante efetivamente que o composto seja aplicável em SGH na sua forma cristalina e nem mesmo como filme polimérico.¹⁴

A presença de grupos receptores e doadores de elétrons ligados a um sistema conjugado de elétrons π (sistema *push-pull*), tem efeito no incremento da hiperpolarizabilidade β da molécula. A mobilidade de elétrons π é favorecida pela planaridade da molécula, que é reforçado pela presença de pontes de hidrogênio intramolecular. A hiperpolarizabilidade caracteriza a propriedade receptora de elétrons de uma molécula.²³ Tal variável não foi mensurada para os compostos analisados neste trabalho. Entretanto, moléculas que apresentam sistema *push-pull* de elétrons, em geral, são altamente solvatocrômicas, seus espectros na região de absorção do UV-visível mostram que há uma grande sensibilidade à variação de polaridade dos solventes, pois interferem nas transições de transferências de carga $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.²³ De fato, há uma correlação entre solvatocromismo e SGH, pois tais características estruturais, que conferem um alto valor da hiperpolarizabilidade β , também, influem num alto solvatocromismo. Portanto, o estudo solvatocrômico é uma medida indireta da primeira hiperpolarizabilidade β , e já tem sido reportado em trabalhos preliminares, para compostos que apresentam potencial aplicação à óptica não linear.^{14,15,16,18,21,22} . No estudo solvatocrômico a utilização de solventes próticos causa interferência na análise, devido à formação de ligação intermolecular soluto-solvente, competitivas às ligações soluto - soluto.¹⁴ . Por este motivo, só empregamos solventes apróticos.

Os comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) e a absorvidade molar ($E_{\text{máx}}$) máximos dos compostos estudados, exibidos nos espectros de absorção do UV-visível, estão

relacionados na tabela 6, na qual os solventes apróticos estão organizados em ordem decrescente de suas constantes dielétricas ϵ (polaridade do solvente).

Tabela 6: Dados solvatocrômicos de absorção máxima no UV-visível, para as azo-enaminonas em solventes apróticos.

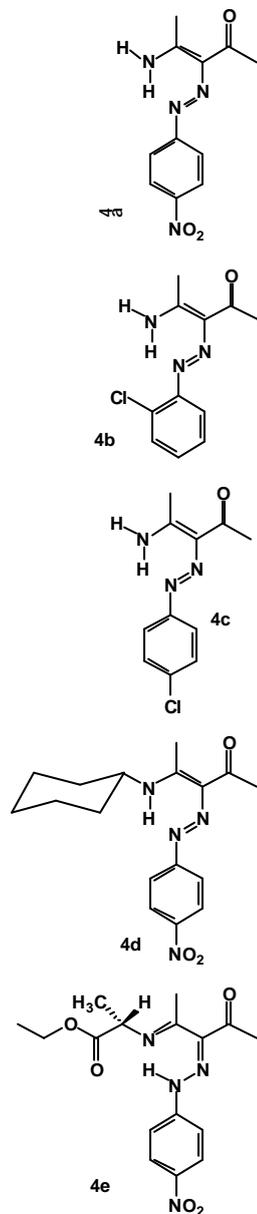
Solvente ^a	Azo-enaminonas									
	4b		4c		4a		4d		4e	
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$								
DMSO	-	-	240	9479	-	-	231 ^b	8203	-	-
	257 ^b	6660	289	10102	-	-	284 ^b	6107	-	-
	344 ^b	6299	366	17191	419	22975	397 ^b	15963	395	27509
Acetonitrila	255	7901	248	8375	-	-	231 ^b	10561	^c	^c
	290	7252	289	8948	-	-	285 ^b	7661	^c	^c
	375	16424	366	15251	404	25383	397 ^b	20681	^c	^c
Acetona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	295	5400	-	-	-	-	-	-
	375 ^b	15834	366	9842	397	14973	394	1477	390 ^b	26922
Diclorometano	-	-	240	13410	-	-	-	-	-	-
	257	7254	289	14343	-	-	-	-	-	-
	345	6871	366	24420	396	17137	393	25329	377	14937
Clorofórmio	256	16067	-	-	-	-	-	-	-	-
	293	14084	294	8696	-	-	-	-	-	-
	372 ^b	17124	365	15362	397	21991	394 ^b	21529	394	24775

^a os solventes têm procedência merck. ^b $\epsilon_{\text{máx}}$ obtido em duplicata ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

^c não foi feito nesse solvente

As absortividades molares para os máximos de absorção ($\epsilon_{\text{máx}}$) associados as transições eletrônicas, apresentaram valores da ordem $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para os compostos em todas as bandas de absorção reveladas. Esse dado evidencia que as transições eletrônicas atribuídas as azo-enaminonas são unicamente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ uma vez que a transição eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ têm $\epsilon_{\text{máx}}$ abaixo de $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.²³

As azo-enaminonas com o anel aromático cloro substituído apresentaram três



Esquema 18

bandas de absorção, em contrastes às que contém o substituinte nitro (NO₂), que exibiram uma única banda de absorção, exceto **4d**, em DMSO e acetonitrila, na qual foram reveladas três bandas. É notável a influência do substituinte cloro na posição do anel, na polaridade dos compostos **4b** (*o*-cloro) e **4c** (*p*-cloro). O primeiro tem menores valores de $E_{m\acute{a}x}$ em DMSO (solvente de maior constante dielétrica ϵ) e menores valores de $E_{m\acute{a}x}$ em clorofórmio (solvente de menor constante dielétrica ϵ), enquanto que o segundo diverge apresentando valores de $E_{m\acute{a}x}$ comparativamente mais elevados em DMSO. Este fato, sugere que **4c** tem maior polaridade que **4b**. Vale ressaltar que, não foi observado um comportamento linear nos deslocamentos dos comprimentos de onda máximos relativos à mudança de solvente. Entretanto, nota-se que a terceira banda de absorção, em 366 nm do composto *p*-cloro substituído (**4c**), apresentou-se insensível à mudança de polaridade de solventes.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são mais sensíveis pela influência do grupo NO₂ do que quando o substituinte é o cloro (Tabela 6). Este fato se deve a maior capacidade em retirar elétrons do primeiro quando comparado ao cloro. Cálculos teóricos para azo-enaminonas análogas com substituintes cloro e nitro, mostraram que a primeira hiperpolarizabilidade β das *p*-nitro substituídas é consideravelmente maior.^{3,4} Os compostos *p*-nitro substituídos **4a**, **4d** e **4e** (Esquema 18) apresentaram comprimentos de onda mais

elevados (menor energia), indicando que a forte influência receptora de elétrons desse grupo contribui mais significativamente para o aumento da conjugação de elétrons π nessas moléculas. Aliado ao efeito receptor do *p*-nitro, a azo-enaminona **4a** apresenta o grupo amino NH₂, doador de elétrons, noutra extremidade da molécula que contribui mais intensamente para essa conjugação de elétrons (efeito *push-pull*), caracterizada pelo deslocamento batocrômico mostrado na ordem crescente de polaridade dos solventes (Tabela 7). Os cromóforos polares e os sistemas de elétrons π conjugados são

eletrostaticamente mais estabilizados por solventes de maior polaridade, conseqüentemente apresentam uma menor energia para a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$.

Verificou-se que a presença dos grupos ciclo-hexila em **4d** e (S-metil)-etanoato de etila em **4e**, ambos substituintes do H do grupo amino, tem considerável influência na planaridade e, por sua vez, na conjugação de elétrons na estrutura da molécula, pois esses compostos apresentaram comprimento de onda deslocado para valores mais baixos quando confrontados aos comprimentos de onda $\lambda_{\text{máx}}$ da **4a**. Todavia, têm comprimentos de ondas máximos $\lambda_{\text{máx}}$ mais elevados que os revelados para as azo-enaminonas *o*-cloro e *p*-cloro substituídas. Relembrando que esses compostos com o grupamento amino substituído prevalecem na forma hidrazo, no isômero majoritário, reduzindo a conjugação de elétrons π em toda a extensão da molécula, e que a planaridade não é alterada, evidência revelada no estudo de raios-X. Assim, a presença desses grupos doadores volumosos, aumenta a energia de transferência de carga HOMO-LUMO da banda $\pi \rightarrow \pi^*$. A substância **4d** exibiu, também, um leve deslocamento batocrômico na terceira banda de absorção, enquanto que, na **4e**, o deslocamento foi assimétrico. Além disso, esse composto quiral é o que manifestou os maiores valores de absorvidade molar máximo $E_{\text{máx}}$, sendo o composto de maior intensidade de absorção no UV-visível.

Comportamento eletroquímico.

Os compostos que apresentam sistema de elétrons π conjugados, assim como as azo-enaminonas, apresentam propriedades oxi-redutora.^{19,24} Os potenciais de oxidação e redução das azo-enaminonas sintetizadas foram investigados empregando-se a voltametria cíclica e voltametria de pulso. Essas técnicas eletroquímicas, retratam o comportamento redox de um sistema em um grande intervalo de potencial, além da dinâmica das reações de transferências de elétrons e, até mesmo, verificam a adsorção em eletrodo.²⁵

Os voltamogramas cíclicos das azo-enaminonas em estudo apresentam parâmetros de potenciais e correntes anódicos e catódicos (E_{pa} , E_{pc} e I_{pa} e I_{pc}), os quais estão ausentes no perfil da curva registrada para a solução do eletrólito de suporte tetrafluorborato de tetrabutilamônio. Os potenciais catódicos e anódicos dos compostos são mostrados na tabela 7.

Tabela 7: Potencias de oxidação e redução de algumas azo-enaminomas em solução de acetonitrila.

Azo - enaminonas ^c	Oxidação V vs Ag /AgCl						Redução V vs Ag /AgCl		
	E_{pa1}	E_{pa2}	E_{pa3}	E_{pa4}	E_{pa5}	E_{pa6}	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
4a^a	-1,4	-1,1	-0,3	0,07	0,6	1,0	- 0,93	-1,2	-1,5
4b^a	0,07	0,25	-	-	-	-	- 1,5	-2,3	-
4c^a	- 0,61	- 0,06	0,24	-	-	-	- 1,5	- 2,2	-
4d^b	- 0,30	0,30	0,50	-	-	-	- 0,98	- 1,3	- 1,6
4e^b	- 0,99	- 0,28	0,35	0,49	-	-	- 0,95	- 1,3	- 1,7

a= velocidade de varredura de 200 m V⁻¹s ; b=velocidade de varredura de 100 m V⁻¹s;
c= concentração aproximadamente de 1x10⁻³ mol L⁻¹ d= potencial dado em Volts (V)

O perfil do voltamograma cíclico da 4-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4a**) está representado na Figura 14. Quando se iniciou a varredura em potencial de 0,5V em direção a valores de potenciais mais negativos, três ondas catódicas foram ilustradas (E_{pc}). Para o composto **4a** tem-se processos de redução em $-0,93$; $-1,2$ e $-1,5$ vs Ag/AgCl e $-1,5$ V em torno de $-2,3$ V para os compostos 4-amino-3-(2-clorofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4b**) e 4-amino-3-(4-clorofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4c**). Seguindo a varredura foram verificadas as ondas anódicas (E_{pa}) em $-1,4$; $-1,1$; $0,3$; $0,07$; $0,6$ e $1,0$ V para **4a**. Os sinais anódicos referentes à **4b** verificados foram $0,07$ e $0,25$. As ondas anódicas, exceto os potenciais E_{pa1} e E_{pa6} , são dependentes do sinal catódico E_{pc1} de $-0,93$ V do composto **4a** (Figura 15). Os sinais anódicos posicionados em potenciais negativos são melhores ilustrados no perfil do voltamograma de pulso (Figura 16).

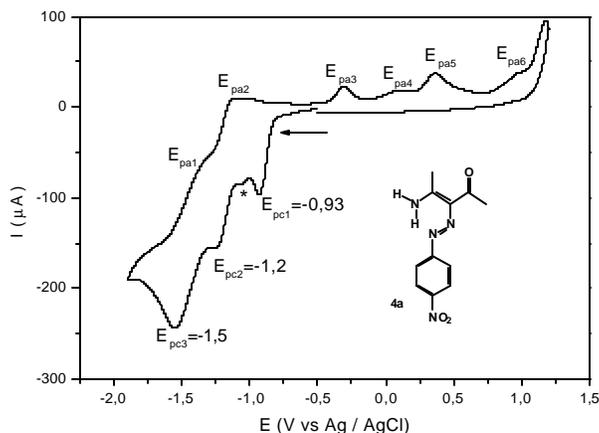


Figura 14: Voltamograma Cíclico do composto **4a**, $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$ a 25°C .

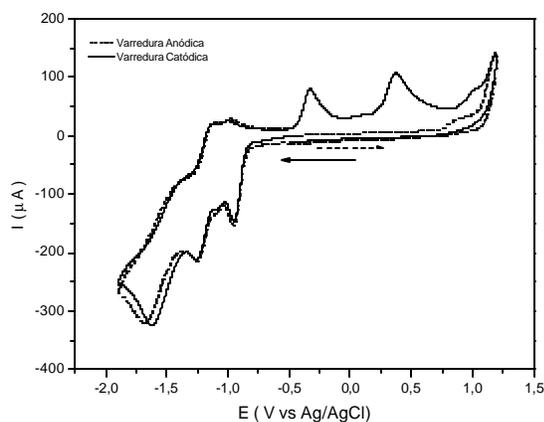


Figura 15: Voltamograma Cíclico do composto **4a**. $V 0, 2 \text{ V s}^{-1}$ a 25°C .

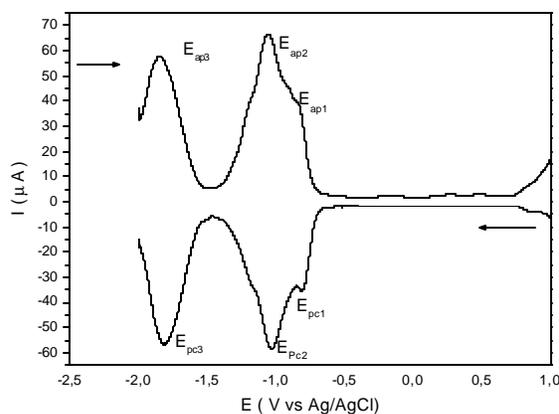


Figura 16 : Voltamograma de pulso do composto **4a**, $v = 0,025 \text{ V. s}^{-1}$ a 25°C

Os voltamogramas cíclicos do composto 4-ciclo-hexamino 3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4d**) e do composto 4-[1-(S-metil)-etanoato de etila]-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-onal (**4e**) exibem três ondas catódicas (Tabela 7). Semelhante a outras azo-enaminonas (**4a**, **4b**, **4c**) supracitadas, há sinais anódicos resultantes de uma reação acoplada ao processo de redução, visto que esses são dependentes da direção e velocidade de varredura, assim como ocorre para a *p*-nitro (**4a**) e *Orto* e *p*-cloro (**4b**, **4c**) azo-enaminona (Figura 17).

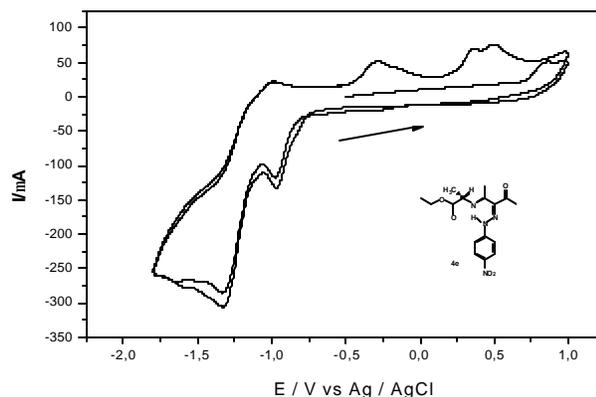


Figura 17: Voltamograma Cíclico do composto **4e** (quiral), $V=0,1V.s^{-1}$ a $25^{\circ}C$.

Os voltamogramas cíclicos da *p*-nitro-anilina e *o*-cloro-anilina foram, também, registrados em uma faixa de potencial de $-2,4$ a $-1,0$ V. O perfil da curva da *p*-nitro-anilina revelou uma onda catódica em $-1,4$ V com o correspondente sinal anódico em $-1,3$ V (E_{pa}) e uma outra onda catódica em $-2,3V$ (E_{pc2}). Na varredura anódica obteve-se E_{pa} em $-0,24$ e $0,14V$, ambos dependentes da E_{pc2} . Todavia, para a *o*-cloro-anilina nenhum sinal catódico ou anódico foi observado na faixa de potencial avaliada. Comparando os voltamogramas cíclicos da azo-enaminona com o perfil dos voltamogramas da anilina, os sinais E_{pc1} e E_{pc3} ilustrados (Figura 14) e E_{pc1} e E_{pc2} exibidos para *orto* ou *para*-cloroazoenaminona (**4b**, **4c**), podem ser atribuídos ao mesmo processo e, provavelmente, envolve o anel aromático. No caso da *orto* ou *para*-cloroanilina os sinais foram deslocados para potenciais mais negativos. Nos voltamogramas cíclicos da *p*-nitroazoenaminona apresentaram picos catódicos em $-0,93V$ que envolvem a redução do grupo nitro. Os sinais catódicos revelados nos voltamogramas cíclicos das azo-enaminonas e anilina que contêm o substituinte cloro indicam uma menor tendência para a redução com relação àquelas com o substituinte NO_2 . Esses resultados podem ser explicados, em parte, pela diferença da capacidade que os grupos NO_2 e cloro apresentam em retirar elétrons. Esses dados são coerentes com os

valores de $\lambda_{\text{máx}}$ referentes a energia para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ observado no estudo solvatocrômico.

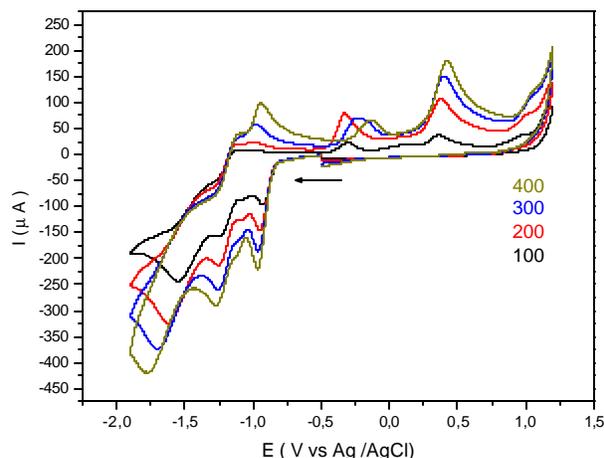


Figura 18: Voltamograma Cíclico do composto **4a**, $v = 0,1 - 0,4 \text{ s}^{-1}$ a 25°C .

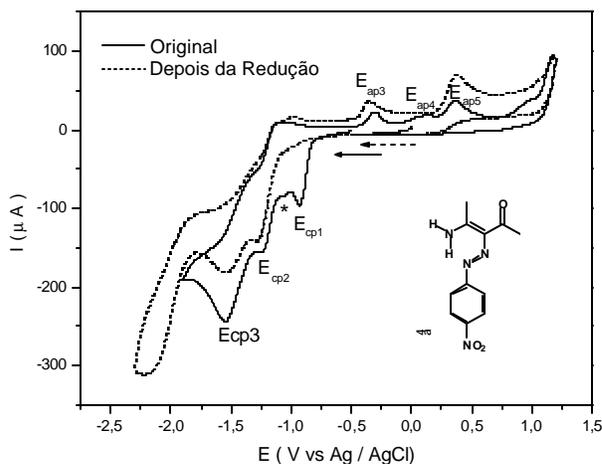


Figura 19: Voltamograma cíclico do composto **4a**, $v = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C .

O perfil da corrente versus potencial registrado para a **4a**, na faixa de potencial relatada, porém a 10°C , sugere que a reação química ocorrida envolve a espécie química formada na redução em E_{pc1} . Essa afirmação pode ser também efetuada ao avaliar o perfil dos voltamogramas cíclicos, registrados em diferentes velocidades de varredura (Figura 18). O perfil das curvas indica que com o aumento da velocidade de varredura há uma maior intensidade da corrente das ondas que se referem aos produtos dessas reações.

Os experimentos de eletrólise a potencial controlado desses compostos **4a** e **4b** com potencial aplicado após os sinais E_{pc1} e E_{pc2} , ilustraram, no caso do **4a**, uma mudança de coloração da solução de laranja para violeta, com consumo de $1 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$. Os voltamogramas cíclicos para os produtos formados após redução de **4a** e **4b** se encontram apresentados nas figuras 19

e 20 respectivamente. Como já mencionado, houve o desaparecimento da onda E_{pc1} (Figuras 19 e 20), resultados que sustentam que a reação química acoplada é dependente de E_{pc1} . Os produtos da eletrólise apresentaram ondas catódicas em $-2,15\text{V}$ (**4a**) e $-2,2\text{V}$ (**4b**) e ondas

anódicas em -1,80V (**4a**) e 0,27V (**4b**), porém, a fim de conhecer o(s) produto(s) e mecanismo de reação de eletrodo é necessário uma investigação posterior.

Os voltamogramas cíclicos para o composto **4a** registrados em uma faixa de velocidades de varreduras 0,1 à 0,8 V.s⁻¹, têm a corrente catódica e o potencial indicado na tabela 7. A análise dos dados obtidos para cada onda catódica (E_{pc1-3}) indica que o processo é controlado por difusão. O coeficiente de difusão para nitroazoenaminona oxidada (Do), obtido a partir de $I_{pc-1}v^{1/2}$, apresentado na figura 21, e da equação Randles Sevcick. (*)²⁵ é 8.4×10^{-5} cm².s⁻¹ para E_{pc1} . Para E_{pc2} e E_{pc3} , um comportamento semelhante foi verificados e têm valores similares de Do.

$$* I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (\text{eq.I}) \quad (\text{à } 298 \text{ K})$$

onde: n = número de elétrons envolvidos. A = área do eletrodo cm². D = coeficiente de difusão em cm². s⁻¹. v = velocidade de varredura V. s⁻¹. C₀ = concentração da espécie eletroativa mol. cm⁻³.

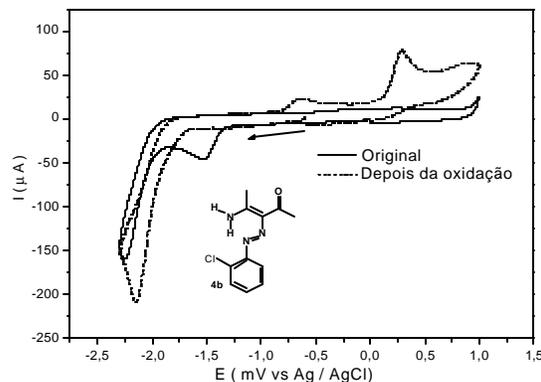


Figura 20: Voltamograma Cíclico do composto **4b**, $v = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25 °C

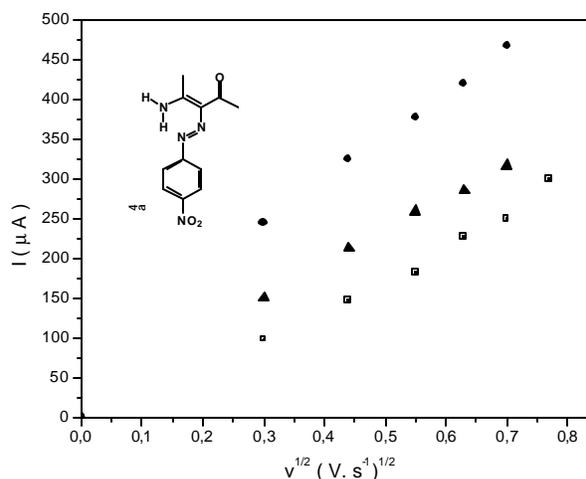


Figura 21: I_{cp} versus $v^{1/2}$ planejado para **4a** em solução de acetonitrila, \bullet : E_{cp1} ; \blacktriangle : E_{cp2} ; \blacksquare : E_{cp3} .

Conclusões.

Neste trabalho foram sintetizados cinco azo-enaminonas derivadas de aminas primárias, sendo três não relatadas na literatura: uma com substituinte *orto*-cloro na porção azo, outra com grupo ciclo-hexila na porção enaminona e a outra com um carbono assimétrico, cujo retículo cristalino foi pela primeira vez analisado;

O método de síntese a partir do sal de diazônio *in situ*, não produziu resultados satisfatórios, tendo em vista, a formação dos produtos de hidrólise e os baixos rendimentos das azo-enaminonas 4-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4a**) e 4-amino-3-(2-clorofenilazo) pent-3-en-ona (**4b**). O segundo método de geração a partir do sal tetrafluorborato de diazônio sólido, mostrou-se mais adequado à síntese de azo-enaminonas, obtendo-se apenas os compostos 4-amino-3-(4-clorofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4c**), 4-ciclo-hexamino-3-(4-nitrofenilazo) pent-3-en-ona (**4d**) e 4-[1-(S-metil-etanoato de etila)-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4e**).

Os compostos **4a**, **4b** e **4c** apresentaram isômeros geométricos, sendo que o isômero majoritário mostrou equilíbrio tautomérico azoenamino/hidrazoimino, prevalecendo o tautoméromer azoenamino em uma das suas formas geométricas.

Comportamento semelhante foi observado para o composto **4d**. A azo-enaminona 4-[1-(S-metil-etanoato de etila)-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona (**4e**), com carbono assimétrico exibiu isômeros geométricos, sendo que o isômero majoritário mostrou equilíbrio tautomérico azoenamino/hidrazoimino, prevalecendo o tautoméromer hidrazoimino, corroborado pelo monocristal revelado;

O estudo solvatocrômico sugere que as transições eletrônicas $\pi - \pi^*$ são mais sensíveis pela influência do grupo NO_2 do que quando o substituinte é o cloro. Os compostos para nitro substituídos apresentaram um pequeno deslocamento batocrômico na ordem crescente de polaridade dos solventes, indicando que a influência do grupo NO_2 contribui mais significativamente para a conjugação de elétrons π nessas moléculas, tendo por isso um maior efeito à atividade óptica não linear (ONL).

Os voltamogramas cíclicos revelaram que as azo-enaminonas que contêm o substituinte NO₂ (4a, 4b e 4c) apresentam menores valores de potencias de redução, comparando aos das azo-enaminonas *o*-cloro e *p*-cloro substituidas (**4a** e **4c**). Esses resultados pode ser explicado, em parte, pela diferença de capacidade que os grupos NO₂ e Cl apresentam em retirar elétrons.

Os voltamograma cíclicos revelaram que os compostos **4a**, **4b**, **4c**, **4d** e **4e**, há sinais anódicos dependentes dos processo catódicos. Esses resultados indicam que após redução dessa espécie tem-se uma reação química acoplada.

As potencialidades desses compostos à aplicação em óptica não linear (ONL) de segunda ordem para geração de segundo harmônico (GSH), demonstraram serem bastante promissoras, entretanto, faz-se necessário uma pesquisa mais extensa nesse campo ainda novo, com uma exploração mais ampla do comportamento eletroquímico desses compostos e, principalmente, no tocante ao efeito da quiralidade em tais estruturas moleculares e suas implicações à atividade em ONL.

Os estudos aqui apresentados mostraram que nas azo-enaminonas derivadas de enaminonas alifáticas de aminas secundárias predomina o agrupamento imino mais fortemente estabilizado. Isso foi confirmado pela análise de raios-X do composto **4e**, que mostra apenas o isômero hidrazo.

1. Generalidades - Aparelhos e Técnicas:

a - Medidas de ponto de fusão (PF).

Os pontos de fusão (PF) foram medidos em aparelho **Microquímica MQAPF- 301** e não foram corrigidos.

b – Espectros de absorção na região do ultravioleta – visível (UV-vis) e infravermelho (IV)

As medidas de absorção na região do ultravioleta e visível foram efetuadas em espectrofotômetro **UV-Vis-NIR Cary / 5E/ da Varian** e espectrofotômetro **HP modelo 8453A da Hewlett Packard**. Foram empregadas células de quartzo de caminho óptico 1,0 cm.

Os estudos solvatocrômicos foram obtidos através de pesagem direta de massa adequada ($c= 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) da espécie em um balão de 25 mL. Posteriormente retirou-se uma alíquota de 1mL transferindo-a para um balão volumétrico de 10 mL (processo feito em triplicata). Esses espectros foram registrados em relação a um branco. Os solventes no qual foram feito os registros foram dimetilsulfóxido, acetonitrila, acetona, diclorometano e clorofórmio.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de frequência de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ usando espectrofotômetro **ABB Bomen MB-Series GRAMS / 32 AI**. As amostras foram preparados na forma de pastilhas de KBr.

c – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em aparelhos **Gemani 300 da Varian**, operando em 300 MHz para ^1H e 75 MHz para ^{13}C . Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em ppm, tendo como padrão interno tetrametilsilano ou os solventes utilizados deuteroclorofórmio (CDCl_3) e d_6 -dimetilsulfóxido (DMSO-d_6). Os espectros são tabulados, quando for o caso, na ordem de números de núcleos, multiplicidades (s, simpleto; d, duplete; t, tripleto; q, quarteto; m, multiplete; sl, sinal largo) e a constante de acoplamento (J) em Hz.

d- Raio-X.

Os dados de Raios-X foram coletados em um **Difratômetro Nonius CAD - 4** do Instituto de Física / UFG.

e- Voltametria cíclica (VC) e de pulso diferencial (VPD).

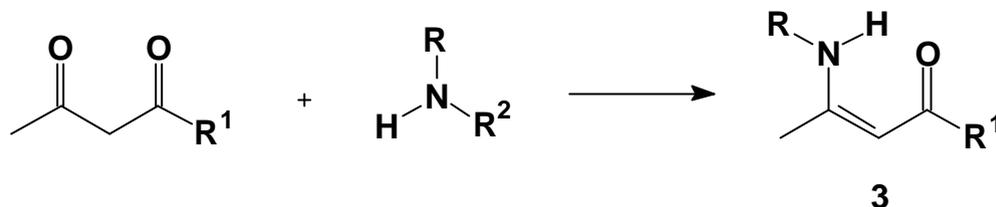
As medidas eletroquímicas de VC e VPD foram efetuadas com o uso de um potenciostato/galvanostato **Marca Princeton Applied Research (PAR) modelo 273A**. Foram adicionados 5 mL da solução de eletrólito de suporte de tetrafluorborato de tetrabutilamônio em acetonitrila $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à célula eletroquímica com fluxo de argônio durante 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se quantidade do composto suficiente para uma concentração de aproximadamente $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, provida de tampa de teflon com cinco orifícios, onde foram inseridos os eletrodos e o sistema para borbulhamento de argônio para permitir a remoção de oxigênio do meio. Os eletrodos de carbono vítreo (área de $0,082 \text{ cm}^2$), fio de platina e Ag/AgCl foram empregados respectivamente como: eletrodo de trabalho, auxiliar e de referência.

Os voltamogramas cíclicos, tanto do eletrólito como dos compostos, foram obtidos a uma dada velocidade de varredura após borbulhamento de argônio e agitação da solução. As velocidades de varreduras bem como as faixas de potenciais serão relatadas em cada casa, quando os resultados forem referidos.

2. Síntese das enaminonas.

2.1- Procedimento Geral:

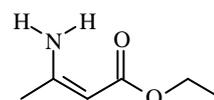
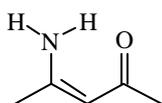


A uma solução de 50mL de acetilacetona ou acetoacetato de etila, sob banho de gelo e agitação magnética constante, adicionou-se 5 mmol da amina. Em seguida, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por 24 horas à temperatura ambiente. Adicionou-se 30 mL de solução de Brine e extraiu-se com CH_2Cl_2 (5 X 20mL), secou-se com MgSO_4 anidro, filtrou-se, o solvente foi evaporado e o resíduo purificado por destilação a vácuo.

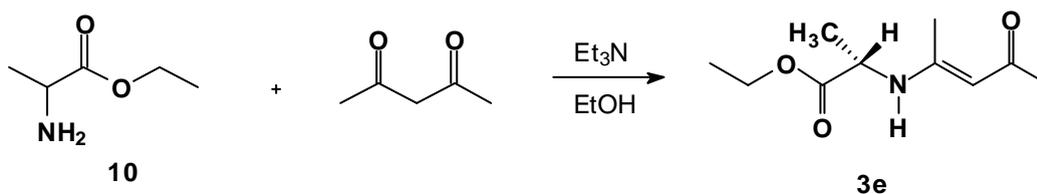
Obs.: para as enaminonas **3a** e **3b** a fonte de amina foi uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH).

3a - $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, 75% de rendimento.

3b - $\text{R}^1 = \text{OCH}_2\text{CH}_3$, 72% de rendimento



2.2 - Síntese da 4-[1-(-S-metil)-etanoato de etila]-amino-pent-3-en-2-ona.



Uma solução com 9,8667g (64,5mmol) de (S) -2-animopropanoato de etila (**10**) em 6,6mL de acetilacetona, 10 mL trietilamina e 10mL de etanol absoluto. A solução ficou em

agitação, a temperatura ambiente, por 18 horas. Evaporou-se o solvente e faz extração com CH_2Cl_2 e água. Secou-se a fase orgânica com MgSO_4 . Filtou-se e evaporou-se o solvente. Obtendo-se 7,7571g do produto (**3e**) como óleo amarelo. 69,92% de rendimento.

Nota sobre a síntese: Foi usada na dissertação sem purificação prévia.

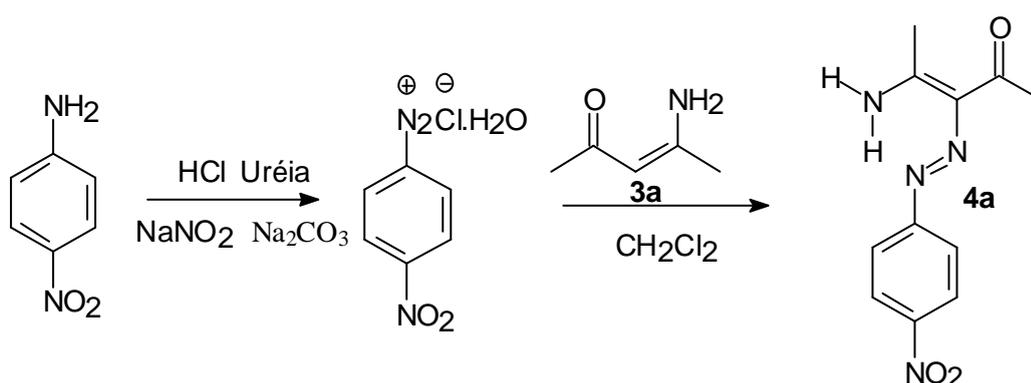
RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): d 2,01 (3H, s); d 1,88 (3H, s); d 5,01 (1H, s); d 1,48 (3H, d); d 4,199 (4H, q); d 1,26 (3H, t); d 10,89 Sl.

RMN de ^{13}C (75MHz, CDCl_3): d 28,43 (CH_3); d 195,05 ($\text{C}=\text{O}$); d 95,92 (CH); d 160,94 (C_0); 18,33 (CH_3); d 51,00 (CH); d 28,61 (CH_3); d 171,61 ($\text{C}=\text{O}$); d 60,98 (CH_2); d 13,63 (CH_3).

Dept (CDCl_3): d 13,63 (CH_3); d 18,61 (CH_3); d 18,33 (CH_3); d 28,43 (CH_3); d 95,91 (CH); d 50,99 (CH); d 60,97 (CH_2).

3.0 - Sínteses das azo - enaminomas **4a** e **4b** procedimento adaptado da referência 4

.1 - Síntese da 4-amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona.



Utilizou-se 1,3832g (10mmol) de 4-nitroanilina (**1a**), foram dissolvidos em 6mL de solução de HCl 6 mol L^{-1} diluído em 10 mL de água previamente gelada, sob banho de gelo e vigorosa agitação magnética. Adicionou-se 0,8625g (12,5 mmol) de NaNO_2 em 15 mL de água resfriada . Rapidamente, adicionou-se 28 mg de uréia e a solução foi neutralizada com

adição do sólido Na_2CO_3 até pH levemente ácido. A solução passou de amarelo para amarelo-esverdeado efervescente. Por fim, adicionou-se 0,9956g (10 mmol) de 4-aminopent-3-en-2-ona (**3a**) dissolvida previamente em 20 mL de CH_2Cl_2 resfriado. Imediatamente, a solução ficou vermelho intenso, e houve formação de sólido, que foi recolhido por filtração a pressão reduzida, fornecendo 0,9166g do **4a**. PF: 193,4-194,5 $^\circ\text{C}$

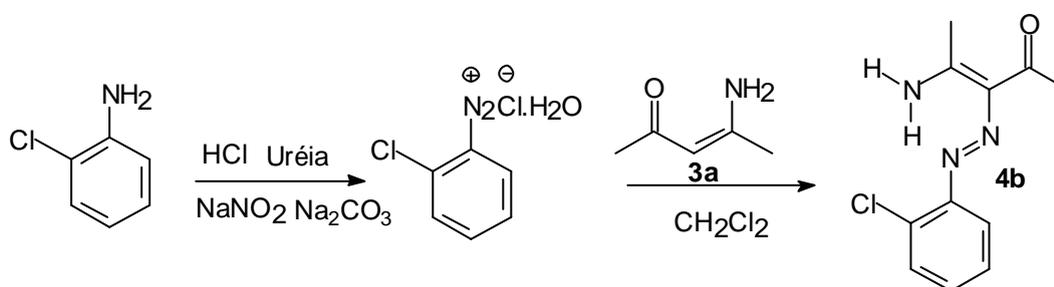
O sobrenadante “amarelado” transferiu-se para um funil de decantação, a fase orgânica foi tratada com MgSO_4 anidro, fez-se uma filtração simples diretamente no balão e o solvente foi evaporado e o resíduo foi solubilizado com etanol a quente, deixou-se esfriar ambiente, em seguida, adicionou-se éter de petróleo até turvar, levou-se ao freezer. O precipitado foi recolhido, fornecendo 0,1138g do **4a**. PF: 193,4-194,5 $^\circ\text{C}$, como sólido vermelho. Massa total 1,0304g, rendimento estimado de 41%.

Nota sobre a síntese: O aspecto amarelado é característico do produto de hidrólise na reação onde o grupo NH_2 é substituído por OH.

IV(KBr): 3448, 3190, 1636, 1584, 1514, 1313 e 805 cm^{-1}

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) do isômero majoritário: d 2,57 (3H, s); d 2,60 (3H, s); d 7,63 (2H, d, $J=8,85\text{Hz}$); d 8,29 (2H, d, $J=8,85\text{Hz}$); d 14.32(1H, sl).

3.2 - Síntese da 4-amino-3-(2-clorofenilazo)pent-3-en-2-ona.



1,2830g (10 mmol) de 2-cloroanilina (**1b**), foram dissolvidos em 6mL de solução de HCl 6 mol L^{-1} diluída em 10 mL de água previamente gelada, sob banho de gelo e vigorosa agitação magnética. Observou-se a formação de um sólido brando em suspensão. Adicionou-se vagarosamente uma solução previamente gelada com

0,9771g(14 mmol) de NaNO_2 em 15 mL de água, tratou-se com 26,2 mg de uréia e solução foi neutralizada com adição do sólido Na_2CO_3 até pH levemente ácido. Adicionou-se lentamente uma solução previamente gelada de 0,9960g (10 mmol) de 4-amino-penta-3-em-2-ona (**3a**) em 20 mL de CH_2Cl_2 . A solução ficou amarela intensa e houve formação de sólido. O sólido amarelo foi recolhido por filtração à pressão reduzida, fornecendo 0,8172g do **4b**. PF: 189,0-191°C.

O sobrenadante foi transferido para um funil de decantação, a fase orgânica foi recolhida em um béquer. Lavou-se o funil com 15 mL de CH_2Cl_2 que também foi recolhido no béquer, secou-se com MgSO_4 anidro, filtrou-se, e o solvente foi evaporado e o resíduo foi solubilizado com etanol aquecido, deixou-se esfriar ambiente, levou-se ao freezer, fornecendo 0,1152g do **4b** como sólido amarelo, PF: 189,0 - 191,7°C. Massa total 0,9324g, rendimento estimado 39 %.

IV (KBr): 3459, 3224, 1634, 1570, 1442, 1363, 756 cm^{-1} .

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) isômero majoritário: d 2,58 (3H, s); d 2,60 (3H, s); d 7,18 (1H, t, J=7,8Hz); d 7,32 (1H, t, J=7,5Hz); d 7,46 (1H, d, J=7,5Hz); 7,79 (1H, d, J=7,8Hz) d 14,88 (sl).

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) isômero minoritário: d 2,52 (3H, s); d 2,64 (3H, s); d 14,00 (1H, sl);

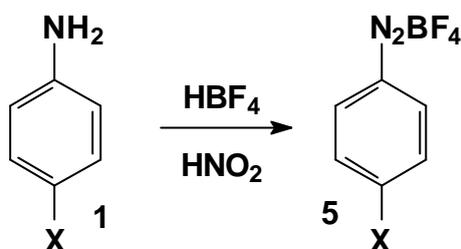
RMN de ^1H (300MHz, DMSO-d_6) isômero majoritário: d 2,44 (3H, s); d 2,50 (3H, s); d 7,26 (1H, t, J=8,40Hz); d 7,39 (1H, t, J=7,35Hz); d 7,56 (1H, d, J=7,35Hz); d 7,70 (1H, d, J=7,8Hz); d 12,75(sl)

. RMN de ^1H (300MHz, DMSO-d_6) isômero minoritário: d 9,80(1H, sl);

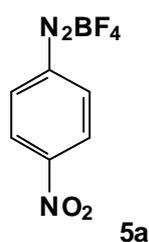
RMN de ^{13}C (75MHz, CDCl_3) isômero majoritário: d 25,94 (CH_3); d 28,00 (CH_3); d 166,18 (CH); d 125,79 (CH); d 127,41 (CH); d 129,77 (CH); d 146,46 (CH); d 161,52 (C_o); d 197,68 (C=O); d 130,27 (C_o); d 121,98 (C_o).

RMN de ^{13}C (75MHz, CDCl_3) isômero minoritário: δ 26,56 (CH_3); δ 31,58 (CH_3); δ 116,49 (CH); δ 127,98 (CH); δ 198,38(C=O); δ 129,37 (C_0)

4.0 - Sínteses dos Sais Tetrafluorborato de Arenodiazônio: Procedimento Geral (adaptação. da ref. 26).

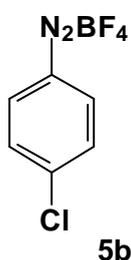


24,5 mmol de *p*-anilina(1), foram dissolvidos em 13 mL do ácido tetrafluorborato (HBF_4) 48% p/p, em banho de gelo e sob agitação magnética. Após a dissolução completa da solução, adicionou-se, gota-a-gota, uma solução previamente gelada com 25 mmol de NaNO_2 em 3,4 mL de água. Houve liberação de um gás castanho. Após a adição completa da solução de NaNO_2 , deixou-se em agitação por alguns minutos e, em seguida filtrou-se com um funil de vidro sinterizado. O resíduo foi lavado com 20 mL de HBF_4 48% p/p gelado, 20 mL de álcool etílico 96% p/p e por fim várias vezes cuidadosamente com éter etílico. Deixou-se secar ambiente de um dia para outro. Fornecendo o sólido como é indicado para cada caso abaixo . **5a** $\text{X} = \text{NO}_2$, Sólido amarelo, rendimento 58%.



PF:144,2 °C IV (KBR): 3361; 3026; 2279; 1537; 1028; 740 cm^{-1} .

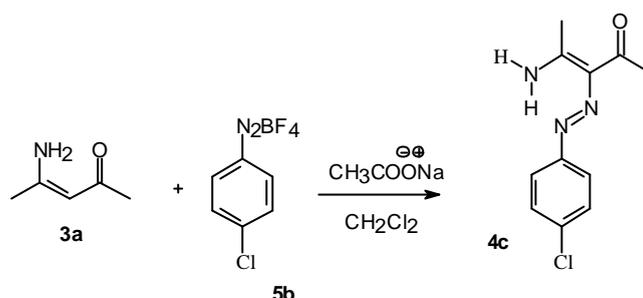
5b $\text{X} = \text{Cl}$, Sólido Branco, rendimento 46%.



PF: 128,8 °C. IV(KBr): 3499, 3080, 1081, 1033, 842 cm^{-1} .

5.0 - Sínteses das azo-enaminomas 4c, 4d e 4e (adaptado da referência 8).

5.1 - Síntese da 4-amino-3-(4-clorofenilazo) pent-3-en-2-ona.



Uma solução de 0,2170g (2 mmol) de 4- amino-pent-3-en-2-ona (1a) em 20 mL de CH_2Cl_2 adicionou-se, sob banho de gelo e forte agitação magnética 0,5094g (6,21mmol) de CH_3COONa e 0,4580g (2,00 mmol) de tetraflourborato de p-clorobenzenodiazono (**5b**), que foi deixada em agitação e banho de gelo por 2 horas. Após esse tempo reacional, deixou-se em repouso por alguns minutos em banho de gelo, houve precipitação de sólido amarelo que, filtrou-se em funil em vidro sinterizado e o sólido foi deixado secar ao ar. Obtendo-se 0,3282 g de sólido amarelo impuro. PF: 160-170°C. O solvente do sobrenadante foi concentrado fornecendo 0,1660g de resíduo amarelo. Juntou-se as massas e essa foi purificada como descrito abaixo.

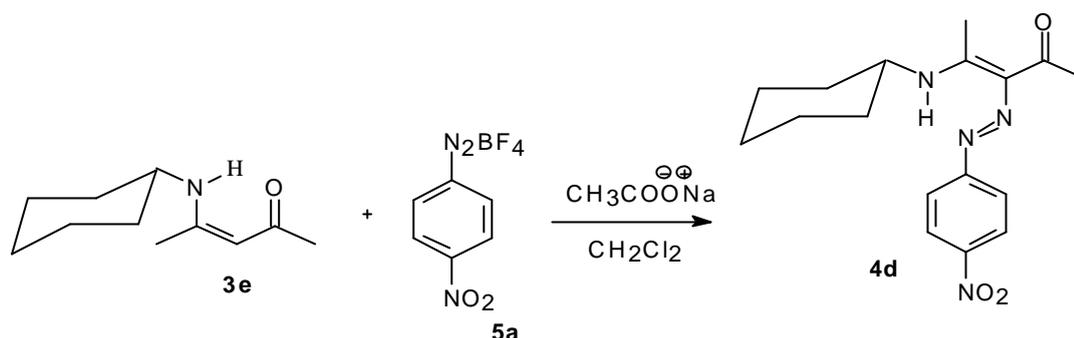
5.1.1- **Purificação:** Recristalização com Tolueno/Acetato de etila. Fornecendo 0,3466g do composto (4c), como sólido amarelo (76% de rendimento). PF: 180,1 - 182,1° C.

IV(KBr): 3456, 3216, 1628, 1512, 1482, 1181, 1087 cm^{-1} .

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) isômero majoritário: d 2,57 (3H, s); d 2,60 (3H,s); d 7,38 (2H, d, J=8.7Hz), d 7,55 (2H, d, j=8,55Hz), d 13,51 (sl); d 6,46 (sl).

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) isômero minoritário: d 5,58 sl; d 11,10sl

5.2 - Síntese da 4-ciclo-hexamino 3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona.



Uma solução de 0,4396g (2,43 mmol) de 4-ciclohexamino-pent-3-en-2-ona (**3d**) em 20 mL de CH_2Cl_2 , foi tratada com 0,5096g (6,21 mmol) de acetato de sódio. Adicionou-se 0,4755g (2,00 mmol) de tetrafluorborato de 4-nitrobenzenodiazó (**5a**), sob banho de gelo e forte agitação magnética por 2 horas. A solução que inicialmente era amarela foi mudando de cor para castanho que, ao final das 2 horas não houve formação de sólido. Evaporou-se o solvente e o resíduo castanho foi purificado como descrito abaixo.

5.2.1- Purificação: Recristalização com mistura 1:1 de dioxano / etanol, levou-se ao freezer e o solvente foi removido cuidadosamente com pipeta de paster. Obtendo-se 0,5124g de (**4d**), como sólido castanho PF: 171,7-172,0°C. (76 % de rendimento).

IV (KBr): 3114; 3077; 2920; 2851; 1660; 1587; 1375; 1144 cm^{-1} .

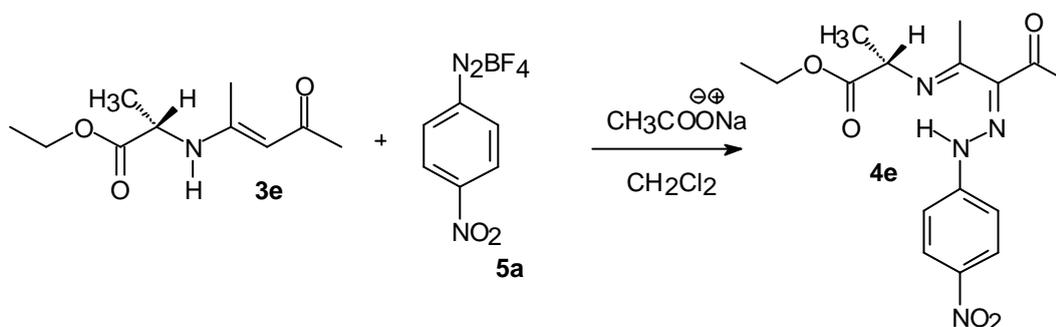
RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) isômero majoritário: d 1,46–2,99 (10H, m); d 2,55 (3H, s); d 2,57(3H, s); d 4,19-4,38(1H, m); d 7,57 (2H, d, $J=9,15\text{Hz}$); d 8,26(2H, d, $J=9,15\text{Hz}$); 14.32 (sl).

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) isômero minoritário: d 2,53 (3H,s); d 2,63(3H, s), d 7,50(2H, d, $J=9,0$); d 8,30 (2H, d, $J=9,0\text{Hz}$)

RMN de ^1H (300MHz, DMSO- d_6): d 1,40-2,02 (10H, m); d 2,45 (6H, s); d 3,53 (3H, s); d 3,92 (1H, m); d 7,67 (2H, d, J=9.15Hz); d 7,70 (2H, d, J=7.8Hz); d 8,27 (2H, d, J=9,15Hz); d 8,27(2H, d, J=9.0Hz); d 15,04(1H, sl).

RMN de ^{13}C (75MHz, CDCl_3): d 16,66 (CH_3); d 23,97 (CH_3); d 25,15 (CH_3); d 26,64 (CH_2); d 28,23(CH_2); d 31,83 (CH_2); d 32,91 (CH_2); d 53,57 (CH); d 115,79 (CH); d 119,05 (CH); 125,18 (CH); d 125,76 (CH); d 198,17 (C=O).

5.3 - Síntese da 4-[1-(-S-metil)-etanoato de etila] - amino-3-(4-nitrofenilazo)pent-3-en-2-ona.



Uma solução com 0,2022g (1,0 mmol) de 4[1-(-S-metil)-etanoato de etila]-amino-pent-3-en-2-ona (**3e**), adicionou-se 0.2022g (3,24 mmol) de acetato de sódio e 0,2417g (1,0 mmol) de tetrafluorborato de p-nitrobenzenodiazônio (**5a**), sob banho de gelo e forte agitação magnética por 2 horas. A solução mudou de cor de amarelo para castanho e não houve formação do sólido. Após 2 horas de reação, deixou-se a solução em repouso de um dia para outro a temperatura ambiente e não formou-se sólido. Então, o sólido foi concentrado e o resíduo lavado com CH_2Cl_2 , concentrou-se, formou-se um óleo, que deixado em repouso foi recristalizado. O sólido que se formou foi solubilizado com acetato de etila, depois adicionou-se éter de petróleo até turvar, o solvente foi removido com uma pipeta de paster. O sólido foi secado a pressão reduzida (pistola de Alberhalden) a 60°C por 2 horas. Obtendo-se 0,3141g de (**4e**) como sólido castanho. PF: $122,5\text{-}125,2^\circ\text{C}$ (89% rendimento).

IV(KBr): 32995; 2943; 2912; 1729; 1666; 1506; 1330; 1306; 1026 cm^{-1}

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): d 2.53 (3H, s); d 2.54 (3H, s); d 2.29 (3H,s); d 2.63 (3H,s); d 1.52 (3H,d); d 1.35 (3H,t); d 4.35- 4.27 (1H, q); d 4.55- 4.48 (1H, q); d 7.56 (2H, d, J=9.0Hz); d 8.25 (2H,d, J= 9,3Hz); d 7.39(2H,d,J=9.3 Hz); d 8.30(2H,d,J= 9.0Hz). d 15.59 sl; d 14.51 sl.

RMN de ^1H (300MHz, DMSO-d_6): d 2.45 - 2.51(3H, s); d 1.45 (3H,d); d 1.36(3H,t); d 4.30 - 4.21(1H, q); d 4.77- 4.70 (1H, q); d 7.73 (2H,d,J= 9.3Hz); d 8.30 (2H,d, J= 7.2Hz); d 7.60 (2H,d, J= 9,3Hz); d 8.27 (2H,d, J= 9.6Hz); d 14.51 (s); d 15.59 (s).

RMN de ^{13}C (75MHz, CDCl_3): d 143.26 (C_0); d 149.32 (C_0); d 1365.47 (C_0); d 164.87(C_0); d 56.76 (CH); d 173.37 (C=O); d 61.68 (CH_2); d 14.22 (CH_3); d 17.82 (CH_3); d 18.82 (CH_3); d 197.94 (C=O); d 26.63 (CH_3); d 31.82(CH_3), d 115.52 (CH), d 115.77 (CH); d 125.75 (CH); d 125.60 (CH). d 15.19 (s).

Dept(CDCl_3): d 14.22 (CH_3); d 17.82 (CH_3); d 18.81 (CH_3); d 26.54 (CH_3), d 31.82 (CH_3), d 56.72 (CH), d 61.68 (CH_2); d 115.51 (CH); d 115.77 (CH), d 125.61 (CH); d 125.75 (CH).

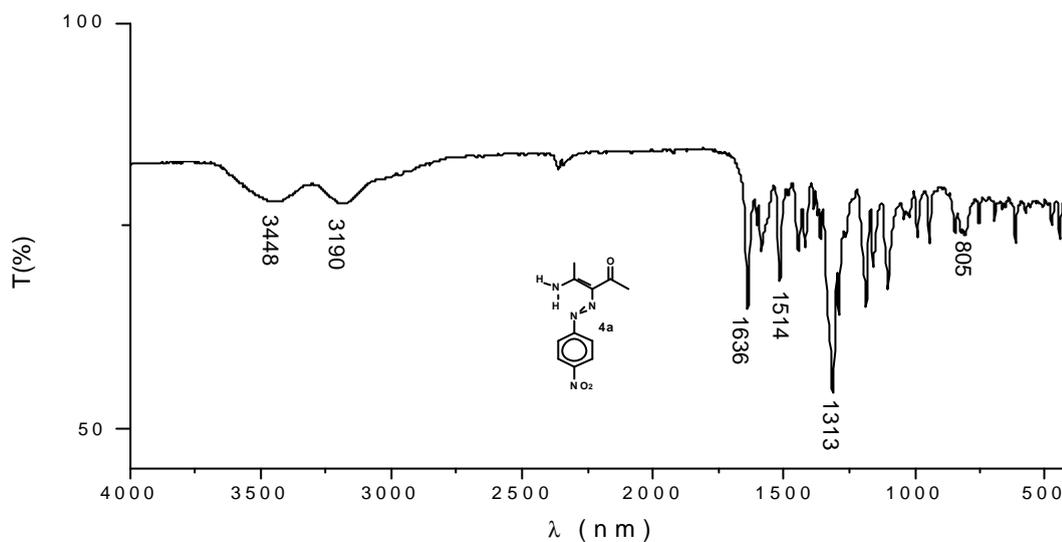


Figura 22: Espectro de infravermelho do composto **4a** em KBr

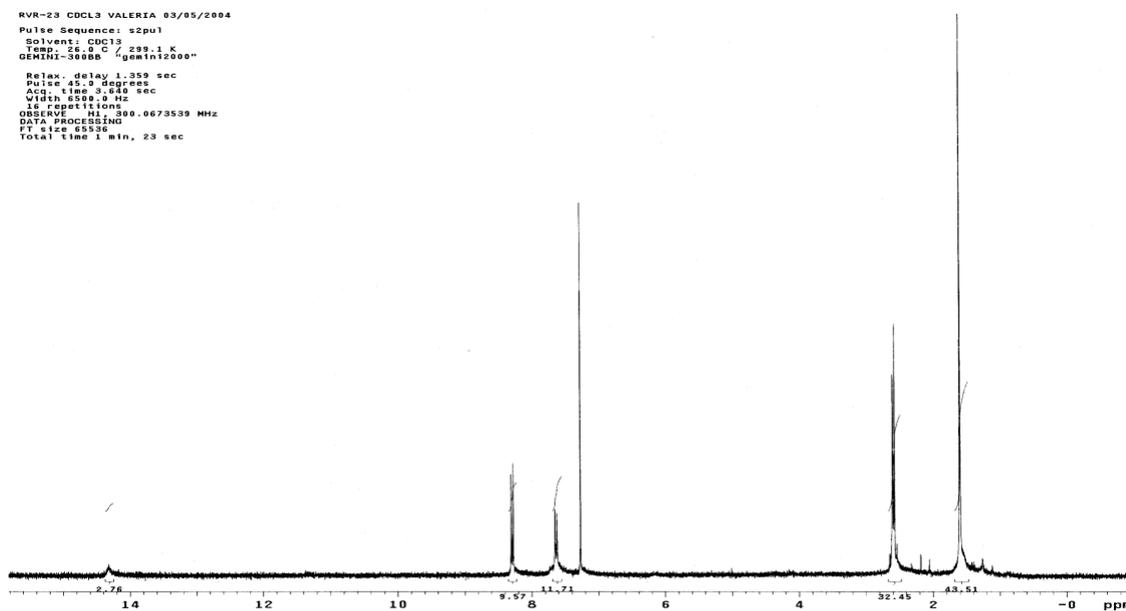


Figura 23: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$] do composto **4a**.

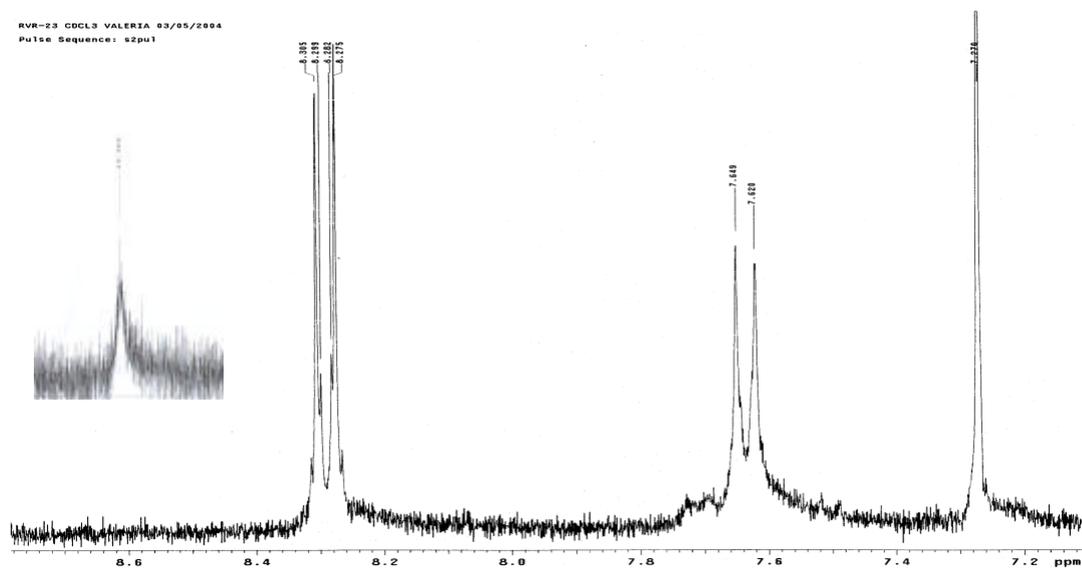
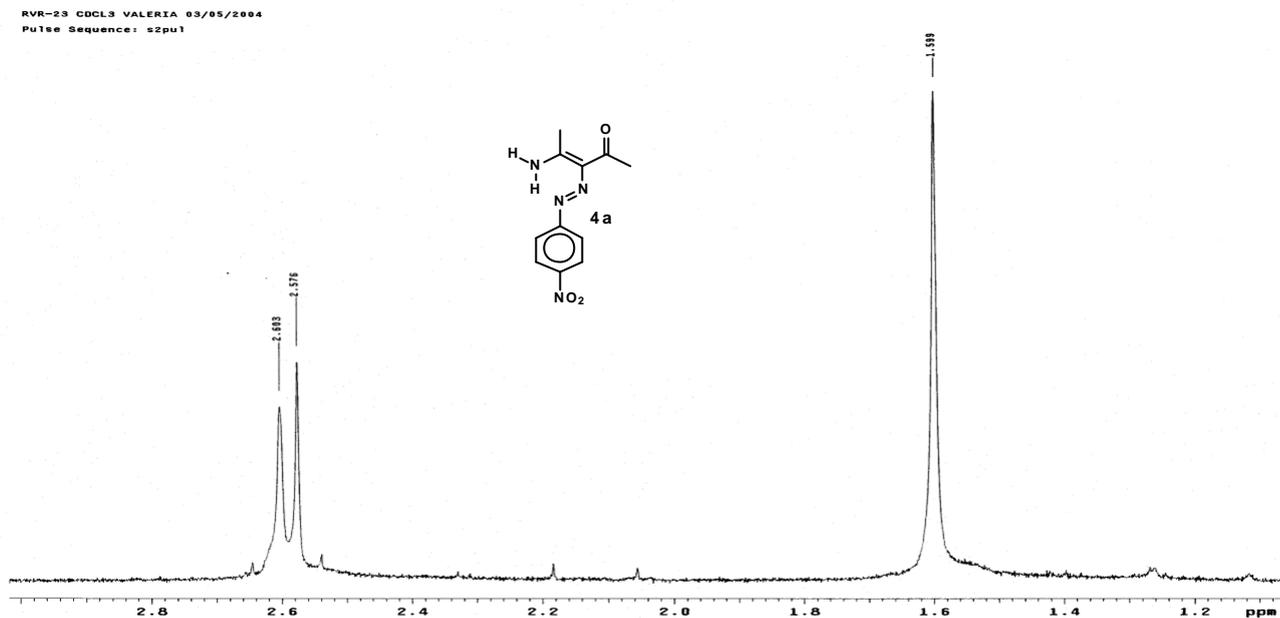
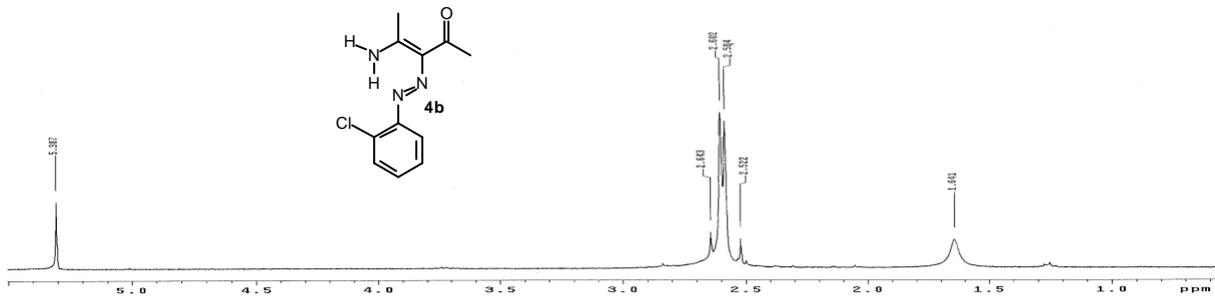
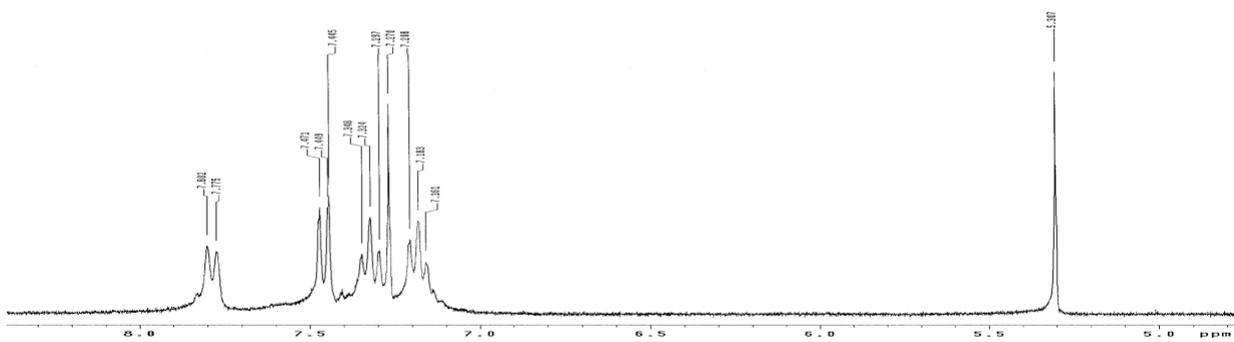


Figura 24: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **4a**. expansão

RVR-31PF CDCL3 VALERIA 03/03/03
Pulse Sequence: s2pu1



RVR-31PF CDCL3 VALERIA 03/03/03
Pulse Sequence: s2pu1



RVR-31PF CDCL3 VALERIA 14/11/03
Pulse Sequence: s2pu1

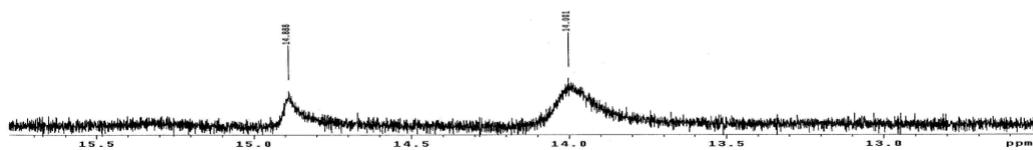


Figura 27: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do **4b**: expansão

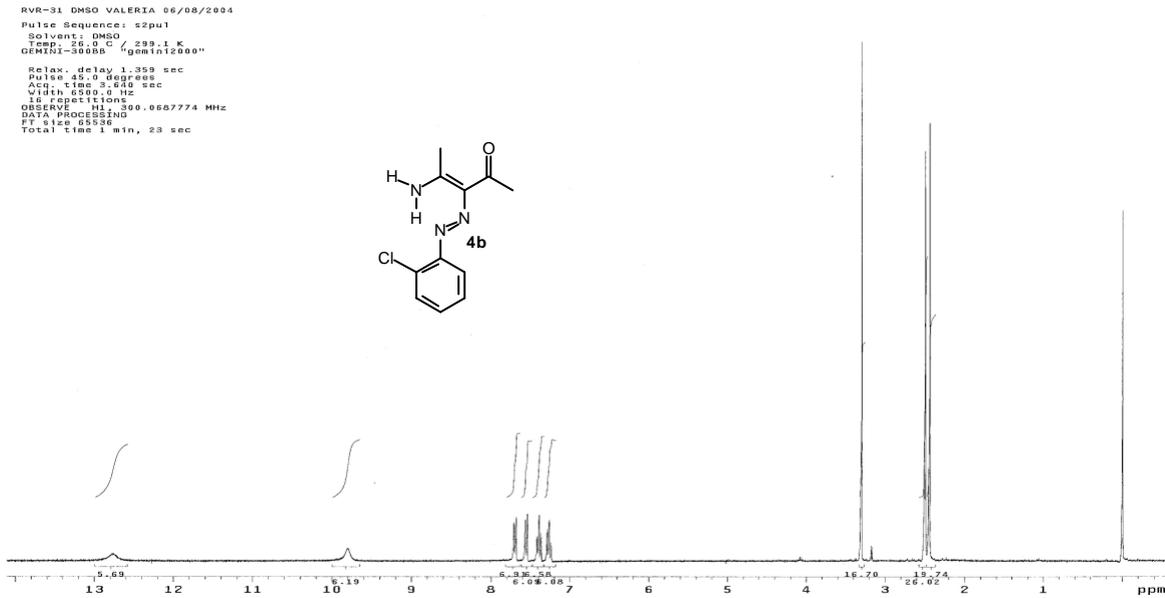


Figura 28: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300 MHz, DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$] do composto **4b**.

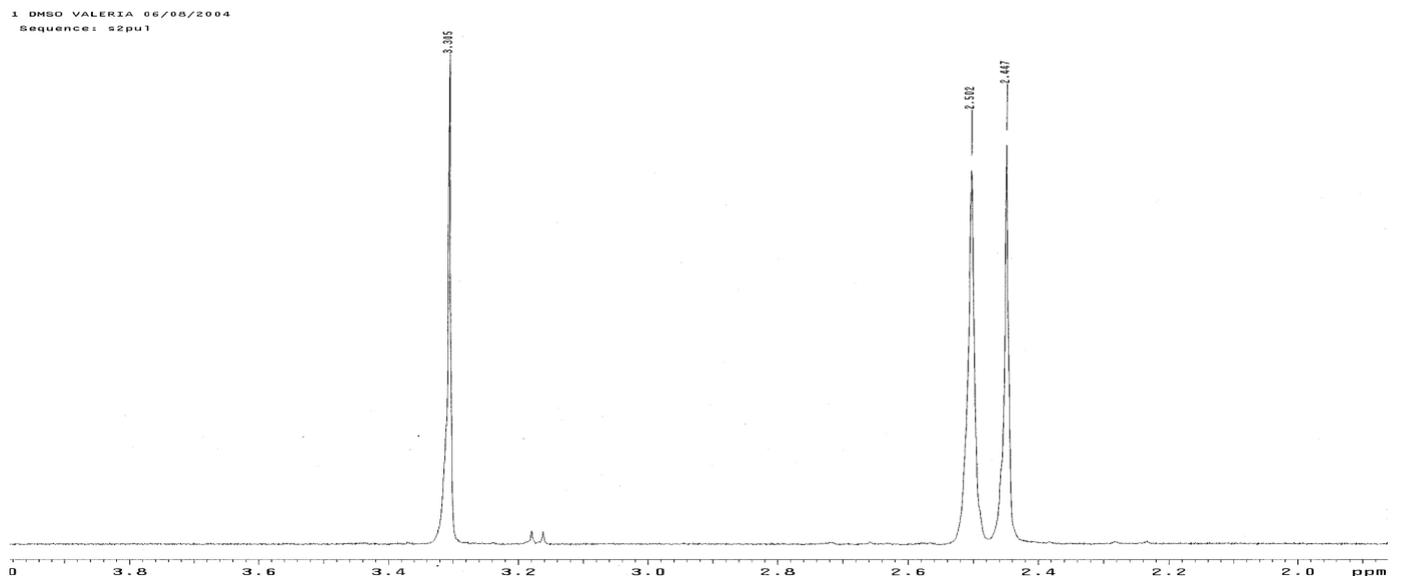
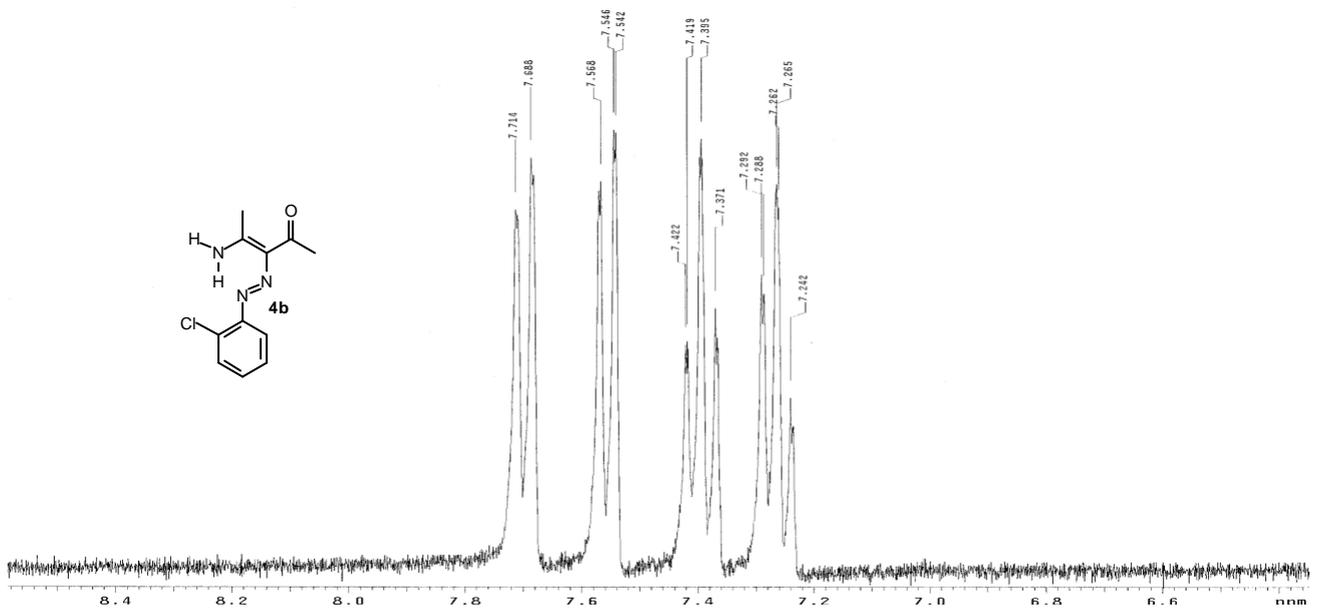


Figura 29: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO- d_6) do composto **4b**: expansão

RVR-31 DMSO VALERIA 06/08/2004
Pulse Sequence: s2pu1



RVR-31 DMSO VALERIA 06/08/2004
Pulse Sequence: s2pu1

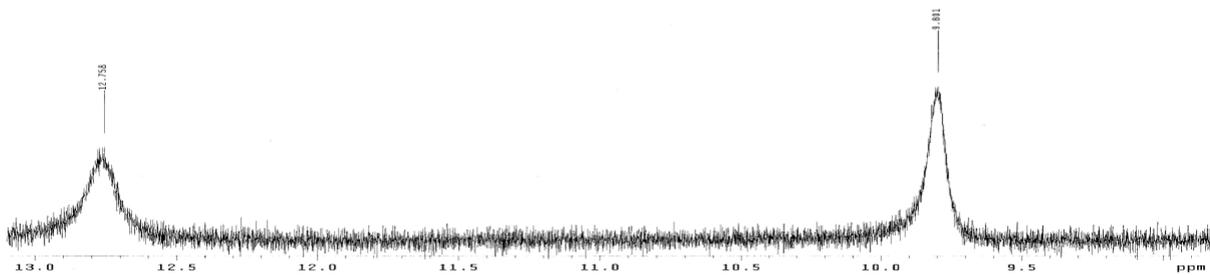
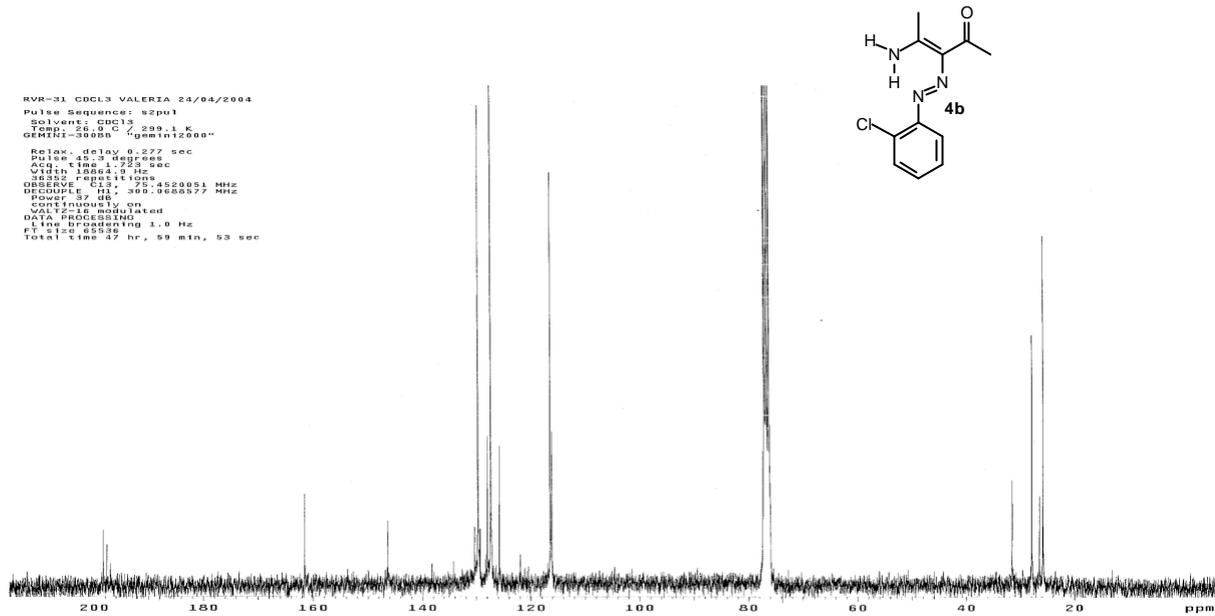
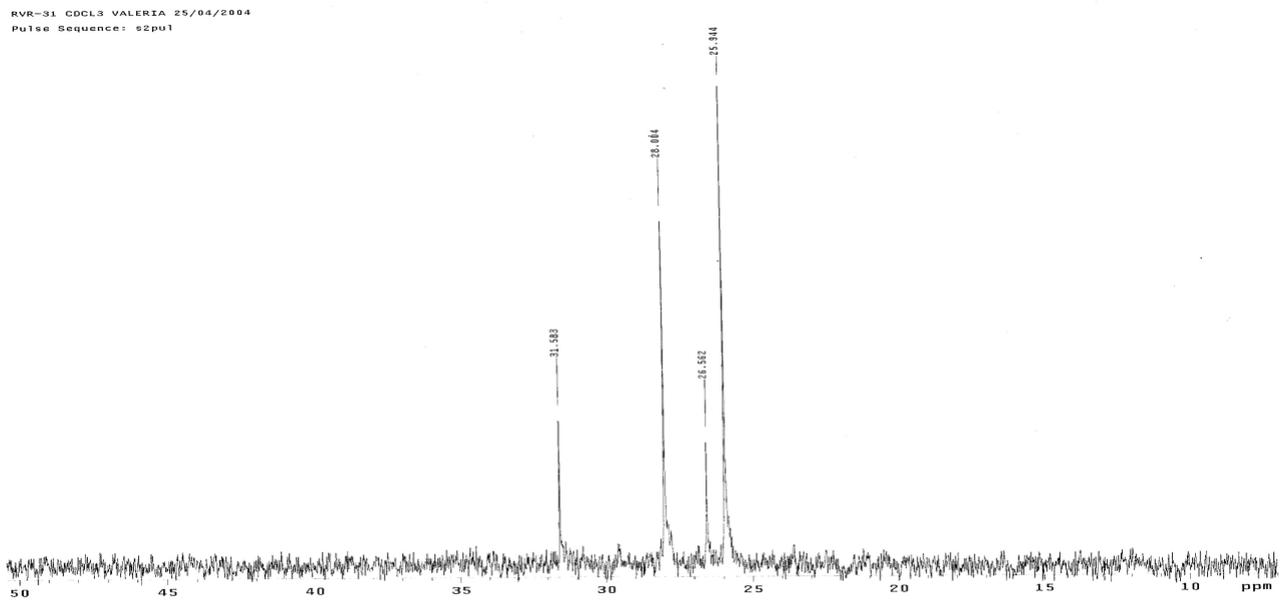


Figura 30: Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (DMSO-d₆) do composto **4b**: expansão



. **Figura 31:** Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto **4b**.



. **Figura 32:** Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto **4b**: expansão

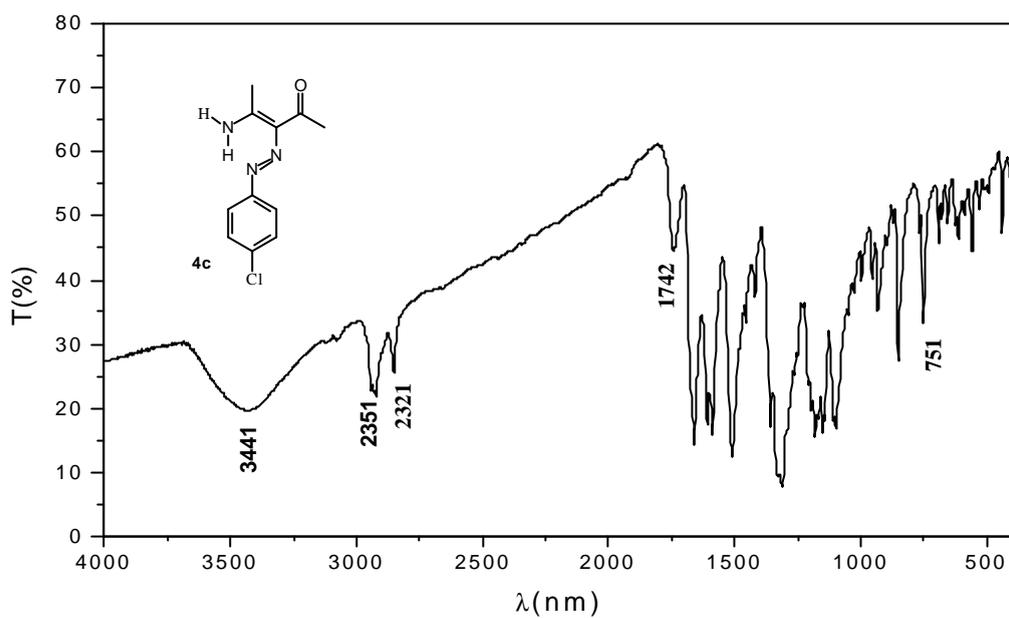


Figura 34: Espectro de IV do composto **4C** em KBr

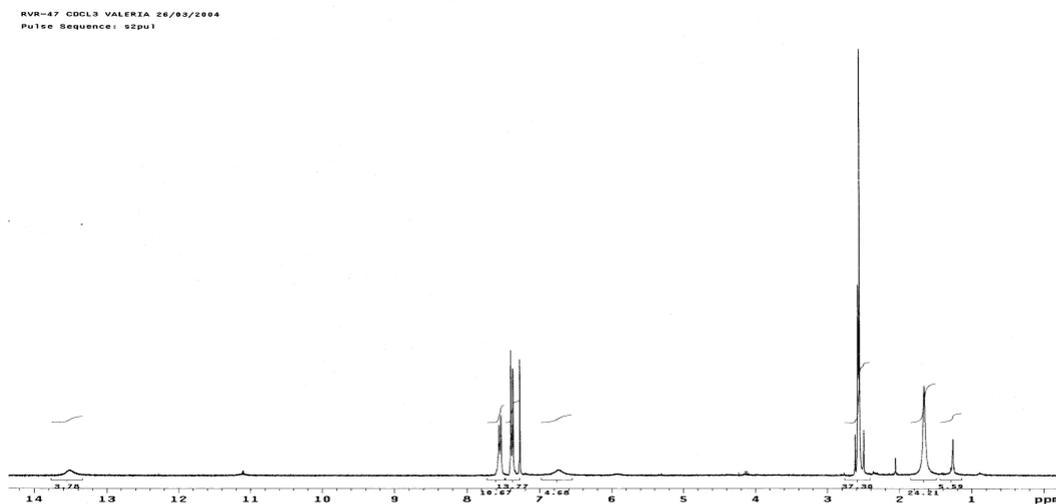


Figura 35: Ressonância Magnética Nuclear de ¹H [300 MHz, CDCl₃, δ(ppm)] do composto **4c**.

RVR-47 CDCL3 VALERIA 26/03/2004
Pulse Sequence: s2pu1

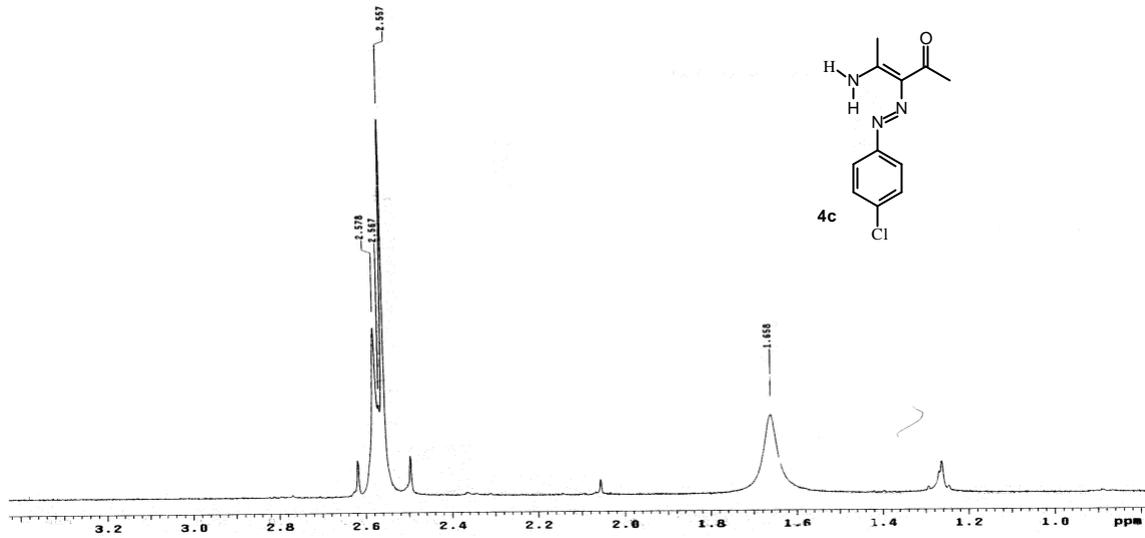


Figura 36: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **4c**: expansão

RVR-47 CDCL3 VALERIA 26/03/2004
Pulse Sequence: s2pu1

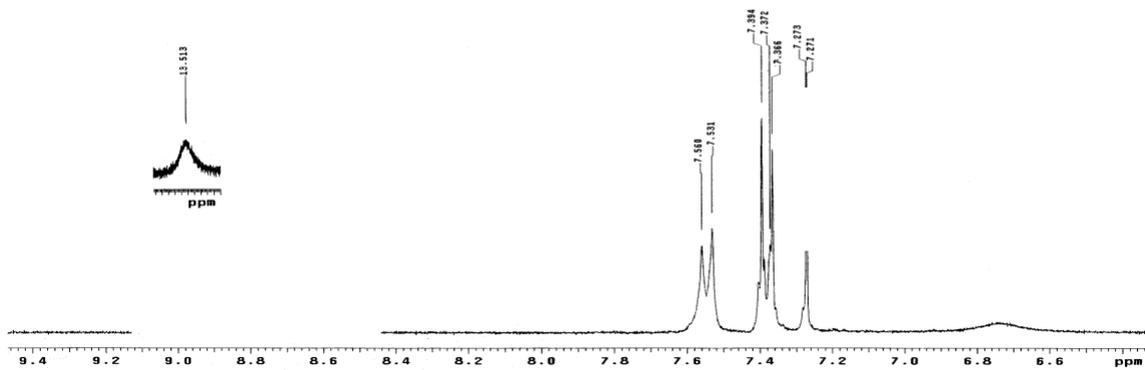


Figura 37: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **4c**: expansão

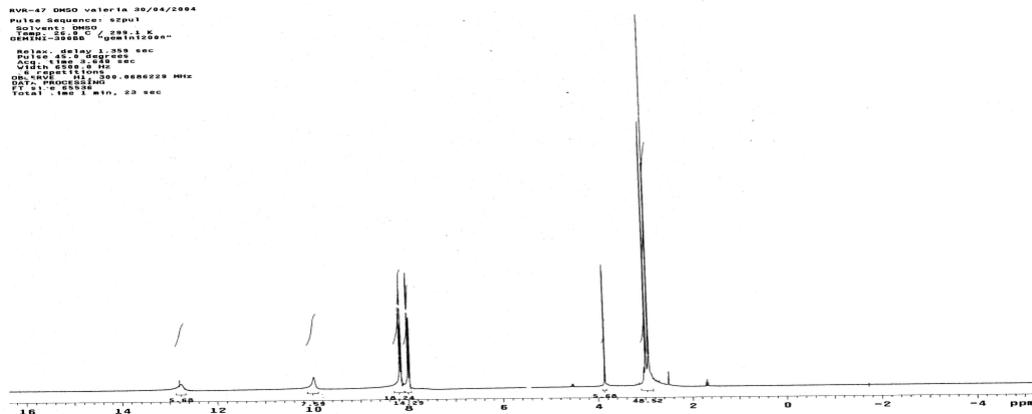


Figura 38: Ressonância Magnética Nuclear de RMN de ^1H [300 MHz, DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$] do composto **4c**.

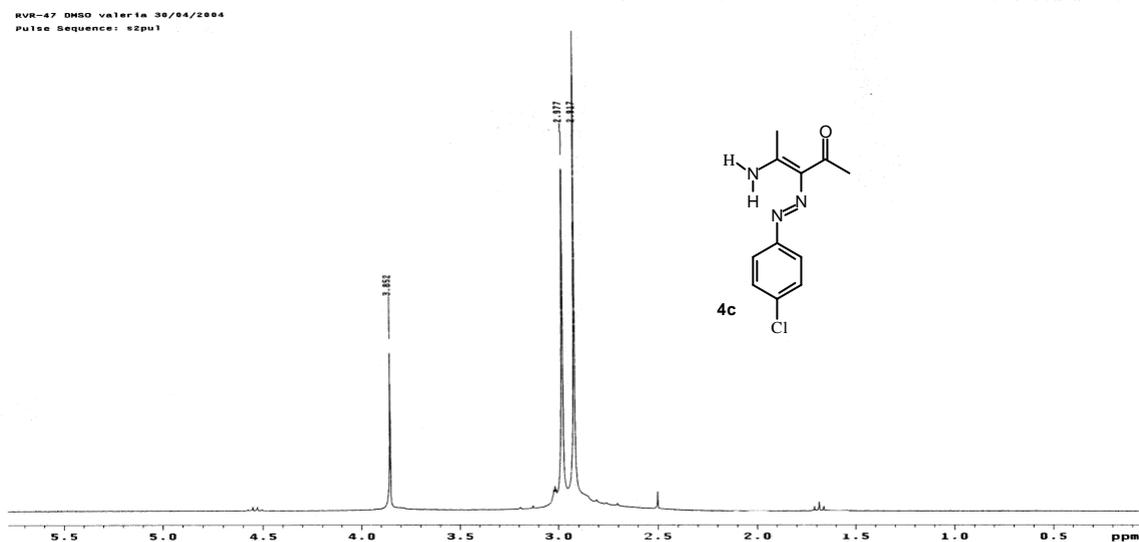


Figura 39: Ressonância Magnética Nuclear de RMN de ^1H (DMSO- d_6) do composto **4c**: expansão

RVR-47 DMSO valeria 30/04/2004
Pulse Sequence: s2pul

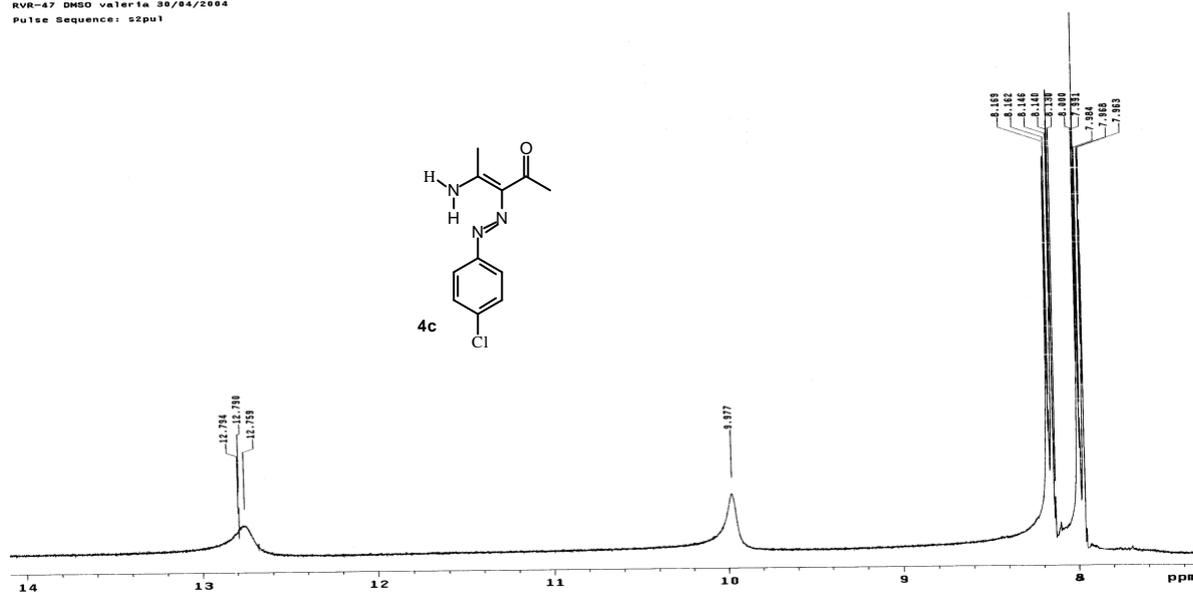


Figura 40: Ressonância Magnética Nuclear de RMN de ^1H (DMSO- d_6) do composto 4c: expansão

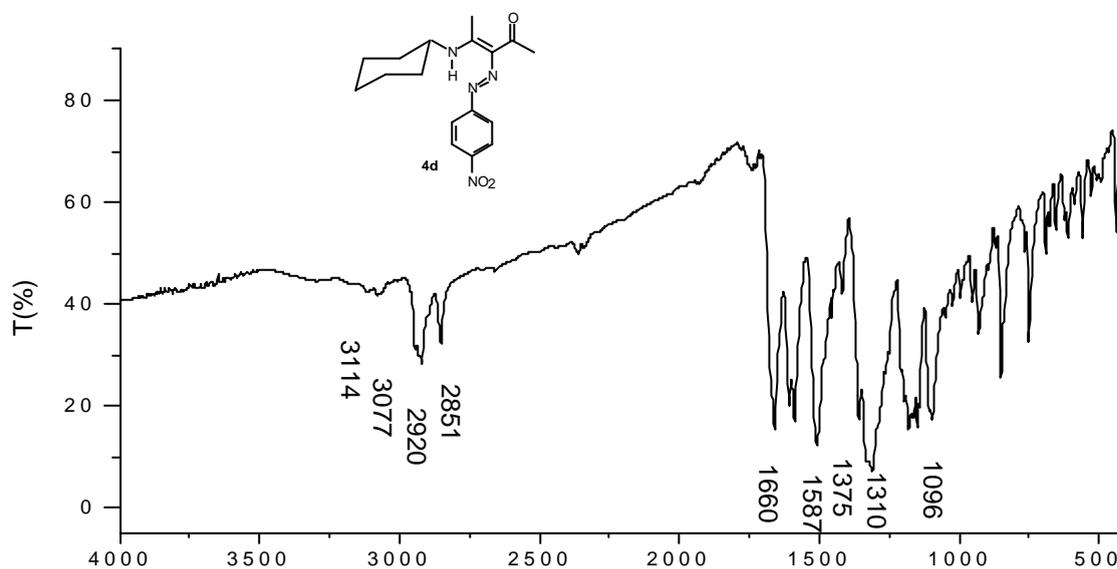


Figura 41: Espectro de infravermelho do composto 4d em KBr.

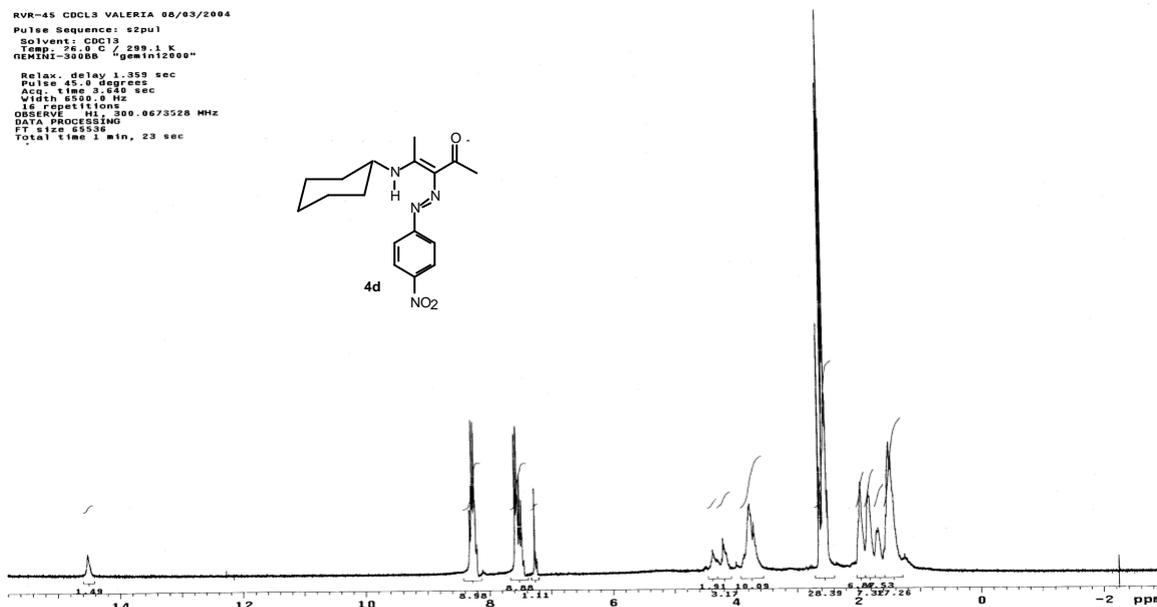


Figura 42: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [300 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$] do composto 4d.

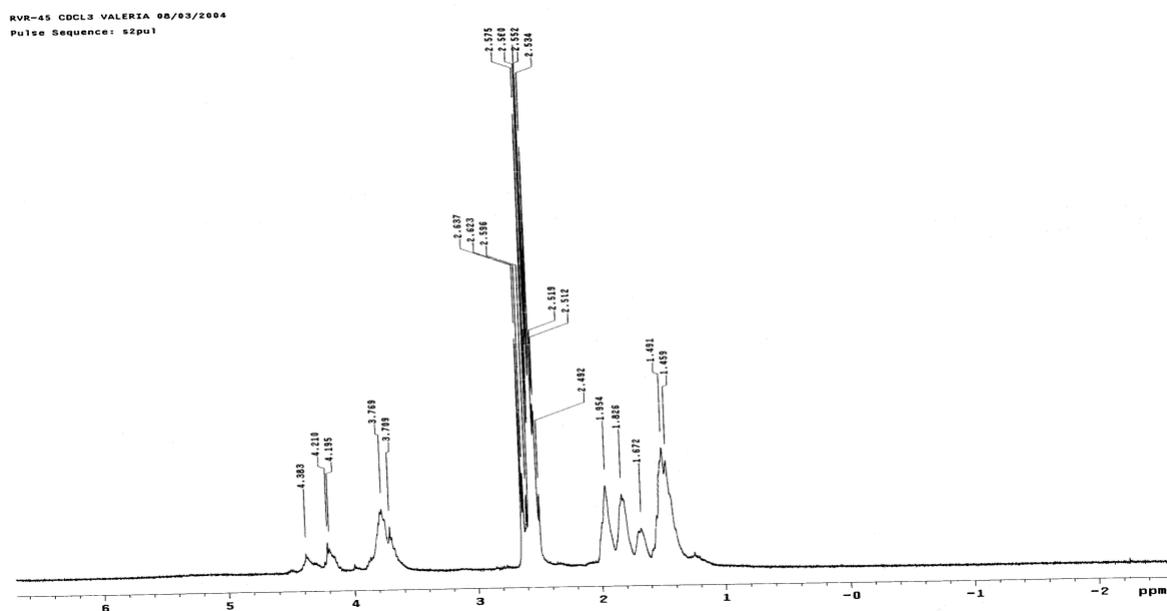


Figura 43: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto 4d: expansão

RVR-45 CDCL₃ VALERIA 08/03/2004
Pulse Sequence: s2pu1

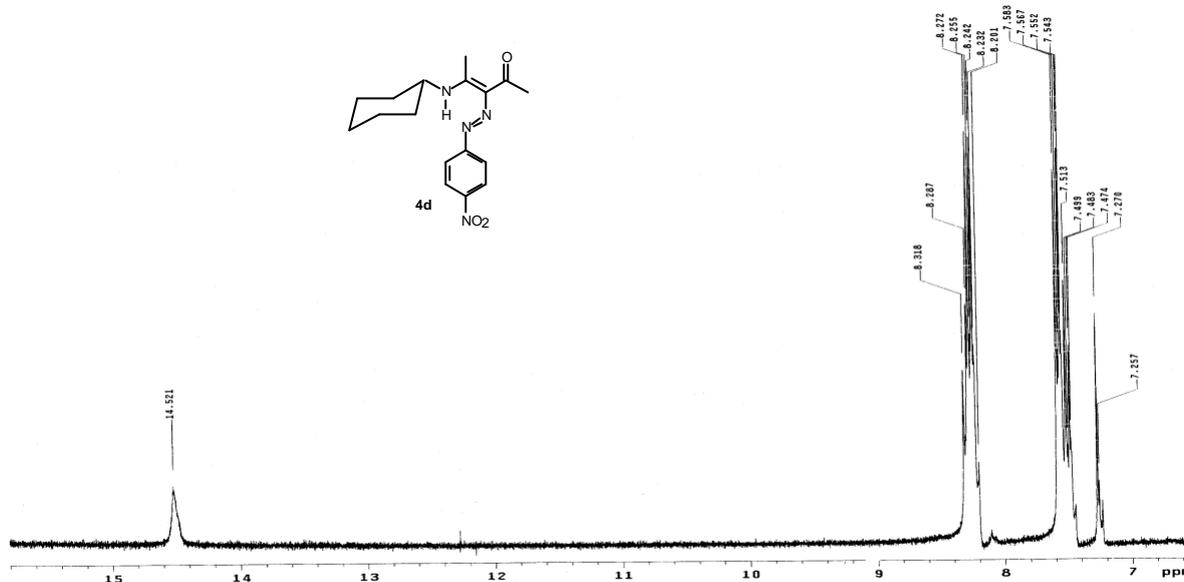


Figura 44: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **4d**. expansão

RVR 45 DMSO VALERIA 03/08/2004
Pulse Sequence: s2pu1

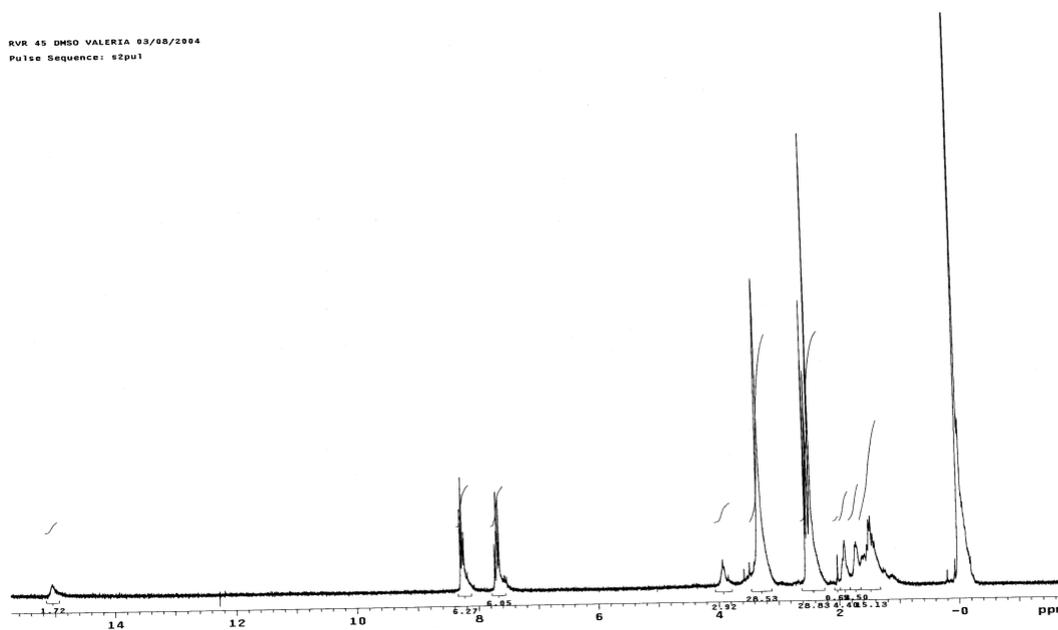


Figura 45: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , $\delta(\text{ppm})$] do composto **4d**.

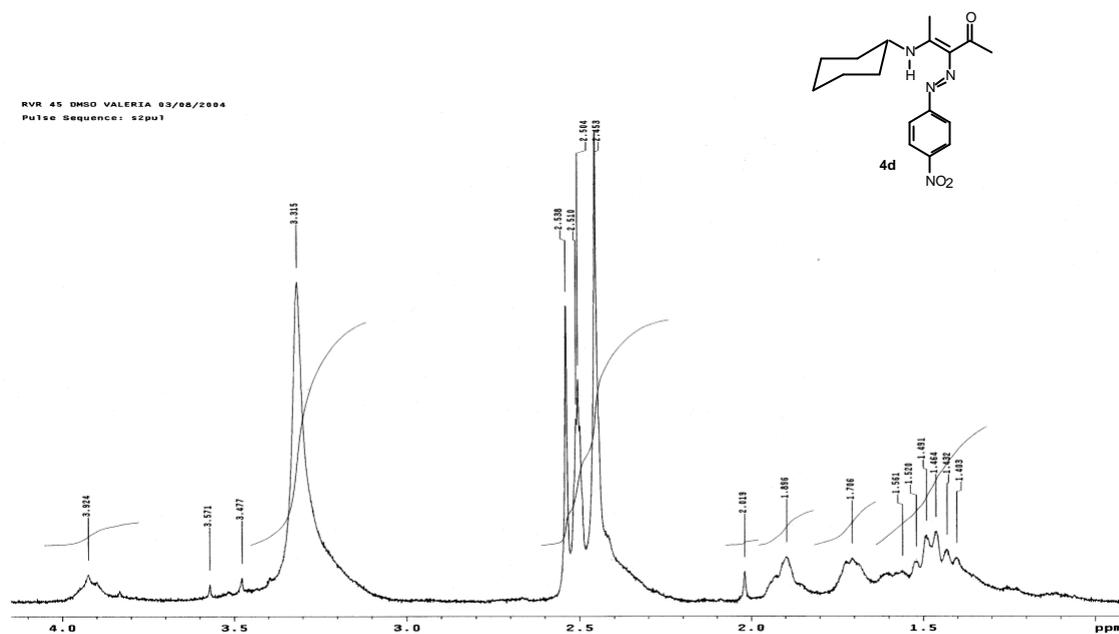


Figura 46: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto **4d**: expansão

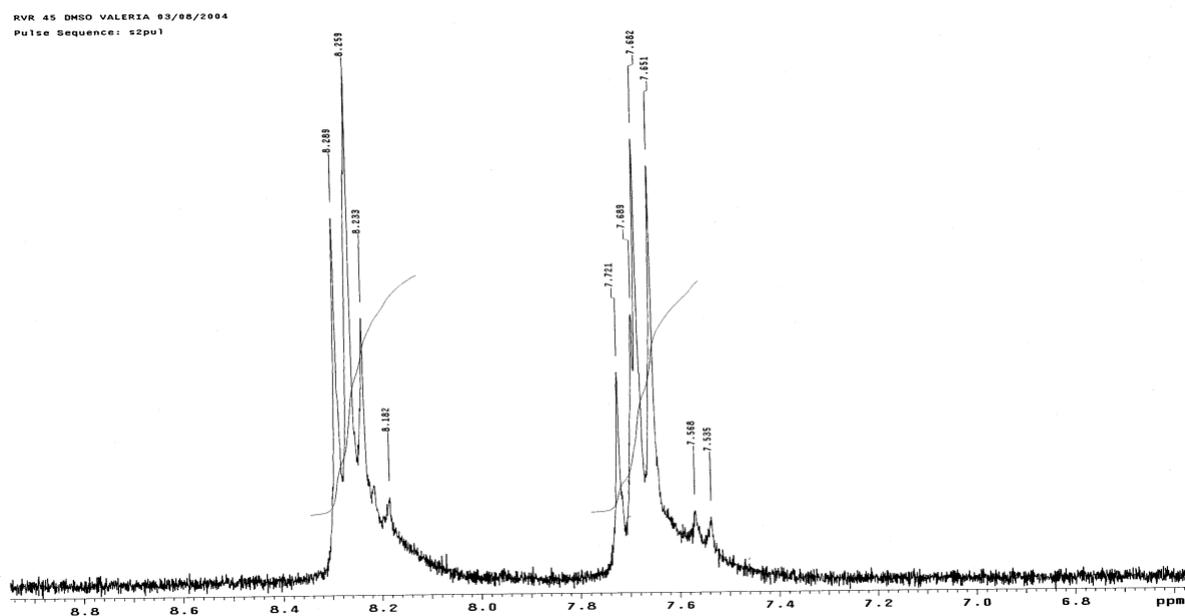


Figura 47: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto **4d**.: expansão

RVR 45 DMSO VALERIA 03/08/2004
Pulse Sequence: e2pu1

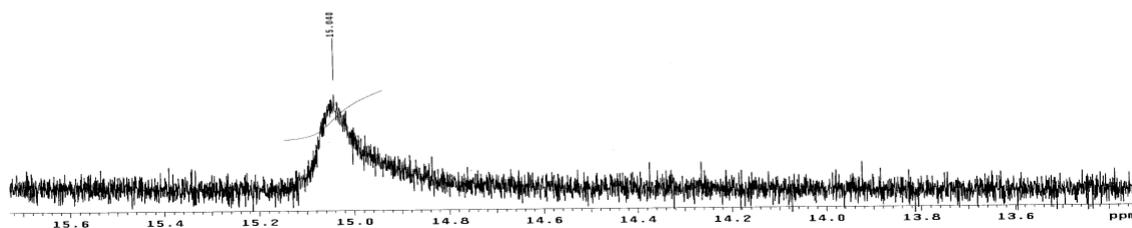
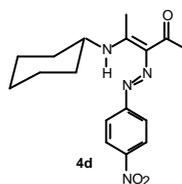


Figura 48: Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (DMSO-d₆) do composto **4d**: expansão

RVR-45 CDCL3 VALERIA 08/03/2004
Pulse Sequence: e2pu1

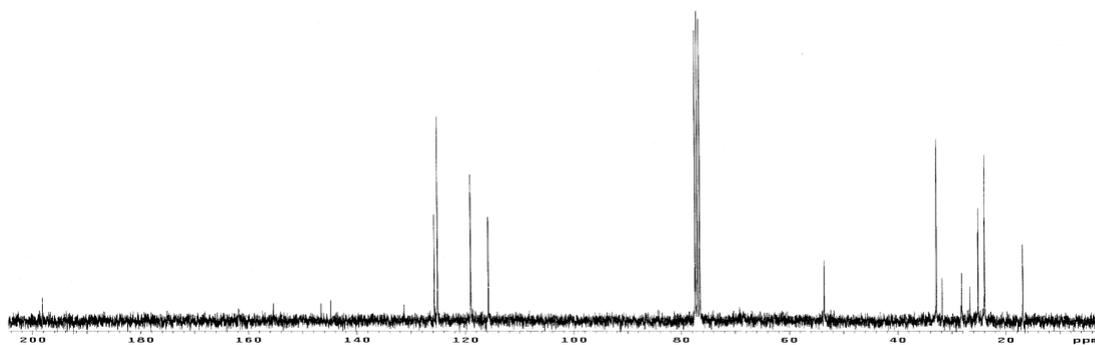
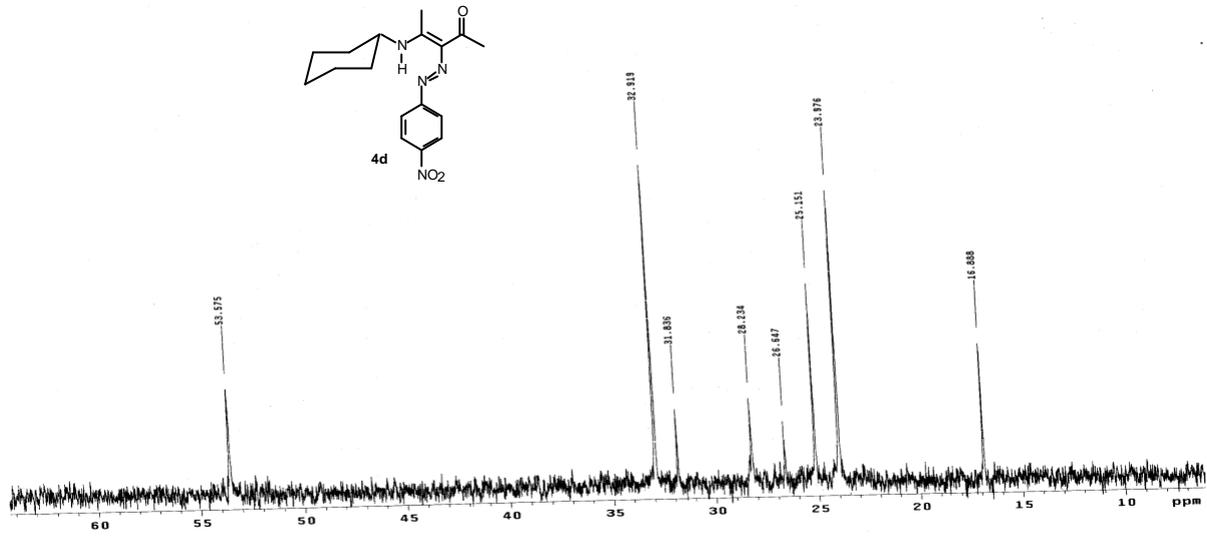


Figura 49: Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (CDCl₃) composto **4d**.

RVR-45 CDCL3 VALERIA 08/03/2004
Pulse Sequence: s2pu1



RVR-45 CDCL3 VALERIA 08/03/2004
Pulse Sequence: s2pu1

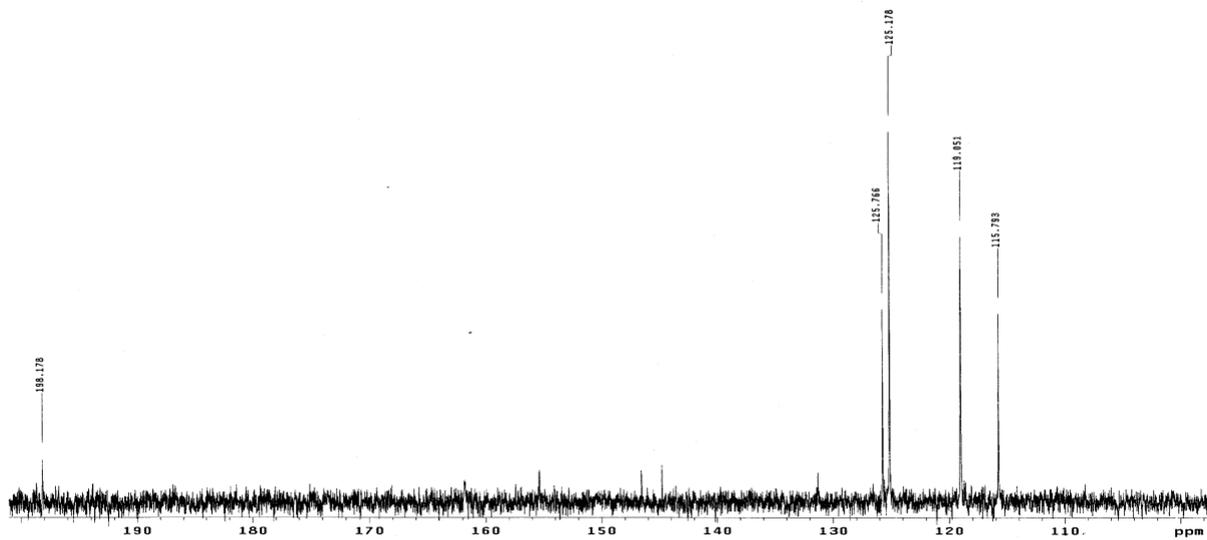


Figura 50: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) composto 4d: expansão

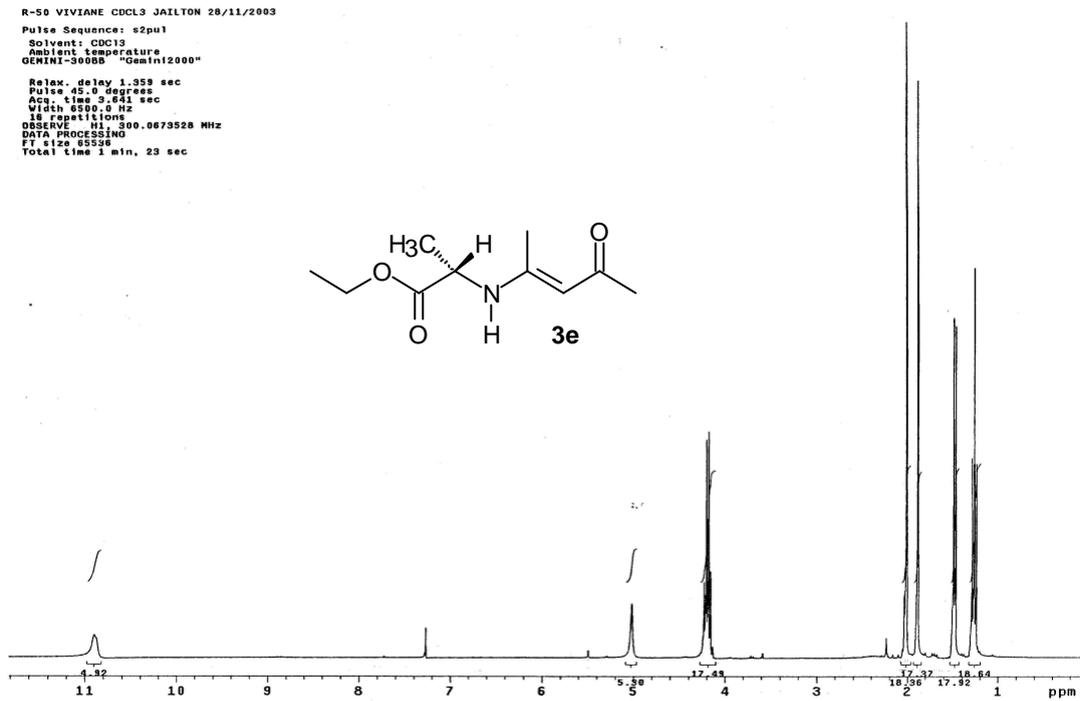


Figura 51: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) composto **3e**.

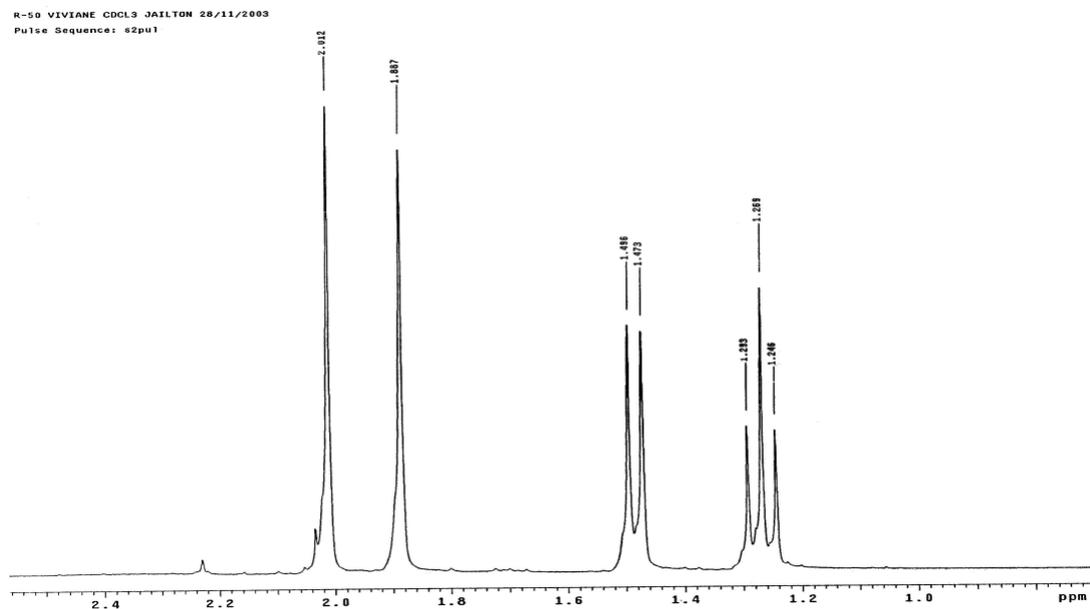


Figura 52: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) composto **3e**: expansão

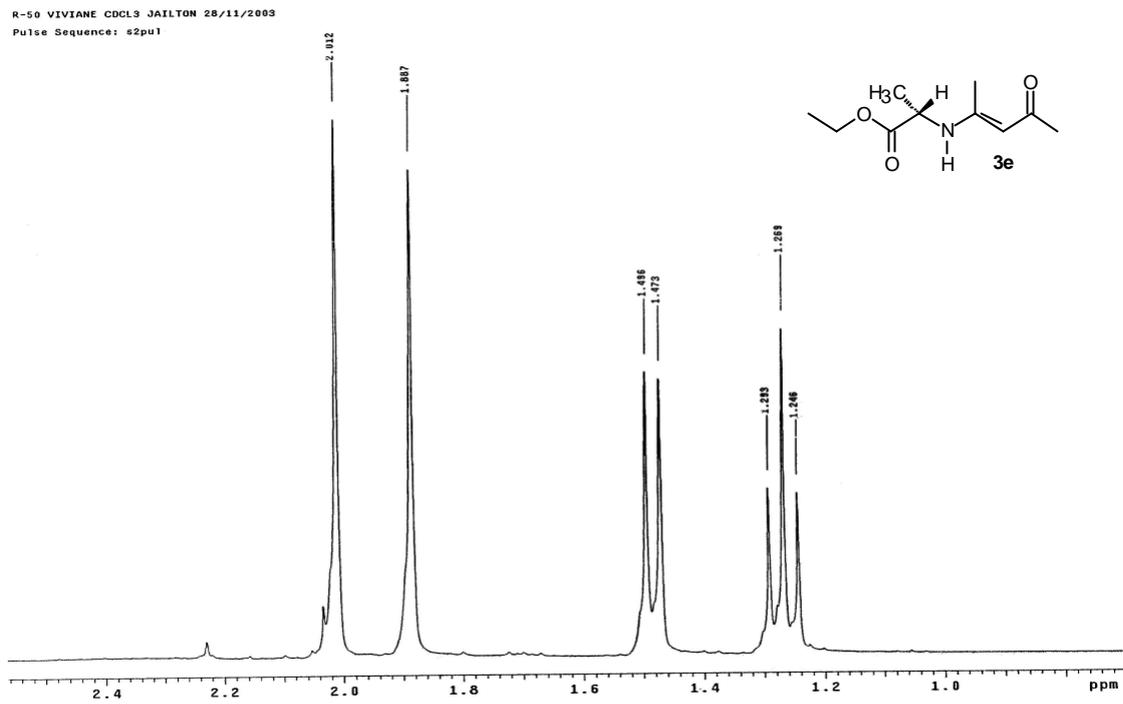


Figura 53: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) composto **3e**: expansão

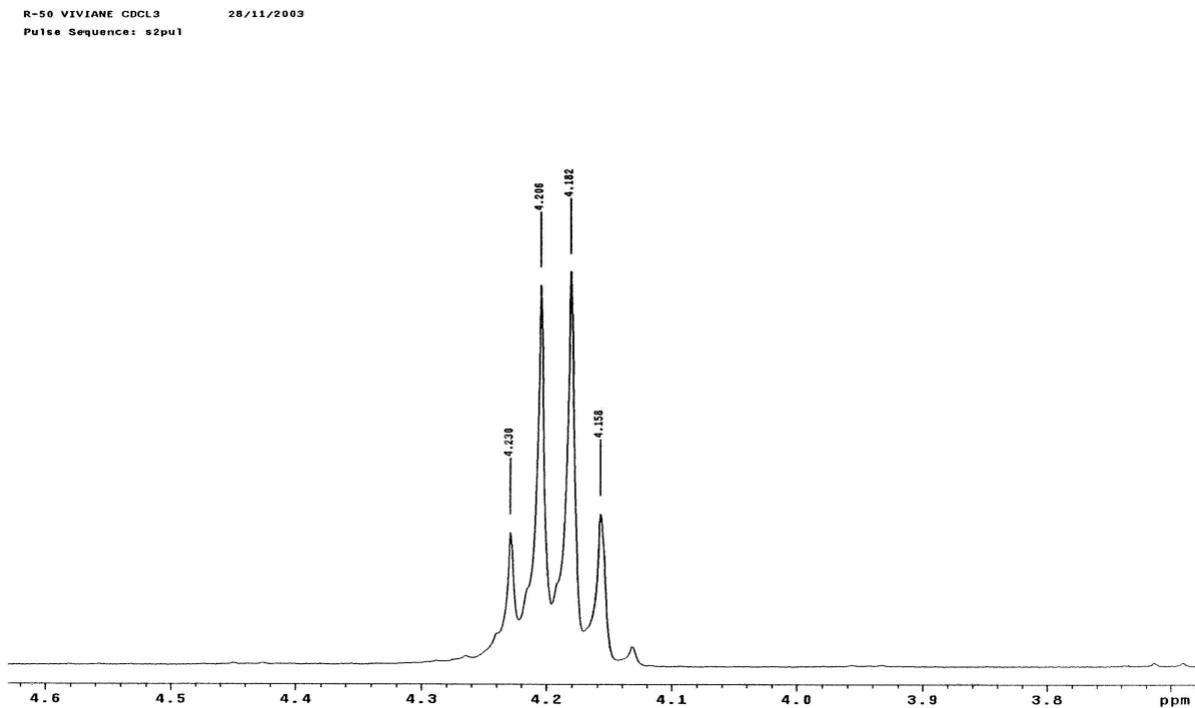


Figura 54: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **3e**: expansão

R-50 VIVIANE CDCL3 JAILTON 28/11/2003
Pulse Sequence: s2pu1

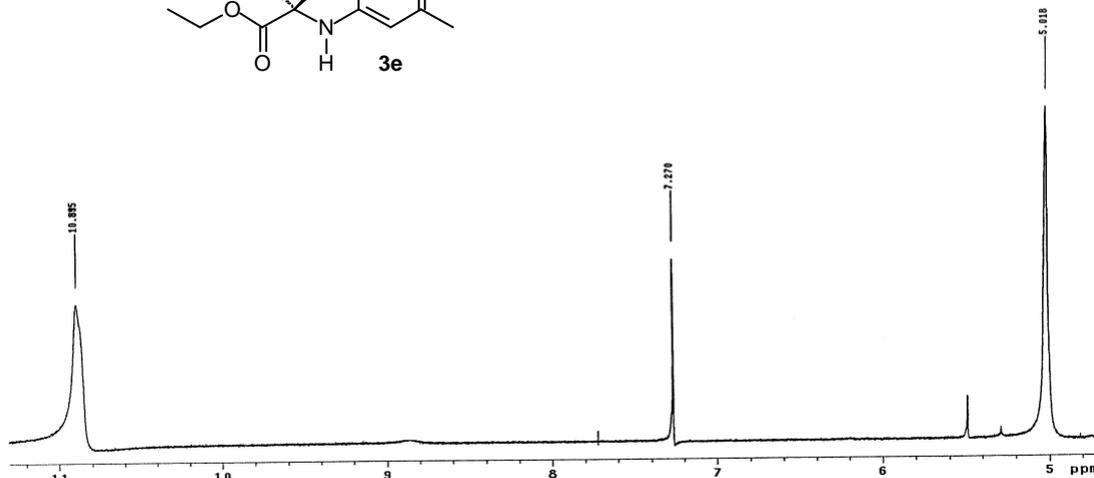
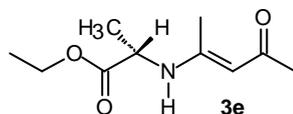


Figura 55: Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (CDCl₃) do composto **3e**: expansão

R50-VIVIANE CDCL3 JAILTON 14/11/03
Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: CDCl3
Ambient Temperature
GERINI-300BB "Gemini2000"
Relax. delay 0.236 sec
Pulse 44.7 degrees
Acq. time 1.768 sec
Width 18863.0 Hz
416 repetitions
OBSERVE C13, 75.4520206 MHz
DECOUPLE H1, 300.0638577 MHz
Power 41 dB
CONTINUOUSLY ON
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 131072
Total time 2 hr, 59 min, 54 sec

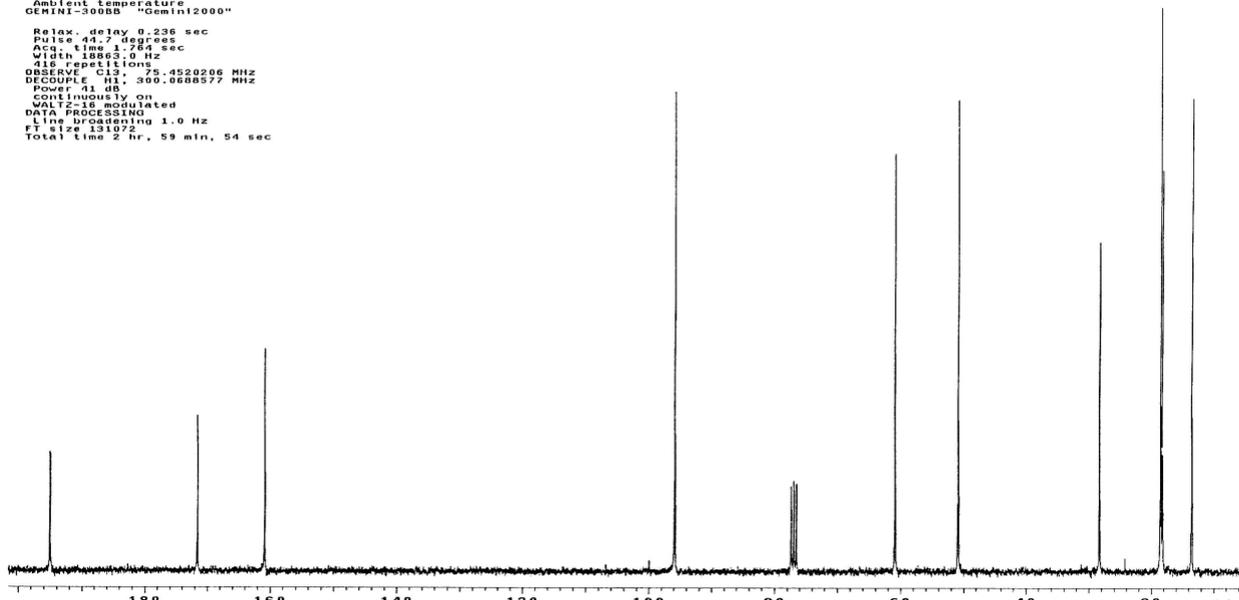


Figura 56: Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C [300 MHz, CDCl₃, δ(ppm)] do composto **3e**.

R50-VIVIANE CDCL3 JAILTON 14/11/03
Pulse Sequence: s2pu1

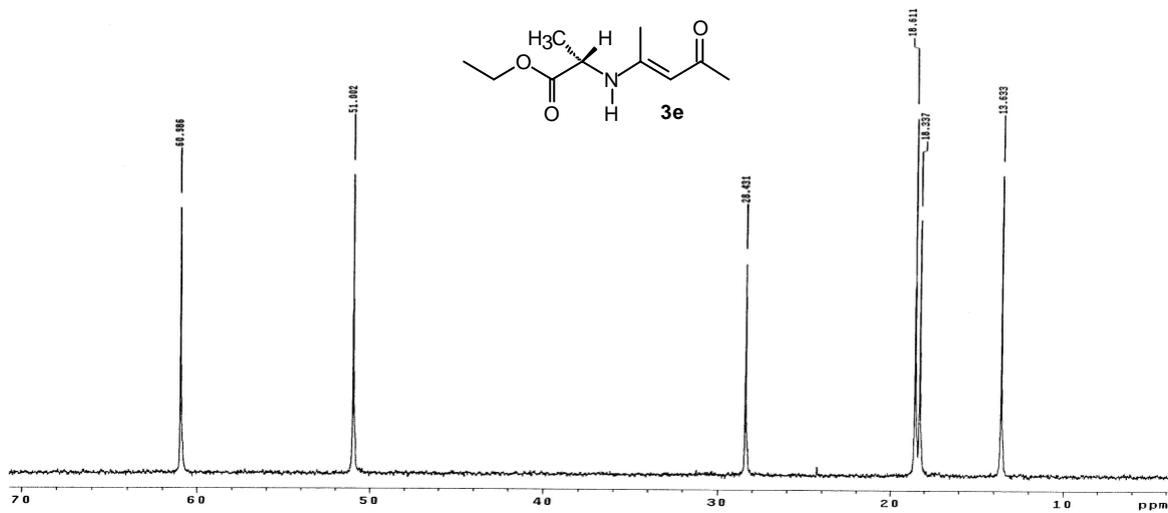


Figura 57: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto **3e**. expansão

R50-VIVIANE CDCL3 JAILTON 14/11/03
Pulse Sequence: s2pu1

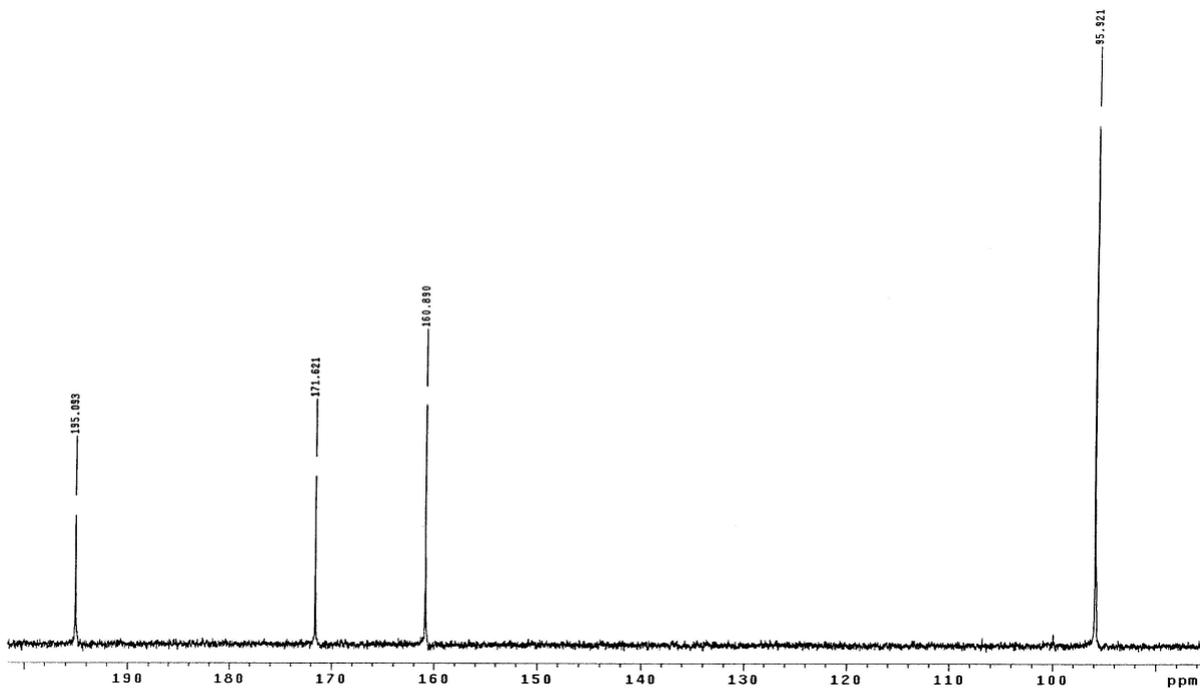


Figura 58: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto **3e**. expansão

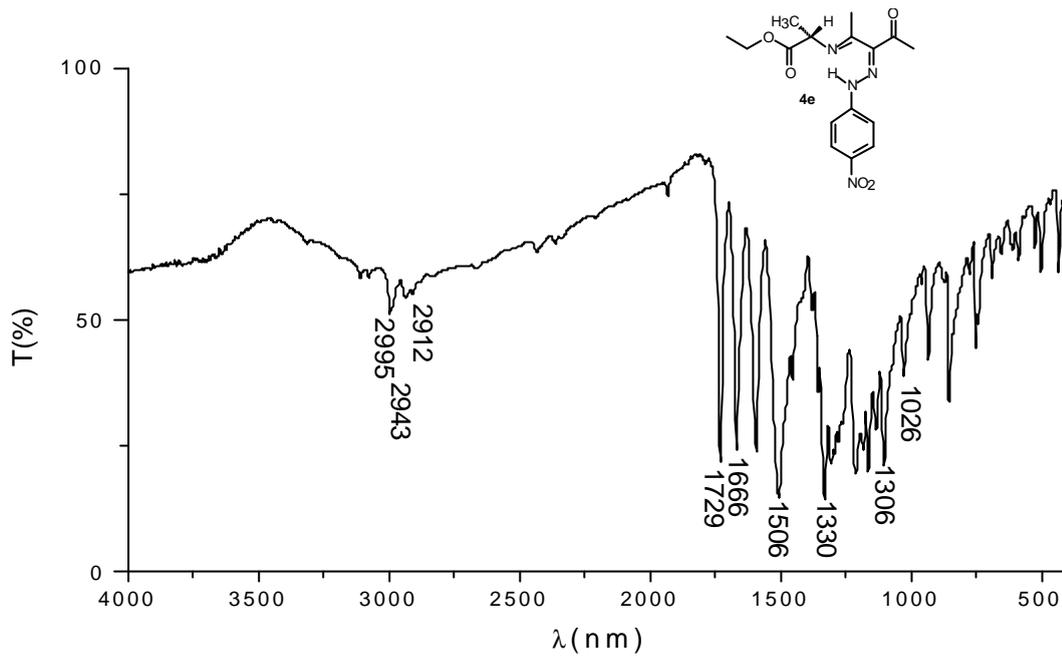


Figura 59: Espectro de IV do composto 4e em KBr.

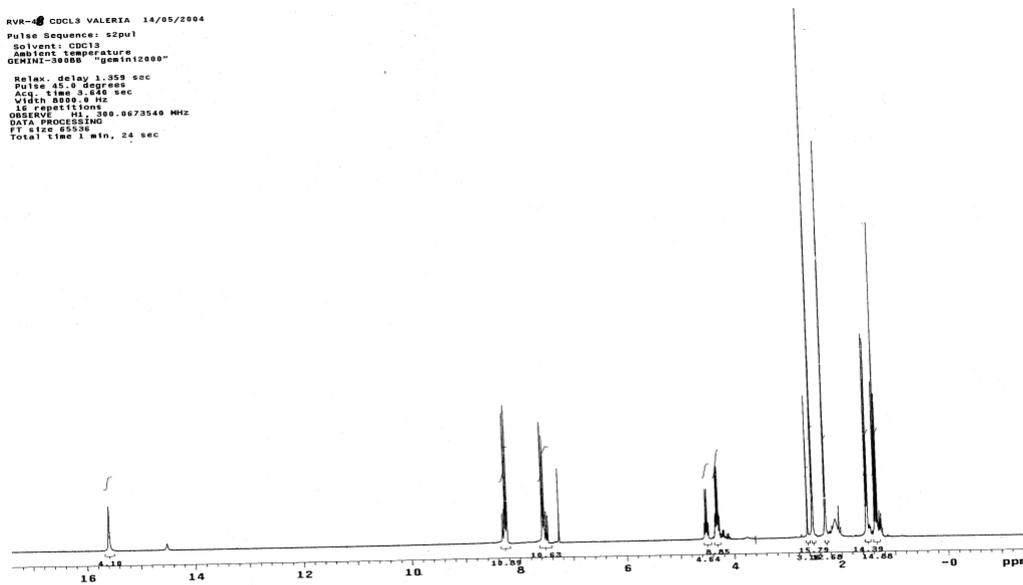


Figura 60: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H 300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)] do composto 4e.

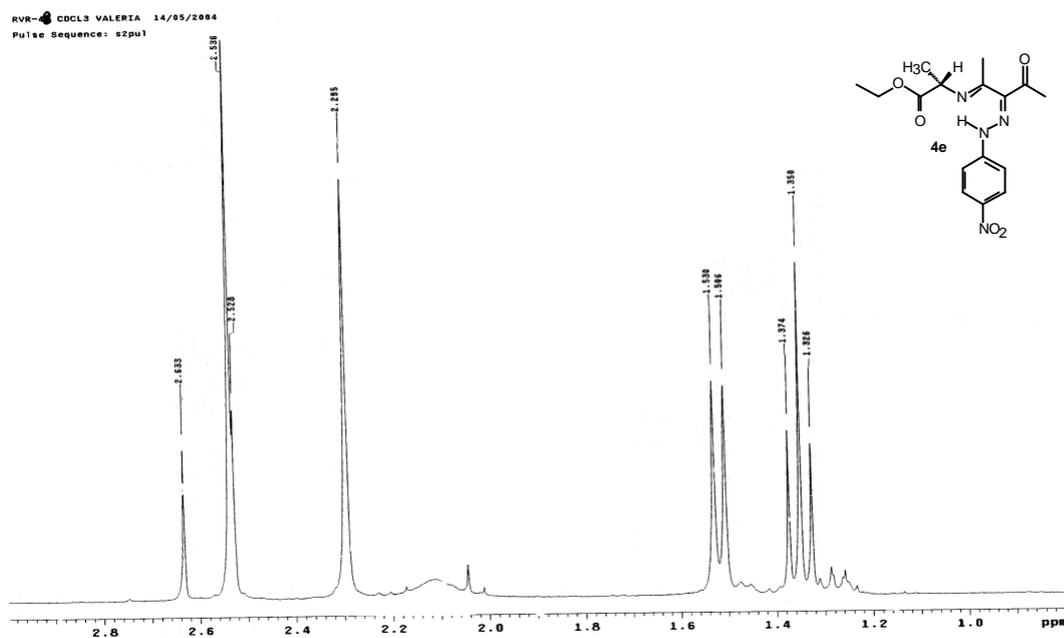


Figura 61: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do **4e** expansão.

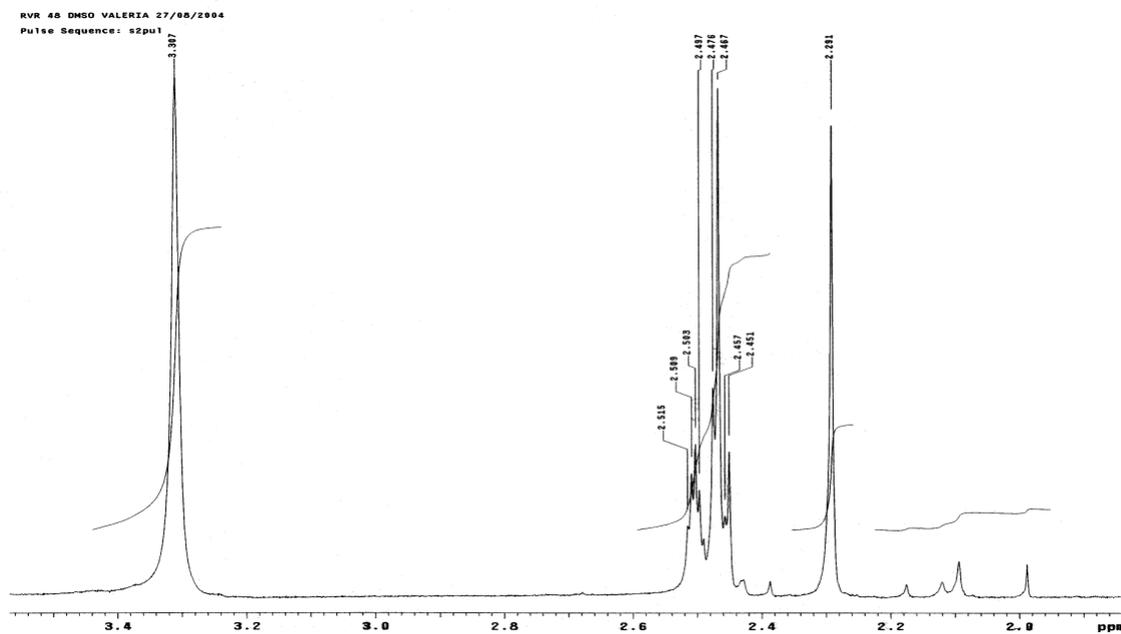


Figura 62: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **4e**: expansão.

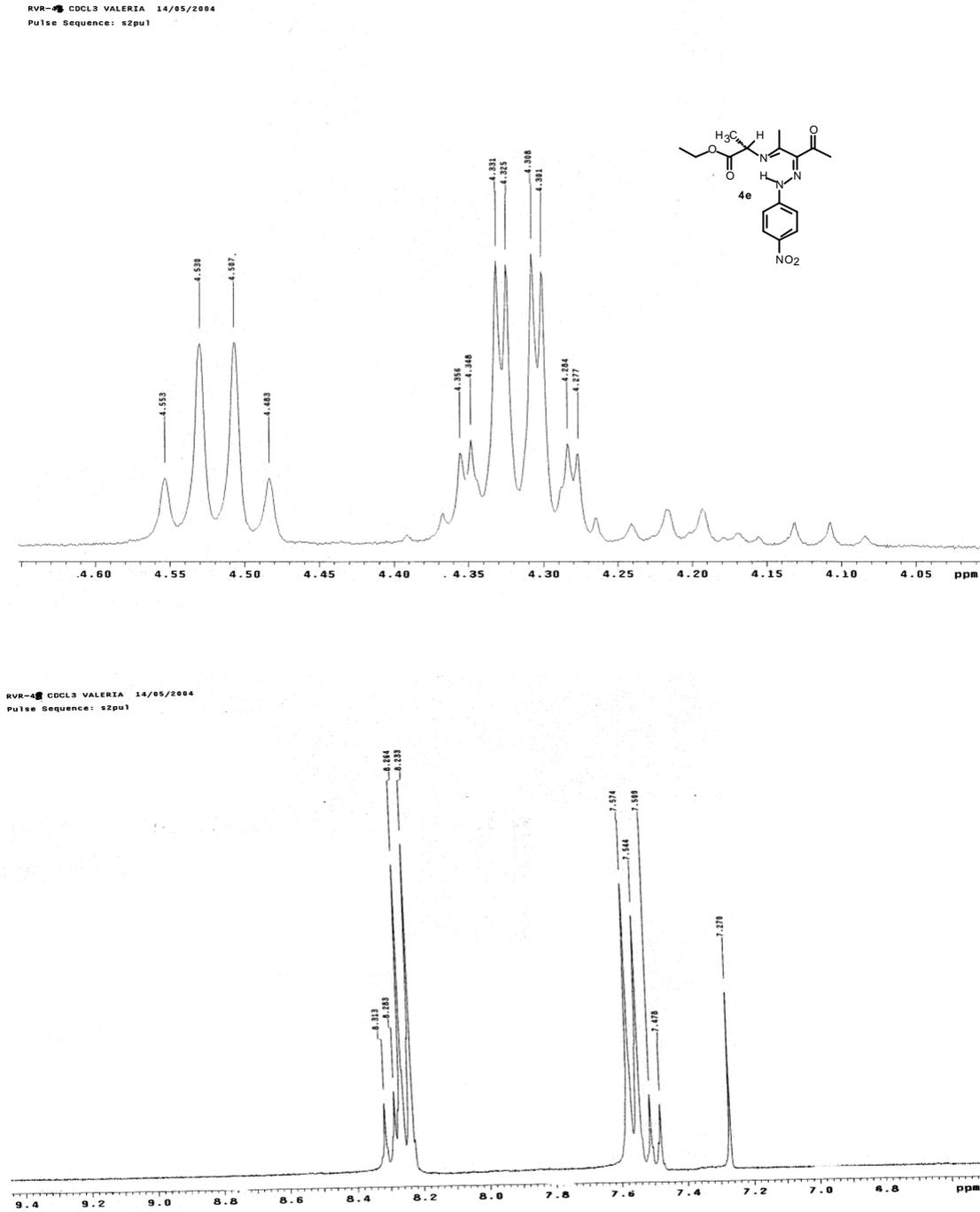


Figura 60: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **4e**: expansão

RVR-48 CDCL3 VALERIA 14/05/2004
Pulse Sequence: s2pu1

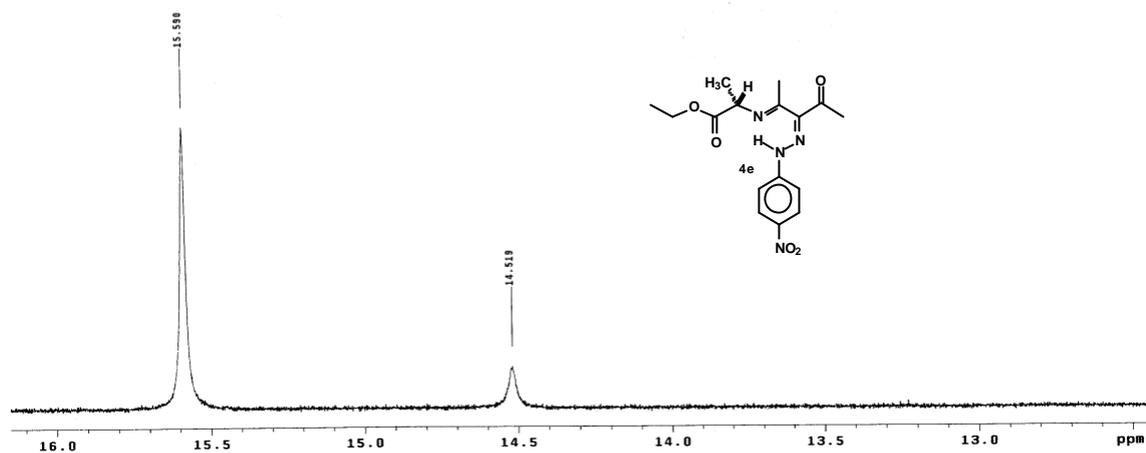


Figura 61: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3) do composto **4e**: expansão

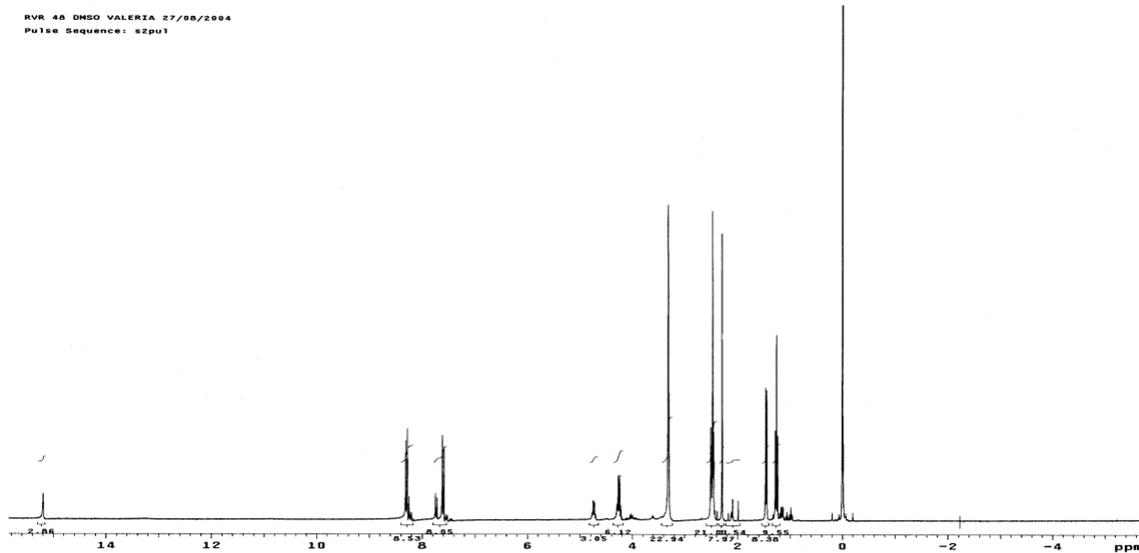


Figura 62: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO-d_6) do composto **4e**

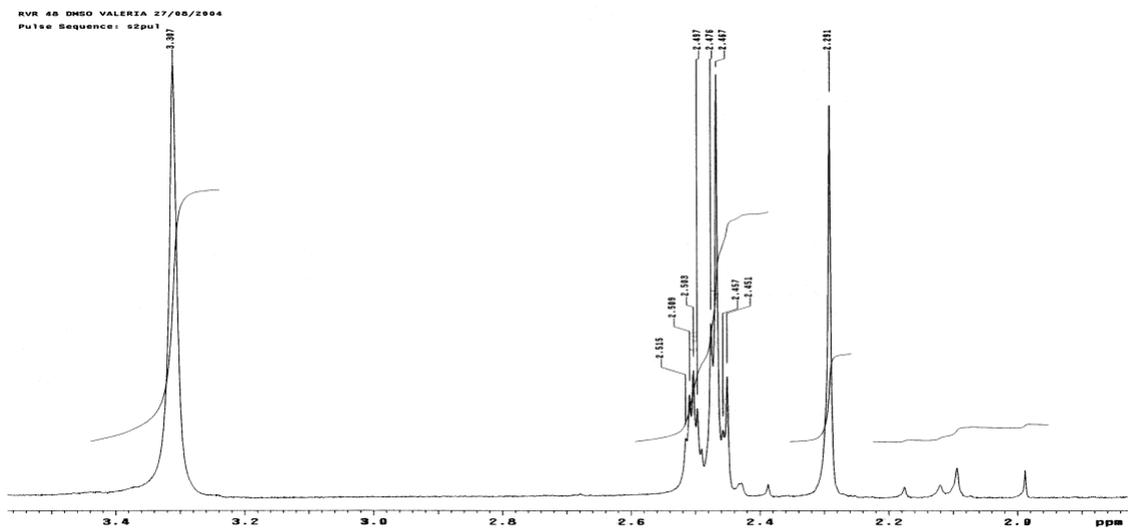
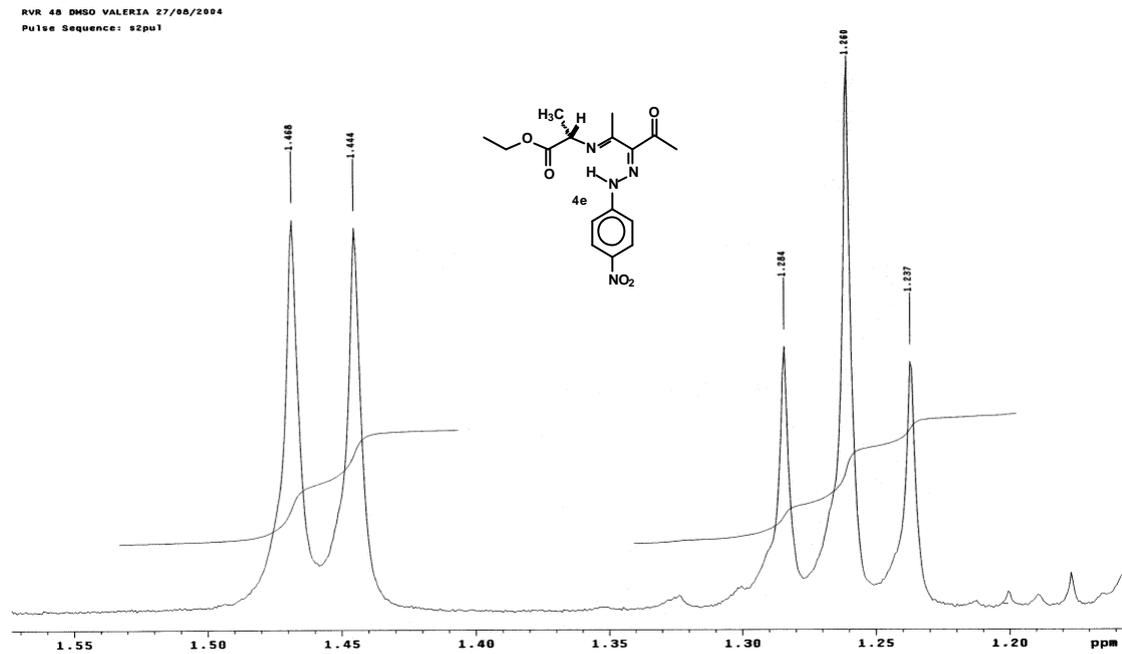


Figura 63: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO- d_6) do composto **4e**: expansão

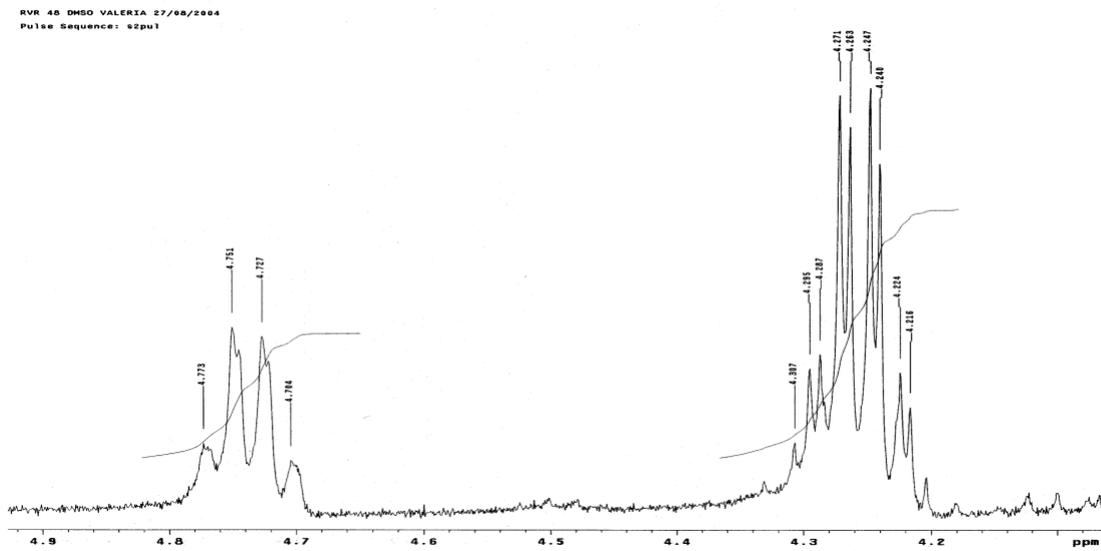
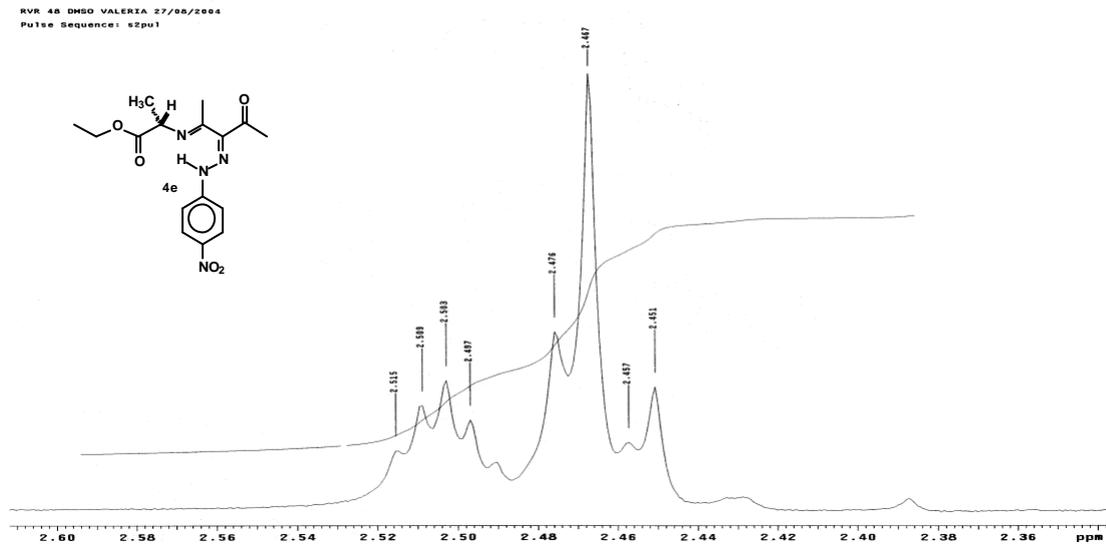


Figura 64: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO- d_6) do composto **4e**: expansão

RVR 48 DMSO VALERIA 27/08/2004
Pulse Sequence: s2pu1

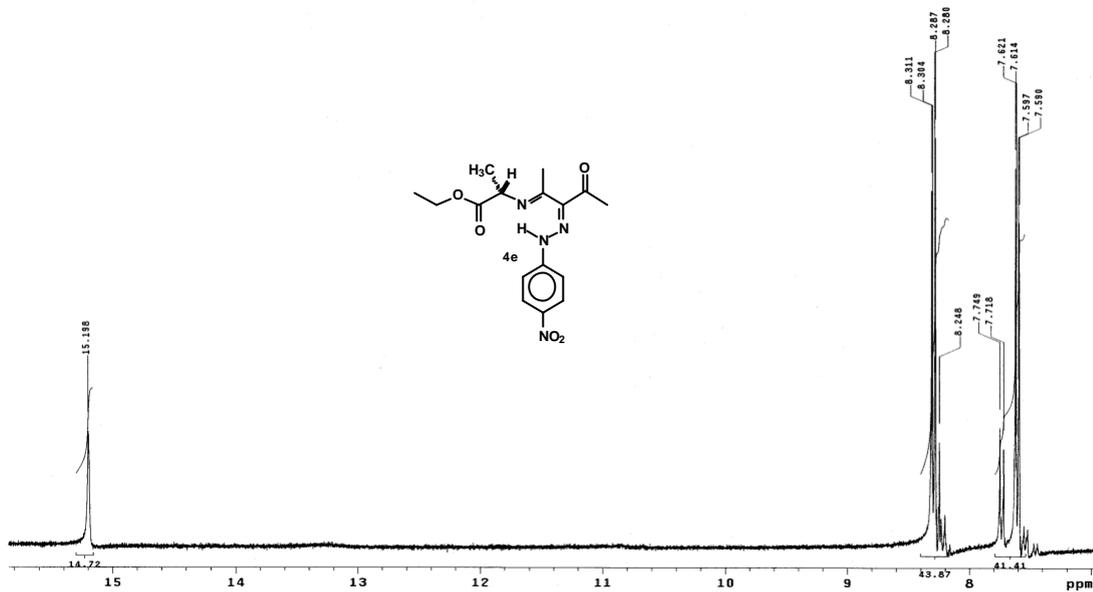


Figura 65: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (DMSO- d_6) do composto **4e**: expansão

RVR-48 CDCL3 VALERIA 02/04/04
Pulse Sequence: s2pu1

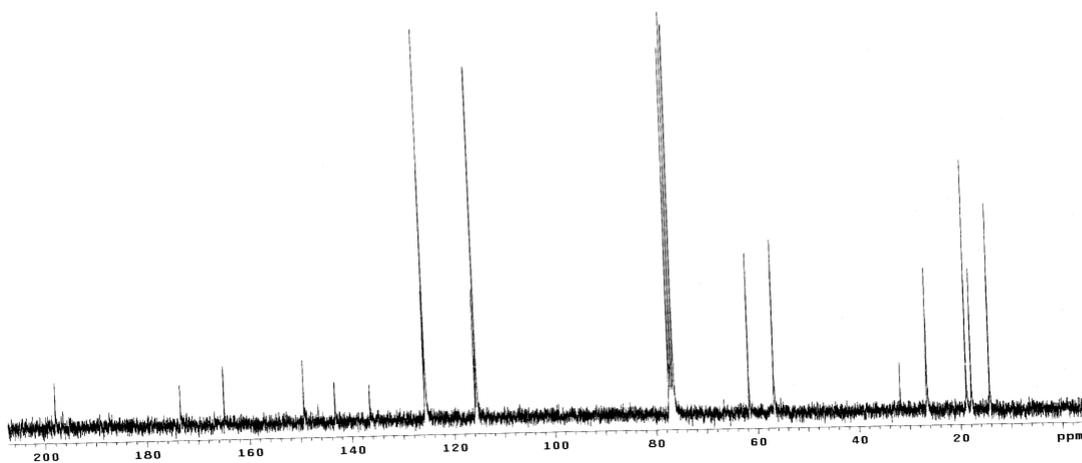
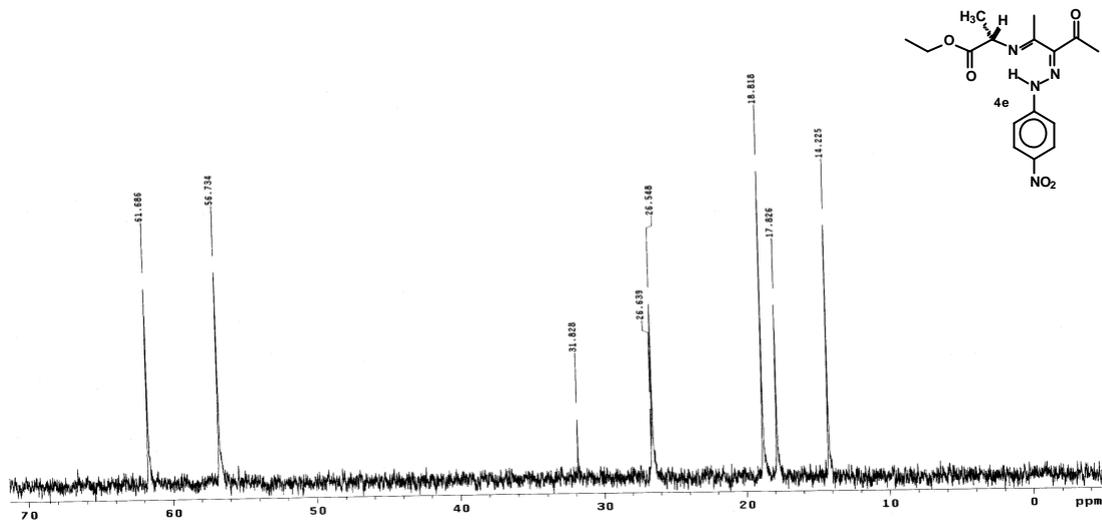


Figura 66: Ressonância magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto **4e**

RVR-46 CDCL3 VALERIA 02/04/04
Pulse Sequence: s2pu1



RVR-46 CDCL3 VALERIA 02/04/04
Pulse Sequence: s2pu1

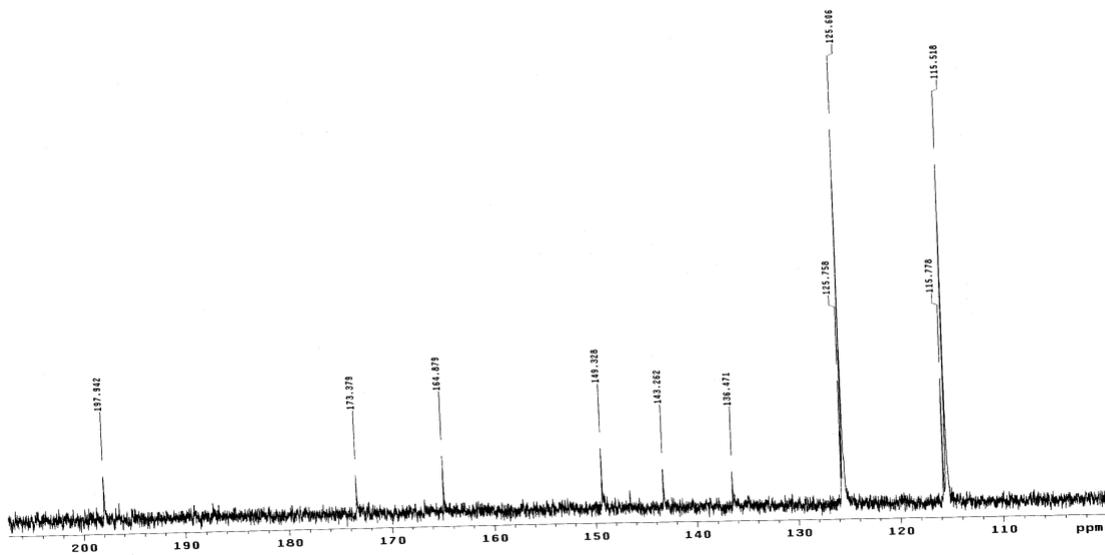


Figura 67: Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (CDCl_3) do composto **4e**: expansão

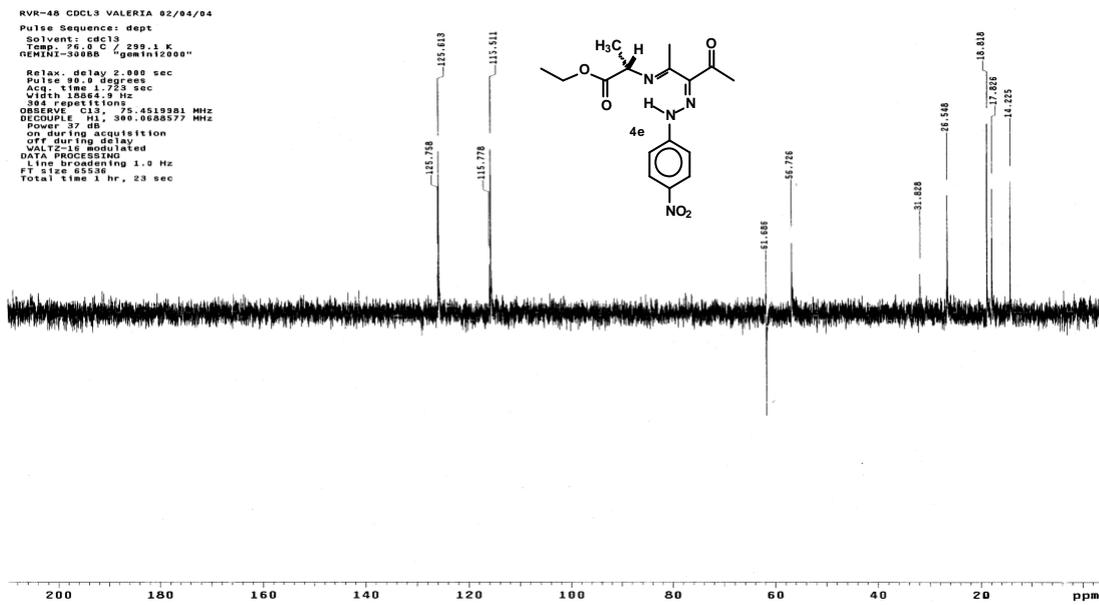


Figura 50: Dept do composto **4e** (CDCl₃).

Referências:

- [1] Kettmann, V.; Lokaj, J.; Simunek, P.; Machacek, V. "4-(4-Methoxyphenylamino)-3-phenylazo-3-penten-2-one". *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 737.
- [2] Ferraz, H.M.C.; Pereira, F.L.C. "Síntese de Enaminonas". *Quim. Nova.* **2004**, 27, 89.
- [3] Oliveira, H. C. B. de.; Fonseca, T. L.; Castro, M. A.; Amaral, O. A. V. Cunha, S. "Theoretical study of the first hyperpolarizability of azo-enaminone compounds". *J. Chem. Phys.* **2003**, 16, 119, 8417.
- [4] Figueiredo, L.J.O.; Kascheres, C. "Quinone diazides and enaminones as a source of new azo compounds with potential nonlinear optical properties". *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1164.
- [5] Simunek, P.; Lycka, A.; Machacek, V. "Synthesis, ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR study of azo coupling products from enaminonas". *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2764.
- [6] Machacek, V.; Cegan, A.; Halama, A.; Roznavská, O.; Sterba, V. "Reactions of 4-amino-3-penten-2-one and its N-substituted derivatives with diazonium ions". *Chem. Commun.* **1995**, 60, 1367.
- [7] Gasteiger, J.; Strauß, U. "Die Synthese von α -Arylhydrano-2,5-dihydro-2-methyl-2-thiazollessigsäureestern und deren Umlagerung unter elektrophilem Angriff". *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2336.
- [8] Simunek, P.; Bertolasi, V.; Lycka, A.; Machacek, V. "An NMR and X-ray study of the structure of the azo coupling product of 4-dimethylaminopent-3-en-2-one and benzenediazonium-tetrafluoroborate". *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 3250.
- [9] Simunek, P.; Bertolasi, V.; Machacek, V. "Tautomerism and hydrogen bonding in reaction products from 4-aminopent-3-en-2-one and diazonium ions". *J. Mol. Structure.* **2002**, 642, 41.
- [10] Simunek, P.; Pesková, M.; Bertolasi, V.; Lycka, A.; Machacek, V. "Formation of Pyridazinium Salts by Azo Coupling of N-Substituted 3-Amino-1-phenylbut-2-en-1-ones and Diazonium Salts". *J. Chem. Org.* **2004**, 5055.
- [11] Rodrigues, B.L.; Gambardella, M.T. do P.; Figueiredo, L.J. de O.; Kascheres, C. "Ethyl 2-[(E)-5-Chloro-2-hydroxy-4-nitro-phenylazo]-3-(E)-amino-2-butenoate". *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 705.
- [12] Machacek, V.; Lycka, A.; Simunek, P.; Weidlich, T. " ^{15}N , ^{13}C , and ^1H NMR study of azo coupling products from diazonium salts and enaminonas". *Magn. Reson. Chem.* **2000**, 38, 293.

- [13] Panda, J.; Virkler, P. R.; Detty, M. R. "A Comparison of linear optical properties and redox properties in chalcogenopyrylium dyes bearing ortho-substituted aryl substituents and *tert*-butyl substituents". *J. Org.Chem.***2003**, 68, 1804.
- [14] Paley, M. S.; Harris, J. M. "Synthesis and characterization of some pyridinium-N-phenoxide betaine dyes for second-harmonic generation". *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 568.
- [15] Ishow, E.; Bellaiche, C.; Bouteiller, L.; Nakatani, K.; Delaire, J. A. "Versatile Synthesis of Small NLO-Active Molecules Forming Amorphous Materials with Spontaneous Second-Order NLO Response". *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15744.
- [16] Mansour, G.; Creedon, W.; Dorrestein, P. C.; Maxka, J. " Synthesis and Physical Characterization of Some New Hydrophobic Forms of the Solvatochromic *N,N*-Dialkyl-*p*-nitroanilines". *J.Org. Chem.* **2001**, 66, 4050.
- [17] Cho, B. R.; Park, S. B.; Lee, S. J.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Lee, M.; Yoo, J.; Lee, Y. K.; Lee, G. J.; Kang T. I.; Cho, M.; Jeon, S. "1,3,5-Tricyano-2,4,6 tris(vinyl)benzene Derivatives with Large Second-Order Nonlinear Optical Properties". *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6421.
- [18] Chou, S. P.; Yeh, Y. "Synthesis of novel sulfanyl-substituted pyrrole chromophores for second-order nonlinear optics". *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 1309.
- [19] Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Pou-Amerigo, R.; Hernandez, V.; Navarrete, J. T. L. "Nitro-functionalized oligothiophenes as a novel type of electroactive molecular material: spectroscopic, electrochemical, and computational study ". *J. Am. Chem. Soc.* **2003**. 125, 2524.
- [20] Zollinger, H. "Azo and diazo chemistry aliphatic and aromatic compounds". This edition copyright 1961 by Interscience Publishers, INC, New York.
- [21] Naumov, P.; Sekine, A.; Uekusa, H.; Ohashi, Y. " Structure of the Photocolored 2-(2', 4'-Dinitrobenzyl) pyridine Crystal: Two-photon Induced solid-State proton transfer with Minor Structural Perturbation". *J.Am.Chem.Soc.* **2002**, 124, 8540.
- [22] Chaumel, F.; Jiang, H.; Kakkar, A. " Sol-gel materials for second-order nonlinear optics". *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3389.
- [23] Ohlweiler, O. A.; "Fundamentos de Análises Instrumental " Ed. Livros técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, **1981**, pp95-99.
- [24] Pappenfus, T. M.; Raff, J. D.; Hukkanen, E. J.; Burney, J. R.; Casado, J.; Drew, S. M.; Miller, L. L.; Mann, K. R. "Dinitro and Quinodimethane Derivatives of Terthiophene That Can Be Both Oxidized and Reduced. Crystal Structures, Spectra, and a Method for Analyzing Quinoid Contributions to Structure". *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6015.

- [25] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods*, Ed. Wiley, Singapore, **1990**.
- [26] Blatt, A. H. et al. *Organic Syntheses: Collective volume 2*. New York: Chapman and Hall, **1943**. p. 225.
- [27] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. “Advanced Organic Chemistry” : Parte A Structure and Mechanisms, 3rd. Ed, New York and London, **1990**.
- [28] Crews, P.; Rodríguez, J.; Jaspars, M. “Organic Structure Analysis” New York Oxford, **1998**.
- [39] Friebolin, H. “Basic One–and Two-Dimensional NMR Spectroscopy”. 2nd Ed, VCH verlagsgesellschaft), **1993**.
- [30] Sauro, V. A.; Workentin, M. S. “Evaluation of the extent of conjugation in symmetrical and asymmetrical aryl-substituted acetophenone azines using electrochemical methods”. *J. Org. Chem.* **2001**. 66, 831.
- [31] Vencato, I.; Cunha, S.; Rocha, V.; Rocha, Z.N da.; Lariucci, C. “The azo-enaminone 4-(E)-amino-2-chlorophenyldiazenyl]pent-3-en-2-one”. *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, 01704.
- [32] Katriyky, A. R.; Hayden, A. E.; Kirichenko, K.; Pelphrey, P.; Ji, Y. “A novel route to imidoylbenzotriazoles and their application for the synthesis of enaminones”. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5108.
- [33] Borges, E. G. “Estudo das relações entre as estruturas químicas e a atividade biológica em compostos anti-úlceras”. *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual de Campinas-SP, **1998**.
- [34] Khudina, O. G.; Burgart, Ya. V.; Murashova, N.V.; Saloutin, V. I. “Reactions of 2-Arylhydrazono -1,3 dicarbonyl Compounds with Ethylenediamine”. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 1421.
- [35] Coe, B. J.; Jones, L. A.; Harris, J. A.; Brunshwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A. “Highly Unusual Effects of σ -Conjugation Extension on the Molecular Linear and Quadratic Nonlinear Optical Properties of Ruthenium(II) Ammine Complexes”. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 862.

Análise estrutural e estudo eletroquímico de azo-enaminonas

Valéria Rocha¹ (PG), Zênis Novais da Rocha¹ (PQ), Silvio Cunha^{1*} (PQ), Carlito Lariucci² (PQ) e Ivo Vencato² (PQ) silviodec@ufba.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador-BA, 40170-290.

²Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, Goiânia-GO, 74001-970.

Palavras Chave: azo-enaminona, voltametria cíclica

Introdução

A síntese e caracterização estrutural de azo-enaminonas (**1** e **2**) vem despertando interesse pelo fato desta classe de compostos exibir potencial aplicação em óptica não linear (NLO).¹ Enquanto a modificação estrutural tem sido investigada² o comportamento eletroquímico desses compostos é desconhecido. Estudos desta natureza tomam nova dimensão pela possibilidade de se relacionar as propriedades eletroquímicas com a modificação estrutural e as propriedades de NLO.² Aqui apresentamos a síntese, o estudo estrutural e do comportamento eletroquímico de **1** e **2**.

Resultados e Discussão

1 e **2** foram preparas pelo acoplamento azo das enaminonas com os respectivos sais de diazônio (Figura 1, 41% e 39%, respectivamente). Esses compostos apresentam bandas de absorção na região do UV-Vis em 401, 276 e 254 nm para **1** e 376, 286, e 254 nm para **2** e absorvidade molar de $10^4 \text{ mol. L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A estrutura de cristalina de **2** foi determinada, evidenciando o equilíbrio dos tautômeros azo e hidrazo tanto no estado sólido quanto em solução (RMN de ¹H), predominando o tautômero azo, como observado para outras azo-enaminonas².

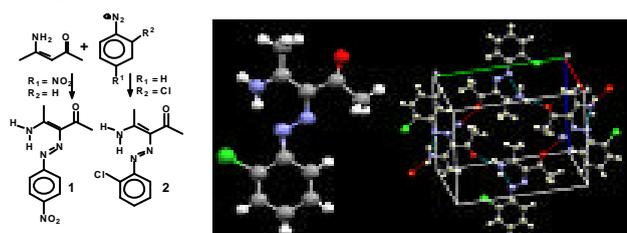


Figura 1. Estrutura de raio X (esquerda) e interações inter- e intramoleculares (direita) de **2**.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato utilizando-se uma célula com eletrodos de carbono vítreo (trabalho), Ag/AgCl (referência) e um fio de platina (auxiliar), sendo o eletrólito o NBu₄BF₄ em CH₃CN, que não apresenta nenhum processo redox na faixa de potencial avaliada. Os voltamogramas cíclicos de **1** e **2** possuem perfis semelhantes e a Figura 1 apresenta o voltamograma cíclico de **1**, que mostrou processos de redução (E_{pc}) em -1,0; -1,31 e -1,81V,

vs Ag/AgCl para **1** e -1,54 e -2,25 para **2**. Em **1** tem-se picos anódicos em -1,47, -1,20, -0,42; 0,03, 0,33 e 1,18V. Os picos anódicos com exceção de E_{pa2} e E_{pa5}, mostraram-se dependes do processo catódico de -1,0 V. A eletrólise a potencial controlado para os dois compostos foi efetuada, com aplicação de um potencial acima do primeiro e último pico catódico. As soluções apresentaram uma alteração de cor de alaranjado para o violeta para **1**, e amarelo para alaranjado para **2** e, em cada caso, com o consumo de uma carga correspondente a um processo monoelétrônico e desaparecimento dos picos catódicos, E_{pc} de -1,0 (**1**) e -1,54 (**2**). Esses resultados indicam que após redução dessas espécies tem-se uma reação química acoplada.

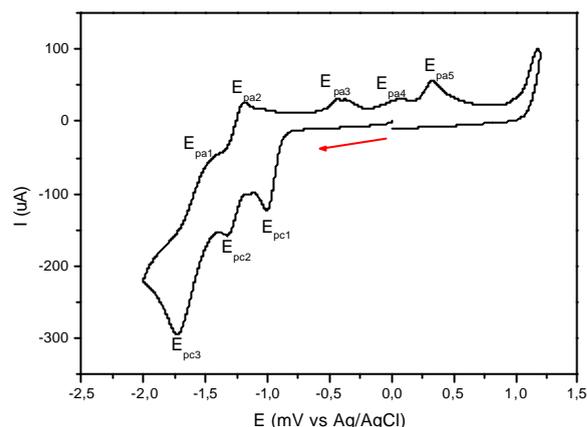


Figura 2. Voltamograma cíclico de **2**, $v=100\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Conclusões

Várias propriedades físico-químicas de **1** e **2** foram determinadas, destacando-se o estudo eletroquímico que revelou uma maior facilidade de redução de **1** do que **2**. A identificação dos produtos da eletrólise encontra-se sob investigação, bem como o estudo solvatocrômico para a completa correlação entre as propriedades eletroquímicas e as propriedades de NLO.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado de V.R.

¹ Figueredo, L.J.O.; Kascheres, C. J. Org Chem. **1997**, 62, 1164

² Simunek, P.; Betolasi, V.; Machacek, V. J. Mol. Struct. **2002**; 642, 41.

electronic reprint

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

**The azo–enaminone
4-(*E*)-amino-3-[(*E*)-2-chlorophenyldiazenyl]pent-3-en-2-one**

Ivo Vencato, Silvio Cunha, Valeria Rocha, Zenis Novais da Rocha and Carlito Lariucci

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

organic papers

Acta Crystallographica Section E
Structure Reports
Online

ISSN 1600-5368

Ivo Vencato,^{a*} Silvio Cunha,^b
Valeria Rocha,^b Zenis Novais da
Rocha^b and Carlito Lariucci^a

^aInstituto de Física - UFG, 74001-970 - Goiânia, GO, Brazil, and ^bInstituto de Química - UFBA, Campus de Ondina, 40170-290 - Salvador, BA, Brazil

Correspondence e-mail: vencato@if.ufg.br

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004 \text{ \AA}$
R factor = 0.060
wR factor = 0.185
Data-to-parameter ratio = 13.3

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>

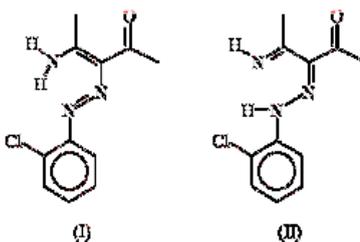
The azo-enaminone 4-(*E*)-amino-3-[(*E*)-2-chlorophenyldiazenyl]pent-3-en-2-one

The title compound, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}$, is composed of a planar azoenamine skeleton, which forms a six-membered ring through an intramolecular hydrogen bond. In the solid state only the azoenamine tautomer was observed. The molecular packing is through adjacent molecules linked by $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ bonds, resulting in a two-dimensional sheet structure.

Received 26 July 2004
Accepted 12 August 2004
Online 11 September 2004

Comment

Although a number of X-ray structural investigations involving simple enaminones have been reported (Cunha *et al.*, 2003; Cunha *et al.*, 2002; Gilli *et al.*, 2000; Kubicki *et al.*, 2000; Dannhardt *et al.*, 1998; Bertolasi *et al.*, 1998), structural analyses of azo-enaminones are relatively scarce (Simunek *et al.*, 2002; Rodrigues *et al.*, 1996; Kettmann *et al.*, 2001). Studies of the molecular packing of enaminones in the solid state are of particular interest because azo-enaminones are compounds with potential non-linear optical properties (Figueiredo & Kascheres, 1997; Oliveira *et al.*, 2003). In addition, azo-enaminones can exist in hydrazoimino/azoenamine tautomeric forms in both solution and the solid state (Kettmann *et al.*, 2001; Simunek *et al.*, 2002). Thus, we prepared the azo-enaminone 4-(*E*)-amino-3-[(*E*)-2-chlorophenyldiazenyl]-3-penten-2-one, (I), and undertook its structural analysis. An ORTEP (Farrugia, 1997) plot of the molecule and the atomic numbering is shown in Fig. 1. Selected bond distances and angles are given in Table 1. The compound contains an NH_2 hydrogen-bond-donor group, with a Cl atom attached to the aromatic ring.



With regard to the tautomeric equilibrium, (I) exists predominantly in the azoenamine form in the solid state, as can be seen from the bond lengths along $\text{C6}-\text{N3}-\text{N2}-\text{C3}-\text{C4}-\text{N1}$ (see Table 1), which are in agreement with others previously reported for azo-enaminones containing an NH_2 group (Rodrigues *et al.*, 1996; Kettmann *et al.*, 2001; Simunek *et al.*, 2002).

According to NMR spectroscopy, no evidence was found for the existence of tautomer (II) in the solution state.

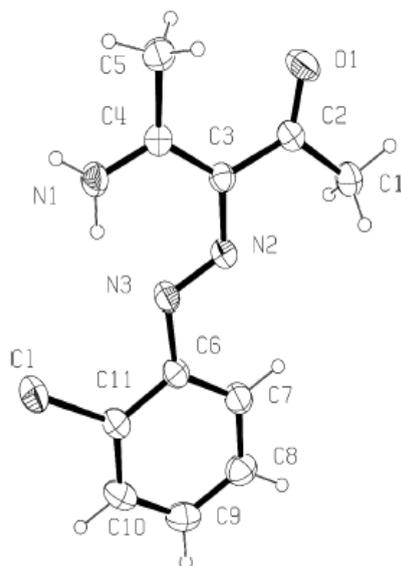


Figure 1
The molecular structure of (I), with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

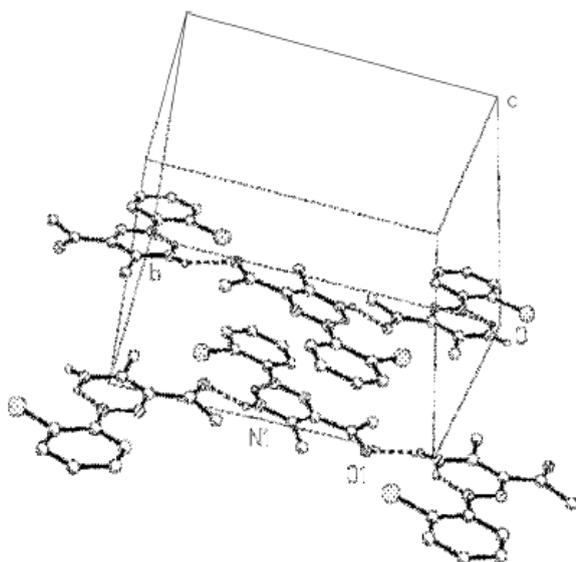


Figure 2
Molecular packing of (I). Intermolecular N—H...O and intramolecular N—H...N hydrogen bonds are shown as dashed lines. Only the H atoms involved in hydrogen bonds are shown for clarity.

However, in the structure determination, the distances N3—N2 = 1.276 (3), N2—C3 = 1.370 (3), C3—C4 = 1.423 (3) and C4—N1 = 1.306 (3) Å are closest to the single and double bonds C—N, N=N and C=C, respectively, in agreement with structural analyses described for analogous azo-oxaminoxes (Kettmann *et al.*, 2001). These small differences made us suspect the presence of a small amount of the tautomer (II) in the structure. However, unequivocal evidence for tautomer (II) was not found in a search for either occupational and

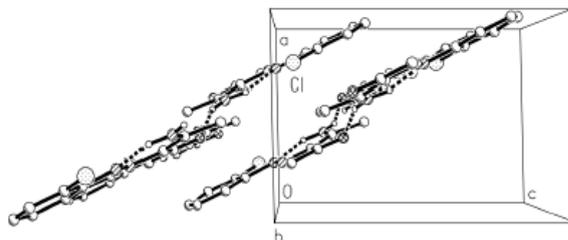


Figure 3
Packing diagram, viewed down the *b* axis, showing the two-dimensional sheet structure formed by the hydrogen bonding network (dashed lines).

orientational/occupational disorder, as reflected by peaks at distances about 0.5 Å from the atoms, while attempts to refine a weak peak located near atom N3 in the difference map as a disordered H-atom site did not improve the model significantly.

Atom H2 on N1 is involved in a strong intramolecular [2.559 (3) Å] hydrogen bond directed towards N3 of the azo group (Table 2). Atom N1 is -0.099 (4) Å from the least-squares plane through atoms C6, N3, N2, C3 and C4. Intramolecular hydrogen bonds therefore contribute to the planarity of this conjugated moiety of (I). In addition, the aromatic ring is coplanar with the enamino moiety, as indicated by the C7—C6—N3—N2 torsion angle of -0.3 (3)°. The molecular packing of (I) occurs through a hydrogen-bonded network (Figs. 2 and 3, Table 2). In this network, two-dimensional head-to-head molecular-orientated chains are observed, which involve only the oxaminox moiety (the head) and not the aromatic ring (the tail).

Experimental

Compound (I) was prepared through the reaction of 4-amino-*ps*-3-*so*-2-*cas* with the diazonium salt of 2-chloroaniline, in a method analogous to that used previously in the synthesis of other azo-*so*-*aminoxes* (Shtrom *et al.*, 2002; Kettmann *et al.*, 2001; Eghsbede & Kashefi, 1997). To a solution of 1.2830 g (10 mmol) of 2-chloroaniline in 5 ml of 6 N HCl in 10 ml of water was added dropwise a solution of 0.9771 g (14 mmol) of NaNO₂ in 15 ml of water under vigorous magnetic stirring and ice-bath cooling. 26.2 mg of urea was added and the solution was neutralized by the addition of solid Na₂CO₃. 15 ml of CH₂Cl₂ was added, followed by 0.9960 g (10 mmol) of 4-amino-*ps*-3-*so*-2-*cas* in 20 ml of CH₂Cl₂. The resulting solid was collected by filtration and recrystallized from ethanol, giving 0.9324 g (39% yield) of 4-(*B*)-amino-3-[(*B*)-2-chlorophenylazo]-3-*ps*-2-*cas* as yellow crystals, m.p. 462–464 K. IR (KBr): 3459, 3224, 1654, 1570, 1442, 1365 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 2.38 (t, s), 2.60 (t, s), 7.18 (m, s, *J* = 8.1 Hz), 7.52 (m, s, *J* = 6.5 Hz), 7.60 (m, d, *J* = 6.6 Hz), 7.79 (m, d, *J* = 8.1 Hz), 14.0 (m, broad).

Crystal data

C₁₁H₁₂ClN₃O
M_r = 237.69
 Monoclinic, *P*₂/c
a = 7.673 (6) Å
b = 12.887 (3) Å
c = 11.598 (3) Å
 β = 91.28 (3)°
V = 1146.5 (6) Å³
Z = 4

D_x = 1.377 Mg m⁻³
 Cu K α radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 θ = 2.2–30.0°
 σ = 2.00 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Irregular, pale yellow
 0.35 × 0.13 × 0.12 mm

organic papers

Data collection

Nonius CAD-4 diffractometer
 ω -2 θ scans
 Absorption correction: ψ scan
 North *et al.* (1968)
 $T_{\min} = 0.649$, $T_{\max} = 0.714$
 2335 measured reflections
 2038 independent reflections
 1756 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.058$
 $\theta_{\text{max}} = 67.0^\circ$
 $h = -9 \rightarrow 8$
 $k = 0 \rightarrow 15$
 $l = -1 \rightarrow 13$
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: $< 1.0\%$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.061$
 $wR(F^2) = 0.185$
 $S = 1.06$
 2038 reflections
 153 parameters
 H atoms treated by a mixture of
 independent and constrained
 refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1286P)^2 + 0.3565P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.50 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.49 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 Extinction correction: *SHELXL*
 Extinction coefficient: 0.033 (3)

Table 1

Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$).

C1–C11	1.737 (3)	N2–C3	1.370 (3)
N1–C4	1.306 (3)	N3–C6	1.416 (3)
N2–N3	1.276 (3)	C3–C4	1.423 (3)
C4–N1–H1	121 (2)	N3–N2–C3	118.7 (2)
C4–N1–H2	114.4 (19)	N2–N3–C6	113.78 (19)
H1–N1–H2	124 (3)		

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (\AA , $^\circ$).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1–H2 \cdots N3	0.94 (3)	1.79 (3)	2.559 (3)	137 (3)
N1–H1 \cdots O1 ⁱ	0.82 (3)	2.10 (3)	2.862 (3)	155 (3)

Symmetry code: (i) $1-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$.

All phenyl H atoms were placed in calculated positions using a riding model [$C-H = 0.93 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}(H) = 1.2U_{\text{eq}}(C)$ for Csp^2]; the H

atoms on N1 were found in the difference Fourier map and refined with $U_{\text{iso}}(H) = 1.2U_{\text{eq}}(N)$. The H atoms of the Csp^3 atoms C1 and C5 were placed in calculated positions ($C-H = 0.96 \text{ \AA}$) and refined as riding, with $U_{\text{iso}}(H) = 1.5U_{\text{eq}}(C)$.

Data collection: *CAD-4/PC* (Enraf–Nonius, 1993); cell refinement: *CAD-4/PC*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* publication routines (Farrugia, 1999).

The authors thank the Brazilian Agencies for fellowships to VR (CAPES) and IV (CNPq).

References

- Bertolasi, V., Gilli, P., Ferretti, V. & Gilli, G. (1998). *Acta Cryst.* **B54**, 50–65.
 Cunha, S., Rodovalho, W., Azevedo, N. R., Mendonca, M. O., Lariucci, C. & Vencato, I. (2002). *J. Braz. Chem. Soc.* **13**, 629–634.
 Cunha, S., Silva, V. C. da, Napolitano, H. B., Lariucci, C. & Vencato, I. (2003). *J. Braz. Chem. Soc.* **14**, 107–112.
 Dannhardt, G., Bauer, A. & Nowe, U. (1998). *J. Prakt. Chem.* **340**, 259–263.
 Enraf–Nonius (1993). *CAD-4/PC*. Version 1.2. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Figueiredo, L. J. O. & Kascheres, C. (1997). *J. Org. Chem.* **62**, 1164–1167.
 Gilli, P., Bertolasi, V., Ferretti, V. & Gilli, G. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10405–10417.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
 Kettmann, V., Lokaj, J., Simunek, P. & Machacek, V. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 737–739.
 Kubicki, M., Bassyouni, H. A. R. & Codding, P. W. (2000). *J. Mol. Struct.* **525**, 141–152.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Oliveira, H. C. B., Fonseca, T. L., Castro, M. A., Amaral, O. V. A. & Cunha, S. (2003). *J. Chem. Phys.* **119**, 8417–8423.
 Rodrigues, B. L., Gambardella, M. T. P., Figueiredo, L. J. O. & Kascheres, C. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 705–707.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
 Simunek, P., Bertolasi, V. & Machacek, V. (2002). *J. Mol. Struct.* **642**, 41–51.