

FOTOQUÍMICA DE ALQUILARILCETONAS COCRISTALIZADAS
COM CARBOIDRATOS

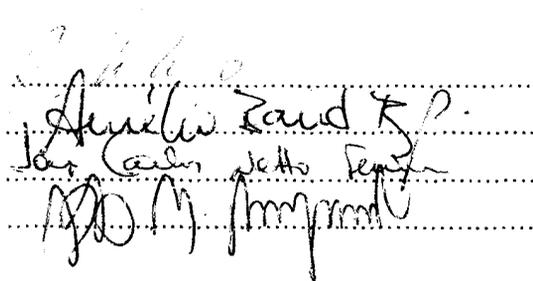
MARIA DAS DORES DUTRA BEHRENS

FOTOQUÍMICA DE ALQUILARILCETONAS COCRISTALIZADAS
COM CARBOIDRATOS

MARIA DAS DORES DUTRA BEHRENS

APROVADA EM 10/06/91.

Prof. Dr. José Glauco R. Tostes
Prof. Dr. Aurélio B. B. Ferreira
Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira
Prof. Dr. Victor M. Rumjanek (suplente)


Aurélio B. B. Ferreira
José Carlos Netto Ferreira
Victor M. Rumjanek

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

FOTOQUÍMICA DE ALQUILARILCETONAS COCRISTALIZADAS
COM CARBOIDRATOS

MARIA DAS DORES DUTRA BEHRENS

Sob a orientação do Professor
Dr. José Carlos Netto Ferreira

Tese submetida como requisito parcial para
a obtenção do grau de Mestre em Química.
Área de concentração em Química Orgânica.

Itaguaí, Rio de Janeiro.

junho de 1991.

" Pai e mãe, ouro de mina.
Coração, desejo e sina.
Tudo o mais... pura rotina."

Djavan

A minha filha, Anna Luíza.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	XI
SUMÁRIO	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	2
1.2. MULTIPLICIDADE DO ESTADO EXCITADO REATIVO	3
1.3. COMPARAÇÃO ENTRE ESTADOS EXCITADOS π, π^* E n, π^*	3
1.4. MECANISMO DE REAÇÃO	6
1.5. PROCESSOS COMPETITIVOS	7
1.6. O EFEITO DA FORÇA DA LIGAÇÃO C-H SOBRE O PROCESSO TIPO II	8
1.7. REGIOSSELETIVIDADE	10
1.8. COMPORTAMENTO DO BIRRADICAL	15
1.8.1. CARACTERIZAÇÃO E TEMPO DE VIDA	15
1.8.2. ELIMINAÇÃO E CICLIZAÇÃO	18
1.8.3. EFEITOS DO SOLVENTE	22
1.9. PROCESSO TIPO II EM SISTEMAS ORGANIZADOS	24
1.9.1. CRISTAIS ORGÂNICOS	25
1.9.1.1. PRINCÍPIOS TOPOQUÍMICOS	25
1.9.1.2. CAVIDADE DE REAÇÃO	25
1.9.1.3. REAÇÕES TIPO II NO ESTADO SÓLIDO	27
1.9.2. SÍLICA GEL	32
1.9.3. MICELAS	37
1.9.4. COMPLEXOS DE INCLUSÃO	42
1.9.4.1. ZEOLITAS	43
1.9.4.2. SACARÍDEOS	46
1.9.4.2.1. CICLODEXTRINAS	47
1.9.4.2.2. AMILOSES	54
2.0. OBJETIVO	58

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

2.1. APARELHOS	60
2.2. REAGENTES	61
2.3. SÍNTESES	61
2.3.1. α,α -DIMETILVALEROFENONA	61
2.3.2. CICLOBUTANOIS	65
2.4. FOTOLISE	100
2.4.1. ESTUDOS EM SOLUÇÃO	100
2.4.2. ESTUDOS EM CARBOIDRATOS	100
2.4.2.1. ARABINOSE	100
2.4.2.2. GALACTOSE	102
2.4.2.3. CELULOSE	102

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CICLOBUTANOIS	142
3.2. INFLUÊNCIA DOS CARBOIDRATOS NA FOTOQUÍMICA DE ALQUILARILCETONAS	154

CONCLUSÕES	173
------------	-----

BIBLIOGRAFIA	174
--------------	-----

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ϕ_{II} = rendimento quântico da reação Tipo II.

ϕ_b = rendimento quântico da reação Tipo II em benzeno.

ϕ_t = rendimento quântico da reação Tipo II em *t*-butanol.

I = Tipo I.

II = Tipo II.

AF = acetofenona.

BA = benzaldeído.

BF = butirofenona.

Bz = benzeno.

C = ciclização.

C = *cis*.

C α A = amostras liofilizadas de α,α -dimetilvalerofenona com arabinose.

C α C = amostras de α,α -dimetilvalerofenona com celulose preparadas com metanol

CB = ciclobutanol.

CBA = amostras liofilizadas de butirofenona com arabinose.

CBC = amostras de butirofenona com celulose preparadas com metanol.

CBG = amostras liofilizadas de butirofenona com galactose.

CD = ciclodextrina.

CDA = amostras liofilizadas de decanofenona com arabinose.

CDC₁ = amostras de decanofenona com celulose, para comatografia em coluna, preparadas com metanol.

CDC₂ = amostras de decanofenona com celulose, para comatografia em camada fina, preparadas com metanol.

CDG = amostras liofilizadas de decanofenona com galactose.

CHA = amostras liofilizadas de hexanofenona com arabinose.

CHC = amostras de hexanofenona com celulose preparadas com metanol.

CHG = amostras liofilizadas de hexanofenona com galactose.

CLA = amostras liofilizadas de laurofenona com arabinose.

CLC₁ = amostras de laurofenona com celulose, para comatografia em coluna, preparadas com metanol.

CLC₂ = amostras de laurofenona com celulose, para comatografia em camada fina, preparadas com metanol.

CLG = amostras liofilizadas de laurofenona com galactose.

CVA = amostras liofilizadas de valerofenona com arabinose.
CVC = amostras de valerofenona com celulose preparadas com metanol.
CVG = amostras liofilizadas de valerofenona com galactose.
DC = 1-deceno.
DF = decanofenona.
DM BF = α,α -dimetilbutirofenona.
DMVF = α,α -dimetilvalerofenona.
DMOF = α,α -di metiloctanofenona.
DMODF = α,α -dimetiloctadecanofenona.
E = eliminação.
HF = hexanofenona
iBF = isobutirofenona.
LF = laurofenona.
M α A = amostras de α,α -dimetilvalerofenona com arabinose em ausência de solvente.
M α C = amostras de α,α -dimetilvalerofenona com celulose em ausência de solvente.
MBA = amostras de butirofenona com arabinose em ausência de solvente.
MBC = amostras de butirofenona com celulose em ausência de solvente.
MBG = amostras de butirofenona com galactose em ausência de solvente.
MDA = amostras de decanofenona com arabinose em ausência de solvente.
MDC = amostras de decanofenona com celulose em ausência de solvente.
MDG = amostras de decanofenona com galactose em ausência de solvente.
MHA = amostras de hexanofenona com arabinose em ausência de solvente.
MHC = amostras de hexanofenona com celulose em ausência de solvente.
MHG = amostras de hexanofenona com galactose em ausência de solvente.
MLA = amostras de laurofenona com arabinose em ausência de solvente.
MLC = amostras de laurofenona com celulose em ausência de solvente.
MLG = amostras de laurofenona com galactose em ausência de solvente.
MVA = amostras de valerofenona com arabinose em ausência de solvente.
MVC = amostras de valerofenona com celulose em ausência de solvente.
MVG = amostras de valerofenona com galactose em ausência de solvente.
ND = não determinado.
ODF = octadecanofenona.
OF = octanofenona.
S =solvente

S -- complexo sólido.

S α A = amostras de α,α -dimetilvalerofenona com arabinose preparadas com hexano.

S α C = amostras de α,α -dimetilvalerofenona com celulose preparadas com hexano.

t = *trans*.

TF = tetradecanofenona.

UF = undecanofenona.

VF = valerofenona.

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1. Efeitos de substituintes na reatividade do estado excitado triplete de $C_6H_5COCH_2CH_2CH(R_1)R_2$.
- Tabela 2. Efeitos de substituintes na reatividade do estado excitado triplete de $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2CH_2R$.
- Tabela 3. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de α -cicloexilacetofenonas.
- Tabela 4. Distâncias para abstração de hidrogênio (Å) no estado sólido e ângulos^a.
- Tabela 5. Razão *cis/trans* na fotólise de α -adamantilacetofenonas.
- Tabela 6. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de valerofenona em sílica.
- Tabela 7. Razão eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em sílicas.
- Tabela 8. Razão Tipo I/Tipo II e eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em sílicas.
- Tabela 9. Rendimentos quânticos da reação Tipo II e razão *trans/cis* na fotólise de alquilarilcetonas em sílicas.
- Tabela 10. Razão Tipo I/Tipo II, eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de alquilarilcetonas em zeolitas.
- Tabela 11. Razão eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em pentasilas.
- Tabela 12. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de alquilarilcetonas em faujasitas.
- Tabela 13. Diâmetros internos e altura (Å) das ciclodextrinas.
- Tabela 14. Razão eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em β -ciclodextrina.
- Tabela 15. Razão Tipo II/Tipo I e *eliminação/ciclização* na fotólise de alquilarilcetonas em ciclodextrinas.
- Tabela 16. Rendimentos quânticos da reação Tipo II obtidos em função da concentração de amilose e α .
- Tabela 17. Fotólise de butirofenona.
- Tabela 18. Fotólise de valerofenona.
- Tabela 19. Fotólise de hexanofenona.
- Tabela 20. Fotólise de decanofenona.

- Tabela 21. Fotólise de laurofenona.
- Tabela 22. Fotólise de α,α -dimetilvalerofenona.
- Tabela 23. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) e RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para acetofenona.
- Tabela 24. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para butirofenona e 1-fenilciclobutanol.
- Tabela 25. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para butirofenona e 1-fenilciclobutanol.
- Tabela 26. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para valerofenona e *cis-* e *trans-2-metil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 27. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para valerofenona e *cis-* e *trans-2-metil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 28. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para hexanofenona e *cis-* e *trans-2-etil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 29. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para hexanofenona e *cis-* e *trans-2-etil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 30. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para decanofenona e *cis-* e *trans-2-hexil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 31. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para decanofenona e *cis-* e *trans-2-hexil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 32. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para laurofenona e *cis-* e *trans-2-octil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 33. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para laurofenona e *cis-* e *trans-2-octil-1-fenilciclobutanol*.
- Tabela 34. Razão eliminação/ciclização na fotólise de butirofenona.
- Tabela 35. Razão eliminação/ciclização na fotólise de valerofenona.
- Tabela 36. Razão eliminação/ciclização na fotólise de hexanofenona.
- Tabela 37. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de decanofenona.
- Tabela 38. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de laurofenona.
- Tabela 39. Razão Tipo II/Tipo I e ciclização/eliminação na fotólise de α,α -dimetilvalerofenona.

SUMÁRIO

α,α -Dimetilvalerofenona (1) produz, por irradiação no ultravioleta, isobutirofenona (2) e *cis*- (cis-3) e *trans*-2,2, 4-trimetil-1-fenilciclobutanol (*trans*-3), como produtos da reação Tipo II de Norrish, bem como benzaldeído (4) e uma mistura de olefinas como produtos da reação Tipo I de Norrish, com a razão de produtos sendo dependente da polaridade do solvente ($2,3 \pm 0,3$ em benzeno e $8,7 \pm 2,0$ em *t*-butanol).

A irradiação de 1 complexada com celulose microcristalina levou a uma diminuição na razão Tipo II/Tipo I ($1,0 \pm 0,1$), o que pode ser explicado pelo encapsulamento de 1 entre as cadeias celulosídicas, o qual suprime, em alguma extensão, o movimento rotacional da cadeia alquílica de 1 no seu estado excitado tripleto, dificultando assim a abstração intramolecular de hidrogênio γ .

O encapsulamento de 1 em celulose é também importante quando se examina a razão ciclização/eliminação (C/E) para os produtos resultantes da reação Tipo II de Norrish. Assim, para benzeno e *t*-butanol, os valores encontrados para a razão C/E foram de $17,9 \pm 2,7$ e $3,2 \pm 0,2$, respectivamente. Em celulose, entretanto, obteve-se para esta razão o valor de $1,2 \pm 0,3$.

Quando complexos de 1 com celulose microcristalina são preparados utilizando-se um solvente que não tenha capacidade de embeber celulose (isto é, 1 irá se situar na superfície do carboidrato) tanto a razão Tipo II/Tipo I quanto a C/E são modificadas drasticamente, tendo sido obtidos então os valores de 29,5 e 113,3, respectivamente. Isto demonstra, de maneira inequívoca, a diferença de comportamento fotoquímico para 1 quando complexada com celulose microcristalina ou simplesmente adsorvida em sua superfície.

ABSTRACT

The photolysis of α,α -dimethylvalerophenone (1) in the ultraviolet results in the formation of isobutirophenone (2) and *cis*- (*cis*-3) and *trans*-2,2,4-trimethyl-1-phenylcyclobutanol (*trans*-3) by a Norrish type II reaction, as well as benzaldehyde (4) and a mixture of olefins as products of a Norrish type I reaction. The ratio of the products was found to be dependent upon the polarity of the solvent ($2,3 \pm 0,3$ in benzene and $8,7 \pm 2,0$ in *t*-butanol).

The irradiation of 1 as a complex in microcrystalline cellulose resulted in a decreased ratio of type II/type I ($1,0 \pm 0,1$). This can be explained by the encapsulation of 1 between the cellulose molecules, resulting in the restricted movement of the alkyl chain of 1 in the triplet excited state and impeding the intramolecular abstraction of the hydrogen γ .

The encapsulation of 1 in cellulose was also evident when the ratio of cyclization/elimination (C/E) for the resulting products of the Norrish type II reaction was investigated. Thus, for benzene and *t*-butanol, the values found for the ratio C/E were $17,9 \pm 2,7$ and $3,2 \pm 0,2$ respectively. However, in cellulose the value for the ratio was $1,2 \pm 0,3$.

When complexes of 1 with microcrystalline cellulose were prepared using a solvent incapable of swelling the cellulose (resulting in 1 being adsorbed on the surface of the cellulose) both the ratios type I/type II and C/E changed drastically, and values of 29,5 and 113,3 were obtained respectively. This unequivocally shows the difference in the photochemical behaviour for 1 when complexed with microcrystalline cellulose or simply adsorbed on the surface.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

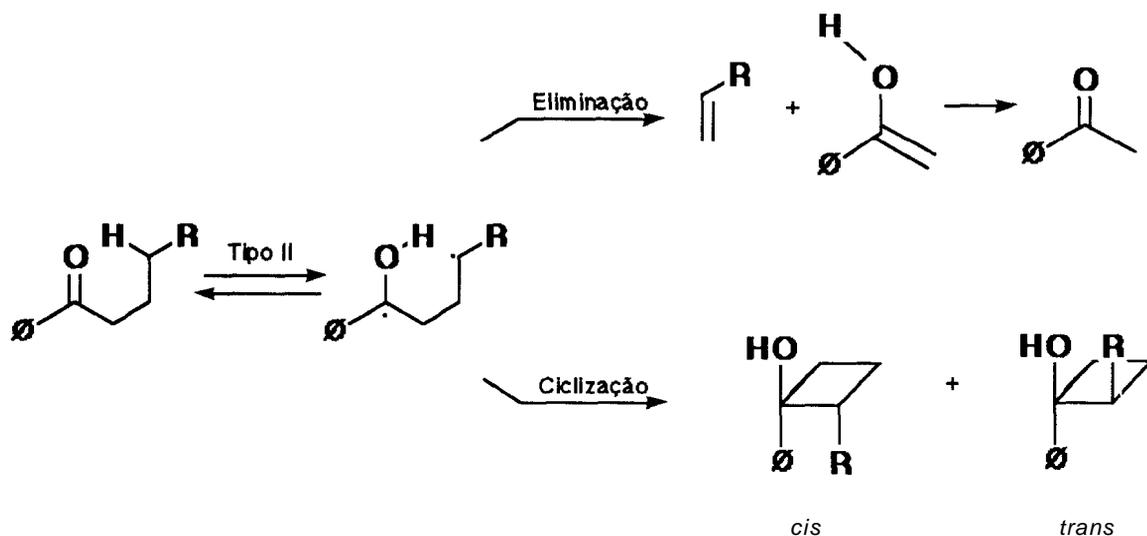
Alquilarilcetonas, caso disponham de cadeia alquílica adequada, podem sofrer, após excitação eletrônica, abstração intramolecular de hidrogênio pelo oxigênio carbonílico - usualmente na posição γ - produzindo um birradical como intermediário para gerar produtos de eliminação e ciclização^{1,2}.

A constante de velocidade para abstração intramolecular de hidrogênio depende da configuração eletrônica da cetona original, da força da ligação C-H a ser rompida, do efeito indutivo de substituintes e/ou de fatores conformacionais.

Baseado na analogia à química de radicais alcoila^{3,4}, espera-se que a abstração intramolecular de hidrogênio deva ocorrer facilmente quando a obtenção de um estado de transição cíclico de seis membros não for impedida por restrições estruturais, mas estados de transição cíclicos de cinco^{5,6}, sete 7 e oito 8 membros, ou maiores^{9,10}, também podem levar à formação de produto por abstração de hidrogênio.

Os exemplos mais comumente observados de abstração intramolecular de hidrogênio em alquilarilcetonas envolvem, de fato, estados de transição cíclicos de seis membros, produzindo o birradical 1,4 como o produto primário. As três reações mais comuns deste birradical são: eliminação - clivagem produzindo um enol (usualmente isolado como uma cetona, mas detectável espectroscopicamente 11) e um alceno; ciclização, formando ciclobutanóis; e desproporcionamento, gerando a cetona de partida ou uma estrutura rearranjada. As reações derivadas do birradical 1,4 são denominadas "reações Tipo II", e a formação do birradical 1,4 é denominada "processo Tipo II" (Esquema 1).

As reações Tipo II de alquilarilcetonas são de grande interesse sintético - obtenção de derivados do ciclobutano - e mecanístico, servindo de parâmetro na investigação de novos meios reacionais para a química orgânica. Já em 1962, há referência sobre a utilização desta reação na síntese de produtos naturais^{12,13}.



Esquema 1

1.2. MULTIPLICIDADE DO ESTADO EXCITADO REATIVO

Arilcetonas apresentam valores altos para a constante de velocidade de cruzamento intersistemas. Isto se deve à pequena diferença de energia entre S_1 , de característica n, π^* , e o estado triplete para o qual ocorre o cruzamento¹⁴. Por exemplo, no caso de benzofenona, em que os estados envolvidos na transição, S_1 (n, π^*) e T_2 (π, π^*), possuem $\Delta E_{ST} = 5$ kcal/mol, a constante de velocidade de cruzamento singlete-triplete é $k_{ST} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

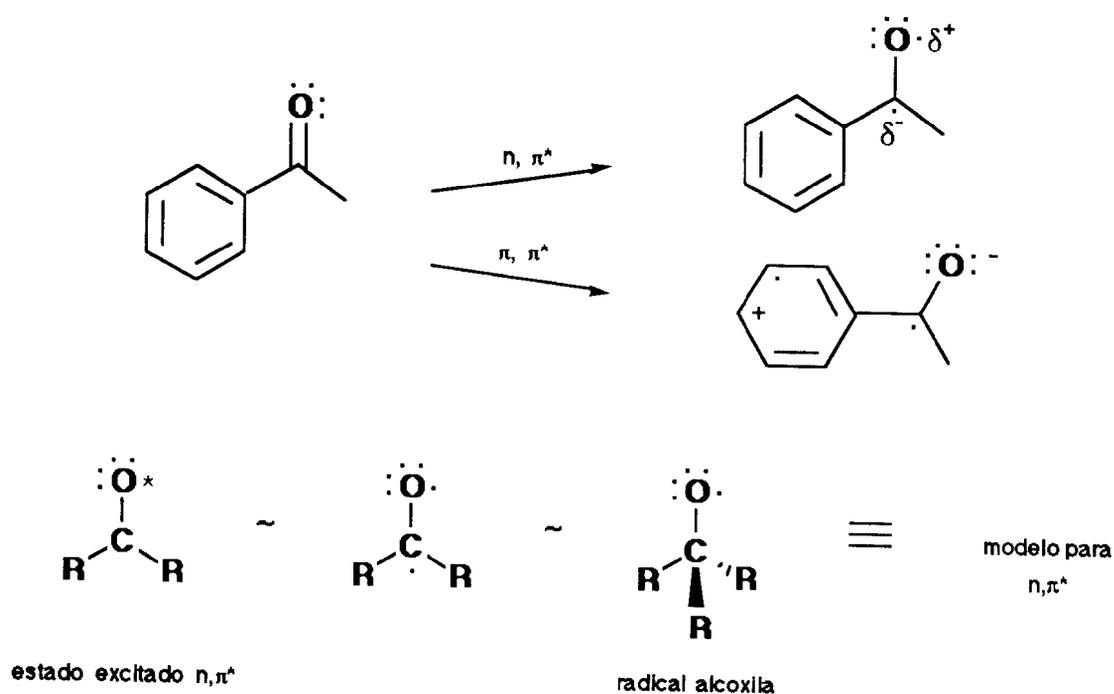
Experimentalmente, observou-se que o estado excitado envolvido no processo Tipo II para estas cetonas é o estado triplete, uma vez que a formação de produto pode ser suprimida por piperileno, um supressor do estado excitado triplete de carbonilas¹⁵.

1.3. COMPARAÇÃO ENTRE ESTADOS EXCITADOS TRIPLETE n, ν^* E π, π^*

Alquilarilcetonas possuem estados excitados triplete n, ν^* e π, π^* aproximadamente degenerados¹⁶. Alquilarilcetonas apresentando hidrogênio γ sofrem reações de abstração intramolecular de hidrogênio a partir de seus

estados triplete n,π^* a velocidades comparáveis àquelas exibidas por cetonas alifáticas análogas, no estado triplete¹⁷.

Os estados excitados triplete n,π^* comportam-se como típicos radicais deficientes em elétrons. Há, na realidade, uma grande semelhança entre as reatividades relativas à ligação C-H de radicais alcoxila e de cetonas no estado excitado triplete^{3,4} (Esquema 2).

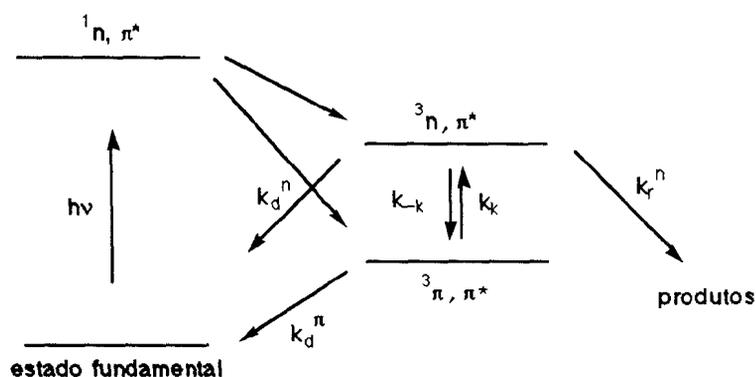


Esquema 2

Substituintes no anel afetam as energias das transições n,π^* e π,π^* . Substituintes doadores de elétrons estabilizam o estado excitado triplete π,π^* e desestabilizam n,π^* . Em alquilarilcetonas, mesmo grupos metila são suficientes para inverter os níveis triplete. Grupos aceptores de elétrons por efeito indutivo aumentam a separação entre os estados triplete pela estabilização do estado n,π^* . Grupos aceptores de elétrons que podem conjugar com a carbonila na posição *para* estabilizam ambos os estados n,π^* e π,π^* ¹⁸.

Observou-se que alquilcetonas com níveis triplete n,π^* e n,π energeticamente próximos, sendo o último mais baixo, sofrem abstração intramolecular de hidrogênio no estado triplete com menor constante de velocidade do que aquela característica para estados triplete n,π^* .¹⁹⁻²¹.

Várias explicações surgiram para justificar o decréscimo da reatividade, em relação ao processo Tipo II, em cetonas excitadas com níveis triplete n,π^* mais baixos²². Observou-se que a reatividade é proporcional à população do estado excitado triplete n,π^* no equilíbrio. Se os dois níveis triplete estiverem suficientemente próximos, eles podem equilibrar-se termicamente antes do decaimento, permitindo, assim, a uma pequena população do nível triplete n,π^* superior fazer a abstração de hidrogênio, com o nível triplete n,π^* não reativo servindo apenas como um reservatório (Esquema 3).



Esquema 3

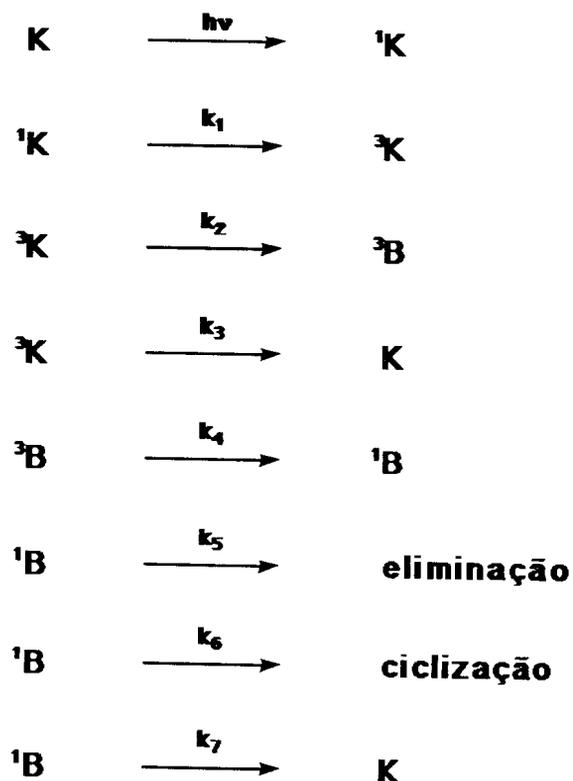
Estudos efetuados por Wagner^{18,23,24} mostraram, por uma comparação entre a abstração intramolecular de hidrogênio no estado excitado triplete em uma série de fenilcetonas - triplete n,π^* mais baixo - e uma série análoga de *p*-metoxifenilcetonas - triplete n,π^* mais baixo -, que o equilíbrio térmico entre estes estados é o principal caminho para explicar a reatividade em cetonas com o estado n,π^* de energia mais baixa. Resultados semelhantes também foram obtidos para o caso de reações tipo II de Norrish²⁵⁻³⁰ bem como para desativação intramolecular de β -fenilpropiofenonas³¹, as quais, quando

substituídas por grupos metoxila na posição *para*, sofrem desativação não radiativa a partir de um estado excitado triplete n,π^* populado termicamente.

1.4. MECANISMO DE REAÇÃO

A literatura em fotoquímica mostra não somente que birradicais estão envolvidos na reação Tipo II de Norrish, a partir do estado excitado triplete de alquilarilcetonas, mas que eles são responsáveis por 100% dos produtos de eliminação e ciclização³².

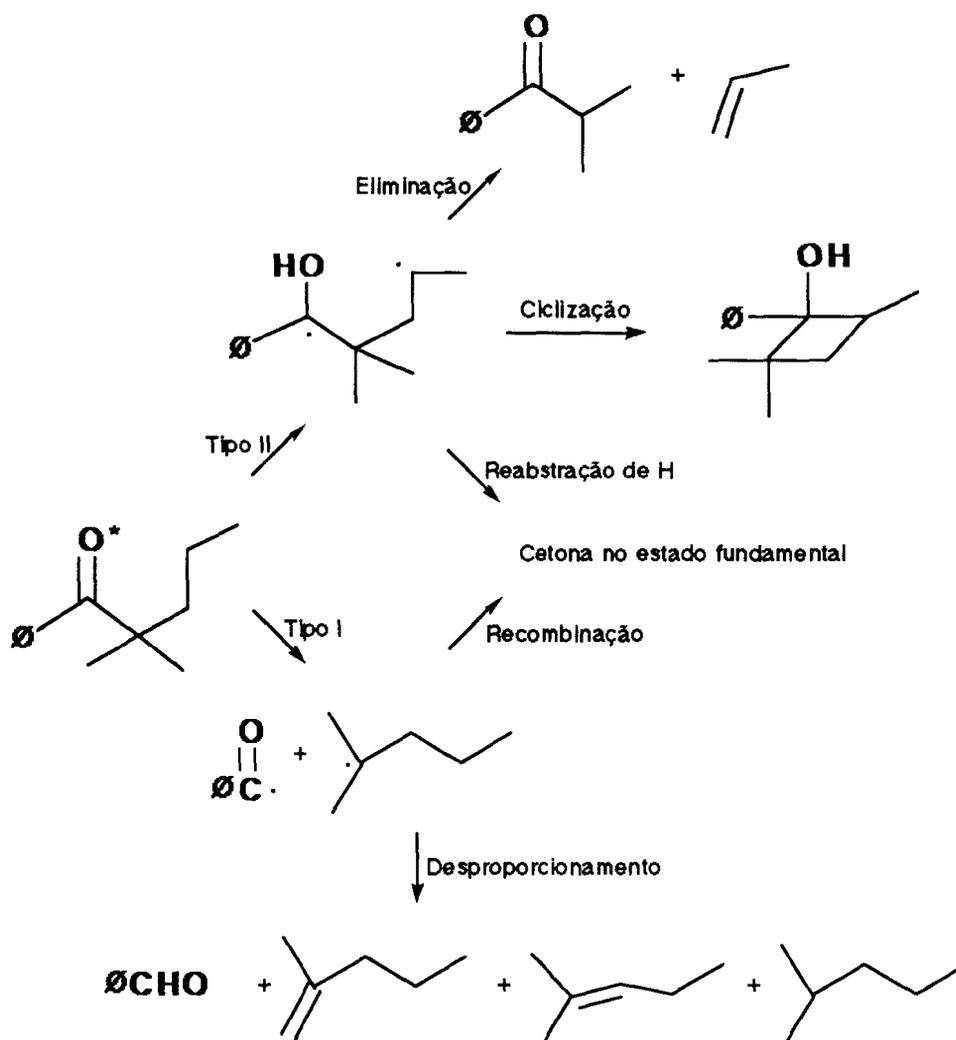
O Esquema 4 mostra o conjunto básico de reações necessário para explicar o comportamento do birradical Tipo II triplete gerado na ausência de supressores do estado triplete. K é a cetona contendo hidrogênio γ ; B é o birradical; e os índices superiores 1 e 3 são as multiplicidades de spin.



Esquema 4

1.5. PROCESSOS COMPETITIVOS

Em alquilarilcetonas α -alquilsustituídas, a abstração intramolecular de hidrogênio compete com a clivagem α (processo Tipo I de Norrish). Por exemplo, no caso de α,α -dimetilvalerofenona, 10-15% das moléculas que se encontram no estado excitado triplete sofrem clivagem α (Esquema 5)³³.



Esquema 5

Em alquilarilcetonas com substituintes fenila na posição β , a abstração intramolecular de hidrogênio compete com a desativação do estado excitado triplete. Por exemplo, observou-se que para β,γ -difenilbutirofenona³⁴ o tempo de vida do estado excitado corresponde a 1/5 do valor encontrado para γ -fenilbutirofenona^{35,36}, do mesmo modo que os tempos de vida para os estados excitados de β -fenilbutirofenona e β,γ -difenilbutirofenona são significativamente mais curtos do que aqueles para as cetonas análogas sem o substituinte fenila na posição β ³⁷.

O processo de desativação do estado excitado destas cetonas parece resultar de um acoplamento intercromofórico entre os grupos carbonila e β -fenila, o qual envolve rotação da molécula até que seja atingida uma conformação adequada para o entrosamento da carbonila excitada com o anel aromático formando um exciplexo intramolecular, onde o orbital n do oxigênio, de caráter eletrofílico devido à excitação n,π^* , compensa sua deficiência eletrônica interagindo com a nuvem π do grupo fenila na posição β (Figura 1).

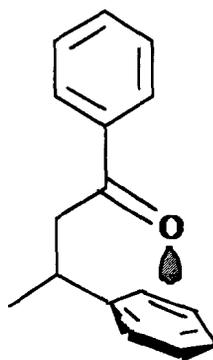


Figura 1

1.6. O EFEITO DA FORÇA DA LIGAÇÃO C-H SOBRE O PROCESSO TIPO II

As constantes de velocidade típicas para abstração intramolecular de hidrogênio por estados excitados triplete n,n^* de alquilarilcetonas são 1×10^7 , 1×10^8 e $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ para ligações C-H primárias, secundárias e terciárias,

respectivamente³. Uma vez que a excitação n,π^* de uma carbonila envolve alguma perda de densidade eletrônica no orbital n do oxigênio, esta deficiência eletrônica se mostra mais pronunciada quando efeitos de substituintes próximos à ligação C-H envolvida no processo de abstração são considerados.

As Tabelas 1 e 2 mostram constantes de velocidade de abstração intramolecular de hidrogênio para alquilarilcetonas no estado excitado triplete n,π^* contendo diferentes substituintes no carbono γ e no carbono δ ^{3,35}. Em valerofenona, ligações C-H benzílicas e alílicas são mais reativas do que ligações C-H alquílicas. Substituintes tais como hidroxila, metoxila e dimetilamino aumentam a constante de velocidade de abstração de hidrogênio, enquanto que ciano, acetato e cloro diminuem o valor destas constantes. Uma vez que o oxigênio carbonílico de grupos benzoila no estado excitado triplete é uma espécie eletrofílica, grupos fortemente aceptores de elétrons exercem desativação considerável mesmo na posição ε (Tabela 2).

Tabela 1. Efeitos de substituintes na reatividade do estado excitado triplete de $C_6H_5COCH_2CH_2CHR_1R_2$.

R_1	R_2	Φ_{II}^a	$10^8 k_r, s^{-1}$
H	H	0,36	0,08
CH ₃	H	0,33	1,3
CH ₃	CH ₃	0,25	4,8
C(CH ₃)	H	0,24	2,0
C ₆ H ₅	H	0,50	4,2
CHCH ₂	H	0,26	5,0
OH	H	0,31	3,9
OCH ₃	H	0,23	6,2
N(CH ₃) ₂	H	0,03	4,0
Cl	H	0,09	0,3
CO ₂ CH ₃	H	0,50	0,1
CN	H	0,30	0,05

^a solução 10^{-1} M de cetona em benzeno, irradiação em 313 nm

Tabela 2. Efeitos de substituintes na reatividade do estado excitado triplete de $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2CH_2R$.

R	Φ_{II}	$10^{-8}k_r, s^{-1}$
H	0,33	1,3
Alquila	0,30	1,5
$CO_2C_6H_5$	0,34	0,5
CO_2CH_3	0,63	0,4
Cl	0,58	0,2
CN	0,46	0,1
CH_2Cl	0,44	0,6

1.7. REGIOSSELETIVIDADE

A abstração intramolecular de hidrogênio é dominada por fatores conformacionais que limitam o acesso à maioria dos hidrogênios de uma dada molécula. Em cetonas acíclicas, a abstração de hidrogênio do carbono γ é muito mais rápida em relação à de outras posições. A preferência pela transferência de hidrogênio 1,5 é comum na química de radicais livres^{38,39}, uma vez que, no estado de transição, o reagente pode adotar uma conformação cíclica de 6 átomos, livre de tensão, semelhante à cadeira⁴⁰ (Figura 2).

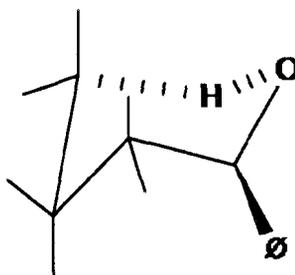


Figura 2

Em uma descrição usual do estado de transição, a coordenada de reação para abstração intramolecular de hidrogênio envolve, primeiramente, um estiramento das ligações C-H e C-O (o oxigênio carbonílico deve aproximar-se do hidrogênio a ser abstraído dentro da distância da ligação O-H) e não movimentos conformacionais mais complexos. Portanto, o reagente encontra-se na pequena fração de moléculas já na conformação adequada à abstração de hidrogênio, não havendo muito rigor em requerimentos estereoelétrônicos para este processo no que diz respeito ao ângulo entre os planos que contêm a carbonila e a ligação C-H⁴¹⁻⁴⁴.

Verificou-se que a abstração intramolecular de hidrogênio γ é mais rápida em cetonas cíclicas do que em acíclicas 45, e constantes de velocidade representativas são mostradas na Figura 3.

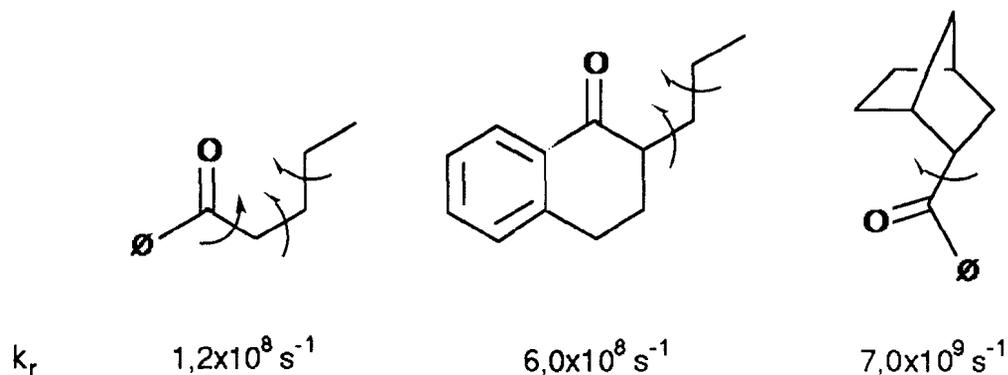


Figura 3

O aumento da velocidade parece resultar de um número maior de ligações C-C "congeladas" no reagente, isto é, de um decréscimo na probabilidade de que a molécula possa existir em uma conformação inadequada para reagir. Por exemplo, 2-benzoilnorbornano exibe a mesma energia de ativação do estado triplete do que valerofenona: 3,6 kcal/mol, mas uma entropia de ativação que é 8 ue menos negativa, o que é refletido nos valores para constante de velocidade de abstração de hidrogênio observadas, $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ para 2-benzoilnorbornano e $1,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ para valerofenona.

Observou-se que em n-hexilcetonas cerca de 5% de abstração de hidrogênio δ compete com a abstração de hidrogênio γ ⁴⁰, e provavelmente o mesmo ocorre em cetonas com cadeias alquílicas maiores. Tal comportamento é exibido também por radicais alcoxila em reações de cloração intramolecular com hipocloritos de cadeia longa, via abstração intramolecular de hidrogênio⁴⁶ Quando o carbono δ é ativado por um grupo metoxila, esta percentagem aumenta para 50%^{40,47}.

O estado de transição para abstração β , δ ou para abstração de hidrogênio em posições mais distantes seria necessariamente desestabilizado por alguma tensão torcional ou fator estatístico para anéis com 5 membros, 7 membros ou maiores. Efeitos de grupos metila nas posições α , β e δ sobre as constantes de velocidade para abstração intramolecular de hidrogênio γ no estado excitado triplete indicam a inexistência de interações eclipsantes no estado de transição; por exemplo, γ -*t*-Jouti[butirofenona é mais reativa do que valerofenona (Tabela 1).

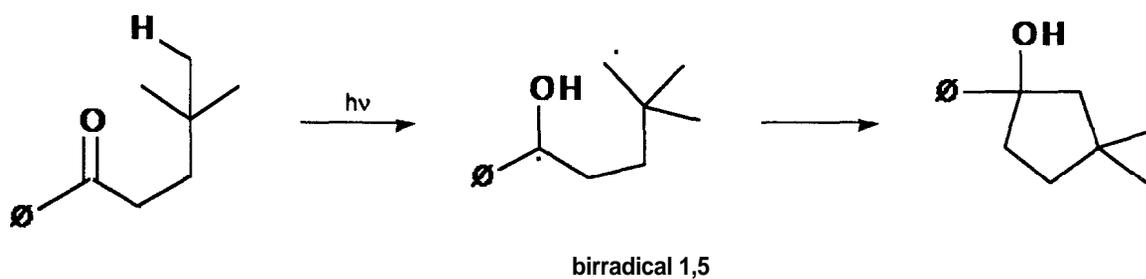
O estado de transição de 7 membros deve envolver também uma perda maior de entropia, uma vez que requer rotação em torno de quatro ligações, ao passo que no estado de transição para abstração de hidrogênio γ ocorre rotação em torno de três ligações⁴⁸ (Figura 4).



Figura 4

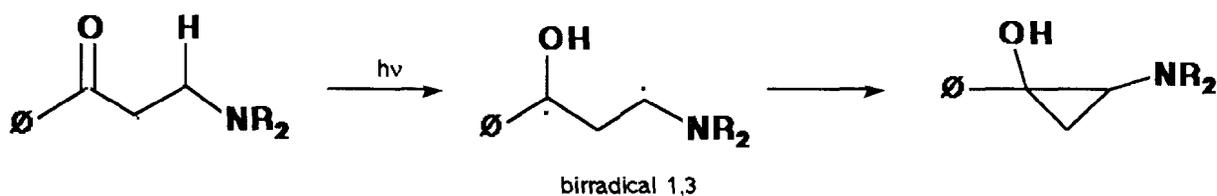
Visualizada em termos de limitações conformacionais, a abstração intramolecular de hidrogênio em posições mais distantes do que γ torna-se cada vez mais lenta à medida que mais ligações com rotação livre precisam assumir uma dada conformação em estados de transição tensionados. Em

cetonas que não possuem ligação γ C-H a abstração de hidrogênio δ poderá ainda ocorrer eficientemente se não houver outros processos rápidos de decaimento do estado triplete^{7,49}. Por exemplo, a irradiação de γ,γ -dimetilvalerofenona leva à formação do ciclopentanol correspondente em 60% de rendimento⁴⁰ (Esquema 6).

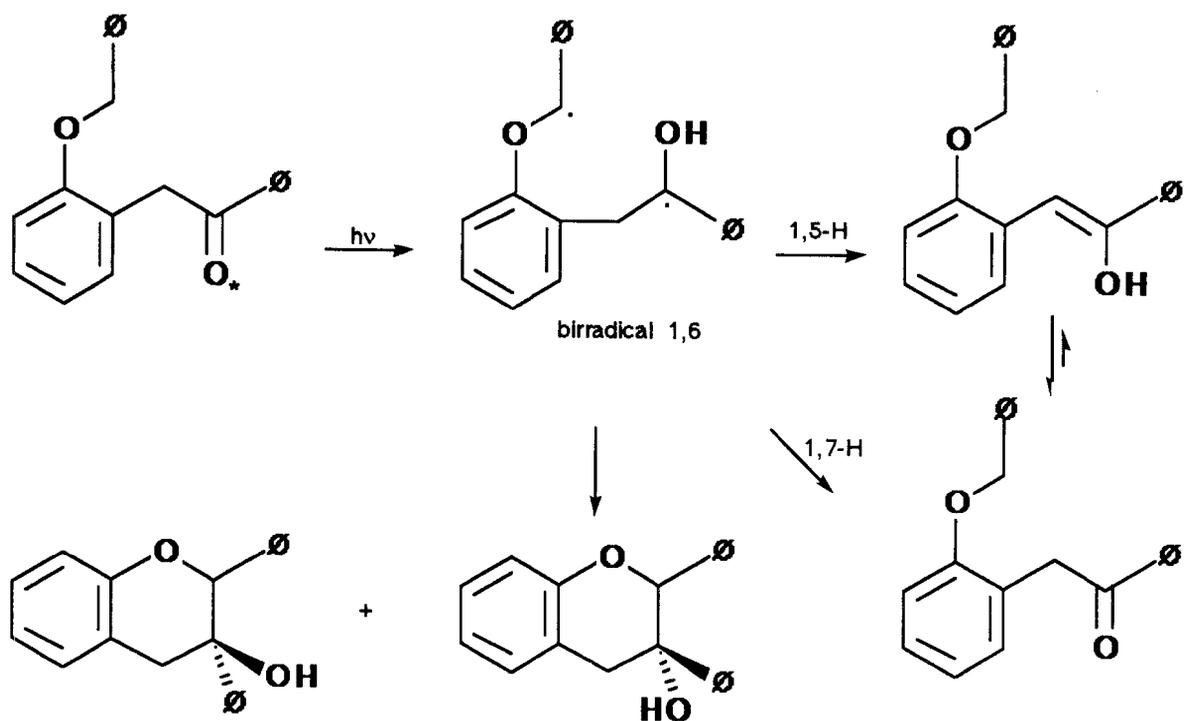


Esquema 6

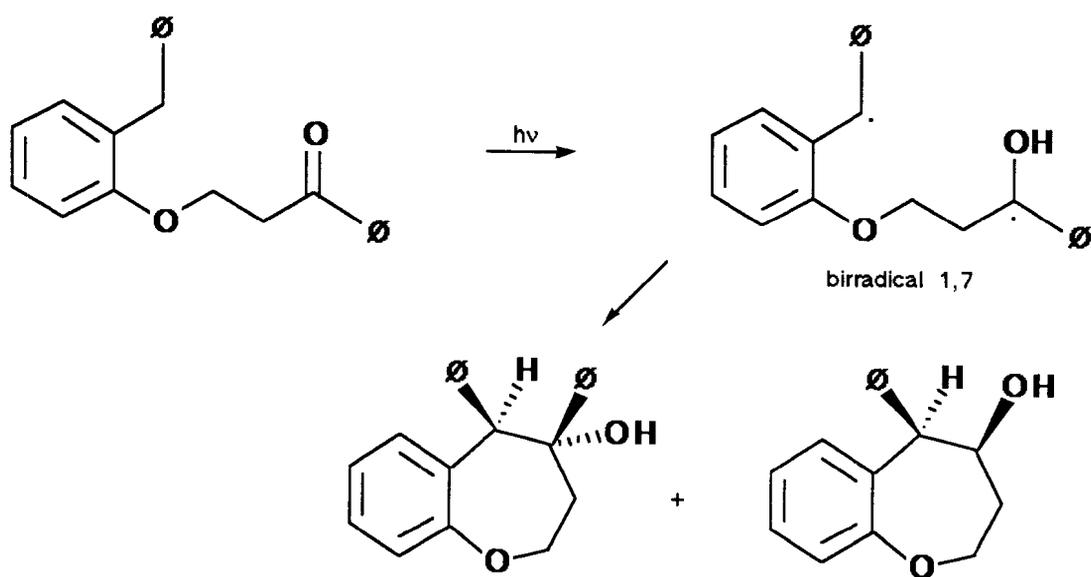
Exemplos de abstração de hidrogênio β_5 , ϵ_7 , δ_8 e ω_9 são mostrados a seguir.



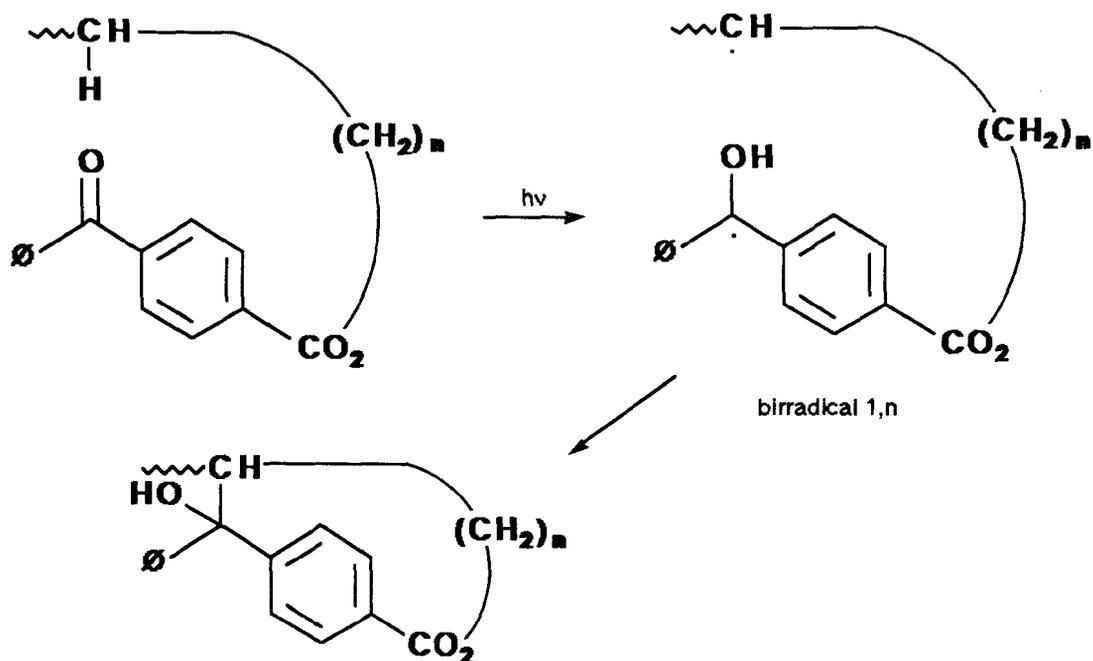
Esquema 7



Esquema 8



Esquema 9



Esquema 10

1.8. COMPORTAMENTO DO BIRRADICAL

1.8.1. CARACTERIZAÇÃO E TEMPO DE VIDA

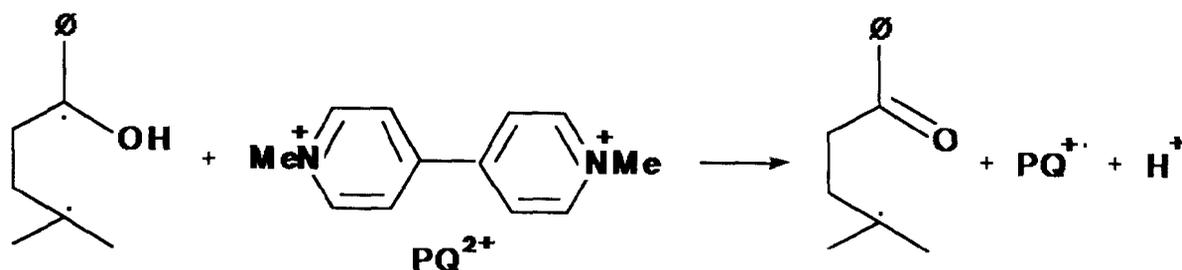
Dados de fotólise de pulso com laser de nano-segundo indicam que os birradicais formados a partir de alquilarilcetonas no estado excitado tripleto possuem tempos de vida entre 30 e 100 ns³², os quais são pouco dependentes da temperatura, da substituição, do solvente, ou da estabilidade da olefina produzida⁵⁰.

Foi sugerido que o tempo de vida destes birradicais é determinado pela constante de velocidade de cruzamento intersistemas para birradicais singlete⁵⁰, os quais podem então transpor barreiras de baixa energia de ativação para a formação de produtos no estado fundamental (ver ítem 1.4).

O tempo de vida para os birradicais formados a partir do processo Tipo II de Norrish é maior em solventes polares e próticos quando comparados àqueles observados em solventes apolares⁵¹, o que reflete um aumento na distância média entre os sítios radicalares em meios que formam pontes de hidrogênio, causando um decréscimo na constante de velocidade de cruzamento intersistemas. Portanto, a distância entre as extremidades onde se localizam os centros radicalares é um dos principais parâmetros de controle do tempo de vida do birradical⁵¹. O tempo de vida para estes birradicais está em torno de 100 ns em metanol e 40 ns em benzeno^{51,32}.

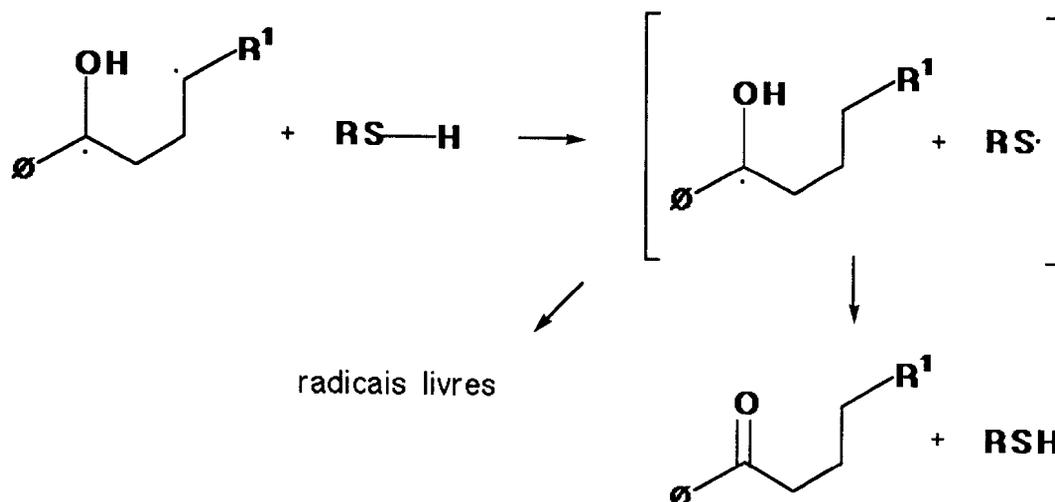
γ -Metilvalerofenona foi utilizada para demonstrar se o transiente observado através de fotólise de pulso é um birradical Tipo II^{52,53}. Observou-se que seu espectro de excitação em metanol mostra um transiente que é comparável ao radical PhC(OH)CH_3 . O tempo de vida deste transiente é de 97 ns e não é afetado pela adição de supressores típicos do estado excitado tripleto, porém, seu rendimento de formação é reduzido, mostrando a existência de um estado tripleto precursor.

Para esta cetona, a adição de aceptores de elétrons (por exemplo, ácido 2,5-dinitrobenzóico e "paraquat" - PQ^{2+}) (Esquema 11) resulta em processos de transferência de elétrons característicos de radicais cetila^{54,55}. Estudos desta natureza permitem igualmente avaliar o tempo de vida de birradicais, para os quais os valores encontrados estão de acordo com aqueles obtidos por detecção direta⁵⁰.



Esquema 11

Observou-se ainda que a adição de supressores radicalares a alquilarilcetonas (por exemplo, tióis e estanato de tributila) reduz o tempo de vida do birradical e leva à formação do radical cetila⁵⁶⁻⁵⁸ (Esquema 12).



Esquema 12

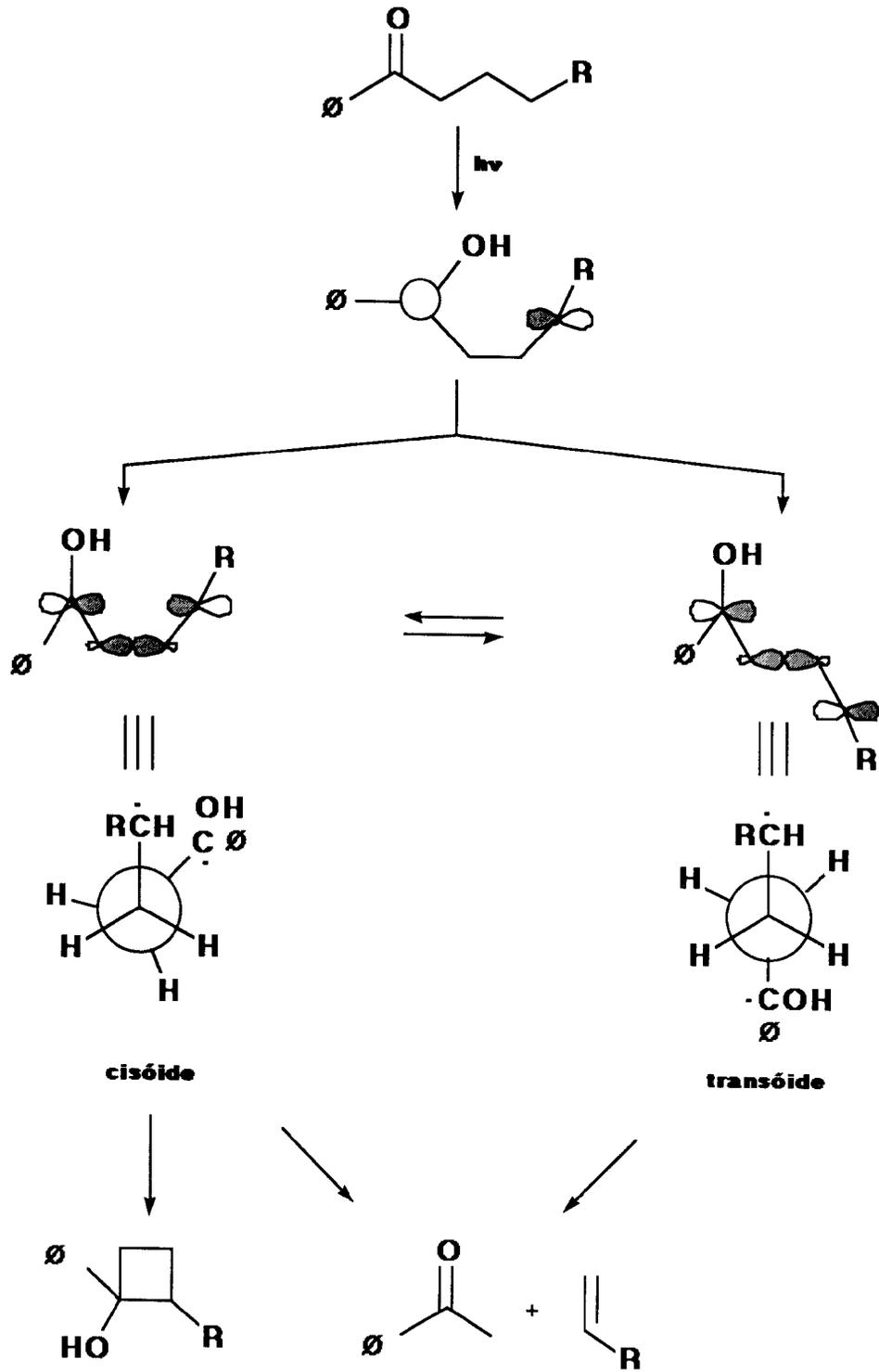
O tempo de vida do birradical Tipo II mostra muito pouca ou nenhuma dependência com a temperatura, o que indica que este tempo é controlado pela velocidade de cruzamento intersistemas triplete-singlete⁵⁹.

A interação entre os sítios radicalares deve ser pequena em comparação com variações de entalpia associada a reações químicas, uma vez que os birradicais exibem em suas reações com substratos diamagnéticos propriedades típicas de monorradicais. Suas reações com espécies paramagnéticas (oxigênio, nitróxido de *t*-butila e sais de cobre II) mostram um comportamento característico, que reflete a operação de regras de seleção de spin e a importância de processos de cruzamento intersistemas na química do birradical.

1.8.2. ELIMINAÇÃO E CICLIZAÇÃO

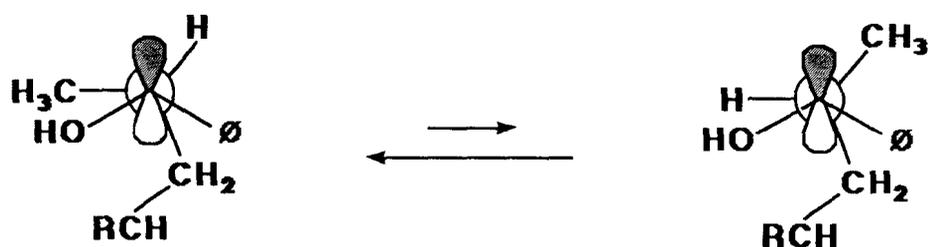
O birradical 1,4 triplete formado a partir da abstração intramolecular de hidrogênio γ na conformação cisóide rapidamente se equilibra com aquele na conformação transóide, sendo esta geometria favorecida em solventes isotrópicos e nos que são capazes de formar pontes de hidrogênio, tais como *t*-butanol. O cruzamento intersistemas gera o birradical singlete que conserva a conformação do birradical triplete de origem e, assim, os produtos resultantes refletem a conformação deste birradical. A forma transóide pode sofrer apenas eliminação, enquanto que a forma cisóide pode também ciclizar (Esquema 13).

Diversos fatores controlam a razão eliminação/ciclização em birradicais tipo II, a qual varia como uma função da temperatura e do tipo de solvente. A substituição no carbono γ , ou δ ou no anel aromático pode influenciar a eficiência quântica na formação de produtos, mas não afeta significativamente a razão entre os mesmos^{60,61}. Butirofenona, em benzeno, fornece 12% de ciclização, ao passo que γ -metoxibutirofenona fornece 28% de ciclização no mesmo solvente. Valerofenona, em benzeno, fornece 18% de ciclização, enquanto que γ -metilvalerofenona, γ -metoxivalerofenona e δ -metoxivalerofenona fornecem, respectivamente, 11%, 20% e 23% de ciclização no mesmo solvente, *p*-Metoxivalerofenona fornece 20% de ciclização, mas em *p*-metoxi- γ -metilvalerofenona este rendimento é de 13%. Hexanofenona, δ -metilexanofenona e δ,δ -dimetilexanofenona fornecem, respectivamente, 20%, 23% e 28% de ciclização em benzeno. Substituição α,α -dimetil diminui a razão eliminação/ciclização, ao passo que substituição β,β -dimetil produz o efeito oposto: o birradical derivado de β,β -dimetilbutirofenona quase não forma produto de ciclização (3%), ao passo que α,α -dimetilbutirofenona fornece preferencialmente este tipo de produto (89%). Os efeitos dos substituintes no comportamento do birradical intermediário são explicados em termos do estado de transição para eliminação e ciclização⁶²⁻⁶⁴.



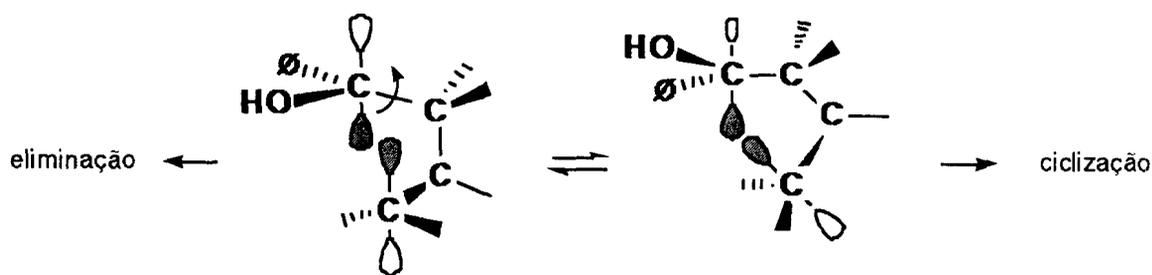
Esquema 13

Em alquilarilcetonas com cadeia alquílica acima de quatro carbonos, a reação de ciclização pode levar à formação de ciclobutanóis estereoisoméricos, sendo suas quantidades relativas dependentes da posição de substituição. Por exemplo, α -metilbutirofenona e valerofenona formam 2-metil-1-fenilciclobutanol; contudo, enquanto uma razão *trans*:*cis* de 3,1:1 é observada para valerofenona, somente o isômero *trans* (>95%) é observado para α -metilbutirofenona. A especificidade desta última pode ser conseqüência de uma interação repulsiva dos grupos fenila e γ -metila no birradical 1,4 (Esquema 14). A interação entre os grupos fenila e α -metila no birradical de valerofenona deve ser pequena até a ligação 1,4 ser completamente formada⁶⁴.



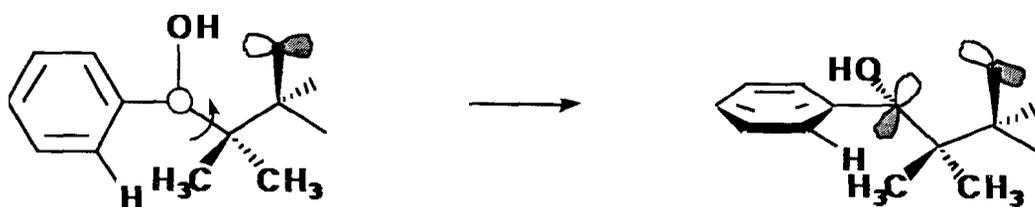
Esquema 14

A clivagem do birradical 1,4 requer que ele seja capaz de atingir uma conformação na qual ambos os orbitais p, semipreenchidos, possam sobrepor-se significativamente com a ligação σ C2-C3. A geometria mostrada no Esquema 15 é a ideal, onde a ligação C2-C3 está paralela a ambos os orbitais p em uma conformação alternada. Se características estruturais impedem o birradical de assumir uma geometria "ideal" com 100% de sobreposição, isto deve aumentar a barreira para eliminação. Uma vez que a ciclização é sempre competitiva à clivagem β (eliminação), um pequeno acréscimo na barreira para clivagem é suficiente para aumentar os rendimentos de ciclização. Por exemplo, para valerofenona, um aumento de 15% para 90% de ciclização requer um acréscimo de 2,5 kcal/mol na barreira para clivagem¹⁷.



Esquema 15

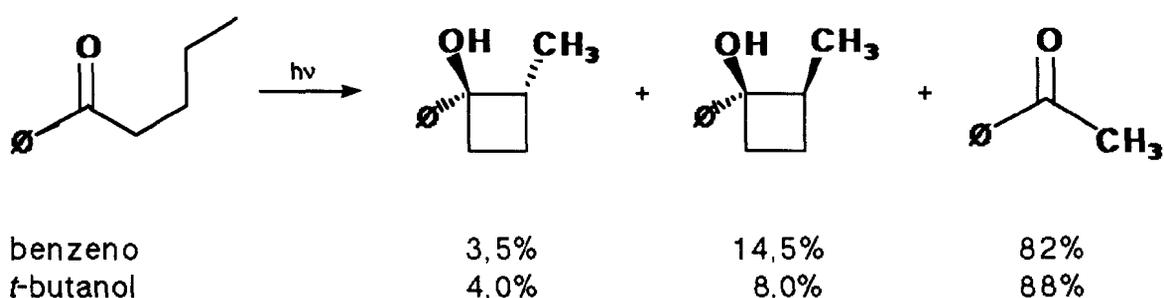
Os efeitos de substituintes metila no comportamento de intermediários birradicais 1,4 podem ser explicados em termos das conformações do birradical requeridas para ciclização e eliminação. Interações estéricas aumentam a energia de ambas as conformações, resultando em um aumento do rendimento quântico para o retorno do birradical à cetona no estado fundamental. Uma vez que substituintes α , β e γ introduzem diferentes interações estéricas nos estados de transição para eliminação e ciclização, um certo controle sobre a composição e estereoquímica dos produtos deve estar associado à escolha adequada de substituintes, α,α -Dimetilvalerofenona^{33,63,65} sofre aproximadamente 70% de ciclização, sendo sugerido que o efeito de grupos alquila em α seja um exemplo específico do impedimento estereoeletrônico para clivagem: a rotação do birradical, a fim de obter uma conformação adequada à eliminação, introduz interações eclipsantes entre os grupos α -alquila e o anel benzênico, especialmente com seus hidrogênios *orto*, o que favorece a formação de ciclobutanóis (Esquema 16)⁶⁰.



Esquema 16

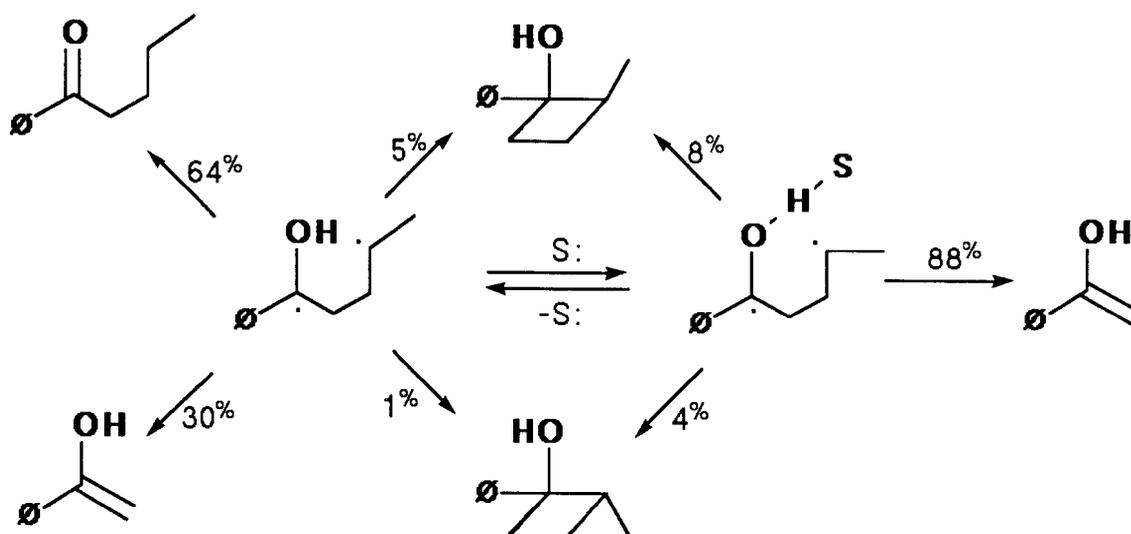
1.8.3. EFEITOS DO SOLVENTE

Solventes que se comportam como bases de Lewis impedem a reversão do birradical Tipo II à cetona no estado fundamental⁶⁶. No processo, há um aumento na razão eliminação/ciclização, com alteração substancial da estereoquímica de ciclização (Esquema 17).



Esquema 17

Estes efeitos são justificáveis por um mecanismo no qual há uma ligação hidrogênio entre o solvente e o grupo hidroxila do birradical, a qual suprime o desproporcionamento e retarda o modo de ciclização que resulta na formação do ciclobutanol contendo substituinte alquila *cis* em relação à hidroxila (devido ao aumento da energia de ativação para a sobreposição dos centros radiculares causado pela interação estérica entre a ligação hidrogênio e os substituintes na posição 4 do birradical). Este fato, primeiramente observado para valerofenona, demonstrou-se completamente geral⁶⁷. O Esquema 18 assume um equilíbrio envolvendo o birradical solvatado.

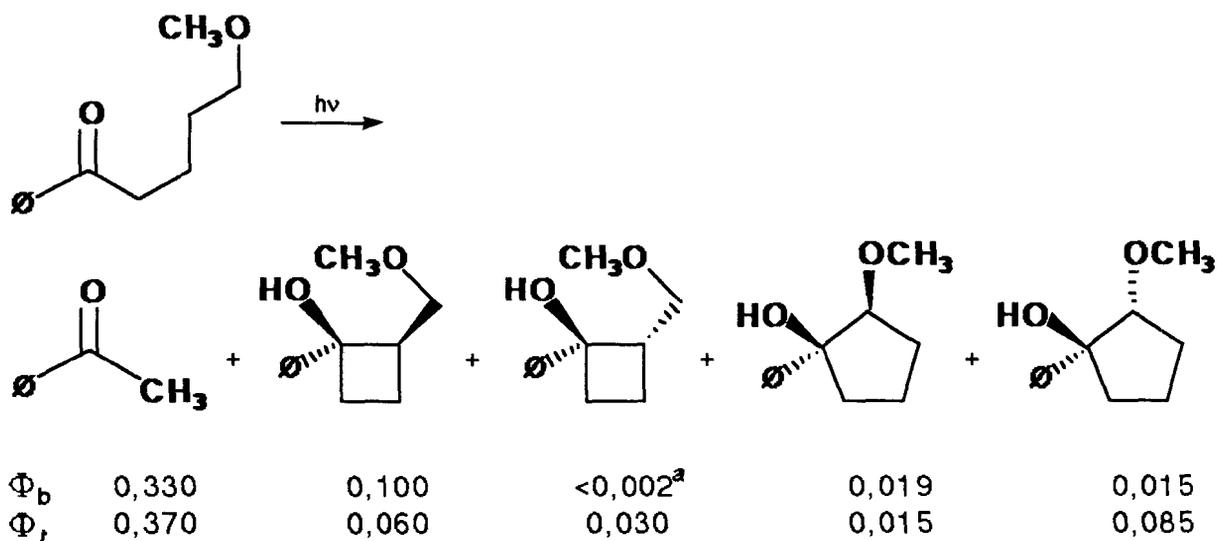


Esquema 18

Uma característica observada na estereoquímica da ciclização em *t*-butanol é que quanto maior o grupo alquila em γ -alquilbutirofenonas, tanto menor é o favorecimento de formação do isômero *cis* em relação ao isômero *trans*, até a preferência desaparecer para o grupo *t*-butila⁶⁰.

Além de birradicais 1,4, os únicos intermediários para os quais se observou um comportamento dependente de efeitos de solvente foram birradicais 1,5.

Solventes que se comportam como bases de Lewis afetam a estereoquímica de formação de ciclopentanol, a partir da abstração de hidrogênio δ , do mesmo modo que para a formação de ciclobutanol, a partir da abstração de hidrogênio γ . Para o caso de δ -metoxivalerofenona, estes birradicais ciclizam com rendimentos quânticos mais altos em *t*-butanol do que em hidrocarbonetos, prevalecendo o isômero *cis* em relação ao isômero *trans*⁴⁰ (Esquema 19).



^a não detectado

Esquema 19

1.9. REAÇÕES TIPO II EM SISTEMAS ORGANIZADOS

As reações Tipo II de Norrish em sistemas organizados têm recebido atenção considerável nos últimos anos. Tal interesse tem contribuído significativamente para o desenvolvimento da Fotoquímica em meios não homogêneos, uma vez que seu comportamento e, sobretudo, os fatores que o determinam, são bastante conhecidos em solução, oferecendo a possibilidade de estudos comparativos na investigação da influência de ambientes não homogêneos sobre estas reações.

O controle da estereo- e regioseletividade em reações fotoquímicas pela utilização de meios organizados fornece novas perspectivas no campo da Fotoquímica. Sistemas organizados oferecem uma situação única para o estudo de reações fotoquímicas, uma vez que o ambiente onde se passam as reações difere substancialmente daquele de sistemas homogêneos, podendo resultar em uma distribuição diferente de produtos. Restrições estéricas na maioria destes sistemas podem exercer importante influência na mobilidade

conformacional da molécula, levando a uma variação na reatividade e/ou seletividade na formação de produtos.

1.9.1. CRISTAIS ORGÂNICOS

1.9.1.1. PRINCÍPIOS TOPOQUÍMICOS

O estudo das reações químicas de cristais data dos primeiros dias da Química Orgânica. Wöhler pode ter sido o primeiro a estudar uma reação orgânica no estado sólido, quando, em 1828, sintetizou uréia a partir de cianato de amônio⁶⁸. Porém, o desenvolvimento da química orgânica no estado sólido, particularmente o controle exercido pela rede cristalina sobre o processo reacional, apenas recentemente ganhou novo impulso, em razão de uma melhor compreensão da topoquímica e dos efeitos de empacotamento.

Uma reação com controle topoquímico é aquela na qual a natureza e as propriedades dos produtos formados são regidas pelo fato de que ela ocorre sob a influência restritiva de um ambiente periódico tridimensional.

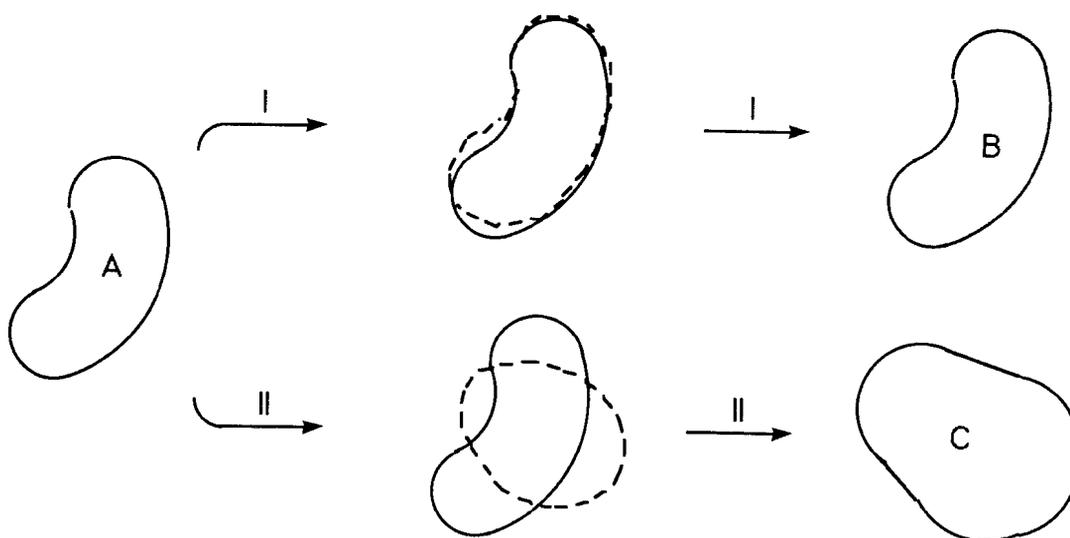
Alguns princípios importantes foram estabelecidos, formando a base do controle topoquímico em transformações unimoleculares e bimoleculares: a reatividade intrínseca da molécula pode ser de importância secundária comparada à natureza do empacotamento de moléculas vizinhas ao redor do reagente; a distância de separação, orientação e simetria espacial de grupos funcionais reativos são determinantes da reação; nos sólidos cristalinos há muito poucas (usualmente apenas uma) conformações adotadas pelas moléculas, as quais, em meio homogêneo, são muito flexíveis⁶⁹.

Os produtos de uma reação no estado sólido podem ser em menor número, bem como diferentes daqueles produzidos em solução a partir dos mesmos materiais.

1.9.1.2. CAVIDADE DE REAÇÃO

O postulado topoquímico estabelece que reações no estado sólido ocorrem com um mínimo de movimento atômico ou molecular⁷⁰. Isto implica em que os centros reativos devem a princípio ser adequadamente justapostos no cristal para que a reação ocorra. Neste conceito, o papel da vizinhança é reduzido ao de espectadores passivos durante o curso da reação, deixando de considerar as mudanças que podem ser causadas pela excitação molecular. O princípio topoquímico é uma expressão da rigidez mecânica da rede cristalina circundando o sítio reacional, permitindo apenas pequenos deslocamentos no curso dos reagentes excitados para a formação de produtos. Cohen introduziu o conceito de "cavidade de reação" como o espaço ocupado pelas moléculas no cristal, a qual é circundada por outras moléculas^{71,72}. Portanto, o postulado topoquímico pode ser redefinido como: "reações que procedem sob o controle da rede cristalina devem ocorrer com mínima alteração ou distorção na superfície da cavidade de reação" (Esquema 20, reação I).

Para reações unimoleculares em cristais, a cavidade de reação pode restringir os movimentos no seu interior e, desta forma, aumentar a especificidade da reação no estado sólido. Não apenas os fragmentos eventualmente formados são obrigados a ficar muito próximos, mas seus movimentos rotacionais podem também ser restringidos.



Esquema 20

1.9.1.3. REAÇÕES TIPO II NO ESTADO SÓLIDO

Para a abstração intramolecular de hidrogênio, o arranjo intermolecular tem apenas função secundária, uma vez que considerações geométricas dentro da própria molécula desempenham um papel decisivo no controle do curso da reação. A conformação adotada pela molécula no estado sólido determinará o modelo de reatividade.

Slivinskas e Guillet foram os primeiros a investigar o processo Tipo II no estado sólido⁷³. Eles observaram que 7-tridecanona é fotoquimicamente inerte quando irradiada em fase cristalina, atribuindo este fato à ausência de mobilidade rotacional da cadeia alquílica, na qual o hidrogênio γ estaria longe demais para ser abstraído.

Estudos de abstração intramolecular de hidrogênio no estado sólido estabeleceram as seguintes questões acerca dos fatores que influenciam este processo: geometria preferencial para abstração; favorecimento da abstração, em relação a processos competitivos, pelo "congelamento" da espécie reativa em uma conformação particular no estado sólido; e diferença, em espécie e quantidade, dos produtos formados em tais reações no estado sólido devido ao empacotamento do cristal, comparados com aqueles obtidos em solução⁶⁸.

Uma série de α -cicloalquilacetofenonas foi utilizada para investigar as reações Tipo II de Norrish em fase cristalina⁷⁴.

No caso de α -cicloexilacetofenonas, dados cristalográficos indicam que no estado sólido é adotado um estado de transição cíclico de seis membros em forma de bote, preferivelmente à conformação cadeira como geometria para a abstração intramolecular de hidrogênio⁷⁵ (Figura 5). Este resultado contrasta com as observações acerca do processo Tipo II em solução. Wagner havia sugerido que a preferência pela transferência de hidrogênio 1,5 sobre 1,4 e 1,6, reflete um estado de transição, onde o reagente pode adotar uma conformação cíclica de seis átomos, livre de tensão, semelhante à cadeira (ver item 1.7).

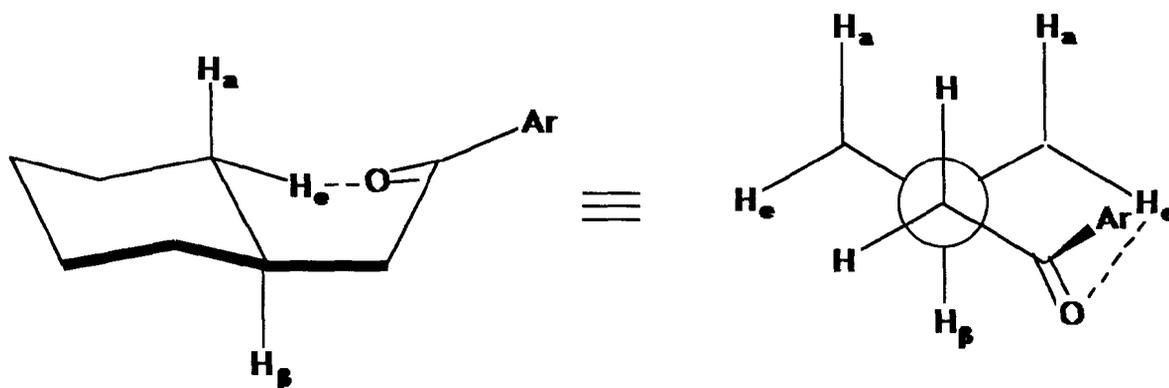
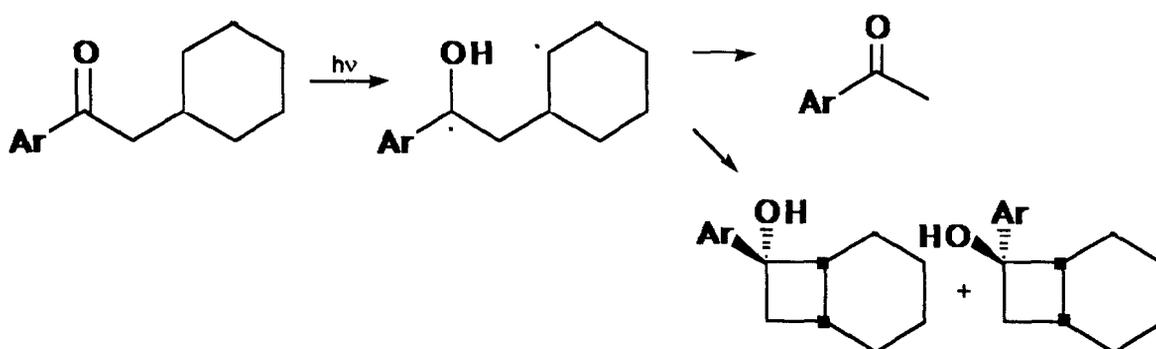


Figura 5

Dados apresentados nas Tabelas 3 e 4 mostram que embora ambos os hidrogênios β e γ estejam convenientemente situados para abstração pela carbonila, apenas produtos resultantes de abstração na posição γ são obtidos (Esquema 21).



a: Ar= C₆H₄CH₃; b: Ar= C₆H₄Cl; c: Ar=C₆H₄OMe

Esquema 21

Tabela 3. Razão ciclização/eliminação e *trans/cis* na fotólise de α -cicloexilacetofenonas.

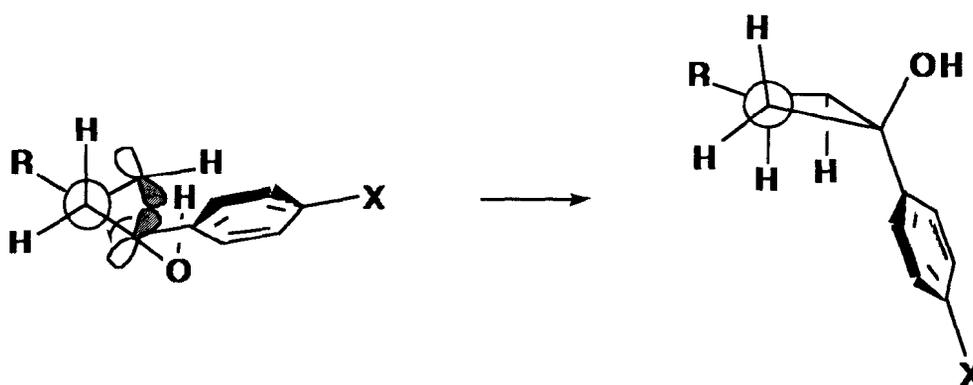
	a		b		c	
	C/E	t/c	C/E	t/c	C/E	t/c
acetonitrila	3,5	1,5	2,7	1,3	2,2	2,4
estado sólido	1,1	1,7	1,1	1,4	1,2	2,3

Tabela 4. Distâncias para abstração de hidrogênio (Å) no estado sólido e ângulosa.

cetona	O...H _e	Θ _e	O...H _a	Θ _a	O...H _β	Θ _β
a	2,60	49,6	3,83	38,4	2,57	6,8
b	2,60	42,0	3,83	35,7	2,59	12,7
c	2,61	42,5	3,82	37,0	2,64	11,6

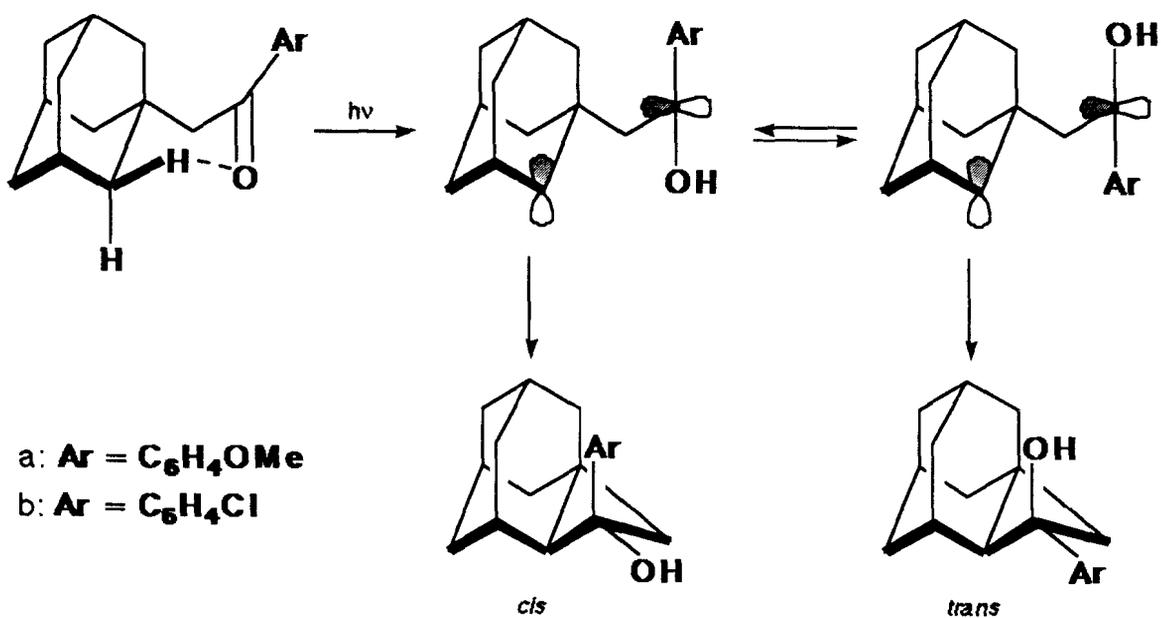
^a o ângulo Θ determina o grau em que o hidrogênio em questão se encontra fora do plano da carbonila.

Em α -cicloexilacetofenonas, o decréscimo no rendimento quântico de ciclização no estado sólido foi atribuído à restrição da formação destes produtos pela rede cristalina. O movimento requerido pela ciclização obriga os grupos arila e hidroxila a "varrerem" um grande volume, devendo-se esperar que isto seja topoquimicamente desfavorecido no estado sólido em relação ao menor movimento requerido para clivagem (Esquema 22).



Esquema 22

A fotólise de α -adamantilacetofenonas fornece exclusivamente ciclobutanóis, devido à energia torcional proibitiva na formação do produto de clivagem, ou seja, adamanteno⁷⁴ (Esquema 23). A Tabela 5 mostra as razões *cis/trans* para os ciclobutanóis correspondentes em função do meio reacional, α -Adamantil-*p*-cloroacetofenona cristaliza em duas modificações dimórficas ($P2_1/n$ e $C2/c$), as quais sofrem reação tipo II com diferentes estereosseletividades.



Esquema 23

Tabela 5. Razão *cis/trans* na fotólise de α -adamantilacetofenonas.

	<i>c/t</i>	
	a	b
benzeno	28:72	27:73
acetonitrila/ H_2O	33:67	36:64
cristal $P2_1/n$	67:33	26:74
cristal $C2/c$		0:100

Nestes cristais a geometria adotada no estado de transição é a conformação cadeira. Em α -adamantil-*p*-metoxiacetofenona prevalece o isômero estericamente mais impedido, *cis*-ciclobutanol. Assumindo-se que no estado sólido o birradical tem uma forma muito semelhante à cetona precursora, espera-se que o birradical seja gerado numa conformação favorável ao fechamento deste ciclobutanol. A formação do isômero *trans*, menos impedido, requer a rotação da ligação adjacente aos grupos fenila e hidroxila, a qual é restringida pela matriz cristalina. Em solução, esta rotação é rápida e o isômero *trans* forma-se em maior percentagem.

Em α -adamantil-*p*-cloroacetofenona predomina o isômero *trans*. A formação do isômero *cis* é restringida para a modificação C2/c devido à posição do anel aromático na molécula (**Figura 6**).

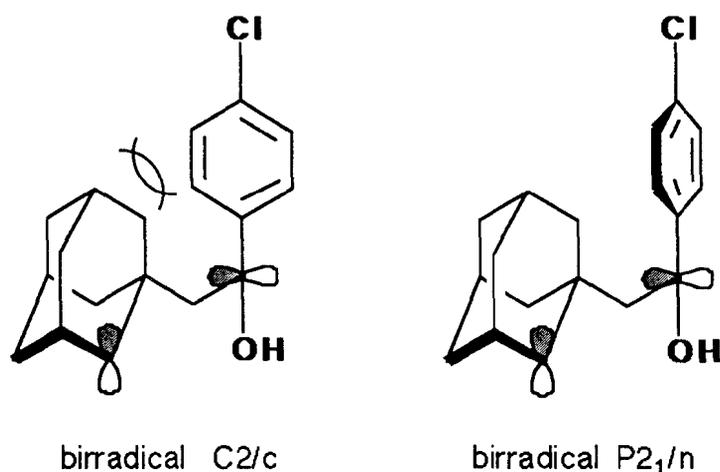
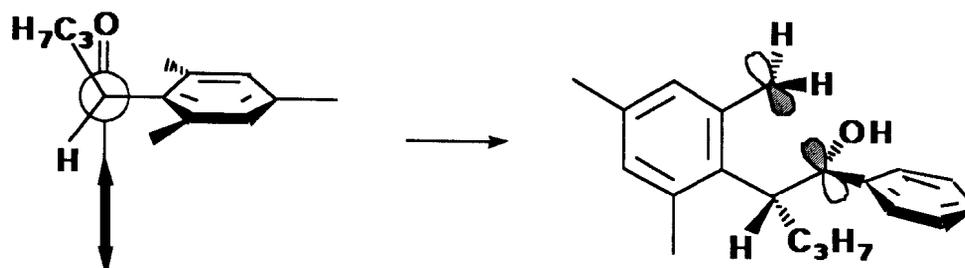


Figura 6

α -Mesitylvalerofenona não sofre abstração de hidrogênio γ , mas abstrai hidrogênio δ , em solução, em competição com clivagem α e rearranjo para um enol-éter. No estado sólido, ela produz somente indanol e nenhum produto de clivagem ou enol-éter, o que pode ser atribuído à imobilização e recombinação forçada do par de radicais formados pela clivagem α . A formação de indanol não poderia ocorrer a menos que esta cetona existisse em uma geometria que

permita a formação, via abstração de hidrogênio δ , do birradical 1,5 em uma conformação que pode então ciclizar sem muito movimento molecular (Esquema 24).



Esquema 24

1.9.2. SÍLICA GEL

Em Matemática e Geometria, uma superfície é um conjunto de pontos, possuindo comprimento e largura, mas não espessura. Uma superfície planar apresenta uma fronteira muito tênue que separa todo o espaço em duas regiões: acima e abaixo do plano. Em Química, uma superfície não é tão bem definida, uma vez que possui uma espessura atômica finita. Contudo, em Química, à noção de interface está associado o conceito de uma superfície que pode ser considerada como uma fronteira comum entre duas fases.

A interface química tem atraído a atenção de fotoquímicos^{76,77}, uma vez que tanto sua estrutura quanto a química que se processa sobre a mesma, pode ser compreendida a nível microscópico em termos de propriedades químicas e geométricas de superfícies.

A adsorção de moléculas em superfícies ativas geralmente produz espécies cuja química não pode ser considerada em termos de modelos padrões, os quais foram desenvolvidos para reações em soluções homogêneas. A molécula-superfície pode ser considerada como uma entidade interativa ou como um complexo com subcomponentes. Uma característica

interessante de uma superfície, que não é plana e uniforme, é que ela se torna cada vez mais distorcida e convoluída e começa a preencher o espaço tridimensional em torno dela, como no caso de sólidos porosos como sílica e zeolitos.

A aquisição de conhecimento dos parâmetros necessários para descrever e caracterizar tais superfícies é um dos maiores objetivos da pesquisa em interfaces.

A investigação do efeito de adsorção de uma molécula em uma superfície de sílica porosa nos produtos de uma reação oferece também um meio de compreender e modelar características importantes de sistemas catalíticos. Sílicas têm sido utilizadas para tais estudos, uma vez que materiais silicosos (vidro, argila, zeolitos, minerais, etc.) compõem cerca de 3/4 da matéria do solo e estão envolvidos em processos tão diversos como a construção de moléculas primárias para a formação das reservas de petróleo do solo⁷⁶.

Sílica gel, um tipo de sílica amorfa, consiste de um arranjo tetraédrico de $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$ unido por ligações siloxânicas. As partículas de sílica gel (ou sílica porosa) caracterizam-se por sua área superficial específica, volume do poro e diâmetro da partícula. A superfície da sílica gel geralmente consiste de dois tipos de funções: grupos silanol (a) e siloxano (b). Estes grupos são responsáveis pela afinidade da superfície da sílica gel pela água, e quanto menos água adsorvida, mais ativa é a superfície (Figura 7)



Figura 7

Interações específicas do adsorvato com as hidroxilas ativas da sílica gel, assim como interações não específicas com todo o adsorvente, contribuem para o processo de adsorção. Dentre as diferentes orientações possíveis para o adsorvato em sílica gel, serão preferidas aquelas que proporcionam interações mais fortes com a superfície. Esta preferência na orientação do substrato pode levar a uma modificação considerável na sua reatividade⁷⁸.

O efeito da adsorção sobre a reatividade de moléculas orgânicas depende das interações eletrônicas e estéricas entre adsorvente e adsorvato; e uma reação fotoquímica será controlada pelas orientações específicas decorrentes da adsorção. Em outras palavras, a fotoreatividade dependerá de qual parte da molécula experimentará efeitos adsorptivos e como estes efeitos afetam a rotação de uma determinada ligação, a migração de átomos ou grupos de átomos, a diminuição na probabilidade de interação com outras espécies, etc.

Dependendo da natureza da adsorção, e de qual parte do adsorvato está envolvida no processo de adsorção, pode-se esperar que a superfície da sílica gel imponha diferentes restrições estéricas para movimentos rotacionais.

A fim de elucidar como o controle conformacional imposto pela adsorção sobre sílica influencia a reatividade de alquilaricetonas, Turro e colaboradores efetuaram a observação direta de intermediários transientes na reação Tipo II de valerofenona na superfície de sílica, utilizando a técnica de fotólise de pulso acompanhada por reflectância difusa⁷⁹.

Para esta cetona não foi observada nenhuma evidência para a existência do birradical 1,4, o que exige que o tempo de vida para este intermediário seja menor do que 15 ns, enquanto que o estado excitado triplete para esta cetona apresenta o valor de 300 ns. Isto é compreensível uma vez que somente uma conformação é apropriada para o processo de abstração intramolecular de hidrogênio, ao passo que muitas conformações são possíveis para o cruzamento intersistemas do birradical triplete, o qual pode subseqüentemente sofrer reação.

Este comportamento é o oposto ao observado em soluções homogêneas, onde o estado excitado triplete de valerofenona tem menor tempo de vida do que o birradical 1,4; por exemplo, em metanol, o tempo de vida do estado excitado é de 16 ns e o do birradical é de 102 ns⁵⁰.

A fotólise de valerofenona adsorvida em sílica gel leva a uma razão eliminação/ciclização semelhante à encontrada em solventes apolares⁷⁹. Entretanto, a razão de ciclobutanóis *trans/cis* assemelha-se àquela observada em solventes polares (Tabela 6).

Tabela 6. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de valerofenona em sílica.

	E/C	<i>t/c</i>
sílica	4,2	1,6
benzeno	4,5	4,0
<i>t</i> -butanol	7,3	2,0

Os fatores que influenciam a distribuição de produtos em solução homogênea não são necessariamente importantes na superfície de sílica, onde a influência da superfície adsorvente no acesso aos vários confôrmeros deve desempenhar um papel importante. Estes resultados não podem ser explicados somente com base em efeitos de polaridade e uma influência específica da sílica gel deve ser responsável pelas tendências observadas.

Posteriormente, Turro efetuou novo estudo de reações Tipo II com alquilarilcetonas⁷⁷ apresentando variações estruturais na cadeia lateral (valerofenona, octanofenona e undecanofenona) a fim de correlacionar as propriedades conformacionais destes substratos e seus efeitos na fotólise em sílica. Também foi estudada a fotoquímica de α,α -dimetilvalerofenona, α,α -

dimetiloctanofenona e α,α -dimetiloctadecanofenona, uma vez que estas cetonas podem fornecer informações acerca da competição entre separação difusional de pares radicais produzidos pela reação Tipo I, e propriedades conformacionais da cadeia lateral, as quais são críticas para ocorrência da reação Tipo II.

Os sistemas empregados foram: sílica para cromatografia de camada fina (CCF); sílica para cromatografia de camada fina de fase reversa (CCFFR); e CCFFR/H₂O.

A fotólise foi conduzida à temperatura ambiente e os resultados são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Razão eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em sílicas.

	VF	OF	UF
CCFFR/H ₂ O	4,3	5,2	6,0
CCF	3,7	3,8	3,9
CCFFR	3,0	2,1	3,2
<i>t</i> -butanol	4,2	6,0	5,5

Tabela 8. Razão Tipo I/Tipo II e eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em sílicas.

		<u>DMVF</u>		<u>DMOF</u>		<u>DMODF</u>	
		E/C	I/II	E/C	I/II	E/C	I/II
CCFFR ₃	H ₂ O	0,20	1,40	0,34	0,75	0,20	1,00
CCF		0,28	0,50	0,48	0,38	0,48	0,78
CCFFR		0,38	0,50	0,20	0,32	0,22	0,27
<i>t</i> -butanol		0,04	0,91	0,16	0,32	0,07	0,50

Os resultados podem ser interpretados em termos de duas características que parecem ser, a princípio, gerais para moléculas adsorvidas em sílica: restrição dos movimentos difusionais de pares radicais; e restrição dos movimentos conformacionais da cadeia alquílica lateral.

Observa-se que a razão Tipo I/Tipo II para os produtos obtidos em sílica no caso das cetonas α,α -dimetilsubstituídas é maior do que a razão encontrada para estas cetonas em *t*-butanol, tomado como padrão de comparação com o meio homogêneo.

Estes resultados são interpretados em termos de restrição rotacional da cadeia alquílica, inibindo a reação Tipo II em relação à reação Tipo I. Assim, a restrição do movimento rotacional da cadeia alquílica parece reduzir a probabilidade da cetona atingir uma conformação cisóide durante o tempo de vida do estado triplete. Esta exigência conformacional não existe para a reação Tipo I. Por outro lado, se o birradical 1,4 é formado no processo Tipo II, a mesma restrição rotacional tenderá a favorecer reações que ocorram na forma cisóide do birradical, o que explica o grau de ciclização geralmente maior em relação à eliminação que se observa na fotólise em sílica.

A razão eliminação/ciclização obtida da reação Tipo II das cetonas investigadas fornece informação acerca da polaridade do microambiente (Tabelas 7 e 8). Em CCFFR/H₂O, esta razão é semelhante àquela encontrada em *t*-butanol, decrescendo até CCFFR. Este resultado sugere que a polaridade do ambiente estudado aumenta na ordem: CCFFR < CCF < *t*-butanol < CCFFR/H₂O.

1.9.3. MICELAS

Moléculas surfactantes apresentando diferentes regiões hidrofóbicas ou hidrofílicas exibem a propriedade de auto-organização, em uma variedade de agregados moleculares, quando expostas a ambientes que variam de solventes polares a apolares ou mistos.

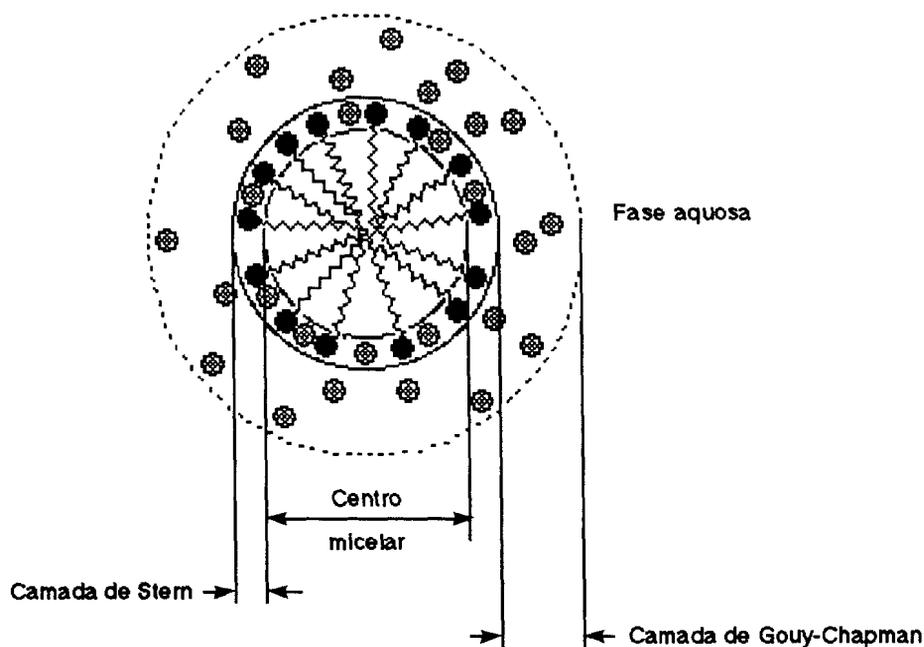
Algumas destas estruturas incluem: monocamadas numa interface ar-água ou óleo-água; vesículas, cujas paredes podem variar de estruturas multilamelares mal definidas a paredes simples bem caracterizadas; cápsulas com atividade osmótica; microemulsões óleo-água e uma série extensa de agregados fracamente organizados, geralmente classificados como micelas⁶⁰.

Entre os vários sistemas organizados, os micelares são bastante investigados⁸¹. A sensibilidade de processos fotofísicos e de reações fotoquímicas a perturbações ambientais tem sido utilizada na investigação acerca da natureza dos agregados micelares e para a compreensão da arquitetura de micelas, permitindo sua utilização como meio reacional.

O surfactante (material tensoativo) ou detergente é uma molécula que possui tanto grupos polares (ou iônicos) quanto apolares. Esta propriedade faz soluções aquosas de detergentes exibirem propriedades importantes e não usuais. A estrutura de um detergente pode ser escrita como RX, onde R é uma cadeia hidrocarbônica contendo de 8 a 18 átomos de carbono, ou algum outro residuo hidrofóbico, e X é um grupo hidrofílico. Dependendo da natureza de X, os detergentes podem ser classificados como: não iônicos; catiônicos ou aniônicos⁸².

A existência de características químicas conflitantes, isto é, a existência na molécula do detergente de uma porção hidrofílica e uma hidrofóbica, leva a uma tendência a autoassociação cooperativa de seus monômeros para formar agregados. Os denominados efeitos hidrofóbicos são a força motriz que leva à formação de tais agregados; estes resultam da tendência a minimizar interações de baixa entropia, desfavoráveis, e/ou contato entre moléculas de polaridade muito diferentes, por exemplo, hidrocarbonetos e água.

O termo micela refere-se aos agregados de dimensões coloidais, os quais são formados por adição de detergente a água, e implica que estes agregados estão em equilíbrio dinâmico com os monômeros do detergente. Uma representação convencional de uma micela é mostrada na Figura 8.



Representação convencional de uma micela (modelo de Hartley):

●, cabeça de grupo (iônica); ⊗, contra-íon; ~~~, cadeia hidrocarbônica.

Figura 8

O emprego de efeitos micelares para efetuar catálises e provocar especificidade em reações fotoquímicas foi demonstrado para diferentes sistemas⁸⁰⁻⁸³. O meio micelar, quando usado para reações químicas, exibe características que são completamente distintas daquelas exibidas por solventes não aquosos ordinários. Uma reação térmica ou fotoquímica conduzida em meio micelar é influenciada por efeitos do ambiente micelar, os quais resultam em controle e/ou modificação da reatividade.

As principais características de micelas que influenciam a reatividade fotoquímica são: efeitos de gaiola e microviscosidade; efeitos de localização e compartimentalização e efeitos de polaridade.

O comportamento do birradical Tipo II em micelas foi investigado: o tempo de vida do birradical de γ -metilvalerofenona em micelas de

dodecilsulfato de sódio (SDS) sob condições de excitação direta é de 92 ns⁸⁴, comparável ao valor obtido em metanol: 97 ns; isto é indicativo de um ambiente relativamente polar e compatível com os altos rendimentos quânticos de eliminação observados em solução micelar^{85,86}.

A sensibilidade da reação Tipo II de Norrish à polaridade do solvente foi usada para determinar o ambiente de valerofenona e octanofenona em micelas de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC), através de medidas do rendimento quântico e da razão de ciclobutanóis *cis* e *trans* como monitores das propriedades locais⁸⁵ (Tabela 9).

Tabela 9. Rendimentos quânticos da reação Tipo II e razão *trans/cis* na fotólise de alquilarilcetonas em micela de CTAC.

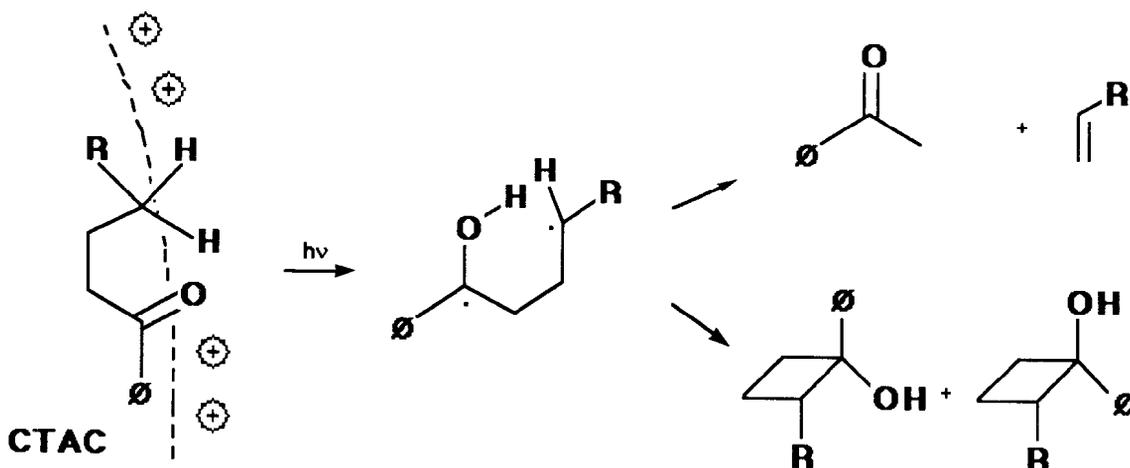
	VF		OF	
	Φ_{II}	<i>t/c</i>	Φ_{II}	<i>t/c</i>
Benzeno	0,33	3,6	0,29	4,7
<i>t</i> -butanol	1,00	1,5	1,00	1,1
CTAC	1,06	1,9	0,71	1,2

Os resultados obtidos indicam um ambiente polar em torno do sítio de solubilização de valerofenona e moderadamente polar em torno do sítio de solubilização de octanofenona.

De modo análogo à octanofenona, o valor de ϕ_{II} para valerofenona é 1,00 em *t*-butanol. Quando incorporada à micela catiônica, ϕ_{II} permanece unitário, enquanto para octanofenona $\phi_{II} = 0,77$. Esta diferença é atribuída ao aumento da hidrofobicidade do resíduo alquila em octanofenona, que a faz localizar-se em uma região mais hidrofóbica da micela.

Estes resultados são compatíveis com um modelo no qual as cetonas, ou os birradicais intermediários, não são solubilizados exclusivamente no centro

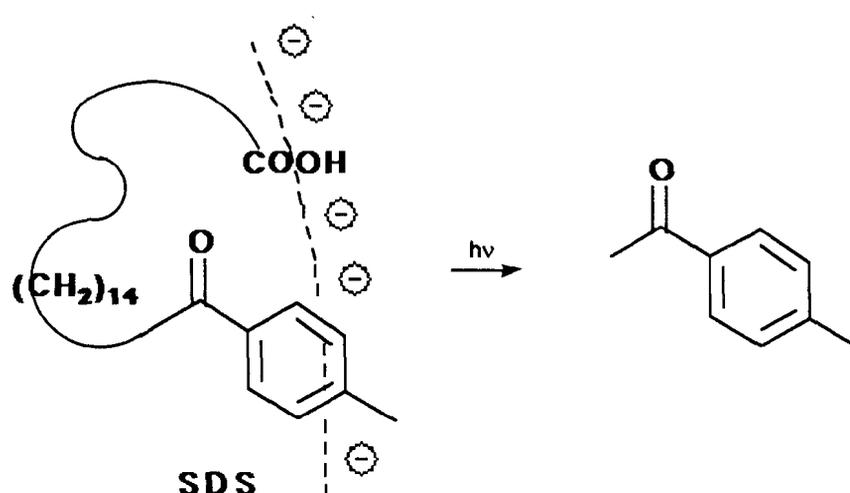
hidrocarbônico da micela. Em outras palavras, a cetona, ou o birradical intermediário, deve passar pelo menos algum tempo na camada de Stern, polar, da micela (Esquema 25)



Esquema 25

Experiências de supressão com Eu^{3+} (um bom supressor da reação Tipo II de Norrish em água) mostram que não há quantidade significativa de sonda na fase aquosa, uma vez que Eu^{3+} não suprime a reação Tipo II de octanofenona em solução de CTAC.

A fotólise do ácido 16-oxo-16-p-toluilexadecanóico produz somente *p*-metilacetofenona. O rendimento quântico da reação é 0,81 em SDS e 0,72 em CTAC, enquanto que em benzeno e *t*-butanol estes valores são de 0,29 e 1,00, o que indica que a abstração de hidrogênio ocorre quando a cadeia alquílica apresenta uma conformação tal em que ambas as extremidades da molécula permanecem próximas à superfície micelar⁸⁸ (Esquema 26). Este resultado contrasta com aquele encontrado para esta reação em monocamada, onde $\phi_{II} < 0,01$, sendo sugerido que restrições geométricas impostas pelo sistema, devido ao agrupamento próximo das moléculas, devem inibir a reação Tipo II⁸⁷.



Esquema 26

1.9.4. COMPLEXOS DE INCLUSÃO

Como discutido anteriormente, meios cristalinos podem ser usados para a obtenção de transformações seletivas de reagentes em produtos. Entretanto, investigações mais recentes referem-se à reatividade de moléculas incorporadas em determinados compostos formando complexos de inclusão. A propriedade mais importante dos complexos de inclusão é que o componente seqüestrante pode admitir componentes seqüestrados dentro de sua cavidade sem que ligações covalentes sejam efetuadas.

Um complexo de inclusão é formado por duas ou mais moléculas distintas mantidas unidas por forças não covalentes numa relação estrutural definida. O seqüestrante pode conter cavidades que são rígidas ou que são formadas por sua reorganização molecular durante o processo de complexação. Zeolitas estão entre os seqüestrantes inorgânicos mais conhecidos^{88,89}. Compostos de Dianin⁹⁰, uréia⁷⁸ e ciclodextrinas⁹¹⁻¹⁰¹ são exemplos de seqüestrantes orgânicos.

A maioria dos complexos de inclusão oferece sítios seqüestrantes de dimensões relativamente restritas e, portanto, a reatividade das moléculas

seqüestradas pode ser modificada por várias razões, incluindo movimento molecular restrito, acesso limitado de parceiros potenciais de reação ou efeito hidrofóbico.

1.9.4.1. ZEOLITAS

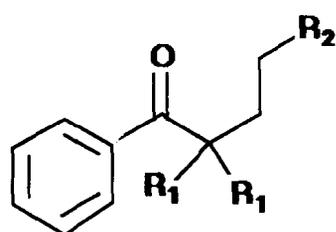
Zeolitas são aluminossilicatos cristalinos, microporosos, de fórmula geral $M_xn[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$, podendo ser consideradas como estruturas abertas de sílica, contendo poros, canais e gaiolas ou vacúolos interconectados, com dimensões variáveis (2-13 Å). Se a água zeolítica é removida, muitas entidades moleculares podem ser acomodadas nas cavidades intercristalinas, as quais podem incluir uma gama extensa de espécies orgânicas e inorgânicas. As zeolitas mais importantes em química orgânica são as que possuem diâmetro do poro ou canal em torno de 6 Å, os quais permitem a adsorção de benzeno e outras moléculas de tamanho semelhante.

Zeolitas possuem notáveis propriedades adsortivas, bem como capacidade de troca iônica. Podem efetuar peneiramento molecular e iônico (o tamanho e a forma das espécies admitidas são determinados pelas dimensões dos orifícios na zeolita). Zeolitas exibem atividade catalítica e propriedades adsortivas em processos industriais. Posteriormente observou-se a possibilidade de os espaços internos de cavidades zeolíticas poderem exercer controle topológico sobre reações fotoquímicas orgânicas⁷⁸.

Pequena seletividade foi obtida em reações Tipo I e Tipo II de Norrish de alquilarilcetonas em zeolitas (Tabela 10)⁸⁸. Os resultados obtidos na fotólise de valerofenona, octanofenona e α,α -dimetilvalerofenona podem ser interpretados em termos do grau de flexibilidade molecular da cetona permitido pela adsorção nestes materiais, uma vez que efeitos conformacionais são críticos para o resultado da reação Tipo II. Como citado anteriormente, a eliminação do birradical 1,4 requer uma conformação na qual ambos os orbitais P, semipreenchidos, possam sobrepor-se significativamente com a ligação central a ser quebrada. Se esta conformação não é atingida, o processo de ciclização é favorecido. Contudo, a ciclização requer maior movimento

molecular, onde grupos arila, hidroxila e alquila do birradical devem "varrer" um volume relativamente grande de espaço antes que a ligação se forme; a eliminação, por outro lado, requer muito menos movimento.

Tabela 10. Razão Tipo I/Tipo II, eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de alquilarilcetonas em zeolitas.



a: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

b: $R_1 = H$; $R_2 = (CH_2)_3CH_3$

c: $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$

Zeolita	<u>a</u>	<u>b</u>		<u>c</u>	
	E/C	E/C	t/c	I/II	E/C
Na ⁺ -A(4A)	2,7	2,3	2,2	0,30	0,50
Na ⁺ -Y(LZ-Y52)	0,8	0,8	0,7	0,38	0,47
Na ⁺ -X(13X)	3,2	3,8	—	—	—
Na ⁺ -Mordenita (LZ-M5)	2,5	2,2	2,3	—	—
Silicalita (S-115)	>50	>50	ND	>50	ND

Zeolitas conduzem a uma diminuição da razão eliminação/ciclização do birradical Tipo II, em relação a solventes orgânicos. Entretanto, em silicalita, uma zeolita de baixo conteúdo de alumínio (Si/A/=100), organofílico e hidrofóbico, canais horizontais em zig-zag e canais principais verticais com dimensões de 5,2 X 5,8 Å, e diâmetro do poro de aproximadamente 6 Å, a reatividade Tipo I é maior que a Tipo II. Estas diferenças são atribuídas às estruturas da zeolita, dentro das quais as moléculas reativas estão adsorvidas.

As Tabelas 11 e 12 mostram, respectivamente, resultados obtidos na fotólise de uma série homóloga de alquilarilcetonas em pentasilas e faujasitas.

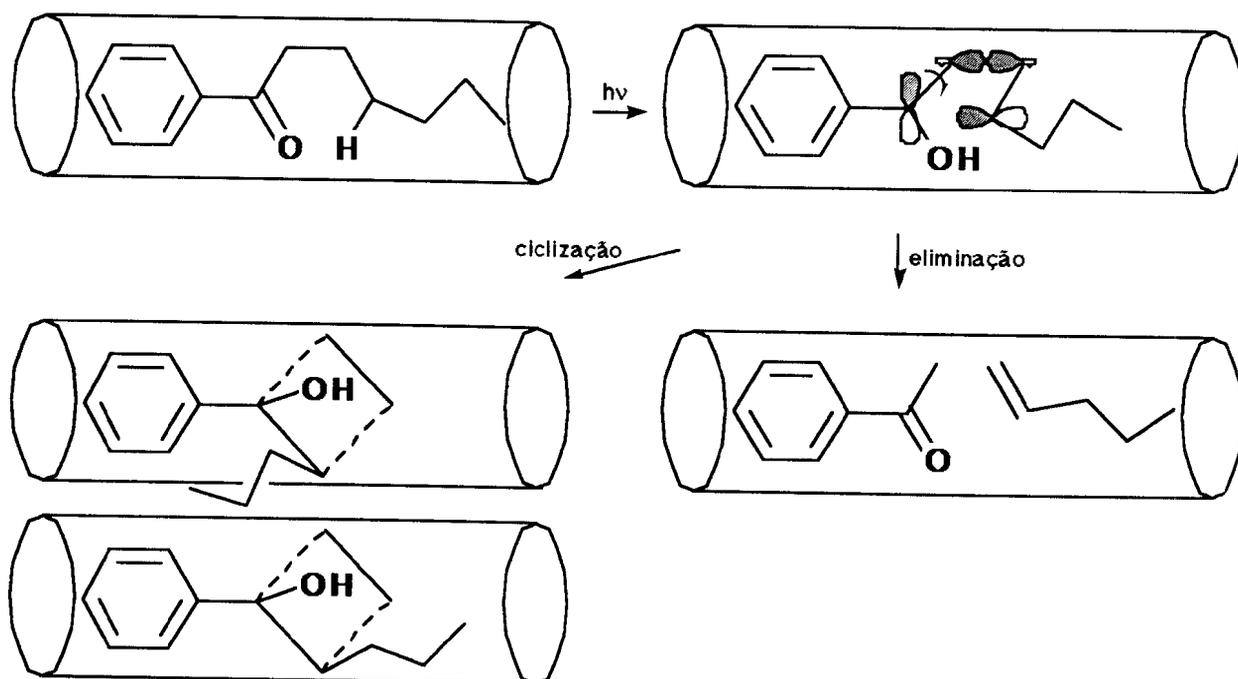
Tabela 11. Razão eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em pentasilas.

	Bz	ZSM-5	ZSM-8	ZSM-11	Zeolita- β
BF	6,2	73	82	56	0,54
VF	3,0	100	100	100	1,30
OF	1,9	100	100	100	0,62
LF	1,2	100	100	100	0,68
TF	2,7	100	100	100	0,31
ODF	2,7	100	100	100	0,48

Tabela 12. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de alquilarilcetonas em faujasitas.

	Bz	Li ⁺ -X	Na ⁺ -X	K ⁺ -X	Rb ⁺ -X	Cs ⁺ -X
BF E/C	6,2	3,9	2,7	3,3	1,9	2,3
VF E/C	3,0	1,3	1,1	1,1	1,6	1,3
DF E/C t/c	1,9	1,6	1,5	1,9	1,9	1,9
	2,6	2,6	1,8	1,1	1,6	3,2
LF E/C t/c	1,2	0,6	0,6	0,5	0,7	1,2
	2,4	1,4	1,4	1,1	4,2	6,7
TF E/C t/c	2,7	0,4	1,4	1,5	1,9	1,7
	2,4	2,1	0,8	1,3	2,2	5,1
ODF E/C t/c	2,7	2,5	2,7	4,3	6,2	6,8
	2,7	1,8	1,3	2,0	3,4	4,9

O Esquema 27 mostra uma representação da reação tipo II em canais de ZSM.



Esquema 27

As variações observadas em zeólitos podem ser compreendidas em termos de uma restrição moderada imposta pela cavidade à molécula reagente ou ao birradical intermediário.

1.9.4.2. SACARÍDEOS

Sistemas contendo sacarídeos (oligo- e poli-) podem ser considerados como um modelo que permite o entendimento da ação enzimática, exibindo efeito catalítico substancial, que varia de modo previsível dependendo do substrato. O efeito catalítico resulta de uma complexação entre catalisador e substrato, sendo possível determinar-se tanto a estabilidade do complexo catalisador-substrato quanto sua reatividade inerente. Aspectos

estereoquímicos de ambos, catalisador e substrato, sua interação e catálise subsequente, são facilmente explicados com base em suas geometrias.

Amiloses e ciclodextrinas mostraram capacidade de interação com alquilarilcetonas formando complexos e produzindo uma alteração na eficiência e na razão de produtos obtidos pela reação Tipo II de Norrish.

1.9.4.2.1. CICLODEXTRINAS

Ciclodextrinas são oligossacarídeos obtidos da degradação enzimática do amido por ação da amilase do *Bacillus maceras*⁹¹⁻⁹³. Estão entre os mais importantes sistemas seqüestrantes, apresentando uma cavidade molecular rígida que as permite formar complexos de inclusão tanto em solução quanto em fase sólida, e assim, as orientações da molécula incluída podem ser obtidas na própria fase aquosa. Esta particularidade torna as ciclodextrinas extremamente atrativas para estudos de modelos enzimáticos, obtendo-se notável efeito catalítico⁹⁴. Quando a ciclodextrina incorpora moléculas específicas, observa-se, em geral, uma modificação substancial na reatividade da molécula incorporada⁷⁸. Em alguns casos, a incorporação de moléculas conformacionalmente flexíveis em ciclodextrinas conduza um "congelamento" da espécie em uma conformação específica. Em outros casos observou-se que reações bimoleculares são retardadas ou completamente inibidas.

Ciclodextrinas são constituídas de unidades de D-glicose ligadas por pontes de oxigênio nas posições α -1,4, contendo 6 (α -ciclodextrina), 7 (β -ciclodextrina) ou 8 (γ -ciclodextrina) glicopiranosídeos por molécula. Estudos por cristalografia com raios-X estabeleceram a estrutura e a estereoquímica destas cicloamiloses⁹⁵: moléculas anulares em forma de cone, possuindo grupos hidroxila primários localizados no lado mais estreito do anel e hidroxilas secundárias localizadas no lado oposto; o interior da cavidade contém um anel de grupos C-H, um anel de oxigênios glicosídicos e outro anel de grupos C-H (Figura 9). Por conseguinte, o interior da ciclodextrina é relativamente hidrofóbico. A Tabela 13 fornece dados acerca das dimensões das ciclodextrinas.

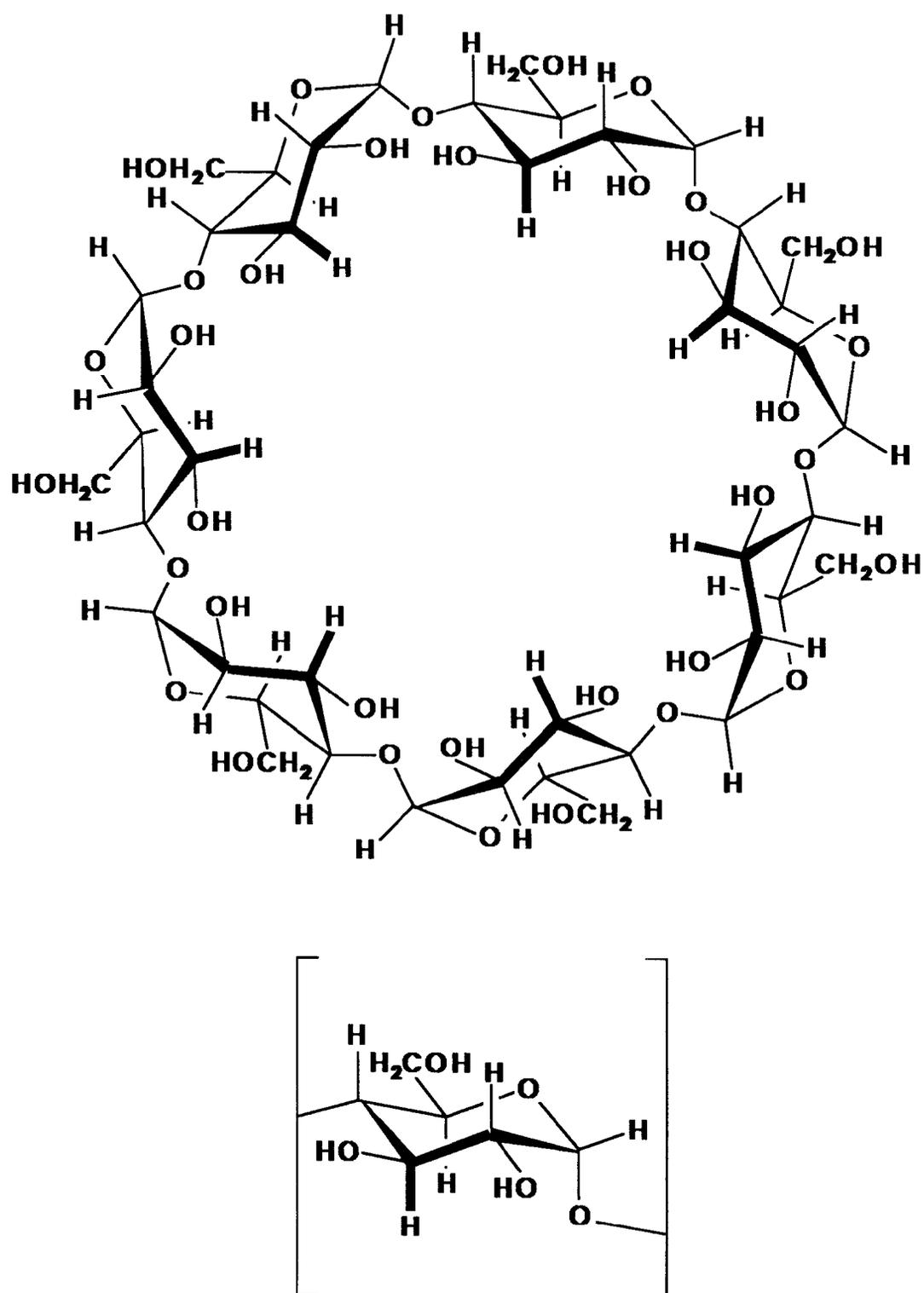


Figura 9

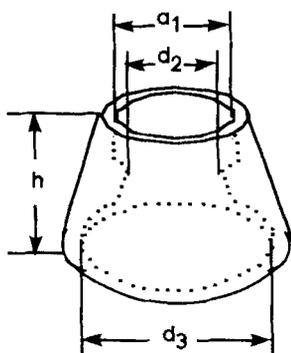


Tabela 13. Diâmetros internos e altura (Å) das ciclodextrinas .

CD	d ₁	d ₂	d ₃	h
α	5,6	4,2	8,8	7,8
β	6,8	5,6	10,8	7,8
γ	8,0	6,8	12,0	7,8

Complexos de inclusão de razão conhecida podem ser precipitados a partir de soluções aquosas de ciclodextrina quando excesso de substrato é adicionado. Assim, complexos com α, β e γ-ciclodextrina podem ter dois modos de agrupamento das moléculas de ciclodextrina na rede cristalina⁹⁶ sendo classificados como gaiolas ou canais, de acordo com o aspecto da cavidade. Nos complexos do tipo canal, as moléculas de ciclodextrina estão empilhadas umas sobre as outras, ao passo que no cristal do tipo gaiola, a cavidade de uma molécula de ciclodextrina está bloqueada em ambos os lados pela ciclodextrina adjacente, formando cavidades isoladas.

O efeito de encapsulamento de ciclodextrinas é exemplificado por estudos de cloração de anisol⁹⁷, carboxilação de fenóis⁹⁸ e pela síntese de análogos da vitamina K⁹⁹. Apesar da seletividade obtida em reações térmicas, a utilidade das ciclodextrinas na química do estado fundamental é limitada a reações que procedem com moderada energia de ativação. Por outro lado, ciclodextrinas são excelentes seqüestrantes para utilização na química do estado excitado.

Enquanto na fase aquosa a molécula experimenta uma certa flexibilidade, uma vez que o complexo está em equilíbrio com a espécie livre, esta flexibilidade inexiste nos complexos sólidos devido ao firme empacotamento das moléculas circundando o complexo. Assim, estudos em fase aquosa revelam apenas o efeito da cavidade, enquanto que estudos em complexos sólidos mostram o efeito da cavidade bem como o da vizinhança rígida sobre as moléculas incluídas.

A ciclodextrina que circunda a molécula incluída não permanece fisicamente inerte, embora o faça químicamente. A complexação com ciclodextrinas pode modificar a fotoreatividade de uma substância dos seguintes modos: complexação preferencial de uma dentre as diversas conformações possíveis para um substrato, efetuando transformações seletivas que não podem ser observadas em solventes orgânicos; complexação do substrato em uma certa orientação, para proteger certos sítios do ataque de espécies reativas; um efeito de supergaiola, impedindo que os intermediários inicialmente formados em uma reação afastem-se uns dos outros, mantendo-os juntos na cavidade; restrição estérica dos movimentos rotacionais dos intermediários reativos, impedindo certos modos de decaimento dos mesmos. A seletividade obtida na reação tipo II de Norrish de alquilarilcetonas pertence a esta categoria.

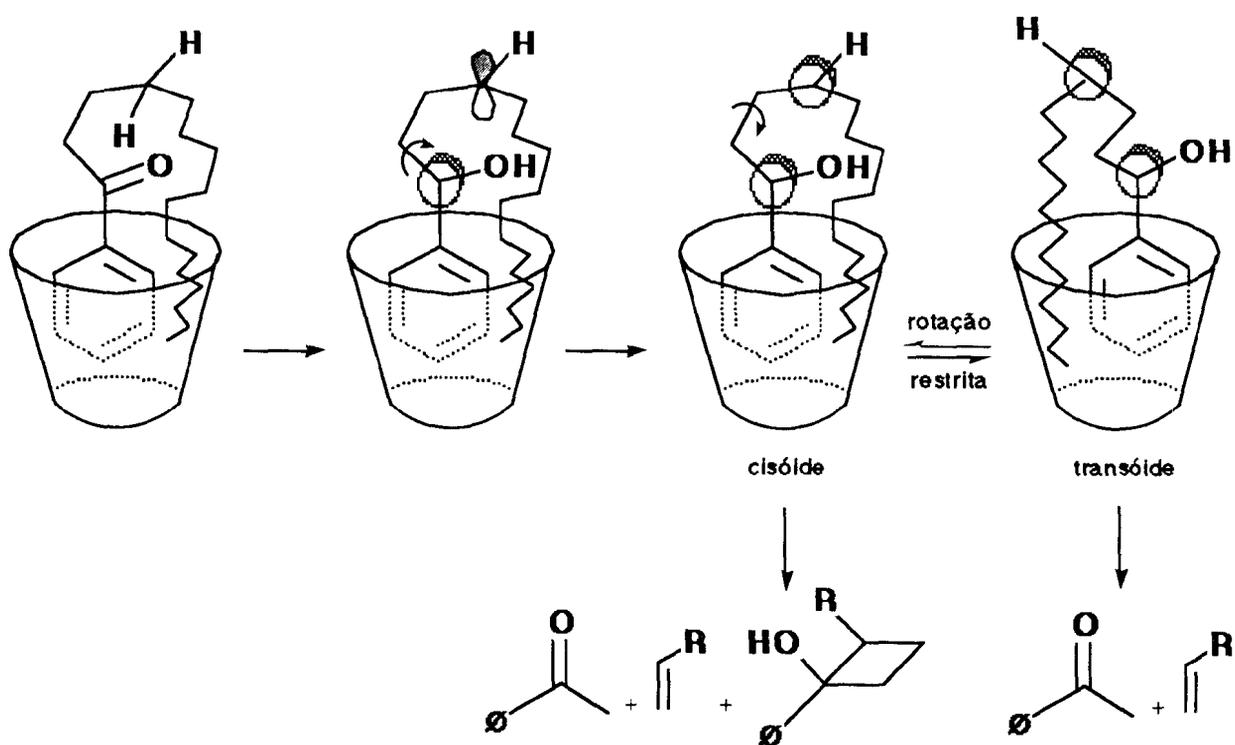
Os resultados obtidos em um estudo da reação Tipo II de Norrish de alquilarilcetonas em β -ciclodextrina são apresentados na Tabela 14^{100,101}

Tabela 14. Razão eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em β -ciclodextrina.

	BF	VF	OF	DF	TF
benzeno	6,5	3,0	1,2	2,5	1,6
<i>t</i> -butanol	8,5	4,2	2,5	3,3	2,9
β -CD/H ₂ O	3,8	3,8	1,8	1,6	1,4
β -CD(s)	3,5	2,7	0,8	0,7	0,4

Observou-se que as razões dos produtos de eliminação e ciclização são alteradas, embora ligeiramente, pela ciclodextrina, em comparação com solventes orgânicos, com a reação de ciclização sendo geralmente favorecida em β -ciclodextrina. O efeito da cavidade é mais pronunciado em cetonas que possuem cadeia alquílica maior (Esquema 28). Tal efeito pode ser explicado em função do equilíbrio entre as geometrias cisóide e transóide: em solventes orgânicos, a forma transóide é favorecida em relação à cisóide, equilíbrio este

que pode ser deslocado em favor da cisóide em β -ciclodextrina, pela introdução de uma cadeia alquílica longa na molécula. Neste caso, a espécie seria fixada dentro da cavidade na conformação cisóide, já que a conversão cisóide-transóide é altamente restringida pela β -ciclodextrina. Este "congelamento" da forma cisóide do birradical 1,4 pela cavidade da β -ciclodextrina leva a um aumento no rendimento de ciclização à custa da eliminação. Uma vez que o grupo fenila está praticamente fixo na cavidade, somente a cadeia alquílica poderia fazer todas as rotações para atingir a geometria adequada para eliminação ou ciclização. Sendo isto menos provável com a cadeia alquílica mais longa ou mais volumosa, a velocidade de eliminação é reduzida em relação à de ciclização.



Esquema 28

O comportamento fotoquímico de *o*-, *m*- e *p*-metilfenilcetonas em β -ciclodextrina foí investigado¹⁰¹. Os birradicais gerados a partir de

alquilarilcetonas *orto*, *meta* e *para* substituídas devem experimentar diferentes intensidades de restrição à mudança conformacional e à necessidade de sobreposição do orbital, as quais poderiam alterar a distribuição dos produtos (Figura 10). Os resultados indicam que a complexação com ciclodextrina aumenta o rendimento de ciclização, não sendo observado efeito causado pela diferença na posição dos substituintes no anel. Em α -alcoxiacetofenonas¹⁰¹ do mesmo modo, a complexação com ciclodextrinas aumenta o rendimento de produtos de ciclização mas nenhuma tendência óbvia com relação ao volume do substituinte alcoxila foi observada.

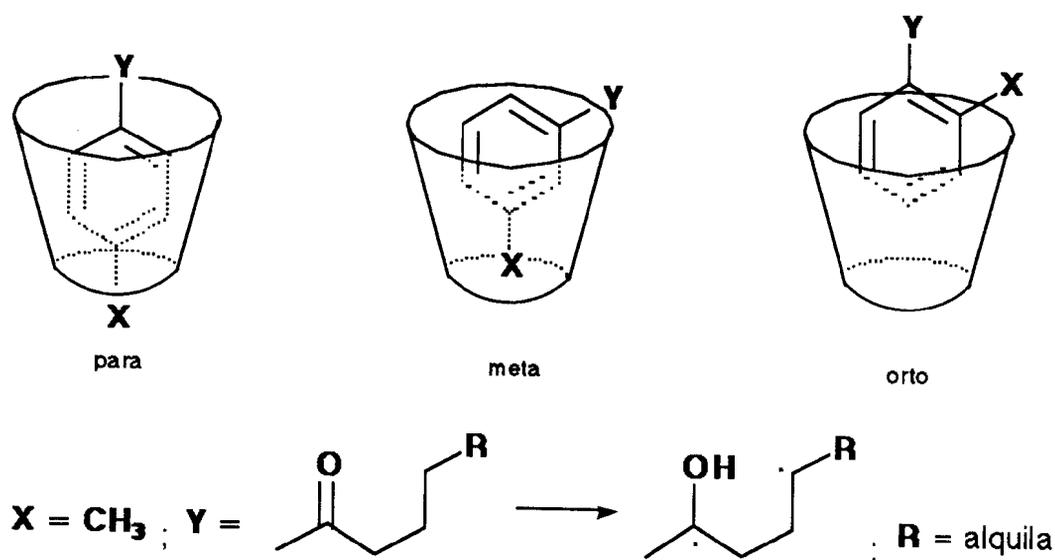


Figura 10

O efeito da substituição alquílica na cadeia lateral também foi investigado¹⁰². Em geral, na ausência de substituição α -alquílica, a velocidade de clivagem α é baixa e, portanto, o processo de clivagem não compete com a abstração intramolecular de hidrogênio. Os resultados apresentados na Tabela 15 para α,α -dimetilbutirofenona e α,α -dimetilvalerofenona, em comparação com as cetonas não substituídas, indicam que a ciclodextrina influencia nos rendimentos relativos de produtos Tipo I e Tipo II, favorecendo produtos Tipo II. Foi sugerido que a cavidade da ciclodextrina seqüestra os

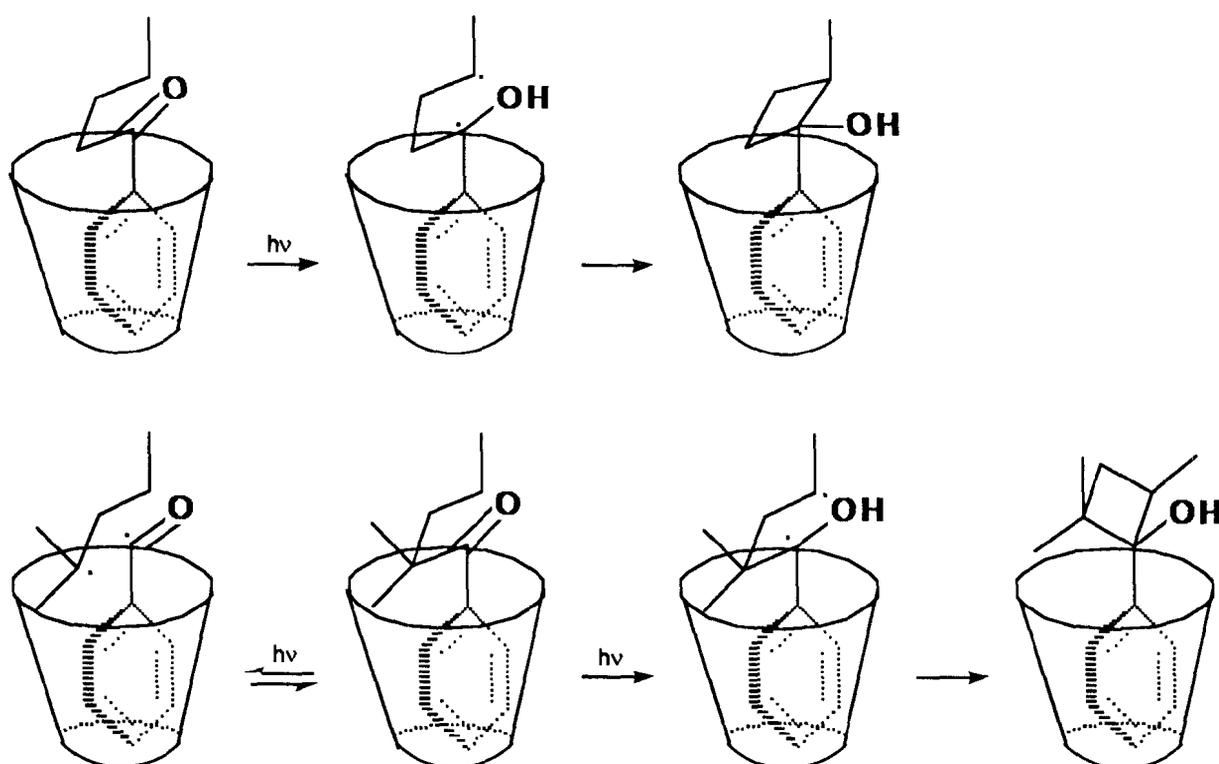
dois radicais gerados pelo processo Tipo I, fornecendo um efeito de gaiola, possibilitando a recombinação do par de radicais e permitindo, assim, que o processo Tipo II ocorra mais eficientemente. Com éteres alquilbenzoínicos, observou-se que os produtos Tipo II podem ser obtidos, com rendimento quantitativo, suprimindo-se completamente o processo Tipo I através do encapsulamento em ciclodextrina¹⁰³. Isto é notável, uma vez que éteres de benzoína não formam produtos Tipo II em solventes orgânicos.

Tabela 15. Razão Tipo II/Tipo I e eliminação/ciclização na fotólise de alquilarilcetonas em ciclodextrinas.

	<u>BF</u>	<u>VF</u>	<u>DMBF</u>		<u>DMVF</u>	
	E/C	E/C	E/C	II/I	E/C	II/I
benzeno	6,5	3,8	0,1	1,2	0,1	4,2
t-butanol	8,5	5,9	0,2	1,8	0,3	9,0
β -CD/H ₂ O	4,0	2,9	0,3	7,3	0,6	16,6
β -CD(s)	3,5	3,1	0,4	5,3	0,6	14,0
α -CD/H ₂ O	4,4	3,8	0,5	7,3	0,8	6,3
γ -CD/H ₂ O	--	2,7	--	--	0,2	19,0

Enquanto para butirofenona e valerofenona obtem-se um aumento no rendimento de ciclobutanóis em ciclodextrina, para as cetonas α -alquilsubstituídas, o rendimento de ciclização é reduzido em ciclodextrina. A variação na razão E/C foi atribuída às restrições estéricas nos birradicais 1,4 pela cavidade da ciclodextrina. A eliminação requer que os orbitais p dos centros radicalares possam sobrepor-se continuamente à ligação σ C₂-C₃ a ser quebrada. Por outro lado, o estado de transição para ciclização requer entrosamento entre os dois centros radicalares. Entre as duas reações, a ciclização parece requerer maior movimento. Enquanto butirofenona e valerofenona são pequenas e se ajustam completamente dentro da cavidade, não experimentando seus radicais qualquer restrição, os birradicais de α,α -dimetilbutirofenona e α,α -dimetilvalerofenona podem experimentar

consideráveis restrições estéricas durante a ciclização. Este fator pode ser o responsável pela reduzida eficiência de formação de ciclobutanol em α,α -dimetilalquilarilcetonas. Estudos por RMN ^1H revelam que a substituição α obriga a molécula a aproximar-se da borda da cavidade, expondo-a a grandes restrições estéricas durante a ciclização¹⁰² (Esquema 29).



Esquema 29

1.9.4.2.2. AMILOSES

Amilose é um polímero não ramificado de D-glicose ligado por pontes de oxigênio nas posições α -1,4 (Figura 11), contendo mais de 1000 unidades de glicopiranosídeo por molécula, e que representa aproximadamente 20% da composição do amido¹⁰⁴.

Enquanto ciclodextrinas podem incorporar moléculas dependendo de seu tamanho e hidrofobicidade, observou-se que amilose, a qual é muito mais flexível, pode também incorporar uma variedade de pequenas moléculas formando complexos de inclusão relativamente semelhantes¹⁰⁵. A cor azul intensa que o amido dá com iodo se deve a este complexo¹⁰⁴. Estudos de constantes de associação para várias moléculas indicam que a amilose seqüestrante fornece uma "cavidade" com algumas características análogas àquelas de ciclodextrinas. Contudo, no caso de amilose, parece haver considerável flexibilidade no tamanho e comprimento dos sítios ligantes das moléculas incorporadas. Estudos do comportamento de moléculas incorporadas têm sugerido que, em alguns casos, os sítios ligantes são, como as ciclodextrinas, relativamente hidrofóbicos¹⁰⁸.

Em solução, a amilose pode existir em diversas conformações na ausência de moléculas incorporadas. Estas conformações podem rearranjar-se facilmente para segmentos helicoidais - devido a suas ligações α -glicosídicas - (Figura 12), os quais são o sítio para a formação do complexo de inclusão. Para amilose e carboximetilamilose (um pouco mais polar), a conformação da macromolécula e suas propriedades ligantes são fortemente dependentes da composição do solvente¹⁰⁷.

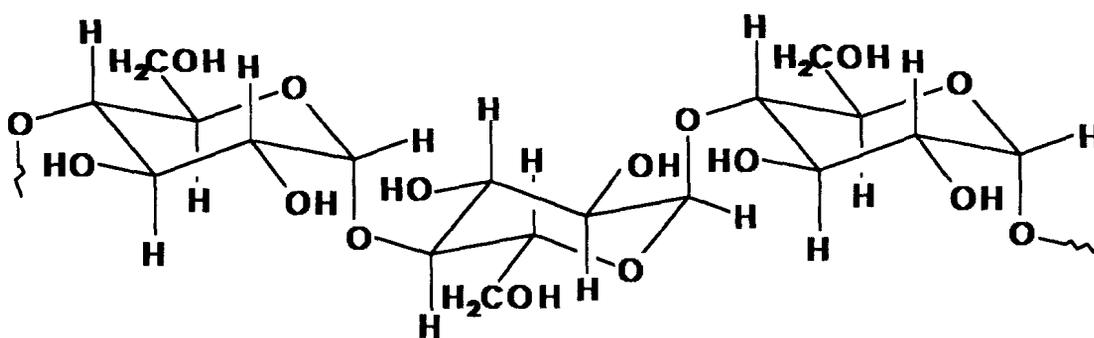


Figura 11

Amilose e carboximetilamilose podem formar complexos de inclusão com uma variedade de moléculas orgânicas, desde moléculas aromáticas a

moléculas funcionalizadas contendo cadeias hidrocarbônicas lineares¹⁰⁸ Para estas últimas, observou-se que as constantes de associação aumentam com o aumento da cadeia hidrocarbônica, de modo a sugerir importantes interações hidrofóbicas quanto maiores as forças dirigindo para a formação do complexo.

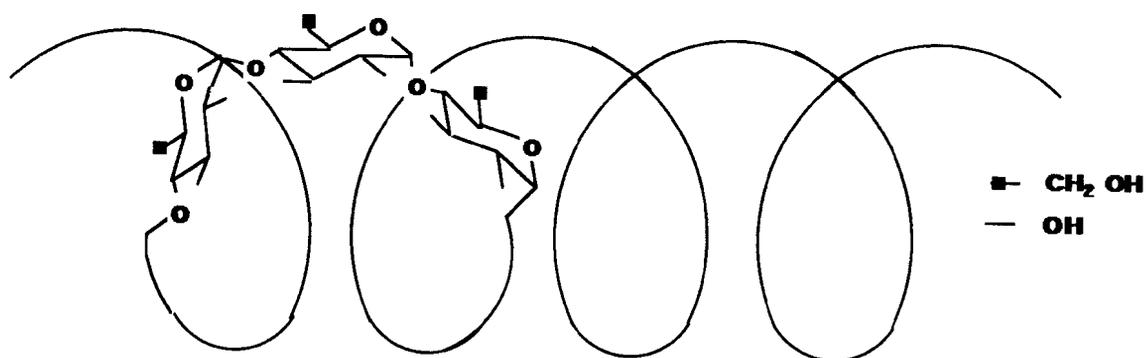


Figura 12

Uma característica interessante das cavidades helicoidais é que seu tamanho pode ser ajustado de acordo com o substrato. Assim, uma hélice de 6 unidades por volta, com uma área da seção transversal de 16 \AA^2 é indicada como a estrutura mais estável e, assim, a espécie seqüestrante para hidrocarbonetos alifáticos e derivados do benzeno. Uma hélice de 7 unidades, tendo 38 \AA^2 como área da seção transversal, pode acomodar derivados do naftaleno.

Observou-se que cetonas anfífilas e estilbeno formam complexos de inclusão com amilose e carboximetilamilose^{105,108}, onde o cromóforo experimenta um ambiente moderadamente hidrofóbico com reduzida flexibilidade conformacional.

A formação de complexo entre os ácidos 4-benzoilbutírico (a) e 11-benzoilundecanóico (b) (Figura 13) e carboximetilamilose em solução aquosa, bem como a sua fotoreatividade nestes complexos de inclusão, indicam uma

força hidrofóbica conduzindo à formação do complexo e que a molécula incluída nas cavidades helicoidais exibe rendimentos quânticos relativamente baixos para a reação Tipo II. A Tabela 16 lista os rendimentos quânticos obtidos para estas moléculas em função da concentração inicial de carboximetilamilose e α (fração da cetona complexada), indicando que o ambiente da cavidade é relativamente hidrofóbico e conformacionalmente restritivo o suficiente para reduzir a reatividade. Observou-se que a adição de carboximetilamilose a soluções aquosas das cetonas resulta em um decréscimo no coeficiente de extinção para a transição π, π^* a 247 nm. A mudança na absorvância sugere que ocorre interação entre a cetona e carboximetilamilose. Os resultados indicam que a incorporação da cetona no complexo de inclusão produz uma acentuada redução na eficiência da fotoeliminação Tipo II.

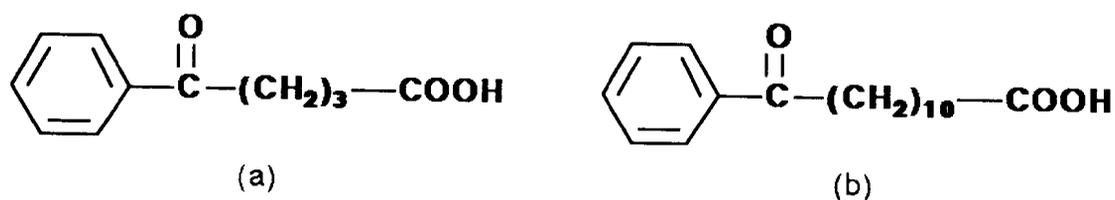


Figura 13

Tabela 16. Rendimentos quânticos da reação tipo II obtidos em função da concentração de amilose e α .

amilose (10 ⁻⁴ M)	a		b	
	α	Φ_{II}	α	Φ_{II}
0	0	1,00	0	1,00
0,181	0,09	0,99	0,49	0,62
0,272	0,12	0,99	0,56	0,44
0,363	0,15	0,96	0,60	0,51
0,454	0,18	0,90	0,63	0,45
0,909	0,28	0,81	0,73	0,43
1,810	0,39	0,75	0,80	0,36

2.0. OBJETIVO

Devido à sensibilidade da reação Tipo II de Norrish às propriedades do ambiente, o estudo da fotoquímica de alquilarilcetonas sob diferentes condições microscópicas oferece a possibilidade de se obter informações acerca da natureza destes microambientes.

Como citado anteriormente, sistemas contendo sacarídeos (oligo- e poli-) podem ser considerados como um modelo que permite o entendimento de ação enzimática. O efeito catalítico resulta de uma complexação entre catalisador e substrato, sendo esta interação explicada com base em suas geometrias. Tais observações têm sugerido investigações acerca da formação de complexos entre cetonas e carboidratos; por exemplo, foi mostrado que amostras liofilizadas contendo β -fenilpropiofenona e mono- ou dissacarídeos (glicose, maltose, frutose, galactose e sacarose) emitem fosforescência, da mesma forma que quando incluídas em ciclodextrinas¹⁰⁹.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo investigar o papel desempenhado por mono- (arabinose e galactose) e polissacarídeos (celulose), na reação Tipo II de Norrish de alquilarilcetonas (butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona), com vistas à sua utilização na química de sistemas organizados.

Também propõe-se estudar a fotoquímica de α,α -dimetilvalerofenona nestes carboidratos, uma vez que para esta cetona a competição entre Tipo I e Tipo II pode fornecer informações acerca da separação difusional do par de radicais produzidos pela reação Tipo I e propriedades conformacionais da cadeia lateral, as quais determinam a ocorrência da reação Tipo II.

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

2.1. APARELHOS

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo AC-200, de 200 MHz. Tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como referência interna, com os deslocamentos químicos sendo dados em ppm. As áreas relativas dos sinais foram determinadas por integração eletrônica. Todas as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado.

As análises cromatográficas foram feitas em cromatógrafo a gás Varian modelo 3300, provido de detetor por ionização de chama, usando-se coluna capilar de sílica fundida Supelco SPBTM-1 com 15 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm. Foi utilizado hidrogênio como gás de arraste na vazão de 3 ml/min, e argônio como "make up" na vazão de 30 ml/min. As análises foram efetuadas com programação de temperatura de 60 a 250 °C, com velocidade de 20°C/min. As temperaturas do injetor (250°C) e detetor (250 °C) foram mantidas constantes. Todas as análises foram feitas com divisão de fluxo de 1/20.

Cromatografia preparativa foi efetuada em um cromatógrafo a gás Cario Erba modelo Fractovap 2100 a 180 °C usando-se coluna SE-30 5% em Chromosorb W-AW-DMCS com 4 m de comprimento.

Os espectros de massa foram obtidos através do acoplamento cromatografia gasosa-espectrometria de massas computadorizada (CG-EMC) em aparelho Hewlett-Packard modelo 5987A, usando-se coluna capilar SE-54 com 24 m de comprimento e as mesmas condições empregadas nas análises cromatográficas.

A liofilização das amostras foi efetuada em um liofilizador Virtis.

A irradiação das amostras foi feita em uma câmara escura utilizando-se lâmpada de média pressão com vapor de mercúrio (GE) de 400 W da qual foi removida a parte externa. As amostras em carboidratos foram irradiadas em frascos de Pyrex, presos a um disco acoplado a um motor de baixa rotação, sendo agitadas durante todo o processo de irradiação. As amostras em

solução foram irradiadas em tubos de Pyrex colocados em um carrossel com capacidade para 8 tubos.

2.2. REAGENTES

Butirofenona, isobutirofenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona, iodeto de metila e éter de coroa (18-Crown-6) foram adquiridos da Aldrich Chemical Co. Inc. e usados como recebidos.

Valerofenona, adquirida da Aldrich Chemical.Co.Inc., foi destilada a pressão reduzida antes de ser irradiada.

Celulose microcristalina, tipo Avicel, para cromatografia em coluna ou cromatografia em camada fina, foi adquirida da Merck e usada como recebida.

D(+)-Galactose foi adquirida da Riedel-de Haën AGe usada como recebida

L(+)-Arabinose foi adquirida da SIGMA Chemical Co. e usada como recebida.

Acetofenona e benzaldeído foram adquiridos da Cario Erba e usados como recebidos.

Sulfato de sódio anidro foi adquirido do Grupo Química e usado como recebido.

Benzeno, *t*-butanol, metanol, hexano, diclorometano, clorofórmio e acetona, todos com grau espectrofotométrico, foram adquiridos da Merck ou do Grupo Química e usados como recebidos.

2.3. SÍNTESES

2.3.1 α,α -DIMETILVALEROFENONA¹¹⁰

A 112 g (2,00 moles) de hidróxido de potássio pulverizado foram adicionados 200 ml de tolueno, 0,20 mmol de éter de coroa e então 3,2 g (0,02 mol) de valerofenona. A reação exotérmica foi sustentada por aquecimento até 70 °C, gotejando-se 22,4 g (0,16 mol) de iodeto de metila ao meio reacional. Após adição de todo o iodeto de metila, a reação foi deixada em refluxo por uma hora. Em seguida, a reação foi terminada pela adição de água, a fase orgânica separada em funil de separação e a fase aquosa extraída com éter. A camada orgânica foi seca sobre sulfato de sódio, o tolueno evaporado e o resíduo destilado a pressão reduzida (121-3 °C, 10 mmHg) em coluna de Vigreux de 10 cm. Obteve-se na destilação 2 frações contendo aproximadamente 50% de α,α -dimetilvalerofenona e ainda valerofenona e possivelmente α -metilvalerofenona, conforme verificado por cromatografia com fase gasosa. As frações foram reunidas (3,3 g) e então efetuada nova destilação a pressão reduzida, em coluna "spinning band", obtendo-se 4 frações destiladas e 1 resíduo. A 4ª fração continha α,α -dimetilvalerofenona com pureza acima de 90% e o resíduo continha α,α -dimetilvalerofenona isenta de valerofenona e α -metilvalerofenona, conforme verificado por cromatografia com fase gasosa. Este resíduo, juntamente com a 4ª fração, foi submetido a uma coluna cromatográfica, usando-se sílica gel como fase estacionária e uma mistura hexano/acetato de etila (3%) como eluente, obtendo-se α,α -dimetilvalerofenona com aproximadamente 98% de pureza (1,3 g).

α,α -Dimetilvalerofenona foi caracterizada por espectrometria de massa e de RMN ^1H e RMN ^{13}C tendo-se obtido os espectros apresentados nas Figuras 14 a 16.

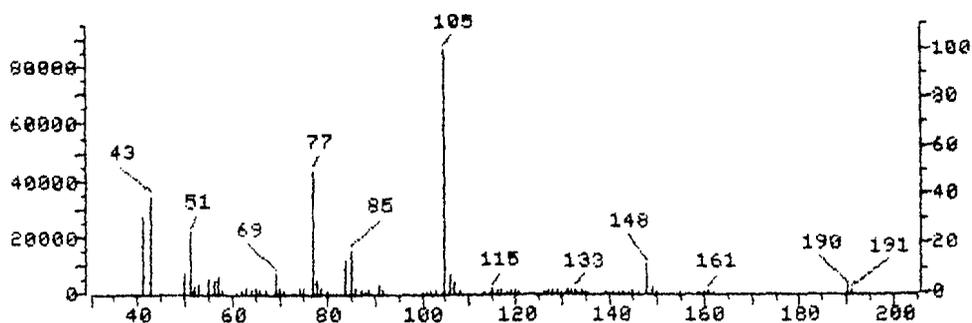


Figura 14. Espectro de massa de α,α -dimetilvalerofenona.

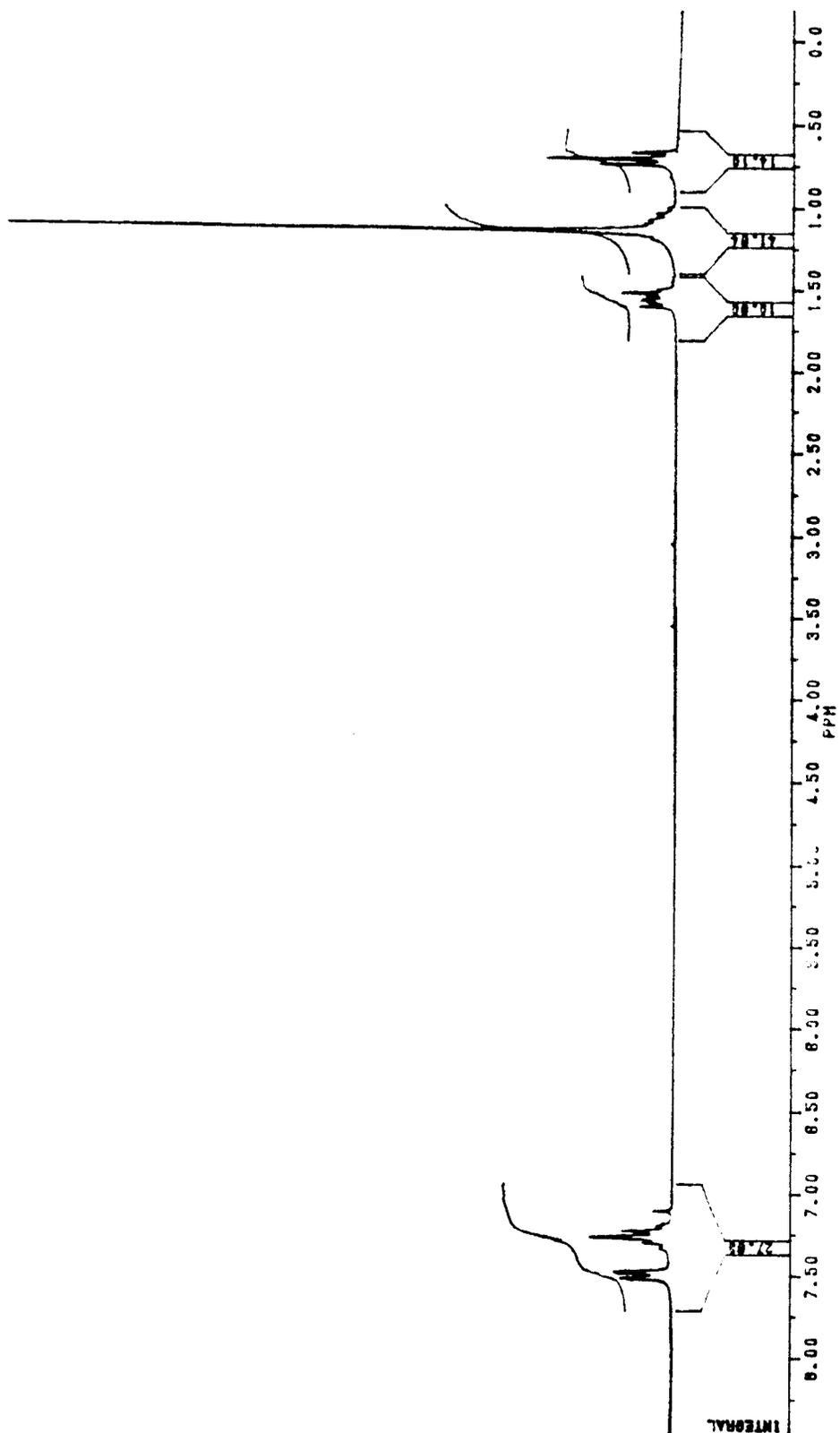


Figura 15. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de α,α -dimetilvalerofenona.

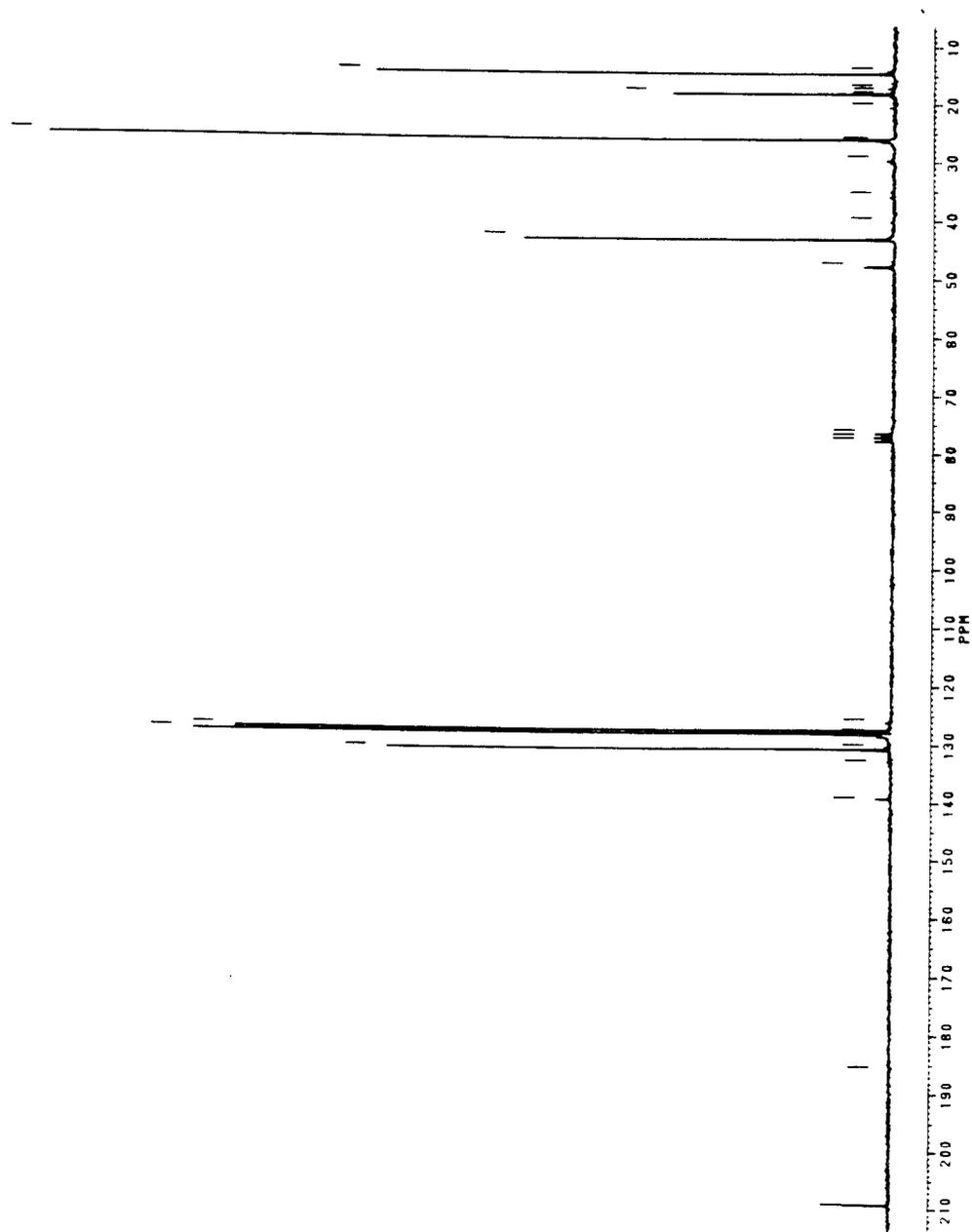


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de α,α -dimetilvalerofenona.

2.3.2.CICLOBUTANOIS

Foi efetuada irradiação preparativa de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona, a fim de se obter e isolar os ciclobutanóis correspondentes 1-fenilciclobutanol, *cis-trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol, *cis* - e *trans*-2-etil-1-fenilciclobutanol, *cis* - e *trans*-2-hexil-1-fenilciclobutanol e *cis-e trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol. As cetonas fotolisadas foram submetidas à cromatografia gasosa preparativa (ver ítem 2.1), a exceção de laurofenona. Os ciclobutanóis assim obtidos foram caracterizados por CG-EMC¹¹¹, espectrometria de RMN ¹H (200 MHz), RMN ¹³C (50,29 MHz), RMN ¹³C-DEPT [$\Theta=90^\circ$ (somente sinais de CH) e $\Theta=135^\circ$ (sinais de CH e CH₃ em fase oposta a CH₂)], além de experiências bidimensionais de correlação homonuclear de hidrogênio (¹Hx¹H-HOMOCOSY) e heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 (¹Hx¹³C-HETECOSY) via uma ligação (¹J_{C-H})¹¹²⁻¹¹⁴. A caracterização foi feita por comparação com espectros das cetonas não irradiadas e com espectros de acetofenona. Para o caso dos ciclobutanóis derivados de laurofenona, a sua caracterização por RMN foi feita subtraindo-se os espectros da mistura reacional daqueles de laurofenona e acetofenona.

Os espectros de massa dos ciclobutanóis e das cetonas correspondentes estão apresentados nas Figuras 17 a 28. O espectro de massa e os espectros de RMN de acetofenona estão apresentados nas Figuras 29 a 31. Os espectros de RMN dos ciclobutanóis e das cetonas correspondentes estão apresentados nas Figuras 32 a 58.

Figura 17. Espectro de massa de 1-fenilciclobutanol.

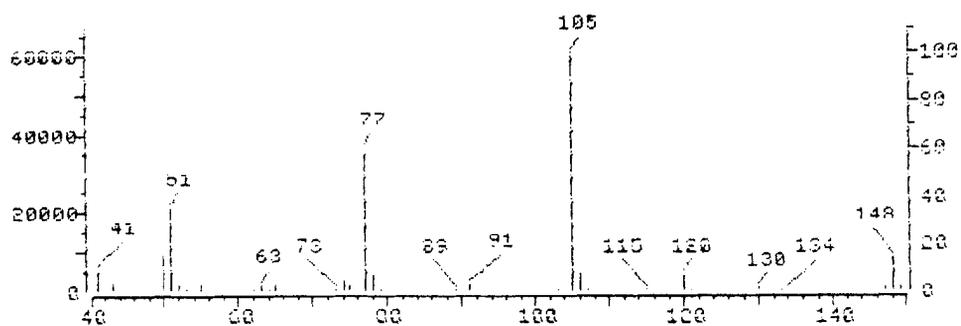


Figura 18. Espectro de massa de butirufenona.

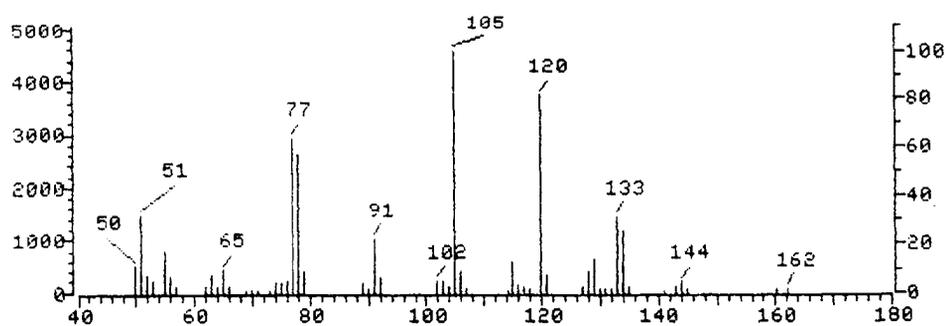


Figura 19. Espectro de massa de *cis* e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol.

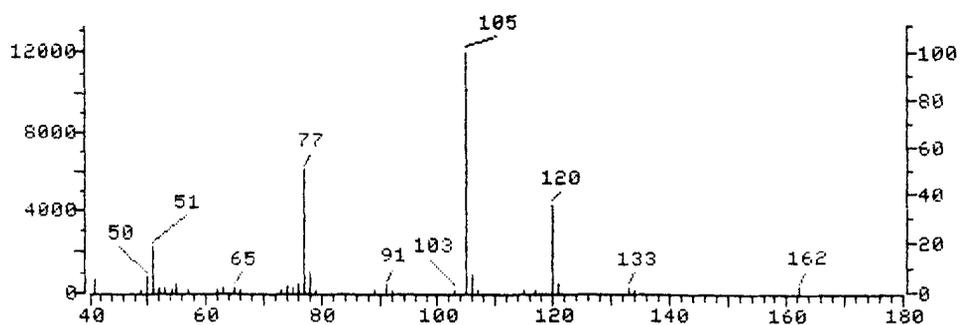


Figura 20. Espectro de massa de valerufenona.

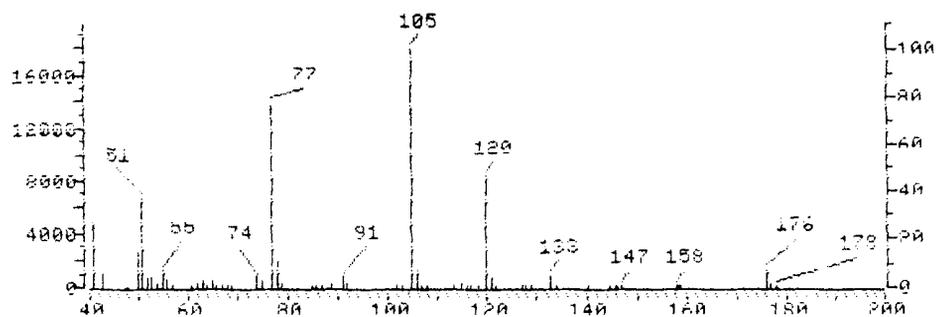


Figura 21. Espectro de massa de *cis*- e *trans*-2-etil-1-fenilciclobutanol.

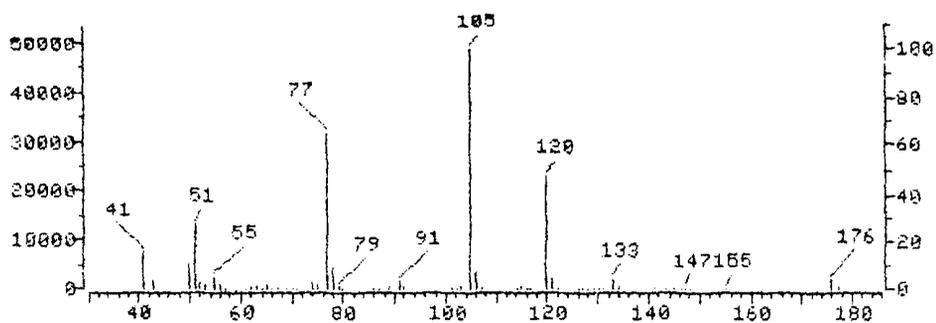


Figura 22. Espectro de massa de hexanofenona.

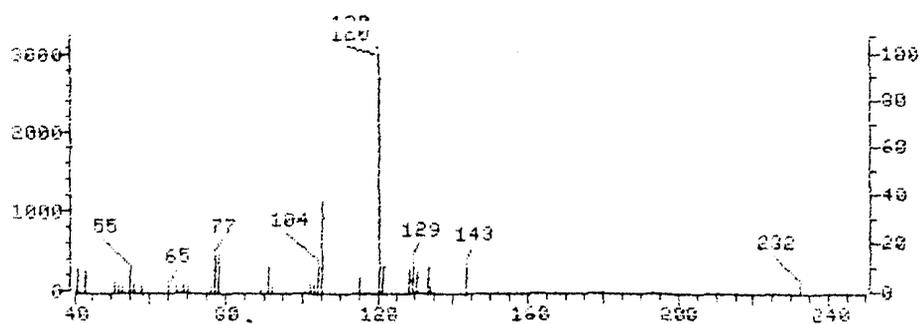


Figura 23. Espectro de massa de *cis*-2-hexil-1-fenilciclobutanol.

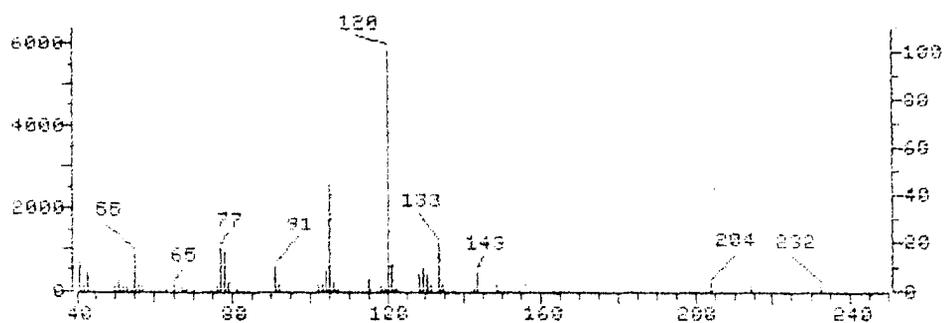


Figura 24. Espectro de massa de *trans*-2-hexil-1-fenilciclobutanol.

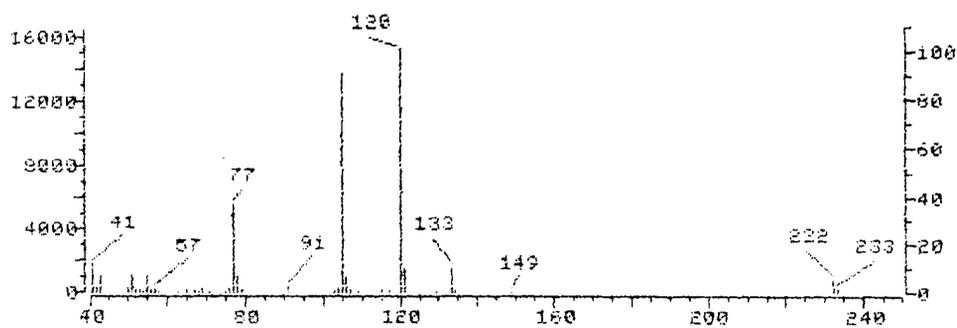


Figura 25. Espectro de massa de decanofenona.

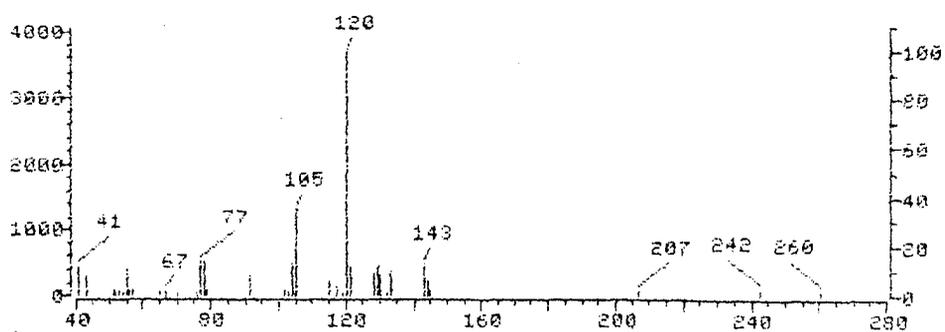


Figura 26. Espectro de massa de *cis*-2-octil-1-fenilciclobutanol.

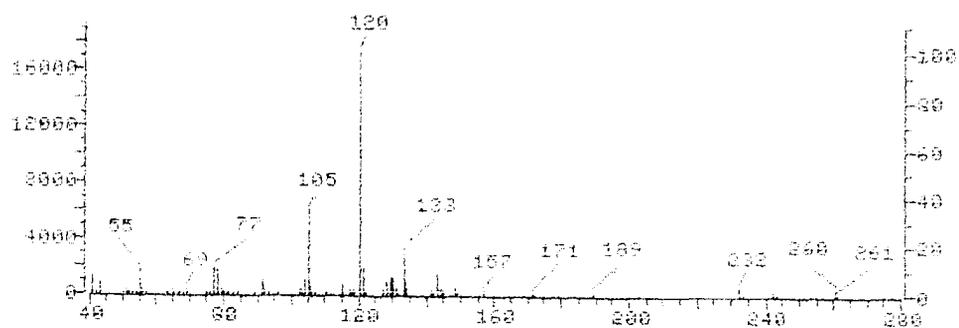


Figura 27. Espectro de massa de *trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol.

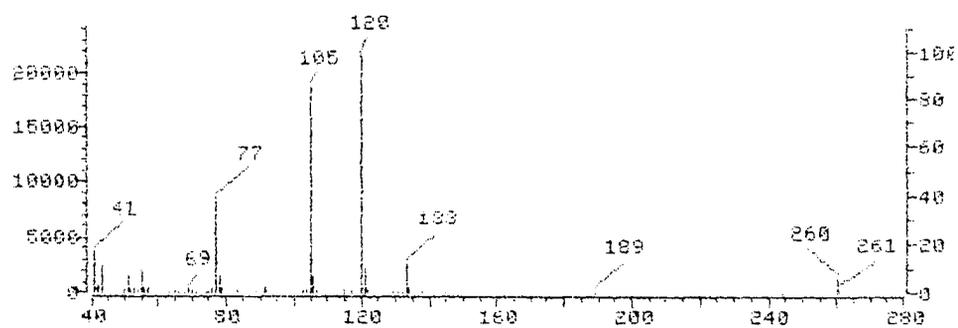


Figura 28. Espectro de massa de laurofenona.

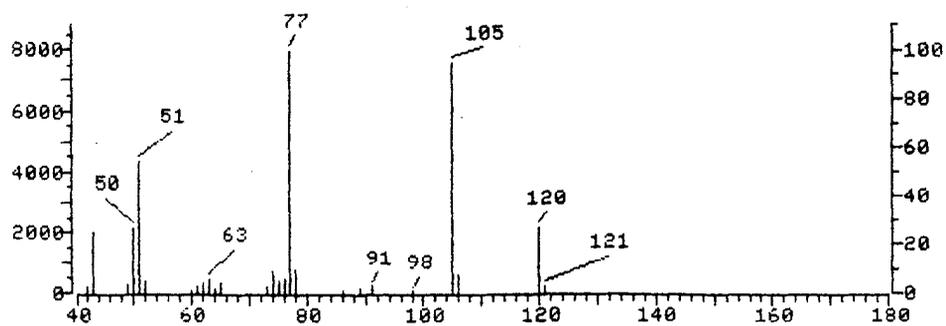


Figura 29. Espectro de massa de acetofenona.

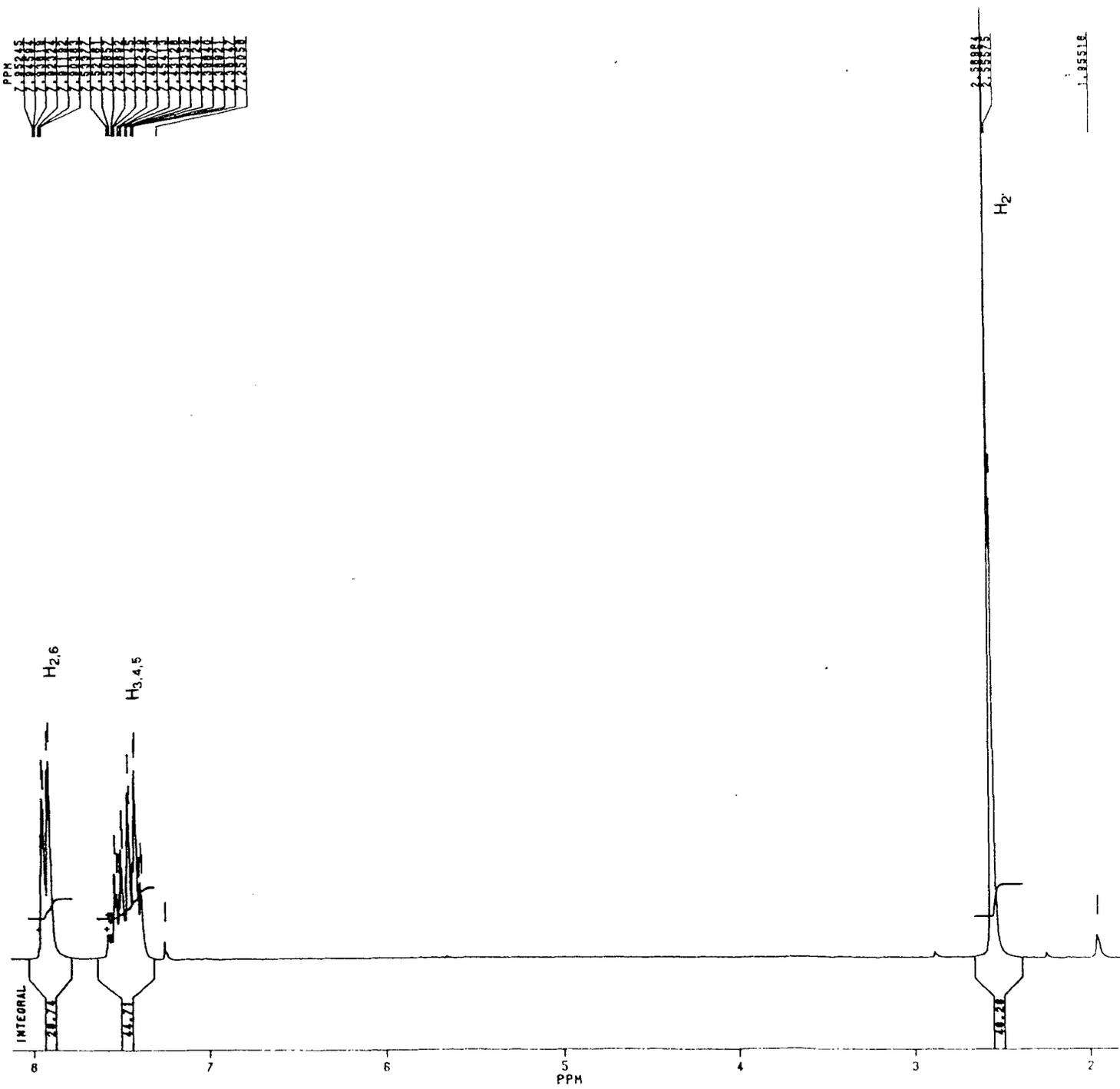


Figura 30. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de acetofenona.

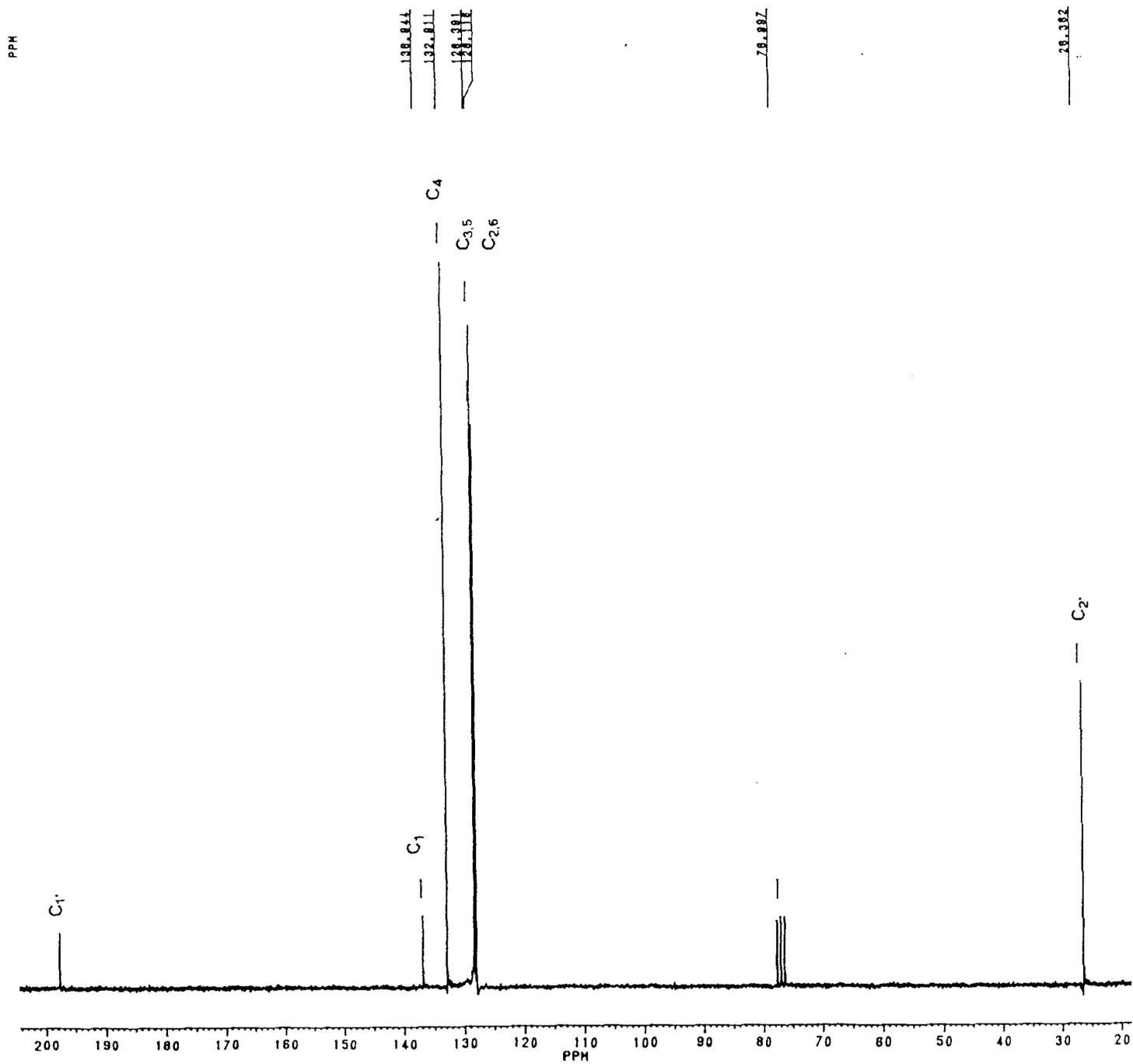


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de acetofenona.

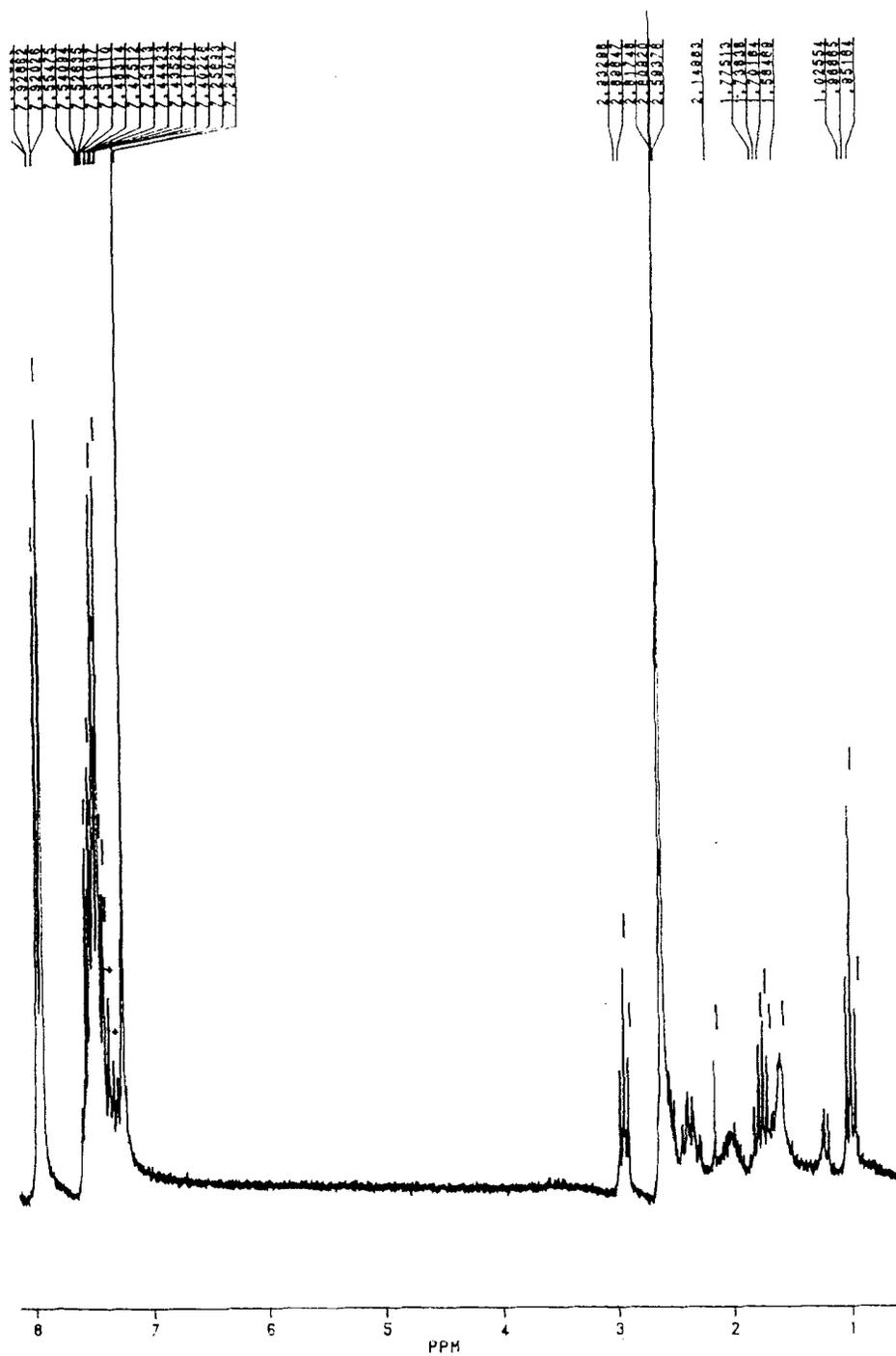


Figura 32. Espectro de RMN ${}^1\text{H}$ (200 MHz, CDCl_3) de 1-fenilciclobutanol (impuro).

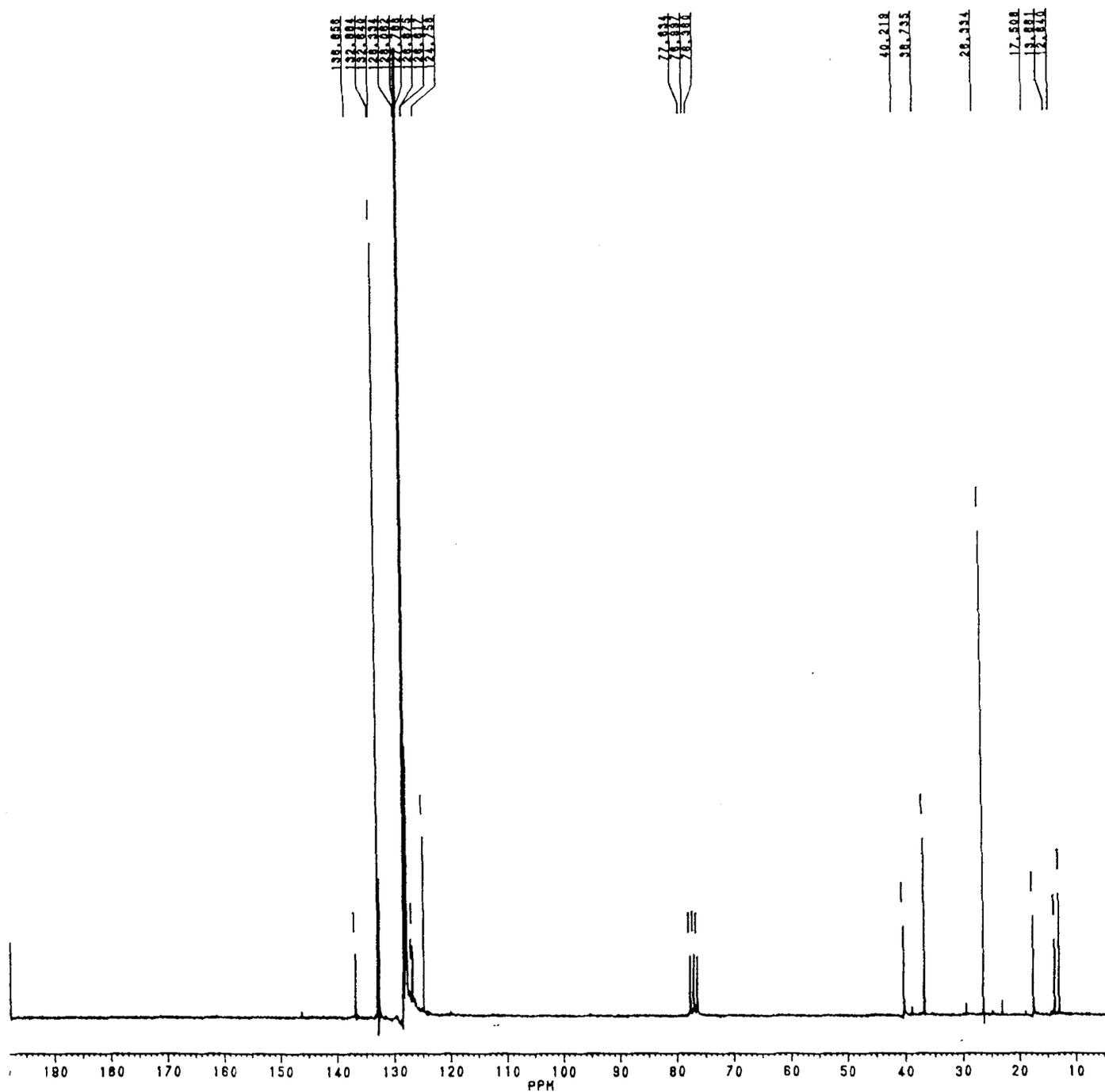


Figura 33 Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de 1-fenilciclobutanol (impuro).

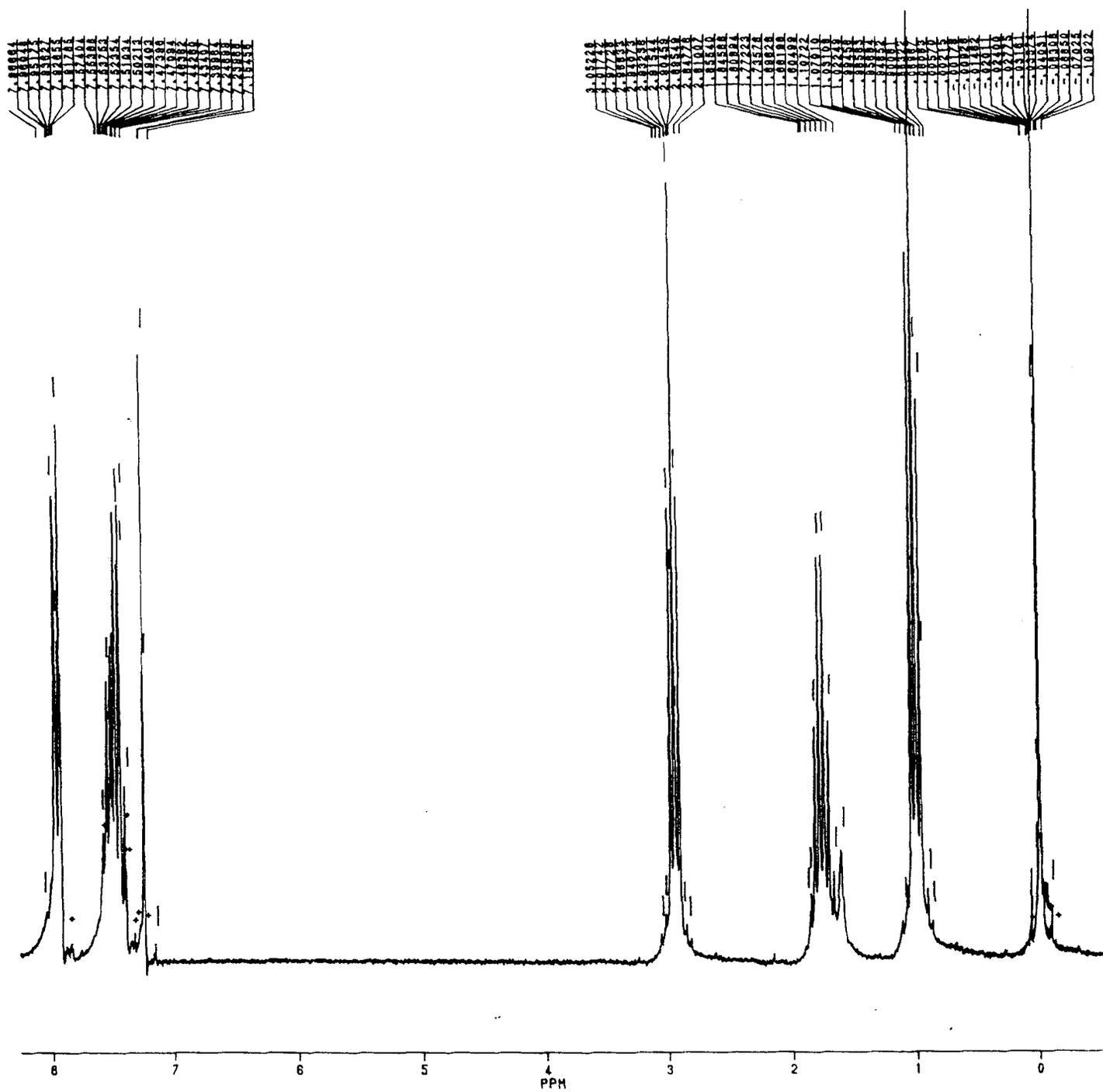


Figura 34. Espectro de RMN ^1H (200 MHz CDCl_3) de butirofenona.

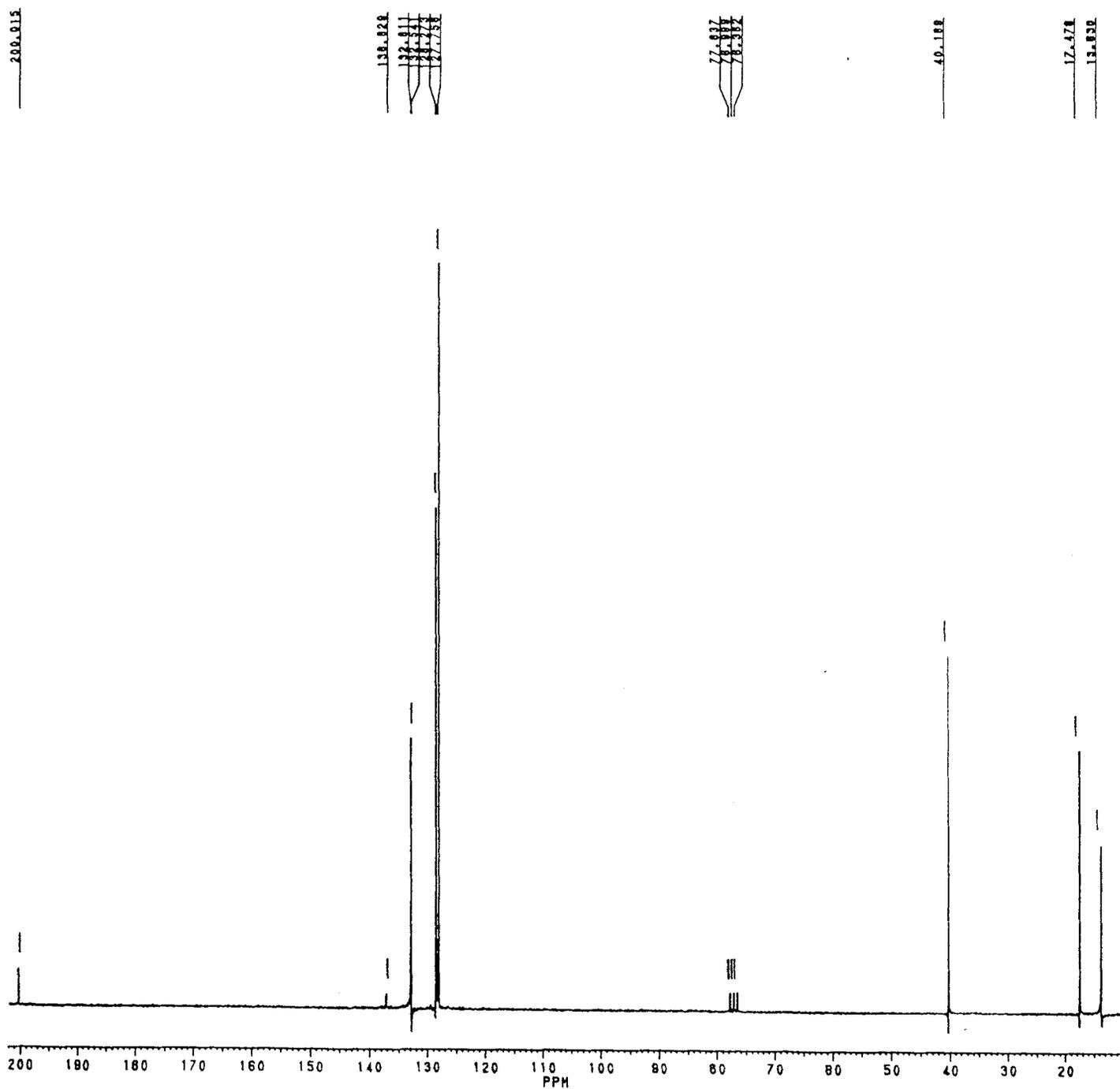


Figura 35. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de butirofenona.

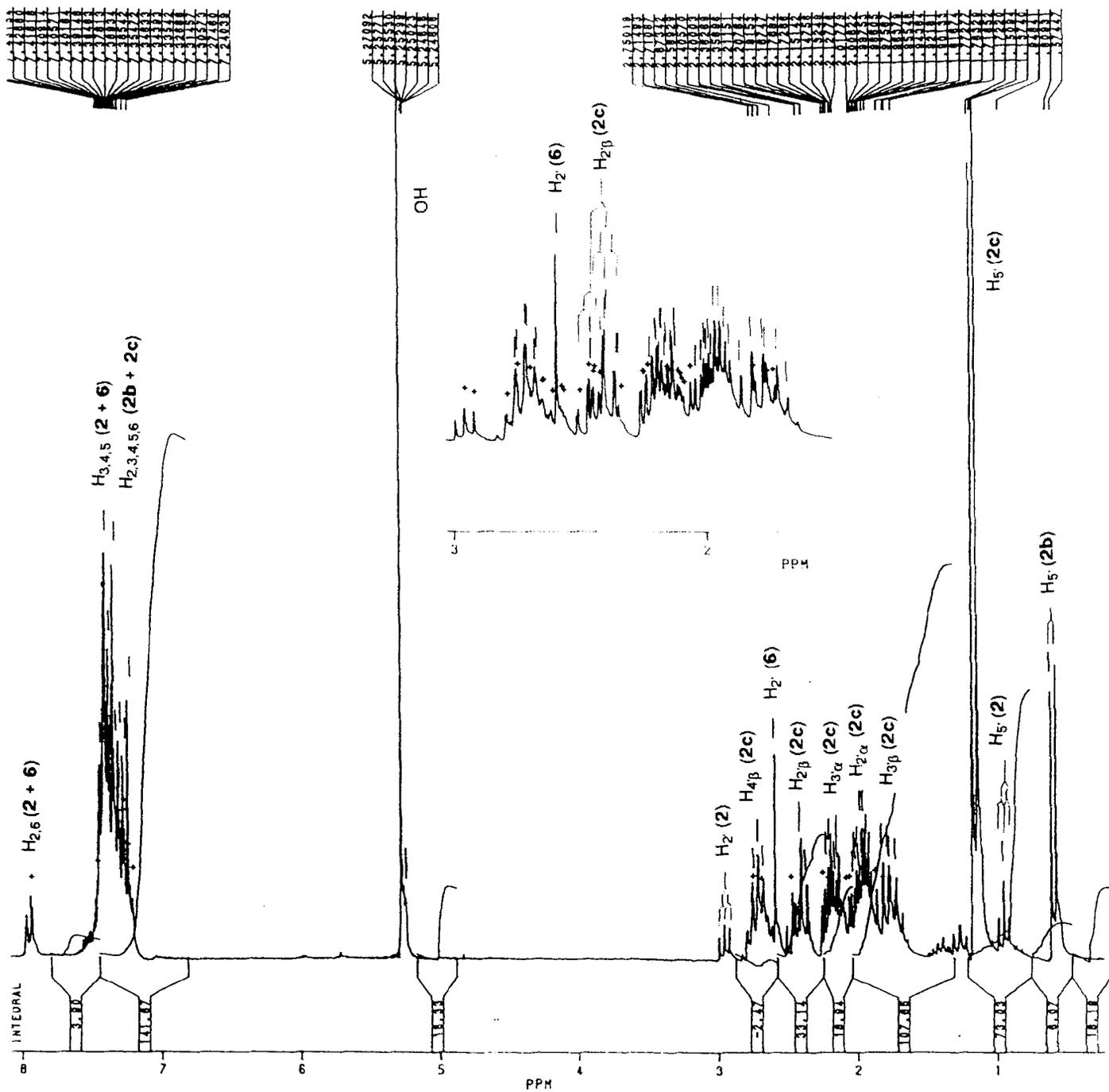


Figura 36. Espectro de RMN ^1H de (200 MHz, CDCl_3) *cis*- e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol (impuro).

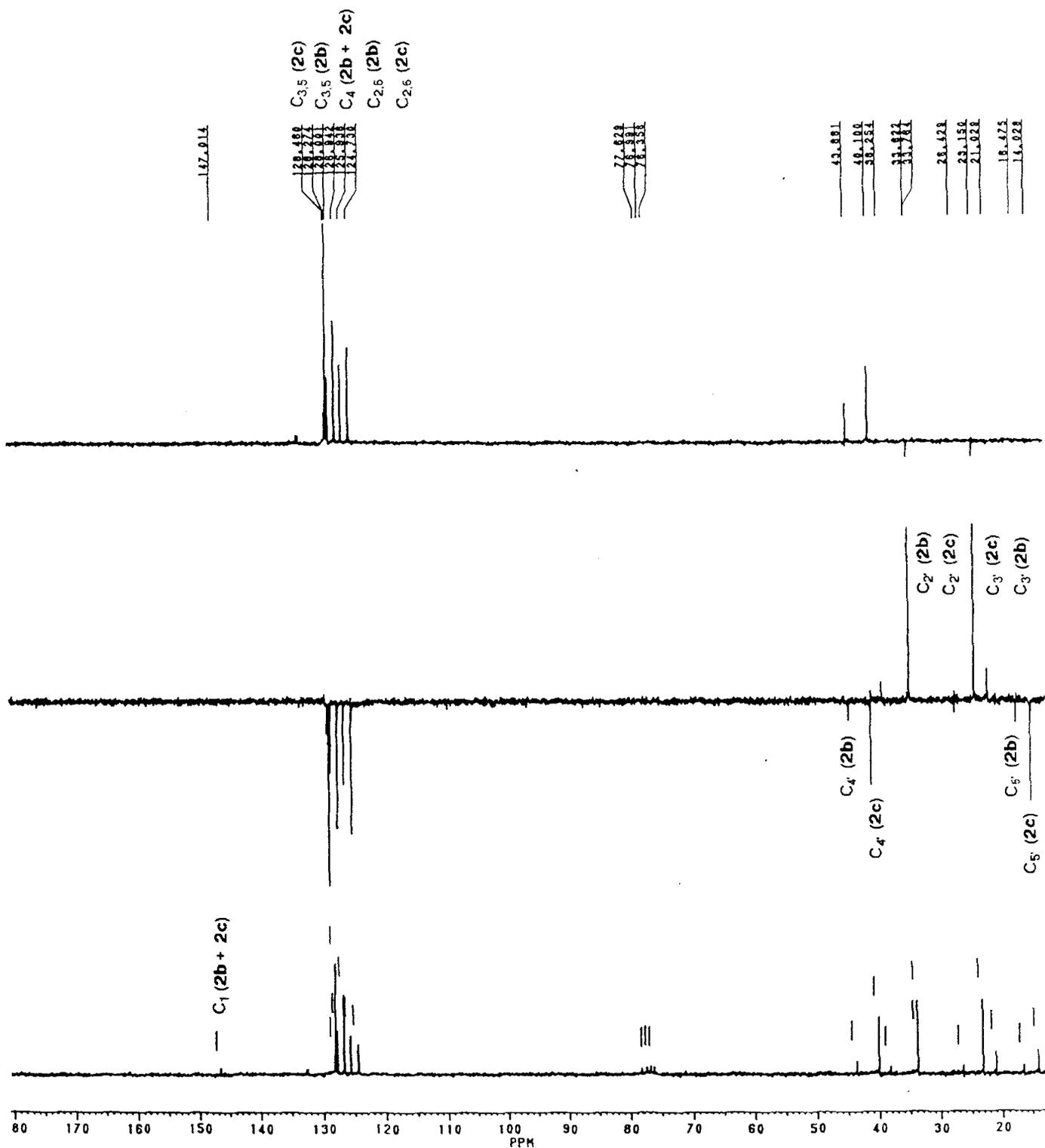


Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) totalmente desacoplado e DEPT (Θ : 90° e 135°) de *cis*- e *trans*-2-metil-1-fenil-ciclobutanol (impuro).

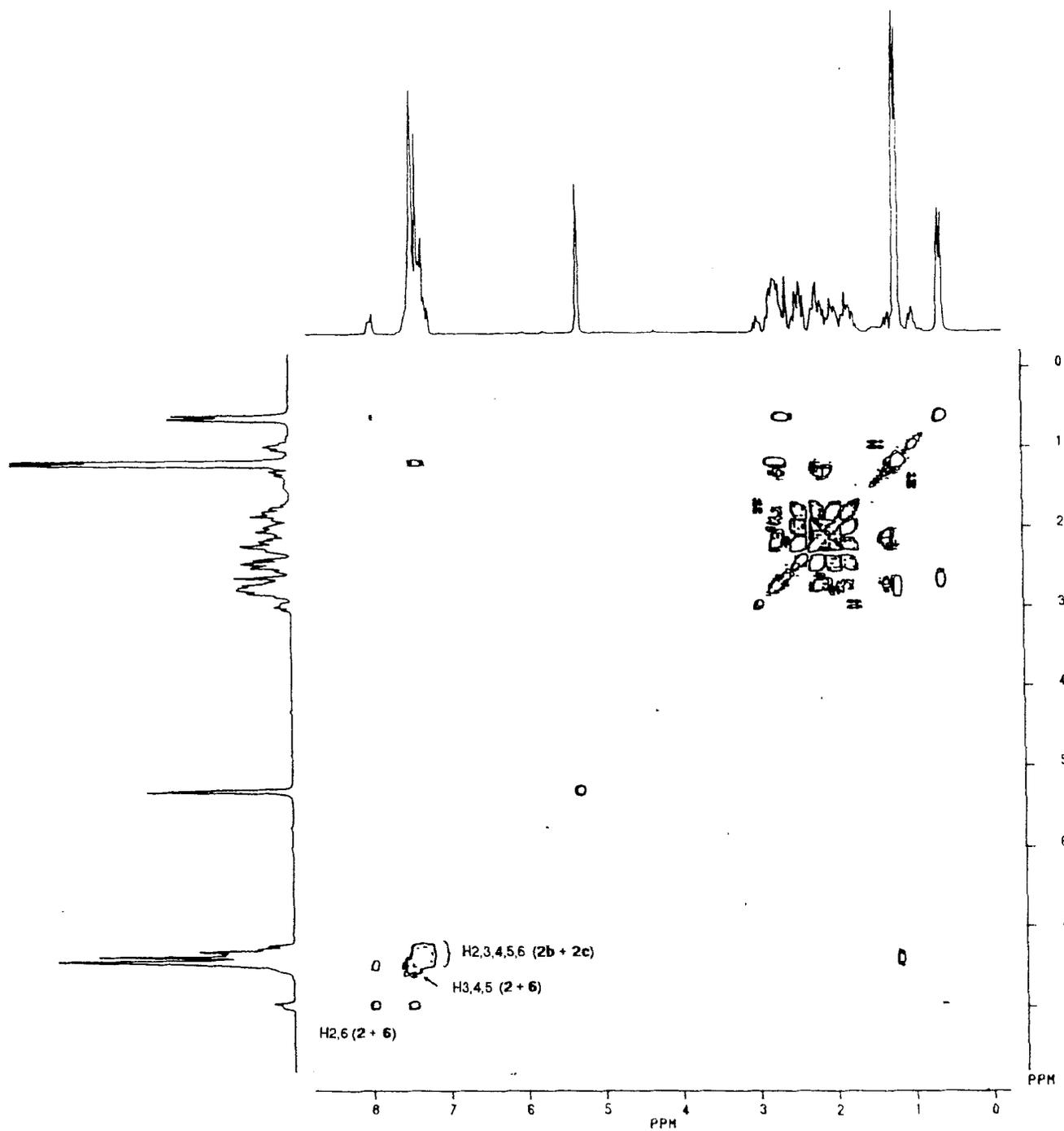


Figura 38. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação homonuclear de $^1\text{H}\times^1\text{H}$ ($^1\text{H}\times^1\text{H}$ -HOMOCOSY) de *cis*- e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol (impuro).

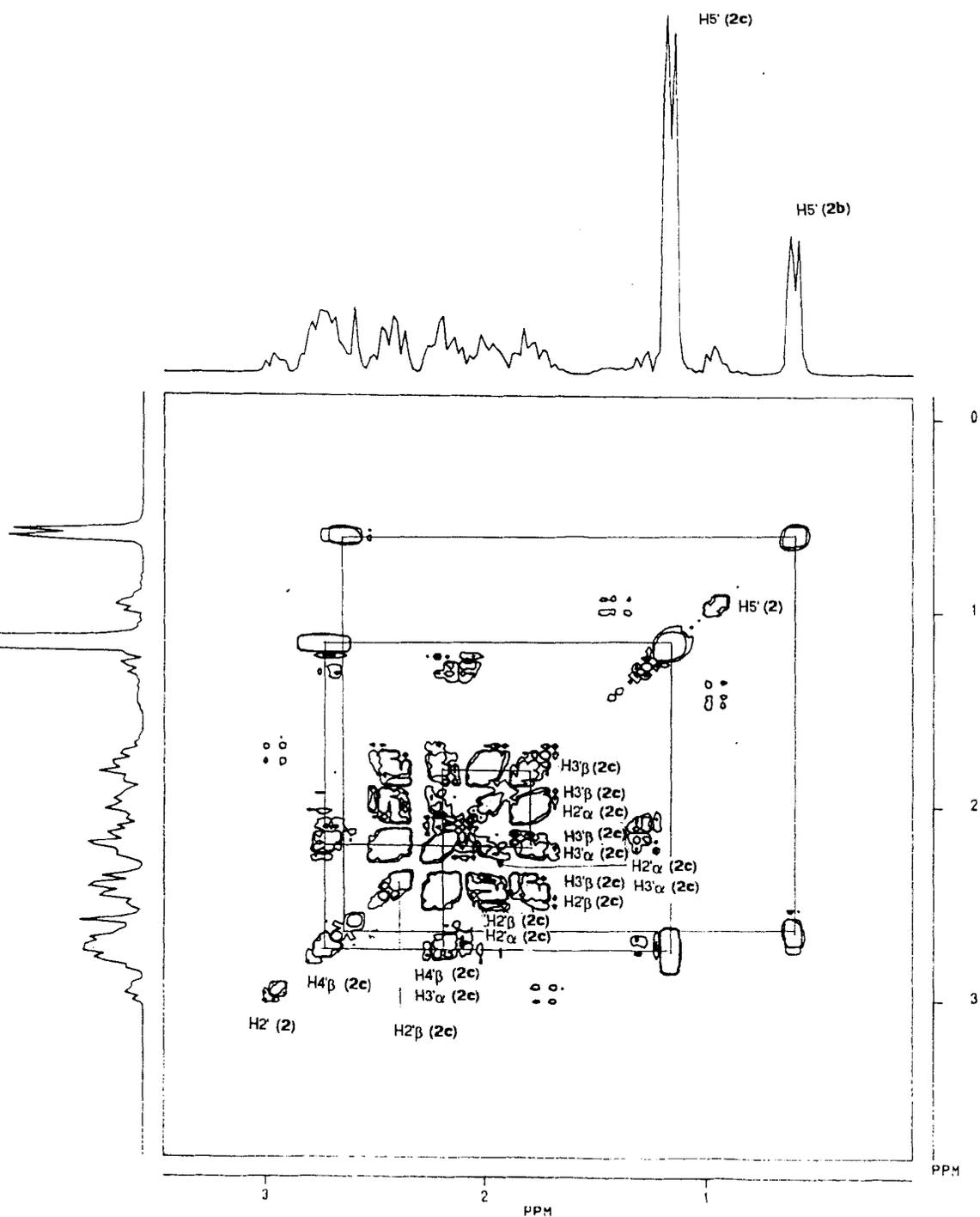


Figura 38a. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação homonuclear de ¹Hx¹H (1Hx1H-HOMOCOSY) de *cis*- e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol (impuro) expandido.

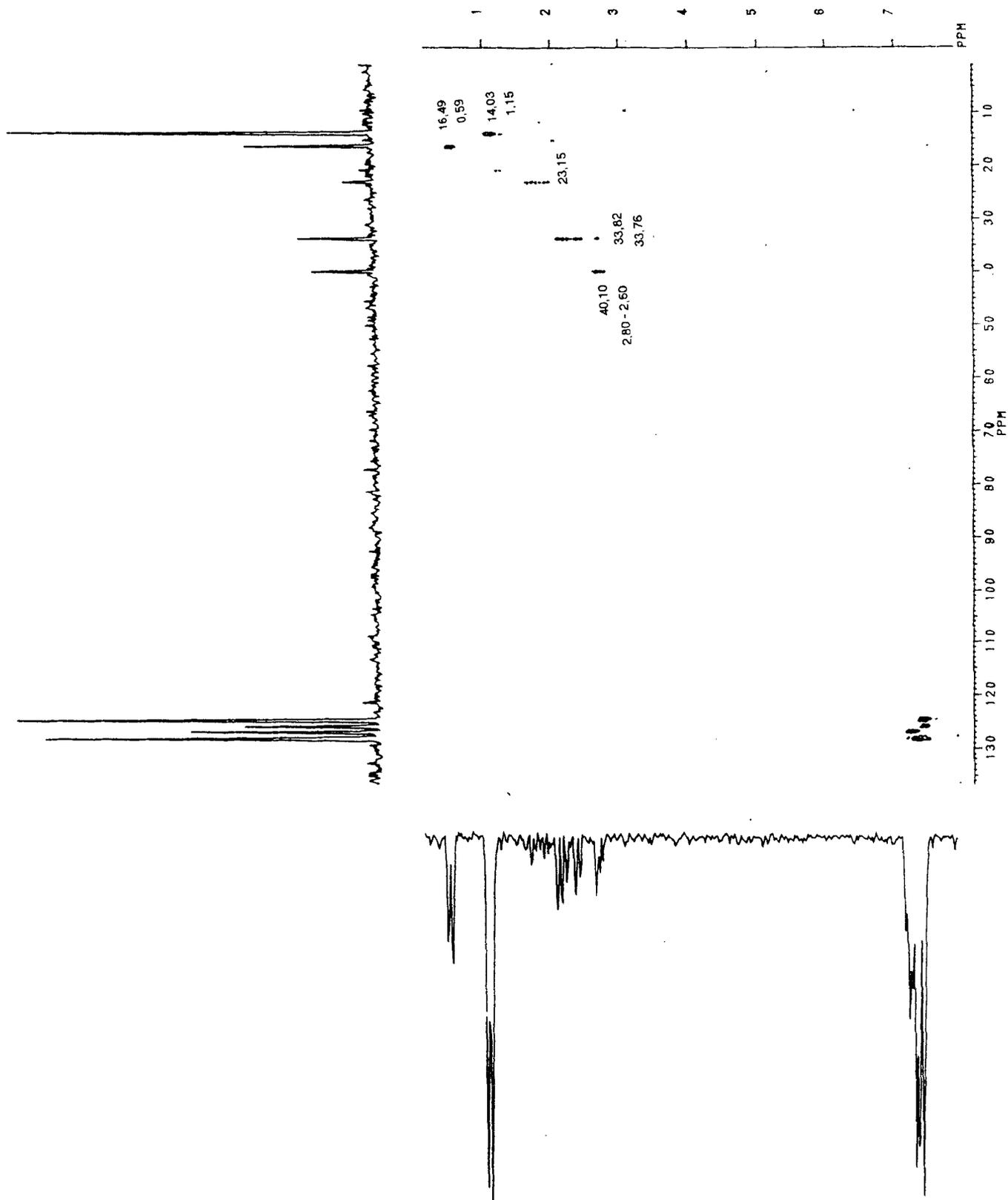


Figura 39. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação heteronuclear de $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ -HETECOSY) de *cis*-e *trans*-2-metil-1-fenil-ciclobutanol.

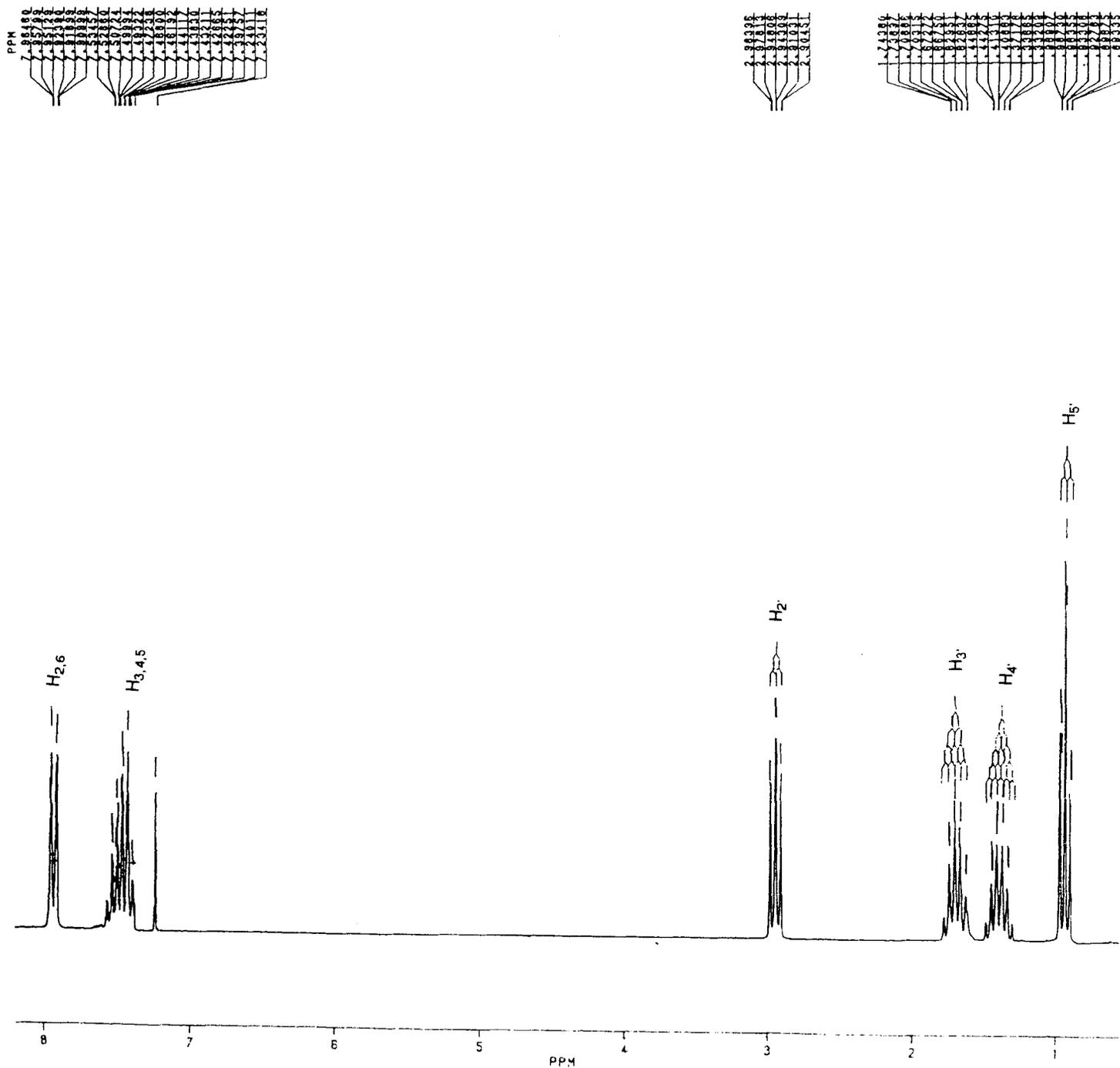


Figura 40. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de valerofenona.

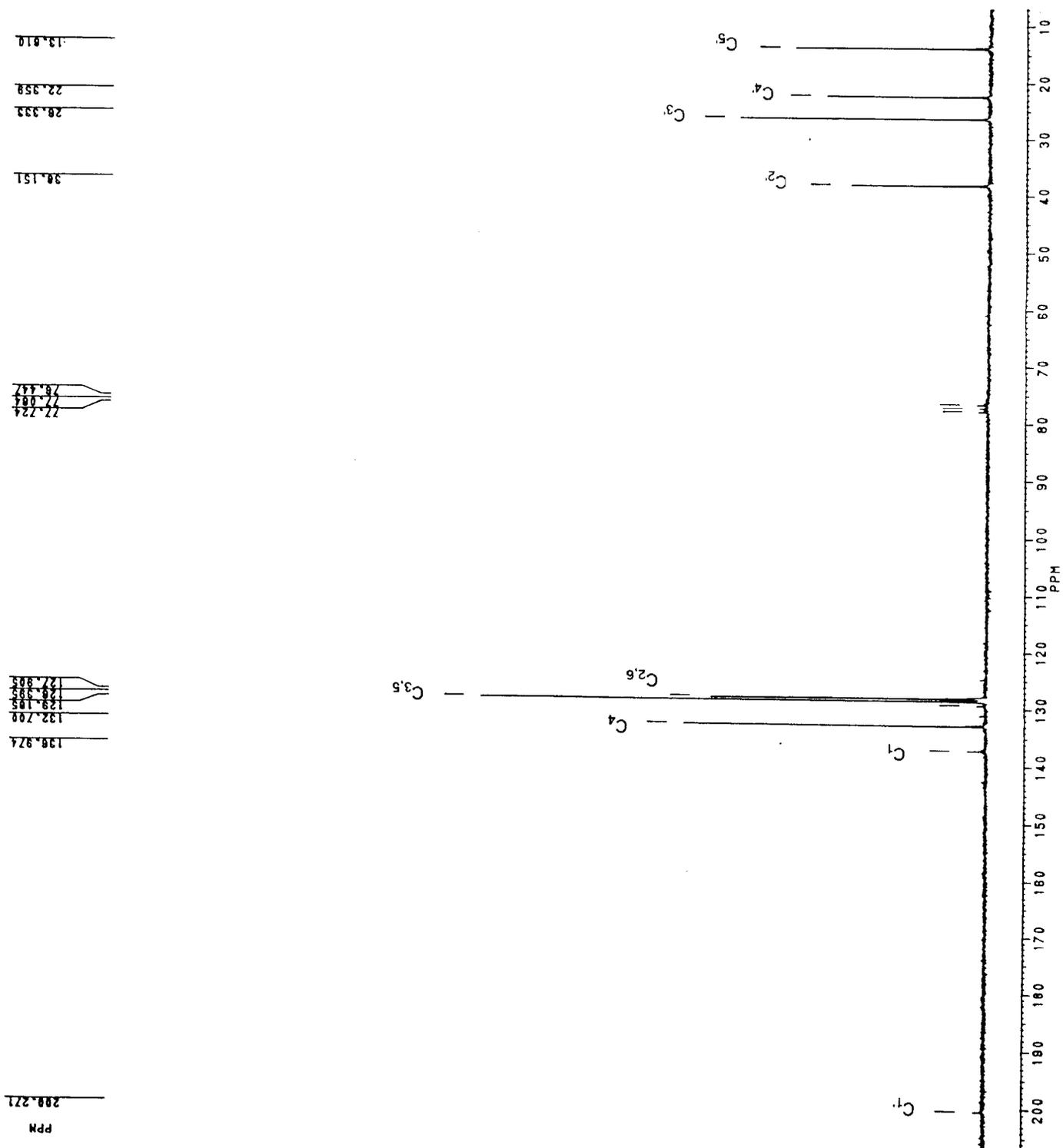


Figura 41. Espectro de RMN ¹³C (50,29 MHz, CDCl₃) de valerofenona.

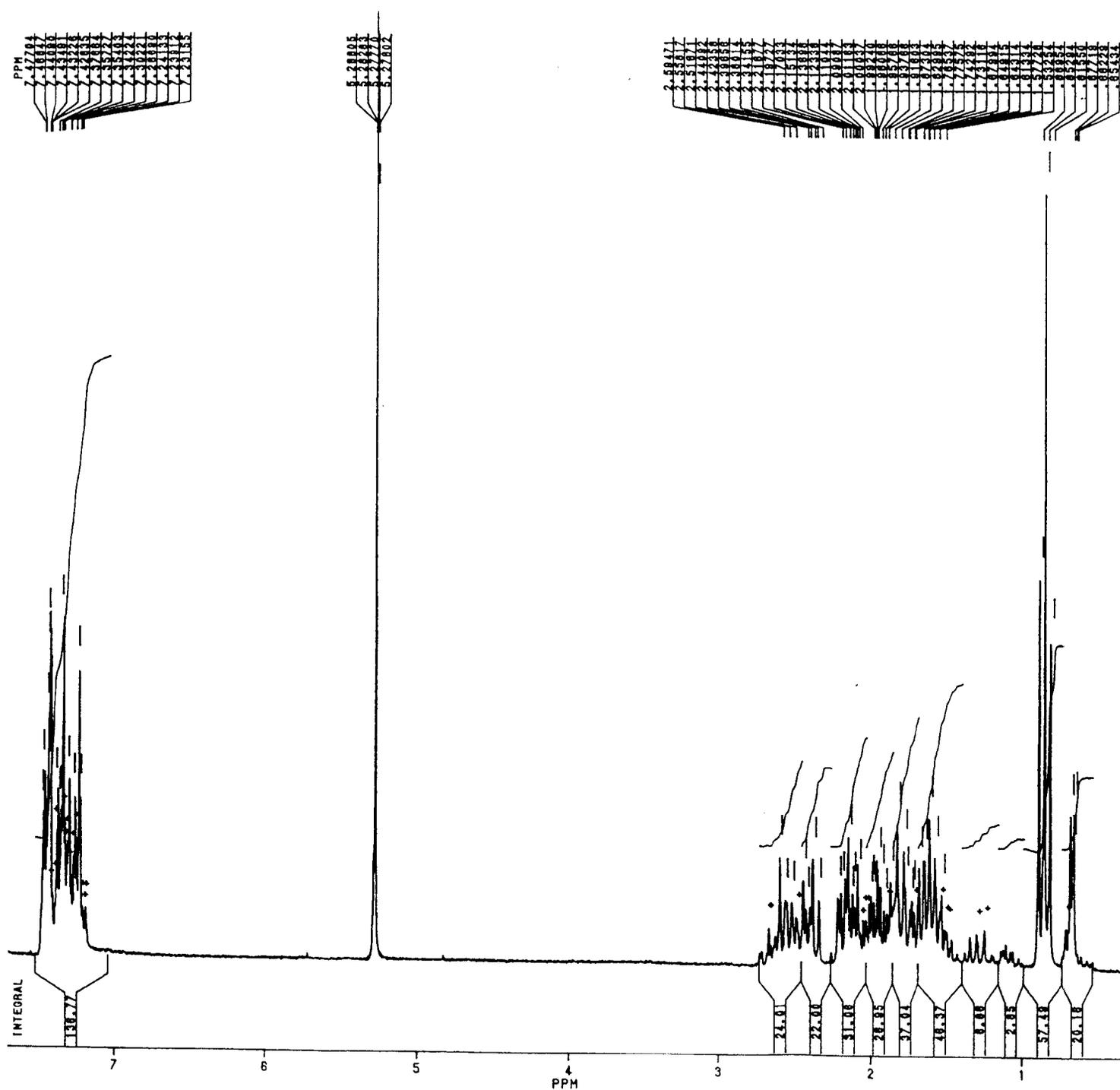


Figura 42. Espectro de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) de *cis*-e-2-etil-1-fenilciclobutanol.

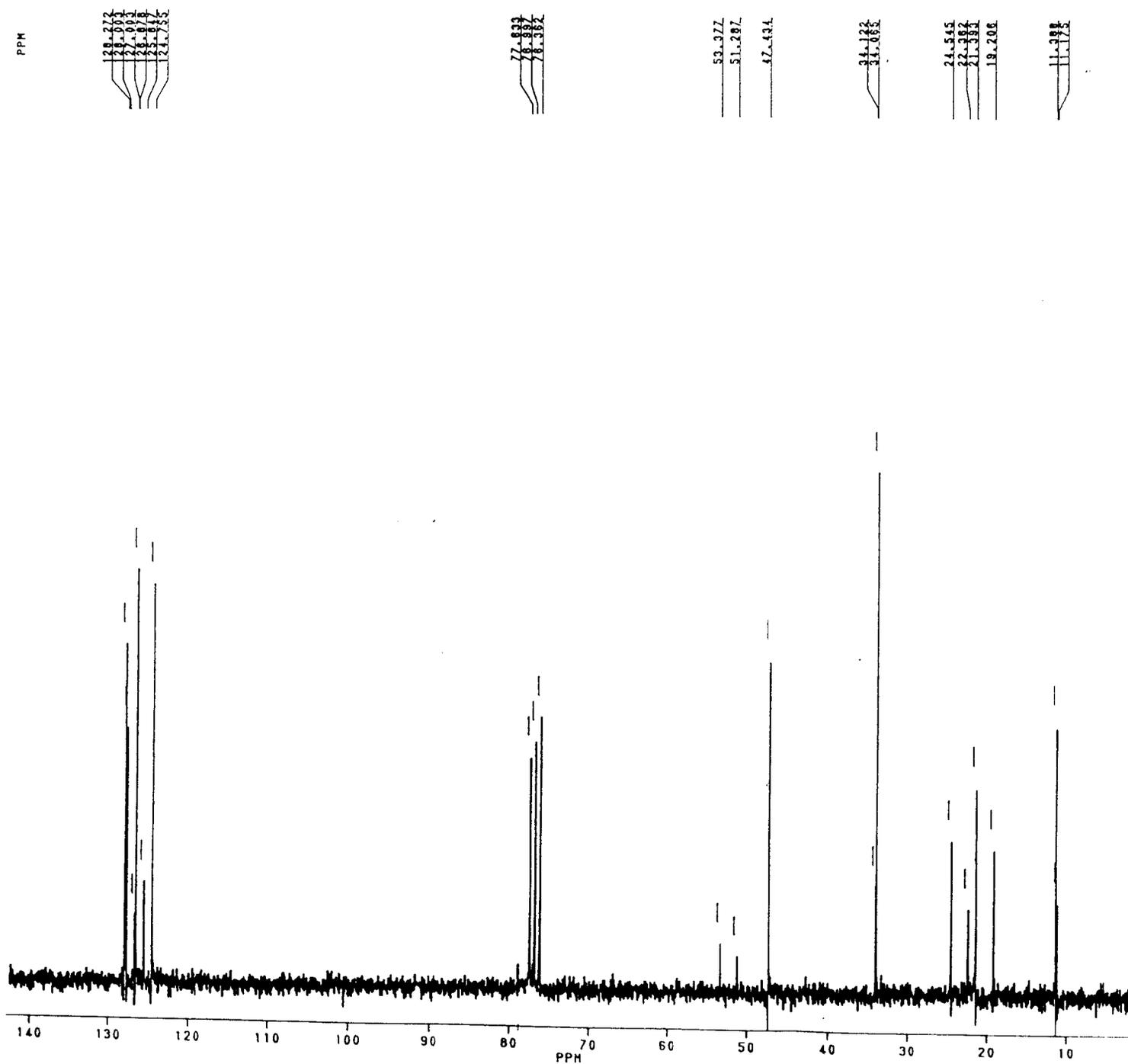


Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de *cis*- e *trans*-2-etil-1-fenilciclobutanol.

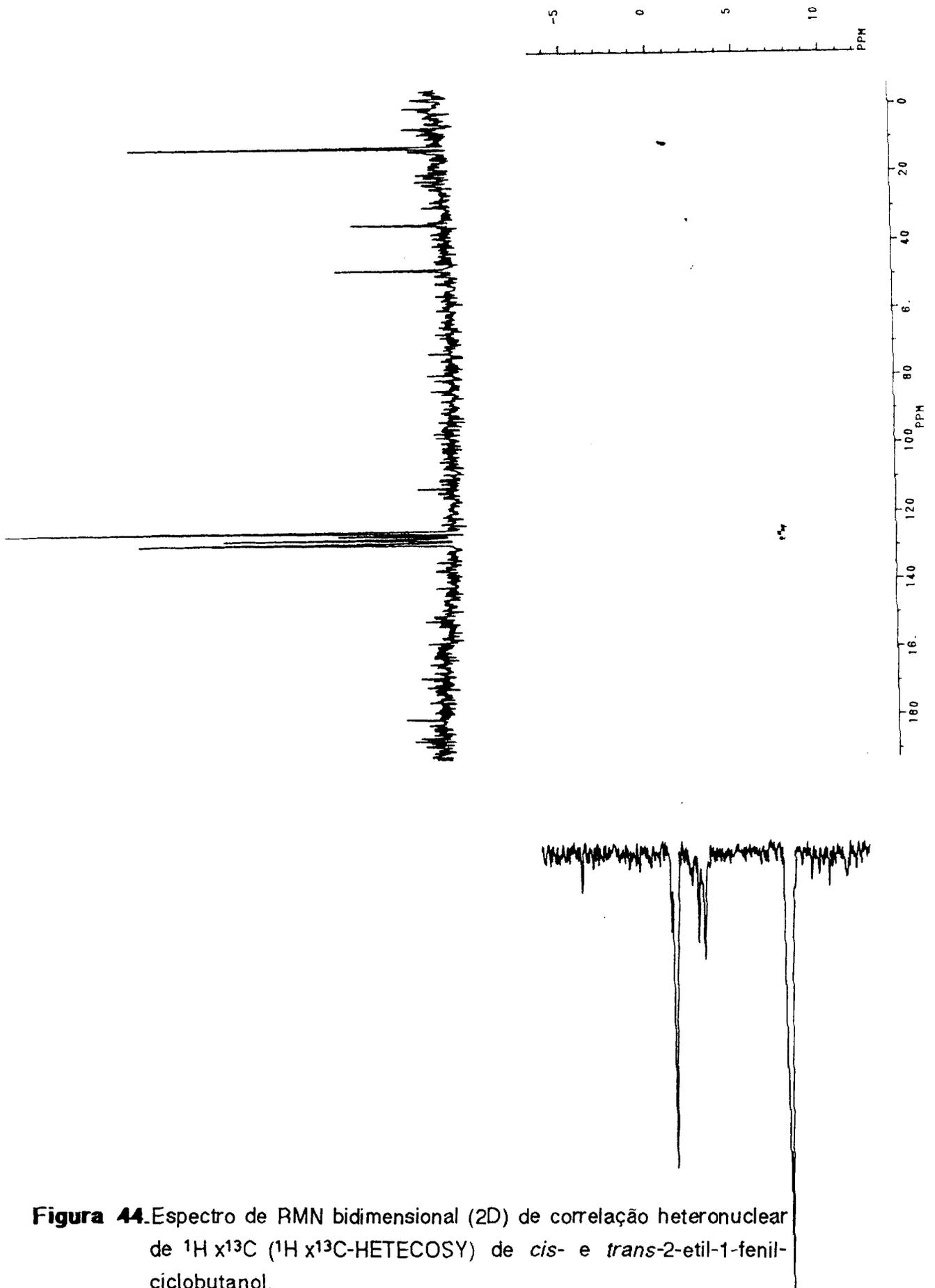


Figura 44. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação heteronuclear de $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ -HETECOSY) de *cis*- e *trans*-2-etil-1-fenilciclobutanol.

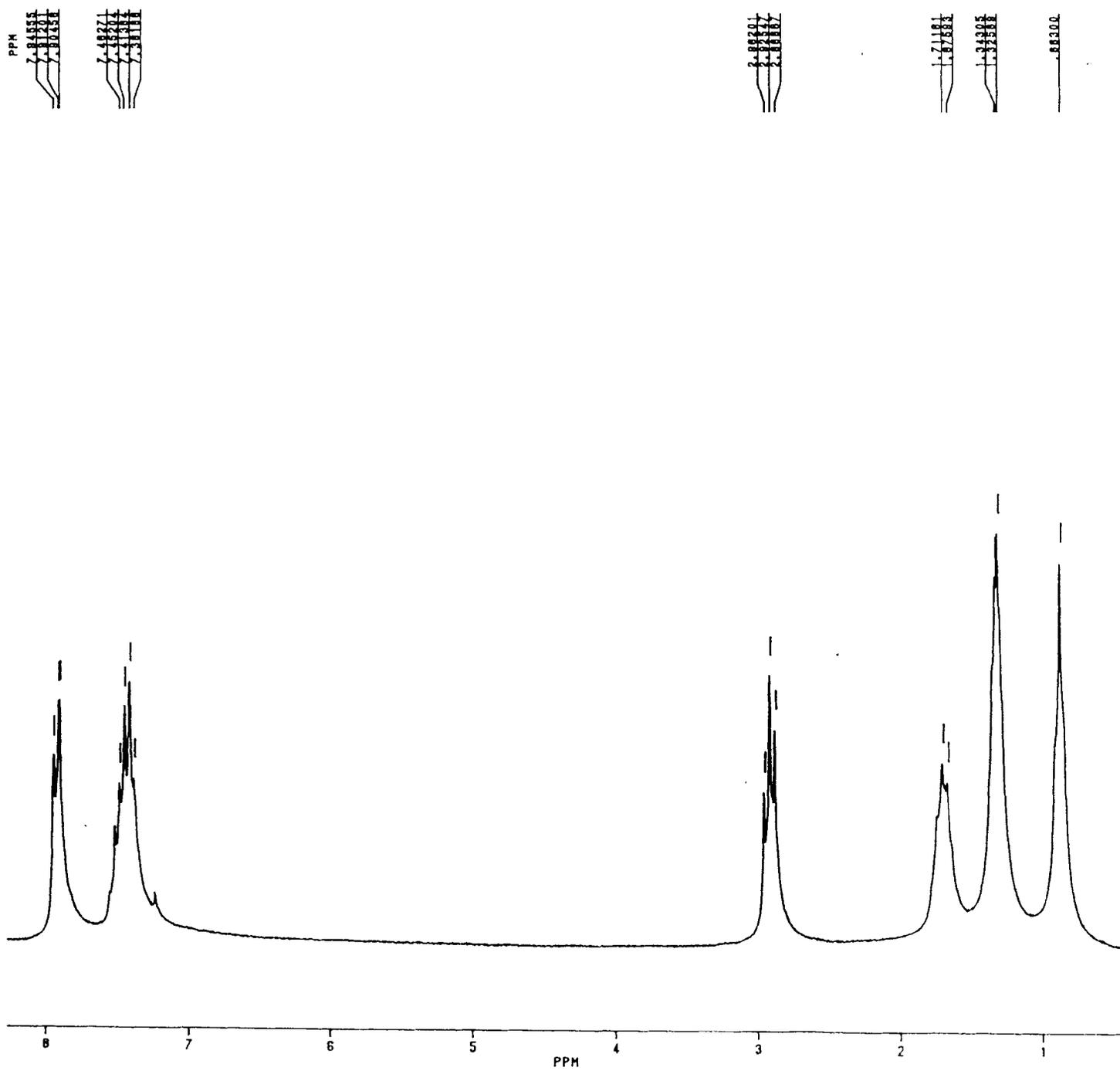


Figura 45.Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de hexanofenona.

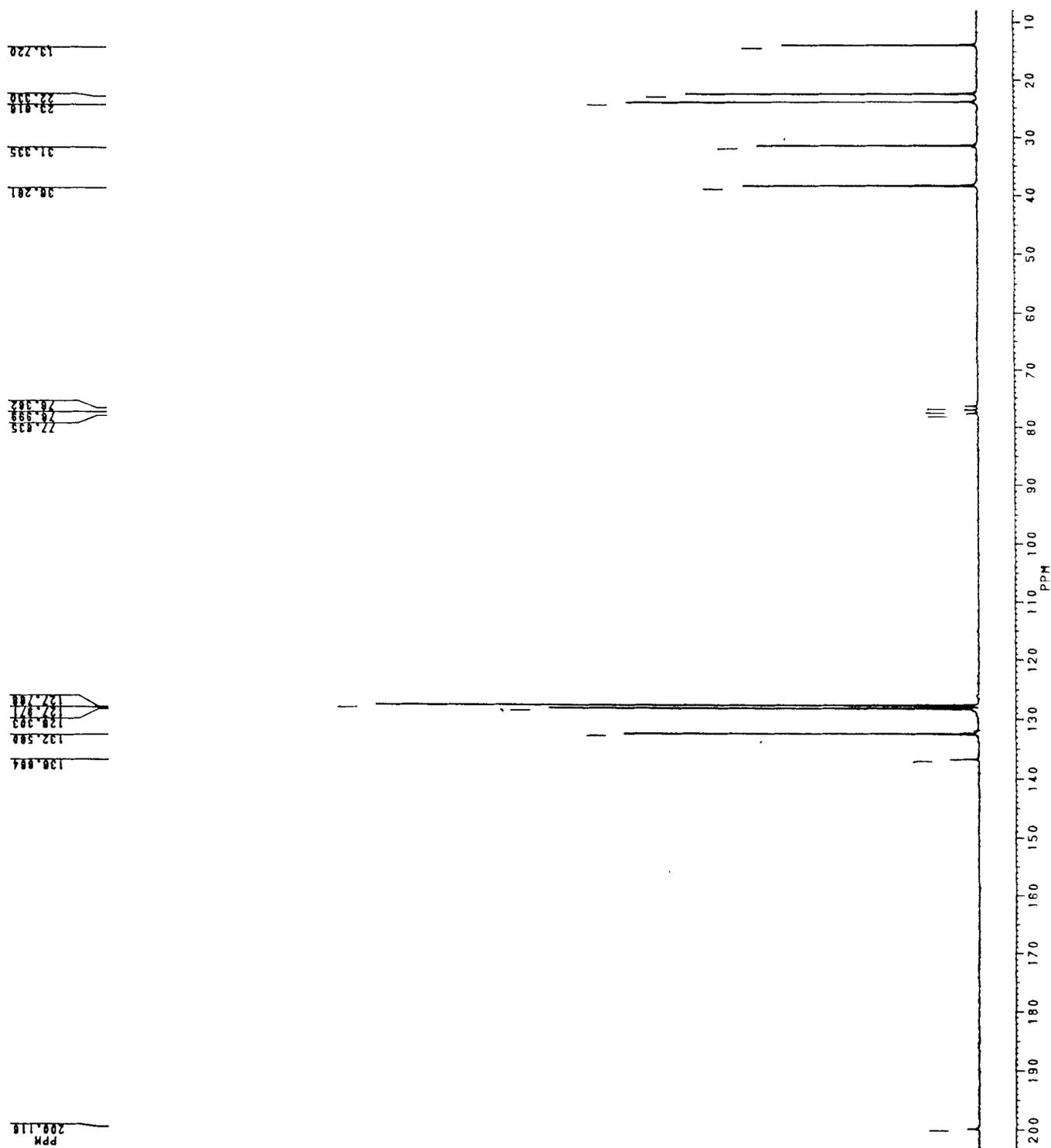


Figura 46. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de hexanofenona.

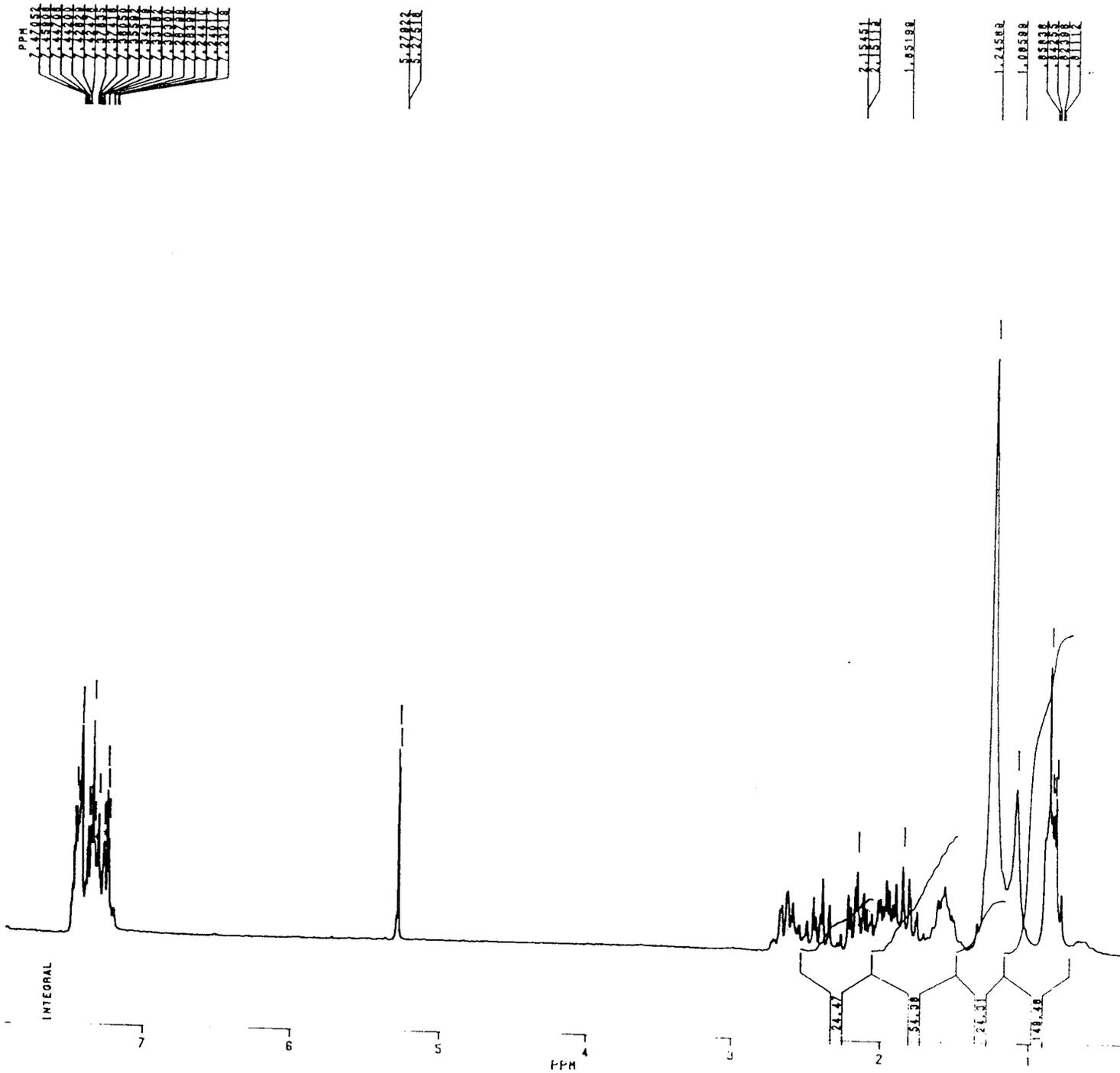


Figura 47. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de *cis-e trans*-2-hexil-1-fenilciclobutanol.

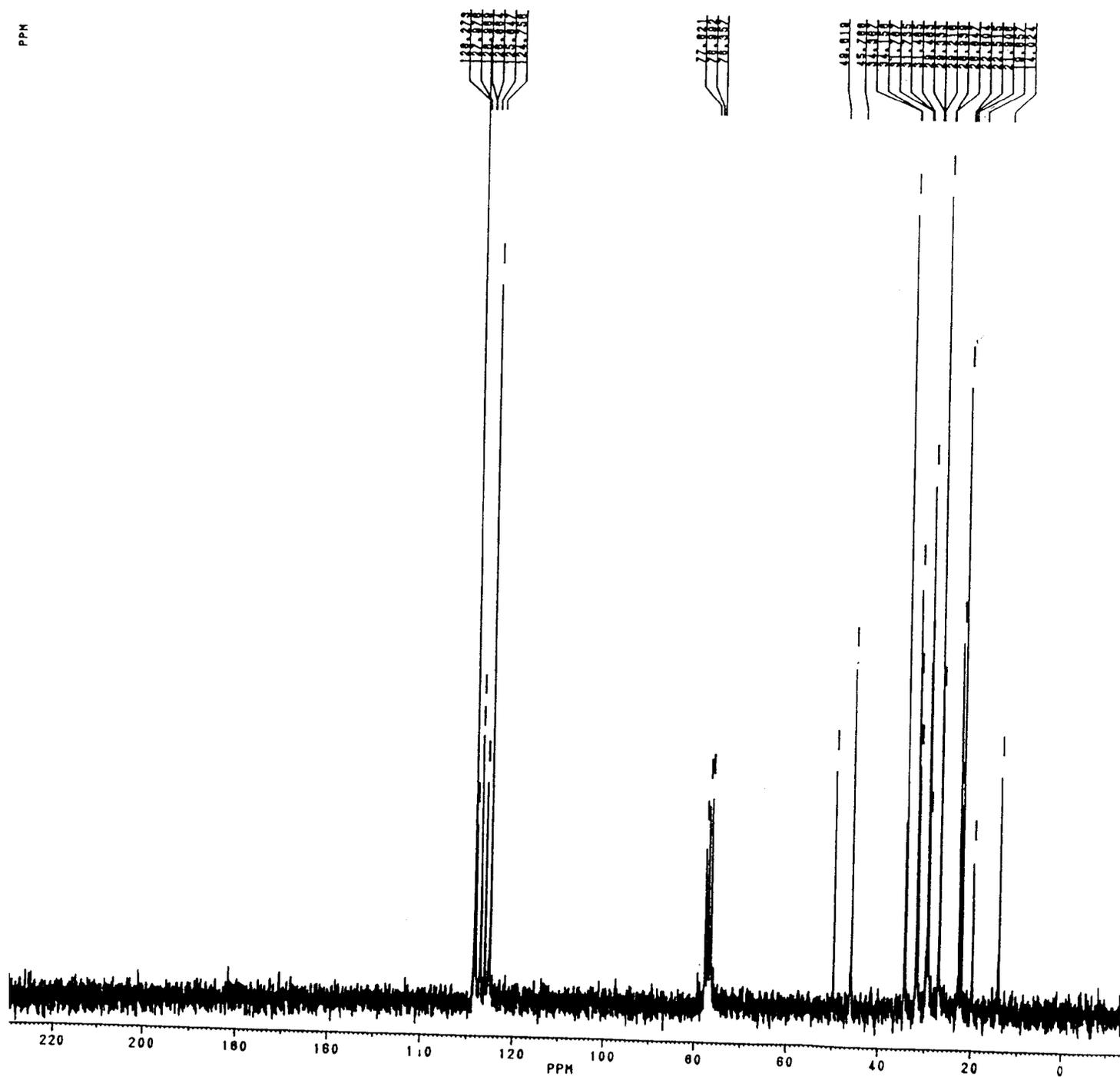


Figura 48. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de *cis*- e *trans*-2-hexil-1-fenilciclobutanol.

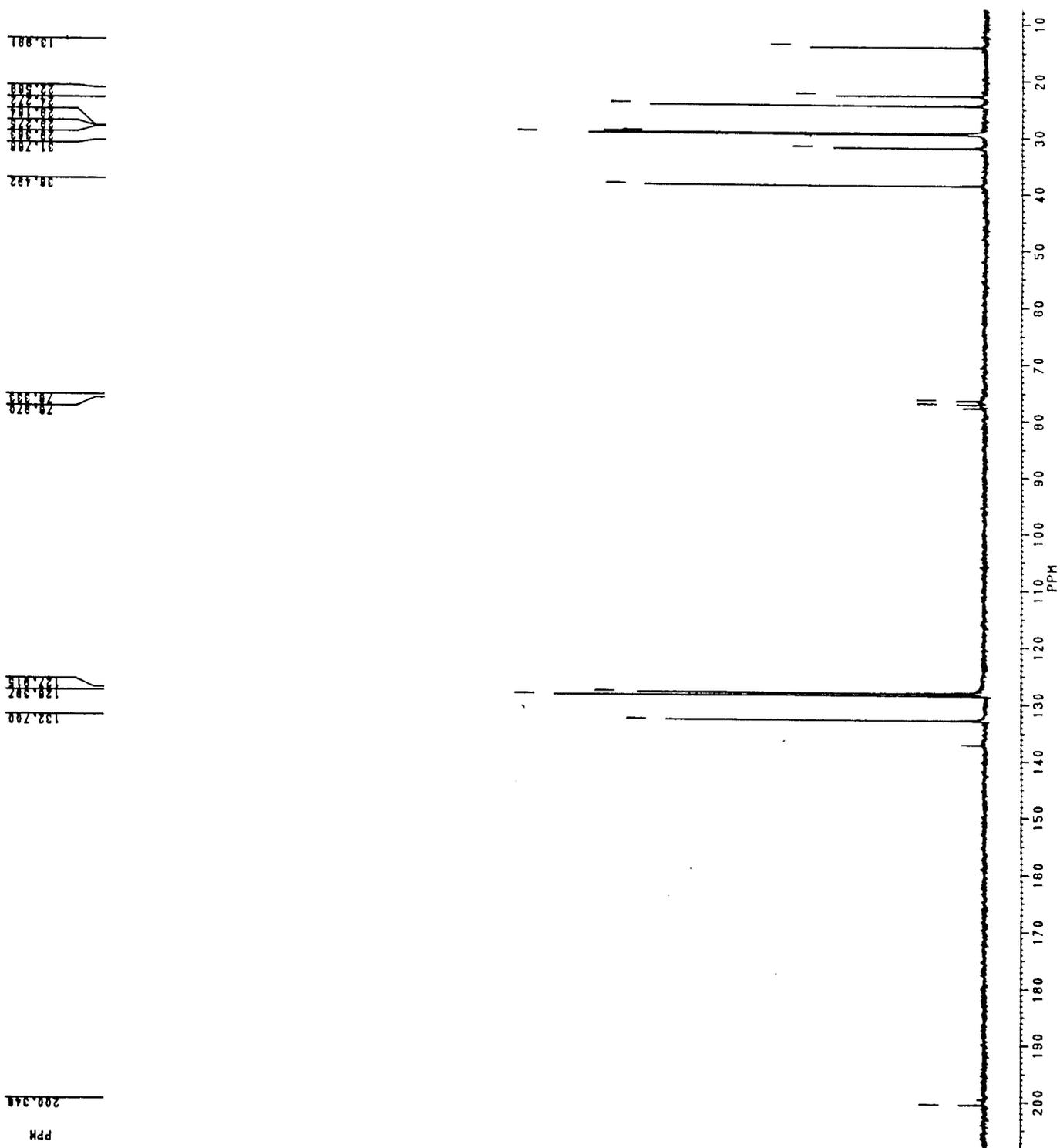


Figura 50. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) de decanofenona.

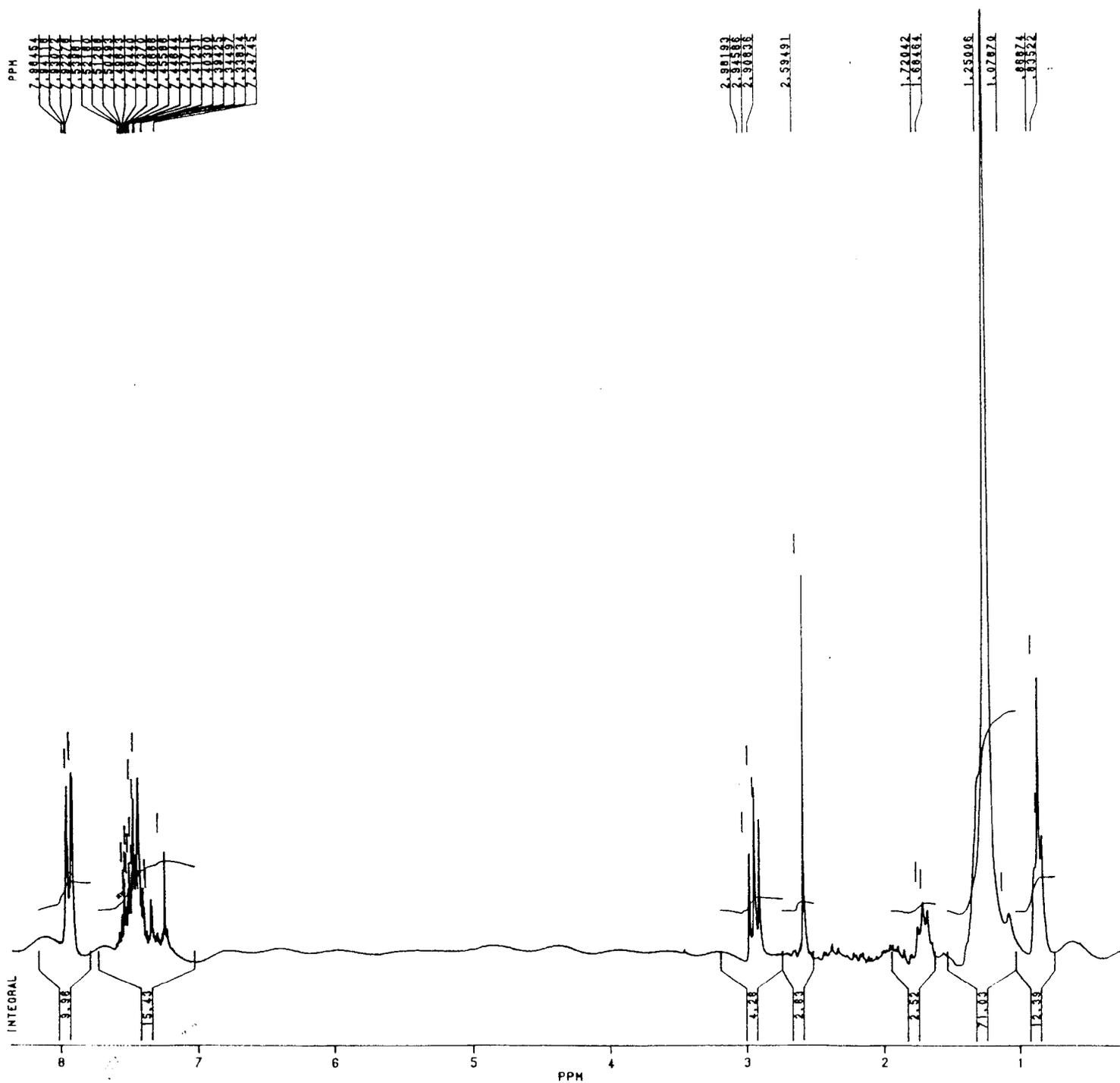


Figura 51. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de *cis*- e *trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol (impuro).

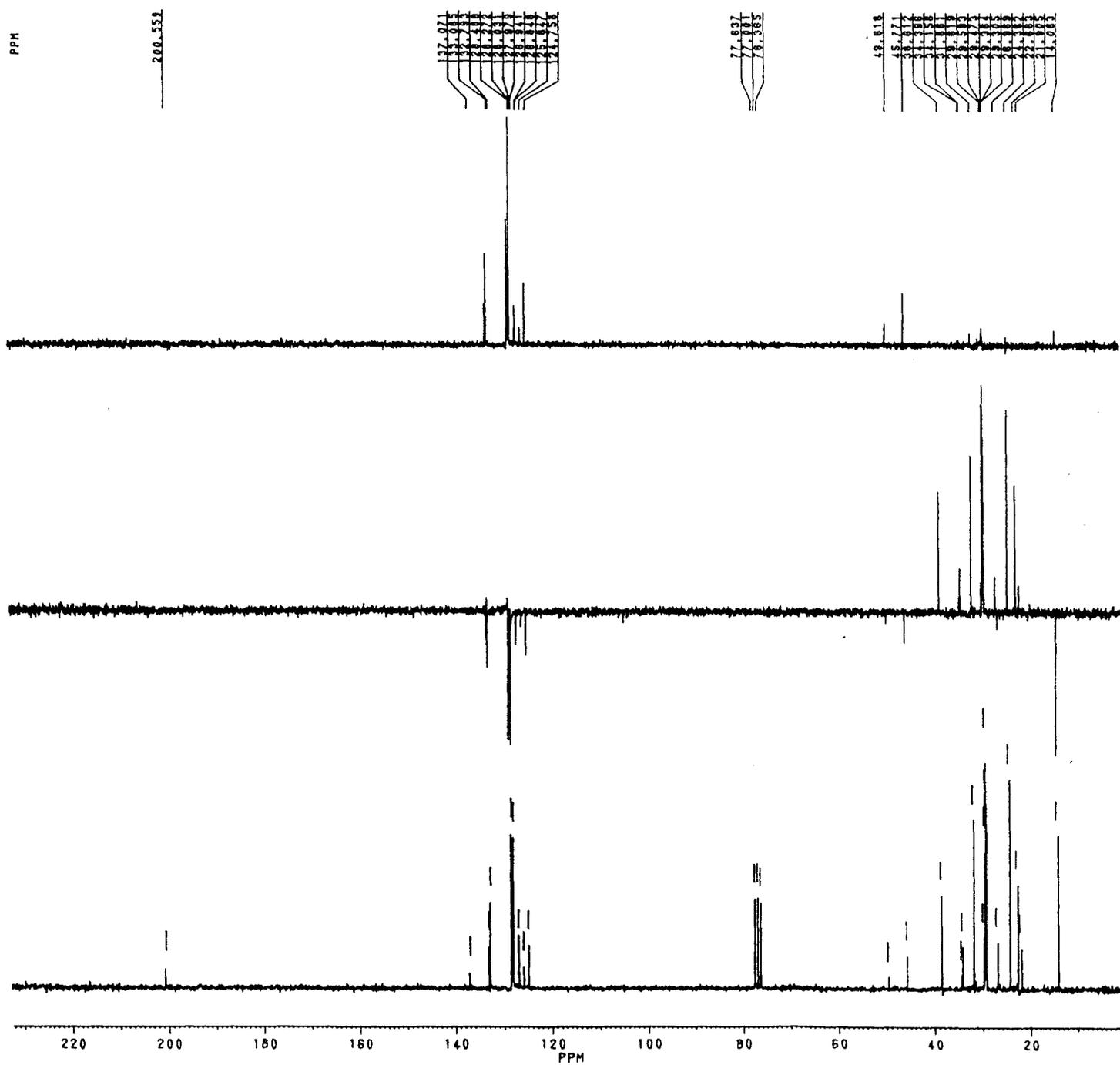


Figura 52. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) totalmente desacoplado desacoplado e DEPT (Θ : 90° e 135°) de *cis*- e *trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol (impuro).

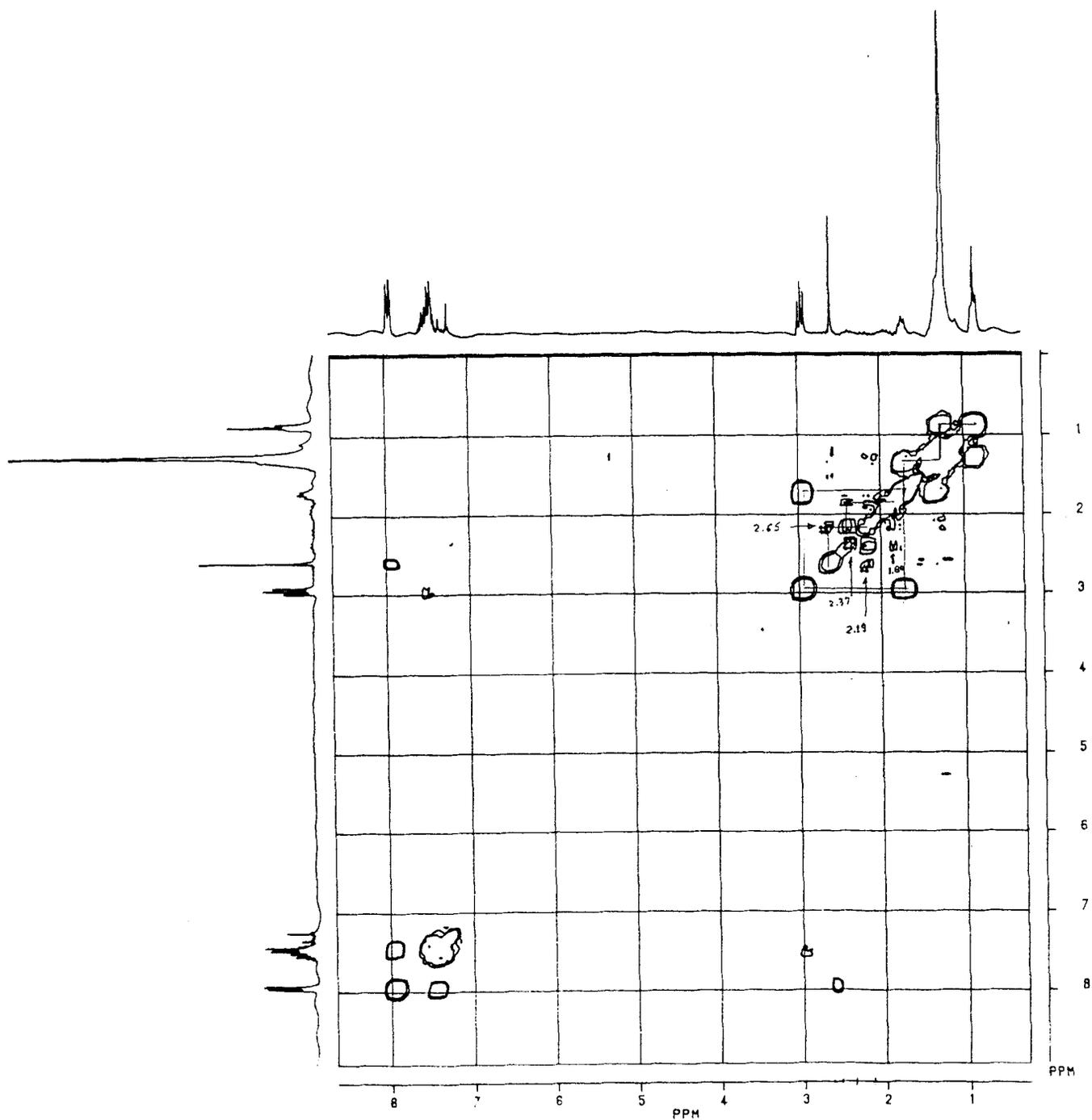


Figura 53. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação homonuclear de $^1\text{H}\times^1\text{H}$ ($^1\text{H}\times^1\text{H}$ -HOMOCOSY) de *cis*- e *trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol (impuro).

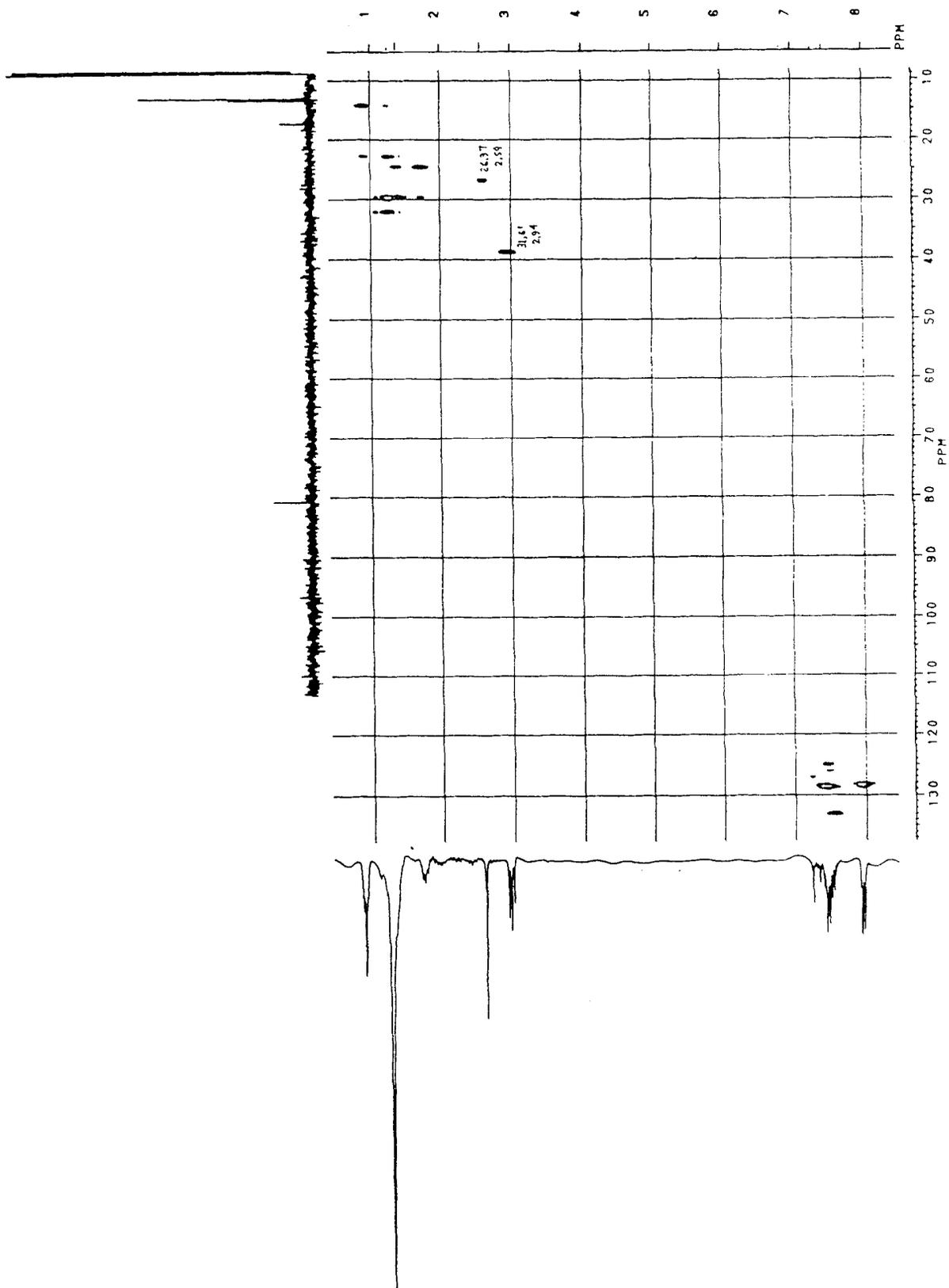


Figura 54. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação heteronuclear de $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ -HETECOSY) de *cis*- e *trans*-2-octil-1-fenil-ciclobutanol.

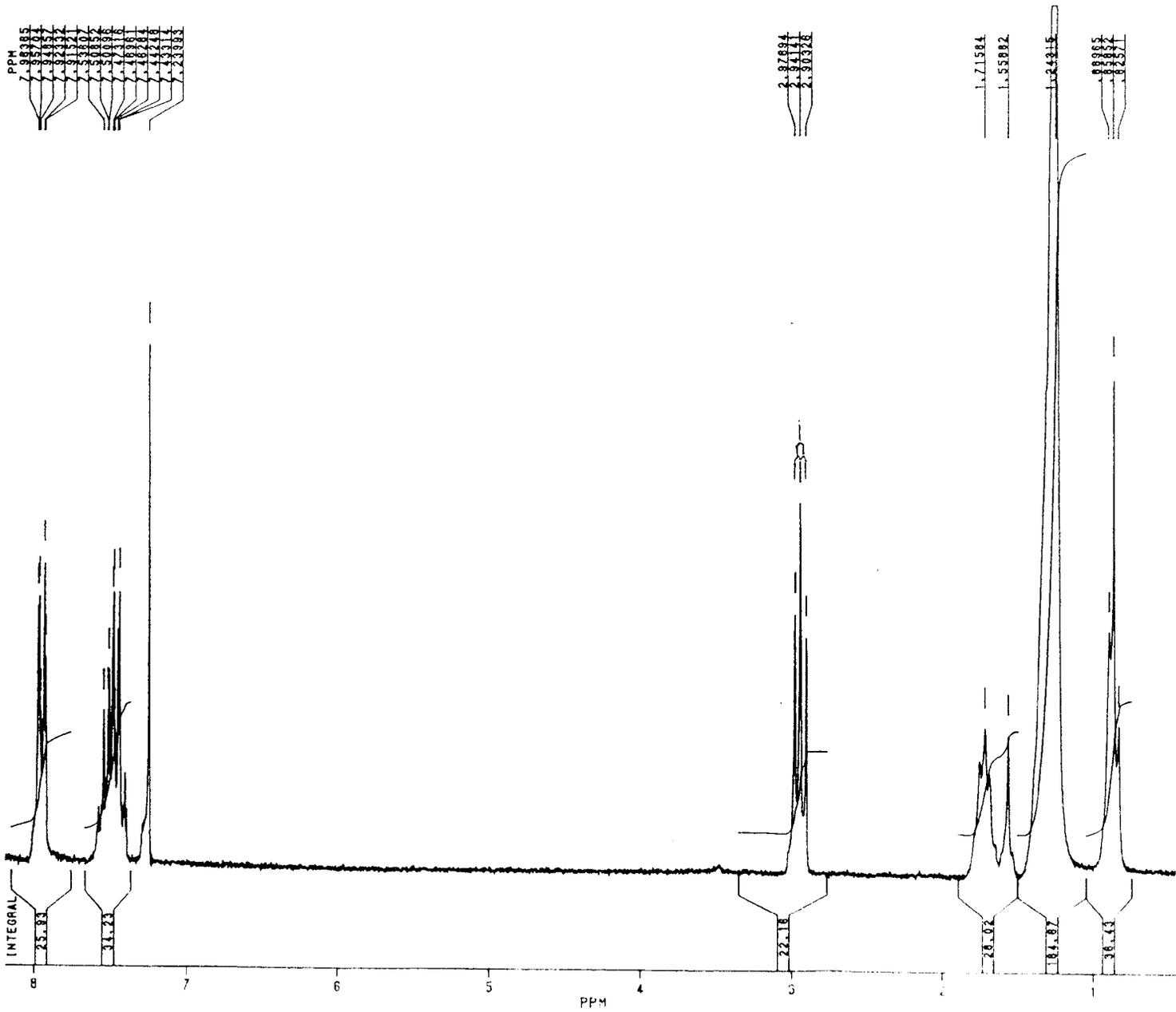


Figura 55. Espectro de RMN 1H (200 MHz, CDCl3) de laurofenona.

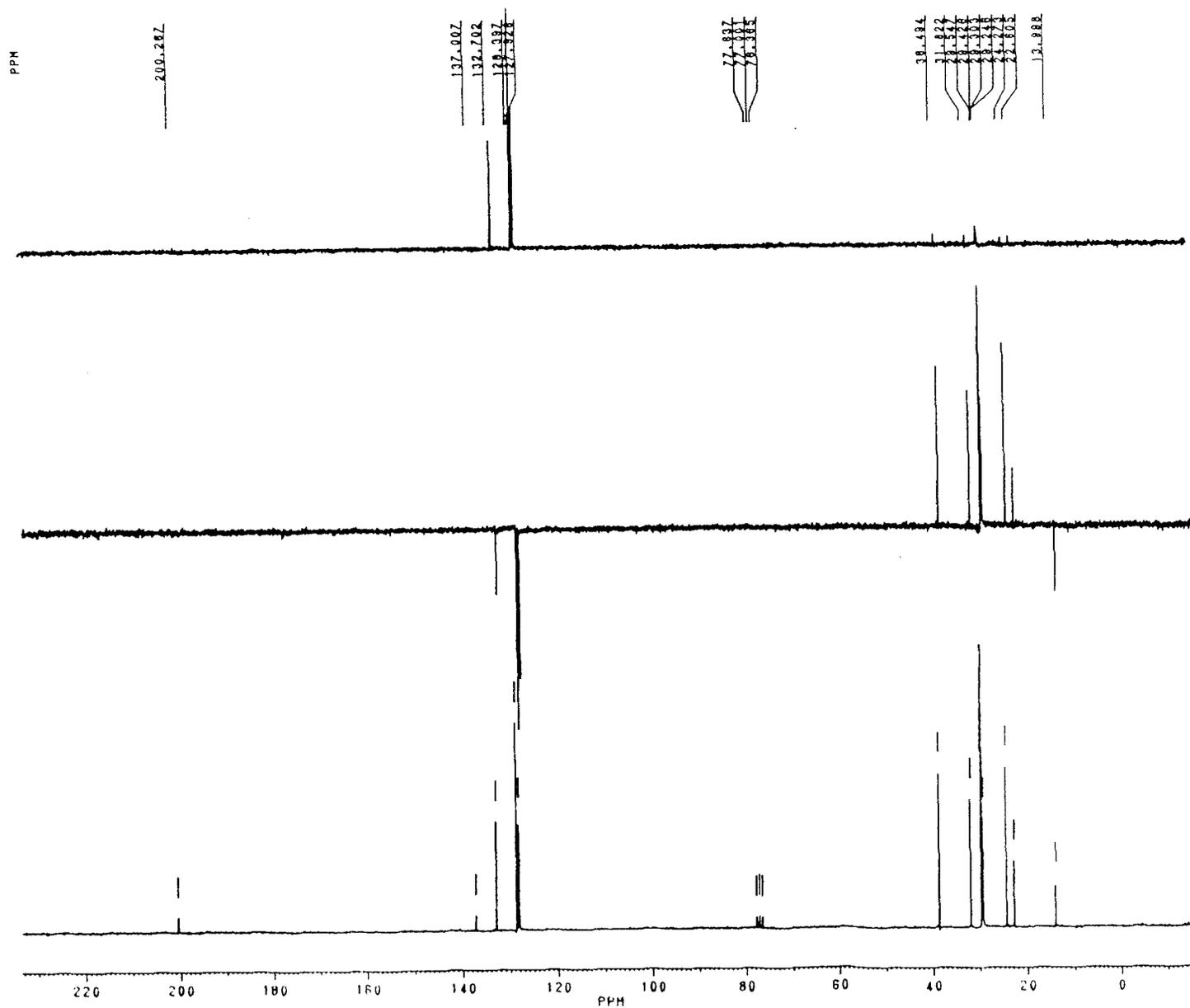


Figura 56. Espectro de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3) totalmente desacoplado e DEPT (Θ : 90° e 135°) de laurofenona.

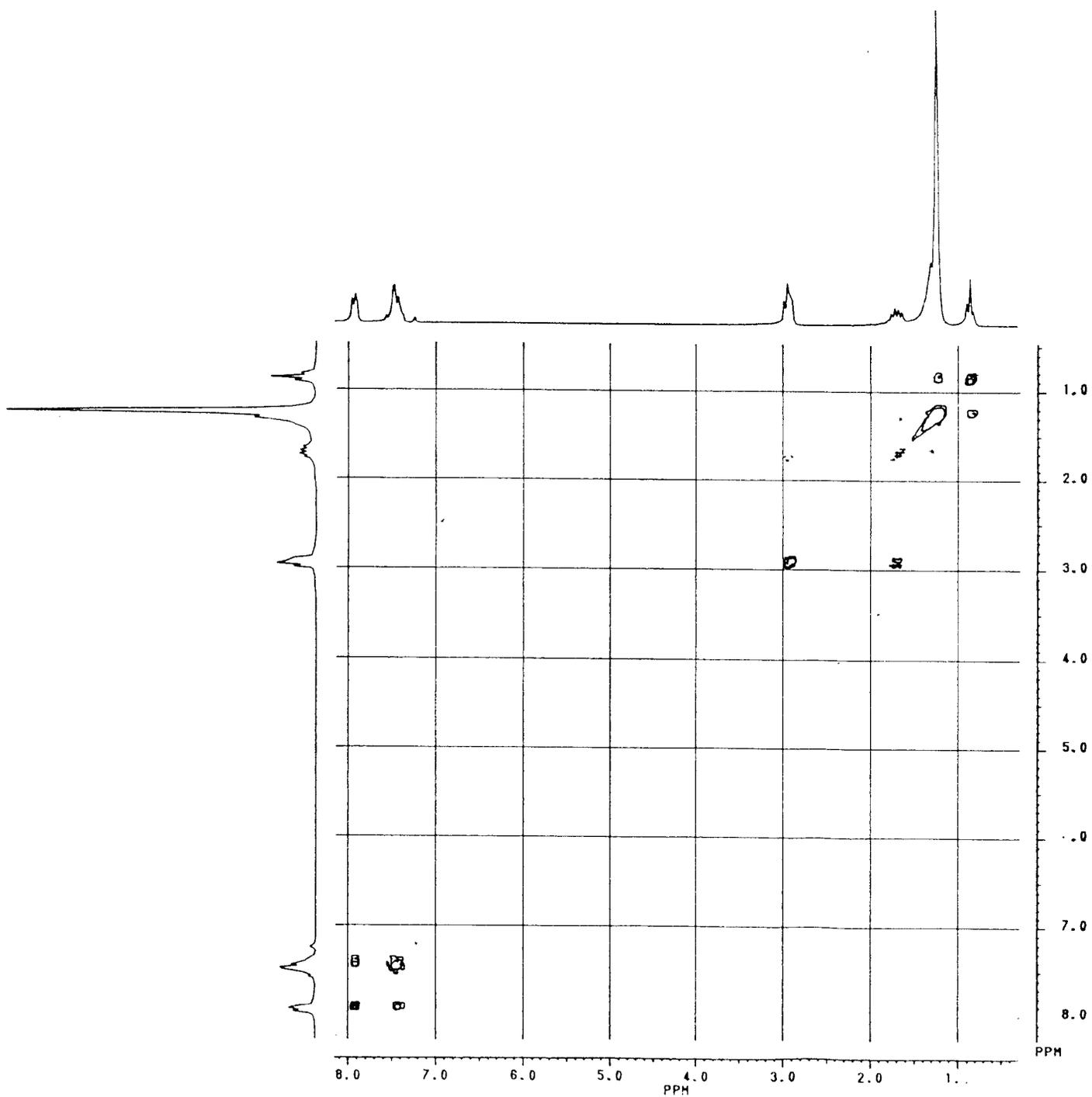


Figura 57. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação homonuclear de ^1H - ^1H (^1H - ^1H -HOMOCOSY) de laurofenona.

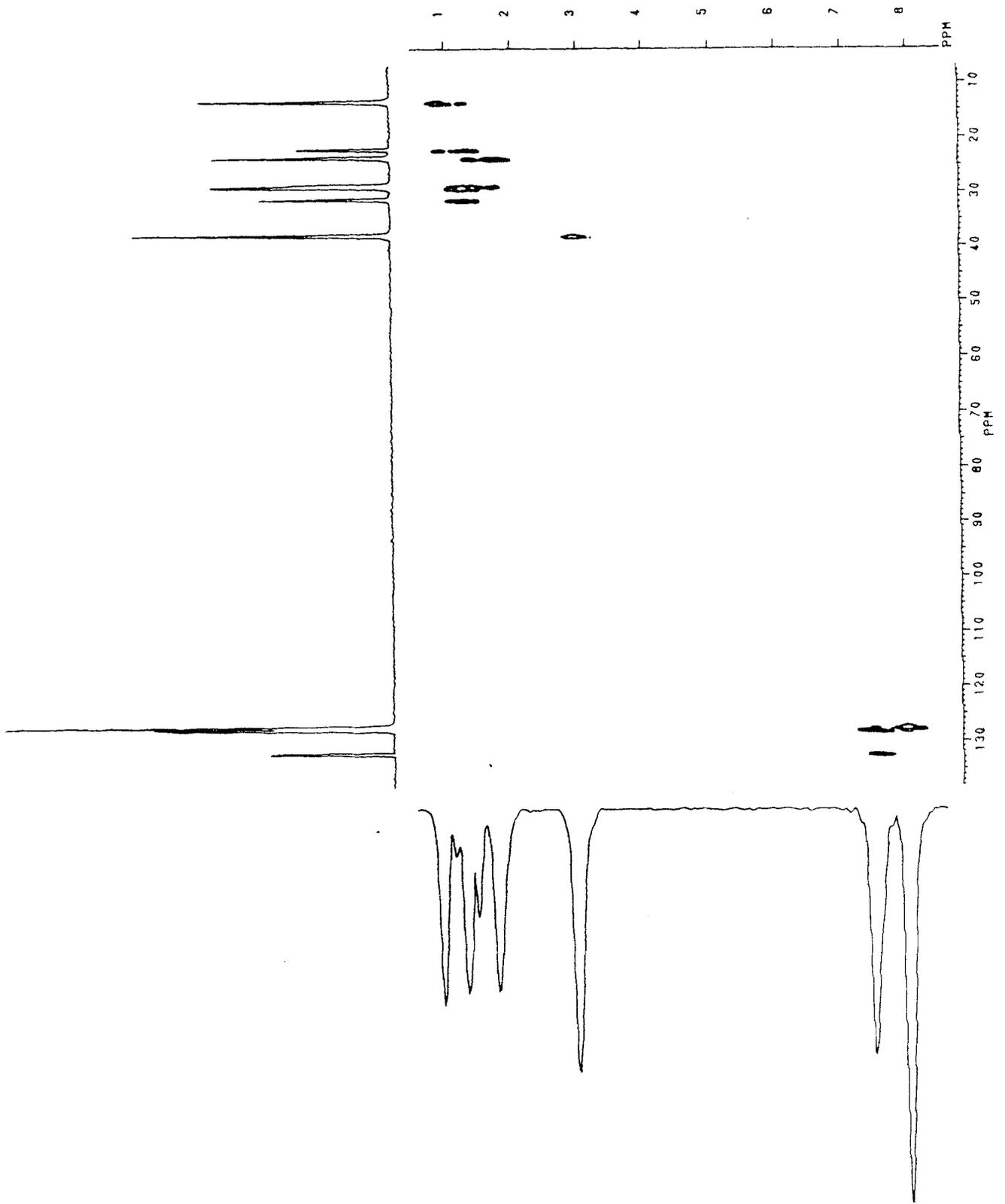


Figura 58. Espectro de RMN bidimensional (2D) de correlação heteronuclear de $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ -HETECOSY) de laurofenona.

2.4. FOTÓLISE

2.4.1. ESTUDOS EM SOLUÇÃO

Foram preparadas soluções 10^{-2} M de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona e α,α -dimetilvalerofenona em benzeno e *t*-butanol, as quais, após desaeração com nitrogênio seco, foram irradiadas por 3 a 5 minutos (tempo necessário para o consumo de 5 a 10% da cetona de partida).

Os produtos obtidos na irradiação de amostras em solução foram analisados sem qualquer tratamento da amostra.

As análises foram efetuadas por cromatografia com fase gasosa com coluna capilar (ver item 3.1), sendo utilizado como método de integração, a medida da altura dos picos correspondentes aos produtos. As Tabelas 17 a 22 mostram os valores obtidos na irradiação de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona e α,α -dimetilvalerofenona, respectivamente, em solução. As Figuras 63 a 68 mostram cromatogramas representativos para cada conjunto de amostras irradiadas.

A caracterização dos produtos foi feita por CG-EMC e por coinjeção com amostras autênticas. Os espectros de massa para os produtos obtidos na irradiação das alquilarilcetonas não substituídas encontram-se no item 2.3.2; o espectro de massa de 1-deceno, obtido na fotólise de laurofenona é apresentado na Figura 59. As Figuras 60 a 62 mostram os espectros de massa para os produtos obtidos na irradiação de α,α -dimetilvalerofenona.

2.4.2. ESTUDOS EM CARBOIDRATOS

2.4.2.1. ARABINOSE

Foram preparadas amostras de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona e α,α -dimetilvalerofenona com

arabinose, de razão 1/10 (p/p), dissolvendo-se 60 mg da cetona em metanol e injetando-se a solução metanólica saturada da cetona em uma solução aquosa saturada contendo 600 mg de arabinose. A mistura foi então imersa em nitrogênio líquido, o que resultou no congelamento da amostra, a qual foi seca em liofilizador.

Um outro conjunto de amostras destas cetonas com arabinose, de razão 1/10 (p/p), foi preparada efetuando-se a mistura da cetona com arabinose na ausência de solvente.

Para α,α -dimetilvalerofenona foram também preparadas amostras com arabinose, de razão 1/10 (p/p), dissolvendo-se 60 mg desta cetona em hexano e adicionando-se esta solução a 600 mg de arabinose. Após agitação em Vortex, o solvente foi removido por evaporação a baixa pressão.

Aliquotas contendo 100 mg de amostra foram irradiadas por 6 a 20 min., tempo necessário para o consumo de 5 a 10% da cetona de partida.

Os produtos obtidos na irradiação de amostras liofilizadas contendo alquilarilcetonas em arabinose foram analisados após redissolução da amostra em água, extração da fase orgânica com clorofórmio, secagem com sulfato de sódio anidro e filtração em filtros Millipore (Millex-GV13; 0,22 μm). As amostras obtidas pela mistura da cetona com arabinose, bem como as amostras de α,α -dimetilvalerofenona em que se utilizou hexano na preparação, foram extraídas com clorofórmio e filtradas em filtros Millipore.

As análises foram efetuadas por cromatografia com fase gasosa com coluna capilar (ver ítem 3.1), sendo utilizado, como método de integração, a medida da altura dos picos correspondentes aos produtos. As Tabelas 17 a 22 mostram os valores obtidos na irradiação de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona e α,α -dimetilvalerofenona, respectivamente, em arabinose. As Figuras 69 a 75 mostram cromatogramas representativos para cada conjunto de amostras irradiadas.

2.4.2.2.GALACTOSE

Foram preparadas amostras de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona com galactose, de razão 1/10 (p/p) dissolvendo-se 60 mg da cetona em metanol e injetando-se a solução metanólica saturada da cetona em uma solução aquosa saturada contendo 600 mg de galactose. A mistura foi então imersa em nitrogênio líquido, o que resultou no congelamento da amostra, a qual foi seca em liofilizador.

Um outro conjunto de amostras destas cetonas com galactose, de razão 1/10 (p/p), foi preparada efetuando-se a mistura da cetona com galactose na ausência de solvente.

Aliquotas contendo 100 mg de amostra foram irradiadas por 6 a 20 min., tempo necessário para o consumo de 5 a 10% da cetona de partida.

Os produtos obtidos na irradiação de amostras em galactose foram analisados após o mesmo procedimento descrito no item 2.4.2.1.

As análises foram efetuadas por cromatografia em fase gasosa com coluna capilar (ver item 3.1), sendo utilizado, como método de integração, a medida da altura dos picos correspondentes aos produtos. As Tabelas 17 a 22 mostram os valores obtidos na irradiação de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona, respectivamente, em galactose. As Figuras 76 a 80 mostram cromatogramas representativos para cada conjunto de amostras irradiadas.

2.4.2.3.CELULOSE

Foram preparadas amostras de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona e α,α -dimetilvalerofenona com celulose, de razão 1/10 (p/p) dissolvendo-se 60 mg da cetona em metanol e adicionando-se esta solução a 600 mg de celulose microcristalina para cromatografia em coluna, de modo que toda a celulose seja embebida de

cromatografia em coluna, de modo que toda a celulose seja embebida de metanol. Para decanofenona e laurofenona foram também preparadas amostras com celulose microcristalina para cromatografia em camada fina. As amostras foram então agitadas em Vortex e depois em ultra-som por 2h. Após este procedimento, o metanol foi removido por evaporação a baixa pressão. As amostras assim obtidas foram lavadas com hexano para a remoção de substratos adsorvidos na superfície da celulose.

Um outro conjunto de amostras destas cetonas com celulose, de razão 1/10 (p/p), foi preparado efetuando-se a mistura da cetona com celulose em ausência de solvente.

Para α,α -dimetilvalerofenona foram também preparadas amostras com celulose, de razão 1/10 (p/p), dissolvendo-se 60 mg desta cetona em hexano e adicionando-se esta solução a 600 mg de celulose. Após agitação em Vortex, o solvente foi removido por evaporação a baixa pressão.

Alíquotas contendo 100 mg de amostra foram irradiadas por 6 a 20 min., tempo necessário para o consumo de 5 a 10% da cetona de partida.

Os produtos obtidos na irradiação de amostras em celulose foram analisados após extração com metanol e filtração em filtros Millipore (Millex-GV₁₃; 0,22 μ m).

As análises foram efetuadas por cromatografia em fase gasosa com coluna capilar (ver ítem 3.1), sendo utilizado, como método de integração, a medida da altura dos picos correspondentes aos produtos. As Tabelas 17 a 22 mostram os valores obtidos na irradiação de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona e α,α -dimetilvalerofenona, respectivamente, em celulose. As Figuras 81 a 89 mostram cromatogramas representativos para cada conjunto de amostras irradiadas.

Tabela 17. Fotólise de butirofenona.

	AF	CBs
benzeno	11,9	1,9
	8,7	1,3
	10,6	1,7
<i>t</i> -butanol	14,7	1,3
	12,5	1,4
	12,1	1,2
CBA	12,0	1,5
	8,5	1,0
	10,9	1,4
MBA	10,6	1,4
	12,8	1,6
	7,7	0,9
CBG	8,2	1,1
	7,9	1,0
	4,2	0,5
MBG	8,8	1,1
	5,5	0,7
	4,6	0,6
CBC	11,2	1,5
	9,4	1,2
	11,0	1,4
MBC	12,0	1,5
	4,8	0,6
	7,7	1,0

Tabela 18. Fotólise de valerofenona.

	AF	CBs
benzeno	6,0	1,6
	5,6	1,6
	8,1	2,0
t-butanol	13,9	2,2
	12,9	2,0
	7,3	1,1
CVA	8,6	1,9
	6,6	1,4
	7,9	1,9
MVA	11,1	2,2
	4,9	1,1
	4,9	1,1
CVG	11,5	2,5
	5,0	1,1
	2,7	0,6
MVG	9,5	2,1
	6,7	1,3
	6,2	1,4
CVC	12,1	2,1
	6,1	1,0
	5,0	0,8
MVC	8,2	1,3
	11,8	2,0
	4,9	0,8

Tabela 19. Fotólise de hexanofenona.

	AF	CBs
benzeno	5,5	1,2
	4,2	0,9
	8,1	1,8
t-butanol	6,9	1,0
	7,8	1,2
	3,0	0,5
CHA	11,1	2,1
	2,7	0,5
	4,4	0,9
MHA	11,4	2,2
	7,4	1,4
	9,0	1,8
CHG	6,3	1,2
	13,1	2,5
	8,0	1,5
MHG	6,8	1,3
	8,8	1,7
	17,1	3,2
CHC	17,5	2,9
	4,9	0,8
	2,7	0,4
MHC	14,7	2,3
	16,9	2,8
	17,3	2,7

Tabela 20. Fotólise de decanofenona.

	AF	c-CB	t-CB
benzeno	11,0	0,6	2,4
	9,7	0,5	1,9
	9,4	0,5	1,8
t-butanol	8,2	0,7	1,0
	15,6	1,3	1,9
	9,2	0,7	1,1
CDA	7,1	0,4	1,1
	10,5]	0,7	1,7
	10,6	0,8	1,7
MDA	9,7	0,6	1,5
	5,9	0,4	0,9
	12,2	0,8	1,9
CDG	13,2	0,9	2,0
	14,2	1,0	2,3
	9,3	0,7	1,6
MDG	5,7	0,3	0,9
	13,5	1,0	2,1
	5,4	0,4	0,9
CDC ₁ ^a	16,1	0,9	2,1
	13,2	0,7	1,6
	9,0	0,5	1,0
CDC ₁ ^b	16,0	1,0	2,1
	38,0	2,1	4,9
	6,5	0,4	0,8
MDC ₁	15,9	0,8	1,9
	9,1	0,5	1,1
	12,7	0,7	1,6

Tabela 20 cont. Fotólise de decanofenona.

	AF	<i>o</i> -CB	<i>p</i> -CB
CDC ₂	15,5	1,0	2,1
	10,9	0,7	1,5
	14,7	0,8	1,9
MDC ₂	11,8	0,7	1,5
	13,4	0,8	1,9
	12,3	0,7	1,5

^a amostras não lavadas com hexano.

^b amostras lavadas com hexano.

Tabela 21.	Fotólise de laurofenona.		
	AF	c-CB	t-CB
benzeno	10,0	0,7	2,6
	15,8	1,2	4,0
	3,9	0,4	1,2
t-butanol	9,5	0,8	1,1
	4,5	0,4	0,6
	7,3	0,6	0,7
CLA ^a	10,9	1,0	2,2
	3,5	0,4	0,8
	9,7	0,1	2,0
MLA ^a	9,2	0,9	1,9
	3,6	0,4	0,8
	11,1	1,1	2,3
CLA ^b	9,3	0,9	1,9
	9,3	1,0	1,7
	7,7	0,7	1,7
MLA ^b	10,5	1,1	2,1
	4,3	0,4	0,8
	8,6	1,0	2,1
CLG	5,0	0,5	1,0
	13,9	1,2	2,6
	9,5	1,1	2,3
MLG	6,5	0,6	1,2
	14,3	1,2	2,8
	8,1	0,8	1,7
CLC ₁	12,8	1,0	1,9
	12,9	1,2	2,2
	9,6	0,8	1,4

Tabela 21 cont. Fotólise de laurofenona.

	AF	c-CB	t-CB
MLC ₁	6,1	0,5	1,1
	4,7	0,4	0,8
	8,5	0,7	1,7
CLC ₂	7,9	0,7	1,2
	9,0	0,9	1,4
	14,8	1,4	2,1
MLC ₂	9,5	0,9	1,7
	11,0	1,1	1,9
	6,1	0,6	1,1

^a amostras não desaeradas.

^b amostras desaeradas.

Tabela 22. Fotólise de α,α -dimetilvalerofenona.

	BA	iBF	CBs
benzeno	1,7	0,2	4,2
	2,3	0,3	4,8
	2,6	0,3	5,0
<i>t</i> -butanol	1,3	2,8	8,4
	2,8	3,8	13,1
	1,2	3,0	10,0
C α A	ND	ND	17,5
	ND	ND	12,7
	ND	ND	12,4
M α A	0,2	ND	12,6
	0,2	0,6	13,2
	0,2	0,4	10,8
S α A	0,1	0,3	12,7
	0,1	0,3	10,2
	0,5	1,0	17,0
C α C ^a	8,8	0,9	15,2
	5,1	0,6	8,5
	4,2	0,5	8,0
C α C ^b	10,5	4,2	6,3
	13,5	6,2	5,4
	4,2	1,9	2,3
C α C ^c	7,3	3,2	3,5
	6,7	2,6	3,7
	6,3	2,7	3,8
M α C	0,2	0,2	14,7
	0,2	ND	11,9
	0,4	0,5	17,2

Tabela 22 cont. Fotólise de α,α -dimetilvalerofenona.

	BA	iBF	CBs
S α C	1,8	0,3	15,7
	0,4	0,1	12,8
	0,4	0,1	16,0

^a amostras não lavadas com hexano e não desaeradas.

^b amostras lavadas com hexano e não desaeradas.

^c amostras lavadas com hexano e desaeradas.

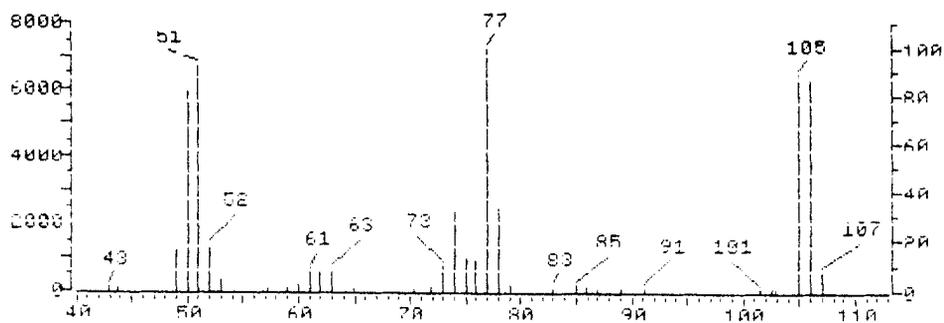


Figura 60. Espectro de massa de benzaldeído.

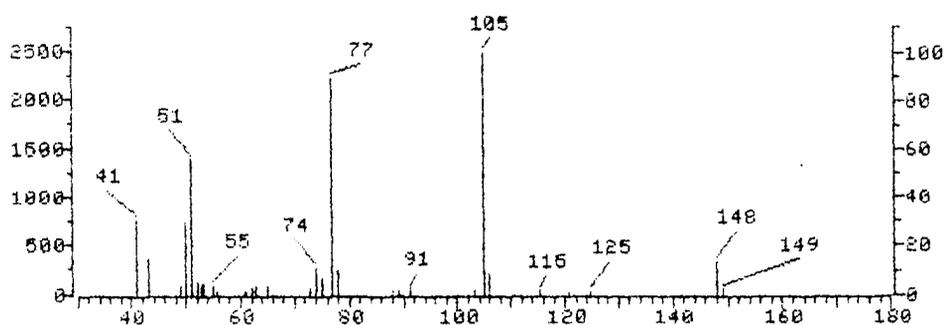


Figura 61. Espectro de massa de isobutirofenona

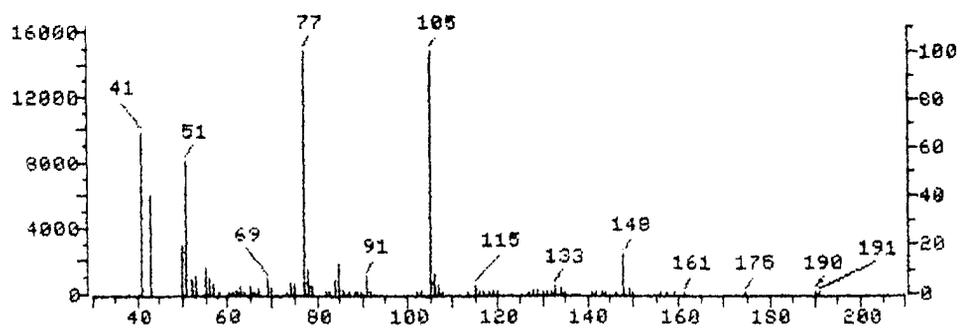


Figura 62. Espectro de massa de *cis* e *trans*-2,2-dimetil-4-metil-1-fenilciclobutanóis.

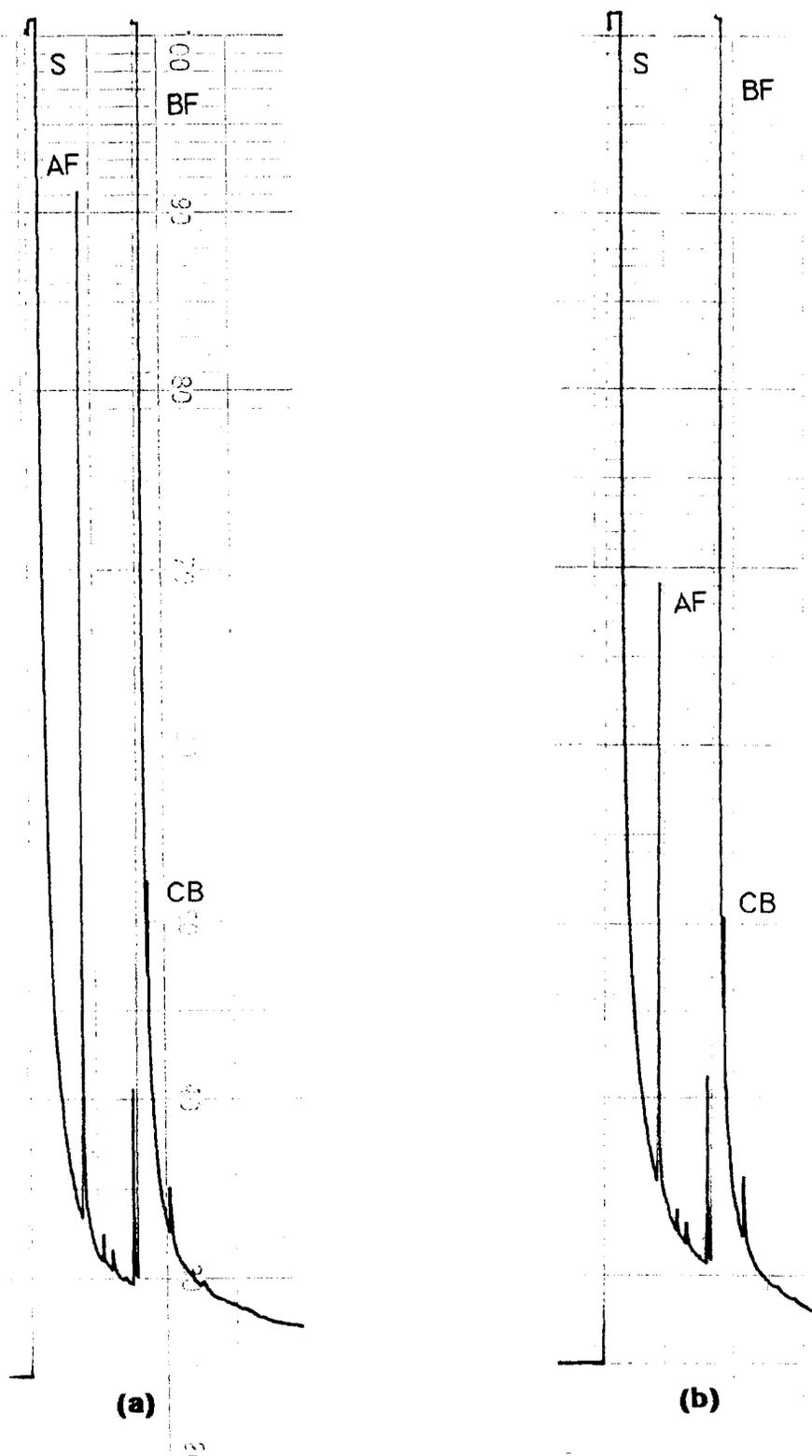


Figura 63. Fotólise de butirofenona em solução: **(a)** *t*-butanol e **(b)** benzeno.

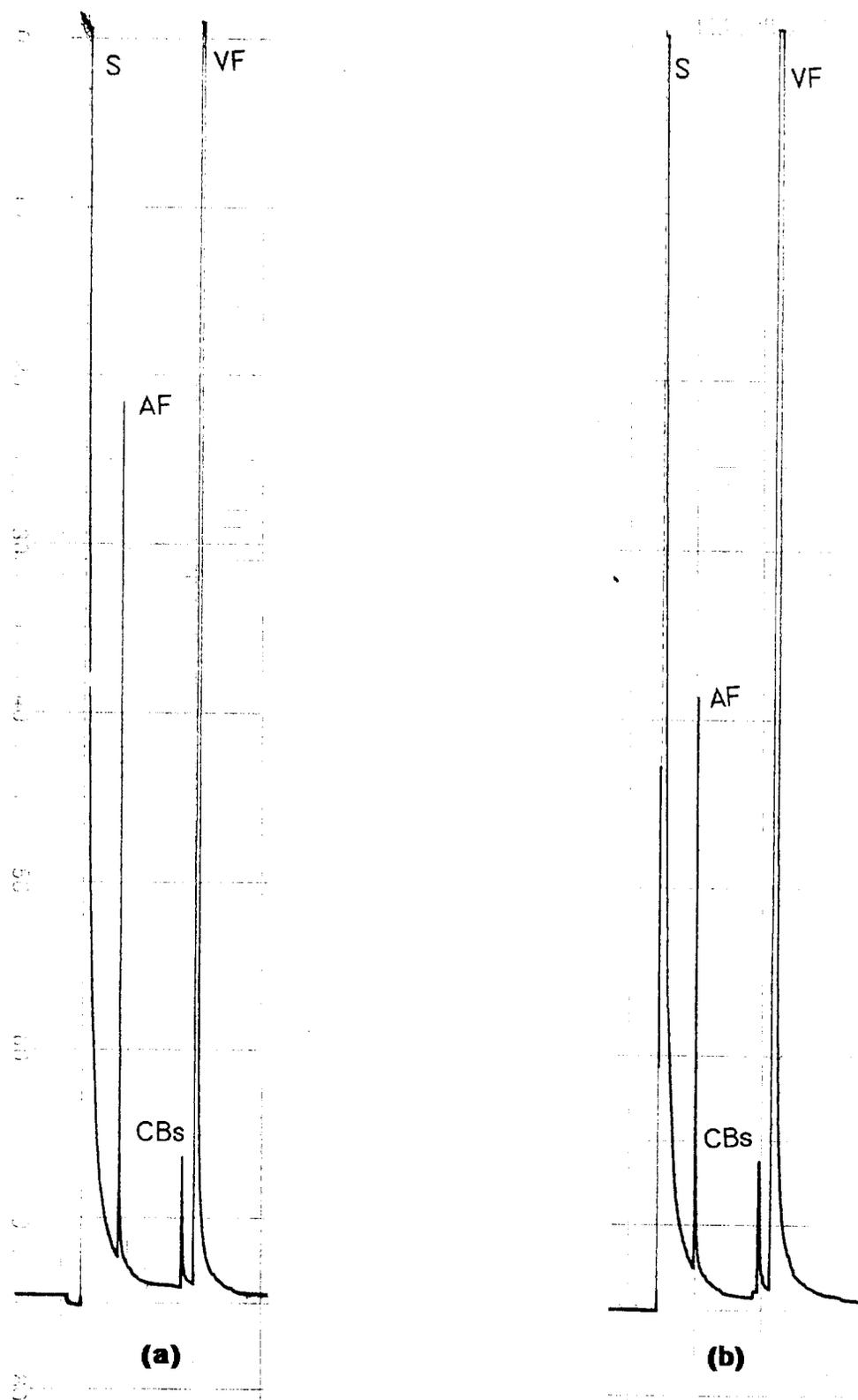


Figura 64. Fotólise de valerofenona em solução: **(a)** *t*-butanol e **(b)** benzeno.

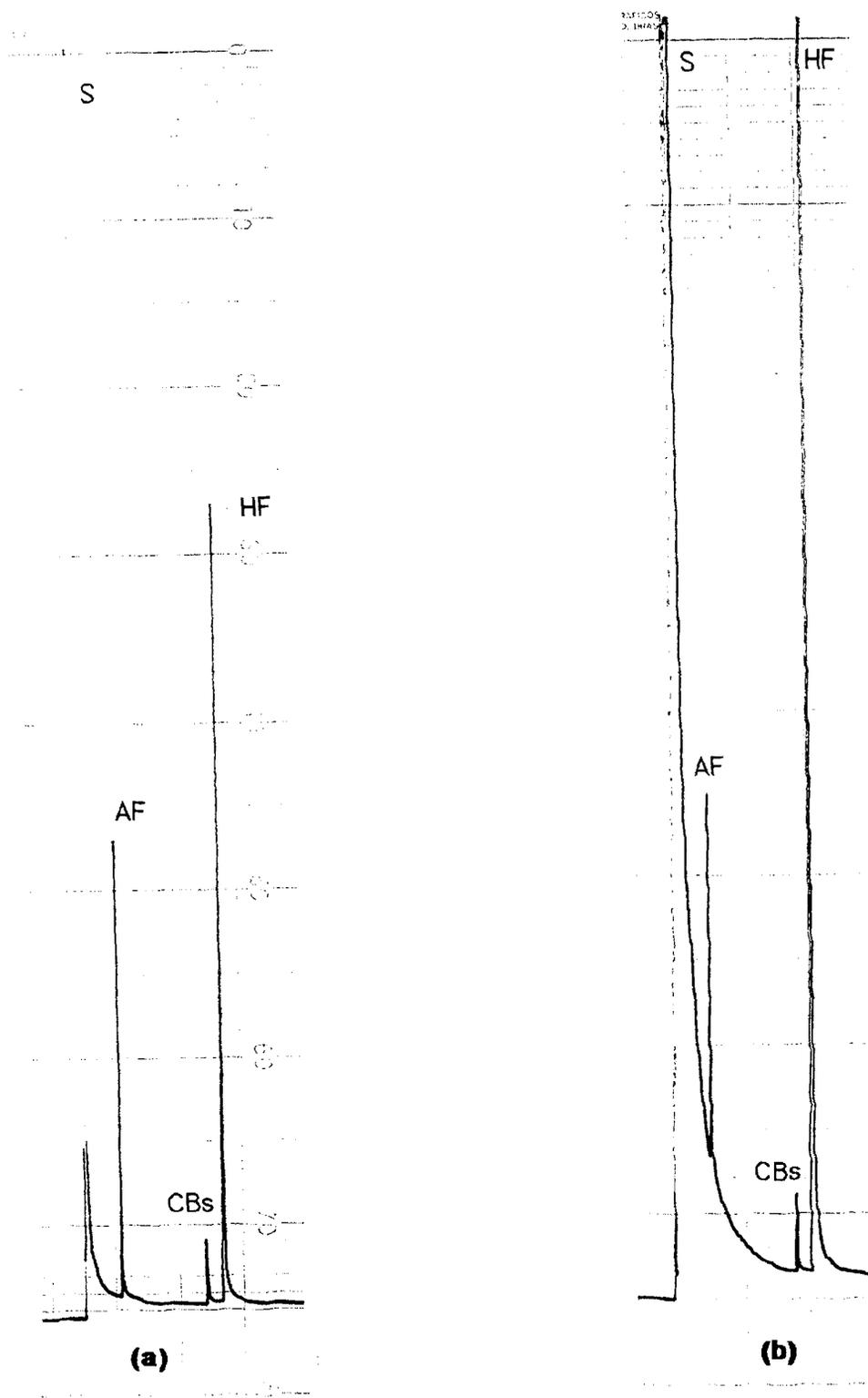


Figura 65. Fotólise de hexanofenona em solução: **(a)** *t*-butanol e **(b)** benzeno.

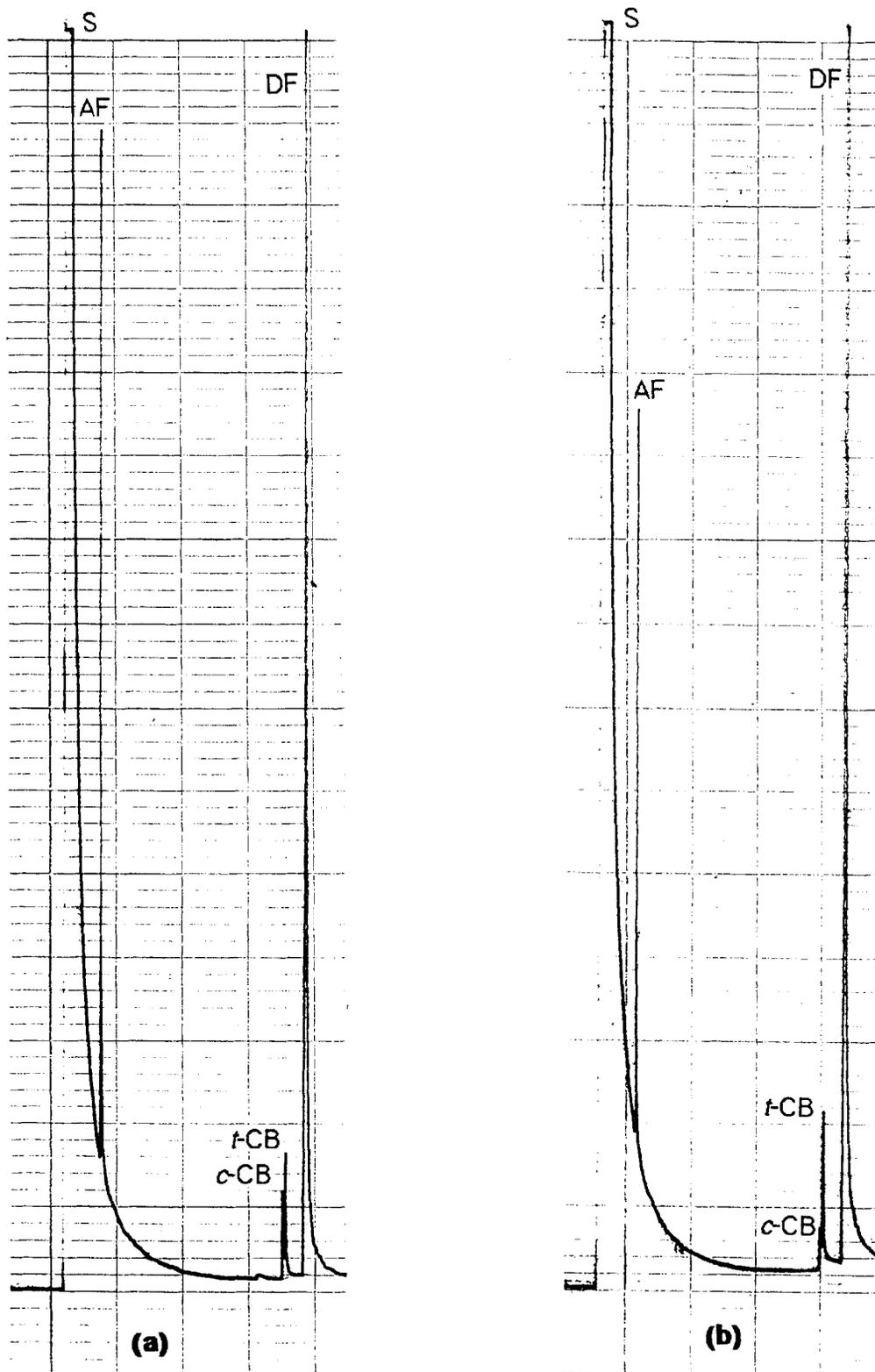


Figura 66. Fotólise de decanofenona em solução: **(a)** *t*-butanol e **(b)** benzeno.

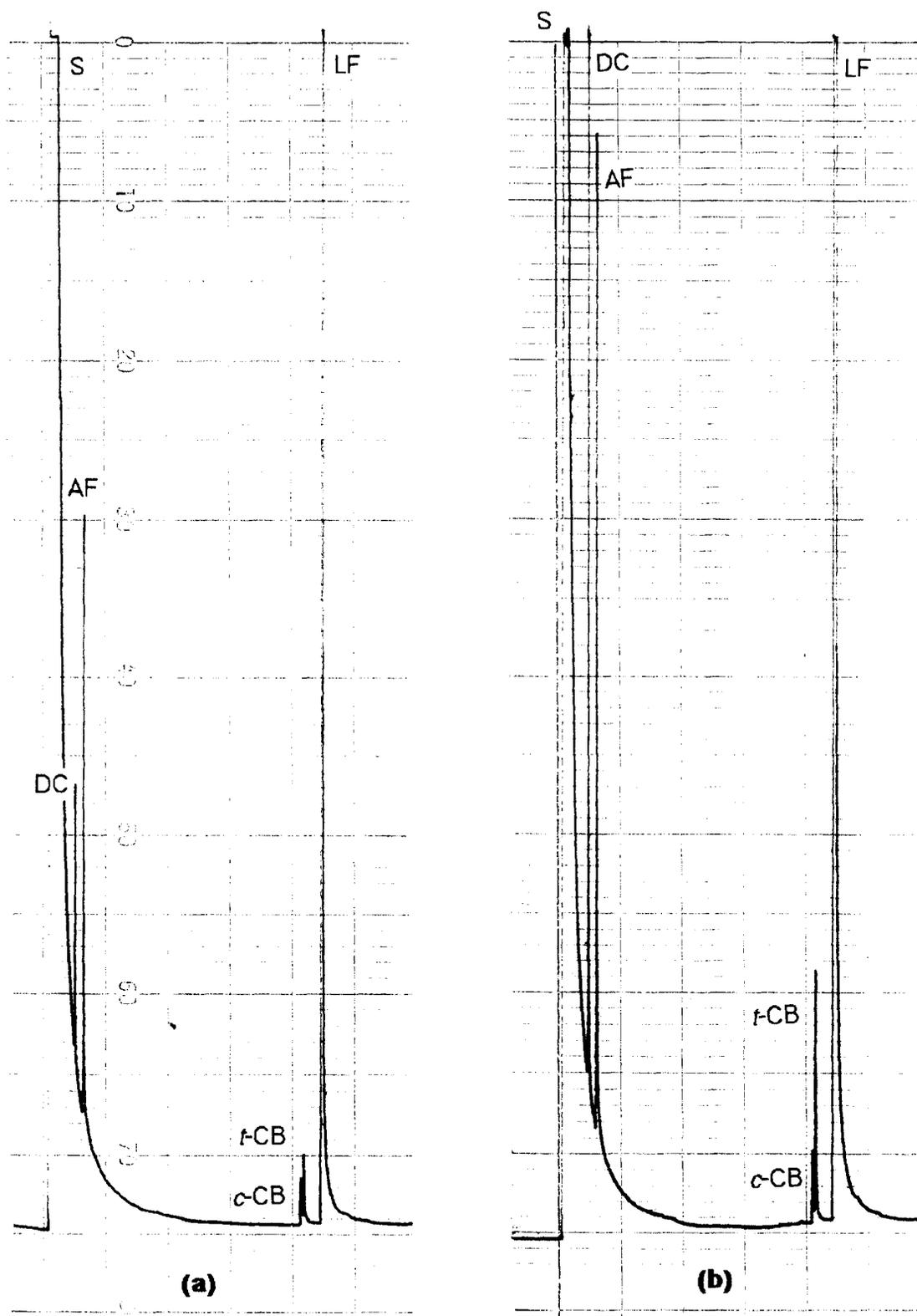


Figura 67. Fotólise de decanofenona em solução: **(a)** t-butanol e **(b)** benzeno.

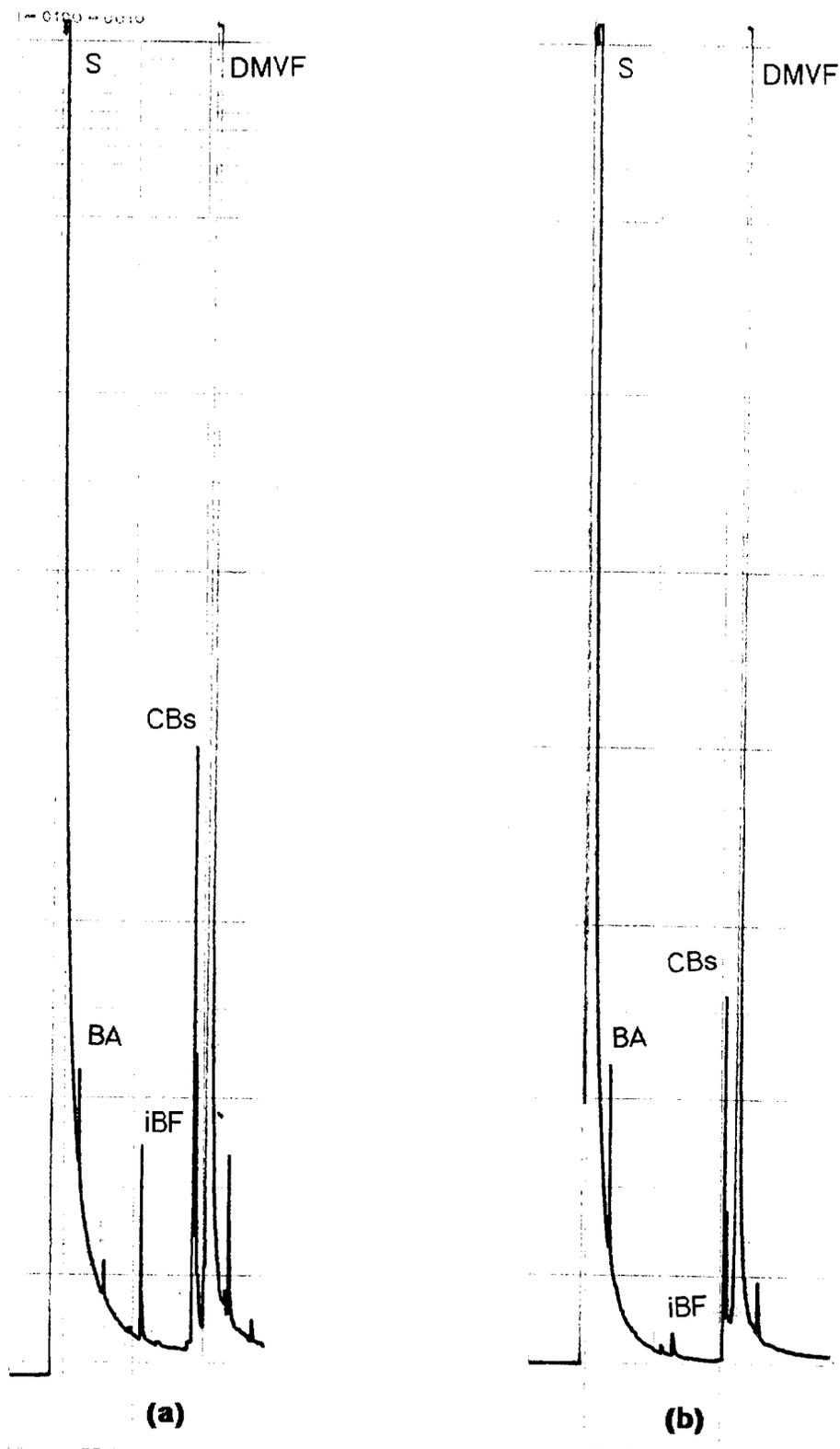


Figura 68. Fotólise de α,α -dimetilvalerofenona em solução: **(a)** *t*-butanol e **(b)** benzeno.

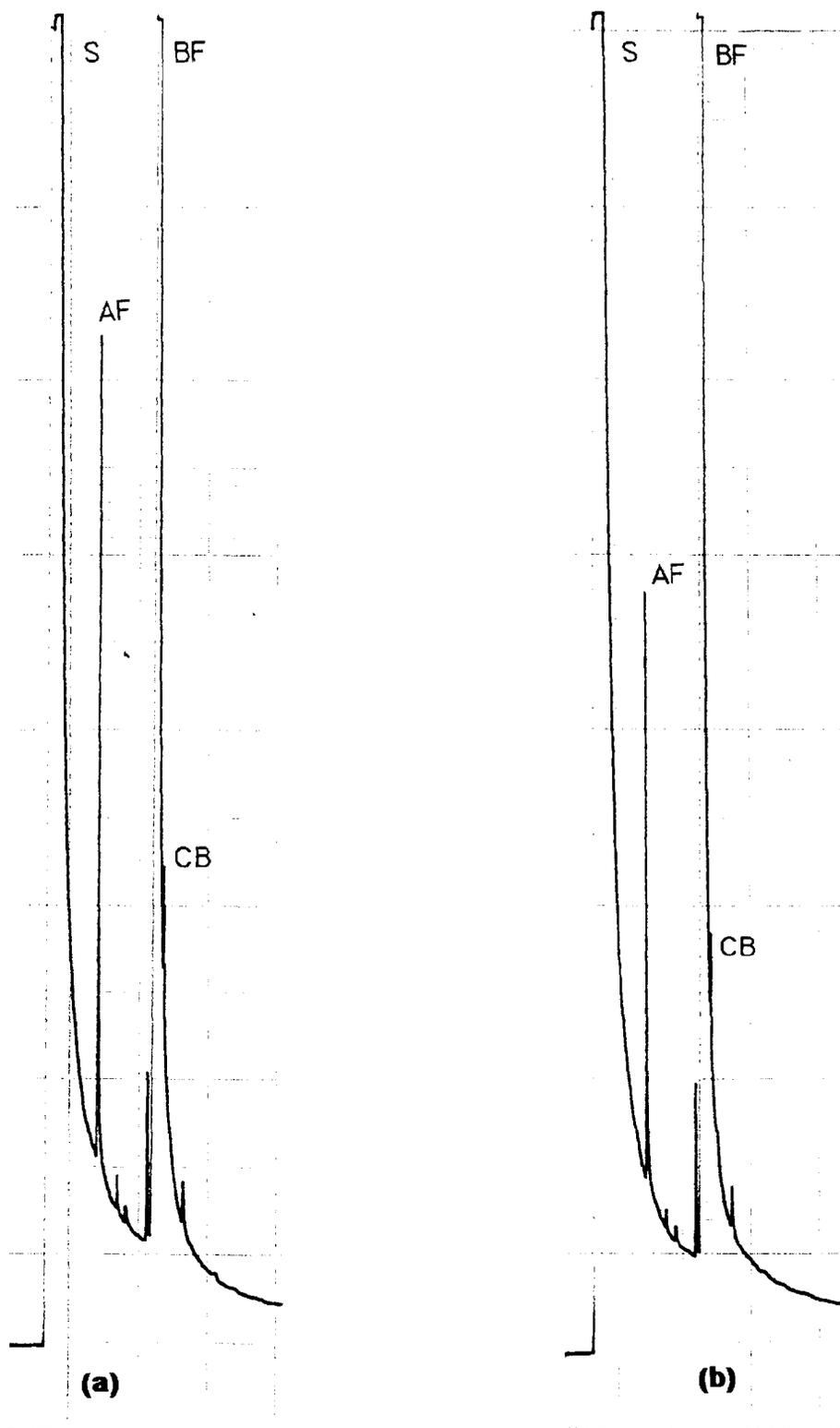


Figura 69. Fotólise de butirofenona em arabinose: **(a)** MBA e **(b)** CBA.

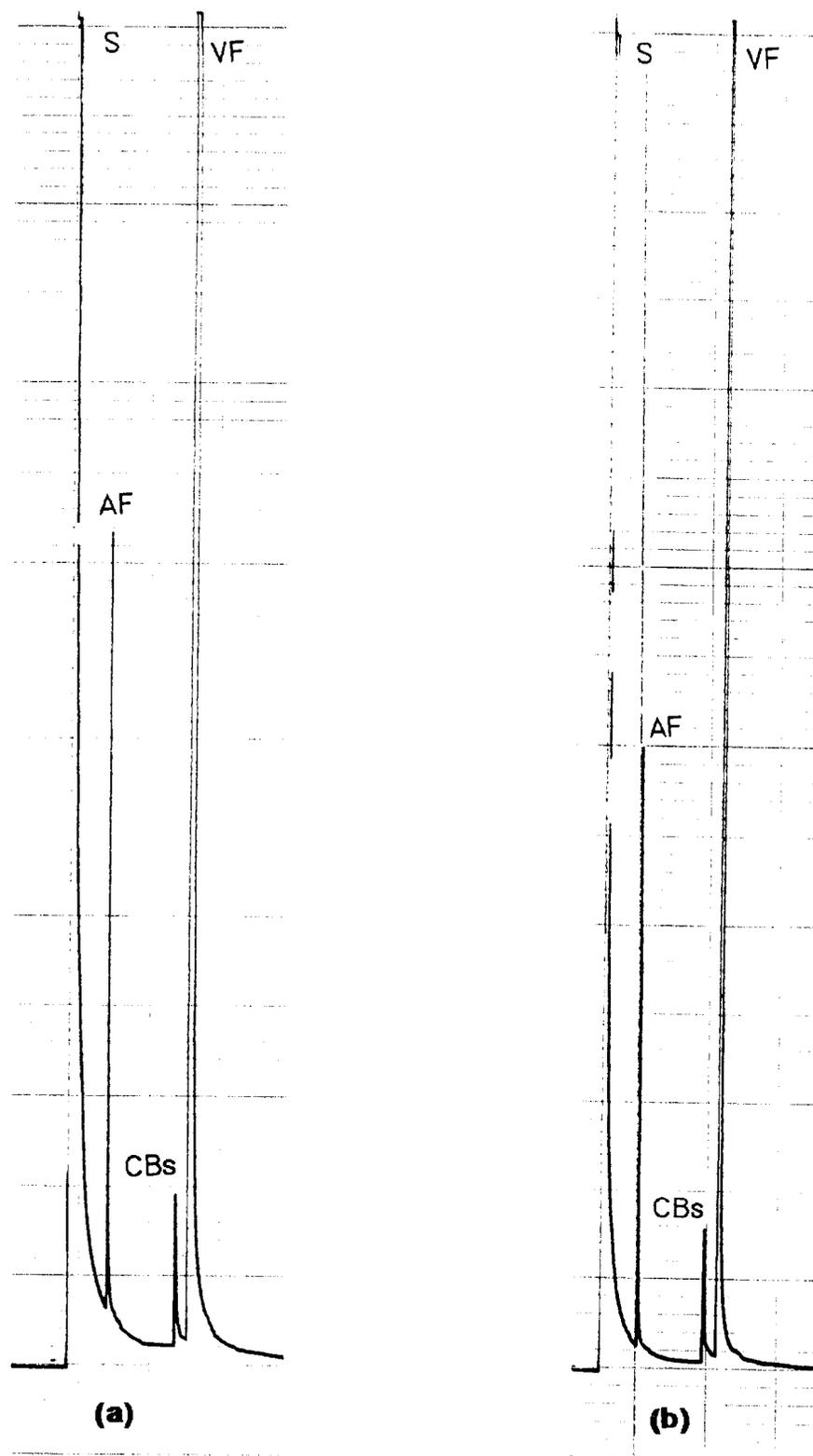


Figura 70. Fotólise de valerofenona em arabinose: **(a)** MVA e **(b)** CVA.

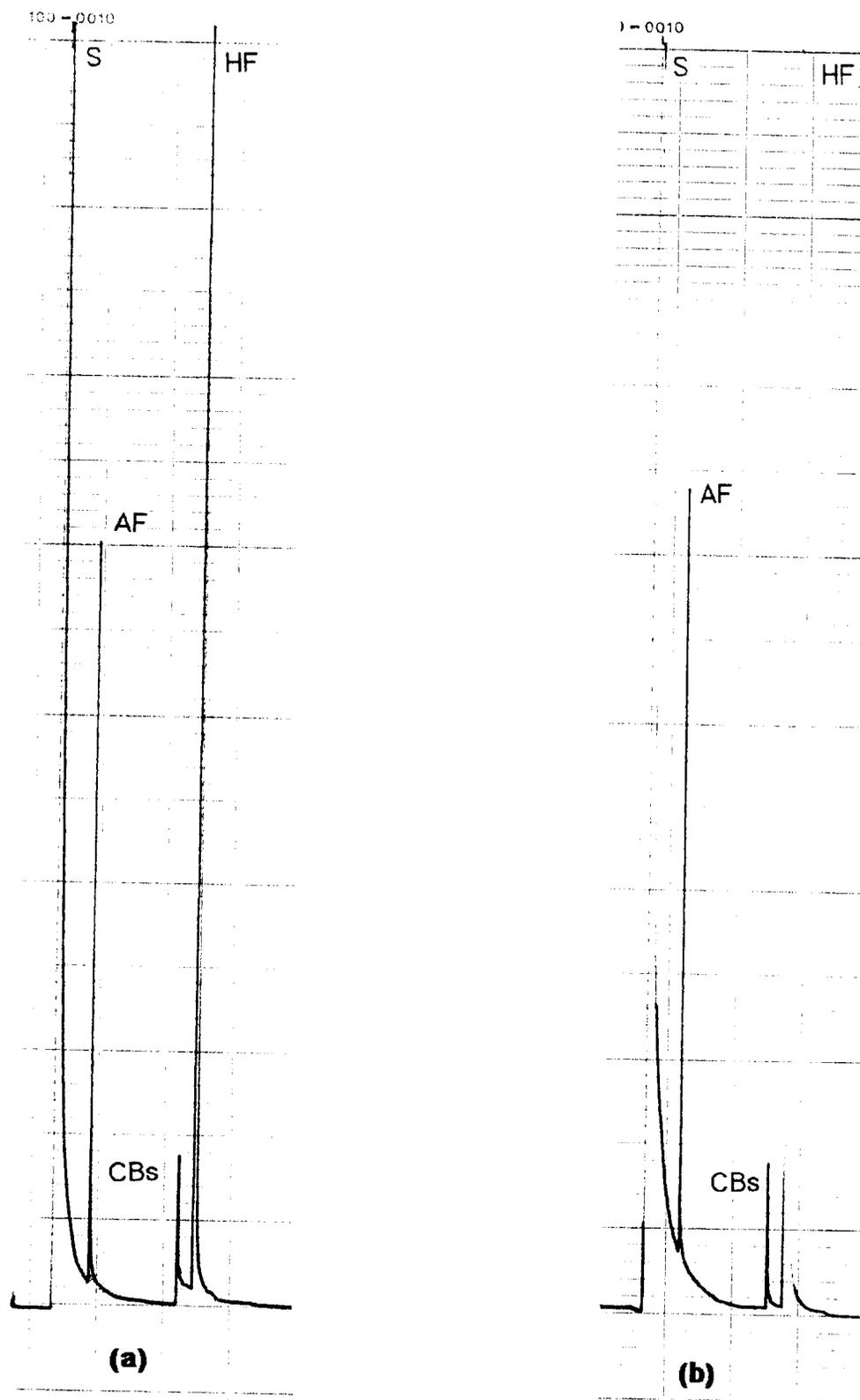


Figura 71. Fotólise de hexanofenona em arabinose: **(a)** MHA e **(b)** CHA.

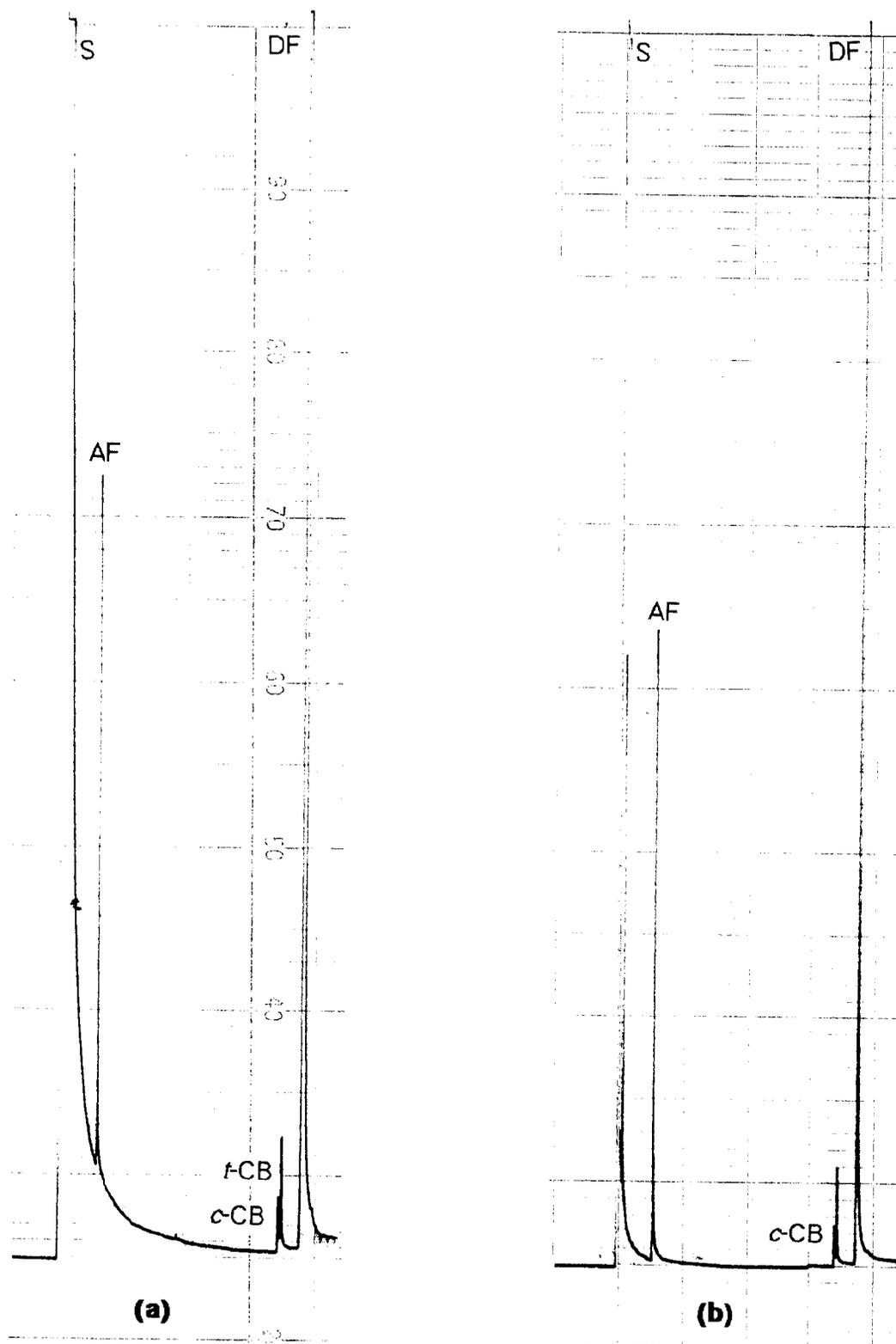


Figura 72. Fotólise de decanofenona em arabinose: **(a)** MDA e **(b)** CDA.

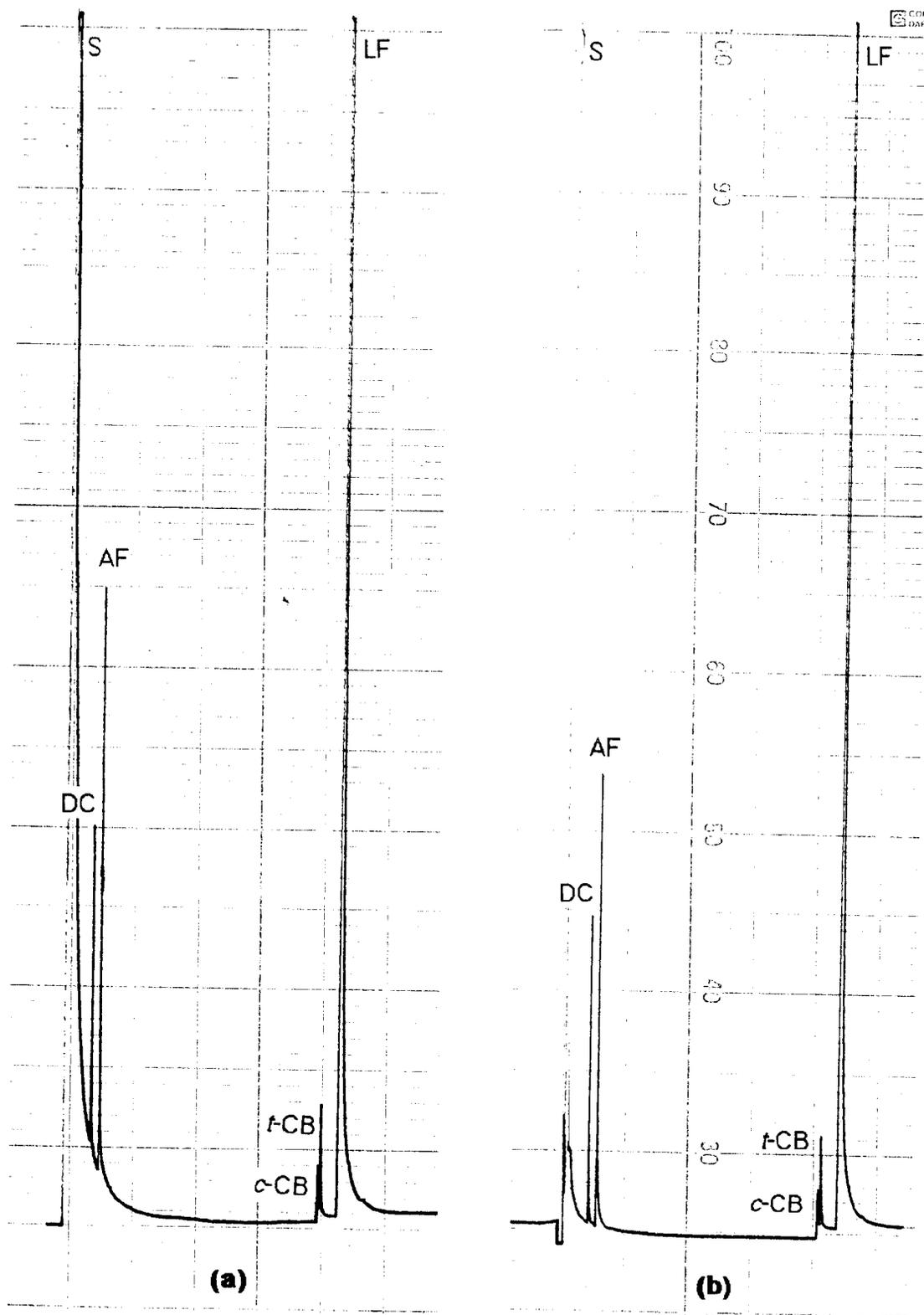


Figura 73. Fotólise de laurofenona em arabinose: **(a)** MLA^a e **(b)** CLA^a.

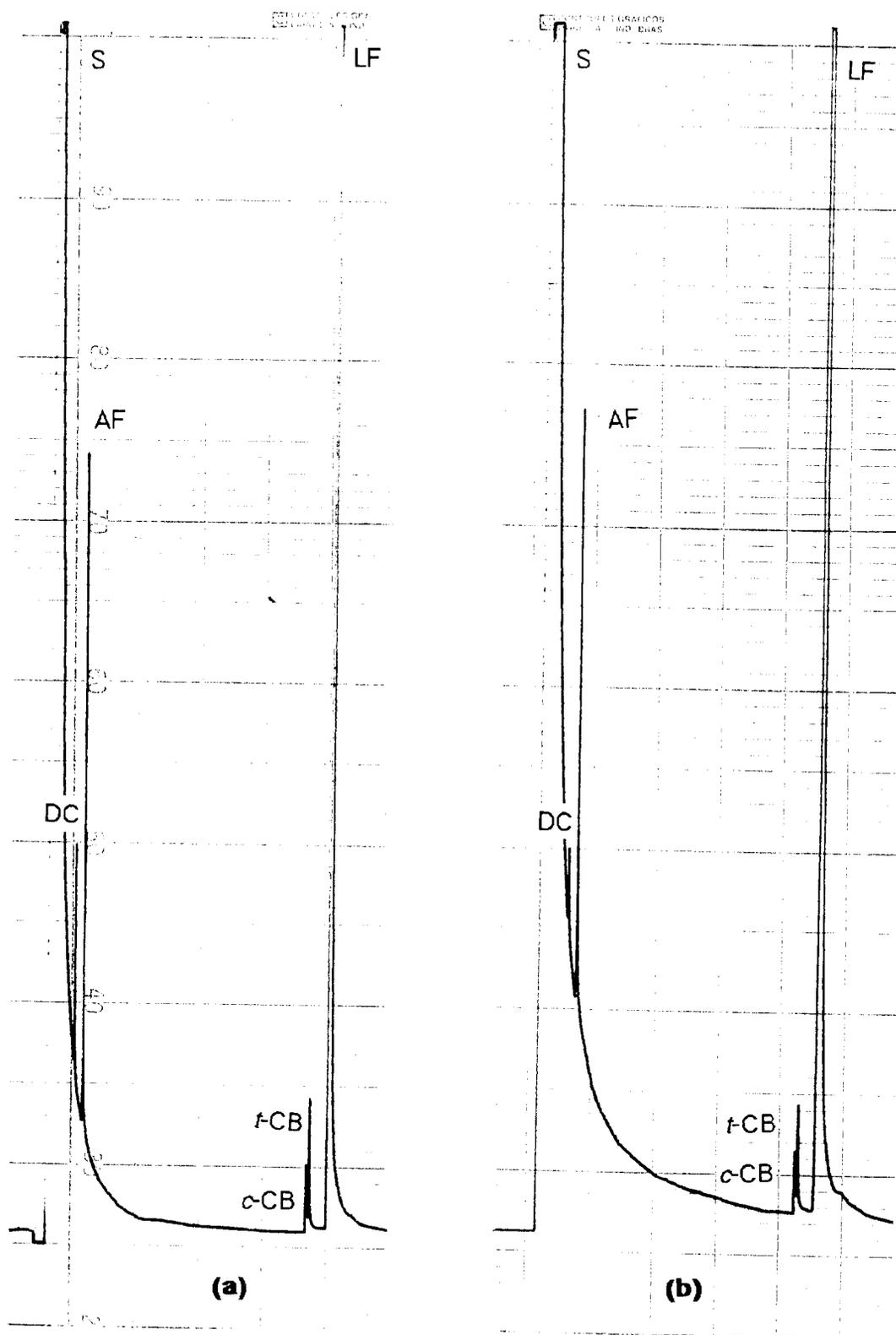


Figura 74. Fotólise de laurofenona em arabinose: **(a)** MLA^b e **(b)** CLA^b.

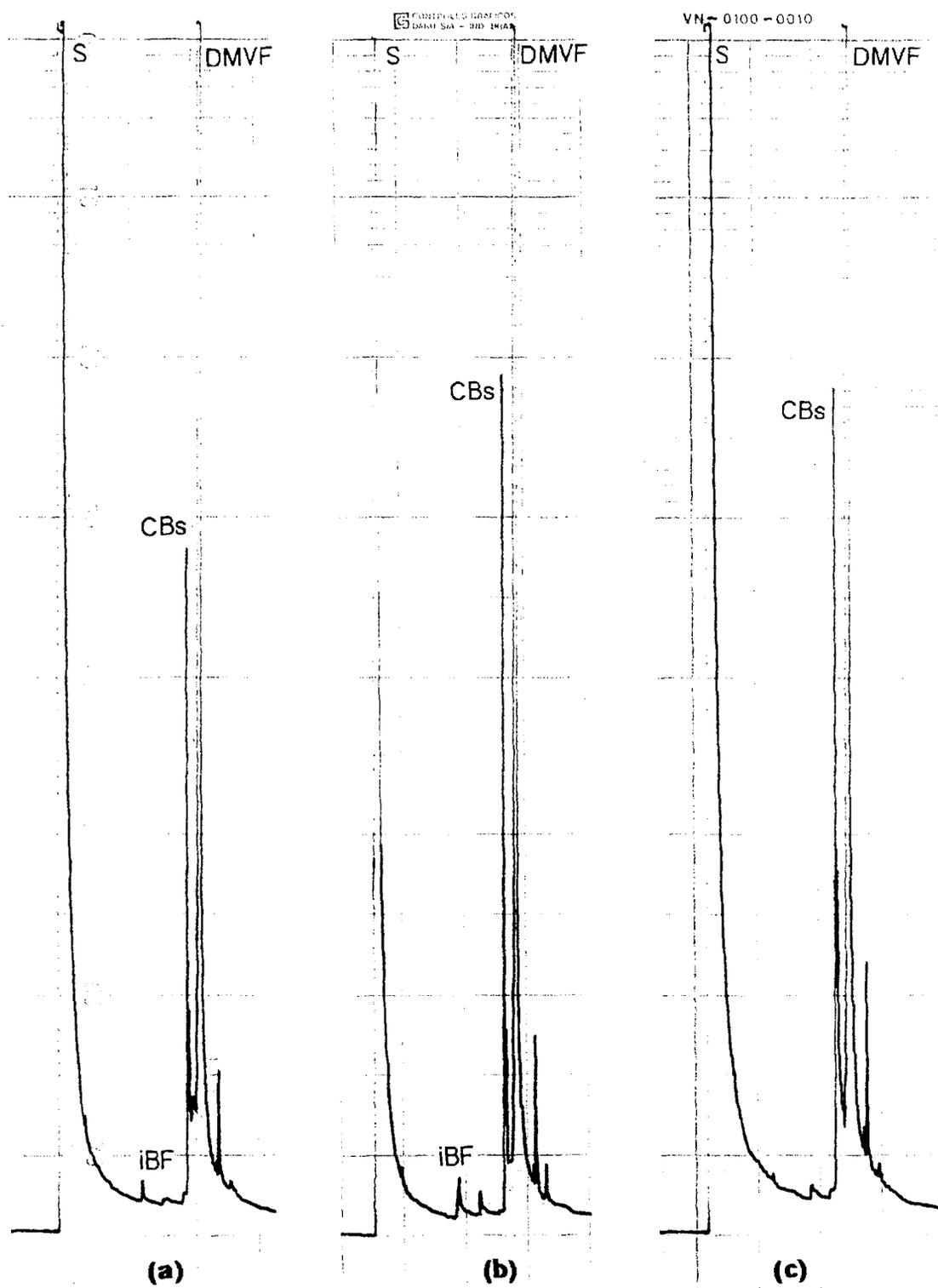


Figura 75. Fotólise de α, α -dimetilvalerofenona em arabinose: **(a)** S α A; **(b)** M α A e **(c)** C α A

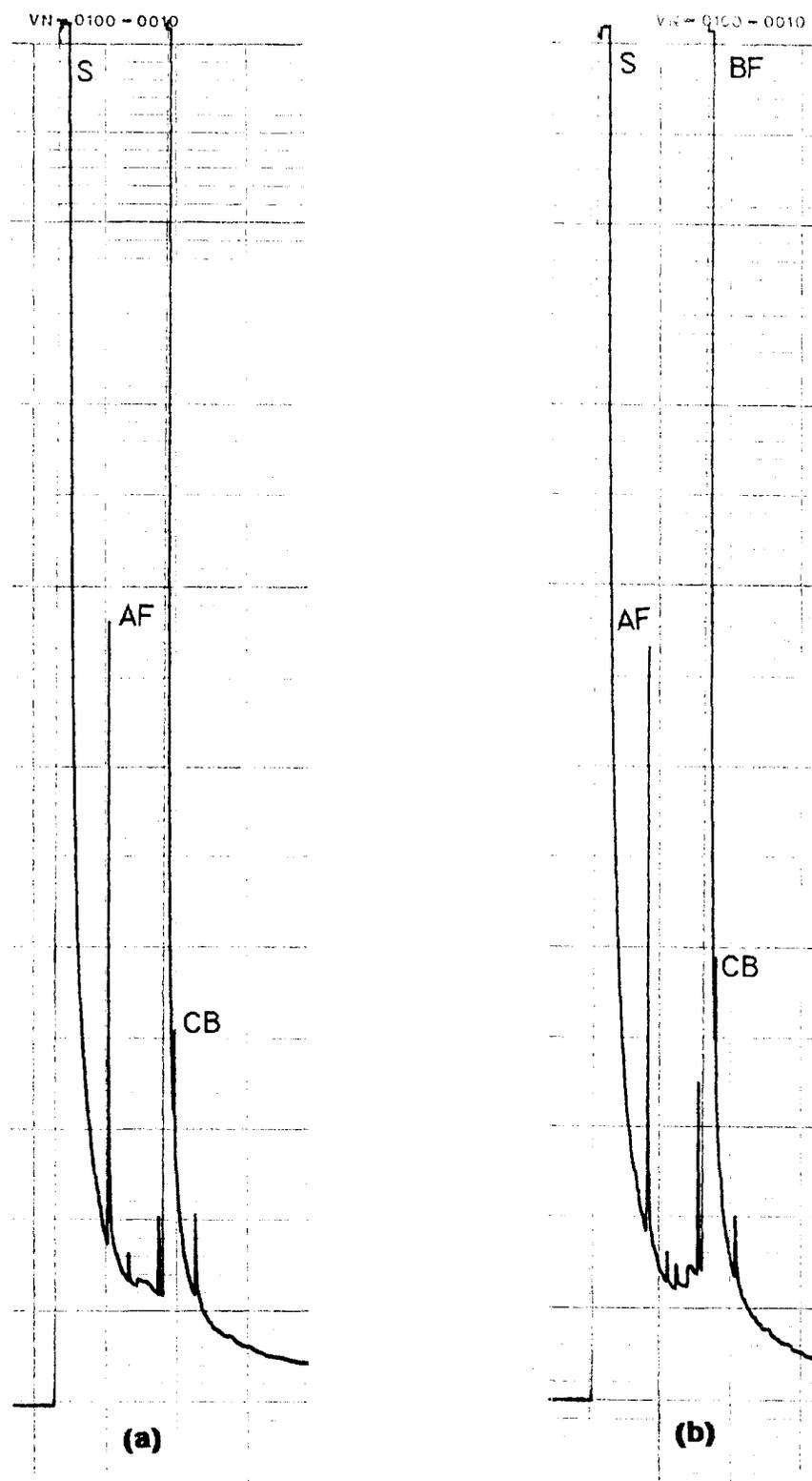


Figura 76. Fotólise de butirofenona em galactose: **(a)** MBG e **(b)** CBG.

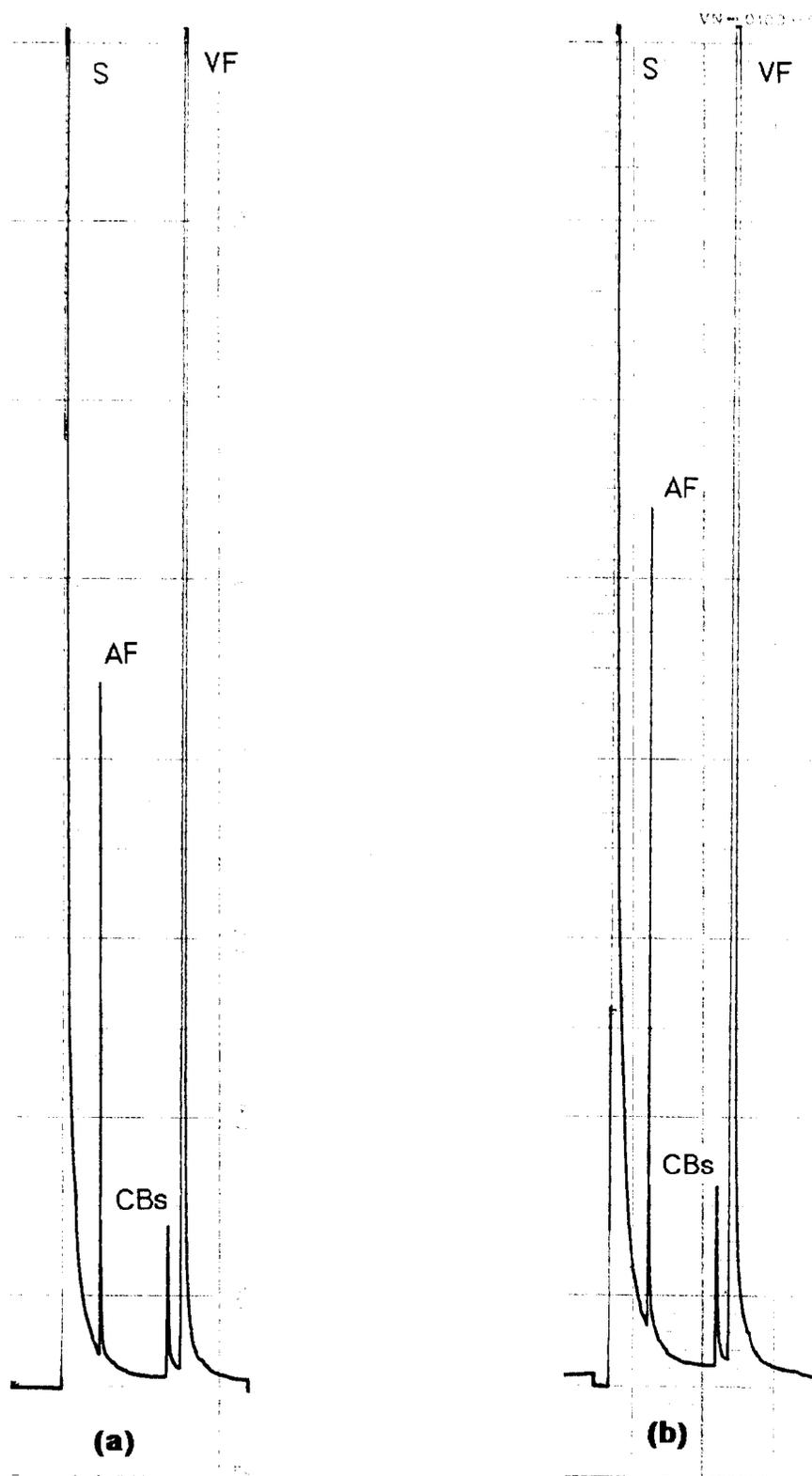


Figura 77. Fotólise de valerofenona em galactose: **(a)** MVG e **(b)** CVG.

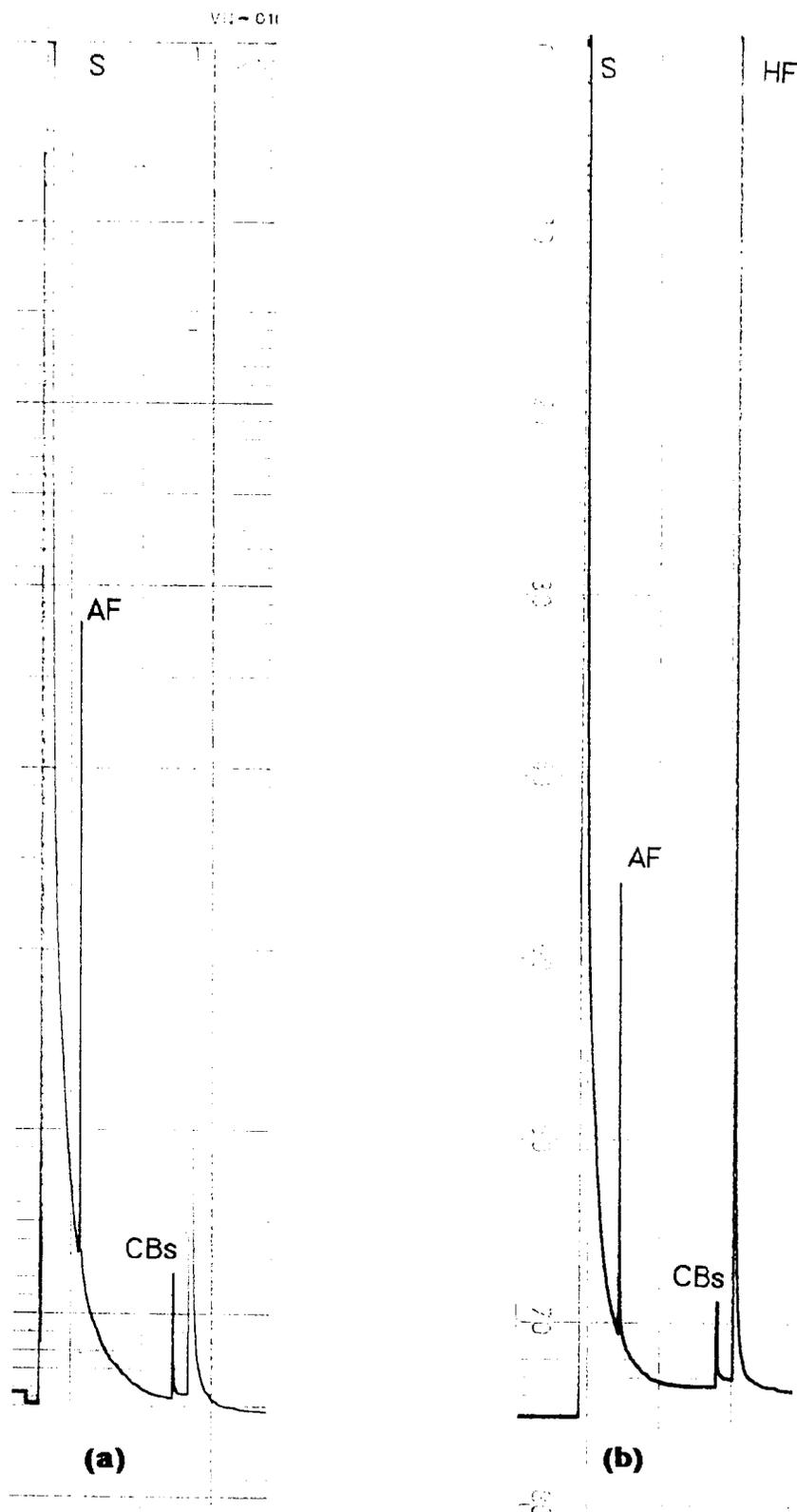


Figura 78. Fotólise de hexanofenona em galactose: **(a)** MHG e **(b)** CHG.

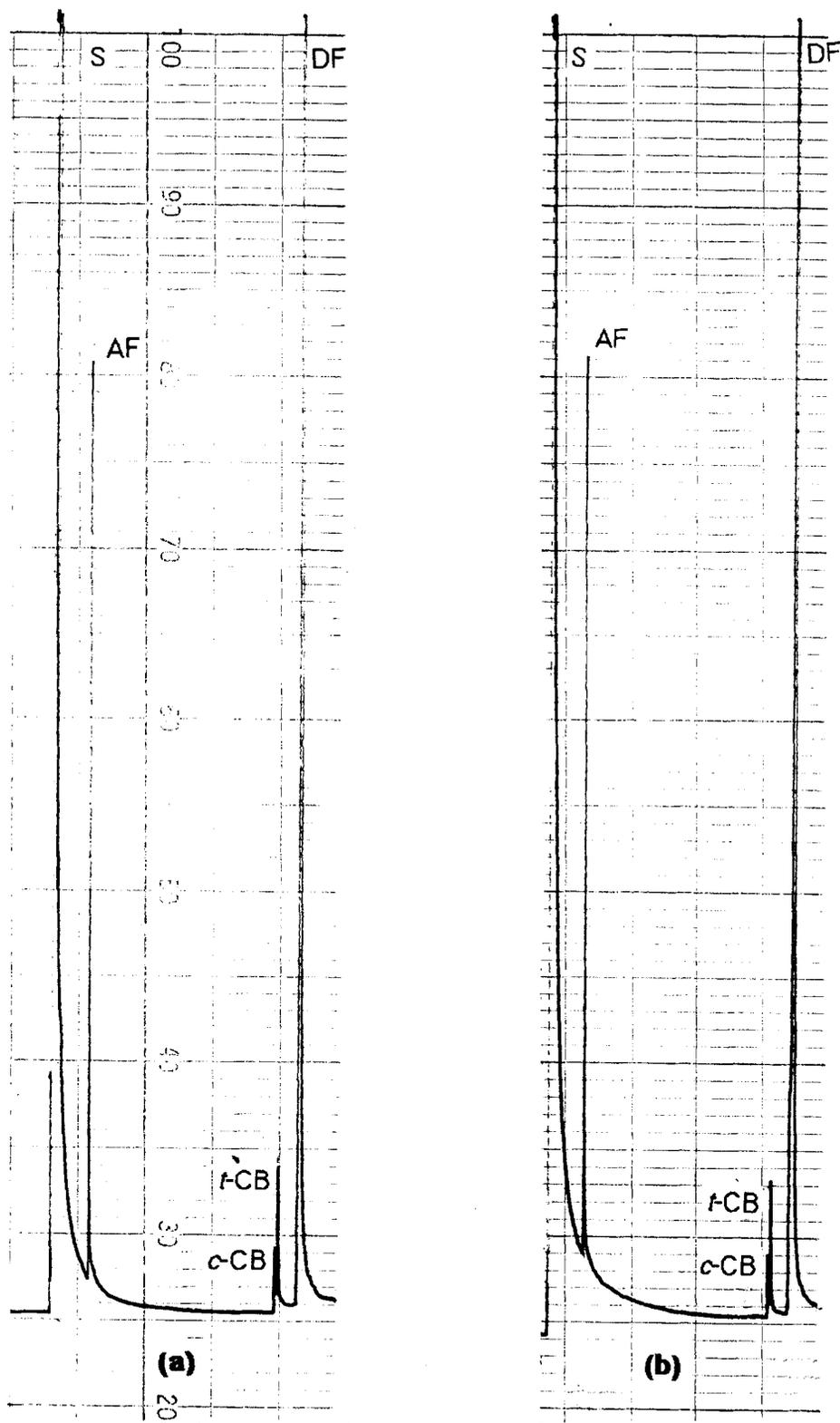


Figura 79. Fotólise de decanofenona em galactose: **(a)** MDG e **(b)** CDG.

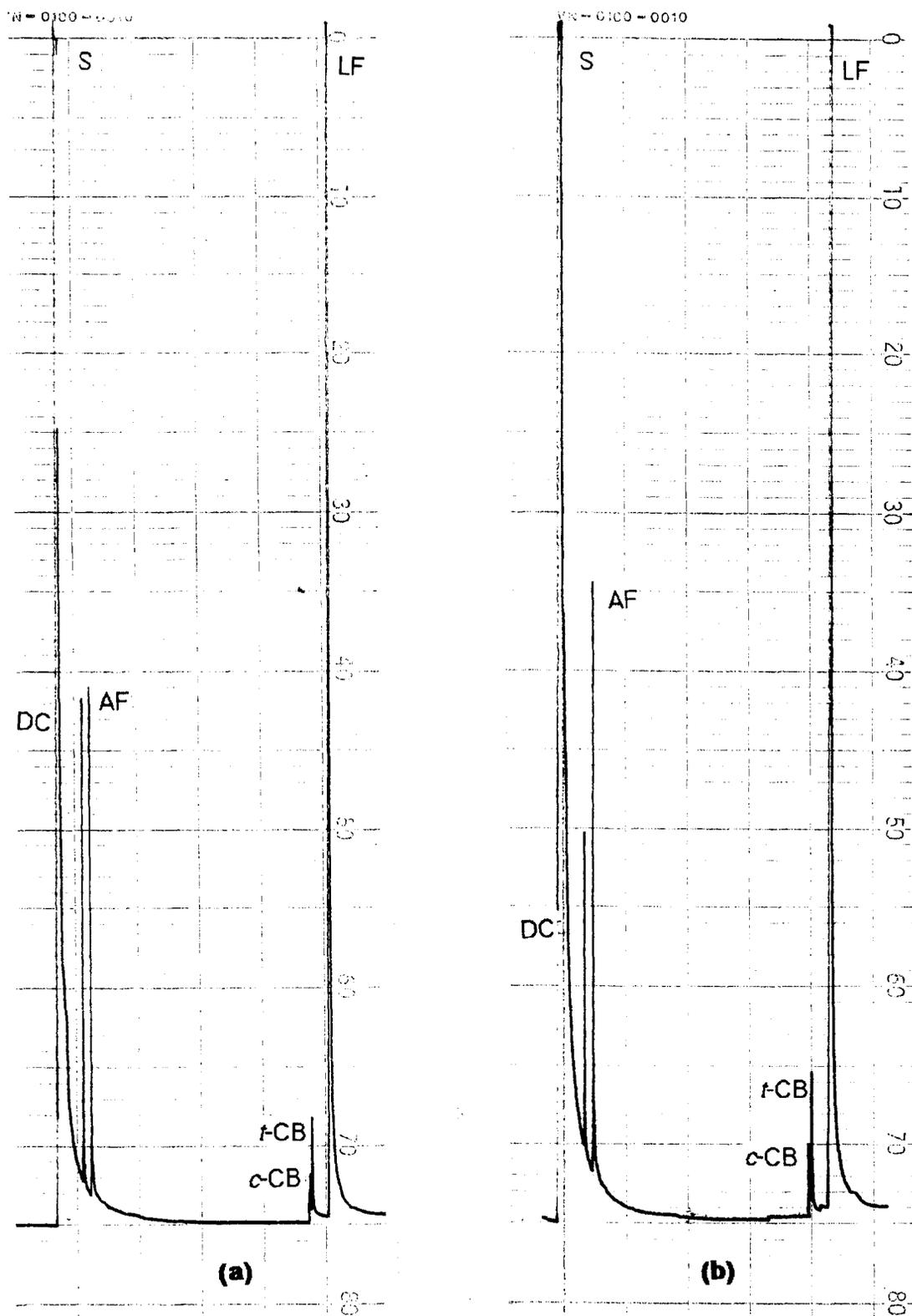


Figura 80. Fotólise de laurofenona em galactose: **(a)** MLG e **(b)** CLG.

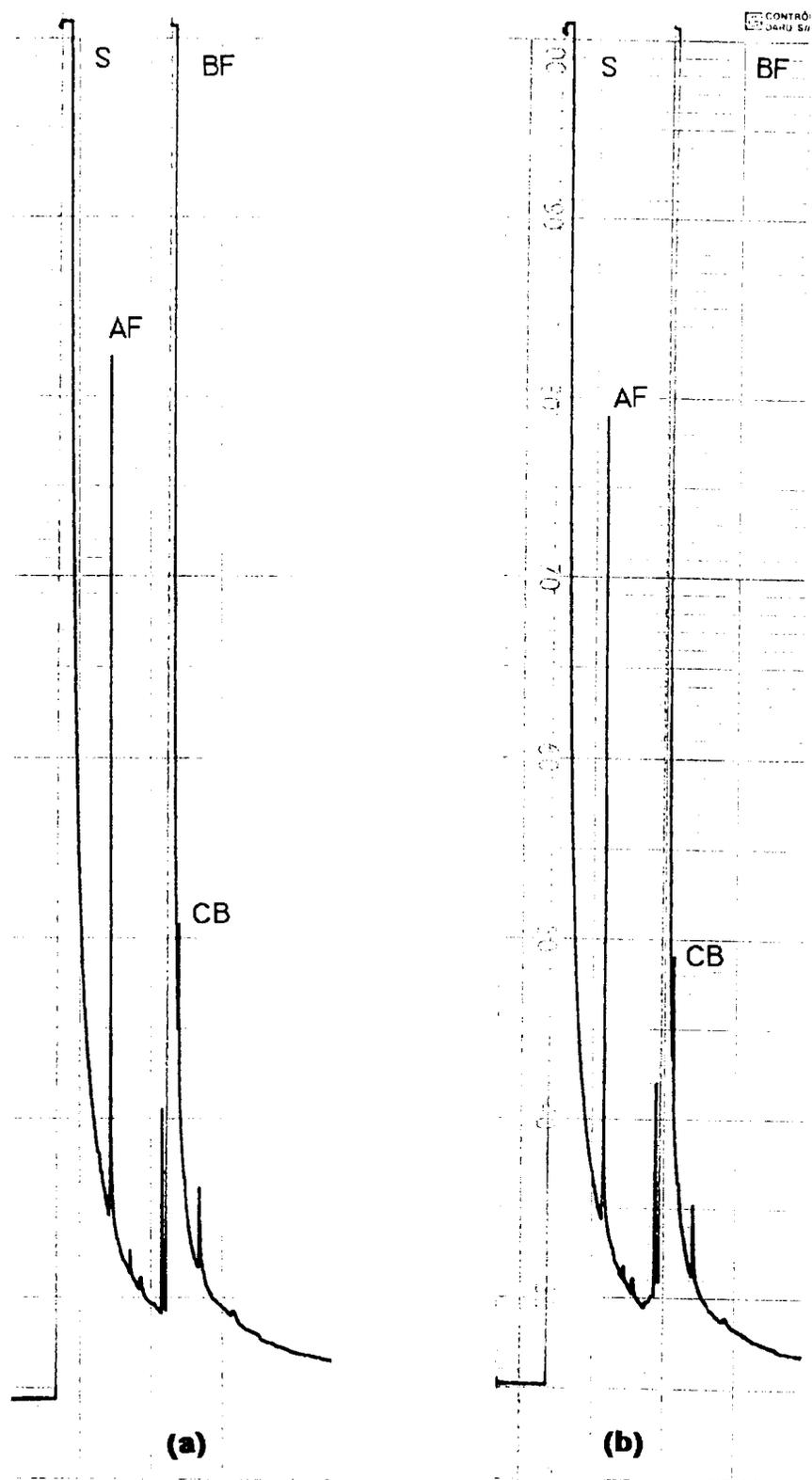


Figura 81. Fotólise de butirofenona em celulose: **(a)** MBC e **(b)** CBC.

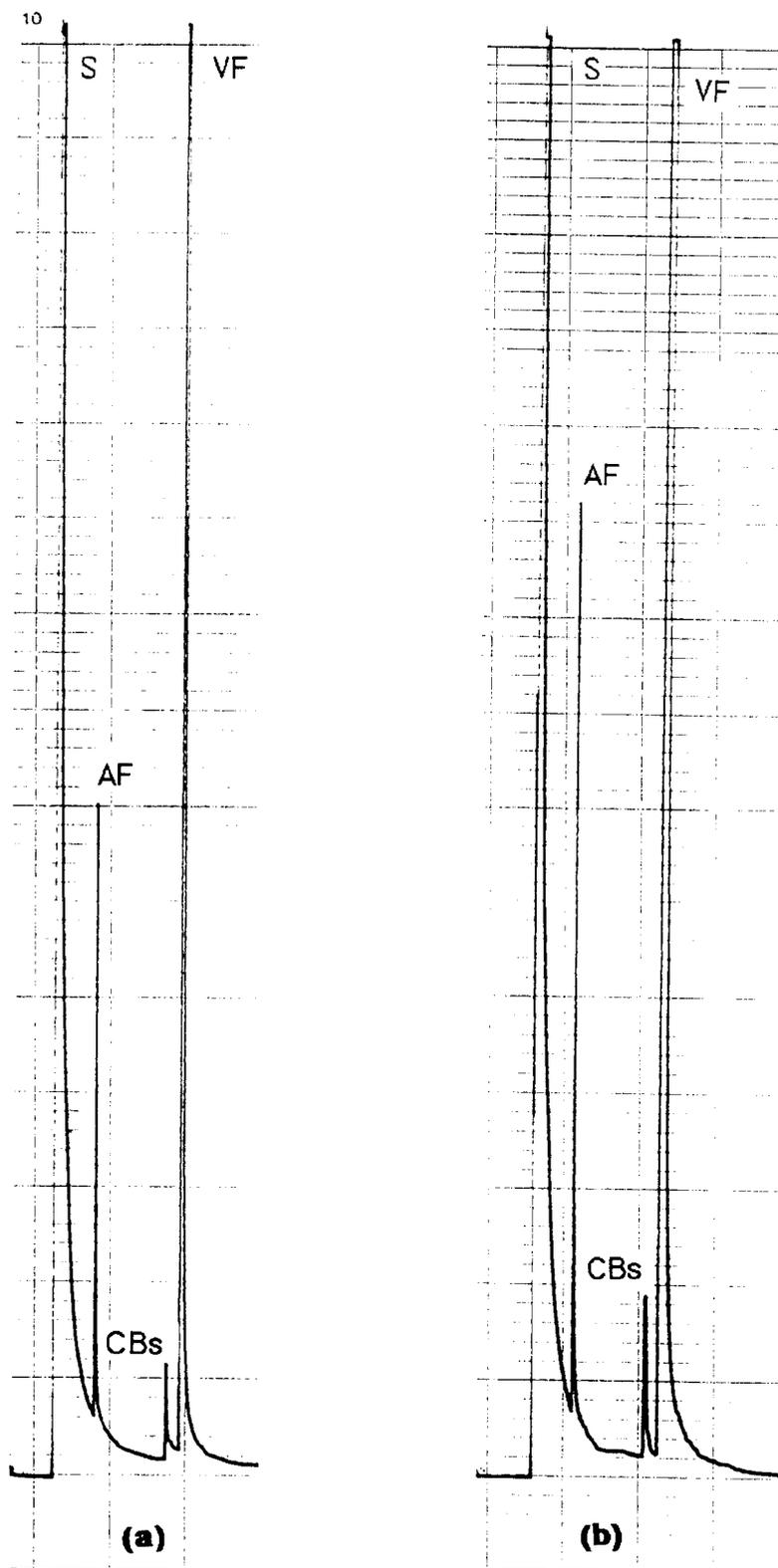


Figura 82. Fotólise de valerofenona em celulose: **(a)** MVC e **(b)** CVC.

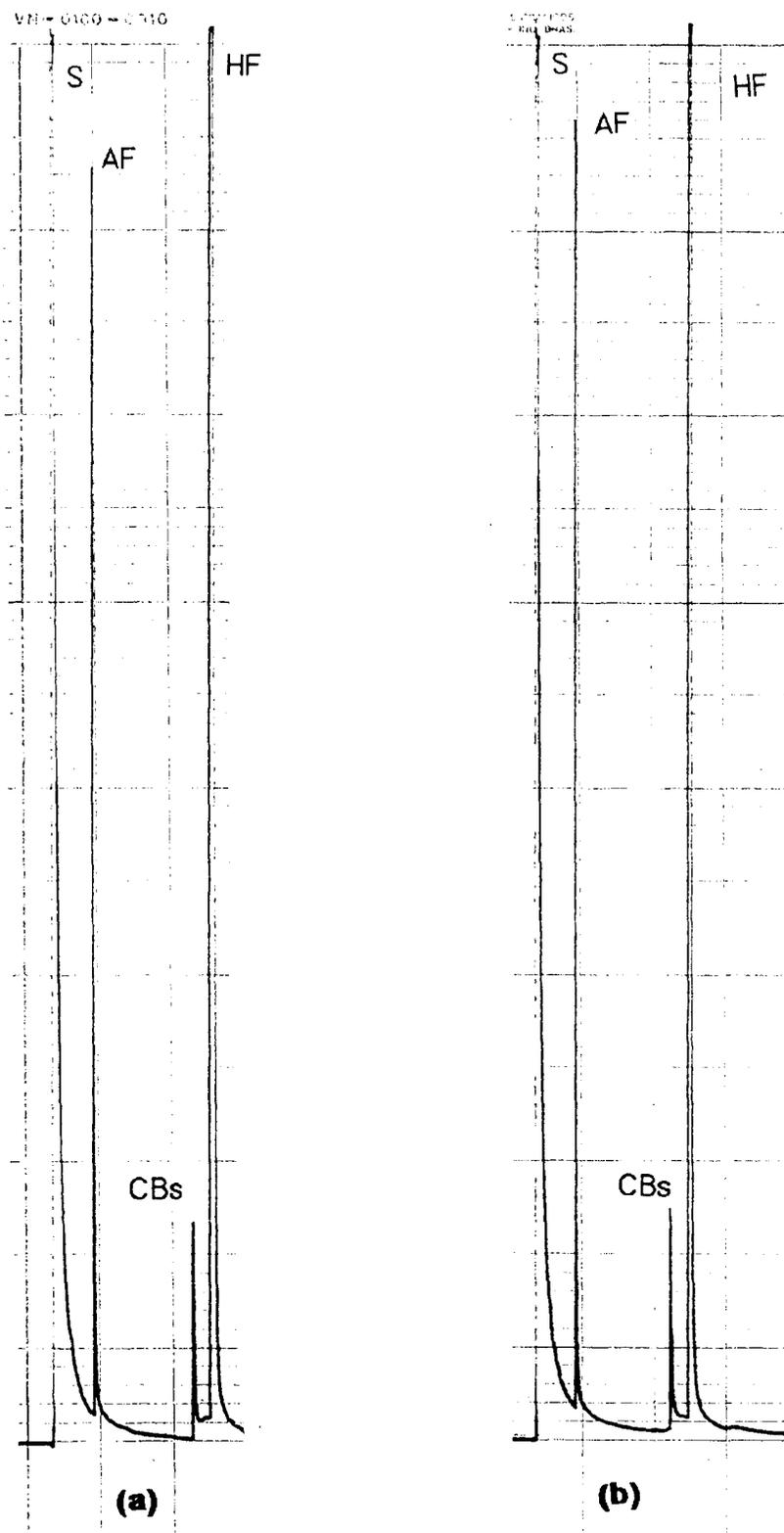


Figura 83. Fotólise de hexanofenona em celulose: **(a)** MHC e **(b)** CHC.

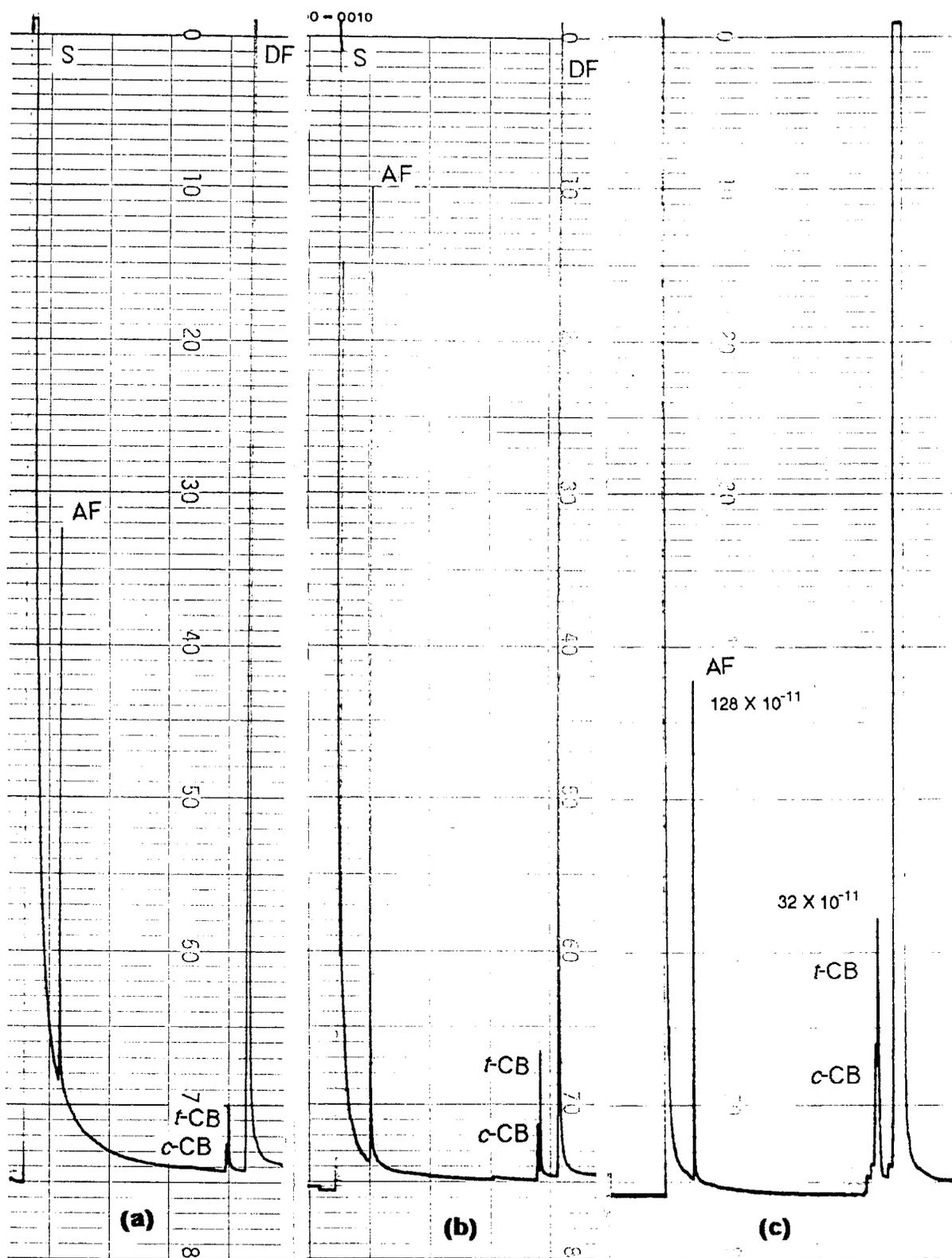


Figura 84. Fotólise de decanofenona em celulose: **(a)** MDC₁; **(b)** CDC₁^a e **(c)** CDC₁^b

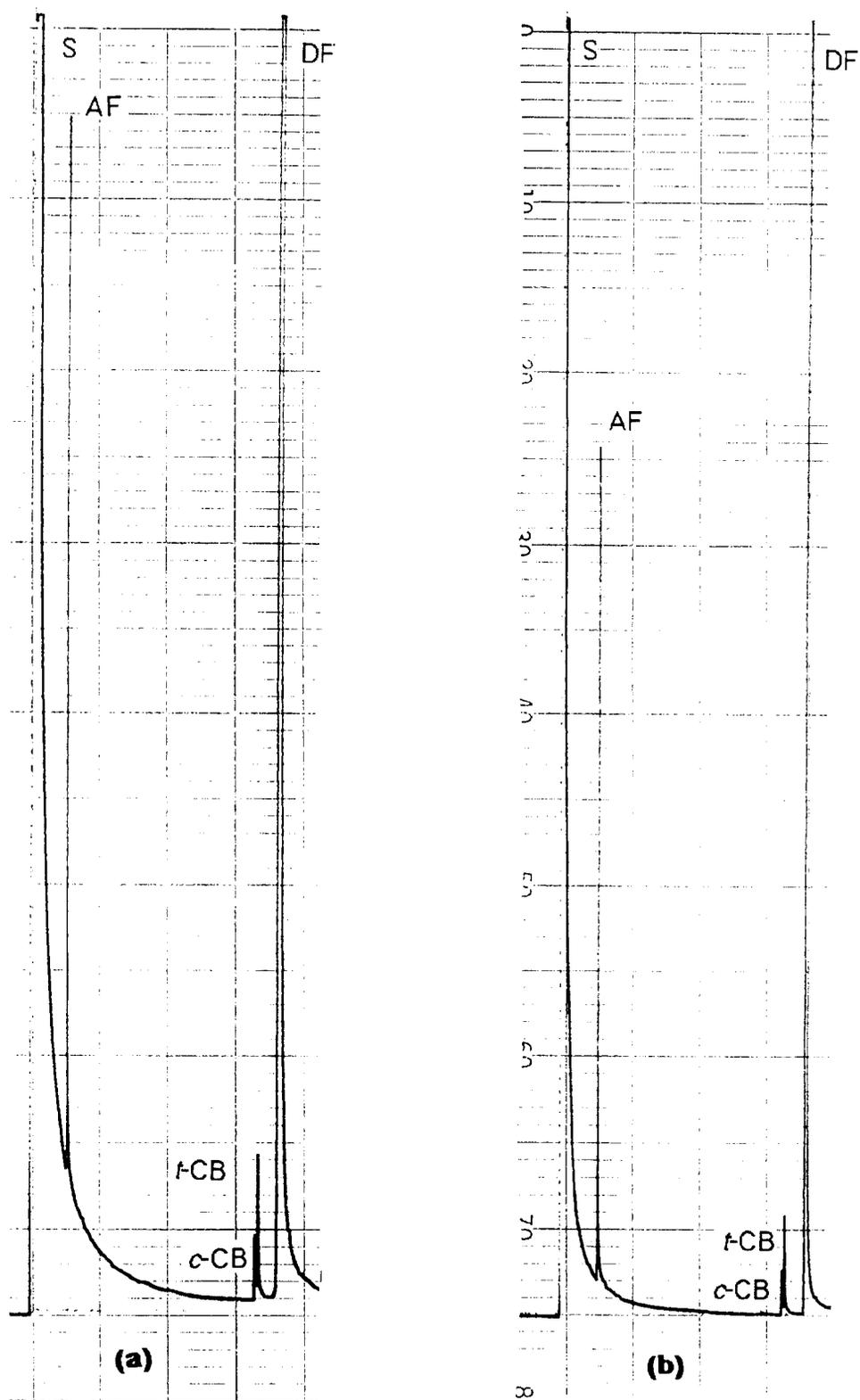


Figura 85. Fotólise de decanofenona em celulose: **(a)** MDC₂ e **(b)** CDC₂.

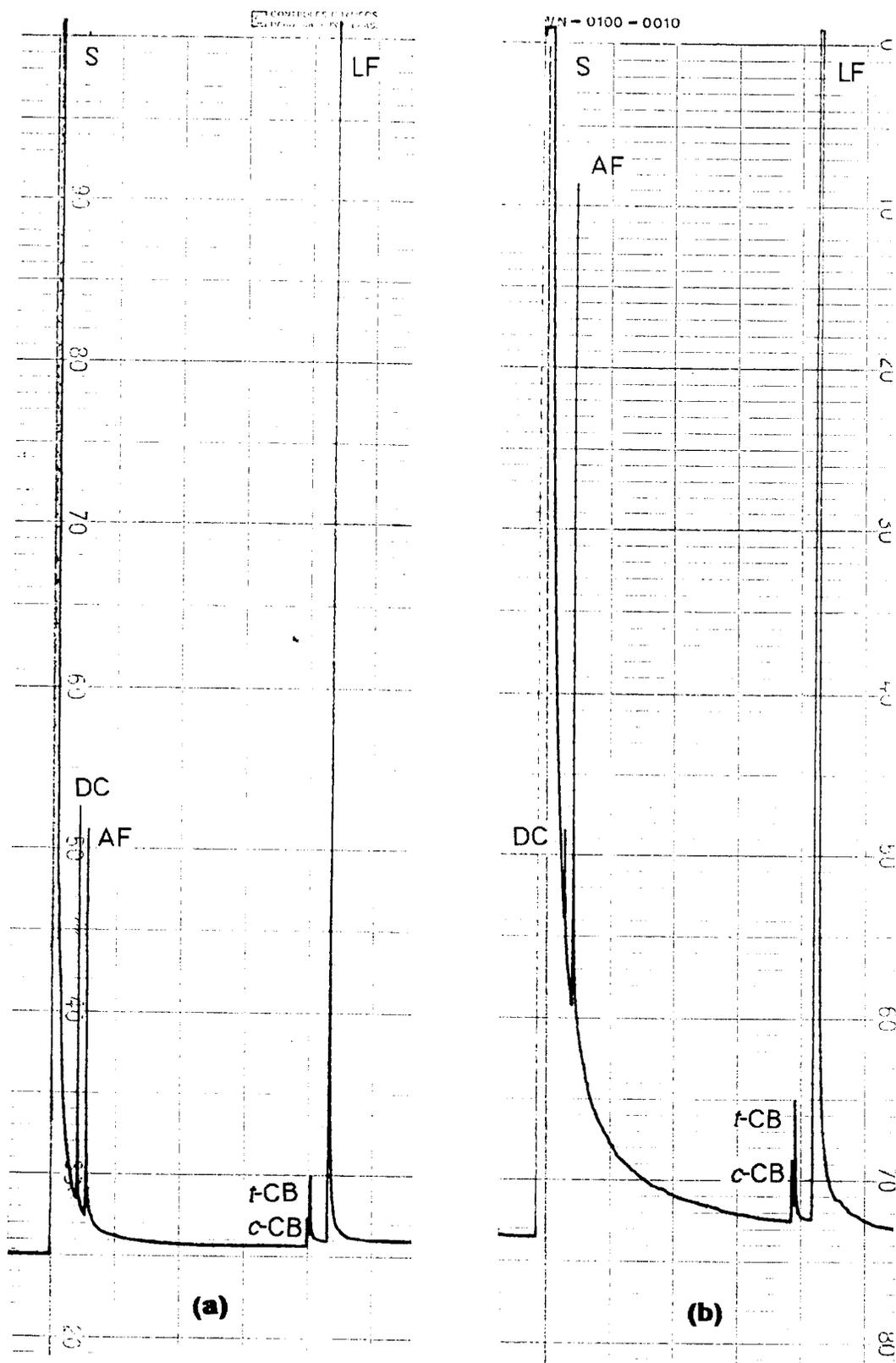


Figura 86. Fotólise de laurofenona em celulose: **(a)** MLC₁ e **(b)** CDC₁.

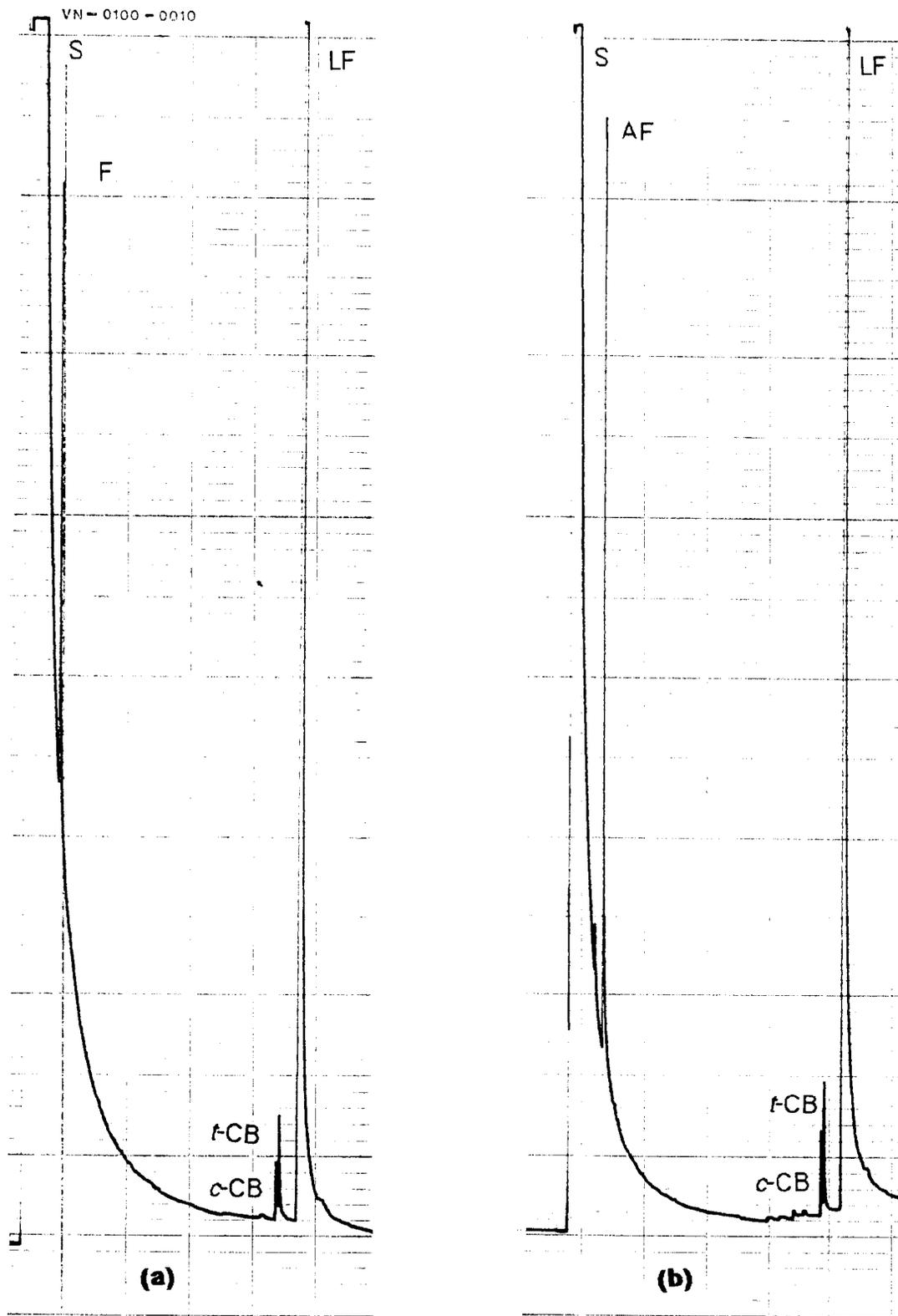


Figura 87. Fotólise de laurofenona em celulose: **(a)** MLC₂ e **(b)** CLC₂.

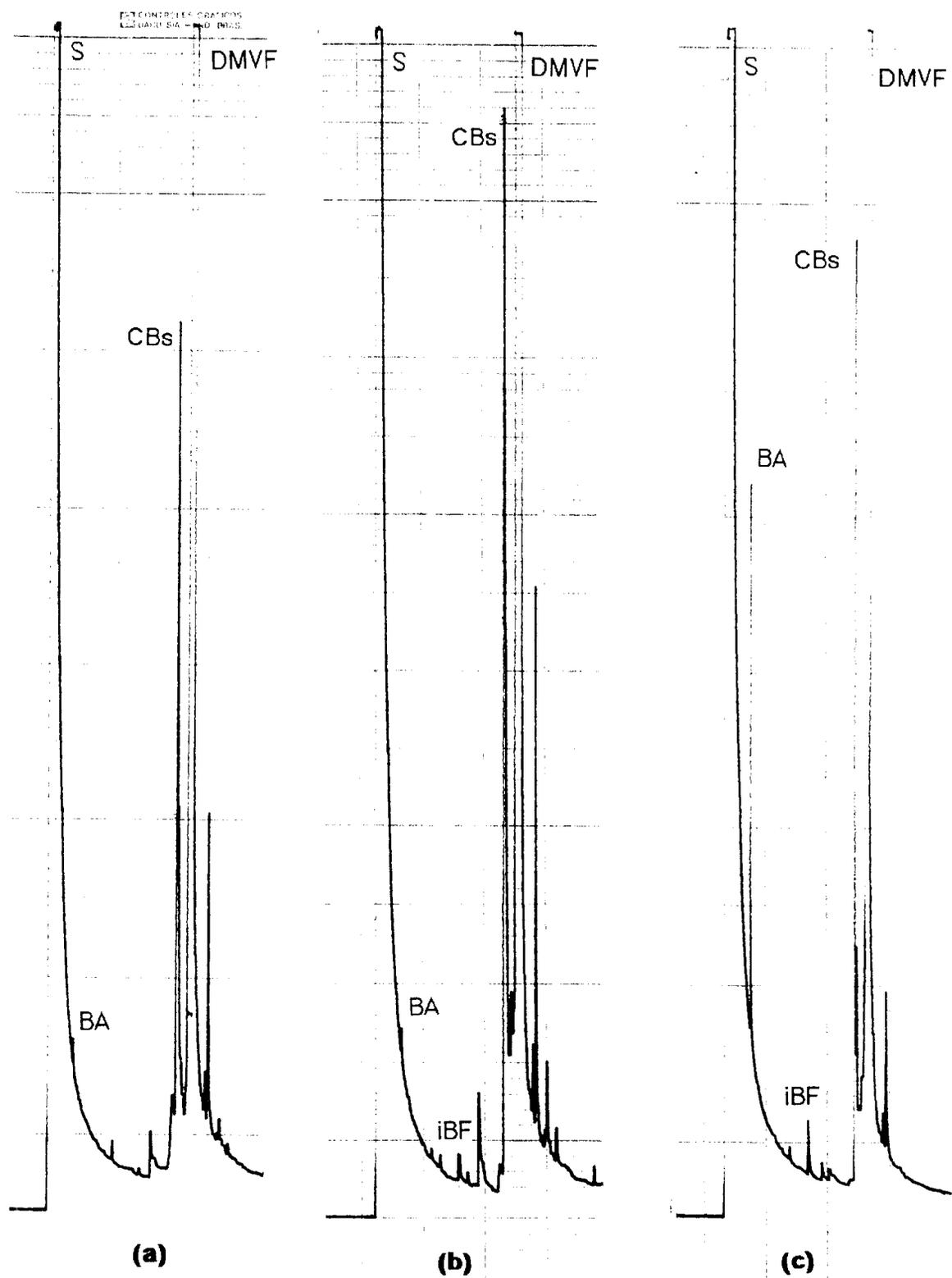


Figura 88. Fotólise de α, α -dimetilvalerofenona em celulose: **(a)** $S\alpha C$; **(b)** $M\alpha C$ e **(c)** $C\alpha C^a$.

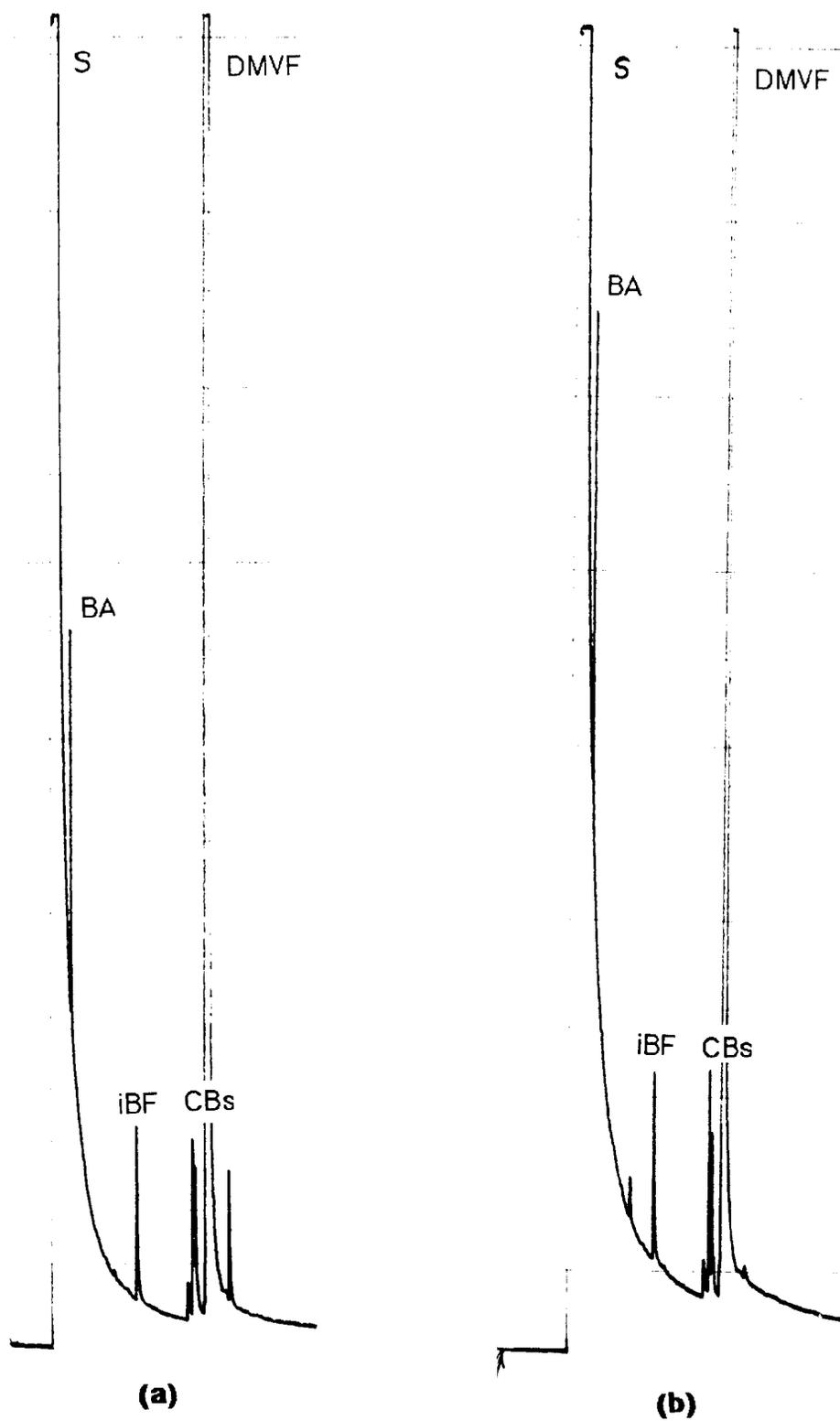


Figura 89. Fotólise de α, α -dimetilvalerofenona em celulose: **(a)** $C\alpha C^b$ e **(b)** $C\alpha C^c$.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CICLOBUTANÓIS

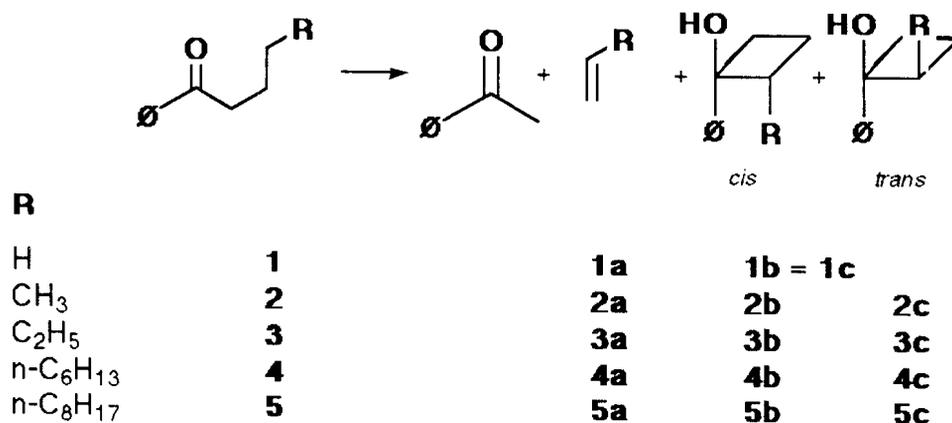
Os ciclobutanóis obtidos na irradiação preparativa de alquilarilcetonas foram caracterizados por CG-EMC e RMN (ver ítem 2.3.2).

Os espectros de RMN mostraram que não houve separação completa dos produtos resultantes da fotólise das alquilarilcetonas quando do isolamento por cromatografia gasosa preparativa (ver ítem 2.1). A análise dos espectros de RMN ^1H (200 MHz) e de ^{13}C (50,29 MHz) de frações separadas pela cromatografia preparativa envolveu comparação com espectros de RMN ^1H e de ^{13}C de butirafenona, valerufenona, hexanufenona, decanufenona, laurofenona e de acetofenona, além de dados descritos na literatura para outros ciclobutanóis⁶².

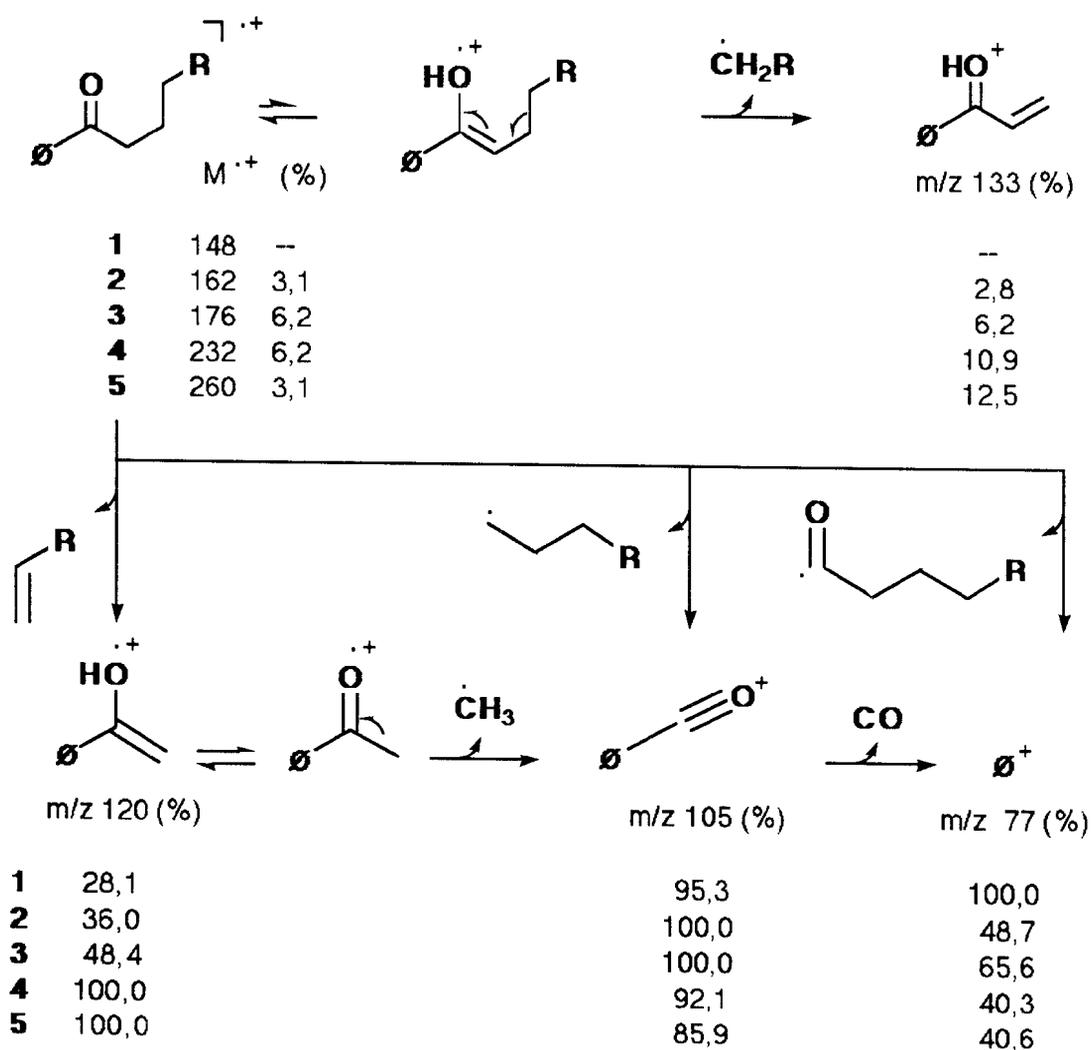
A Tabela 23 fornece dados de RMN ^1H e de RMN ^{13}C para acetofenona. As Tabelas 24 a 33 mostram dados de RMN ^1H e de RMN ^{13}C para os ciclobutanóis juntamente com as cetonas correspondentes. O Esquema 30 mostra a notação utilizada para as alquilarilcetonas investigadas e respectivos produtos nos esquemas que se seguem.

A análise dos espectros de massas (Figuras 17a 28) permitiu identificar com relativa facilidade os componentes das misturas reacionais, com base nos picos principais registrados e na correlação com os prováveis fragmentos correspondentes. A presença de substrato, alquilarilcetona, entre os produtos de reação foi reconhecida com base nos picos correspondentes ao íon molecular (M^+) e aos fragmentos oriundos de rearranjo de McLafferty (m/z 120) e de clivagem α em relação ao grupo carbonila (m/z 105).

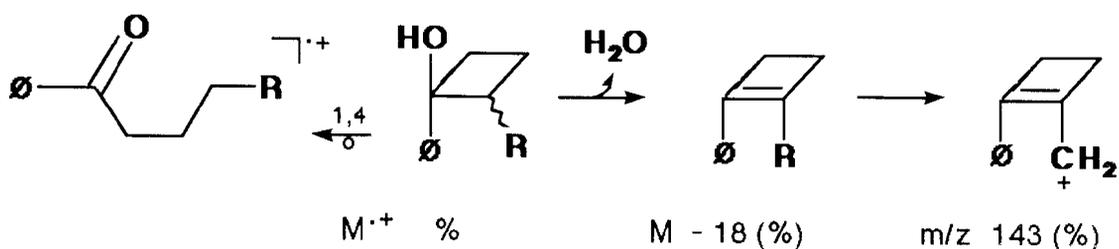
O Esquema 31 resume as principais reações de fragmentação das alquilarilcetonas usadas neste trabalho. Os principais picos observados nos espectros de massa para os *cis*-e *trans*-ciclobutanóis formados podem ser justificados pelos fragmentos iônicos apresentados no Esquema 32.



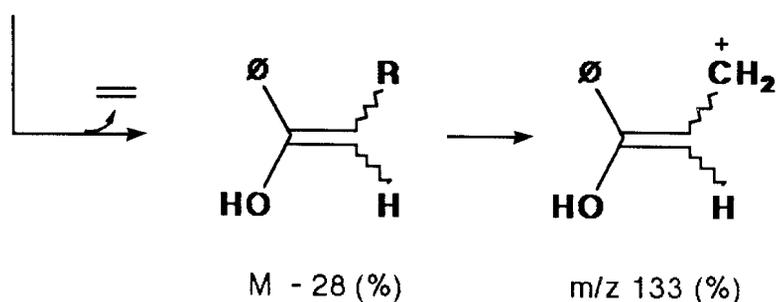
Esquema 30



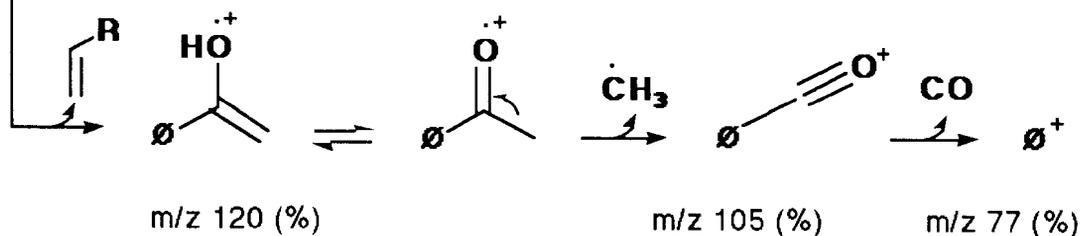
Esquema 31



1b = 1c	148	6,2	9,3	—
2b / 2c	162	3,0/3,0	6,0/6,0	3,1/3,1
3b / 3c	176	6,0/6,0	1,5/1,5	— / —
4b / 4c	232	3,0/3,0	— / —	12,0/8,0
5b / 5c	260	3,0/1,5	3,1 / —	14,0/9,3



1b = 1c	37,5	—
2b / 2c	25,0/25,0	31,1/31,1
3b / 3c	— / —	6,2 / 6,2
4b / 4c	— / 3,1	11,0/20,0
5b / 5c	— / 3,1	11,0/20,0



1b = 1c	37,5	71,8	93,7
2b / 2c	81,2 / 81,2	100,0/100,0	62,5/62,5
3b / 3c	46,8 / 46,8	100,0/100,0	76,5/76,5
4b / 4c	100,0/100,0	37,5/43,7	14,0/15,6
5b / 5c	100,0/100,0	35,9/35,9	15,6/10,9

Esquema 32

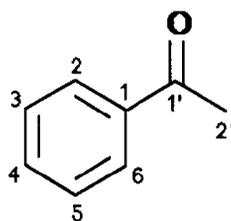
**6**

Tabela 23. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) e RMN ^{13}C (50, 29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para acetofenona.

H		C	
2,6	7,94 (dd, J=8,6 e 1,8)	1	136,94
3,4,5	7,60 - 7,40 (m)	2,6	128,12
2'	2,59 (s)	3,5	128,39
		4	132,91
		1'	197,89
		2'	26,36

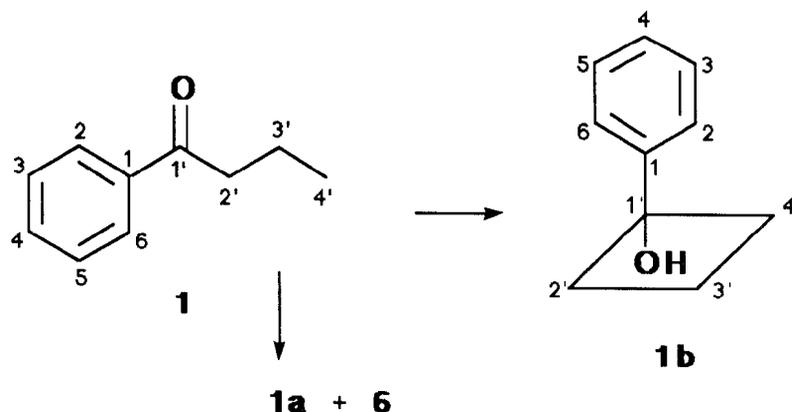


Tabela 24. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para butirofenona e 1-fenilciclobutanol.

H	1	1b
2,6	7,94 (dd, $J=8,6$ e $J=1,8$)	7,60 - 7,20 (m)
3,4,5	7,60-7,40 (m)	7,60 - 7,20 (m)
2' β	2,99 (t, $J=7,3$)	2,80 - 2,60 (m)
α	--	2,10 - 1,90 (m)
3' β	1,74 (sex, $J=7,3$)	1,70 - 1,50 (m)
α	--	2,50 - 2,30 (m)
4' β	0,99 (t, $J=7,3$)	2,80 - 2,60 (m)
α		2,10 - 1,90 (m)

Tabela 25. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para butirofenona e 1-fenilciclobutanol.

C	1	1b
1	136,88	ND
2,6	127,79	124,76
3,5	128,01	128,06
4	132,62	126,87
1'	200,01	ND
2'	40,24	36,73
3'	17,54	12,84
4'	13,66	36,73

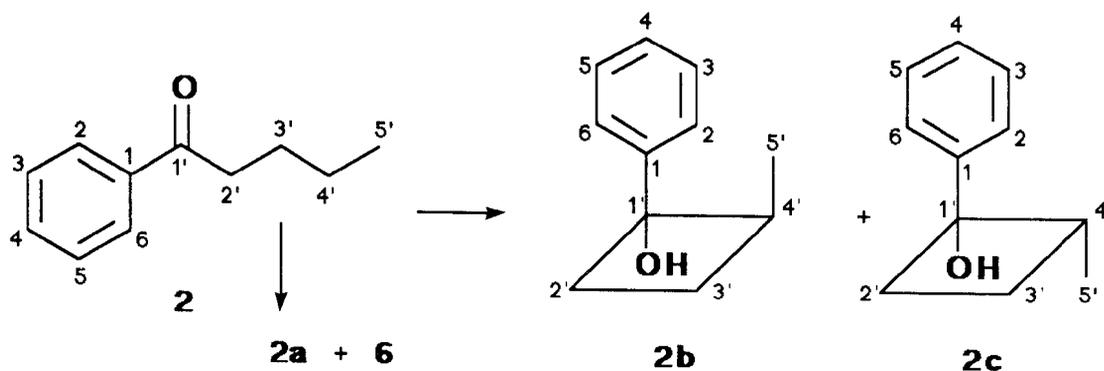


Tabela 26. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para valerofenona e *cis*- e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol.

H	2	2b	2c
2,6	7,94 (dd)	7,60 - 7,40 (m)	7,60 - 7,40 (m)
3,4,5	7,40 (m)	7,60 - 7,40 (m)	7,60 - 7,40 (m)
2' β	2,94 (t, J=7)	2,43 (dt, J=11,8 e J=8,9)	2,43 (dt, J=11,8 e J=8,9)
α	--	2,10 - 1,80 (m)	2,10 - 1,80 (m)
3' β	1,71 (qu)	1,80 - 1,60 (m)	1,80 - 1,60 (m)
α	--	2,30 - 2,10 (m)	2,30 - 2,10 (m)
4' β	1,39 (sex)		2,80 - 2,60 (m)
α	--	2,10 - 1,80 (m)	
5'	0,93 (t, J=7)	0,59 (d, J=7)	1,15 (d, J=7)

Tabela 27. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para valerofenona e *cis*- e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol.

C	2	2b	2c
1	136,97	147,01	147,01
2,6	127,90	125,94	124,73
3,5	128,39	128,00	128,27
4	132,70	126,94	126,94
1'	200,27	ND	ND
2'	38,15	33,82	33,62
3'	26,33	23,15	23,15
4'	22,36	43,68	40,10
5'	13,81	16,48	14,03

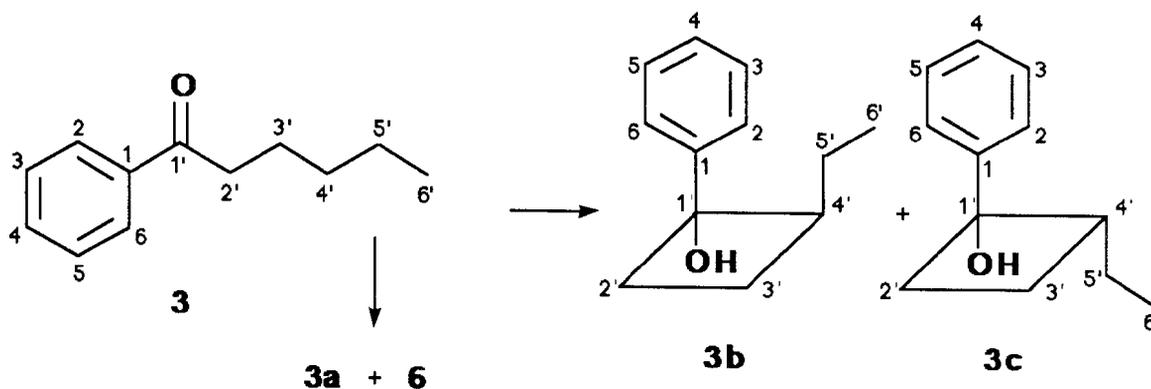


Tabela 28. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para hexanofenona e *cis*- e *trans*-2-etil-1-fenilciclobutanol.

H	3	3b	3c
2,6	7,91 (dd)	7,60 - 7,40 (m)	7,60 - 7,40 (m)
3,4,5	7,41 (m)	7,60 - 7,40 (m)	7,60 - 7,40 (m)
2' β	2,93 (t, J=7)	2,50 - 2,30 (m)	2,50 - 2,30 (m)
α	—	2,00 - 1,80 (m)	2,00 - 1,80 (m)
3' β	1,71 (m)	1,80 - 1,60 (m)	1,80 - 1,60 (m)
α	—	2,30 - 2,00 (m)	2,30 - 2,00 (m)
4' β	1,33		2,80 - 2,50 (m)
α	—	2,00 - 1,80 (m)	
5'	1,33	1,00 - 1,30 (m)	1,61 (qu, J=7,3)
6'	0,88	0,85 (t, J=7,3)	0,85 (t, J=7,3)

Tabela 29. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para hexanofenona e *cis*- e *trans*-2-etil-1-fenilciclobutanol.

C	3	3b	3c
1	136,88	ND	ND
2,6	127,97	125,85	124,75
3,5	128,30	128,00	128,27
4	132,58	126,88	126,88
1'	200,12	ND	79,05
2'	38,28	34,12	34,06
3'	23,82	24,54	21,39
4'	31,33	51,29	47,43
5'	22,33	22,36	19,21
6'	13,72	11,17	11,39

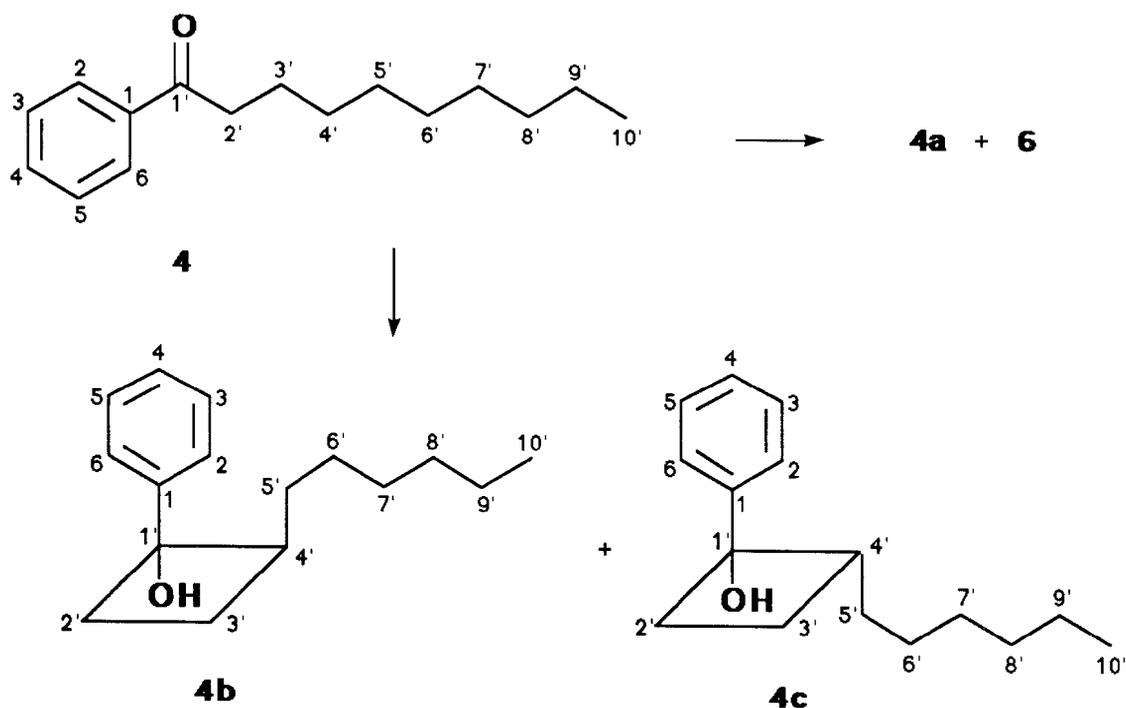


Tabela 30. Dados de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para decanofenona e *cis*- e *trans*-2-hexil-1-fenilciclobutanol.

H	4	4b	4c
2,6	7,92	7,60 - 7,40 (m)	7,60 - 7,40 (m)
3,4,5	7,45 (m)	7,60 - 7,40 (m)	7,60 - 7,40 (m)
2' β	2,94	2,50 - 2,30 (m)	2,50 - 2,30 (m)
α		2,10 - 1,90 (m)	2,10 - 1,90 (m)
3' β	1,71 (m)	1,90 - 1,70 (m)	2,90 - 1,70 (m)
α		2,30 - 2,10 (m)	2,30 - 2,10 (m)
4' β	a		2,80 - 2,50 (m)
α		2,10 - 1,90 (m)	
5'	a	1,30 - 1,00 (m)	1,60 (m)
6'	a	a	a
7'	a	a	a
8'	a	a	a
9'	a	a	a
10'	0,86	0,84 (t)	0,86 (t)

^a 1,25 (sl)

Tabela 31. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para decanofenona e *cis*- e *trans*-2-hexil-1-fenilciclobutanol.

C	4	4b	4c
1	136,76	142,26	142,26
2,6	127,91	125,85	124,76
3,5	128,40	127,98	128,27
4	132,70	126,97	126,86
1'	200,35	ND	ND
2'	38,49	34,37	34,16
3'	24,27	26,85	21,91
4'	29,38	49,62	45,77
5'	29,38	29,48	26,94
6'	29,27	29,22	29,22
7'	29,18	29,33	29,33
8'	31,77	31,73	31,79
9'	22,57	19,86	19,86
10'	13,99	14,02	14,02

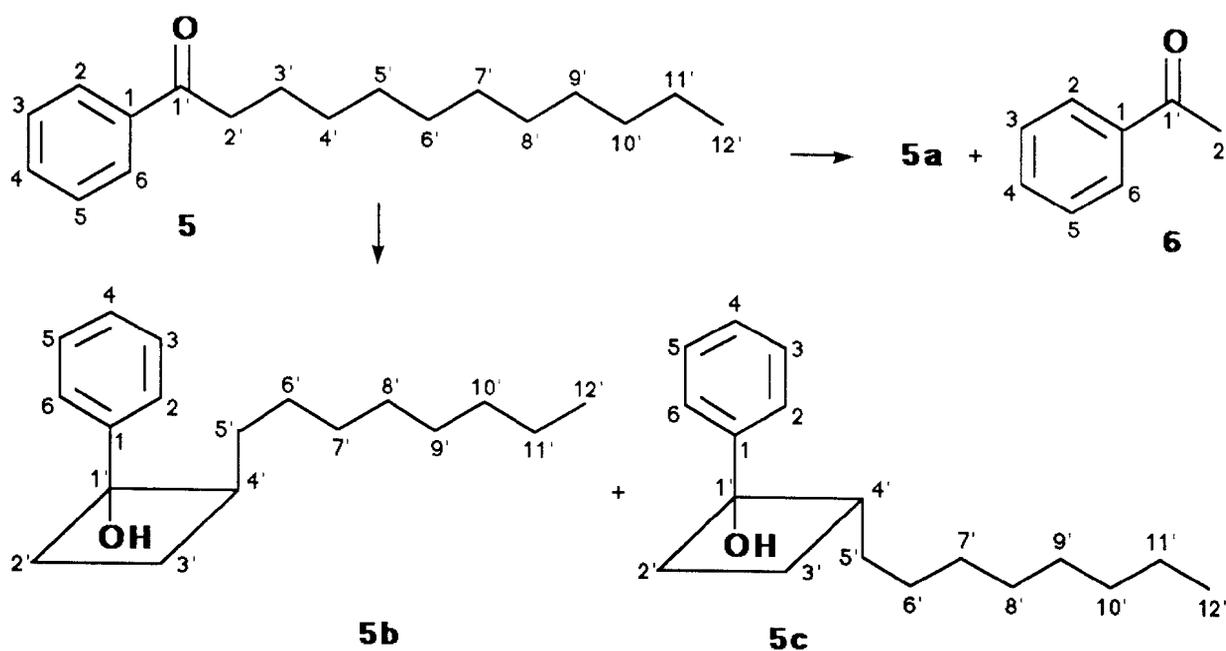


Tabela 32. Dados de RMN¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS, δ) para laurofenona e *cis*- e *trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol.

H	padrão		mistura		
	5	6	5	6	5b 5c
2,6	7,91(dd, J=8,1 e 1,7)	7,94 (dd)	7,93 (dd)	7,93 (dd)	
3,4,5	7,54-7,43 (m)	7,60-7,40(m)	7,54-7,40 (m)	7,54-7,40 (m)	
2'	2,94 (t, J=7,1)	2,59 (s)	2,95 (t, J=7,1)	2,59 (s)	
	--		--		
3'	1,72 (qu, J=7,1)		1,72 (qu, J=7,1)		
	--		--		
4'	a		a		
	a		a		
5'	a		a		
6'	a		a		
7'	a		a		
8'	a		a		
9'	a		a		
10'	a		a		
11'	a		a		
12'	0,86 (t, J=6,2)		0,87		

a 1,24 (sl)

Tabela 33. Dados de RMN ^{13}C (50,29 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) para laurofenona e *cis*- e *trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol.

C	padrão		mistura			
	5	6	5	6	5b	5c
1	137,01	136,94	137,07	ND	ND	ND
2,6	127,93	128,12	127,98	128,03	126,85	124,76
3,6	128,40	128,39	128,48	128,27		
4	132,70	132,91	132,79	133,06	126,94	125,85
1'	200,29	197,89	200,56	ND	ND	ND
2'	38,49	26,36	38,61	26,90	34,16	34,37
3'	24,27		24,36		24,36	21,90
4'	29,55		29,55		49,62	45,77
5'	29,55		29,55		29,62	26,97
6'	29,43		29,47		a	a
7'	29,43		29,47		a	a
8'	29,30		29,36		a	a
9'	29,25		29,30		a	a
10'	31,82		31,66		31,68	31,68
11'	22,60		22,66		22,66	22,66
12'	14,00		14,08		14,08	14,08

^a 29,55 - 29,30

Observou-se para os ciclobutanóis derivados de laurofenona, uma maior tendência de eliminar H₂O (M - 18) no estereoisômero *cis* do que no *trans*, sendo que neste isômero a expulsão de molécula de eteno (M - 28) é favorecida. Esta diferença de comportamento reacional no espectrômetro de massa pode ser justificada pela estereoquímica *cis* do grupo hidroxila (HO-C₁) e do átomo de hidrogênio metílico (H^{4'}) no estereoisômero *cis* (*cis*- fenila e alquila), aparecendo como rota alternativa para eliminação de H₂O, já que esta reação, envolvendo o proton H^{2'}, pode ocorrer nos dois isômeros *cis* e *trans*. Considerou-se a eliminação 1,2-H₂O como mais provável devido as condições energéticas impostas pela geometria do anel ciclobutânico, podendo-se admitir que a formação do sistema [1.1.0]-biciclobutânico por eliminação 1,3-H₂O envolve estado de transição (controle cinético) e produto (controle termodinâmico) dotados de maior energia.

A diferença de intensidade observada nos picos em m/z 143 e 133 nos dois isômeros pode ser justificada como consequência da maior ou menor facilidade de eliminação de 1-120 e eteno, como discutido acima (Esquema 32). No isômero *cis* o pico em m/z 143 aparece com maior intensidade do que o pico em m/z 133, enquanto que no *trans* a situação é inversa (por exemplo: 4b e 4c; 5b e 5c). Estas diferenças de intensidade refletem a influência estereoquímica nesses processos de fragmentação e podem ser utilizadas para distinção dos ciclobutanóis *cis* e *trans* (Esquema 32).

A reação de retrocicloadição [2+2] pode ser responsável pela formação do fragmento com m/z 120 (enol de acetofenona) que, após conversão para a forma ceto, fornece o fragmento correspondente ao pico em m/z 105 (Esquema; 32). Alternativamente, a alquilarilcetona correspondente pode ser formada após rearranjo 1,4 de hidrogênio e fornecer os fragmentos característicos (Esquema 31). A abundância relativa do pico em m/z 120, pico base (100%), sugeriu que as alquilarilcetonas e os ciclobutanóis fornecem o mesmo fragmento no espectrômetro de massa, sendo que as cetonas apresentam condição estrutural tanto para produzir o ion em m/z 105, diretamente após clivagem α ,. quanto para a reação de McLafferty. Estas reações de fragmentação nos ciclobutanóis só podem ocorrer após o rearranjo 1,4 e formação da cetona correspondente (Esquemas 31 e 32). A maior

abundância relativa do pico em m/z 105 nos espectros de massa de alquilarilcetonas, quando se compara com a observada nos espectros dos ciclobutanóis, revela-se favorável aos dois tipos de fragmentação nos ciclobutanóis e não afasta a possibilidade do enol formado pelos dois tipos de fragmentação (retrocicloadição [2+2] e rearranjo de McLafferty) se converter na forma ceto para eliminar posteriormente o radical metila (Esquema 32).

Os espectros de RMN ^1H permitiram reconhecer a presença dos estereoisômeros *cis*-e *trans*-ciclobutanóis. O efeito anisotrópico exercido pelo grupo fenila permite distinguir com relativa facilidade os isômeros *cis*-(2b) e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanóis (2c), com base no deslocamento químico do grupo metila: δ 0,59 [d,J=7 Hz (2b), metila e fenila *cis*] e 1,15 [d,J=7 Hz (2c), metila e fenila *trans*]. As intensidades dos sinais correspondentes a este grupo nos dois isômeros permitiram reconhecer com facilidade a predominância do isômero *trans*. Fenômeno semelhante foi observado com o grupo metilênico CH₂-5' de outros ciclobutanóis (3b,3c,4b,4c,5b e 5c). No estereoisômero *cis*, este grupo recebe o efeito anisotrópico protetor do grupo fenila e, conseqüentemente, apresenta menor deslocamento químico do que no isômero *trans*.

Os espectros de RMN de ^{13}C vêm confirmar a interpretação dos dados obtidos de RMN ^1H . A análise dos deslocamentos químicos dos carbonos 5' nos isômeros *cis* e *trans* sugere um efeito γ de proteção exercido pela hidroxila no isômero *trans*, o qual é maior que o efeito γ de proteção exercido pela fenila em *cis*. Isto se reflete em um deslocamento em campo mais alto do C₅, no isômero *trans* quando comparado ao isômero *cis*; por exemplo, C₅,(2c): δ 14,03 e C₅, (2b): δ 16,48. O mesmo se observa para os demais estereoisômeros.

3.2. INFLUÊNCIA DO MEIO NA FOTOQUÍMICA DE ALQUILARILCETONAS

As Tabelas 34 a 38 mostram valores de razão eliminação/ciclização para as cetonas fotolisadas nos diferentes sistemas investigados e ainda valores de razão *trans/cis* no caso de decanofenona e laurofenona. Estes valores foram obtidos a partir da razão entre medidas de altura dos picos

relativos aos produtos da fotólise destes substratos e constantes nas **Tabelas 17 a 21**. As tabelas incluem os resultados da fotólise em benzeno e *t*-butanol, os quais foram empregados como referência para meio apolar ou polar, respectivamente.

Tabela 34. Razão eliminação/ciclização na fotólise de butirofenona.

	E/C	$\bar{M} \pm \sigma$	(erro relativo)
benzeno	6,3	6,4 ± 0,2	(3,1%)
	6,7		
	6,3		
<i>t</i> -butanol	11,3	10,1 ± 1,2	(11,9%)
	8,9		
	10,1		
CBA	8,0	8,1 ± 0,4	(4,9%)
	8,5		
	7,8		
MBA	7,6	8,1 ± 0,5	(6,2%)
	8,0		
	8,6		
CBG	7,5	7,9 ± 0,5	(6,3%)
	7,9		
	8,4		
MBG	8,0	7,9 ± 0,2	(2,5%)
	7,9		
	7,7		
CBC	7,5	7,7 ± 0,2	(2,6%)
	7,8		
	7,9		
MBC	8,0	7,9 ± 0,2	(2,5%)
	8,0		
	7,7		

Tabela 35. Razão eliminação/ciclização na fotólise de valerofenona.

	E/C	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)
benzeno	3,7	3,7 \pm 0,3 (6,8%)
	3,5	
	4,0	
t-butanol	6,3	6,4 \pm 0,2 (2,3%)
	6,4	
	6,6	
CVA	4,5	4,5 \pm 0,3 (5,6%)
	4,7	
	4,2	
MVA	5,0	4,7 \pm 0,3 (6,6%)
	4,6	
	4,4	
CVG	4,6	4,5 \pm 0,1 (1,3%)
	4,5	
	4,5	
MVG	4,5	4,7 \pm 0,4 (8,1%)
	5,1	
	4,4	
CVC	5,8	6,0 \pm 0,2 (3,5%)
	6,1	
	6,2	
MVC	6,3	6,1 \pm 0,2 (3,3%)
	5,9	
	6,1	

Tabela 36. Razão eliminação/ciclização na fotólise de hexanofenona.

	E/C	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)
benzeno	4,6	4,6 \pm 0,1 (2,2%)
	4,7	
	4,5	
t-butanol	6,9	6,7 \pm 0,2 (3,0%)
	6,5	
	6,7	
CHA	5,3	5,2 \pm 0,3 (5,8%)
	5,4	
	4,9	
MHA	5,2	5,2 \pm 0,2 (3,8%)
	5,3	
	5,0	
CHG	5,2	5,2 \pm 0,1 (1,9%)
	5,2	
	5,3	
MHG	5,2	5,2 \pm 0,1 (1,9%)
	5,2	
	5,3	
CHC	6,0	6,3 \pm 0,4 (6,3%)
	6,1	
	6,7	
MHC	6,4	6,3 \pm 0,2 (3,2%)
	6,0	
	6,4	

Tabela 37. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de decanofenona.

	E/C	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)	<i>t/c</i>	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)
benzeno	3,7	3,9 ± 0,2 (5,1%)	4,0	3,8 ± 0,2 (5,3%)
	4,0		3,8	
	4,1		3,6	
<i>t</i> -butanol	4,8	4,9 ± 0,2 (4,1%)	1,4	1,5 ± 0,1 (6,7%)
	4,9		1,5	
	5,1		1,6	
CDA	4,7	4,4 ± 0,3 (6,8%)	2,7	2,4 ± 0,3 (12,5%)
	4,4		2,4	
	4,2		2,1	
MDA	4,6	4,5 ± 0,1 (2,2%)	2,5	2,4 ± 0,2 (8,3%)
	4,5		2,2	
	4,5		2,4	
CDG	4,6	4,3 ± 0,3 (7,0%)	2,2	2,3 ± 0,1 (4,3%)
	4,3		2,3	
	4,0		2,3	
MDG	4,7	4,4 ± 0,3 (6,8%)	3,0	2,4 ± 0,5 (20,8%)
	4,4		2,1	
	4,2		2,2	
CDC ₁ ^a	5,4	5,6 ± 0,2 (3,6%)	2,3	2,3 ± 0,1 (4,3%)
	5,7		2,3	
	5,6		2,2	
CDC ₁ ^b	5,2	5,3 ± 0,1 (1,9%)	2,1	2,1 ± 0,2 (9,5%)
	5,4		2,3	
	5,4		2,0	
MDC ₁	5,9	5,7 ± 0,2 (3,5%)	2,4	2,3 ± 0,1 (4,3%)
	5,7		2,2	
	5,5		2,3	

Tabela 37 cont. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de decanofenona.

	E/C	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)	<i>t/c</i>	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)
CDC ₂	5,0	5,1 ± 0,3 (5,9%)	2,1	2,2 ± 0,2 (9,1%)
	4,9		2,1	
	5,4		2,4	
MDC ₂	5,4	5,3 ± 0,3 (5,7%)	2,1	2,2 ± 0,2 (9,1%)
	5,0		2,4	
	5,6		2,1	

^a amostras não lavadas com hexano.

^b amostras lavadas com hexano.

Tabela 38. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de laurofenona.

	E/C	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)	<i>t/c</i>	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)
benzeno	3,0	2,8 ± 0,3 (10,7%)	3,7	3,3 ± 0,4 (12,1%)
	3,0		3,3	
	2,4		3,0	
<i>t</i> -butanol	5,0	5,0 ± 0,6 (12,0%)	1,4	1,4 ± 0,2 (14,3%)
	5,6		1,2	
	4,5		1,5	
CLA ^a	3,4	3,2 ± 0,3 (9,4%)	2,2	2,1 ± 0,1 (4,8%)
	2,9		2,0	
	3,2		2,0	
MLA ^a	3,3	3,2 ± 0,2 (6,2%)	2,1	2,1 ± 0,1 (4,8%)
	3,0		2,0	
	3,3		2,1	
CLA ^b	3,3	3,3 ± 0,1 (3,0%)	2,1	2,1 ± 0,4 (19,0%)
	3,4		1,7	
	3,2		2,4	
MLA ^b	3,3	3,2 ± 0,4 (12,5%)	1,9	2,0 ± 0,1 (5,0%)
	3,6		2,0	
	2,8		2,1	
CLG	3,3	3,3 ± 0,5 (15,2%)	2,0	2,1 ± 0,1 (4,8%)
	3,7		2,2	
	2,8		2,1	
MLG	3,6	3,5 ± 0,2 (5,7%)	2,0	2,1 ± 0,2 (7,5%)
	3,6		2,3	
	3,2		2,1	
CLC ₁	4,4	4,2 ± 0,3 (7,1%)	1,9	1,8 ± 0,1 (5,6%)
	3,8		1,8	
	4,4		1,7	

Tabela 38 cont. Razão eliminação/ciclização e *trans/cis* na fotólise de laurofenona.

	E/C	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)	<i>t/c</i>	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)
MLC ₁	3,8	3,7 ± 0,2 (5,4%)	2,2	2,2 ± 0,2 (9,1%)
	3,9		2,0	
	3,5		2,4	
CLC ₂	4,2	4,1 ± 0,2 (4,9%)	1,7	1,6 ± 0,1 (6,2%)
	3,9		1,6	
	4,2		1,5	
MLC ₂	3,7	3,7 ± 0,1 (2,7%)	1,9	1,8 ± 0,1 (5,6%)
	3,7		1,7	
	3,6		1,8	

^a amostras não desaeradas.

^b amostras desaeradas.

A distribuição dos produtos obtidos em benzeno e *t*-butanol concorda razoavelmente com valores da literatura^{63,89,90,100}. Nenhum outro produto além daqueles derivados das reações Tipo II foi detectado em qualquer dos sistemas investigados.

A fotólise de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona resulta na formação de acetofenona e nos ciclobutanóis correspondentes 1-fenilciclobutanol, *cis*- e *trans*-2-metil-1-fenilciclobutanol, *cis*- e *trans*-2-etil-1-fenilciclobutanol, *cis*- e *trans*-2-hexil-1-fenilciclobutanol, *cis*- e *trans*-2-octil-1-fenilciclobutanol, assim como na de olefinas, as quais não foram detectadas nas condições de análise, a exceção de 1-deceno.

Como discutido anteriormente, a absorção de luz ultravioleta por alquilarilcetonas leva a um processo de abstração intramolecular de hidrogênio γ pelo oxigênio carbonílico, gerando um birradical 1,4 como intermediário, que fornece produtos de eliminação e ciclização.

A reação de eliminação requer que o birradical seja capaz de atingir uma conformação na qual ambos os orbitais p, semipreenchidos, possam sobrepor-se significativamente com a ligação σ C2-C3. Se características estruturais impedem o birradical de assumir uma geometria com 100% de sobreposição, este fato deve dificultar a formação de produtos de eliminação. Uma vez que a ciclização é sempre competitiva, isto resulta em um aumento dos rendimentos de ciclização.

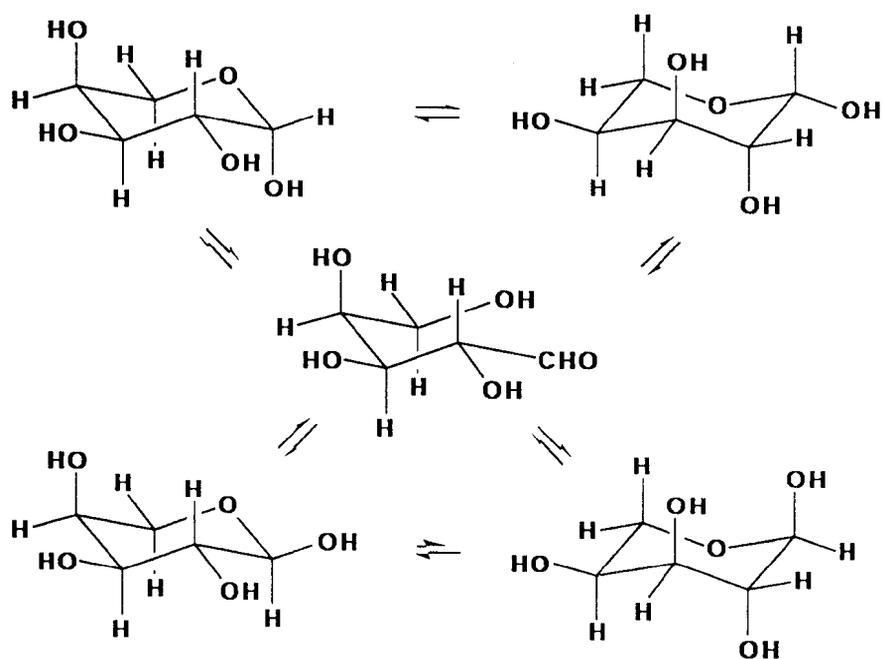
Por outro lado, o estado de transição para ciclização requer sobreposição dos dois centros radicalares. Em solventes polares (solventes que se comportam como bases de Lewis) a interação estérica entre a ligação hidrogênio com as moléculas do solvente e os substituintes na posição γ do birradical aumentam a energia de ativação para sobreposição dos centros radicalares, suprimindo a formação do *trans*-ciclobutanol correspondente⁶⁶.

A influência desses carboidratos na razão de produtos Tipo II de alquilarilcetonas deve ser analisada sob dois aspectos: efeitos de solvente (ligação hidrogênio) e efeitos de aprisionamento (adsorção ou encapsulamento) na reatividade do birradical.

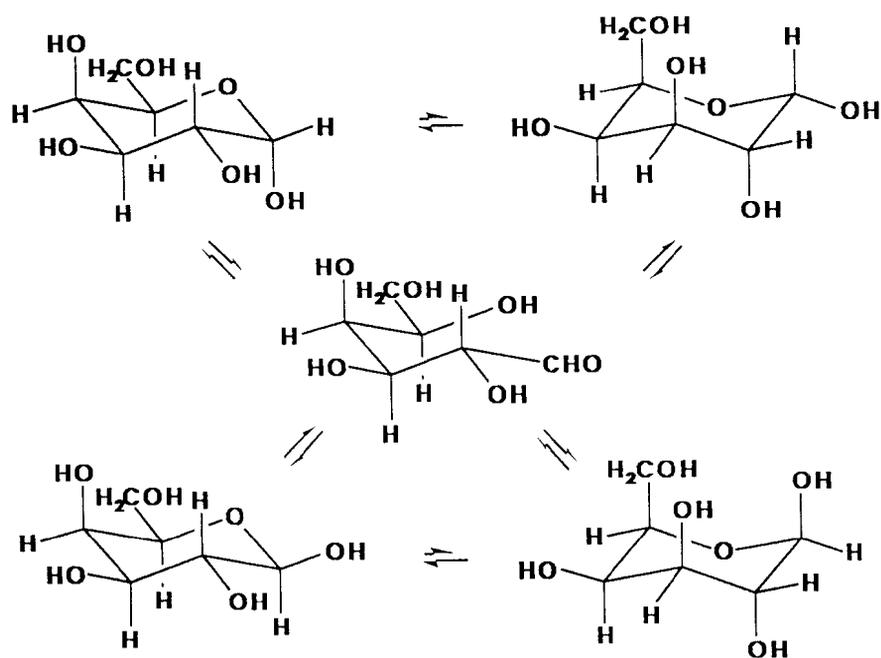
A estrutura dos carboidratos contém grupos hidroxila que poderiam efetuar ligações hidrogênio com o birradical 1,4 intermediário.

Arabinose e galactose são monossacarídeos, os quais em solução aquosa encontram-se em equilíbrio de suas estruturas acíclicas e cíclicas (formas piranosídicas ou furanosídicas). As formas piranosídicas são as mais estáveis, sendo estas apresentadas nos Esquemas 33 e 34 para arabinose e galactose, respectivamente.

No estado sólido prevalece a forma na qual o maior número de grupos volumosos encontra-se na posição equatorial, sendo que, para arabinose, a forma mais estável corresponde a uma α -arabinopiranosose, enquanto que para galactose, corresponde a uma β -galactopiranosose.



Esquema 33



Esquema 34

A fim de se investigar se no processo de liofilização ocorre algum tipo de organização entre alquililcetonas e estes carboidratos, efetuou-se a fotólise de dois conjuntos de amostras contendo cetona e carboidrato conforme descrito no item 2.4.2.

Os resultados apresentados nas Tabelas 33 a 38 indicam que a mistura das cetonas investigadas com arabinose e galactose, na ausência de solvente, produz efeitos semelhantes àqueles observados para amostras liofilizadas, isto é, os valores encontrados para a razão eliminação/ciclização em ambos os casos são os mesmos, dentro do erro experimental, concluindo-se que para estes carboidratos não deve existir efeito do tipo encapsulamento, como se observa em ciclodextrinas e amiloses.

Este efeito contrapõe-se àquele encontrado no estudo da emissão de fosforescência para β -fenilpropiofenona liofilizada com mono- e dissacarídeos, no qual foi encontrada uma diferença significativa no comportamento emissivo desta cetona em amostras liofilizadas ou em misturas em ausência de solvente¹⁰⁹.

Tais resultados sugerem que processos fotofísicos associados a cetonas adsorvidas em carboidratos são muito mais suscetíveis à influência do meio quando comparados a processos fotoquímicos.

Por outro lado, os valores encontrados de razão eliminação/ciclização para estas cetonas, nestes carboidratos, são intermediários àqueles obtidos em benzeno e *t*-butanol. Isto pode ser justificado pela existência de interações específicas entre a cetona e o carboidrato.

O microambiente experimentado pelas cetonas nestes carboidratos poderia restringir a rotação em torno da ligação σ C2-C3 no birradical 1,4 e deste modo aumentar o tempo de vida do birradical originalmente formado na conformação cisóide, a partir do qual reações de ciclização podem ocorrer. O tempo de vida dos birradicais 1,4 produzidos pela reação Tipo II de alquililcetonas é, em geral, de 30 a 100 ns^{32,50,53}. O birradical gerado a partir da cetona no estado excitado triplete tem que sofrer cruzamento entre sistemas

para o estado excitado singlete antes de reagir. Esta rotação pode ser restringida em tal extensão que o cruzamento entre sistemas pode ainda ser a etapa determinante nas reações do birradical. Tal interpretação é reforçada pelo fato de que a baixa temperatura não há formação de produtos de eliminação na fotólise de alquilarilcetonas em sílica⁷⁷, indicando que neste sistema a rotação é tão lenta que o tempo de vida da conformação cisóide do birradical originalmente formado é longo o suficiente para permitir a inversão de spin seguida pela ciclização ou transferência inversa de hidrogênio preferencialmente a partir desta conformação.

A análise das Tabelas 34 a 38 mostra que os valores de razão eliminação/ciclização em celulose são, em geral, ligeiramente mais altos do que nos outros carboidratos. Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que o arranjo cristalino em celulose dificultaria uma melhor disposição de moléculas de cetonas e carboidratos, o que significa uma redução da capacidade interativa entre cetona e carboidrato.

Celulose é um polímero não ramificado de D-glicose, contendo unidades de D-glicopiranosídeo unidas por pontes de oxigênio nas posições β -1,4. Esta configuração faz com que as cadeias da celulose sejam essencialmente lineares, não havendo possibilidade de se rearranjarem para estruturas helicoidais como o faz a amilose. O arranjo linear das unidades de glicose unidas em β apresenta uma distribuição uniforme dos grupos hidroxila ao longo da cadeia¹⁰⁴ (Figura 90).

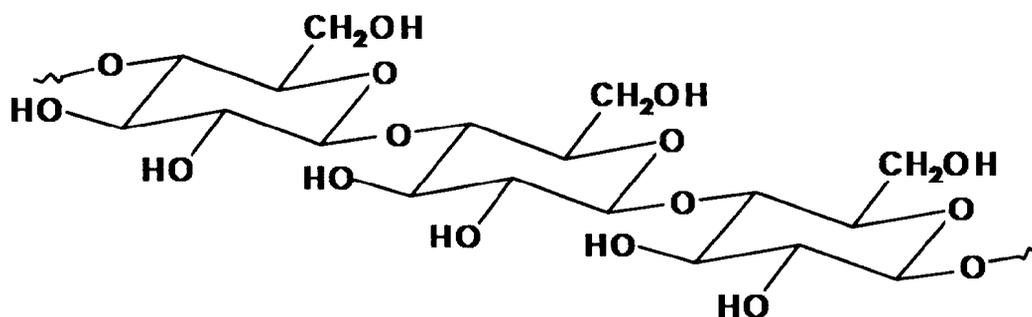


Figura 90

Quando duas ou mais cadeias de celulose entram em contato, os grupos hidroxila encontram-se na posição ideal para uni-las, formando pontes de hidrogênio. O entrelaçamento de muitas cadeias de celulose, deste modo, forma um polímero fibroso, insolúvel e rígido, o qual compõe a parede celular dos vegetais. Esta propriedade da celulose não é somente consequência das ligações glicosídicas β -1,4, mas também da estereoquímica da D-glicose em cada carbono quiral. Se unidades de D-galactose ou D-arabinose estivessem unidas de modo semelhante, provavelmente não forneceriam um polímero com propriedades como as da celulose.

A fotólise de alquilarilcetonas em celulose para cromatografia em camada fina fornece resultados mais próximos àqueles obtidos em arabinose e galactose para a razão eliminação/ciclização, não havendo efeito apreciável na razão *trans/cis*.

Os resultados obtidos para a fotólise de amostras de laurofenona em celulose, preparadas por embebição em metanol, referem-se a amostras não lavadas com hexano, uma vez que após este procedimento toda a cetona é removida da celulose.

A Tabela 39 mostra valores para a razão ciclização/eliminação na fotólise de α,α -dimetilvalerofenona nos diferentes sistemas investigados e ainda a razão Tipo II/Tipo I. A tabela inclui os resultados da fotólise em benzeno e *t*-butanol, os quais foram empregados como referência para meio apolar ou polar, respectivamente. A distribuição dos produtos obtidos nestes solventes concorda razoavelmente com valores da literatura¹⁰¹.

A fotólise de α,α -dimetilvalerofenona resulta na formação de isobutirofenona e *cise trans*-2,2,4-trimetil-1-fenilciclobutanol, como produtos da reação Tipo II, e benzaldeído e uma mistura de olefinas (não detectáveis nas condições de análise), como produtos da reação Tipo I.

Tabela 39. Razão Tipo II/Tipo I e ciclização/eliminação na fotólise de α,α -dimetilvalerofenona.

	(II)/(I)	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)	C/E	$\bar{M} \pm \sigma$ (erro relativo)
benzeno	2,6	2,3 \pm 0,3 (13,0%)	21,0	17,9 \pm 2,7 (15,1%)
	2,2		16,0	
	2,0		16,7	
t-butanol	8,6	8,7 \pm 2,0 (2,3%)	3,0	3,2 \pm 0,2 (6,2%)
	6,8		3,4	
	10,8		3,3	
C α A	<i>d,e</i>	<i>d,e</i>	<i>e</i>	<i>e</i>
M α A	63,0	62,7 \pm 6,5 (10,4%)	<i>e</i>	<i>e</i>
	69,0		22,0	
	56,0		27,0	
S α A	130,0	90,3 \pm 48,7 (53,9%)	42,3	31,1 \pm 12,9 (41,5%)
	105,0		34,0	
	36,0		17,0	
C α C ^a	1,8	1,9 \pm 0,1 (5,3%)	16,9	15,7 \pm 1,4 (8,9%)
	1,8		14,2	
	2,0		16,0	
C α C ^b	1,0	1,0 \pm 0,1 (10,0%)	1,5	1,2 \pm 0,3 (25,0%)
	0,9		0,9	
	1,0		1,2	
C α C ^c	0,9	0,9 \pm 0,1 (11,1%)	1,1	1,3 \pm 0,2 (15,4%)
	0,9		1,4	
	1,0		1,4	
M α C	74,5	59,4 \pm 15,2 (25,6%)	73,5	<i>e</i>
	59,5		<i>e</i>	
	44,2		32,6	

Tabela 39 cont. Razão Tipo II/Tipo I e ciclização/eliminação na fotólise de α,α -dimetilvalerofenona.

	(11)/(1) M \pm σ (erro relativo) C/E				M \pm σ (erro relativo)	
S α C	16,0	29,5	$\pm 12,3$	(41,7%)	52,3	113,3 \pm 55,5 (49,0%)
		32,2				128,0
		40,2				160,0

- a amostras não lavadas com hexano e não desaeradas.
- b amostras lavadas com hexano e não desaeradas.
- c amostras lavadas com hexano e desaeradas.
- d O pico correspondente a benzaldeído não foi observado.
- e o pico correspondente a isobutirofenona não foi observado.

Em alquilaricetonas α,α -dimetilsustituídas, a abstração intramolecular de hidrogênio compete com a clivagem α . O par de radicais formado por clivagem α , após o cruzamento entre sistemas, sofre desproporcionamento, resultando em produtos Tipo I, ou recombinação para regenerar a cetona no estado fundamental. Deste modo, a recombinação reduz a eficiência de formação de produtos Tipo I, já que a razão entre a constante de velocidade de desproporcionamento e a constante de velocidade de recombinação do par de radicais é dependente do ambiente¹¹⁵⁻¹¹⁹, sendo que ambientes de alta viscosidade levam os radicais a sofrerem recombinação em grande extensão¹²⁰.

Para a reação Tipo II de alquilaricetonas α,α -dimetilsustituídas, a competição entre eliminação e ciclização é melhor explicada pelo exame dos estados de transição para estas reações. O estado de transição para ciclização do birradical 1,4 requer a sobreposição dos centros radicalares. Contudo, o esqueleto carbônico provavelmente não é planar, de modo a minimizar as interações eclipsantes 1,2. O estado de transição mais favorável para eliminação requer uma sobreposição máxima dos centros radicalares com a ligação que está sendo rompida. Isto requer que os centros radicalares

estejam paralelos à ligação c C2-C3, o que resulta na eclipsação dos substituintes α com a hidroxila. Com base nestas observações, o birradical estaria provavelmente sujeito a interações eclipsantes 1,2 menos severas no estado de transição para ciclização que naquele para eliminação.

A influência desses carboidratos nos produtos Tipo I e Tipo II de α,α -dimetilvalerofenona deve ser analisada por efeitos de solvente (ligação hidrogênio) e efeitos de aprisionamento (adsorção ou encapsulamento) na reatividade tanto do estado excitado quanto do birradical.

Uma vez que a ligação hidrogênio do grupo hidroxila do birradical a moléculas do solvente efetivamente suprime a reabstração de hidrogênio que conduz à cetona no estado fundamental, o ambiente polar fornecido pela superfície destes carboidratos, devido a seus grupos hidroxílicos, poderia aumentar a eficiência da reação Tipo II e assim reduzir a proporção de produtos Tipo I em relação a produtos Tipo II. De fato, é o que se observa em misturas de α,α -dimetilvalerofenona e carboidratos homogeneizadas por um solvente inerte ($S\alpha A$, $S\alpha C$) e mesmo em misturas desta cetona e celulose em ausência de solvente ($M\alpha A$, $M\alpha C$). Além disso, baseado nos resultados obtidos na fotólise de alquilarilcetonas não substituídas em celulose, pode-se sugerir que um efeito de gaiola fornecido pela superfície da celulose aumente a eficiência de reações de recombinação do par de radicais produzido pela clivagem α , igualmente levando a rendimentos mais baixos de produtos Tipo I em relação a produtos Tipo II.

O efeito de gaiola observado em sólidos adsorventes como sílica gel confirmam estes resultados. A fotoquímica de *p*-alquildibenzilcetonas em sílica indica que a superfície da sílica fornece um ambiente de alta viscosidade que resultaria na restrição do movimento translacional do par de radicais, prevalecendo a recombinação sobre as reações do par de radicais⁷⁷ Este efeito reduz a eficiência de reação Tipo I.

Entretanto, o estudo do comportamento fotoquímico de α,α -dimetilvalerofenona em celulose, embebida em metanol durante a preparação, mostra resultados diferentes daqueles observados em solução e em arabinose

Neste caso, a percentagem de produtos Tipo I foi significativamente maior que aquela em benzeno.

Estudos de fosforescência a temperatura ambiente em celulose relacionam a restrição da desativação colisional, importante para a emissão de fosforescência, ao encapsulamento entre as cadeias celulosídicas^{121,122}.

Esta possibilidade existe devido às propriedades de gel inerentes a este carboidrato. Celulose sofre um embeбimento considerável na presença de agentes fortemente polares tais como água e álcool. O embeбimento resulta da formação de ligações hidrogênio entre moléculas do solvente e os grupos hidroxila da celulose, o que permitiria então a penetração das moléculas da sonda nos espaços intersticiais da celulose. Quando a celulose é seca, as ligações hidrogênio solvente-celulose são substituídas por ligações hidrogênio celulose-celulose, deixando as moléculas da sonda imobilizadas, podendo existir ligações hidrogênio entre a sonda e celulose^{123,124}.

Tais observações sugerem que o empacotamento de α,α -dimetilvalerofenona em celulose deve ser o responsável pelos resultados obtidos.

Estudos efetuados com ciclodextrinas sugerem que a recombinação prevalece sobre a reação dos pares de radicais na cavidade. Este fato pode ser atribuído a um efeito de gaiola da cavidade da ciclodextrina, onde uma percentagem maior de pares de radicais geminados reconstituirá a cetona no estado fundamental. Os baixos teores de produtos Tipo I em relação a produtos Tipo II de α,α -dimetilvalerofenona com β e γ -ciclodextrinas está de acordo com a hipótese de que a cetona está localizada nas cavidades destas ciclodextrinas, experimentando assim uma microviscosidade alta. Uma vez que o birradical interage com as hidroxilas presentes na borda da cavidade, o efeito do ambiente seria semelhante ao de uma "super gaiola", o que significa que a cetona sofre controle conformacional resultante da inclusão na cavidade da ciclodextrina. Contudo, para complexos de α,α -dimetilvalerofenona com α -ciclodextrina esta razão é comparável àquela encontrada em solventes

orgânicos, sugerindo que a cetona localiza-se apenas parcialmente no interior desta cavidade.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os efeitos da celulose sobre a fotoquímica de α,α -dimetilvalerofenona não são os mesmos que aqueles observados para ciclodextrinas.

Sugerimos que o empacotamento de α,α -dimetilvalerofenona em celulose suprime o movimento rotacional da cadeia alquílica da cetona no estado excitado triplete em alguma extensão. Em reações Tipo II, a abstração intramolecular de hidrogênio para formar o birradical 1,4, requer que a cetona no estado excitado triplete esteja arranjada em estado de transição de 6 membros, na conformação cisóide. Porém, esta conformação não é necessária para a clivagem α . A restrição do movimento rotacional deve reduzir a probabilidade da cetona no estado excitado triplete atingir uma conformação cisóide durante seu tempo de vida, aumentando a proporção de reação Tipo I em relação à Tipo II.

Para amostras desta cetona em celulose, embebida em metanol, as quais não foram lavadas com hexano, observou-se ainda um efeito de superfície, ou seja, a razão Tipo II/Tipo I é duas vezes maior em amostras não lavadas comparadas àquelas lavadas com hexano. Este resultado pode ser consequência da formação de produtos de moléculas situadas na superfície da celulose.

Tal efeito é consideravelmente mais importante para a razão ciclização/eliminação. Em amostras de α,α -dimetilvalerofenona em celulose, preparadas utilizando-se um solvente que não é capaz de embeber a celulose ($S_{\alpha C}$), a razão ciclização/eliminação encontrada foi de $113 \pm 55,5$, consequência de um efeito essencialmente de superfície na distribuição de produtos. Este efeito também foi observado quando da irradiação da mesma cetona em sílica⁷⁷.

Por outro lado, em amostras de α,α -dimetilvalerofenona em celulose, preparadas utilizando-se metanol, ou seja, um solvente que pode embeber o

carboidrato, e permite a inclusão da cetona nos seus espaços intersticiais, há uma redução acentuada no valor da razão ciclização/eliminação (1,2 + 1,3) para amostras lavadas posteriormente com hexano, a qual reflete agora tão somente o efeito da complexação na mobilidade conformacional do birradical 1,4, de modo análogo ao comportamento em silicalita⁸⁸.

Para o caso de amostras preparadas como descrito no parágrafo anterior, entretanto não lavadas com hexano, pode-se observar novamente um efeito da superfície na razão ciclização/eliminação (15,7. + 1,4), uma vez que neste caso, nem todas as moléculas que fornecem produto encontram-se nos interstícios da celulose.

Contudo, para alquilcetonas não substituídas, amostras em celulose lavadas e não lavadas com hexano produzem resultados semelhantes, o que indica que a inclusão em celulose não produz efeitos significativos no comportamento fotoquímico destas cetonas.

O comportamento fotoquímico de α,α -dimetilvalerofenona em celulose assemelha-se àquele observado em silicalita, onde a razão Tipo I/Tipo II é maior que 50⁸⁸. Este resultado indica que a cetona estaria linearmente disposta nos interstícios da celulose do mesmo modo que quando incluída nos canais de silicalita, porém o ambiente fornecido pela celulose deve ser muito menos restritivo, uma vez que neste carboidrato esta razão é de aproximadamente 1.

CONCLUSÕES

Para monossacarídeos, os valores de razão eliminação/ciclização obtidos na fotólise de alquilarilcetonas não substituídas são os mesmos para misturas contendo substrato e carboidrato e para amostras liofilizadas.

No caso de decanofenona e laurofenona foram também obtidas medidas de razão *trans*-ciclobutanol/*cis*-ciclobutanol, as quais apresentaram valor intermediário àquelas obtidas para benzeno e *t*-butanol.

Para α,α -dimetilvalerofenona em arabinose obteve-se uma razão de produtos que mostra claramente o favorecimento da reação Tipo II sobre a Tipo I. Por outro lado, o valor encontrado para a razão ciclização/eliminação, dentro do erro experimental, foi igual àquele obtido para benzeno.

Em misturas desta cetona e celulose, na presença e na ausência de solvente, também se observou uma clara preferência por produtos Tipo II em relação a Tipo I.

Em amostras de α,α -dimetilvalerofenona em celulose, embebida em metanol durante a preparação, as quais não foram lavadas posteriormente com hexano, a razão Tipo II/Tipo I se compara àquela em benzeno. Entretanto, a fotólise de complexos entre esta cetona e celulose, lavados com hexano, resulta em uma razão Tipo II/Tipo I menor do que aquela obtida em benzeno. Tal efeito é mais significativo quando se observa a razão ciclização/eliminação para estes mesmos sistemas.

BIBLIOGRAFIA

1. R. G. Norrish, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1521 (1937).
2. N. C. Yang e D. -H. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2913 (1958).
3. P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **4**, 168 (1971).
4. C. Walling e M. J. Mintz, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1515 (1967).
5. H. J. Roth e M. H. El Raie, *Tetrah. Lett.*, 2445 (1970).
6. H. J. Roth e M. H. El Raie, *Arch. Pharm. (Weiheim, Ger.)* **305**, 213 e 219 (1972).
7. P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **22**, 83 (1989).
8. M. A. Meador, *J. Org. Chem.* **50**, 420 (1985).
9. H. A. Carless e S. Mwesigyer-Kibende, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1673 (1987).
10. R. Breslow e M. Winnik, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3083 (1969).
11. A. Henne e H. Fischer, *Angew. Chem., intern. Ed. Eng.* **15**, 435 (1976).
12. K. Schaffner et al., *Helv. Chim. Acta* **45**, 1261 (1962).
13. K. Schaffner et al., *Helv. Chim. Acta* **46**, 1599 (1963).
14. N. J. Turro, em "Modern Molecular Photochemistry"; The Benjamin / Cummings Co., Inc. 1978, Cap 10, p 185.
17. P. J. Wagner, em "Molecular Rearrangements in the Ground and Excited States"; P. de Mayo Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1980, Cap 20, p 381-444.
18. P. J. Wagner, A. E. Kemppainen e H. N. Schott, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5604 (1973).
19. P. J. Wagner e A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5898 (1968).
20. E. J. Baum, J. K. S. Wan e J. N. Pitts Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2652 (1966).
21. J. N. Pitts Jr., D. R. Burley, J. C. Mani e A. D. Broadbent, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5902 (1968).
22. N. C. Yang e R. Dusenbery, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5899 (1968).
23. P. J. Wagner e H. N. Schott, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5383 (1969).
24. P. J. Wagner, A. E. Kemppainen e H. N. Schott, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5280 (1970).
25. P. J. Thomas e E. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 7675 (1976).
26. M. Berger, E. MacAlpine e C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 5147 (1978).

27. M. V. Encina, E. A. Lissi, E. Lemp, A. Zanocco e J.C.Scaiano, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 1856 (1983).
28. P. J. Wagner e T. Nakahira, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8474 (1973).
29. J. C. Scaiano e J.C. Selwyn, *Macromolecules* **14**, 1723 (1981).
30. J.C. Selwyn e J.C. Scaiano, *Polymer* **21**, 1365 (1980).
31. J. C. Netto Ferreira, W. J. Leigh e J. C. Scaiano, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 2617 (1985).
32. J. C. Scaiano, E. A. Lissi e M. V. Encina, *Rev. Chem. Intermed.* **2**, 139 (1978).
33. P. J. Wagner e J. M. McGrath, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3849 (1972).
34. R. A. Caldwell e P. M. Fink, *Tetrah. Lett.*, 2987 (1969).
35. P. L. Wagner e A. F. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5896 (1968).
36. P. J. Wagner e P. A. Kelso, *Tetrah. Lett.*, 4151 (1969).
37. P. J. Wagner, P. A. Kelso e A. E. Kemppainen, *Mol. Photochem.* **2**, 81 (1970).
38. C. Walling, em "Molecular Rearrangements", P. de Mayo Ed., Wiley-Interscience: New York, 1963, p 448.
39. R. H. Hesse, *Adv. Free-Radical Chem.* **1**, 83 (1969).
40. P. J. Wagner, P. A. Kelso, A. E. Kemppainen e R. G. Zepp, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7500 (1972).
41. J. C. Dalton e N. J. Turro, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **21**, 499 (1970).
42. A. K. Dawes, J. C. Dalton e N. J. Turro, *Mol. Photochem.* **3**, 71 (1971).
43. D. Severance, B. Pandey e H Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 3231 (1987).
44. J. P. Colpa e D. J. Stehlik, *J. Chem. Phys.* **81**, 163 (1983).
45. F. D. Lewis, R. W. Johnson e E. R. Kory, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6100 (1974).
46. C. Walling e A. Padwa, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1597 (1963).
47. P. J. Wagner, R. G. Zepp, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4958 (1971).
48. P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.* **66**, 1 (1976).
49. P. J. Wagner, B. P. Giri, J. C. Scaiano, D. L. Ward, E. Gabe e F. L. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 5483 (1985).
50. R. D. Small Jr. e J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem.* **81**, 2126 (1977).
51. R. D. Small Jr. e J. C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 246 (1978).
52. J. C. Scaiano, *Tetrah.* **38**, 819 (1982).
53. R. D. Small Jr. e J. C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* **50**, 431 (1977).

54. R. D. Small e J.C. Scaiano, *J. Photochem.* **6**, 453 (1976).
55. R. D. Small e J.C. Scaiano, *J. Phys. Chem.* **81**, 828 (1977).
56. P. J. Wagner, P. A. Kelso e R. G. Zepp, *J. Amer. Chem.Soc.* **94**, 7480 (1972).
57. P. J. Wagner e R. G. Zepp, *J. Amer. Chem.Soc.* **94**, 287 (1972).
58. M. V. Encinas, P. J. Wagner e J. C. Scaiano, *J. Amer. Chem.Soc.* **102**, 1357 (1980).
59. J. C. Scaiano, *Accounts Chem. Res.* **15**, 252 (1982).
60. P. J. Wagner, P. A. Kelso, A. E. Kempainen, J. M. McGrath, H. N. Schott e R. G. Zepp, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7506 (1972).
61. P. J. Wagner e A. E. Kempainen, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7495 (1972).
62. F. D. Lewis e T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5896 (1968).
63. F. D. Lewis e T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3852 (1972).
64. F. D. Lewis e T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6670 (1970).
65. F. D. Lewis e J. G. Magyar, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5973 (1973).
66. P. J. Wagner, I. Kochevar e A. E. Kempainen, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7489 (1972).
67. P. J. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5898 (1967).
68. F. Wöhler, *Pogg. Ann.* **12**, 253 (1828).
69. V. Ramamurthy e R. Venkatesan, *Chem. Rev.* **87**, 433 (1987).
70. A. W. Kohlshutter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **105**, 121 (1918).
71. M. D. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 386 (1975).
72. M. D. Cohen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50**, 1 (1979).
73. J. A. Slivinskas e J. E. Guillet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **11**, 3043 (1943).
74. J. R. Scheffer, M. Garcia-Garibay e O. Nalamasu, em "Organic Photochemistry"; Albert Padwa, Ed, vol. 6, p. 249.
75. S. Ariel, V. Ramamurthy, J. R. Scheffer e J. Trotter, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 6959 (1983).
76. N. J. Turro, M. Grätzel e A. N. Braun, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 675 (1980).
77. N. J. Turro, *Tetrah.* **43**, 1589 (1987).
78. V. Ramamurthy, *Tetrah.* **42**, 5753 (1986).
79. N. J. Turro, I. R. Gould, M. B. Zimmt e C. C. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 484 (1985).
80. D. G. Whitten, J. C. Russel e R. H. Schmehl, *Tetrah.* **38**, 2455 (1982).

81. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.* **9**, 99 (1913).
82. N. Ramnath, V. Ramesh e V Ramamurthy, *J. Photochem.* **31**, 75 (1985).
83. J. K. Thomas, *Chem. Rev.* **80**, 283 (1980).
84. J. C. Scaiano e J. Selwyn, *Photochem. Photobiol.* **34**, 29 (1981).
85. N. J. Turro, R. -C. Liu e M. F. Chow, *Photochem. Photobiol.* **26**, 413 (1977).
86. P. R. Worsham, D. W. Eaker e D. G. Whitten, *Photochem. Photobiol.* **100**, 7091 (1978).
87. J. R. Winkle, P. R. Worsham, K. S. Schanze e D. G. Whitten, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 3951 (1983).
88. N. J. Turro e P. Wan, *Tetrah. Lett.* **25**, 3655 (1984).
89. V. Ramamurthy, D. R. Corbin e D. F. Eaton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1213(1989).
90. P. C. Goswami, P. de Mayo, N. Ramnath, G. Bernard, N. Omkaran, J. R. Scheffer e Y.-F. Wong, *Can. J. Chem.* **63**, 2719 (1985).
91. A. Villiers, *C. R. Acad. Sci.* **112**, 536 (1891).
92. F. Schardinger, *Wien. Klin. Wochensh.* **17**, 207 (1904).
93. T. J. Ward e D. W. Armstrong, *J. Liq. Chrom.* **9**, 407 (1986).
94. J. Tabuschi, *Acc. Chem. Res.* **15**, 66 (1982).
95. A. Hybl, R. E. Rundll, E. E. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2779 (1965).
96. W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 344 (1980).
97. R. Breslow e P. Campbell, *Bio-org. Chem.* **1**, 140 (1971).
98. M. Komiyama e H. Hirai, *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 174 (1984).
99. J. Tabushi, K. Yamamura, K. Kawabuco e K. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 1019 (1979).
100. M. S. Syamala, G. Dasaratha Reddy, B. Nageswara Rao e V. Ramamurthy, *Curr. Sci.* **55**, 875 (1987).
101. G. Dasaratha Reddy, B. Jayasrel e V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **52**, 3107 (1987).
102. S. Singh, G. Usha, C. -H. Tung, N. J. Turro e V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **51**, 941 (1986).
103. G. Dasaratha Reddy, G. Usha, K. V. Ramanathan e V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **51**, 3085 (1986).
104. R. Morrison e R. Boyd, em "Organic Chemistry"; Allyn and Bacon, Inc., Boston: 1973, Cap. 35, p. 1325-29.

105. B. R. Suddaby, N. Dominey, Y. Hui e D. G. Whitten, *Can. J. Chem.* **63**, 1315 (1985).
106. H. Nakatami, K.-I. Shibata, H. Kondo e Hiromi, *Biopolym.* **16**, 2363 (1977).
107. Y Hui, X. Chen, J. Gu e X. Jiang, *Sci. Sin. (Engl. ed) Ser. B* **25**, 698 (1982).
108. Y.Hui, J. R. Winkle e D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **87**, 23 (1983).
109. H. L. Casal, J. C. Netto Ferreira e J. C. Scaiano, *J. Incl. Phenom* **3**, 395 (1985).
110. M. Lissel, B. Neumann e S. S. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, 263 (1987).
111. M. E. Rose e R. A. Johnstone, "Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists, Cambridge University Press, Cambridge (1982).
112. R. J. Abraham, J. Fischer e P. Loftus, "Introduction to NMR Spectroscopy"; John Wiley: New York, 1988.
113. E. Breitmaier e W. Voelter, "Carbon - 13 NMR Spectroscopy : High - Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry "; 3^a ed., VCH, Weinheim : 1987.
114. A. E. Derome, "Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Pergamon Press: Cambridge, 1982.
115. S. F. Nelsen e P. D. Barlett, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 137 (1966).
116. J. M. McBride, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6302 (1971).
117. A. B. Jaffe, R. J. Skinner e J. M. McBride, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8510 (1972).
118. H. Schuh e H. Fischer, *Helv. Chem. Acta* **61**, 2463 (1978).
119. H. Schuh e H. Fischer, *Helv. Chem. Acta* **61**, 2130 (1978).
120. D. D. Tanner e P. M. Rahim, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 225 (1982).
121. D. L. McAleese e R. B. Dunlap, *Anal. Chem.* **56**, 2244 (1984).
122. J. C. Netto Ferreira e J. C. Scaiano, 3^a Encontro Regional de Química, SBQ, RJ (1986).
123. J. P. Casey, "Pulp and paper : chemical and chemical tecnologia "; Interscience : Nova York, 1966, vol.1, p. 17-37.
124. R. T. Parker, R. S. Freedlander e R. B. Dunlap, *Anal. Chim. Acta* **119**, 189 (1980).