

FOTOQUÍMICA DE α -FENOXIACETOFENONA EM SOLVENTES ORGÂNICOS E
COMPLEXADA COM CICLODEXTRINAS.

NANCI CÂMARA DE LUCAS

FOTOQUÍMICA DE α -FENOXIACETOFENONA EM SOLVENTES ORGÂNICOS E
COMPLEXADA COM CICLODEXTRINAS.

NANCI CAMARA DE LUCAS

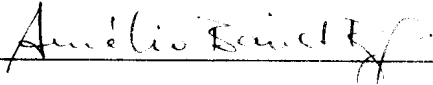
APROVADA EM 04 / 03 / 91 .

Prof. Dr. David E. Nicodem

Prof. Dr. Aurélio B. B. Ferreira

Prof. Dr. José Carlos Netto-Ferreira

Prof. Dr. Victor M. Rumjanek (suplente)


Aurélio B. B. Ferreira
Le... de H...

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

FOTOQUÍMICA DE α -FENOXIACETOFENONA EM SOLVENTES ORGÂNICOS E
COMPLEXADA COM CICLODEXTRINAS.

NANCI CÂMARA DE LUCAS

Sob a orientação do Professor
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
março de 1991.

"Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena".

Fernando Pessoa

A minha família,
Althair, Alice, Almir e Aline.

AGRADECIMENTOS

Ao professor, orientador, e amigo Dr. José Carlos Netto-Ferreira, cuja orientação e estímulo tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Aurélio Baird Ferreira, pela amizade, estímulo e ajuda constante durante a realização deste trabalho.

Aos professores Drs. Raimundo Braz Filho e Silas Varella Fraiz Júnior, aqueles que me iniciaram na Ciência.

Aos professores Drs. Victor Marcos Rumjanek, Leila Vilela Alegrio, Ceres Maria Rezende Gomes, Edna Cruz Fantini, Mário Geraldo de Carvalho, Anselmo Alpande de Moraes e Octávio Augusto Ceva Antunes, cujas amizades se revelaram nas mais valiosas colaborações prestadas no decorrer da execução deste trabalho.

A Dorinha, Cris e Bia pela grande ajuda, e demais amigos da pós-graduação, pela amizade e convivência harmoniosa.

Ao professor Silvio Martins Júnior, e demais professores, funcionários e colegas do Departamento de Química do ICE da UFRRJ, pela confiança e apoio demonstrados.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, CNPq, CAPES e FAPERJ, pela oportunidade concedida.

Ao Instituto de Química da UFRJ, pela obtenção de espectros e análises cromatográficas.

INDICE

	Página
INDICE DE TABELAS	XI
INDICE DE FIGURAS	XIV
SUMÁRIO	XVIII
ABSTRACT	XIX

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2. PROCESSOS FOTOQUÍMICOS INTRAMOLECULARES DA CARBONILA EXCITADA	2
1.2.1. ABSTRAÇÃO DE HIDROGENIO	2
1.2.2. CLIVAGEM α	4
1.2.3. CLIVAGEM β	5
1.3. SUPRESSÃO INTRAMOLECULAR DO TRIPLETE DA CARBONILA POR FENILA NA POSIÇÃO β	7
1.4. FOTOQUÍMICA DE α -FENOXIACETOFENONA	13

1.5.	SISTEMAS ORGANIZADOS	15
1.5.1.	COMPOSTOS PARA INCLUSÃO	16
1.5.2.	CICLODEXTRINAS	22
1.5.2.1.	FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS CARBONILADOS COMPLEXADOS COM CDs	30
1.6.	OBJETIVO	62

CAPITULO 2. EXPERIMENTAL

2.1.	APARELHOS	64
2.2.	REAGENTES	66
2.3.	SÍNTESES	66
2.3.1.	α -Fenoxiacetofenona	66
2.3.2.	Cumaranona	67
2.3.3.	<i>orto</i> -Hidroxidesoxibenzoína	68
2.4.	PREPERAÇÃO DOS COMPLEXOS ENTRE CICLODEXTRINAS E α -FENOXIACETOFENONA	73
2.4.1.	Complexos Binários	73
2.4.2.	Complexo Ternário α -FAF/ β -CD/ciclopentanol	73
2.5.	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO α -FAF/ β -CD EM SOLUÇÃO POR RMN ^1H	74
2.6.	DETERMINAÇÃO DA RAZÃO DO COMPLEXO α -FAF/ β -CD EM SOLUÇÃO AQUOSA POR RMN ^1H	76
2.7.	DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO PARA O COMPLEXO α -FAF/ β -CD POR ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA	77

2.8. SOLUÇÃO PADRÃO - ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA COM FASE GASOSA	79
2.9. FOTÓLISES	80
2.9.1. α-FAF em Solventes Orgânicos	80
2.9.1.1. α -FAF em Metanol	85
2.9.1.2. α -FAF em Acetonitrila	86
2.9.1.3. α -FAF em Benzeno	87
2.9.1.4. α -FAF em Isopropanol	88
2.9.1.5. α -FAF em <i>tert</i> -Butanol	89
2.9.1.6. α -FAF em Hexano	90
2.9.2. Complexo entre α-FAF/β-CD no Estado Sólido	91
2.9.2.1. α -FAF/ β -CD em Ar	91
2.9.2.2. α -FAF/ β -CD em Nitrogênio	92
2.9.2.3. α -FAF/ γ -CD em Ar	94
2.9.2.4. α -FAF/ β -CD em Nitrogênio	95
2.9.3. Complexo entre α-FAF/CD em Solução Aquosa	96
2.9.3.1. α -FAF/ β -CD em Solução Aquosa	96
2.9.3.2. α -FAF/ γ -CD em Solução Aquosa	98
2.9.4. Complexo entre α-FAF/β-CD/ciclopentanol no Estado Sólido	99
2.9.5. Cristais de α-FAF	101
2.9.6. Mistura Mecânica de α-FAF/β-CD e α-FAF/γ-CD	102

CAPITULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. SÍNTESES	105
----------------------	-----

3.2. EVIDÊNCIAS PARA FORMAÇÃO DO COMPLEXO α-FAF/β-CD EM SOLUÇÃO AQUOSA	107
3.3. INFLUÊNCIA DO MEIO NA FOTOQUÍMICA DE α-FAF	115
3.4. CONCLUSÕES	131
 B I B L I O G R A F I A	 134

INDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Diâmetros internos e altura (Å) das CDs	26
Tabela 2. Algumas propriedades físicas para as CDs	26
Tabela 3. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das alquilarilcetonas 40 a 43	38
Tabela 4. Reação do tipo II de Norrish de alquilarilcetonas: Efeito do meio na razão eliminação/ciclização (E/C)	42
Tabela 5. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das dibenzilcetonas 48 e 49	45
Tabela 6. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das dibenzilcetonas 50 a 54 (em solventes orgânicos e em β -CD)	47
Tabela 7. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das α -alquildesoxibenzoínas	51
Tabela 8. Distribuição de produtos obtidos na fotólise dos éteres alquilbenzoínicos 62 a 67	58

Tabela 9.	Deslocamento químico (Hz) dos prótons da β -CD	77
Tabela 10.	Absorção no UV de α -FAF complexada com β -CD, a 249 nm	78
Tabela 11.	Área dos componentes da solução padrão determinada por cromatografia com fase gasosa	79
Tabela 12.	Solventes e tempos utilizados na irradiação de α -FAF	81
Tabela 13.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em metanol	85
Tabela 14.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em acetonitrila	86
Tabela 15.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em benzeno	87
Tabela 16.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em isopropanol	88
Tabela 17.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em <i>terc</i> -butanol	89
Tabela 18.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em hexano	90
Tabela 19.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em ar	91
Tabela 20.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em nitrogênio	93
Tabela 21.	Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em ar	94

Tabela 22. Areas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em nitrogênio	95
Tabela 23. Areas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em solução aquosa	96
Tabela 24. Areas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em solução aquosa	98
Tabela 25. Areas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD/ciclopentanol no estado sólido	99
Tabela 26. Efeito do solvente sobre o parâmetro Y	120
Tabela 27. Efeito da ciclodextrina sobre o parâmetro Y	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1.	(a) Estrutura da molécula de β -CD; (b) Unidade glicopiranosídica constituinte das CDs; (c) Representação esquemática de uma molécula de CD	24
Figura 2.	Representação esquemática da catálise de β -CD na carboxilação de fenóis	29
Figura 3.	Geometrias propostas para benzenos dissubstituídos em cavidades de CDs	31
Figura 4.	Geometria proposta para o complexo entre β -CD/ <i>m</i> -dodeciloxifenilalila	36
Figura 5.	Espectro de EM para o produto obtido na síntese de <i>o</i> -hidroxidesoxibenzoína	69
Figura 6.	Espectro de RMN ^1H para o produto obtido na síntese de <i>o</i> -hidroxidesoxibenzoína	70

Figura 7.	Espectro de IV para o produto obtido na síntese de <i>o</i> -hidroxidesoxibenzoína	71
Figura 8.	Cromatograma para o produto obtido na síntese de <i>o</i> -hidroxidesoxibenzoína	72
Figura 9.	(a) Deslocamento químico (ppm) dos prótons da β -CD; (b) deslocamento químico (ppm) dos prótons da β -CD complexada com α -FAF	75
Figura 10.	Espectro de absorção no UV para uma solução $1,88 \times 10^{-4}$ M de α -FAF em água	78
Figura 11.	Cromatograma da solução padrão	80
Figura 12.	Espectro de massa para <i>o</i> -hidroxidesoxibenzoína	82
Figura 13.	Espectro de massa para <i>p</i> -hidroxidesoxibenzoína	83
Figura 14.	Espectro de massa para 1,4-difenil-1,4-butanodiona	84
Figura 15.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em metanol	85
Figura 16.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em acetonitrila	86
Figura 17.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em benzeno	87
Figura 18.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em isopropanol	88
Figura 19.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em <i>tert</i> -butanol	89
Figura 20.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em hexano	90

Figura 21.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em ar	92
Figura 22.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em nitrogênio	93
Figura 23.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação dos complexo entre α -FAF/ γ -CD em ar	94
Figura 24.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação dos complexo entre α -FAF/ γ -CD em nitrogênio	95
Figura 25.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em solução aquosa	97
Figura 26.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação dos complexo entre α -FAF/ γ -CD em solução aquosa	98
Figura 27.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação dos complexos entre α -FAF/ β -CD/ciclopentanol	100
Figura 28.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de cristais de α -FAF	101
Figura 29.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação da mistura mecânica α -FAF/ β -CD	102
Figura 30.	Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação da mistura mecânica α -FAF/ γ -CD	103

Figura 31. Deslocamento químico para os prótons da β -CD em função da razão molar α -FAF/ β -CD	110
Figura 32. Gráfico de $\Delta\delta$ versus a/b para o complexo α -FAF/ β -CD	114
Figura 33. Estrutura proposta para o complexo α -FAF/ β -CD indicando as posições relativas para os hidrogênios da β -CD	125
Figura 34. Espectro de massa para o ácido benzóico	127

SUMÁRIO

Investigou-se a fotoquímica de α -fenoxiacetofenona em diferentes solventes orgânicos, bem como complexada com ciclodextrinas. As observações principais foram: (a) o aumento do poder doador de hidrogênio do solvente usado leva a um aumento na formação dos produtos provenientes de abstração intermolecular de hidrogênio; (b) em complexos sólidos com ciclodextrinas esta reação leva preferencialmente à formação dos produtos de recombinação. Já em complexos em solução aquosa a preferência é pela formação de produtos derivados da abstração de hidrogênio.

ABSTRACT

The photochemistry of α phenoxyacetophenone was investigated, in different organic solvents, as well as complexed with cyclodextrins. The main observations were: (a) increasing the hydrogen donation ability of the solvent leads to an increase in formation of products derived from intermolecular hydrogen abstraction; (b) in solid cyclodextrin complexes, this reaction leads preferentially to recombination products, whereas in aqueous solution of these complexes the trend is to hydrogen abstraction products.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1. 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.

Cetonas apresentam absorção no ultra-violeta próximo e uma vez que elas se encontrem no estado eletronicamente excitado diversos processos podem ocorrer:

- conversão interna a estados excitados de menor energia;
- cruzamento entre sistemas singlete-triplete;
- emissão de luz (fluorescência ou fosforescência);
- decaimento não radiativo ao estado fundamental;
- transferência de energia de excitação a um outro cromóforo;
- formação de produtos.

Tais processos ocorrem via dois possíveis estados eletronicamente excitados, dependendo da estrutura da cetona e do solvente envolvido. Assim, a absorção de um fóton por parte de cetonas alifáticas produz um estado excitado de mais baixa energia com característica $n\pi^*$, no qual um elétron do orbital não ligante n do oxigênio é promovido a um orbital anti-ligante π^* . Neste

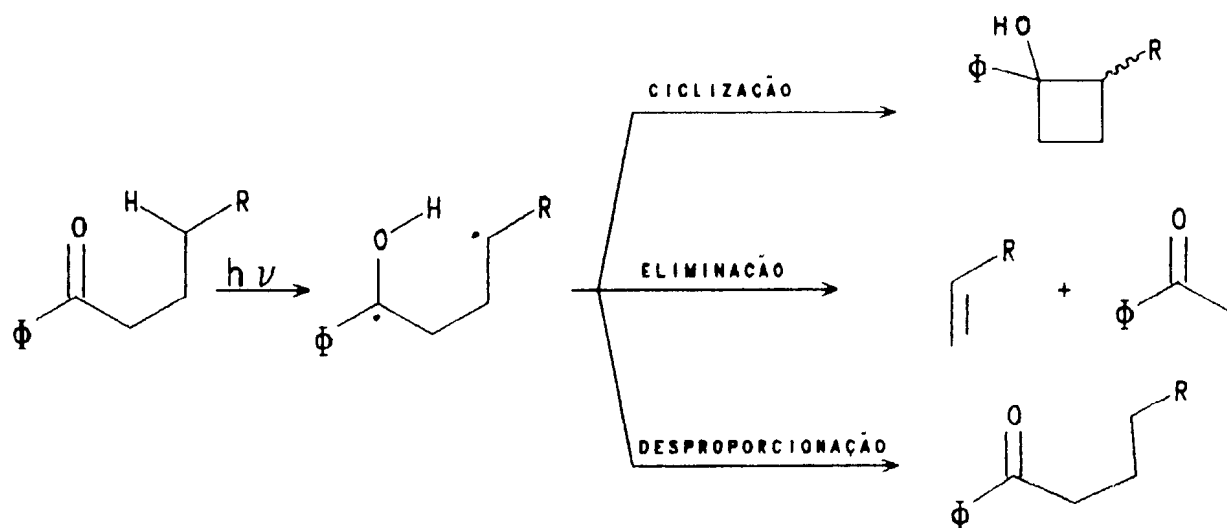
caso, o átomo de oxigênio da carbonila excitada apresenta caráter eletrofílico. A outra transição possível é aquela que envolve a promoção de um elétron contido no orbital molecular π ao orbital antiligante π^* . Nestas cetonas a transição $\pi\pi^*$ é de energia muito mais alta quando comparada à $n\pi^*$. Para cetonas alifáticas o rendimento quântico de cruzamento entre sistemas varia com a estrutura da cetona, podendo apresentar valores no intervalo de 0,1 - 1,0¹.

Já em cetonas conjugadas, como alquilarilcetonas, nas quais o cruzamento entre sistemas singlete e triplete é unitário², os estados triplete $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ diferem em energia por poucas kcal/mol (por ex. acetofenona apresenta $E_T = 72$ kcal/mol^{1,3} para o seu triplete $n\pi^*$ ao passo que seu estado triplete $\pi\pi^*$ se situa 75 kcal/mol acima do estado fundamental¹). A introdução de grupos metila ou metoxila no anel aromático destas cetonas geralmente acarreta a inversão destes estados, sendo conhecido o fato de que alquilarilcetonas substituídas por grupos metoxila em posição *para* no anel fenila apresentam estado excitado triplete de menor energia com caráter $\pi\pi^*$ ⁴. A polaridade do solvente também afeta os níveis relativos de energia triplete em cetonas conjugadas com grupo fenila, com o estado de característica $\pi\pi^*$ sendo estabilizado por solventes de alta constante dielétrica^{4,5}, práticos ou não.

1. 2. PROCESSOS FOTOQUÍMICOS INTRAMOLECULARES DA CARBONILA EXCITADA.

1. 2. 1. ABSTRAÇÃO DE HÍDROGÊNIO.

A abstração intramolecular de hidrogênio pelo oxigênio da carbonila de cetonas excitadas é um dos processos primários mais estudados do ponto de vista fotoquímico. Os exemplos mais comuns dizem respeito às cetonas que possuem hidrogênio γ e, nestes casos, o intermediário primário formado, o birradical-1,4, fornece produtos de ciclização (ciclobutanóis), eliminação (cetona e olefina) e desproporção (regenerando a cetona original), conforme o Esquema 1. Estas reações são também conhecidas como reações tipo II de Norrish^{6,7}.

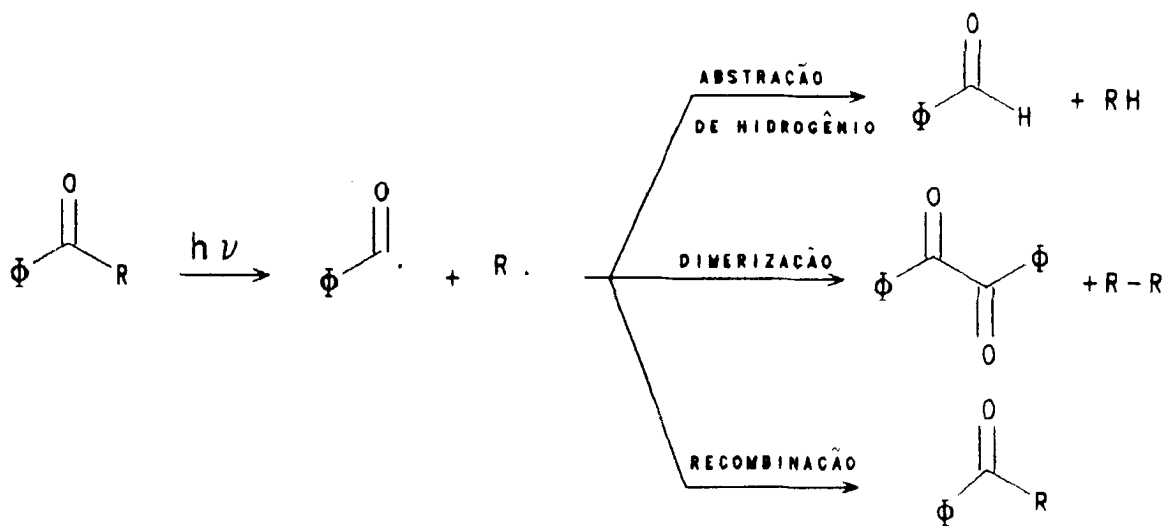


Esquema 1

Um processo similar ocorre com alquilaril- ou diaril-cetonas contendo substituintes alquila na posição *orto*. Como no caso anterior, estas cetonas excitadas levam à formação de um birradical-1,4 por abstração de hidrogênio do grupo alquila. Este birradical decai à mistura de enóis correspondentes, os quais regeneram a cetona original⁸.

1. 2. 2. CLIVAGEM α

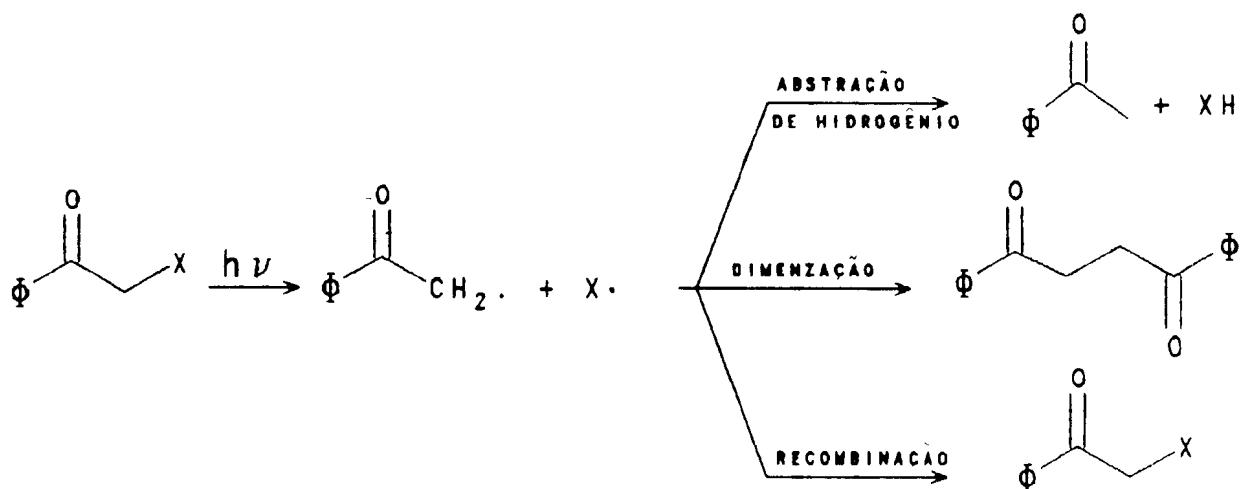
Denomina-se processo tipo I de Norrish à quebra da ligação α à carbonila que ocorre em cetonas excitadas e que leva à formação de um par de radicais. As reações mais comuns apresentadas por estes radicais são as de abstração intermolecular de hidrogênio e de dimerização, gerando novos produtos, ou de recombinação, regenerando a cetona original^{6,7} (Esquema 2).



Esquema 2

1. 2. 3. CLIVAGEM β

Cetonas que possuem substituintes (X) adequados na posição α podem, sob irradiação ultravioleta, sofrer clivagem beta homolítica, levando ao correspondente par de radicais. Estes radicais podem formar novos produtos por abstração intermolecular de hidrogênio ou dimerização, bem como sofrer recombinação para regenerar a cetona original (Esquema 3).



Esquema 3

Dentre os bons grupos de saída ($\text{X}\cdot$) para este tipo de reação encontram-se os radicais sulfonato⁹, haleto^{10,11}, tiofenoxila¹²⁻²⁰ e fenoxila²¹⁻³². Em alguns casos ($\text{X} = \text{SAr}^{19}$, OAr^{26}) a reação de recombinação ocorre com rearranjo, gerando novos produtos.

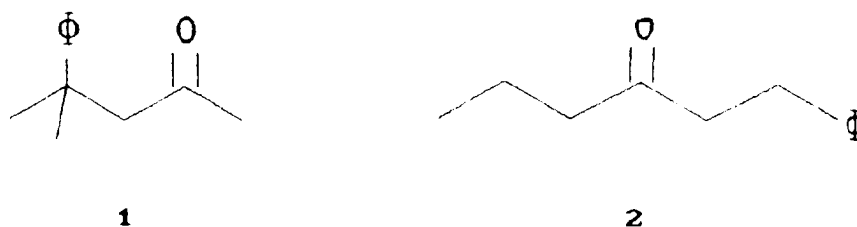
1. 3. SUPRESSÃO INTRAMOLECULAR DO TRIPLETE DA CARBONILA POR FENILA NA POSIÇÃO β .

A presença de grupo fenila substituído na posição *beta* de cetonas aromáticas ou alifáticas resulta em grande redução do tempo de vida para o triplete destas cetonas. Normalmente a reatividade fotoquímica não é competitiva com o processo de desativação do estado excitado responsável por estas reações, quando se comparam estas cetonas a sistemas que não apresentam tal substituição.

O estudo da reação tipo II de Norrish em β,γ -difenilbutirofenona³³ foi o primeiro realizado com cetonas contendo substituinte fenila na posição *beta*. Para esta cetona o tempo de vida do estado excitado triplete corresponde a 1/5 do valor encontrado para γ -fenilbutirofenona^{34,35}. Da mesma forma, os tempos de vida para os estados excitados triplete de β -fenilbutirofenona e de β,γ -difenilbutirofenona são significativamente mais curtos do que aqueles para as cetonas análogas sem o substituinte fenila em *beta*³⁶. O processo rápido de desativação do estado excitado destas cetonas, em solução, deve envolver rotação da molécula até que seja atingida uma conformação conveniente para o entrosamento da carbonila excitada com o grupo β -fenila. Desta forma, o decaimento do estado triplete provavelmente envolveria uma interação direta, do tipo transferência de carga, entre o anel aromático e a carbonila

excitada $n\pi^*$, que, como dito anteriormente, apresenta caráter eletrofilico.

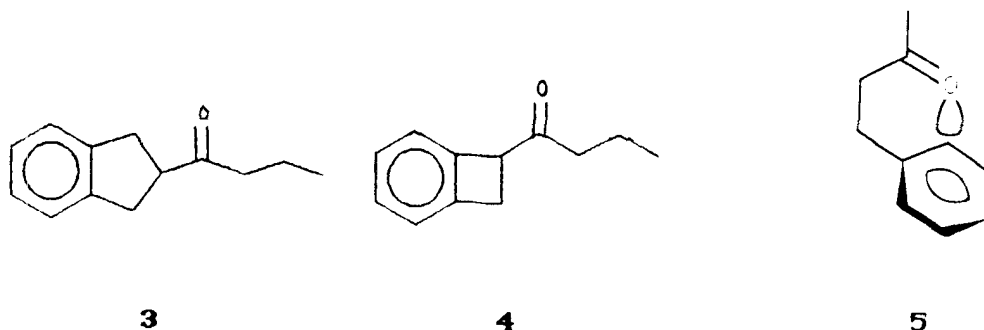
Embora as cetonas 1 e 2 sofram reações tipo II de Norrish da mesma forma que outras alqui- ou arilcetonas, estas β -fenilcetonas reagem apenas via estado excitado singleto^{37,38}.



A ausência de reatividade apresentada pelos tripletes das cetonas 1 e 2 pode estar ligada a um acoplamento intercromofórico considerável entre os grupos carbonila e fenila conforme proposto para os casos anteriores, o que acarretaria uma supressão intramolecular da excitação localizada na carbonila. Esta desativação está relacionada à supressão intermolecular do estado excitado triplete de cetonas quando substâncias aromáticas são usadas como solvente^{39,40}.

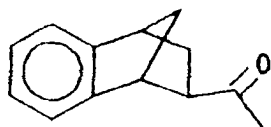
Considerando a estrutura das cetonas 3 e 4, e o fato de que estas cetonas têm constante de velocidade de desativação mais alta do que a de cetonas análogas, como 2-pentanona ou 2-hexanona, pode-se concluir que o tipo de interação fenila/carbonila presente nestas cetonas é do tipo n. de estrutura 5, na qual o orbital n do

oxigênio, eletrofilico por ter tido um de seus elétrons promovido a um orbital antiligante π^* , como descrito acima, satisfaz a sua deficiência eletrônica interagindo com a nuvem π do grupo fenila situado na posição *beta* como sugerido em estudos de auto-supressão de benzofenonas contendo substituintes doadores de elétrons^{41,42}. Este tipo de exciplexo intramolecular, 5, pode ser usado para explicar o comportamento fotoquímico das cetonas 1 a 4.

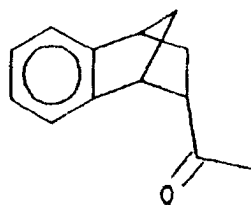


Outros estudos em sistemas semi-rígidos parecem concordar com esta idéia. Os 2-acetilnorbonanos 6 e 7 foram irradiados em benzeno e apenas o isômero *exo*, 6, forneceu produto, sendo a espécie *endo*, 7, inerte nas mesmas condições⁴³. Com o objetivo de se determinar a influência do grupo fenila substituído em *beta* na reatividade da carbonila (em relação a geometria de ambos os cromóforos), a fotoquímica dos compostos 8 a 11 foi investigada⁴⁴. Os resultados da irradiação destes isômeros confirmam a proposta de desativação do estado excitado tripleto,

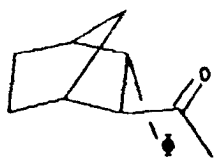
via um exciplexo de estrutura 5, uma vez que os isômeros *trans*, 8 e 9, são bem mais reativos que os isômeros *cis*, 10 e 11.



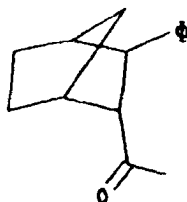
6



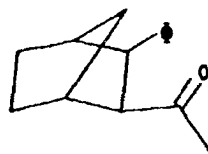
7



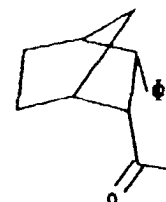
8



9



10

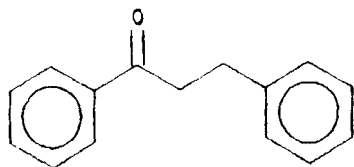


11

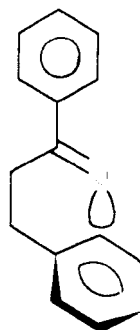
Outras cetonas contendo substituintes fenila em posição *beta* também apresentam baixa reatividade quando irradiadas. Assim, 2,2-dimetil-3-fenilpropiofenona é inativa frente à reação tipo I de Norrish⁴⁵, enquanto que a fotodegradação de copolímeros benzalacetofenona-estireno^{46,47} e polifenilvinilcetonas com metacrilatos de β -fenilpropiofenona⁴⁸ contendo substituinte hidroxila na posição 4, apresenta baixos rendimentos quânticos

($\phi = 0,1$, comparado com $\phi = 0,3$ para polímeros de poli-vinil cetona).

O estudo da fotorredução de β -fenilpropiofenona (12), revelou que esta cetona é essencialmente estável em solventes que são bons doadores de hidrogênio^{36,49-58}. A fotoestabilidade de 12 também está relacionada a um eficiente processo de supressão intramolecular do triplete da carbonila pelo anel fenila situado em *beta*. Esta desativação requer que 12 atinja uma conformação do tipo 12a onde a proximidade entre os cromóforo carbonila e fenila é máxima.



12

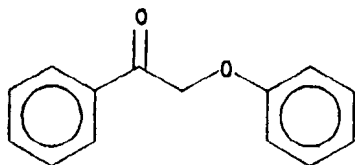


12a

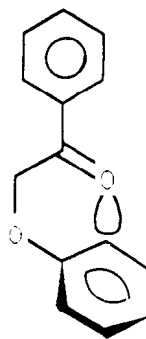
Seguindo os estudos do estado excitado triplete de 12, uma série de derivados desta cetona com substituintes no anel fenila em *beta* foi estudada por emissão de fosforescência e por fotólise de pulso com laser de nanossegundo⁵⁴. Nenhum efeito considerável sobre o tempo de vida do triplete foi observado nesta série. Um aumento da viscosidade do solvente, assim como a

introdução destas moléculas em sistemas onde o movimento molecular é severamente restrito (por exemplo, pela inclusão em canais de zeólitas⁵⁵ e em cavidades de ciclodextrinas⁵⁶), acarreta um aumento considerável no tempo de vida do seu estado excitado triplete, podendo-se concluir que este processo de desativação é controlado pela habilidade do substrato em atingir a conformação necessária à desativação, 12a. Neste caso, é a facilidade de rotação da ligação C₂-C₃ a responsável pela eficiência do processo de desativação.

A fotoquímica de α -fenoxiacetofenona (13, α -FAF) mostra que este sistema também apresenta um caso interessante de desativação intramolecular do seu estado excitado triplete²⁶. Este processo de desativação é uma ordem de grandeza mais rápido que para o caso de 12, sendo esta diferença consequência da substituição de um grupo metilénico em 12 por um átomo de oxigênio. Isto acarreta um decréscimo na energia da conformação 13a quando comparada à 12a, na qual há possibilidade de interação eclipsante entre os grupos CH₂. Também o fato da ligação C-O em 13 ser mais curta do que a ligação C-C em 12 pode facilitar a aproximação do grupo carbonila excitado ao sistema aromático π em 13a.



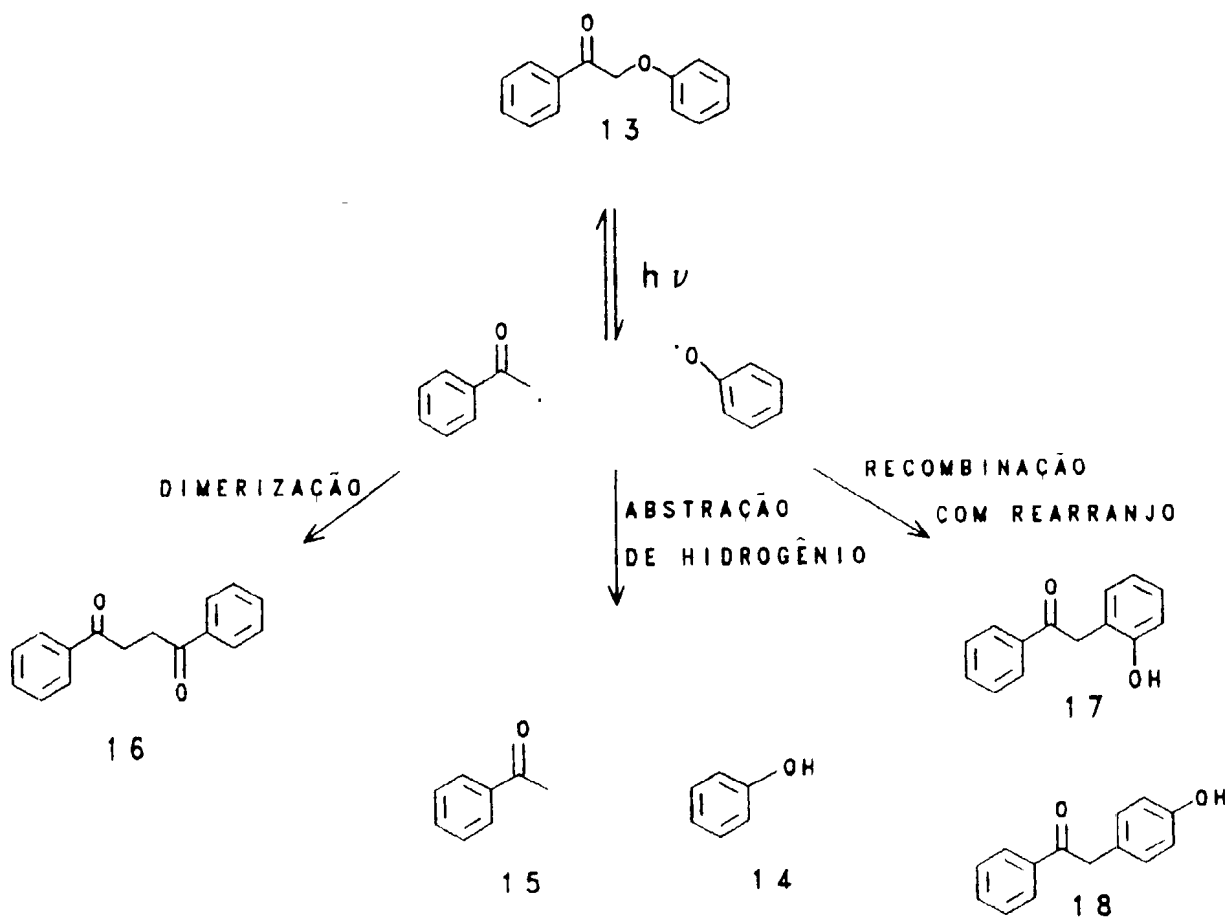
13



13a

1. 4. FOTOQUÍMICA DE α -FENOXIACETOFENONA.

α -Fenoxiacetofenona (13) quando irradiada em benzeno sofre clivagem *beta* com rendimento quântico de 0.003, dando origem aos radicais fenacila e fenoxila, que levam à formação de fenol (14) e acetofenona (15) (por abstração intermolecular de hidrogênio), 1,4-difenil-1,4-butanodiona (16) (por difusão e dimerização dos radicais fenacila) e *orto*- (17) e/ou *para*-hidroxidesoxibenzoína (18) (por recombinação com rearranjo daqueles radicais) (Esquema 4)²⁶. Apesar do baixo rendimento quântico para clivagem *beta*, como consequência do eficiente processo competitivo de desativação, a reação é consideravelmente rápida²⁶, ocorrendo com uma constante de velocidade estimada em $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.



Esquema 4

A introdução de substituintes polares no anel aromático do grupo fenoxila de α -FAF leva a uma variação dramática na constante de velocidade de clivagem β ²⁸, sem no entanto alterar a natureza dos produtos. Assim, no caso de substituição por grupo hidroxila na posição *para*, $k_r = 27,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, ao passo que *para*-ciano apresenta $k_r = 0,28 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. De forma geral, substituintes doadores de elétrons estabilizam o radical fenoxila⁵⁷ formado a partir da clivagem β de α -FAF.

A introdução de grupamento metoxila na posição *para* do grupo benzoila de α -FAF leva a uma mudança no estado excitado de energia mais baixa, que agora passa a apresentar característica $\pi\pi^*$ ²⁷. Para esta cetona obteve-se um valor de $k_r = 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ para clivagem β , o que pode ser interpretado em termos de uma reatividade preferencial no estado $\pi\pi^*$ para este processo²⁷.

1. 5. SISTEMAS ORGANIZADOS

Apesar do grande esforço, os químicos orgânicos têm obtido um sucesso muito menor no desenvolvimento de novas sínteses quando se compara o seu trabalho à atividade da natureza. De forma geral, nas reações orgânicas, o reagente ataca o substrato ao acaso; ao contrário, nas reações bioquímicas, há o envolvimento de enzimas que orientam o reagente, o que as torna seletivas. A maior

parte das reações catalisadas por enzimas se comporta de maneira seletiva: são seletivas na escolha do substrato, são seletivas no tipo de reação química e são seletivas na região de ataque à molécula do substrato.

O grande aumento de publicações sobre "seletividade em reações químicas" demonstra o interesse e a importância deste campo da química orgânica, uma vez que muitas aplicações surgiram, com grande sucesso, em química sintética, farmacêutica e industrial.

Diversos sistemas são usados para "organizar" os reagentes e dentre os mais notáveis estão⁵⁸ : micelas, microemulsões, cristais líquidos, sólidos adsorventes e compostos para inclusão. Através destes sistemas são impostas restrições parciais ao substrato, limitando a geometria dos estados de transição possíveis e, conseqüentemente, diminuindo o número de produtos potenciais efetivamente formados.

1. 5. 1. COMPOSTOS PARA INCLUSÃO

A reatividade de moléculas incorporadas em compostos para inclusão, formando os chamados "complexos de inclusão", tem sido bastante investigada. Estes complexos de inclusão possuem um componente, o sequestrante, que admite em sua cavidade um outro componente, o sequestrado, sem que nenhuma ligação covalente seja formada. A força condutora do processo de complexação resulta da

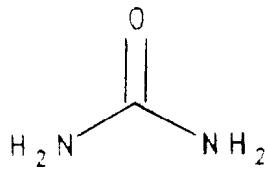
combinação de ligações por pontes de hidrogênio, interações Van der Waals e efeitos hidrofóbicos.

Uma característica importante da espécie sequestrante nos complexos de inclusão é a existência de cavidades de dimensões definidas e um meio ambiente com características diferentes do encontrado em soluções homogêneas, resultando em um comportamento químico peculiar para as moléculas neles incluídas; assim, a reatividade das moléculas pode ser modificada por diferentes efeitos (hidrofobicidade, por exemplo), assemelhando-se muito ao modo pelo qual enzimas ligam-se ao substrato.

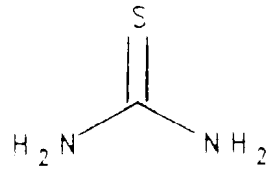
A cavidade do sequestrante pode ser intrínseca à sua rede cristalina (ex.: ciclodextrinas) ou ser formada durante o processo de complexação (ex.: uréia). Montimorilonitas, kadinitas, zeólitas e grafites são exemplos de sequestrantes inorgânicos, os quais não serão objeto desta introdução.

A gama de sequestrantes orgânicos é extremamente ampla, incluindo uréia (19)⁵⁹, tiouréia (20)⁶⁰, ácido desoxicólico (21)⁶¹, ácido apocólico (22)⁶², tri-O-timotideo (23)⁶³, compostos de Dianin (24)⁶⁴, amiloses (25)⁶⁵ e ciclodextrinas (26)⁶⁶ e seus derivados^{67, 68}, dos quais nos dedicaremos exclusivamente ao estudo de complexos de inclusão formados por ciclodextrinas.

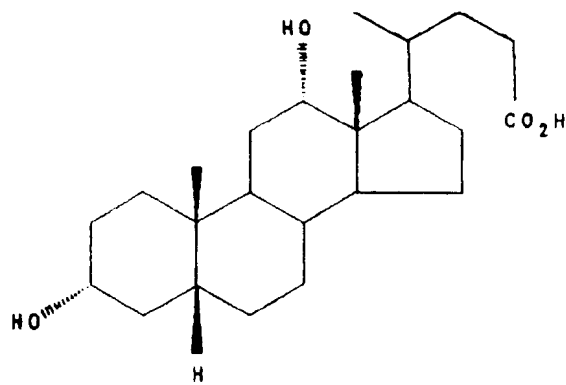
Recentemente novos sistemas que permitem a inclusão de compostos orgânicos foram sintetizados, podendo-se citar entre outros os macrocíclicos 27 a 30⁶⁹⁻⁷¹.



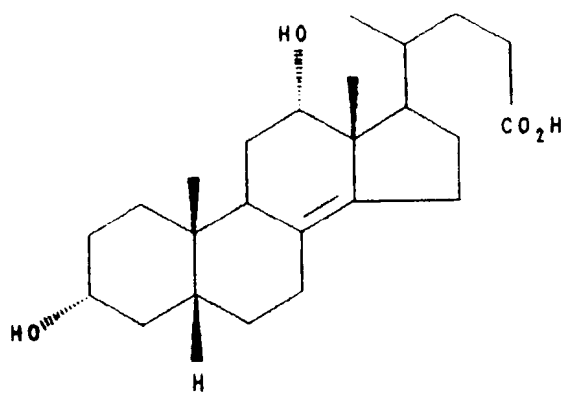
19



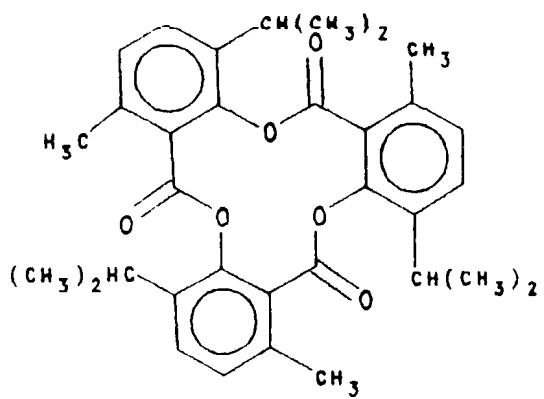
20



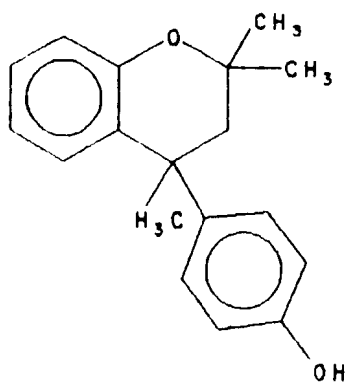
21



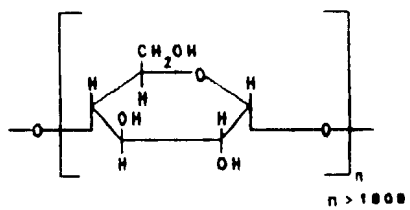
22



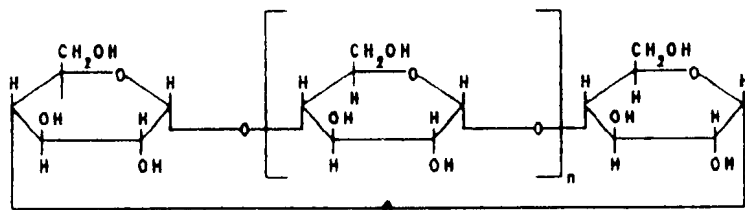
23



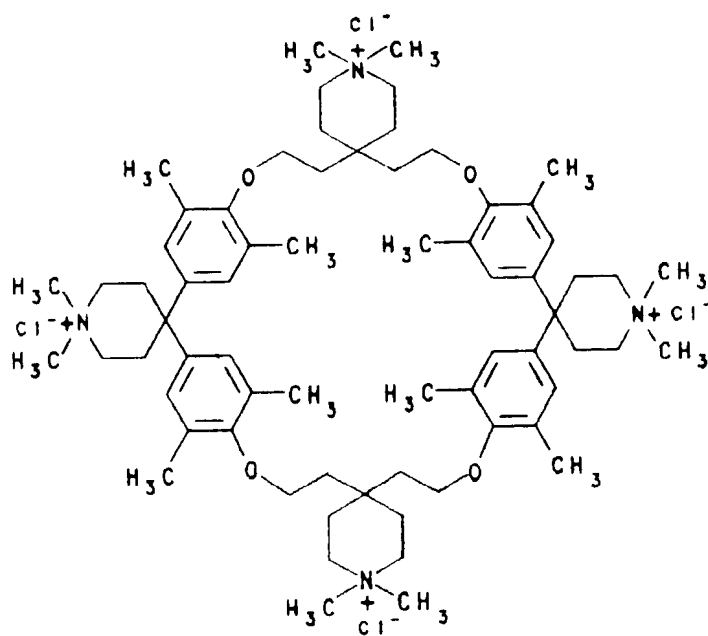
24



25



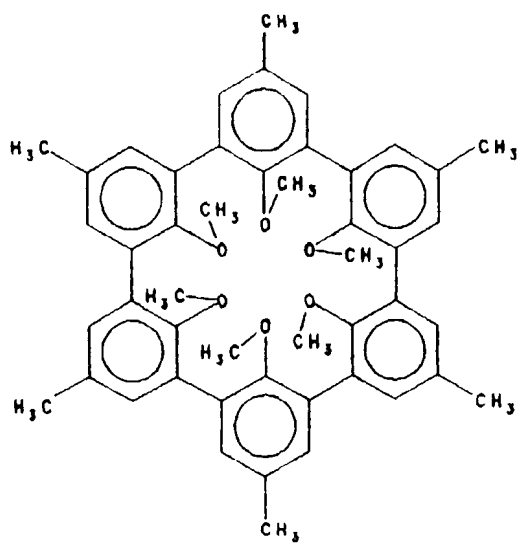
26



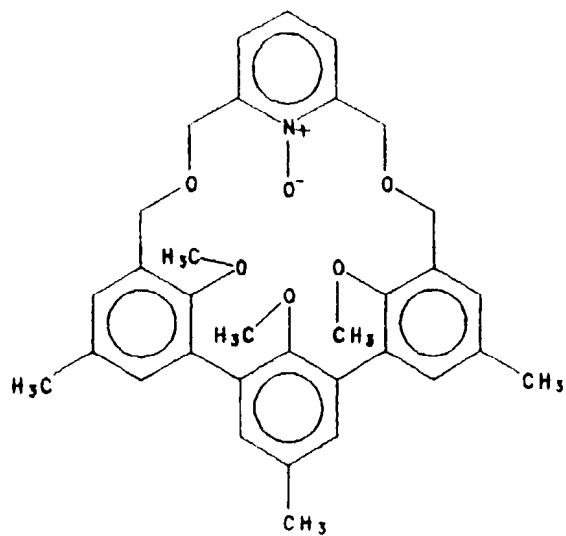
4. H₂O

27

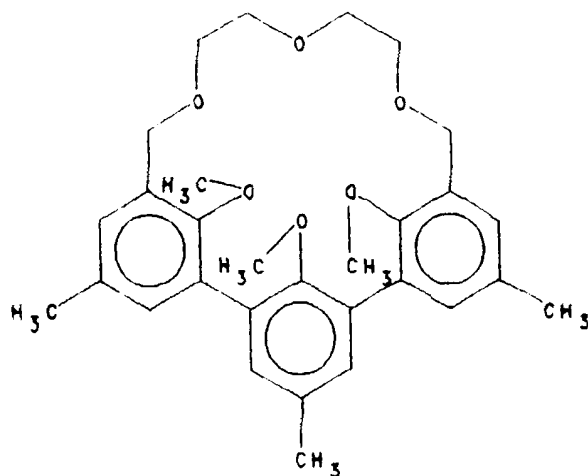
20



28



29



30

1. 5. 2. CICLODEXTRINAS.

Entre os compostos mais usados para a formação de complexos de inclusão estão as ciclodextrinas (CDs), que são oligossacarídeos cíclicos obtidos a partir da degradação enzimática do amido. Isoladas em 1891 por Villiers⁷², foram caracterizadas em 1904 por Schardinger⁷³ como polímeros cíclicos de D-glicose, sendo que recentemente foi demonstrado que o processo de degradação é feito por ação da amilase de *Bacillus macerans*.⁷⁴ Entretanto esta enzima não é muito específica quanto ao sítio de hidrólise, obtendo-se anéis com diferentes números de unidades de glicose, sendo mais comuns os que apresentam seis (α -CD), sete (β -CD) ou oito (γ -CD) unidades, com a forma dos anéis assemelhando-se a de um cone truncado. A estrutura e a estereoquímica das CDs foram estabelecidas por estudos de difração de raios X⁷⁵, através dos quais foi determinado que estas

moléculas anulares possuem os grupos hidroxilas primários situados na parte mais estreita do tronco do cone, ao passo que as hidroxilas secundárias encontram-se situadas na parte mais larga deste tronco (Figura 1). Assim, as hidroxilas se situam nas extremidades do cone, tornando as CDs solúveis em água. Por outro lado, o interior da cavidade apresenta caráter hidrofóbico devido ao alinhamento dos hidrogênios C(3)-H e C(5)-H e pela ligação éter O(4). Em solução aquosa, portanto, estas cavidades proporcionam uma matriz hidrofóbica em um ambiente hidrofílico, descrito pelo termo "ambiente micro-heterogêneo". Assim, CDs em solução aquosa podem formar complexos de inclusão com uma ampla variedade de moléculas, limitadas exclusivamente por restrições estéricas.

As cavidades das CDs apresentam constantes dielétricas (ϵ) dependente do seu tamanho. Assim, para β -CD foi medido um valor de $\epsilon = 48$ enquanto que, para γ -CD $\epsilon = 55$ ⁷⁶.

Uma propriedade importante das CDs é a quiralidade: β -CD é dextrorrotatória com $[\alpha]_D^{25} +162^\circ$ ⁷⁷. Os seus grupos hidroxila podem interagir estereosseletivamente com moléculas quirais e assim funcionar como fase estacionária para resolução ótica em processos cromatográficos (cromatografia de camada fina ou líquida de alta eficiência)⁷⁸⁻⁸⁰.

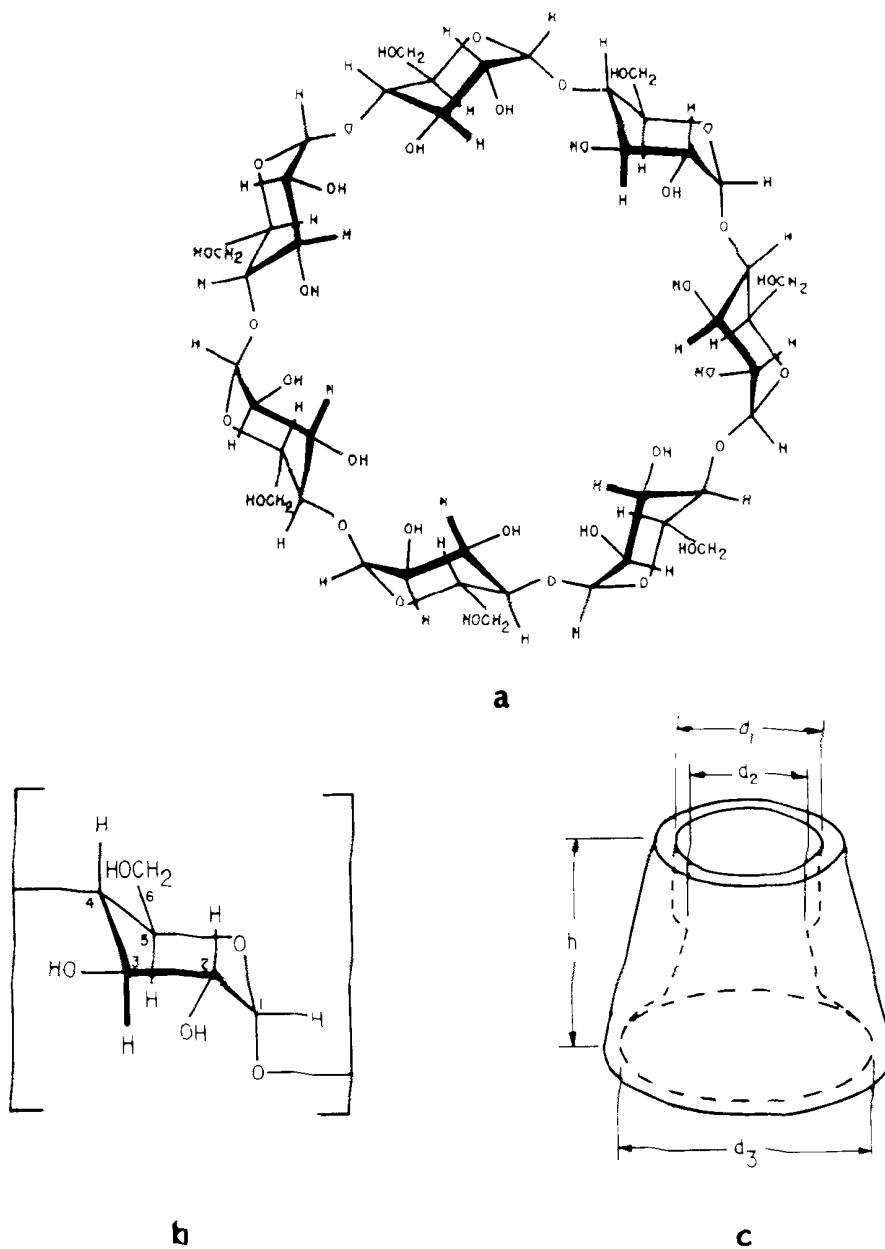


Figura 1. (a) Estrutura da molécula de β -CD; (b) Unidade glicopiranosídica constituinte das CDs; (c) Representação esquemática de uma molécula de CD.

A molécula do sequestrado não precisa penetrar completamente na cavidade do sequestrante a fim de formar complexos de associação, e as razões molares sequestrante:sequestrado, embora sejam tipicamente de 1:1, podem ser 2:1 (γ -CD:pireno)⁸¹ ou 1:2 (γ -CD:antracenos contendo grupos sulfônicos e carboxílicos)^{82, 83}.

Complexos de inclusão de razão molar conhecida podem precipitar de soluções aquosas de CD quando excesso de sequestrante é adicionado. Os precipitados de complexos de α -, β - e γ -CD podem ter dois modos de empacotamento na rede cristalina, os quais são descritos como gaiola ou canal, de acordo com a estrutura da cavidade⁸⁴. No complexo do tipo canal as moléculas de CD são empilhadas umas sobre as outras, enquanto que no cristal do tipo gaiola a cavidade de uma molécula de CD é bloqueada em ambos os lados formando cavidades isoladas.

Em contraste com outros sequestrantes orgânicos, em que a formação do complexo ocorre exclusivamente no estado sólido, as CDs, por possuírem uma cavidade molecular rígida, formam complexos de inclusão estáveis tanto em solução quanto no estado sólido. É importante ressaltar que as reações que envolvem complexos moleculares em solução podem ser complicadas pelo fato de que o complexado está em equilíbrio com as espécies livres.

A diferença básica entre os complexos em solução e no estado sólido é que naqueles a molécula incluída possui uma certa flexibilidade, o que não ocorre no complexo sólido devido ao firme

arranjo das moléculas.

As dimensões das diversas CDs - diâmetro interno na parte mais estreita do toro (d_1), menor diâmetro interno (d_2), diâmetro interno na parte mais larga do toro (d_3) e altura (h) (Figura 1c) - estão listadas na Tabela 1, enquanto a Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas das CDs.

Tabela 1^a. Diâmetros internos e altura (Å) das CDs⁵⁸.

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

(a) d_1 , d_2 , d_3 e h estão representados na Fig. 1c.

Tabela 2. Algumas propriedades físicas das CDs^{76,85}.

CD	Peso molecular	solubilidade ^a (g/ml)	$[\alpha]_D^{25}$	ϵ
α	972	14,5	150,5 \pm 0,5	-
β	1135	1,8	162,5 \pm 0,5	48
γ	1297	23,2	177,4 \pm 0,5	55

(a) Solubilidade em água.

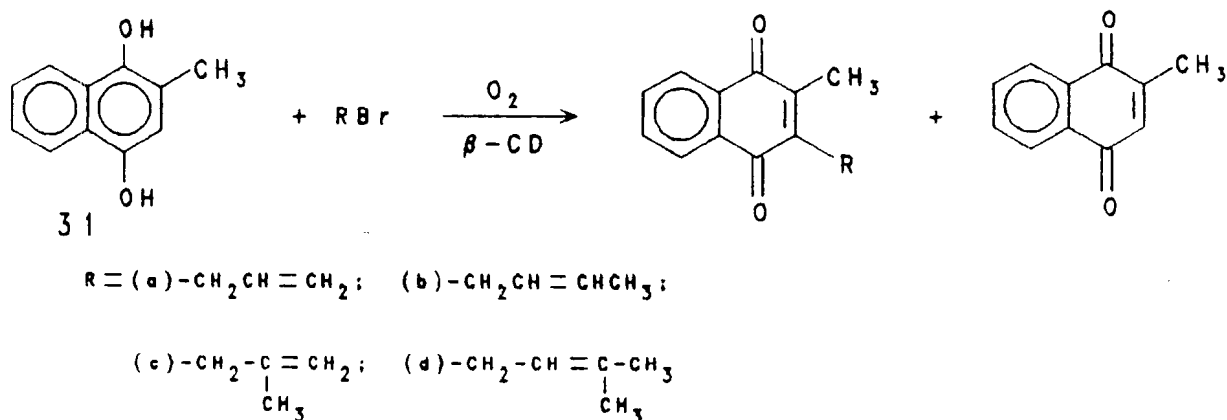
Os trabalhos preliminares com CDs utilizaram estes sequestrantes como catalisadores em reações químicas, podendo-se citar entre eles:

(a) - Hidrólise de fenilacetatos substituídos⁸⁶.

O efeito catalítico de CD na hidrólise de fenilacetatos substituídos mostra-se dependente da estrutura do substrato. Assim, substituintes na posição *meta* acarretam efeito acentuadamente mais pronunciado do que em *para*. Tal efeito pode ser entendido a partir da estrutura proposta para os complexos de inclusão CD/substrato. Fenilacetatos contendo substituintes em posição *meta* estão arrançados de tal forma dentro da cavidade da CD que o carbono do grupo carbonila encontra-se próximo aos grupos hidroxila secundários do sequestrante, grupos estes responsáveis pelo efeito catalítico da CD. Tal arranjo não é possível para fenilacetatos que apresentam substituintes em posição *para* e, portanto, a formação de complexos entre estes substratos e CD não acarreta efeito considerável na hidrólise destes ésteres.

(b) - Síntese de análogos de vitamina K₁ e K₂⁸⁷

Alilação eletrofílica na posição C-3 de 2-metilhidronaftoquinona-1,4 (31) complexada com β -CD fornece análogos de vitamina K₁ ou K₂, em uma etapa, de maneira altamente seletiva (Esquema 5). A formação deste tipo de complexos facilita a dissociação de 31 tendo sido concluído que a reatividade do carbânion aumenta quando ele está situado na cavidade hidrofóbica e portanto a reação de alilação é acelerada por β -CD.



Esquema 5

(c) - Carboxilação de fenóis⁸⁸

Os ácidos 4-hidroxibenzoico e 4-hidroxi-3-metilbenzoico foram sintetizados com 100% de seletividade a partir dos fenóis correspondentes e tetracloreto de carbono, usando-se β -CD como catalisador.

A catálise seletiva pela β -CD procede via formação de um complexo de inclusão com as espécies ativas, fenolato e cátion triclorometila. A inclusão do fenol na cavidade da β -CD deixa somente a posição *para* exposta ao ataque pela espécie reagente ativa ($+CCl_3$), o que resulta na formação deste isômero com alta seletividade (Figura 2a,b).

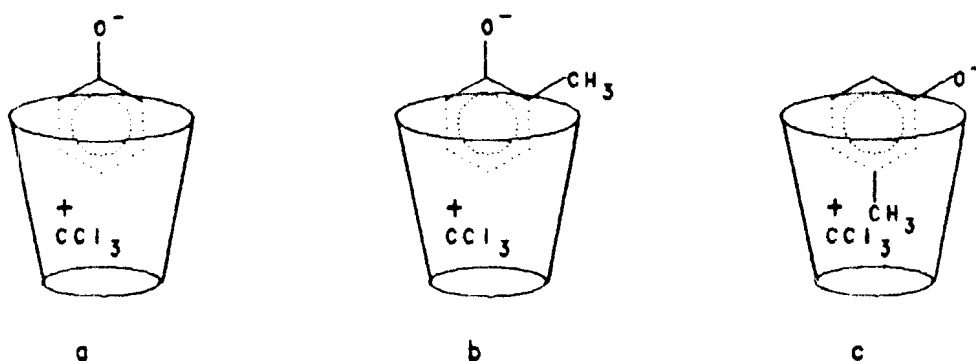


Figura 2. Representação esquemática da catálise de β -CD na carboxilação de fenóis.

Este mecanismo é consistente com o fato de que a reação entre 3-metilfenol e $+CCl_3$, na ausência de β -CD, ocorre com seletividade muito baixa uma vez que as posições 4 e 6 do fenolato correspondente apresentam a mesma facilidade de ataque pela espécie reagente ativa. Neste caso, o ataque à posição *para*, na cavidade da β -CD, é estericamente impedido (Figura 2c).

Apesar da seletividade atingida em reações térmicas, a utilização de CDs na química do estado fundamental tem seu limite em reações que procedem com energia de ativação moderada. Em outras palavras, CDs são melhores candidatas à utilização na química do estado excitado.

1. 5. 2. 1. FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS CARBONILADOS COMPLEXADOS COM CDs.

A fotorreatividade de uma substância complexada com CD pode ser modificada por diversos modos, entre eles:

(a) complexação preferencial de uma dentre várias conformações possíveis para um substrato, efetuando transformações seletivas que não podem ser observadas em solventes orgânicos;

(b) complexação do substrato em uma certa orientação, a fim de proteger certos sítios de ataque por espécies reativas, o que é denominado "controle de tráfego molecular";

(c) restrições estéricas dos movimentos rotacionais dos intermediários reativos, prevenindo assim certos modos de decaimento;

(d) prevenção da difusão dos radicais inicialmente formados em uma reação, conhecido como "efeito de cavidade".

Uma das características mais notáveis da complexação de compostos aromáticos dissubstituídos com CDs é a diferença de geometria apresentada pelos complexos contendo os isômeros *orto*, *meta* e *para* (Figura 3). Tal geometria faz com que, em muitos dos casos estudados, o ataque de qualquer espécie ao anel aromático seja possível somente em uma posição, o que resulta em um controle do movimento da espécie atacante, ou seja, no efeito de "controle do tráfego molecular".

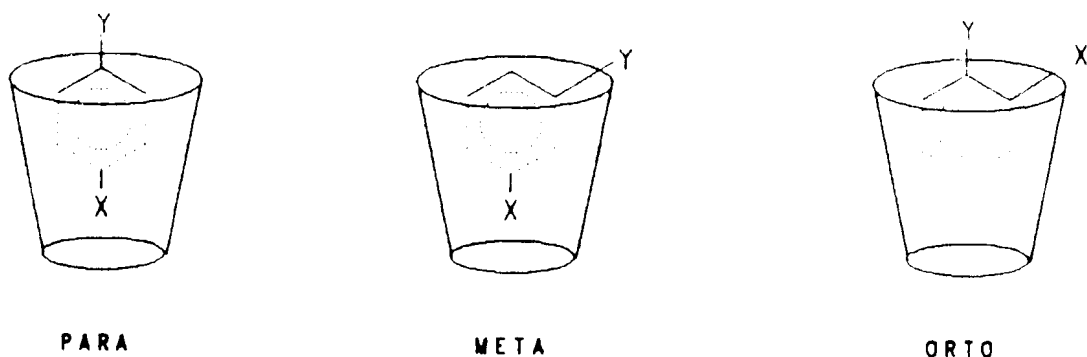
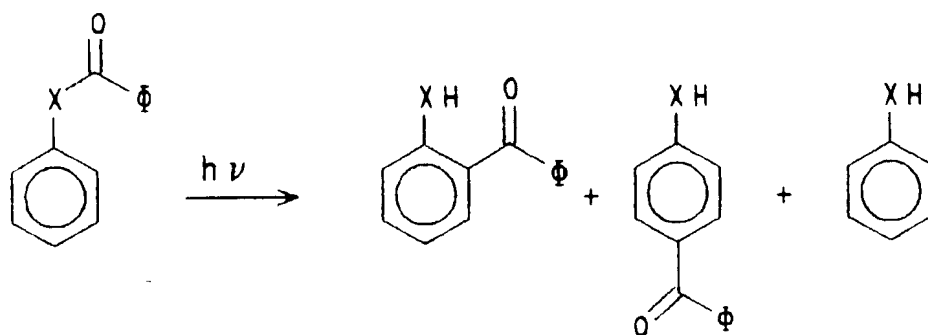


Figura 3. Geometrias propostas para benzenos dissustituídos em cavidades de CDs.

A fim de explorar as características geométricas destes tipos de complexos (compostos aromáticos dissustituídos/CDs) as seguintes reações de rearranjo foram estudadas: foto-Fries de ésteres fenílicos^{89,90}, 32 e anilidas^{89,90}, 33.

É bem conhecido o fato de que o fotorrearranjo de ésteres fenílicos e anilidas em solventes orgânicos leva a uma mistura de cetonas contendo hidroxila fenólica ou grupo amino substituído em *orto* ou *para* e uma pequena quantidade de fenol ou anilina (Esquema 6)^{89,90}. O ataque seletivo à posição *orto* do anel aromático, por parte do radical acila inicialmente formado, com um completo impedimento do ataque em *para*, foi obtido quando os substratos 32 e 33 foram irradiados em complexos com β -CD. Estes resultados, assim como aqueles em solventes orgânicos estão apresentados no Esquema 6^{89,90}.



32 X - O

metanol	48	30	14
benzeno	55	30	15
β -CD(sol.aq.)	99	1	
β -CD(sólido)	99	1	

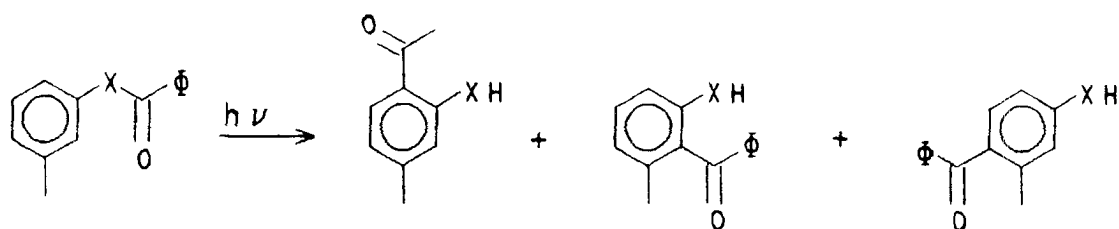
33 X - NH

metanol	80	20	
benzeno	65	35	
β -CD(sol.aq.)	99		
β -CD(sólido)	99		

Esquema 6

Resultados ainda mais interessantes foram obtidos com ésteres fenílicos e anilidas contendo substituintes metila em *meta*. Os compostos 34 e 35 quando fotolisados em solventes orgânicos podem fornecer uma mistura de produtos rearranjados como mostrado no Esquema 7^{89,90}. Encapsulação por β -CD revelou não somente uma completa inibição da formação do produto no qual o grupo benzoila se encontra *para* em relação ao grupo amino ou ao

hidroxila, mas também uma notável preferência para um dentre os dois possíveis isômeros *orto* resultantes do ataque por parte do grupo acila às posições 2 e 6 do anel aromático (Esquema 7). Isto demonstra como, em um complexo apropriado, o radical acila pode ser guiado a fim de que o ataque seja feito somente a uma posição exposta do anel aromático (Esquema 8).



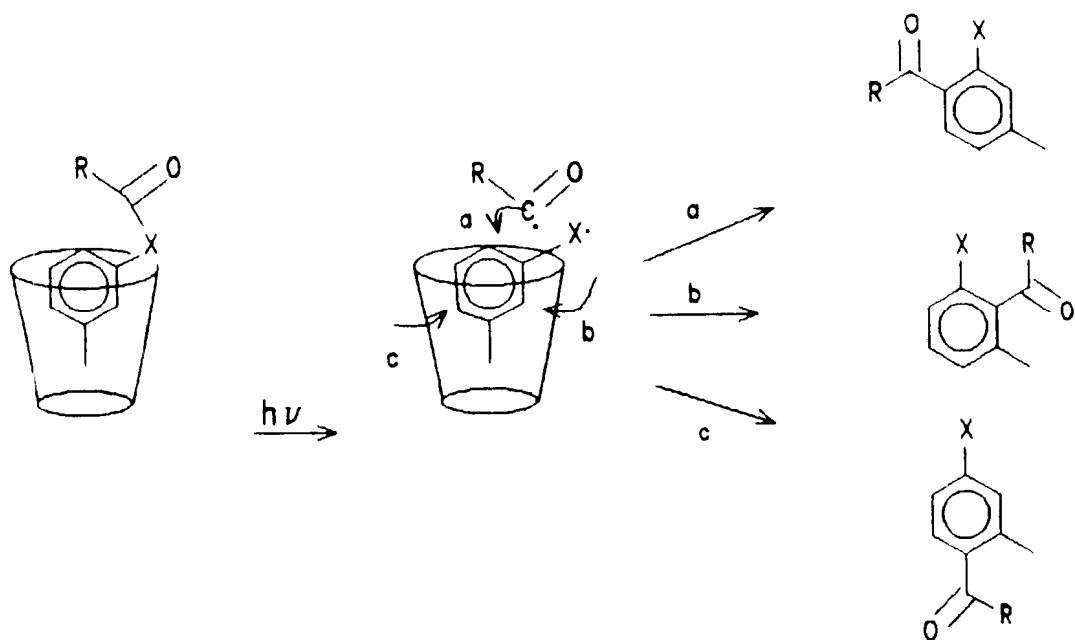
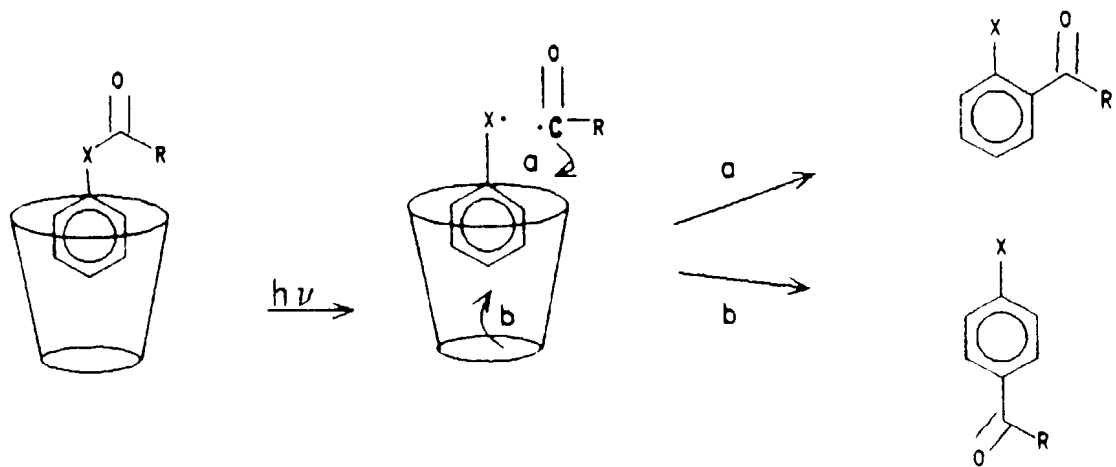
34 X = O

metanol	26	21	26
β -CD(sol. aq.)	66	34	
β -CD(sólido)	97	5	

35 X = NH

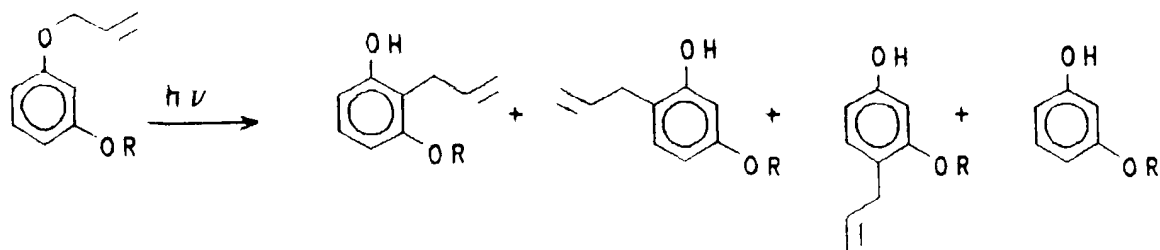
etanol	42	41	17
β -CD(sol. aq.)	64	36	
β -CD(sólido)	100		

Esquema 7



Esquema 8

Um outro exemplo no qual a importância de um arranjo compacto entre o sequestrante e o sequestrado é necessário para que seja atingido um máximo de seletividade em fotorreações pode ser visto no fotorrearranjo de Claisen de éteres *m*-alcoxilfenilalila (Esquema 9)^{89,91} que, apesar de não ser relacionado à fotoquímica de carbonilas, merece ser citado neste item. Além dos possíveis isômeros formados quando da irradiação de 36 e 37 em solventes orgânicos, somente um isômero foi obtido com uma notável seletividade na irradiação destes substratos complexados com α -CD. Já a fotólise dos complexos destes mesmos substratos com β -CD ocorre sem seletividade alguma (Esquema 9). Embora α -CD, com uma cavidade menor, seja capaz de induzir seletividade, a cavidade maior de β -CD provavelmente fracassa em manter o sequestrado em uma posição rígida. A introdução de substituinte alquila com cadeia longa poderia então fornecer o ajuste necessário a fim de que pudesse ser atingida a seletividade em β -CD. A fim de confirmar esta teoria, os éteres 38 e 39 foram estudados em complexos com β -CD, observando-se então um aumento na seletividade com o aumento da cadeia alquílica (Esquema 9). Ao mesmo tempo, pode-se esperar que a presença de uma cadeia alquílica longa, hidrofóbica, seja capaz de ocupar a cavidade da CD, com a conseqüente expulsão do anel aromático do seu interior, expondo assim ambas as posições *orto* ao ataque. De fato isto é o que ocorre com éter *m*-dodeciloxifenilalila (Figura 4)⁹¹, que não reage com seletividade significativa quando complexado com β -CD.



36 R = CH₃

etanol	22	28	31	19
água	41	41	14	4
α-CD (sol. aq.)	23	69	8	
α-CD (sólido)		100		
β-CD (sol. aq.)	35	55	5	5
β-CD (sólido)	62	30	8	

37 R = CH₂CH₂CH₃

etanol	38	42	14	6
água	36	44	9	11
α-CD (sol. aq.)	18	72	5	5
α-CD (sólido)	5	95		
β-CD (sol. aq.)	34	63	3	
β-CD (sólido)	51	49		

38 R = CH₂(CH₂)₆CH₃

β-CD (sólido)	10	90		
---------------	----	----	--	--

39 R = CH₂(CH₂)₁₀CH₃

β-CD (sólido)	25	75		
---------------	----	----	--	--

Esquema 9

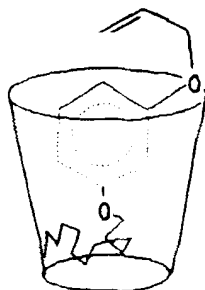
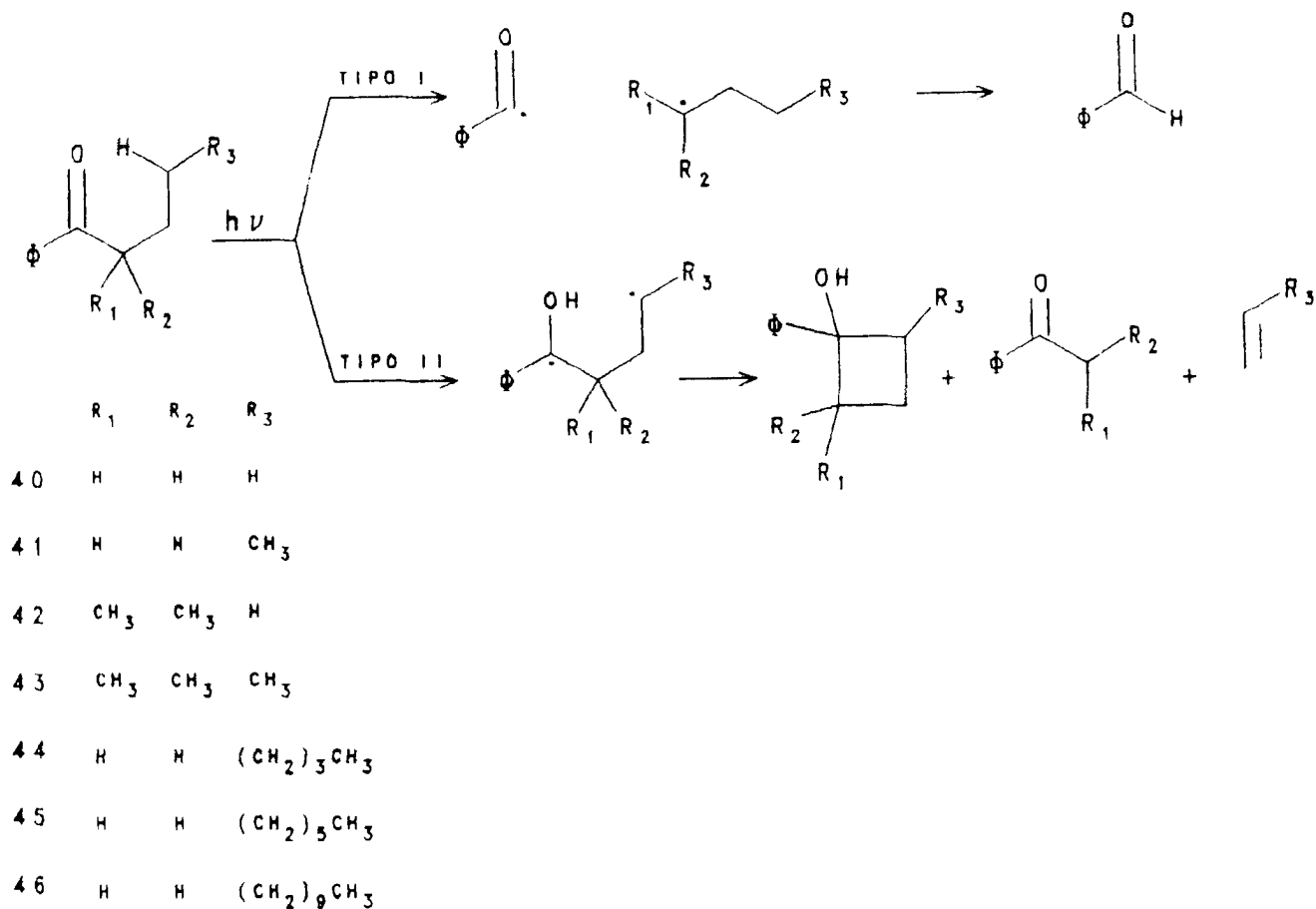


Figura 4. Geometria proposta para o complexo entre β-CD/*m*-dodeciloxiifenilalila.

A reação tipo II de Norrish em alquilarilcetonas possuindo hidrogênio- γ tem sido extensamente investigada⁹²⁻⁹⁴. A introdução de grupos alquila no carbono α destas cetonas leva também à observação de produtos resultantes da reação tipo I de Norrish (Esquema 10)^{95,96}. Assim, as cetonas 40 e 41 sofrem fotólise formando ciclobutanóis e acetofenona como produtos da reação tipo II, ao passo que 42 e 43 formam benzaldeído, ciclobutanóis, α,α -dimetilacetofenona e a correspondente olefina via os processos tipo I e tipo II de Norrish.



Esquema 10

O par de radicais formado na clivagem α pode sofrer desproporcionação, formando novos produtos, ou recombinação, regenerando a cetona no estado fundamental. A fotólise das cetonas 42 e 43, quando complexadas com β -CD, leva a uma diminuição do rendimento da reação tipo I de Norrish e o conseqüente aumento no rendimento dos produtos derivados da reação competitiva tipo II (Tabela 3)⁹⁰, quando se comparam os resultados da fotólise dos complexos àquela em solventes orgânicos. Isto pode ser explicado considerando-se que nos complexos com β -CD o par de radicais derivado da clivagem α permanece na cavidade do sequestrante favorecendo a sua recombinação, obtendo-se assim o chamado efeito de cavidade.

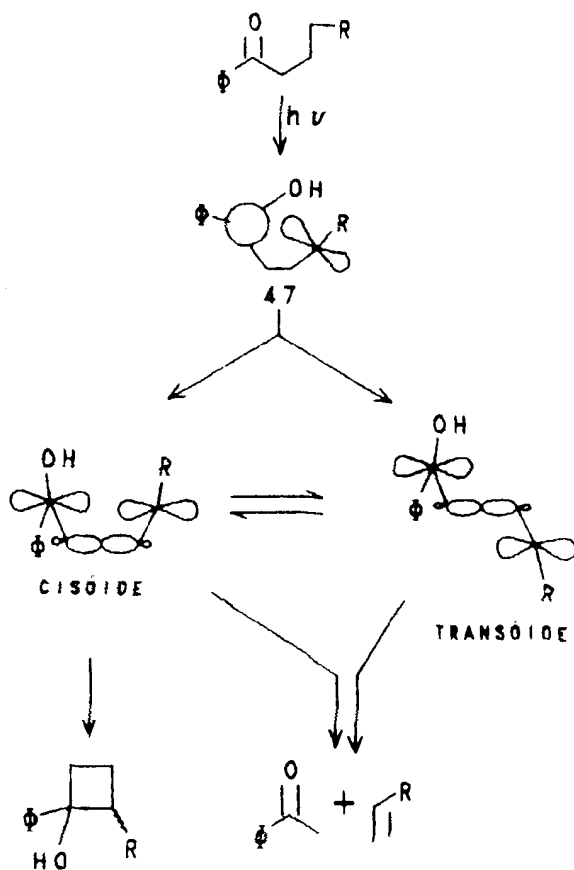
Tabela 3. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das alquilarilcetonas 40 a 43⁹⁰.

meio reacional	BF ^a (40)	VF ^a (41)	DM-BF ^a (42)		DM-VF ^a (43)	
	E/C ^b	E/C	E/C	II/I ^c	E/C	II/I
benzeno	6,5	3,8	0,1	1,2	0,1	4,2
terc-butanol	8,5	5,9	0,2	1,8	0,3	9,0
β -CD(sol. aq.)	4,0	2,9	0,3	7,3	0,6	16,6
β -CD(sólido)	3,5	3,1	0,4	5,3	0,6	14,0

(a) BF: butirofenona; VF: valerofenona; DM-BF: α,α -dimetil-butirofenona; DM-VF: α,α -dimetilvalerofenona. (b) Razão de acetofenona versus ciclobutanóis (c) Razão de produtos da reação tipo II versus tipo I de Norrish.

A razão de produtos das reações de eliminação/ciclização para estas cetonas, proveniente do processo tipo II de Norrish, também é alterada. Em todos os casos, 40 a 43, o rendimento dos produtos da reação de ciclização é reduzido em solventes doadores de hidrogênio, como pode ser comprovado comparando-se a razão destes produtos em *terc*-butanol com aquela em benzeno (Tabela 3).

O birradical-1,4, formado pela abstração de hidrogênio γ por parte da carbonila excitada, e gerado na conformação 47, rapidamente se equilibra, via rotação da ligação C_2-C_3 , entre as conformações cisóide e transóide (Esquema 11), sendo a transóide mais favorecida em solventes isotrópicos e mais ainda em solventes próticos, como consequência de um processo de solvatação que envolve ponte do hidrogênio da hidroxila do birradical ao solvente. É importante se notar que a conformação transóide pode fornecer somente produtos da reação de fragmentação, enquanto que a cisóide pode formar produtos por ambas as reações, ciclização e eliminação⁹⁶.



Esquema 11

Os resultados apresentados na Tabela 3 sugerem que a solvatação do birradical não seria o único fator a controlar a razão eliminação/ciclização a partir do birradical-1,4. Enquanto para as cetonas 40 e 41, incluídas em β -CD foi obtido aumento no rendimento de ciclobutanóis, no caso de 42 e 43 a formação destas espécies é reduzida neste meio. Assim, a eficiência da clivagem do

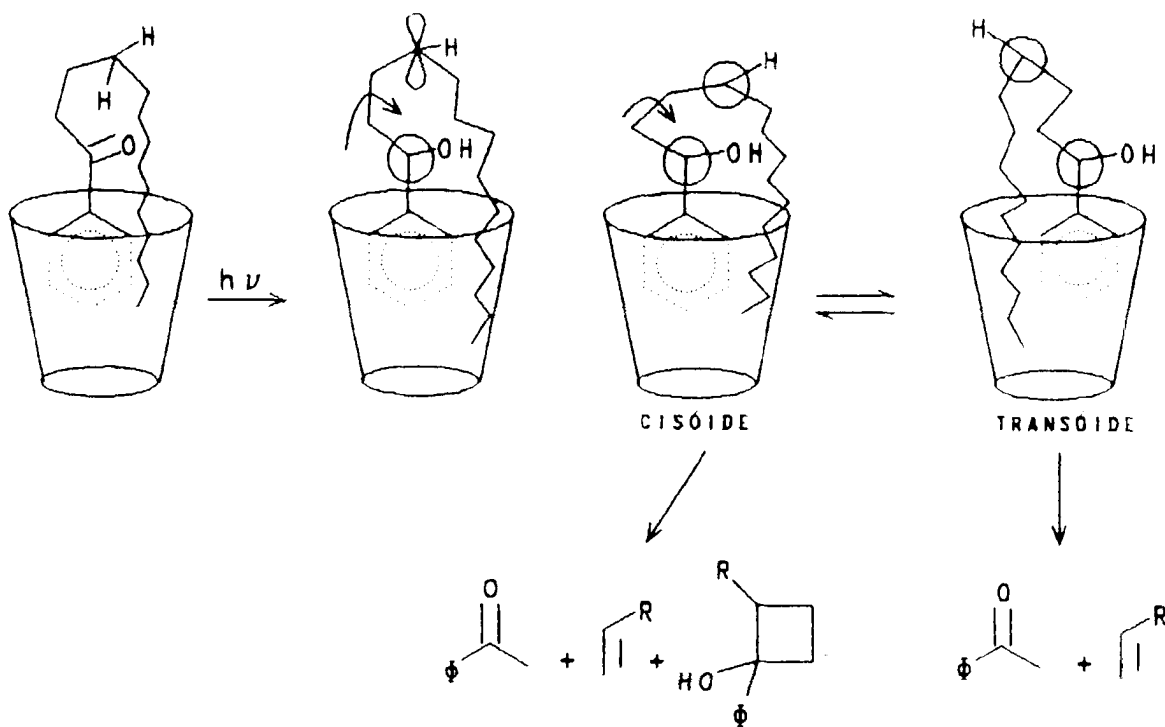
birradical-1,4 requer uma conformação na qual ambos os orbitais p semipreenchidos possam se sobrepor significativamente com a ligação σ C₂-C₉. Uma geometria onde os quatro átomos de carbono envolvidos na reação estejam coplanares é a ideal para que ocorra a clivagem. Por outro lado, o estado de transição envolvido na reação de ciclização requer um entrosamento entre dois centros radicalares. Dentre os dois processos, a ciclização é estericamente mais exigente. Enquanto 40 e 41 são moléculas pequenas e ajustam-se completamente dentro da cavidade da β -CD, com o birradical resultante não sofrendo nenhuma restrição estérica, os birradicais formados a partir de 42 e 43 podem sofrer consideráveis restrições durante a formação dos ciclobutanóis.

O aumento da cadeia alquílica em alquilarilcetonas também reflete esta restrição aos movimentos rotacionais do birradical-1,4, alterando a distribuição de produtos de ciclização e eliminação. Assim, a irradiação de complexos entre as cetonas 44 a 46 e β -CD mostra um aumento no rendimento de produtos de ciclização quando este é comparado com solventes orgânicos (Tabela 4)⁹⁷. Isto foi atribuído ao favorecimento da conformação cisóide já que, neste caso, a cadeia alquílica longa, estando incluída na cavidade da β -CD, não favorece à conformação transóide (Esquema 12).

Tabela 4. Reação tipo II de Norrish de alquilarilcetonas: Efeito do meio na razão eliminação/ciclização (E/C)⁹⁷.

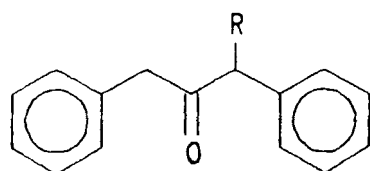
meio reacional	OF ^a (44)	DF ^a (45)	TDF ^a (46)
benzeno	1,2	2,5	1,6
terc-butanol	2,5	3,3	2,9
β -CD (sol. aq.)	1,8	1,6	1,4
β -CD (sólido)	0,8	0,7	0,4

(a) OF: octanofenona; DF: decanofenona; TDF: tetradecanofenona.



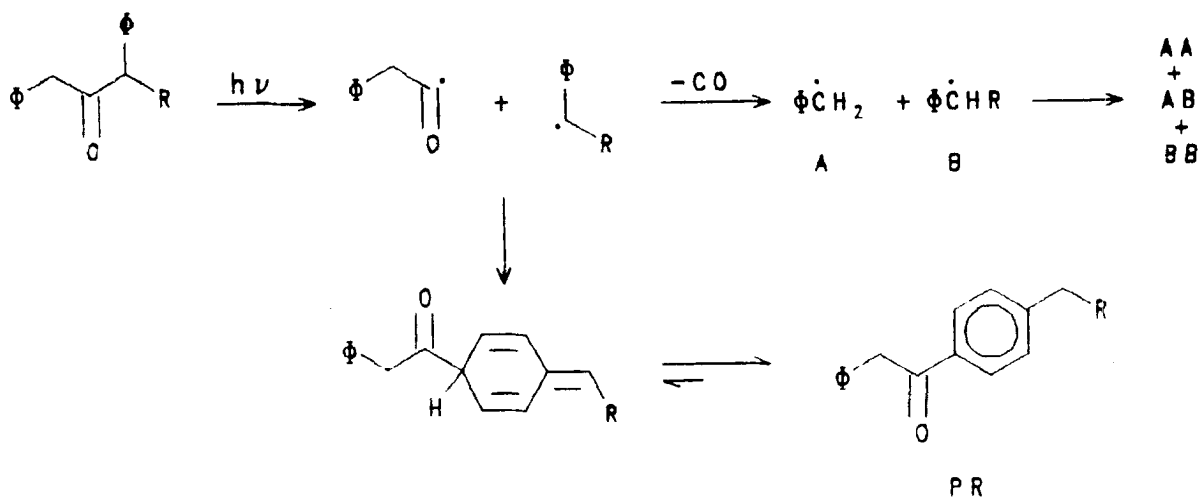
Esquema 12

A fim de explorar a utilidade geral tanto do controle conformacional quanto do efeito de cavidade oferecidos pela CD na modificação de reações fotoquímicas, Ramamurthy^{94,98} e colaboradores investigaram o comportamento fotoquímico das dibenzilcetonas 48 a 54.



	R
48	H
49	CH ₃
50	CH ₂ CH ₃
51	CH ₂ CH ₂ CH ₃
52	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
53	CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃
54	CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃

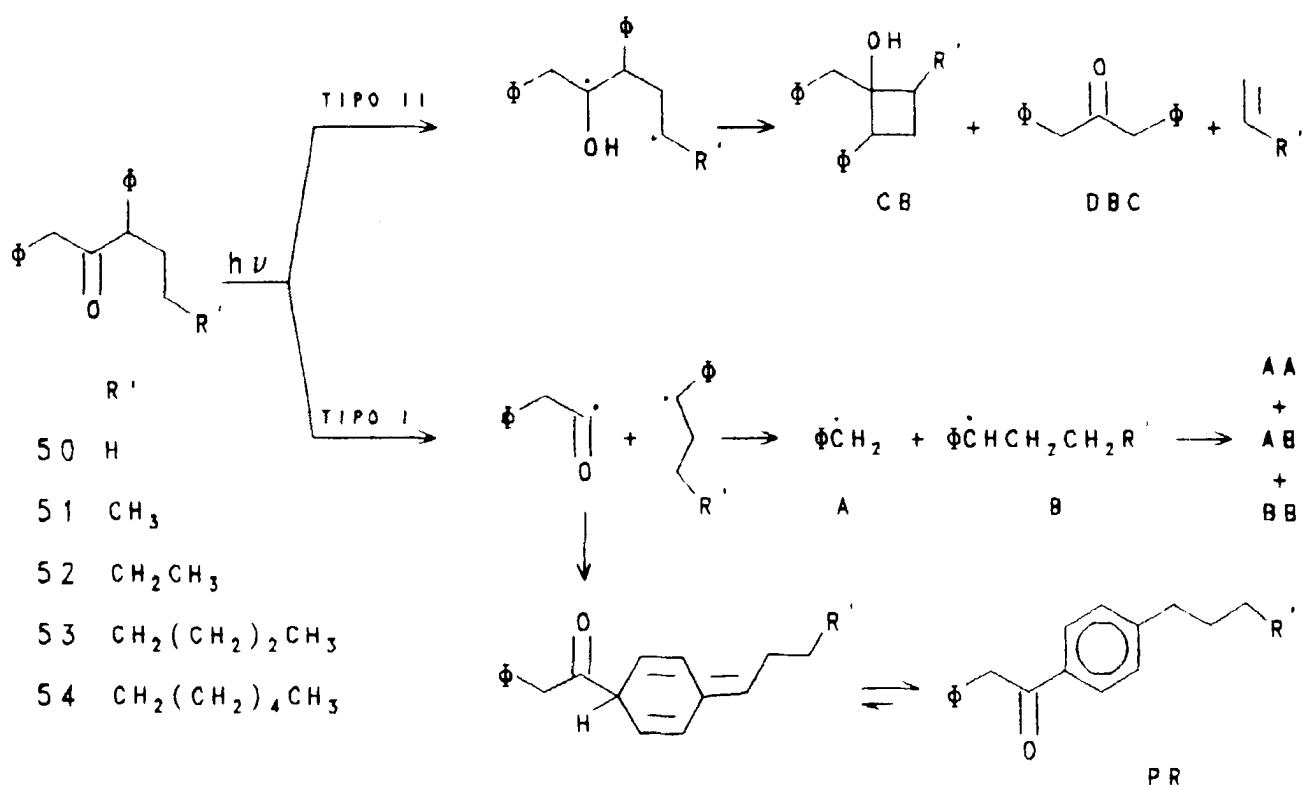
As cetonas 48 e 49 sofrem clivagem α em solventes orgânicos levando à formação dos correspondentes pares de radicais. Após descarbonilação do radical acila, há a formação dos 1,2-diariletanos (AA, AB e BB) resultantes da reação de acoplamento dos radicais benzila A e B (Esquema 13)^{99,100}.



Esquema 13

A fotólise de 50, em benzeno ou metanol, gera radicais resultantes dos processos tipo I e tipo II de Norrish (Esquema 14)⁹⁸. Foi encontrada uma distribuição estatística dos produtos de acoplamento AA, AB e BB (1:2:1), sendo que o rendimento de produtos provenientes da reação tipo I é maior do que o obtido via abstração de hidrogênio- γ , isto é, dibenzilcetona (DBC). Para o caso das cetonas 51-54, que têm comportamento fotoquímico semelhante ao de 50, observou-se não só a formação de produtos de eliminação a partir do birradical-1,4 correspondente, como também ciclobutanóis, junto com produtos de acoplamento dos radicais gerados via clivagem- α . Nestes solventes, em nenhum dos casos, foi isolado o produto de recombinação com rearranjo (PR) dos radicais

formados inicialmente via o processo tipo I de Norrish (Esquema 13 e 14)⁹⁸.



Esquema 14

O exame das tabelas 5 e 6 revela que a distribuição dos produtos de fotólise dos complexos de β -CD com 48 a 54 no estado sólido é singular e difere tanto daquela dos complexos em solução aquosa como também da fotólise em solventes orgânicos^{64,98}. A fotólise dos complexos sólidos forneceu exclusivamente 1,2-difeniletanos do tipo AB em rendimento quantitativo. Por outro

lado, a fotólise destes complexos, em solução aquosa, embora resulte em um mesmo processo primário - clivagem α - gera o produto rearranjado como componente principal na mistura de produtos.

Tabela 5. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das dibenzilcetonas 48 e 49⁰⁴.

cetona	meio reacional	% de produtos da reação tipo I ^a			
		AA	AB	BB	PR
DBC ^b (48)	benzeno	100			
	metanol	100			
	β -CD (sol. aq.)	19			81
	β -CD (sólido)	100			
M-DBC ^b (49)	benzeno	24	51	25	
	metanol	25	52	23	
	β -CD (sol. aq.)	2	35	2	61
	β -CD (sólido)	1	96	1	2

(a) A estrutura dos produtos é mostrada no Esquema 13. (b) DBC: dibenzilcetona; M-DBC: α -metildibenzilcetona.

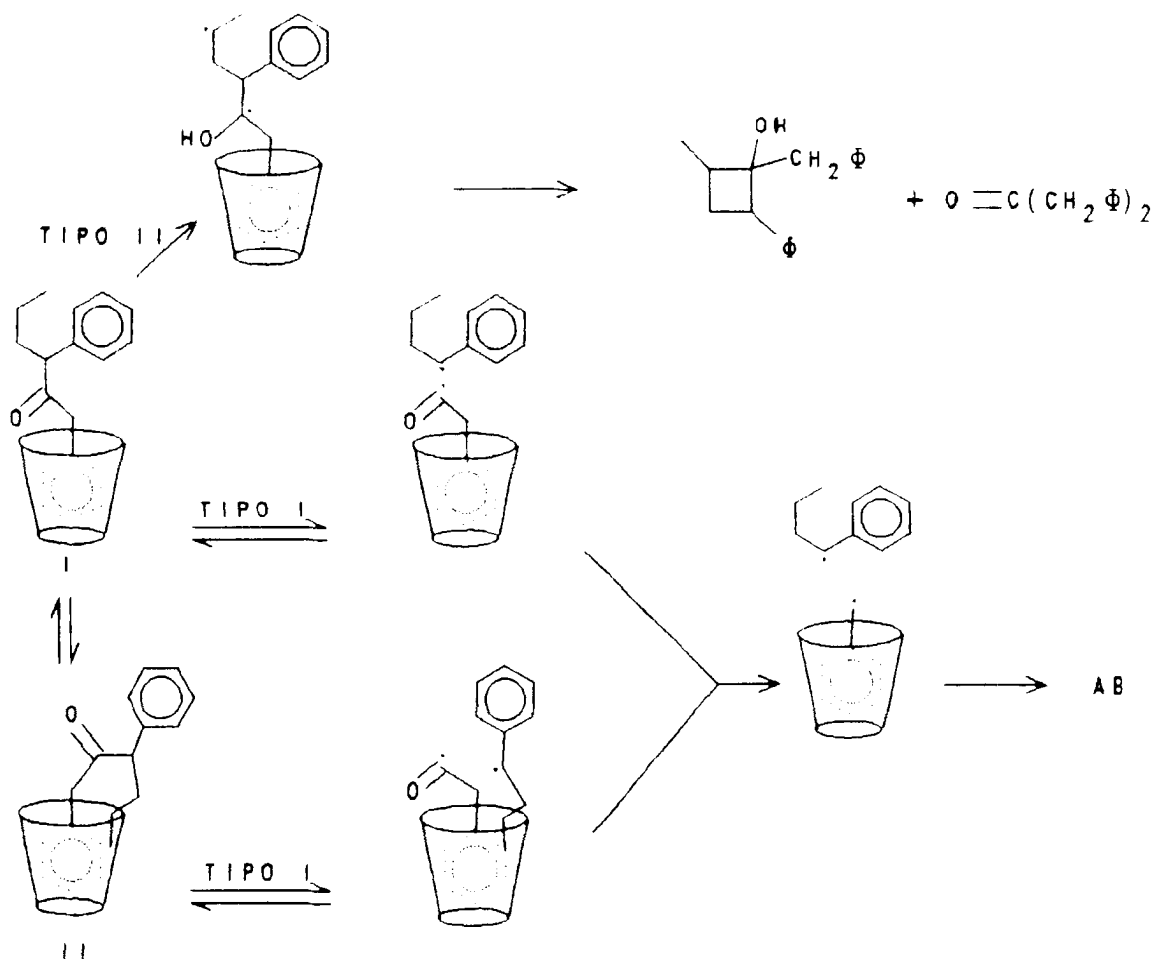
Tabela 6. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das dibenzilcetonas 50 a 54 (em solventes orgânicos e em β -CD)⁹⁸.

cetona	meio reacional	tipo I ^b				tipo II ^b	
		AA	AB	BB	PR	DBC	CB
E-DBC ^a (50)	benzeno	21	44	20		13	
	metanol	22	43	21		13	
	β -CD (sol. aq.)	1	46	1	49		
	β -CD (sólido)		100				
P-DBC ^a (51)	benzeno	22	45	21		4	7
	metanol	21	39	19		4	8
	β -CD (sol. aq.)	1	39	1	59		
	β -CD (sólido)		100				
B-DBC ^a (52)	benzeno	16	38	17		4	8
	metanol	17	35	17		6	7
	β -CD (sol. aq.)	1	35	1	63		
	β -CD (sólido)		100				
H-DBC ^a (53)	benzeno	24	52	24		5	7
	β -CD (sol. aq.)		23		77		
	β -CD (sólido)		100				
O-DBC ^a (54)	benzeno	25	53	21		6	6
	β -CD (sólido)		100				

(a) E-DBC: α -etildibenzilcetona; P-DBC: α -propildibenzilcetona;
 B-DBC: α -butildibenzilcetona; H-DBC: α -hexildibenzilcetona; O-DBC:
 α -octildibenzilcetona. (b) A estrutura dos produtos é mostrada no Esquema 14.

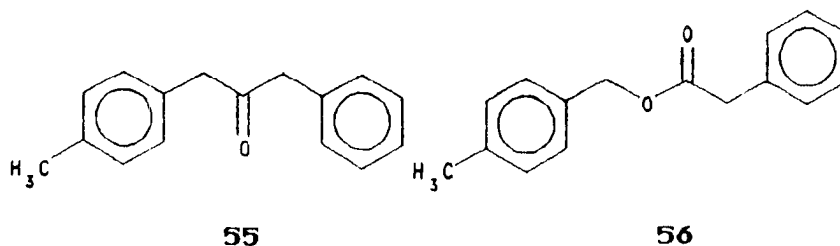
A abstração de hidrogênio pelo cromóforo carbonila é governada geralmente por fatores conformacionais, os quais limitam o acesso ao hidrogênio a ser abstraído pela carbonila excitada. A ausência de produtos derivados da reação tipo II de Norrish para

complexos de 48 a 54 com β -CD deve ser consequência da inclusão destas α -alquildibenzilcetonas em uma conformação que não é adequada à abstração de hidrogênio- γ . Sendo assim, das possíveis estruturas propostas para os complexos β -CD/ α -alquil dibenzilcetonas, I e II, mostradas no Esquema 15 e utilizando o composto 51 como por exemplo, somente II deve ser formada.



Esquema 15

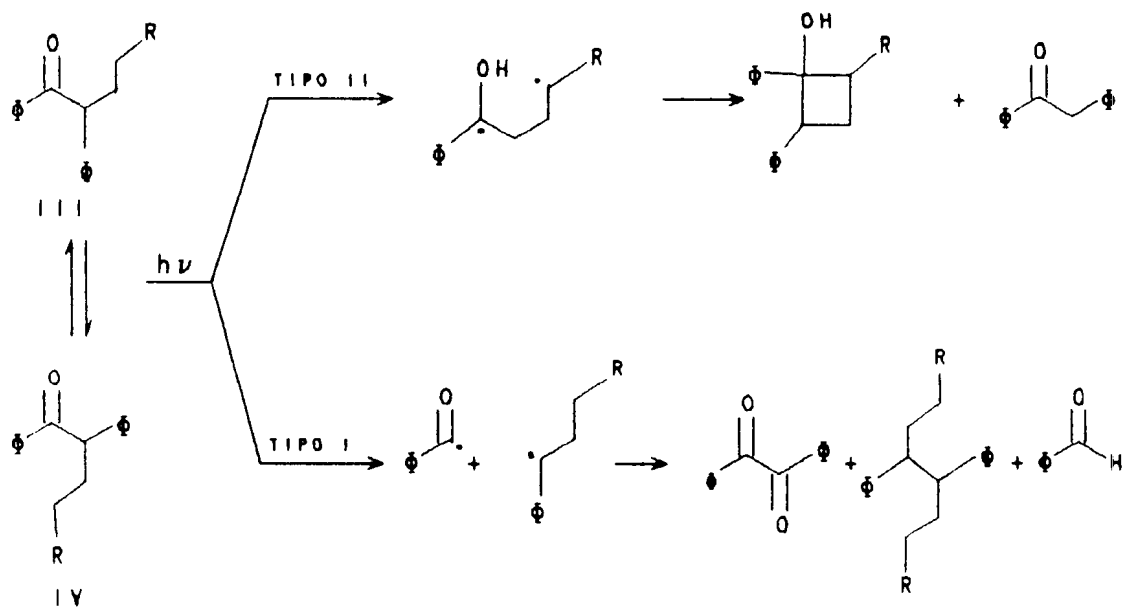
Os movimentos translacional e rotacional do par de radicais benzila (após descarbonilação) devem ser restritos em complexos no estado sólido, favorecendo assim a recombinação geminada, ou seja, a formação de 1,2-difeniletanos do tipo AB, como encontrado na irradiação de complexos sólidos de β -CD com 55 e 56⁶⁴. Já nos complexos em solução estes movimentos são possíveis, o que explica a formação do produto rearranjado.



A presença dos produtos rearranjado e de acoplamento AB leva a crer que um efeito de cavidade seja geral na fotoquímica de benzilcetonas e análogos. Da mesma forma, a ausência de produtos da reação tipo II de Norrish reflete a atuação de um controle conformacional exercido pela cavidade da β -CD.

Um outro exemplo de controle conformacional oferecido pela cavidade da CD é observado em complexos com as α -alquildesoxibenzoínas 57 a 61¹⁰¹. Apesar da fotoquímica destas cetonas não ter sido extensamente estudada em solventes isotrópicos, o seu comportamento fotoquímico pode ser facilmente entendido com base em sistemas análogos^{102, 103}. Para estas cetonas ambos os processos, clivagem- α e abstração de hidrogênio- γ , são

esperados (Esquema 16). De fato, quando 57 a 61 são irradiadas em benzeno ou em metanol fornecem ciclobutanóis e desoxibenzoína, provenientes das reações de ciclização e eliminação do birradical-1,4, assim como produtos resultantes da clivagem- α , os quais incluem benzaldeído, benzil e difenilalcanos (Tabela 7)¹⁰¹. O maior rendimento dos produtos da reação tipo II de Norrish em solventes orgânicos para o caso das cetonas 58 a 61, quando comparado com aquele para a cetona 57, é consistente com a alta constante de velocidade esperada para a abstração de hidrogênio secundário naqueles casos.



	R
57	H
58	CH ₃
59	CH ₂ CH ₃
60	(CH ₂) ₅ CH ₃
61	(CH ₂) ₉ CH ₃

ESQUEMA 16

Tabela 7. Distribuição de produtos obtidos na fotólise das α -alquildesoxibenzoínas 57 a 61¹⁰¹.

cetona	meio reacional	Tipo I			Tipo II	
		BZ ^a	DFA ^a	BL ^a	DXB ^a	CB ^a
E-DXB^b (57)						
	benzeno	19,8	49,0	10,0	13,0	7,7
	metanol	12,9	46,3	8,0	23,8	8,0
	β -CD (sol. aq.)	19,2	24,1	1,0	20,2	36,1
	β -CD (solido)	6,0			72,5	20,8
P-DXB^b (58)						
	benzeno	11,2	16,6	6,3	37,4	27,9
	metanol	7,5	11,6	5,3	39,7	35,7
	β -CD (sol. aq.)	19,8	2,9	5,6	17,3	53,6
	β -CD (solido)	6,5			72,0	21,5
B-DXB^b (59)						
	benzeno	13,5	21,8	7,6	32,7	24,0
	metanol	12,1	13,4	9,5	38,0	26,7
	β -CD (sol. aq.)	18,4	6,1	1,0	33,5	46,7
	β -CD (solido)	5,7			80,1	13,2
O-DXB^b (60)						
	benzeno	33,0	14,4	2,2	42,0	8,3
	metanol	25,2	18,0	2,5	48,6	5,7
	β -CD (sol. aq.)	11,6	11,1	4,6	48,8	23,7
	β -CD (solido)	3,0	2,5	2,0	69,9	18,5
D-DXB^b (61)						
	benzeno	39,3	13,6	3,5	30,1	13,6
	metanol	27,5	17,5	3,7	40,8	10,7
	β -CD (sol. aq.)	22,1	10,0	2,5	46,2	19,0
	β -CD (solido)	4,0	1,5	1,5	74,4	19,0

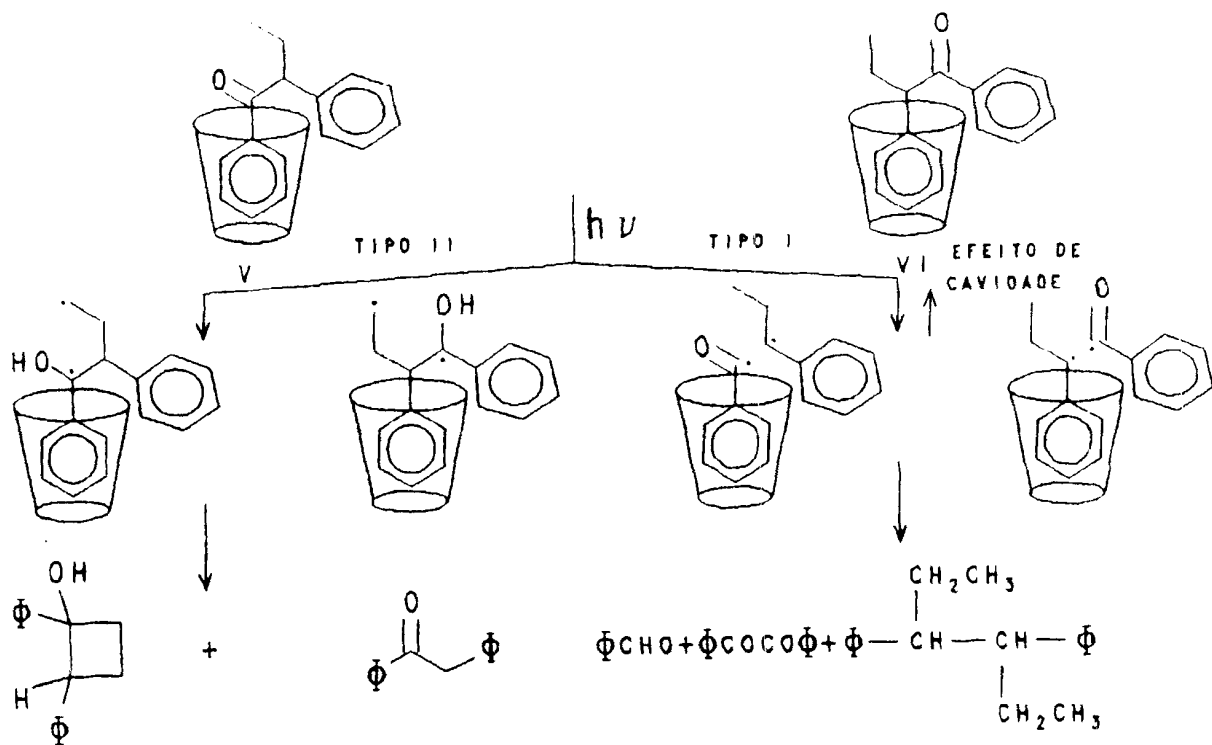
(a) BZ: benzaldeído; DFA: difenilalcano; BL: benzil; DXB: desoxibenzoína;
 desoxibenzoína; CB: ciclobutanóis. (b) E-DXB: α -etil
 desoxibenzoína; P-DXB: α -propil desoxibenzoína; B-DXB: α -butil
 desoxibenzoína; O-DXB: α -octil desoxibenzoína; D-DXB: α -dodecil
 desoxibenzoína.

A distribuição de produtos observada na fotólise dos complexos sólidos e em solução aquosa entre as cetonas 57 a 61 e β -CD está sumarizada na Tabela 7. Para os complexos sólidos predominam os produtos da reação tipo II de Norrish, enquanto que, em solução aquosa, foram obtidos produtos de ambas as reações, sendo os rendimentos dos produtos provenientes da reação tipo II maiores do que aqueles em solventes isotrópicos. Observa-se também uma mudança considerável na distribuição dos produtos de ciclização e eliminação provenientes do birradical-1,4. Assim, a irradiação dos complexos entre 57 a 59 e β -CD em solução aquosa favorece a reação de ciclização enquanto que no estado sólido a reação de eliminação é favorecida. Os autores¹⁰¹ não justificam o comportamento distinto em solução aquosa para o caso das cetonas 60 e 61.

O Esquema 16 ilustra duas conformações possíveis para as α -alquildesoxibenzoínas, III e IV, as quais encontram-se em equilíbrio em solventes isotrópicos. A encapsulação pela β -CD pode impedir a interconversão destes conformêros devido à restrição da rotação em torno da ligação σ C₁-C₂. Embora nos complexos em solução aquosa esta interconversão possa ocorrer através da entrada e saída na cavidade, tal conversão não pode ser esperada no estado sólido. Uma vez que a fotólise do complexo sólido de β -CD com as cetonas 57 a 61 forma principalmente os produtos provenientes do processo tipo II, foi proposto que estas cetonas estivessem incluídas na cavidade de β -CD na conformação adequada a

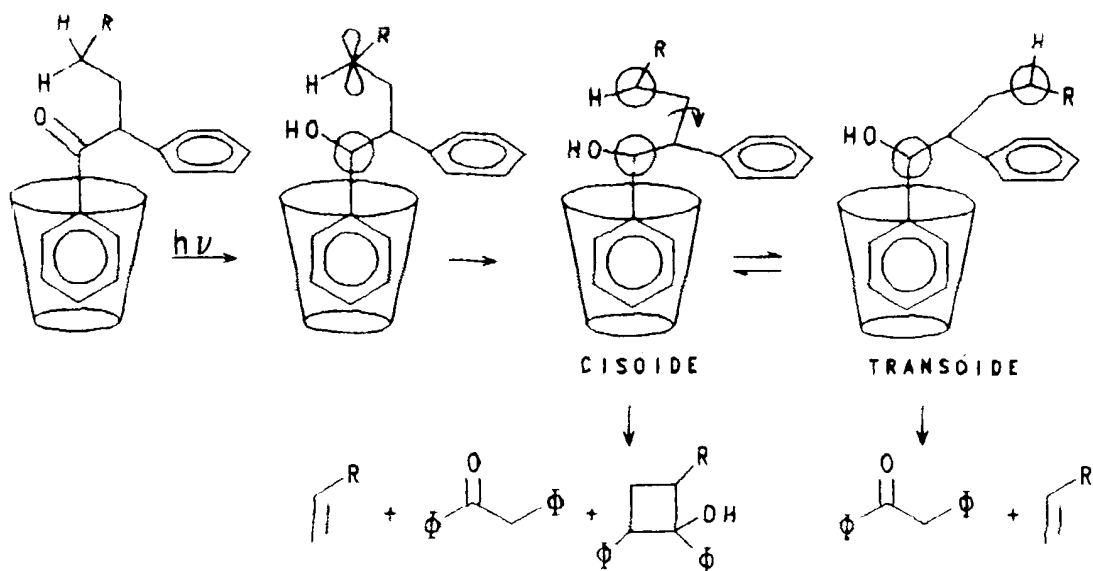
este processo, isto é III.

Em geral, pode-se visualizar diversos tipos de estrutura para os complexos entre 57 a 61 e β -CD. Porém é importante notar-se que, devido à restrição estérica, os dois anéis fenila do sistema 1,2-difenila das α -alquildesoxibenzoínas não podem atingir uma geometria paralela que permita a sua inclusão simultânea na cavidade de β -CD. Desta forma, somente duas estruturas, V e VI, são possíveis para os complexos entre estas cetonas e β -CD (Esquema 17).



Esquema 17

O aumento no rendimento dos produtos de ciclização em complexos entre 57 a 59 e β -CD, em solução aquosa, reflete uma restrição rotacional que impede a interconversão cisóide-transóide do birradical-1,4 formado a partir destas cetonas. A excitação das α -alquildesoxibenzoínas na cavidade da β -CD pode resultar na formação de um birradical-1,4 no qual os dois orbitais p semi-preenchidos encontram-se perpendiculares entre si (Esquema 18). Assim, um dos grupos fenila está localizado dentro da cavidade e a rotação requerida para tal interconversão deve ocorrer no lado do grupo alquila. Acredita-se que tal rotação seja inibida pela cavidade quando a cetona está complexada e, assim, o decaimento do birradical-1,4 a produtos ocorra essencialmente a partir da forma cisóide. Entretanto, na ausência de cavidade, isto é, em solventes isotrópicos a forma transóide é a preferida. Sendo assim, a diferença observada na distribuição de produtos entre solventes isotrópicos, e em complexos com β -CD em solução aquosa é um reflexo da diferença de conformação do birradical-1,4, precursor responsável pelos produtos.



Esquema 18

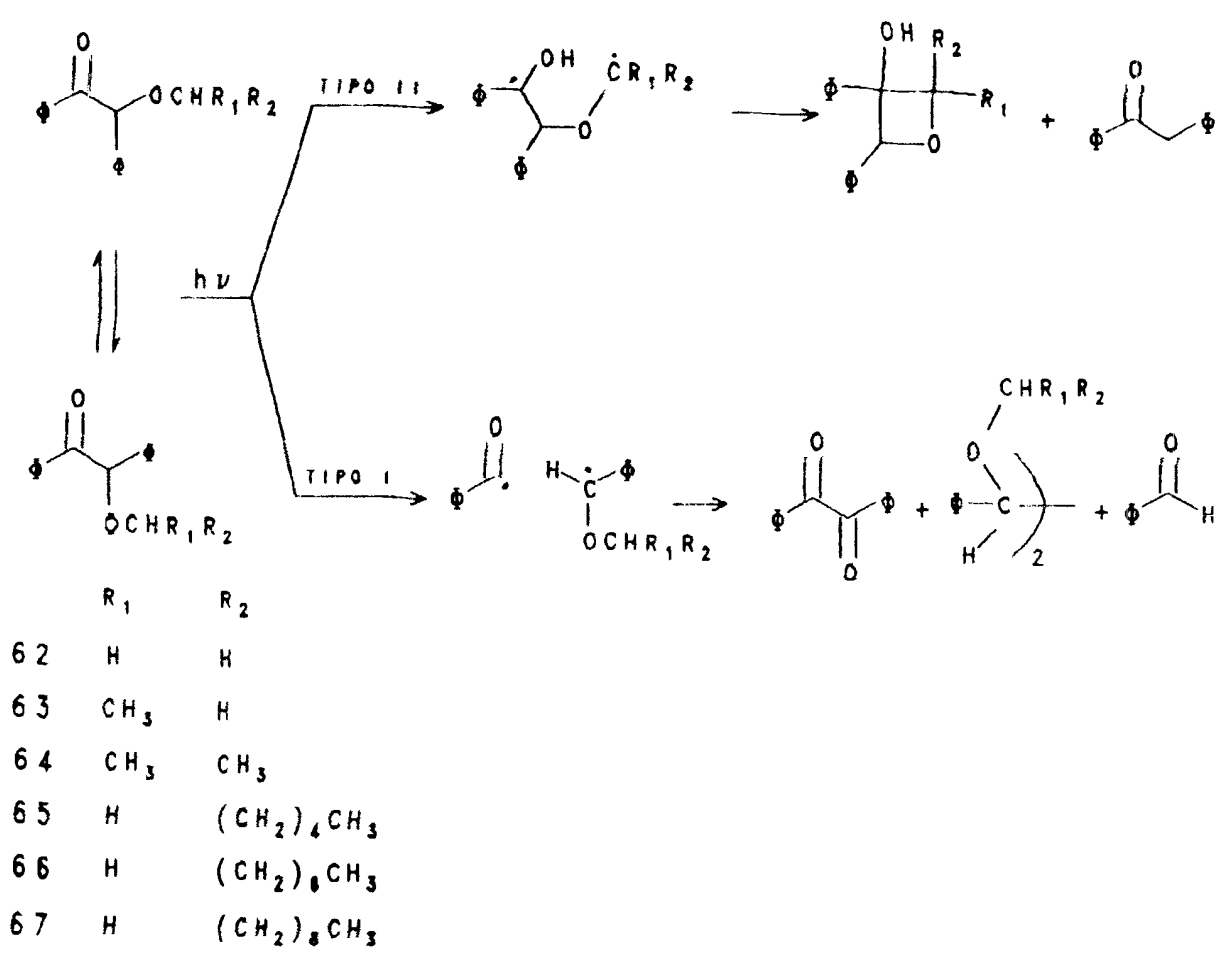
O comportamento fotoquímico das cetonas 57 a 61 em complexos sólidos com β -CD é similar aquele das α,α -dimetilalquilarilcetonas 42 e 43 (Tabela 3)⁹⁶, isto é, os produtos de eliminação são obtidos com maior rendimento. Isto porque a matriz sólida impõe uma severa restrição à rotação do birradical-1,4. Como dito anteriormente, sendo a eliminação o caminho que requer menor movimento, os seus produtos predominam na irradiação dos complexos sólidos.

Uma análise da Tabela 7 revela que a formação dos produtos da reação tipo I de Norrish, nestes complexos, é suprimida na cavidade da β -CD. Com base nos resultados

apresentados na Tabela 3 para alquilarilcetonas esta inibição é de fato esperada. Como mostra o Esquema 17, o par de radicais benzoila e fenilalquila gerado na clivagem- α pode sofrer recombinação geminada. Este efeito é melhor observado no caso dos complexos sólidos, uma vez que em solução aquosa uma parte da molécula pode estar livre e difundir após a clivagem.

A diferença na distribuição dos produtos resultantes dos complexos com β -CD no estado sólido e em fase aquosa é atribuída à diferença na natureza da restrição ao intermediário reativo. Em fase aquosa, a molécula incluída possui uma certa mobilidade, não existente na fase sólida. Portanto, estudos do complexo em fase aquosa revelam apenas o efeito da cavidade, enquanto aqueles do complexo sólido mostram também o efeito da sua vizinhança rígida.

A fotólise de éteres alquilbenzoínicos em solventes orgânicos tem sido extensamente estudada, e os principais detalhes da reação já foram elucidados^{102, 104}. Estes éteres sofrem clivagem- α formando o par de radicais benzoila-alcoixbenzila, o qual sofre reação característica de radicais livres (abstração intermolecular de hidrogênio e dimerização) para formar éter alquil pinacol, benzil e benzaldeído com constante de velocidade de 10^{10} s^{-1} (Esquema 19). Para estes compostos, nestas condições, não foi observada a formação de produtos resultantes da reação tipo II de Norrish, uma vez que a constante de velocidade de abstração de hidrogênio- γ , nestas cetonas, tem um valor de 10^9 s^{-1} a 10^5 .



Esquema 19

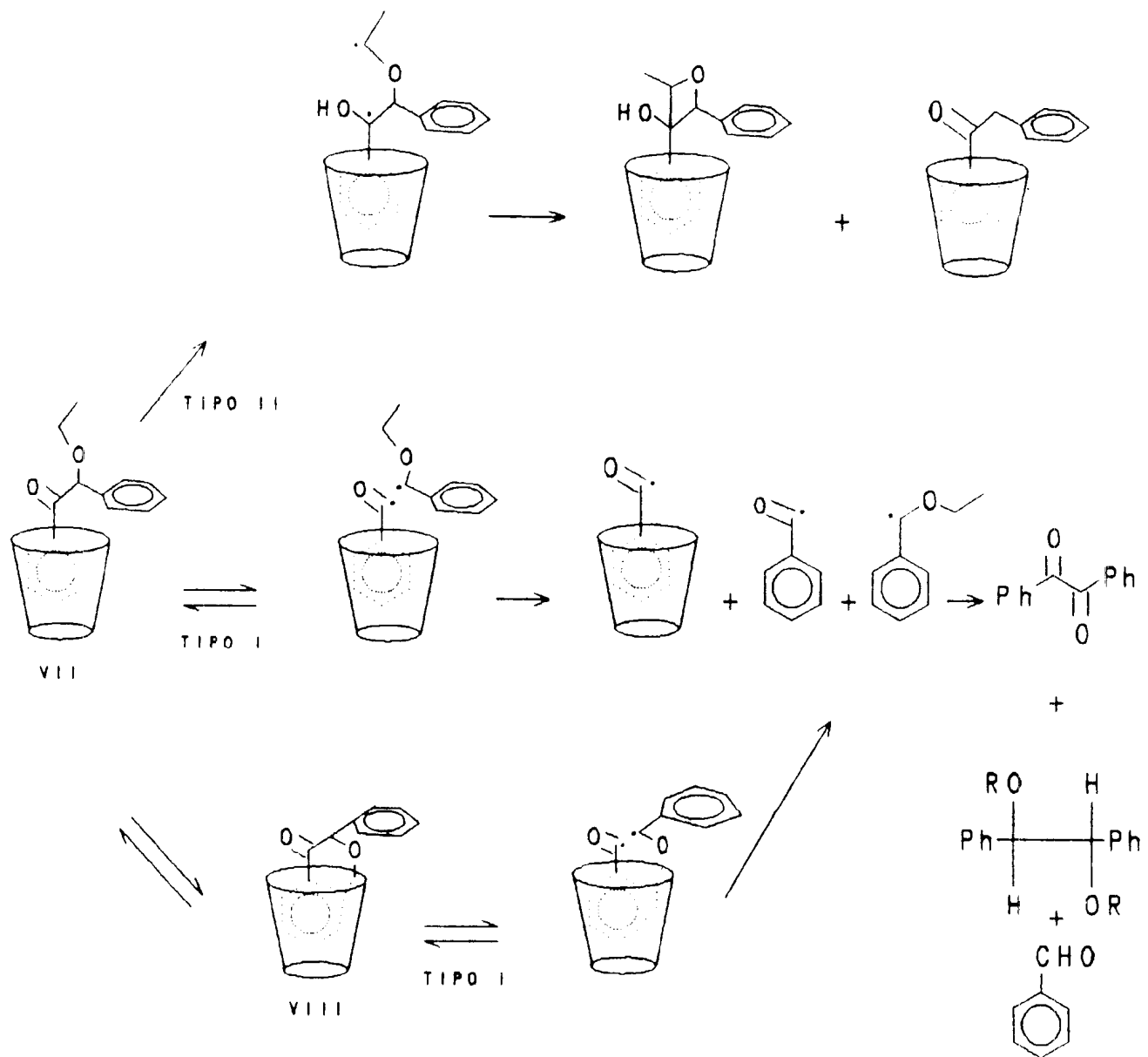
A complexação destas cetonas com β -CD leva a uma distribuição de produtos completamente distinta da encontrada em soluções homogêneas. Assim, a irradiação de complexos sólidos entre 62 a 64 e β -CD forneceu, em rendimento quantitativo, apenas produtos da reação tipo II de Norrish - oxetanol e desoxibenzoína (Esquema 19, Tabela 8)¹⁰⁶.

Tabela 8. Distribuição de produtos obtidos na fotólise dos éteres alquil benzoínicos 62 a 67^{106,107}.

cetonas	meio reacional	Tipo I			Tipo II	
		BZ ^a	EP ^a	BL ^a	DXB ^a	OX ^a
EMB^b (62)						
	benzeno	17,7	58,0	24,1		
	metanol	26,4	61,9	10,4	1,3	
	β -CD (sol. aq.)	22,8	54,4	7,0	11,6	4,0
	β -CD (sólido)	8,0			69,3	22,7
EEB^b (63)						
	benzeno	41,7	50,1	8,2		
	metanol	31,4	59,5	9,1		
	β -CD (sol. aq.)	42,6	46,1	4,3	3,9	
	β -CD (sólido)	11,4			79,0	17,0
EIB^b (64)						
	benzeno	37,3	39,5	23,0		
	metanol	27,3	61,7	10,8		
	β -CD (sol. aq.)	36,9	48,6	7,2	2,8	4,2
	β -CD (sólido)	7,0			78,0	15,0
EHB^b (65)						
	benzeno	25,0	40,0	18,0	15,0	
	β -CD (sol. aq.)	32,0	48,0	5,0	15,0	
	β -CD (sólido)	3,0	37,0	42,0	14,0	
EOB^b (66)						
	benzeno	22,0	49,0	25,0	3,0	
	β -CD (sol. aq.)	30,0	57,0	11,0	2,0	
	β -CD (sólido)	3,0	51,0	45,0	1,0	
EDB^b (67)						
	benzeno	40,0	45,0	14,0	2,0	
	β -CD (sol. aq.)	42,0	52,0	2,0	4,0	
	β -CD (sólido)	5,0	45,0	36,0	12,0	

(a) BZ: benzaldeído; EP: éter pinacol; BL: benzil; DXB: desoxibenzoína; OX: oxetanol. (b) EMB: éter metilbenzoínico; EEB: éter etilbenzoínico; EIB: éter isopropilbenzoínico; EHB: éter hexilbenzoínico; EOB: éter octilbenzoínico; EDB: éter dodecil benzoínico.

Uma análise do Esquema 20 revela que das duas conformações possíveis para estes substratos complexados com β -CD, VII e VIII, somente VII é capaz de levar à abstração de hidrogênio- γ uma vez que, para esta conformação, o estado de transição cíclico de seis membros envolvido neste processo pode ser facilmente alcançado. Acredita-se que a observação de produtos advindos somente do processo tipo II não implica em que o par de radicais provenientes da clivagem- α não seja formado. A formação deste par de radicais é comprovada pelos resultados da fotólise do complexo sólido em atmosfera aerada. Nestas condições, ácido benzóico e benzoato de alquila, produtos derivados da reação do par de radicais com oxigênio, foram isolados com 85% de rendimento¹⁰⁶. Conclui-se então que o processo de clivagem- α ocorre dentro da cavidade da β -CD, entretanto o par de radicais formado sofre recombinação geminada, não levando à formação de produtos e somente regenerando a cetona original.



Esquema 20

A fotólise dos complexos acima, em solução aquosa, fornece uma mistura de produtos provenientes das reações tipo I e tipo II de Norrish. O fato de produtos da reação tipo I serem obtidos em maior percentagem sugere que o efeito de cavidade é muito pequeno em solução aquosa, o que pode ser explicado pela difusão de um dos radicais, que pode não estar situado no interior da cavidade, após fragmentação (Esquema 20). Efeito semelhante já foi discutido anteriormente para complexos entre α -alquildesoxibenzoínas e β -CD¹⁰¹.

A fim de se obter mais informações acerca do controle conformacional em β -CD, o comportamento fotoquímico dos éteres hexilbenzoínico (65), octilbenzoínico (66) e decilbenzoínico (67) foi também investigado¹⁰⁷.

Pode-se assumir que cadeias alquílicas longas preferam ficar dentro da cavidade da CD devido à sua maior hidrofobicidade e, deste modo, 65 a 67 estariam complexadas na conformação VIII (Esquema 20). Em tal caso, o controle conformacional por parte da cavidade deve inibir a formação de produtos via o processo tipo II. Os resultados obtidos na irradiação de complexos entre 65 a 67 com β -CD, tanto no estado sólido quanto em solução¹⁰⁷, fornecem principalmente produtos de reação tipo I (Tabela 8), indicando que estas moléculas incluídas são incapazes de alcançar a conformação requerida para abstração de hidrogênio- γ , o que apóia então a proposta de controle conformacional. Assim, a notável diferença na fotorreatividade de éteres alquilbenzoínicos em β -CD, como função

do comprimento da cadeia alquílica, pode ser atribuída à combinação do efeito de cavidade e do controle conformacional oferecidos pela cavidade da ciclodextrina.

1. 6. OBJETIVO.

α -Fenoxiacetofenona, quando submetida a luz ultravioleta, sofre clivagem β dando origem aos radicais fenacila e fenoxila, que levam a formação de fenol e acetofenona (por abstração intermolecular de hidrogênio), 1,4-difenil-1,4-butanodiona (por dimerização do radical fenacila) e *orto*- e *para*-hidroxidesoxibenzoina (por recombinação com rearranjo daqueles radicais). Este trabalho visa obter informações acerca do comportamento fotoquímico desta cetona em solventes isotrópicos e em complexos com β - e γ -CD, e qual o efeito do meio na razão dos produtos provenientes de sua fotólise. A importância deste trabalho deve-se ao fato de que α -FAF pode ser utilizada como composto modelo para o estudo de fotodegradação de lignina e de produtos derivados da madeira, especialmente no fotoamarelamento de papel.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2. 1. APARELHOS

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo AC 200 (200 MHz) ou Varian modelo T 60 (60 MHz). Como referência interna foi usado tetrametilsilano, a não ser quando mencionado, com os deslocamentos químicos dados em ppm, na escala δ , ou em Hz, conforme indicado.

Os espectros na região do ultravioleta (UV) foram obtidos em espectrofotômetro Varian modelo DMS 80, utilizando-se células de quartzo com percurso ótico de 1,0 cm.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1420, sendo calibrado com filme de poliestireno a 1601 cm^{-1} .

As análises cromatográficas foram feitas em cromatógrafo a gás Varian modelo 3300 ou Hewlett-Packard modelo 5890, providos de detetor de ionização por chama. Quando necessário, a este

último foi acoplado um integrador eletrônico Hewlett-Packard modelo 3390-A. As condições da análise por cromatografia foram as mesmas em todos os casos, sendo a coluna do tipo SE-54, capilar de vidro com 24 m de comprimento, diâmetro interno de 0,3 mm, utilizando hidrogênio como gás de arraste na vazão de 2,5 ml/min. As temperaturas de análise variaram entre 70 e 250 °C, com velocidade de programação de 20°C/min. As temperaturas do injetor (270°C) e detetor (300°C) foram mantidas constantes. Todas as análises foram realizadas com divisão de fluxo de 1/20.

Os espectros de massa foram obtidos através do acoplamento da cromatografia - espectrometria de massas computadorizada (CG-EMC) em um espectrômetro de massas Hewlett-Packard modelo 5987A.

Os pontos de fusão das amostras sólidas foram determinados utilizando-se um aparelho tipo Kofler, e não foram corrigidos.

A irradiação das amostras em solução, contidas em tubos de quartzo, foi feita em um reator Rayonet equipado com quatro lâmpadas de 300 nm.

A irradiação das amostras sólidas foi feita em uma câmara escura utilizando lâmpada de média pressão com vapor de mercúrio (GE) de 400 W, da qual foi removida a parte externa. As amostras, presas a um disco de madeira acoplado a um motor Arno de baixa rotação, foram agitadas durante todo o processo de irradiação.

2. 2. REAGENTES

Acetofenona e fenol foram adquiridos à Carlo Erba e Poison, respectivamente, e usados como recebidos.

Metanol, hexano, benzeno e *terc*-butanol, todos com grau espectrofotométrico, foram adquiridos à Merck ou Grupo Química e usados como recebidos.

Acetonitrila espectrofotométrica foi adquirida à Photrex e usada como recebida.

Éter etílico (Vetec) foi seco sobre sódio, deixado em repouso por quatro horas e destilado, quando necessário.

Hidróxido de potássio foi adquirido à Vetec e usado como recebido.

Cloreto de alumínio anidro, β - e γ -ciclodextrina, α -bromoacetofenona, ácido *orto*-hidroxifenilacético, brometo de fenilmagnésio e 1,4-difenil-1,4-butanodiona foram adquiridos à Aldrich e usados como recebidos.

2. 3. SÍNTESES

2. 3. 1. α -Fenoxiacetofenona ¹⁰⁸

A um balão de três bocas de 250 ml, ao qual foram adaptados um funil de adição e um condensador de refluxo, foi adicionada uma solução etanólica de α -bromoacetofenona (9,0 g -

0,045 moles em 130 ml de etanol). Preparou-se uma solução básica de fenol (5,4 g - 0,057 moles de fenol/3,0 g de hidróxido de potássio em 20 ml de água) que foi adicionada lentamente através o funil de adição, sob agitação magnética. Após a adição, a mistura foi aquecida em refluxo por três horas. A mistura reacional foi extraída com éter etílico, purificada através de cromatografia em coluna, usando-se sílica como adsorvente e hexano:acetato de etila (99:1 v/v) como eluente, e recristalizada em hexano, obtendo-se cristais brancos de p.f.= 71 - 72 °C (lit.¹⁰⁸ 72 °C). Rendimento: 80%.

Esta substância foi caracterizada espectroscópica e espectrometricamente, tendo-se obtido os seguintes resultados: RMN¹ H (CDCl₃) δ 5,25 (s, 2H) e 6,8 - 8,1 (m, 10H); IV (pastilha KBr) 1701 cm⁻¹ (ν_{C=O}), e EM mostrou valores de m/z (%) de 212 (20, M⁺), 105 (100), 77 (50), 65 (10) e 51 (20).

2. 3. 2. 2-Cumaranona¹⁰⁹

10,0 g (0,066 moles) de ácido *orto*-hidroxifenilacético foram aquecidos a 250 °C, usando-se bico de Bunsen, quando observou-se a formação de um líquido que foi imediatamente destilado. Este foi solubilizado em éter etílico, seco com sulfato de sódio anidro, tendo-se obtido, após evaporação do éter, 7,7 g de um líquido incolor que cristaliza a baixa temperatura. Rendimento: 87,3%. (p.f.¹⁰⁹ 49 - 51 °C).

As propriedades espectroscópica e espectrométricas para

esta substância estão listadas a seguir: RMN ^1H (CDCl_3) δ 3,72 (s, 2H) e 7,00 - 7,40 (m, 4H); IV (filme líquido) 1808 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1115 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$) e EM m/z (%) de 134 (90, M^+), 106 (50), 78 (100) e 51 (10).

2. 3. 3. *orto*-Hidroxidesoxibenzoína¹¹⁰

Em balão de três bocas de 250 ml, ao qual foram adaptados um funil de adição, um condensador de refluxo e um agitador mecânico, foram adicionados 1,7 g (0,013 moles) de 2-cumaranona em éter etílico seco. A esta solução foram adicionados, gota a gota, 17 ml de solução de brometo de fenilmagnésio (3 M em éter etílico), sendo a mistura reacional resfriada em banho de gelo até o final a adição. O produto da reação foi decomposto com solução de cloreto de amônio e gelo, sendo a fase aquosa acidificada com ácido clorídrico aquoso a 10% (até pH 2 - 3) e posteriormente extraída com éter etílico. As soluções etéreas foram combinadas e lavadas com ácido clorídrico aquoso a 10% e extraídas com hidróxido de sódio aquoso a 10%. Dióxido de carbono foi então borbulhado na solução até ser atingido pH 9, quando houve a precipitação de um sólido amarelo (3,71 g) o qual foi recristalizado em metanol/água. O material recristalizado foi submetido à cromatografia de camada fina de sílica preparativa, utilizando-se benzeno/acetato de etila (10 % v/v) como eluente, tendo-se obtido poucos miligramas de um sólido branco de p.f. = 80-96 °C (lit.¹¹⁰ 110-120 °C).

As Figuras 5, 6 e 7 mostram espectros de EM, RMN ¹H e IV respectivamente, para o produto obtido após cromatografia de camada fina de sílica preparativa, enquanto que a Figura 8 mostra o cromatograma obtido nas condições descritas no item 2.1.

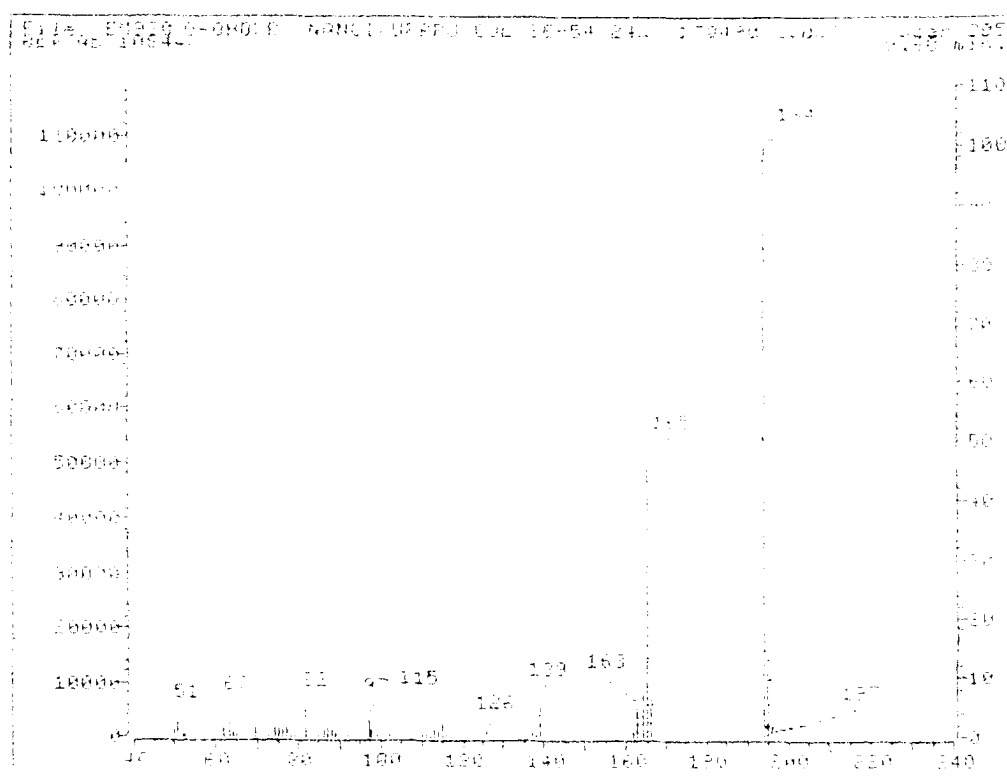


Figura 5. Espectro de EM para o produto obtido na síntese de orto-hidroxi-desoxibenzoína.

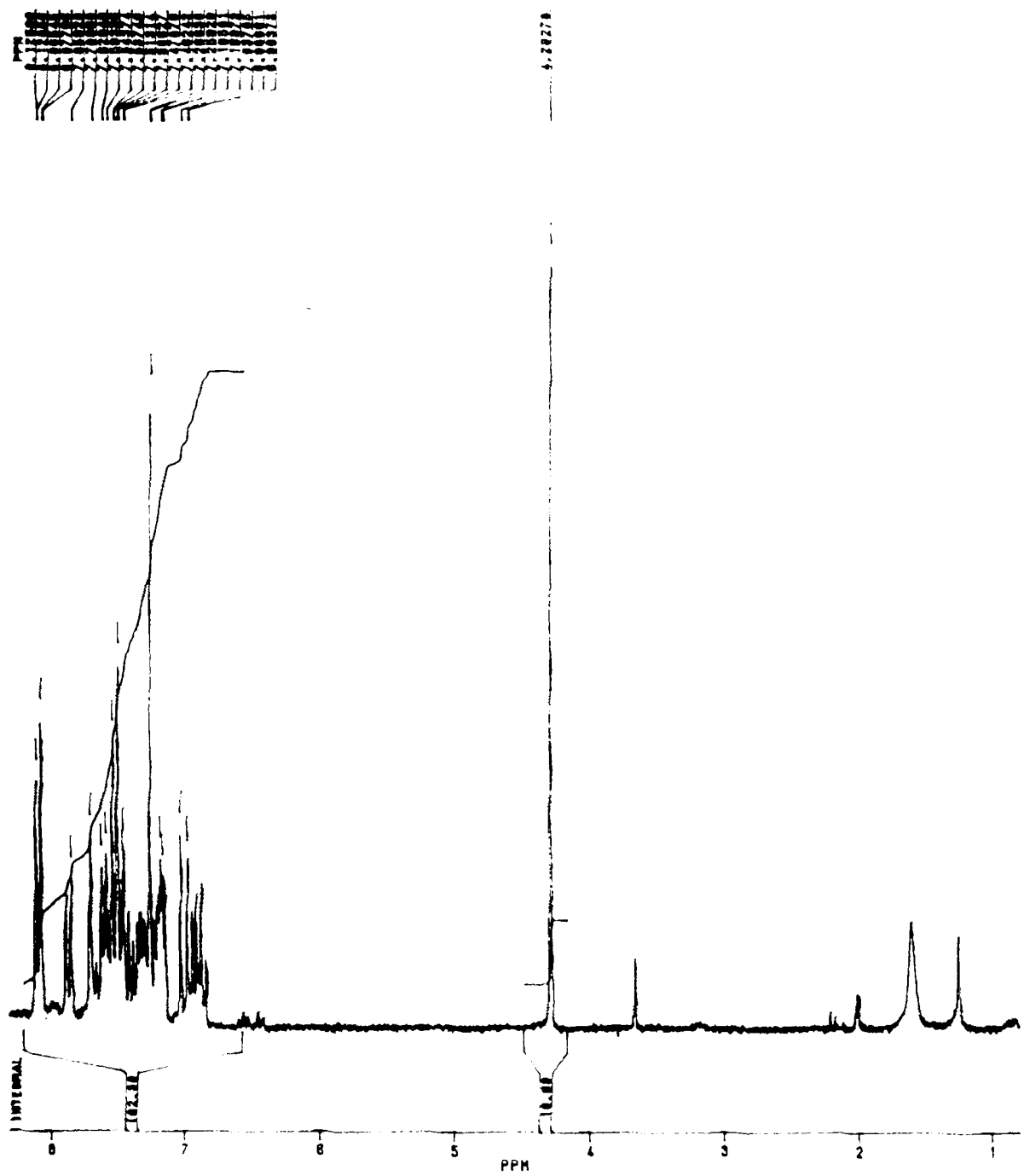


Figura 6. Espectro de RMN ^1H para o produto obtido na síntese de *orto*-hidroxidesoxybenzoína.

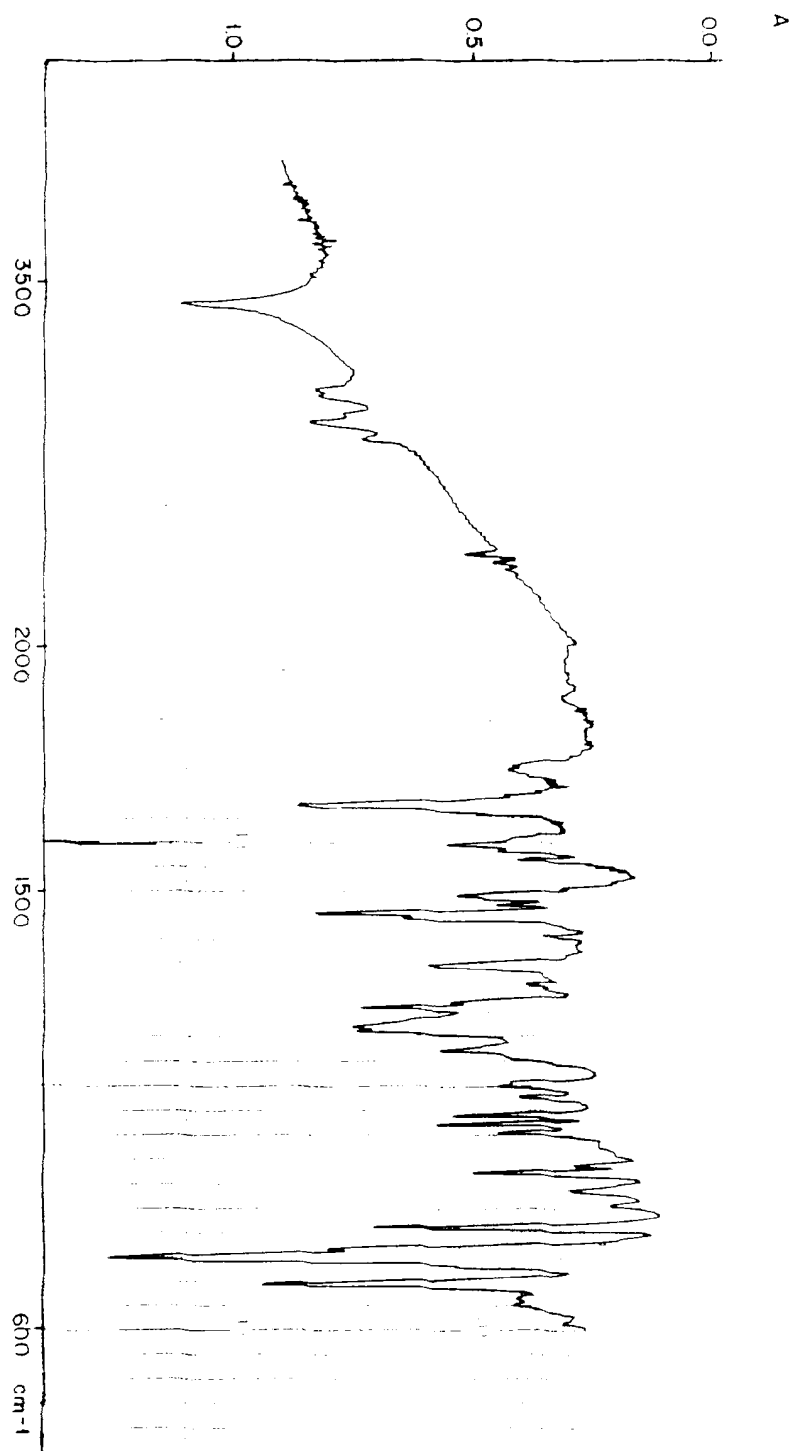


Figura 7. Espectro de IV para o produto obtido na síntese de *orto*-hidroxidesoxibenzoína.

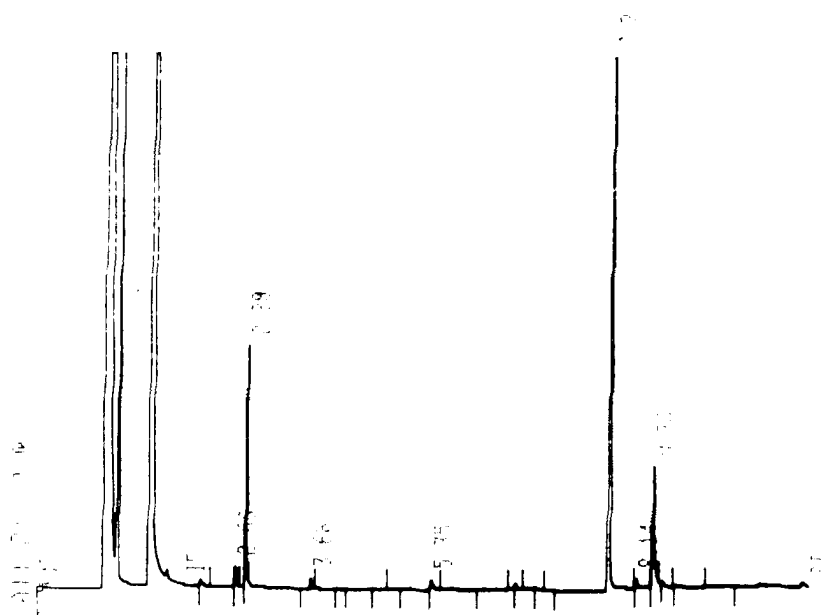


Figura 8. Cromatograma para o produto obtido na síntese de *orto*-hidroxidesoxibenzoina.

2. 4. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS ENTRE CICLODEXTRINAS E α -FENOXIACETOFENONA.

2. 4. 1. Complexos Binários

Os complexos entre α -FAF e ciclodextrinas foram preparados segundo Ramamurthy e colaboradores¹⁰⁶ e uma descrição detalhada do procedimento experimental é mostrada a seguir.

A uma solução saturada da CD em água foram adicionadas quantidades equimoleculares de α -FAF (solução metanólica saturada), e o metanol eliminado pela passagem de nitrogênio seco por 30 minutos. A mistura resultante foi agitada magneticamente por 24 horas obtendo-se então um precipitado branco que foi filtrado, lavado com éter etílico frio e seco a pressão reduzida por 6 - 8 horas.

O complexo em solução aquosa foi preparado através da adição de 40 ml de água destilada a 30 mg do complexo sólido, sendo esta solução agitada em ultrassom e aquecida a 45 °C até dissolução completa do complexo.

2. 4. 2. Complexo Ternário α -FAF/ β -CD/ciclopentanol

A uma solução saturada de CD em água foram adicionadas quantidades equimoleculares de ciclopentanol. A mistura resultante foi agitada magneticamente por 24 horas. Após este tempo foi adicionada uma solução de α -FAF em metanol. O metanol foi então eliminado como descrito no item anterior, com a mistura resultante

mantida sob agitação por mais 24 horas.

2. 5. CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO α -FAF/ β -CD EM SOLUÇÃO AQUOSA POR RMN ^1H .

Espectros de RMN ^1H foram registrados para uma solução contendo 2,0 mg de β -CD em 1,0 ml de água deuterada, a qual foi filtrada em filtro millipore. De maneira semelhante, foi preparada uma solução contendo 2,0 mg do complexo β -CD/ α -FAF (preparação descrita no item 2.4.) em 1,0 ml de água deuterada. Os espectros assim obtidos são mostrados na Figura 9.

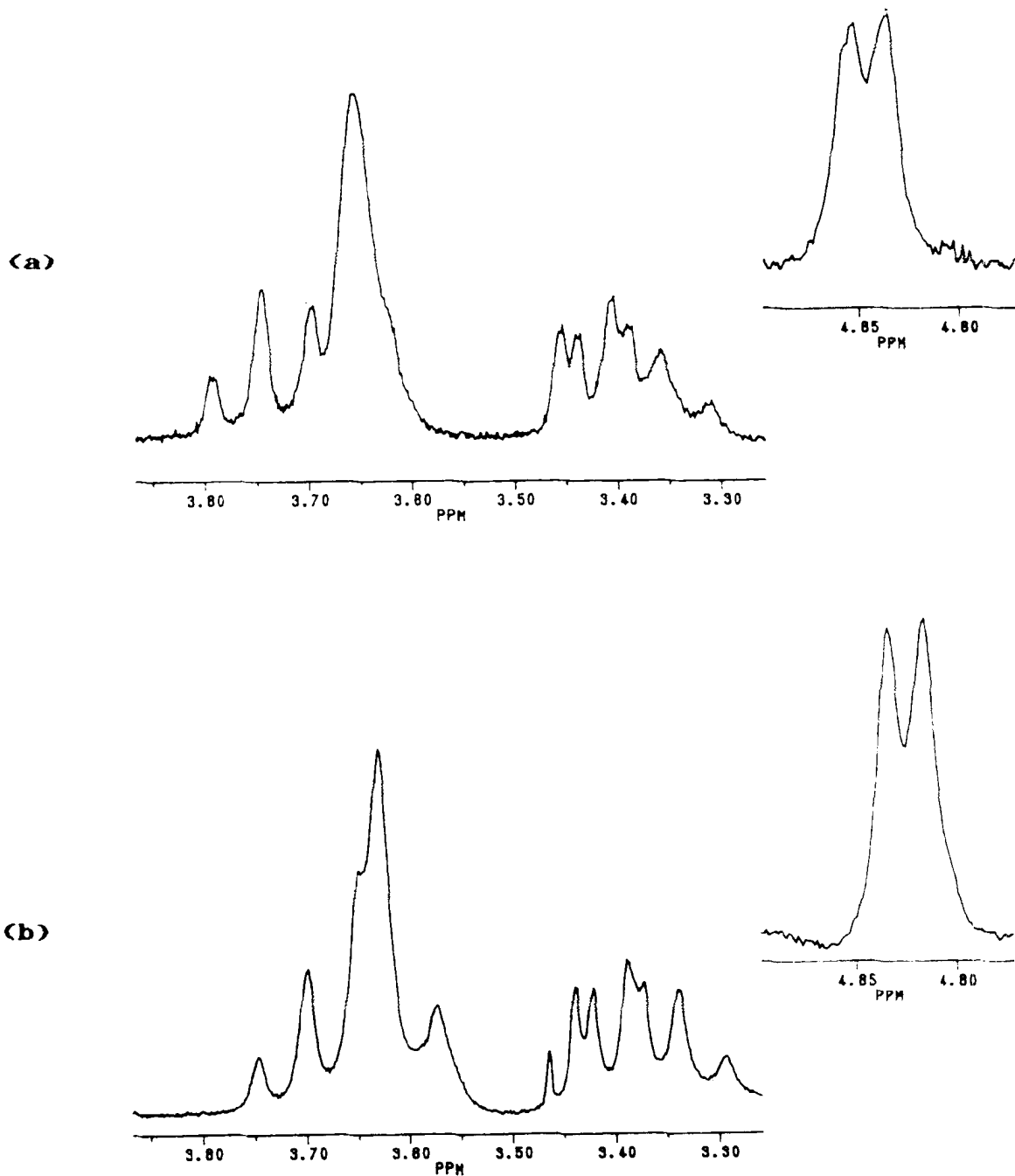


Figura 9. (a) Deslocamento químico (ppm) dos prótons da β -CD. (b) deslocamento químico (ppm) dos prótons da β -CD complexada com α -FAF.

2. 6. DETERMINAÇÃO DA RAZÃO DO COMPLEXO α -FAF/ β -CD EM SOLUÇÃO AQUOSA POR RMN ^1H .

Foram pesadas diferentes quantidades de α -FAF: a) 0,8 mg ($3,8 \times 10^{-3}$ mmoles); b) 0,5 mg ($2,36 \times 10^{-3}$ mmoles); c) 1,0 mg ($4,72 \times 10^{-3}$ mmoles); d) 1,4 mg ($6,6 \times 10^{-3}$ mmoles); e) 2,0 mg ($9,4 \times 10^{-3}$ mmoles); f) 2,3 mg ($1,1 \times 10^{-2}$ mmoles) e g) 2,8 mg ($1,3 \times 10^{-3}$ mmoles). Cada uma destas amostras foi dissolvida em cerca de 0,2 ml de metanol deuterado em balão volumétrico de 1 ou 2 ml. A estas soluções foram adicionados, respectivamente, 10,7 mg ($9,4 \times 10^{-3}$ mmoles), 5,3 mg ($4,7 \times 10^{-3}$ mmoles), 5,3 mg ($4,7 \times 10^{-3}$ mmoles), 5,0 mg ($4,4 \times 10^{-3}$ mmoles), 5,3 mg ($4,7 \times 10^{-3}$ mmoles) e 5,0 mg ($4,4 \times 10^{-3}$ mmoles) de β -CD e o volume completado com água deuterada, de tal modo que as razões molares α -FAF/ β -CD nas soluções finais fossem de: a) 0,4; b) 0,5; c) 1,0; d) 1,5; e) 2,0; f) 2,5 e g) 3,0. Estas amostras foram agitadas em ultrassom por duas horas.

Os deslocamentos químicos para os diferentes hidrogênios da β -CD (Figura 1), expressos em Hz, são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Deslocamento químico (Hz) dos prótons da β -CD^a.

Razão molar α -FAF/ β -CD	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
0,0	969,47	685,04	749,34	678,01	724,48	731,33
0,4	970,84	686,58	749,16	679,73	721,39	731,50
0,5	970,50	685,56	747,96	679,38	721,73	730,82
1,0	965,32	680,95	741,47	673,56	712,93	725,13
1,5	965,53	680,24	741,62	673,73	714,70	725,50
2,0	965,36	680,76	742,13	673,73	714,36	725,16
2,5	965,02	680,24	740,76	673,38	712,99	724,48
3,0	963,99	678,19	739,39	672,01	710,59	723,10

(a) água como referência.

2. 7. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO PARA O COMPLEXO α -FAF/ β -CD POR ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA.

Uma solução estoque ($0,9 \times 10^{-2}$ M) foi preparada pela dissolução de 283,7 mg de β -CD em 25 ml de água destilada. Foram então preparadas soluções (10 ml) contendo diferentes volumes desta solução estoque de β -CD e 15 μ l de uma solução 10^{-2} M de α -FAF em metanol, as quais foram agitadas por uma hora em ultrassom. As concentrações finais de α -FAF e β -CD, bem como as absorções a 249 nm para as diferentes soluções encontram-se na Tabela 10. A Figura 10 mostra o espectro de absorção na região do ultravioleta para uma solução $1,88 \times 10^{-4}$ M de α -FAF em água.

Tabela 10. Absorção no UV de α -FAF complexada com β -CD, a 249 nm.

$[\beta\text{-CD}], \text{ M}$	$[\alpha\text{-FAF}], \text{ M}$	A_{249}
-	$1,5 \times 10^{-5}$	0,163
$1,6 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,186
$3,8 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,209
$8,0 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,226
$0,5 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,231

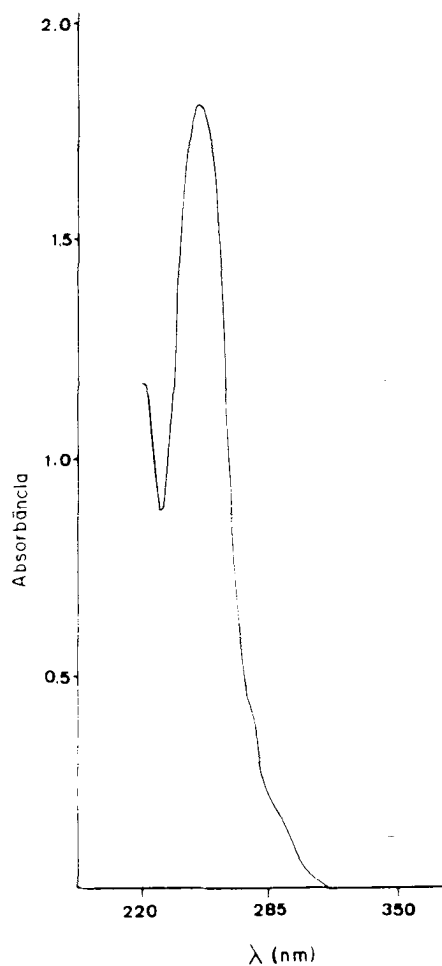


Figura 10. Espectro de absorção no UV para uma solução $1,88 \times 10^{-4} \text{ M}$ de α -FAF em água.

2. 8. SOLUÇÃO PADRÃO - ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA COM FASE GASOSA.

Foi preparada uma solução padrão com 5,0 mg ($2,4 \times 10^{-2}$ mmol) de α -FAF; 3,4 mg ($1,4 \times 10^{-2}$ mmol) de 1,4-difenil-1,4-butanodiona (dímero); 2 μ l ($2,2 \times 10^{-2}$ mmol) de fenol (ϕ OH); 3 μ l ($2,6 \times 10^{-2}$ mmol) de acetofenona (Ac ϕ) e 5 μ l ($2,1 \times 10^{-2}$ mmol) de n-dodecano (C_{12}). Esta amostra foi analisada por cromatografia em fase gasosa (item 2.1). A Tabela 11 mostra as áreas correspondentes a cada substância para as diversas injeções efetuadas e a Figura 11 um cromatograma representativo.

Tabela 11. Área dos componentes da solução padrão determinadas por Cromatografia com fase gasosa.

Cromatograma	ϕ OH ^a	Ac ϕ ^b	C_{12} ^c	α -FAF ^d	dímero ^e
1a	343480	652060	1022000	1426900	375530
1b	337100	597750	948370	1339700	308010
1c	375850	644950	1036300	1502200	303880
1d	269610	478870	780540	1031900	276610
1e	380020	668660	1055800	1441300	239120

(a) Fenol; (b) acetofenona; (c) n-dodecano; (d) α -fenoxiacetofenona e (e) 1,4-difenil-1,4-butanodiona.

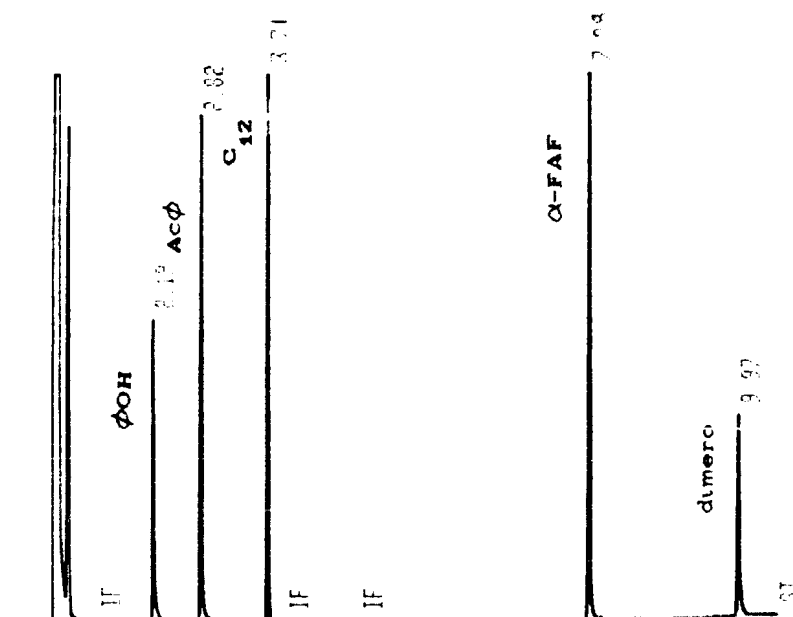


Figura 11. Cromatograma da solução padrão.

2. 9. FOTÓLISES

2. 9. 1. α-FAF em Solventes Orgânicos

Foram preparadas soluções de concentração 10^{-2} M de α-FAF em diferentes solventes orgânicos. Destas amostras foram tomadas alíquotas de 2,5 ml, as quais foram colocadas em tubo de quartzo, deoxigenadas com corrente de nitrogênio e irradiadas por um tempo tal que fosse obtido uma conversão para acetofenona em torno de 10 %. A Tabela 12 relaciona os solventes utilizados e os tempos de irradiação correspondentes.

Tabela 12. Solventes e tempos utilizados na irradiação de α -FAF.

Solventes	Tempo de Irradiação, h
Metanol	3:00
Acetonitrila	2:30
Benzeno	2:00
Isopropanol	1:30
<i>tert</i> -Butanol	2:00
Hexano	2:30

Após a irradiação, os produtos foram analisados por cromatografia em fase gasosa com coluna capilar, sem qualquer tratamento da amostra.

A caracterização dos produtos foi feita por cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa e por coinjeção com amostras autênticas, a exceção de *orto*-hidroxidesoxibenzoína (*o*-HDXB) e *para*-hidroxidesoxibenzoína (*p*-HDXB). As Figuras 12, 13 e 14 mostram os espectros de massa para os produtos com tempo de retenção a 8,68 (*o*-HDXB); 9,31 (*p*-HDXB) e 10,00 min (dímero), respectivamente, obtidos na irradiação de α -FAF em acetonitrila (Figura 16).

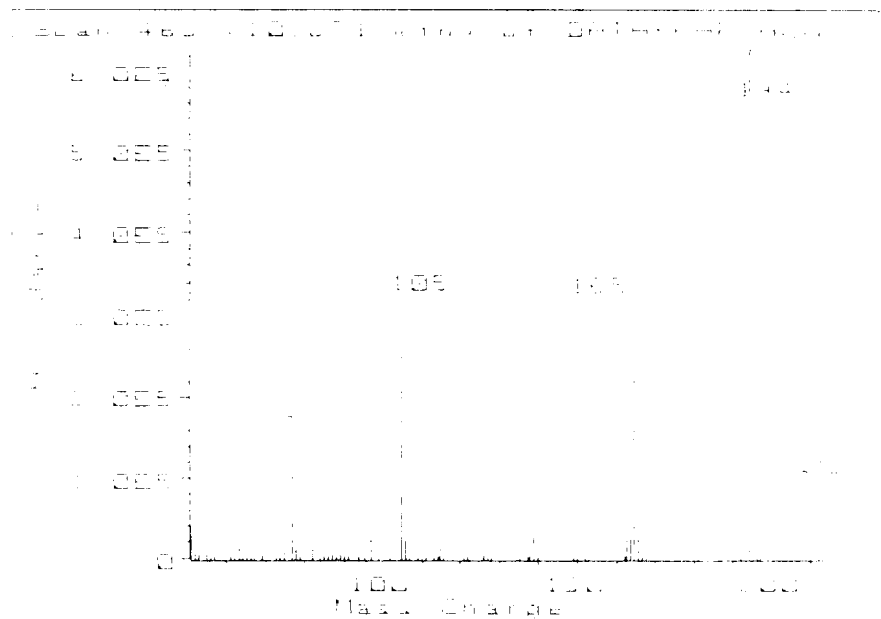


Figura 12. Espectro de massa para *ortho*-hidroxidesoxibenzoína.

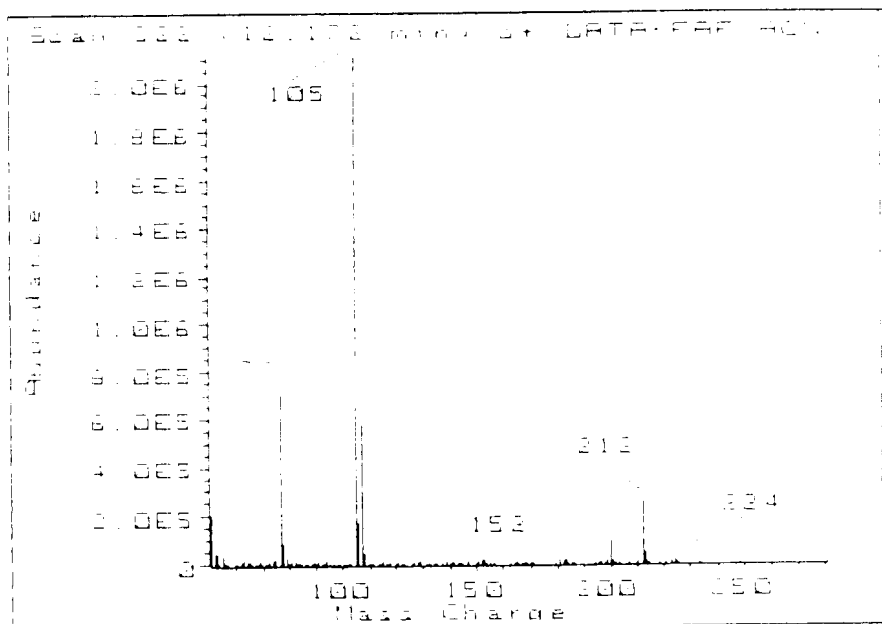


Figura 13. Espectro de massa para *para*-hidroxidesoxibenzoína.

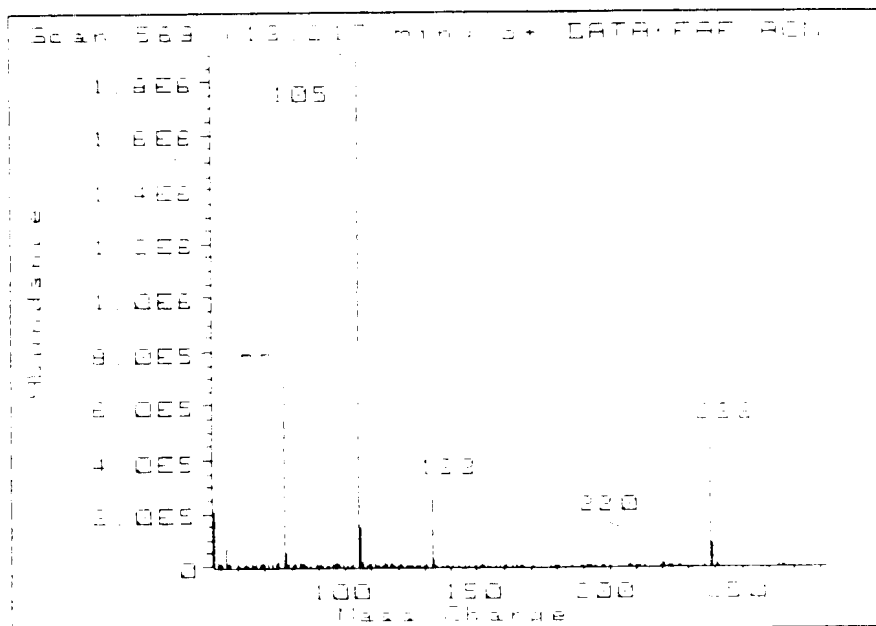


Figura 14. Espectro de massa para 1,4-difenil-1,4-butanodiona.

2. 9. 1. 1. α -FAF em Metanol

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em metanol encontram-se na Tabela 13 e um cromatograma representativo na Figura 15.

Tabela 13. Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em metanol

amostra	ϕ OH ^a	Ac ϕ ^b	α -FAF ^c	<i>o</i> -HDXB ^d	<i>p</i> -HDXB ^e	dímero ^f
1	305670	392090	2242500	439460	205690	37169
2	303060	366600	2698600	457900	233290	63807
3	198260	228810	649170	248600	136720	37882

(a) Fenol; (b) acetofenona; (c) α -fenoxiacetofenona; (d) orto-hidroxidesoxibenzoina; (e) para-hidroxidesoxibenzoina e (f) 1,4-difenil-1,4-butanodiona.

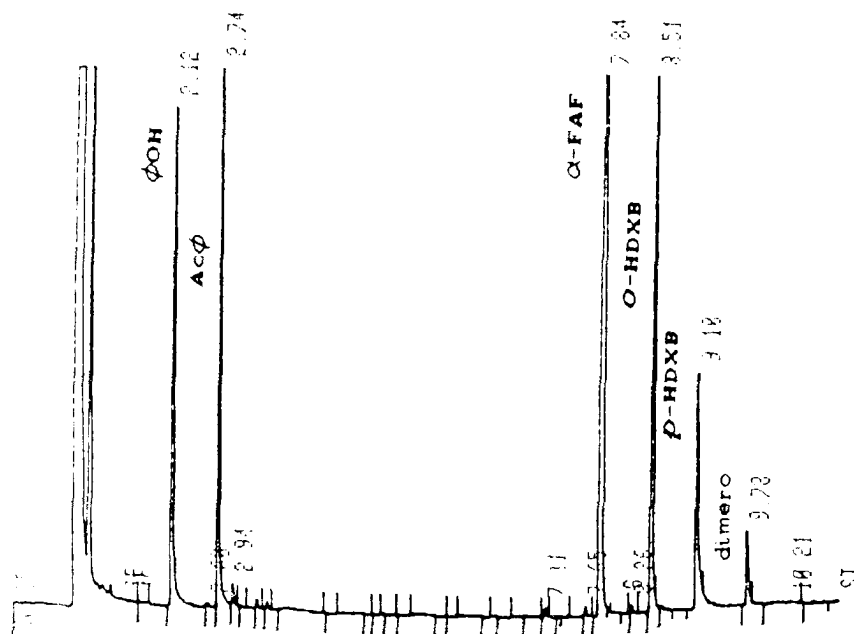


Figura 15. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em metanol.

2. 9. 1. 2. α -FAF em Acetonitrila

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em acetonitrila encontram-se na Tabela 14 e um cromatograma representativo na Figura 16.

Tabela 14. Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em acetonitrila.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	251180	61421	5142100	195080	102730	69820
2	150660	39537	5469300	184920	85505	52510
3	160120	60725	4319900	184600	86565	50196

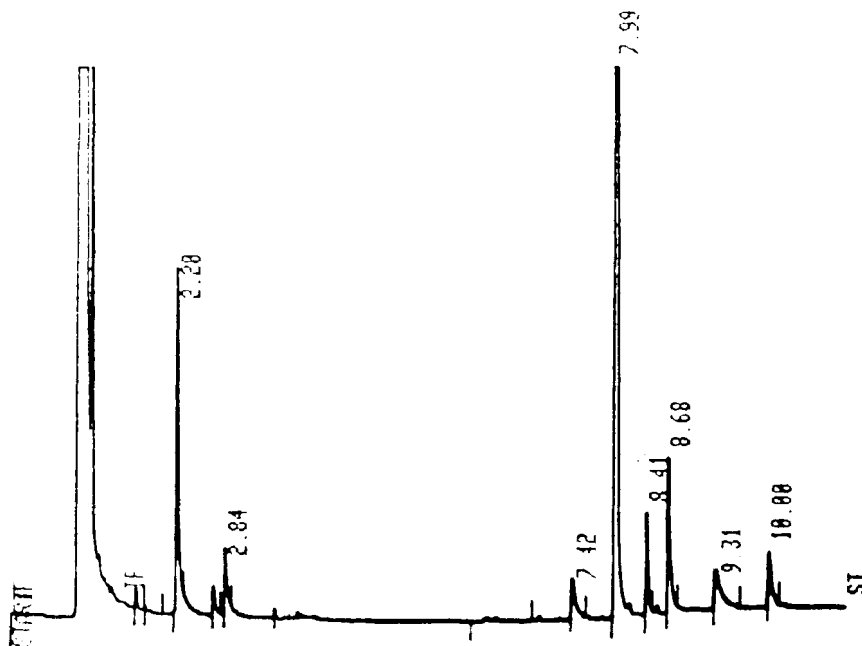


Figura 16. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em acetonitrila.

2. 9. 1. 3. α -FAF em Benzeno.

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em benzeno encontram-se na Tabela 15 e um cromatograma representativo na Figura 17.

Tabela 15. Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em benzeno.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -DXB	dímero
1	810400	368340	$1,89 \times 10^7$	879950	305088	487618
2	654440	248270	$1,21 \times 10^7$	403650	110030	300750
3	1481800	602870	$1,13 \times 10^7$	1346600	127710	292830

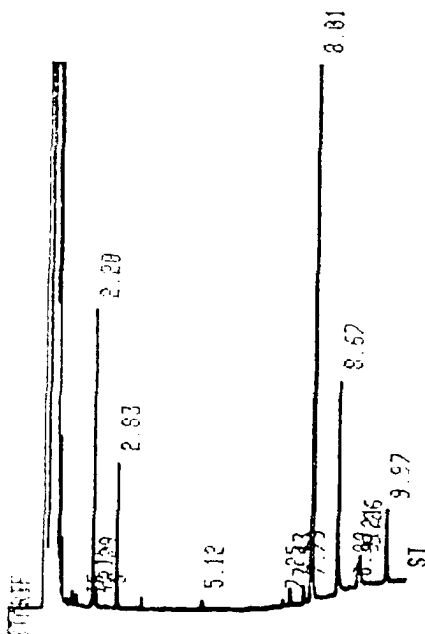


Figura 17. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em benzeno.

2. 9. 1. 4. α -FAF em Isopropanol

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em isopropanol encontram-se na Tabela 16 e um cromatograma representativo na Figura 18.

Tabela 16. Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em isopropanol.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	911750	1058600	1856300	488310	303420	37916
2	610170	809480	1304500	398710	247210	36597
3	890040	1003300	1647500	462290	302570	44104

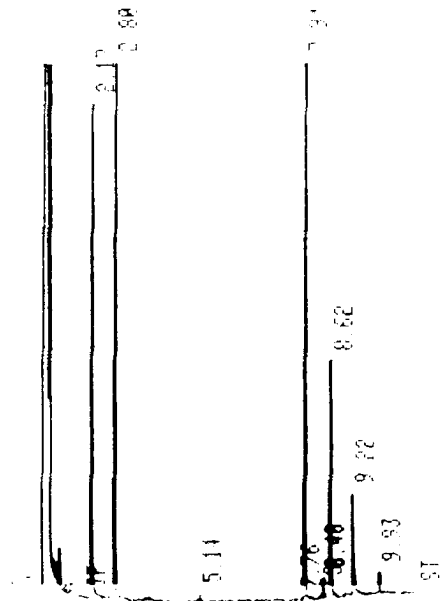


Figura 18. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em isopropanol.

2. 9. 1. 5. α -FAF em *terc*-butanol.

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em *terc*-butanol encontram-se na Tabela 17 e um cromatograma representativo na Figura 19.

Tabela 17 . Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em *terc*-butanol.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	119670	48801	1931500	177250	110280	93324
2	111560	49416	1623200	168030	108830	79948
3	212670	94658	2856100	309090	210950	154580

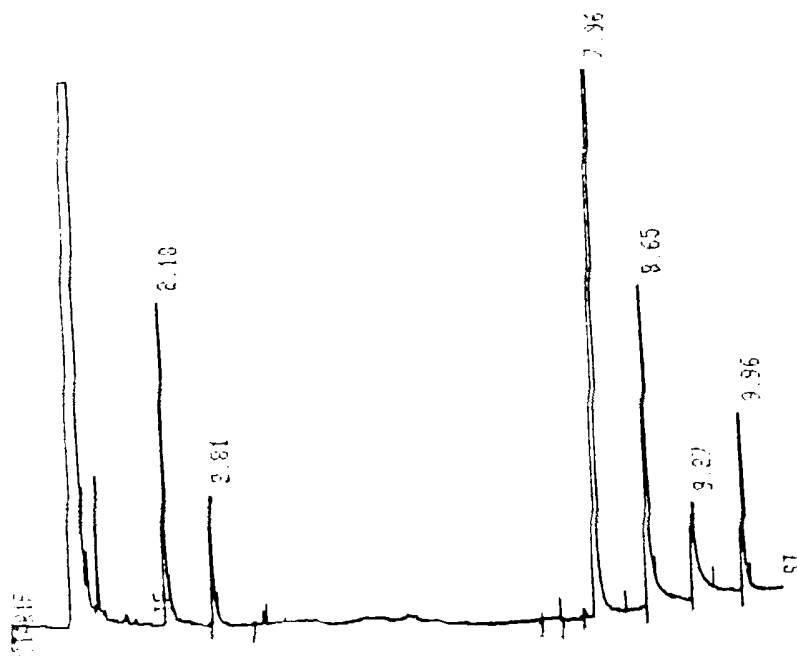


Figura 19. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em *terc*-butanol.

2. 9. 1. 6. α -FAF em hexano.

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em hexano encontram-se na Tabela 18 e um cromatograma representativo na Figura 20.

Tabela 18. Áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em hexano.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	399410	622870	$1,08 \times 10^7$	545410	95198	112850
2	235200	388870	7238500	325790	73989	38065
3	239320	371040	6676900	319550	78452	36072

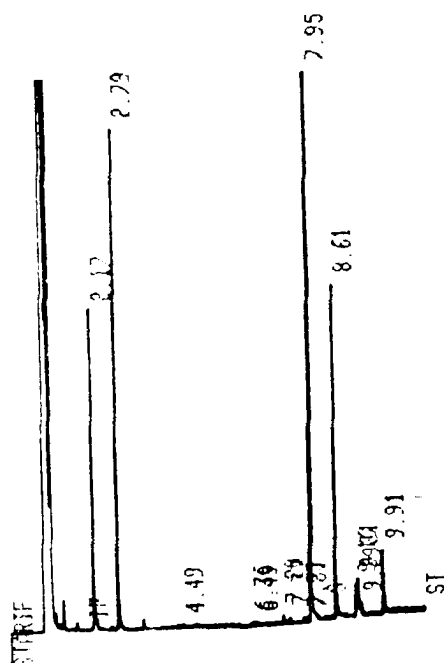


Figura 20. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF em hexano.

2.9.2. Complexo entre α -FAF/CD no Estado Sólido

Os complexos sólidos entre α -FAF/ β -CD e α -FAF/ γ -CD (amostras de 50 mg) foram colocados em tubos de pyrex, deoxigenados ou não e irradiados como descrito no item 2.1. por 72 horas. Após a irradiação as amostras foram extraídas com diclorometano, concentradas e analisadas usando-se o método descrito no item 2.1.

2.9.2.1. α -FAF/ β -CD em Ar

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF/ β -CD em ar encontram-se na Tabela 19 e um cromatograma representativo na Figura 21.

Tabela 19. Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em ar.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	29845	87050	5546700	2105100	1066700	-
2	37584	93495	5766700	2002600	991210	-
3	33301	99324	6192600	2167100	1080200	-

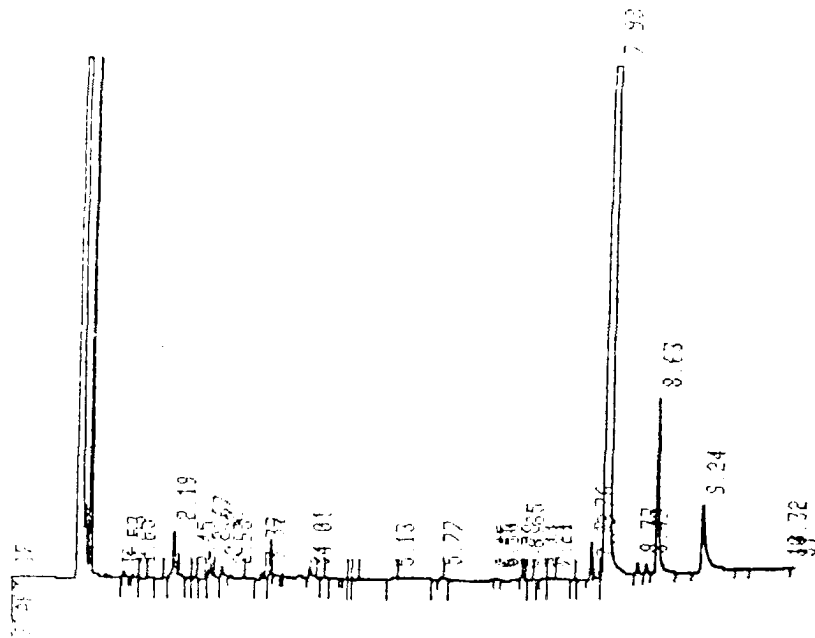


Figura 21. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em ar.

2. 9. 2. 2. α -FAF/ β -CD em Nitrogênio

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF/ β -CD em nitrogênio encontram-se na Tabela 20 e um cromatograma representativo na Figura 22.

Tabela 20. Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em nitrogênio.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	o-HDXB	p-HDXB	dímero
1	203190	128010	$4,8 \times 10^7$	5189300	2522200	-
2	58138	37281	$1,2 \times 10^7$	1804900	612540	-
3	72236	47566	$2,0 \times 10^7$	1963500	703900	-

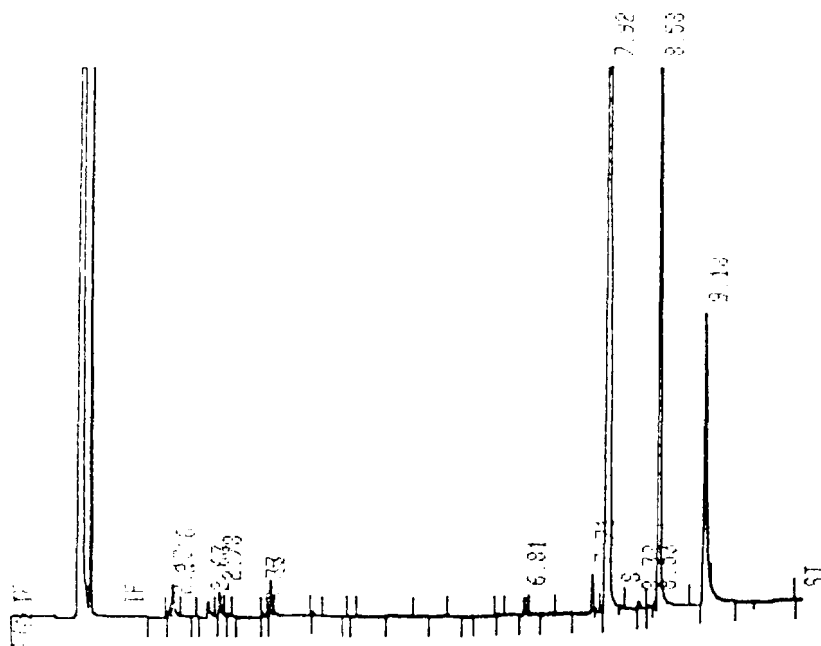


Figura 22. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em nitrogênio.

2. 9. 2. 3. α -FAF/ γ -CD em Ar

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF/ γ -CD em ar encontram-se na Tabela 21 e um cromatograma representativo na Figura 23.

Tabela 21. Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em ar.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	743940	236260	$1,5 \times 10^7$	2249600	1134300	-
2	705680	207550	$1,1 \times 10^7$	1229300	804160	-
3	195660	55544	5464100	596480	280190	-

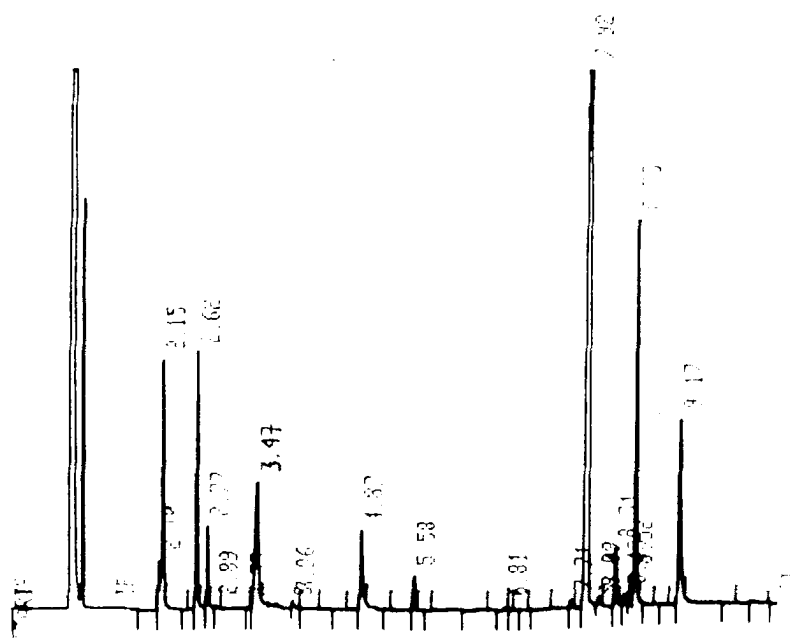


Figura 23. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em ar.

2. 9. 2. 4. α -FAF/ γ -CD em Nitrogênio.

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF/ γ -CD em nitrogênio encontram-se na Tabela 22 e um cromatograma representativo na Figura 24.

Tabela 22. Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em nitrogênio.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	σ -HDXB	ρ -HDXB	dimero
1	43645	76391	3518400	219490	156280	-
2	27021	26410	4883500	106030	120540	-
3	30618	60928	2787000	230530	167260	-

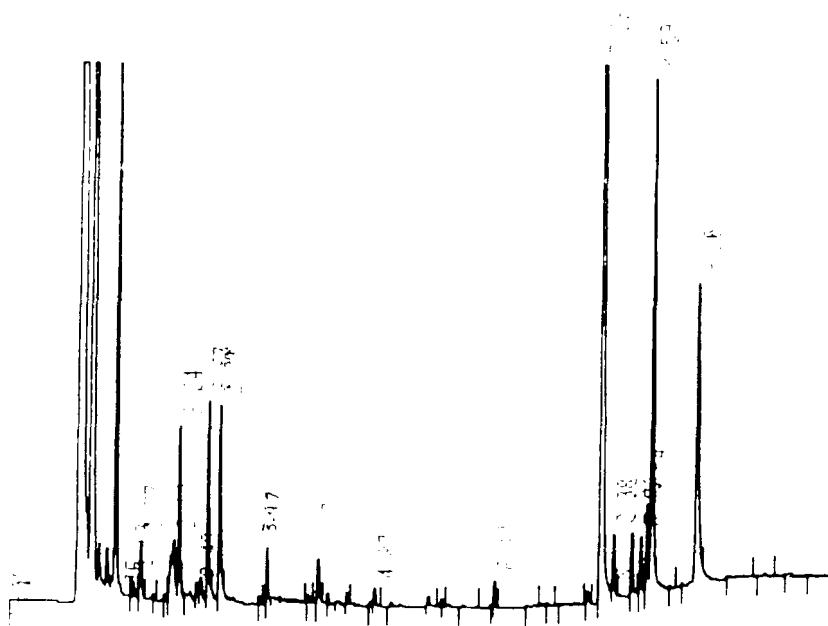


Figura 24. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em nitrogênio.

2. 9. 3. Complexo entre α -FAF/CD em Solução Aquosa

Cinco amostras contendo 5 ml de uma solução aquosa do complexo entre α -FAF/ β -CD ou α -FAF/ γ -CD foram colocadas em tubos de quartzo, deoxigenadas com corrente de nitrogênio e irradiadas por 5 minutos da maneira descrita no item 2.1. Após a irradiação, as amostras foram reunidas, extraídas com diclorometano, concentradas e analisadas da maneira descrita no item 2.9.1.

2. 9. 3. 1. α -FAF/ β -CD em Solução Aquosa

As áreas dos produtos correspondentes à irradiação de α -FAF/ β -CD em solução aquosa encontram-se na Tabela 23 e um cromatograma representativo na Figura 25.

Tabela 23. Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em solução aquosa.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	256550	405600	1760700	80073	47911	traços
2	264380	453030	1719000	99524	47109	traços
3	282630	508030	1891400	92813	61584	traços

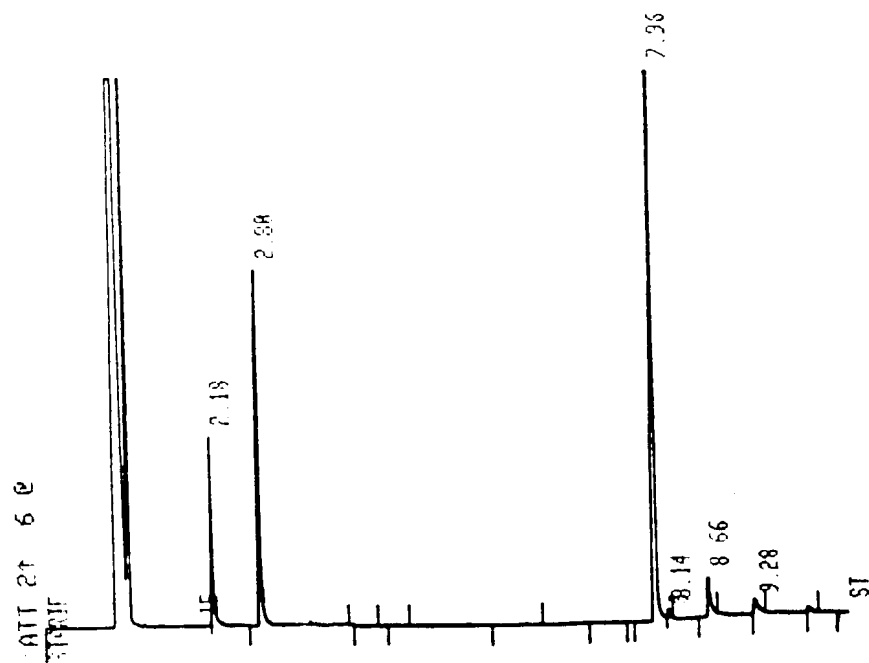


Figura 25. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD em solução aquosa.

2. 9. 3. 2. α -FAF/ γ -CD em Solução Aquosa

As áreas dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF/ γ -CD em solução aquosa encontram-se na Tabela 24 e um cromatograma representativo na Figura 26.

Tabela 24. Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em solução aquosa.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	1485300	84933	$1,8 \times 10^7$	149480	708290	941660
2	2143000	102410	$2,4 \times 10^7$	245380	966980	1391700
3	516390	32351	8102900	379610	366410	621570

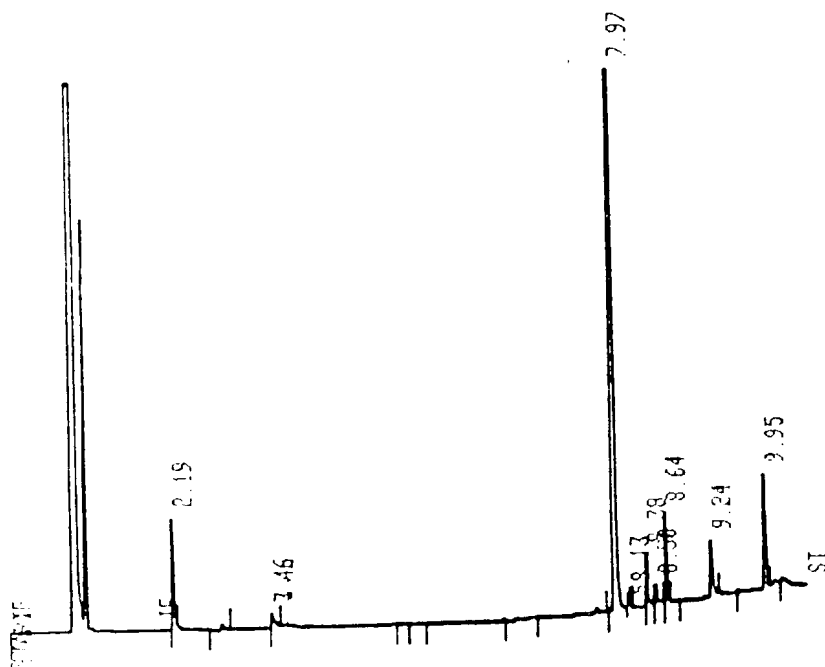


Figura 26. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ γ -CD em solução aquosa.

2. 9. 4. Complexo entre α -FAF/ β -CD/ciclopentanol no Estado Sólido.

Amostras degasadas do complexo, no estado sólido, entre α -FAF/ β -CD/ciclopentanol foram irradiadas e extraídas da mesma maneira que os complexos sólidos binários α -FAF/CD (item 2.8.2.).

As áreas dos produtos de irradiação do complexo sólido α -FAF/ β -CD/ciclopentanol estão listadas na tabela 25 e um cromatograma representativo encontra-se na Figura 27.

Tabela 25. Áreas dos produtos obtidos na irradiação do complexo entre α -FAF/ β -CD/ciclopentanol no estado sólido.

amostra	ϕ OH	Ac ϕ	α -FAF	<i>o</i> -HDXB	<i>p</i> -HDXB	dímero
1	189240	34435	$2,5 \times 10^7$	531680	456410	-
2	214230	33627	$2,9 \times 10^7$	509510	392500	-
3	337830	52556	$3,2 \times 10^7$	485800	662280	-

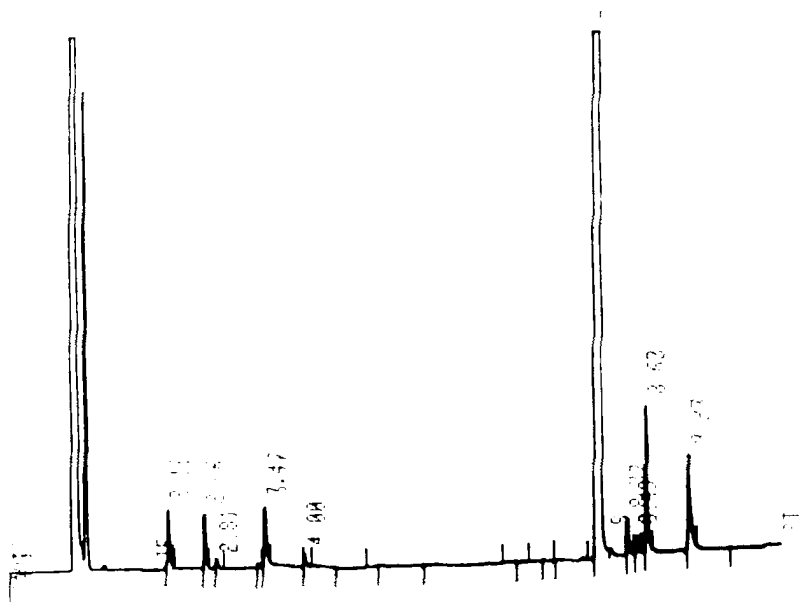


Figura 27. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação do complexo α -FAF/ β -CD/ciclopentanol.

2. 9. 5. Cristais de α -FAF

Cristais de α -FAF (amostras contendo 5 mg) foram colocados em tubos pyrex e irradiados por 23 horas de forma idêntica aos complexos sólidos com ciclodextrinas. Após irradiação, as amostras foram solubilizadas em diclorometado e analisadas por cromatografia com fase gasosa. Um cromatograma representativo encontra-se na Figura 28.

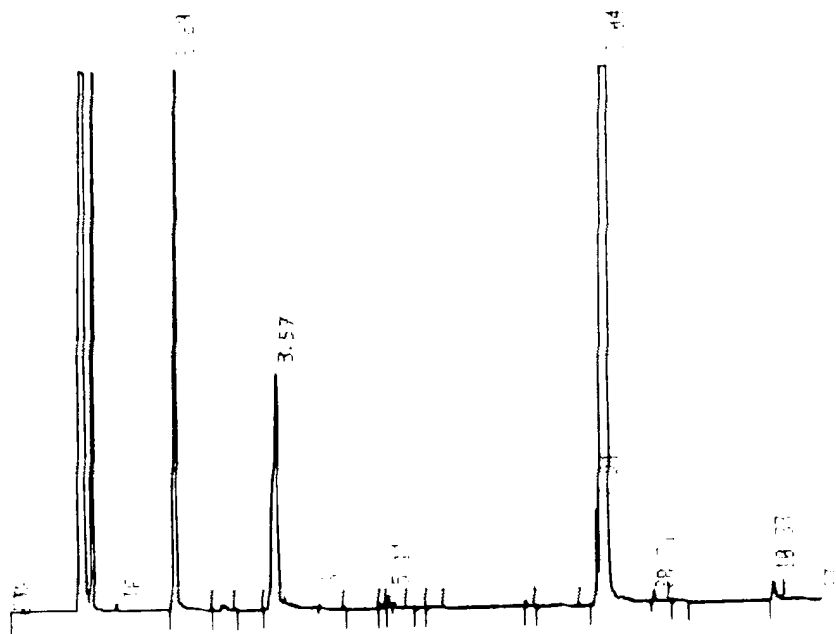


Figura 28. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação de cristais de α -FAF.

2. 9. 6. Mistura Mecânica de α -FAF/ β -CD e α -FAF/ γ -CD

Quantidades equimoleculares de α -FAF e β - ou γ -CD foram misturadas mecanicamente, colocadas em tubos de pyrex (amostras contendo 50 mg) e irradiadas por 72 horas. Após irradiação as amostras foram extraídas com diclorometano e analisadas por cromatografia com fase gasosa. As Figuras 29 e 30 mostram cromatogramas representativos para a mistura mecânica α -FAF/ β -CD e α -FAF/ γ -CD, respectivamente.

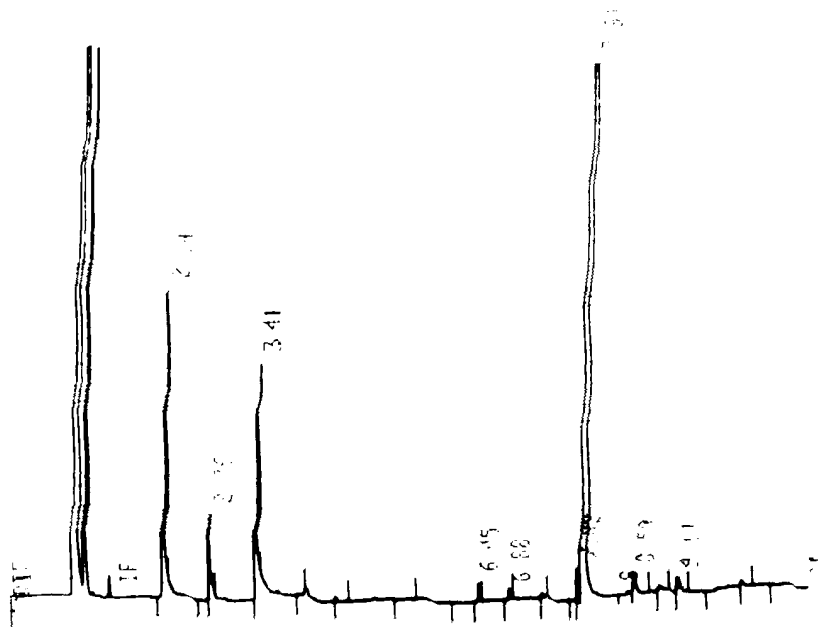


Figura 29. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação da mistura mecânica α -FAF/ β -CD.

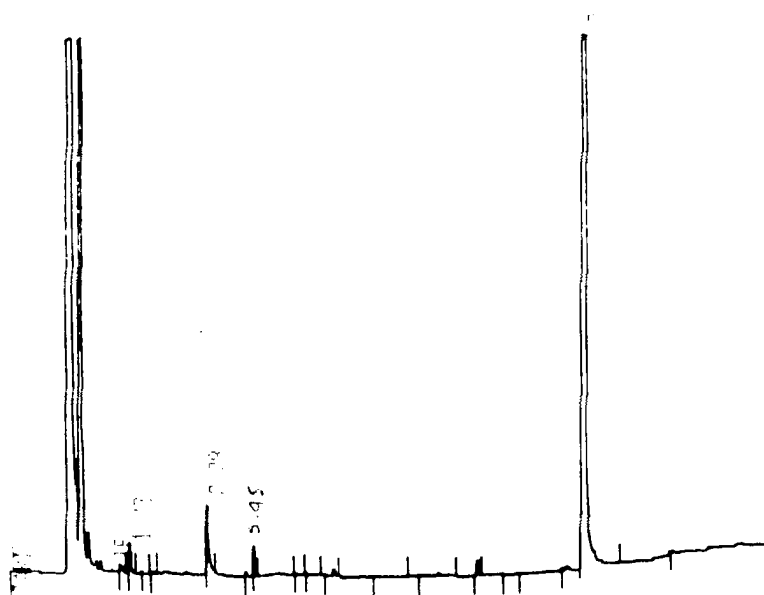


Figura 30. Cromatograma dos produtos obtidos na irradiação da mistura mecânica α -FAF/ γ -CD

CAPITULO 3

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

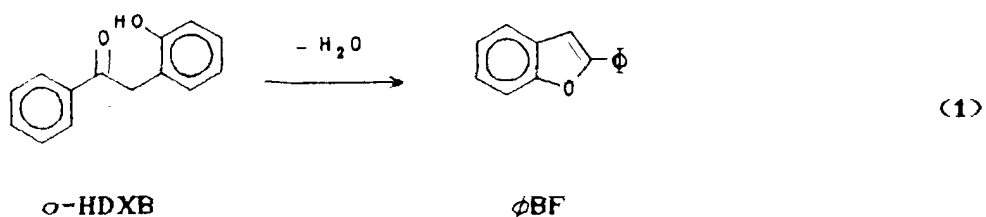
3.1. SÍNTESES.

A síntese de orto-hidroxidesoxibenzoína (o-HDXB) fez-se necessária uma vez que esta cetona é um dos produtos esperados na fotólise de α -fenoxiacetofenona. A análise do espectro de IV (Figura 7) apresenta ν_{OH} 3410; $\nu_{\text{C-H}}$ 3060, 3030, 2930 e $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} . Estes valores encontram-se na mesma região que os obtidos por Takagi e Ueda¹¹¹ na síntese desta cetona.

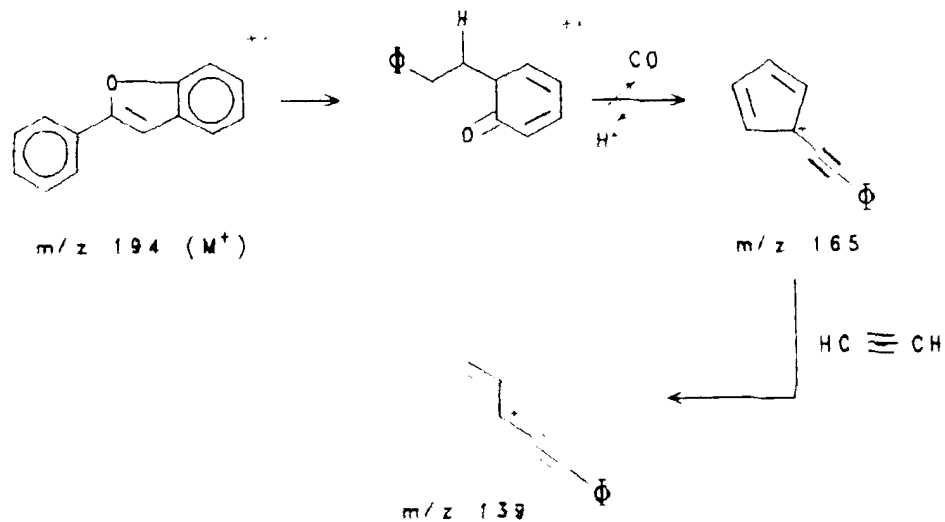
O espectro de RMN ^1H (Figura 6) que não é relatado na literatura, apresenta absorção para os prótons metilênicos a 4,29 ppm, mesma região que para o grupo CH_2 de desoxibenzoína.¹¹²

O esperado íon molecular de massa 212 não foi observado no espectro de massa, tendo-se obtido para esta amostra o íon molecular de massa 194 (Figura 5). Este resultado tem precedentes na literatura, que relata a perda de água em meio ácido para o-HDXB, levando à formação de 2-fenilbenzofurano (ϕBF) (Equação 1)^{110,111}. No presente caso a presença de quantidade catalítica de

ácido clorídrico usado no processo de purificação de *o*-HDXB, associado ao longo tempo decorrido entre o preparo da amostra e o registro do espectro de massa (~ 3 meses) devem ter contribuído para a transformação de *o*-HDXB em ϕ BF.



O Esquema 21 mostra os caminhos principais de fragmentação para ϕ BF no espectrômetro de massa.



Esquema 21

O mesmo tipo de comportamento, isto é, perda de água, foi também observado durante o processo de purificação do produto rearranjado obtido na clivagem β , por via fotoquímica, de α -fenoxiacetonas^{31,32}.

A síntese de α -FAF realizada neste trabalho não será citada neste capítulo devido à sua simplicidade e ao fato de que esta substância já se encontra extensivamente descrita na literatura e bem caracterizada espectroscópica e espectrometricamente²⁸, ao passo que 2-cumaranona é um produto comercial.

3.2. EVIDÊNCIAS PARA A FORMAÇÃO DO COMPLEXO α -FAF/ β -CD EM SOLUÇÃO AQUOSA.

O espectro de RMN ^1H para β -CD, em água deuterada, mostrou absorções na faixa de 4,87 a 3,25 ppm (Figura 9a). O assinalamento dos prótons foi feito como se segue: H-1, δ 4,85 ($J_{\text{H-1,H-2}} = 3,75$ Hz); H-2 δ 3,43 ($J_{\text{H-1,H-2}} = 3,75$ Hz e $J_{\text{H-2,H-3}} = 10,00$ Hz); H-3 δ 3,75 ($J_{\text{H-2,H-3}}$ e $J_{\text{H-3,H-4}} = 10,00$ Hz); H-4 δ 3,37 ($J_{\text{H-3,H-4}}$ e $J_{\text{H-4,H-5}} = 10,00$ Hz); H-5 δ 3,63 e H-6 δ 3,66. Para os prótons H-5 e H-6 não foi possível a determinação da sua multiplicidade devido à baixa resolução do espectro nesta região.

A Figura 9b mostra o efeito da adição de α -FAF sobre o deslocamento químico dos prótons da β -CD em água deuterada.

Observa-se para o tripleto de H-3 e para os multipletos de H-5 e H-6 uma variação no deslocamento químico para campo mais alto bem mais acentuada do que aquela para os prótons H-1, H-2 e H-4 quando se compara os valores para β -CD pura com aqueles obtidos após a adição de α -FAF à β -CD.

Demarco e Thakkar¹¹³ mostraram que a espectrometria de RMN ¹H pode fornecer evidências para a inclusão de um anel aromático dentro da cavidade de β -CD. Este argumento é baseado no fato de que a inclusão gera um ambiente de proteção sentido pelos hidrogênios do interior da cavidade da ciclodextrina, H-3 e H-5, e possivelmente por H-6, mas não pelos hidrogênios situados no seu exterior (H-1, H-2 e H-4).

De acordo com os dados obtidos neste trabalho pode-se concluir que pelo menos um anel aromático da α -FAF está localizado dentro da cavidade da β -CD, exercendo um efeito anisotrópico, principalmente sobre os prótons H-3 e H-5. Alternativamente, se esta associação fosse feita no exterior da cavidade, os prótons H-1, H-2 e H-4 poderiam ser efetivamente mais afetados. Observações semelhantes foram feitas quando ésteres fenílicos⁹⁰, anilidas⁹⁰, éteres *m*-alcoxifenilalila⁹¹, alquilarilcetonas⁹⁷, α -alquildibenzilcetonas⁹⁸, alquil-desoxibenzoinas¹⁰¹ ou éteres alquilbenzoínicos¹⁰⁶ foram incluídos em cavidades de diferentes CDs.

A fim de se obter mais informações acerca do tipo de associação existente entre α -FAF e β -CD foram obtidos espectros de

RMN ^1H de β -CD em água deuterada contendo diferentes razões molares entre α -FAF e β -CD (Tabela 9). A partir dos dados da Tabela 9 construiu-se o gráfico da Figura 31, onde se observa claramente a maior proteção para os prótons H-3 e H-5 e, em menor extensão, para H-6. Além disso, para razões molares α -FAF/ β -CD superiores a 1:1 não foi observada proteção adicional para nenhum dos prótons da β -CD.

Estes dados indicam que α -FAF está incluída na cavidade da β -CD e que a razão molar do complexo entre α -FAF/ β -CD é 1:1. O mesmo método foi utilizado por Ramamurthy e colaboradores¹⁰⁶ na determinação da razão molar para o complexo entre éteres alquilbenzoínicos e β -CD, tendo-se obtido também para estes complexos razão molar 1:1.

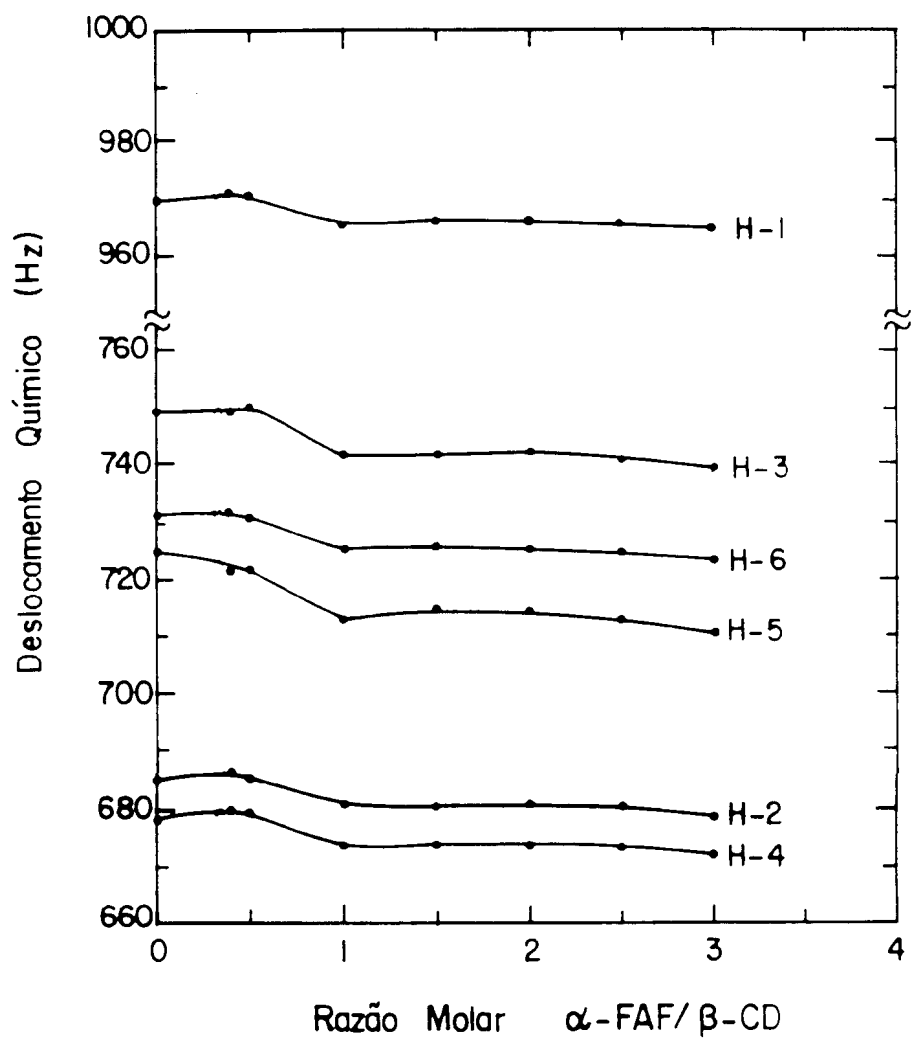
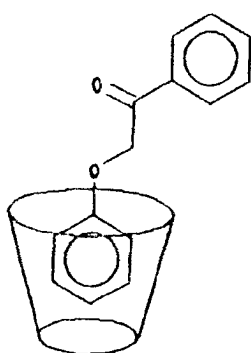


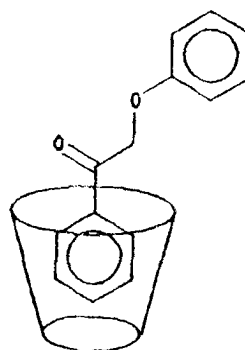
Figura 31. Deslocamento químico dos prótons da β -CD em função da razão molar α -FAF/ β -CD.

Como visto anteriormente (Tabela 1), o diâmetro interno para β -CD permite que somente um anel aromático seja incluído em sua cavidade, uma vez que anéis aromáticos possuem diâmetro em torno de 6 Å.

Para o caso de α -FAF, e considerando os resultados apresentados, poderíamos propor duas estruturas para o seu complexo com β -CD, IX e X.



IX

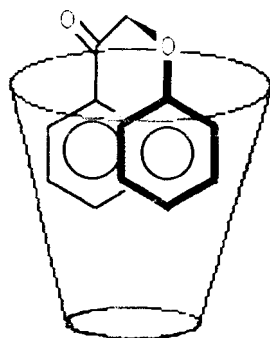


X

A partir dos resultados apresentados por Netto-Ferreira e Scaiano¹¹⁴ sobre o efeito da cavidade de β - e γ -CD no tempo de vida do estado excitado triplete (τ_T) de *para*-metoxi- β -fenilpropiofenona (*p*-MBFP), uma molécula análoga a α -FAF, bem como com base nas estruturas propostas por Ramamurthy para complexos entre α -alquildesoxibenzoínas¹⁰¹ ou éteres alquilbenzoínicos^{106, 107} e β -CD, a estrutura X foi escolhida como a mais provável.

Para o caso de *p*-MBFP os autores determinaram que o valor de τ_T para esta cetona complexada com γ -CD é maior do que o

observado para o seu complexo com β -CD. Este resultado levou os autores a proporem uma estrutura análoga à X para o complexo com β -CD, uma vez que, neste caso, o grupo fenila na posição β encontra-se fora da cavidade da CD, podendo se aproximar da carbonila excitada, levando à sua desativação conforme descrito no item 1.3. Em IX este processo de desativação não deve ocorrer uma vez que o grupo fenoxila, estando dentro da cavidade desta ciclodextrina, não é capaz de suprimir o grupo benzotila excitado. O aumento no τ_T observado para *p*-MBFP incluída em γ -CD indica que, neste caso, o processo de desativação citado acima não ocorre uma vez que, devido ao maior diâmetro interno da cavidade da γ -CD, há a possibilidade de inclusão de ambos os anéis aromáticos na sua cavidade. Apesar de não possuímos resultados concretos quanto a estrutura para o complexo entre α -FAF/ γ -CD, com base nestes resultados nós propomos para este complexo a estrutura XI.



XI

O espectro de α -FAF na região do UV mostra que esta cetona apresenta uma absorção máxima a 249 nm, em solução aquosa,

associada à banda $\pi-\pi^*$ de anéis aromáticos (Figura 10). A adição de β -CD a uma solução $1,5 \times 10^{-5}$ M de α -FAF mostra um efeito hipercrômico em função da concentração de β -CD, sem no entanto serem observados efeitos bato- ou hipsocrômico (Tabela 10). Este comportamento está relacionado provavelmente a uma alteração da simetria do anel aromático devido à sua inclusão na cavidade da β -CD.

A espectroscopia no ultravioleta tem sido usada como um método eficaz na determinação da constante de dissociação para complexos entre diferentes substratos aromáticos e ciclodextrinas^{97,106}.

A constante de dissociação para o complexo entre α -FAF/ β -CD foi determinada segundo modificação do método de Benesi e Hilderbrand¹¹⁵ e usando a Equação 2

$$\frac{a \times b}{\Delta OD} = \frac{K_d}{\Delta \epsilon} + \frac{1}{\Delta \epsilon} \times (a + b) \quad (2)$$

onde:

a- concentração de β -CD,

b- concentração de α -FAF,

ΔOD - variação da densidade ótica a 249 nm,

K_d - constante de dissociação para o complexo α -FAF/ β -CD e

$\Delta \epsilon$ - variação no coeficiente de absorção molar para α -FAF.

Utilizando-se os dados da Tabela 10 construiu-se um gráfico de $axb/\Delta OD$ versus $a+b$ (Figura 32) no máximo de absorção, a partir do qual determinou-se o valor da constante de dissociação K_d para o complexo α -FAF/ β -CD pela divisão do coeficiente linear ($7,27 \times 10^{-7} M^2$) pelo coeficiente angular ($1,44 \times 10^{-4} M$) da reta obtida. O valor de K_d assim obtido, $5,0 \times 10^{-3} M$, apresenta mesma ordem de grandeza que aqueles determinados por Ramamurthy e colaboradores para os complexos entre alquilarilcetonas⁹⁷, alquildesoxibenzoínas¹⁰¹, ou éteres alquilbenzoínicos¹⁰⁷ com β -CD pela utilização deste mesmo método.

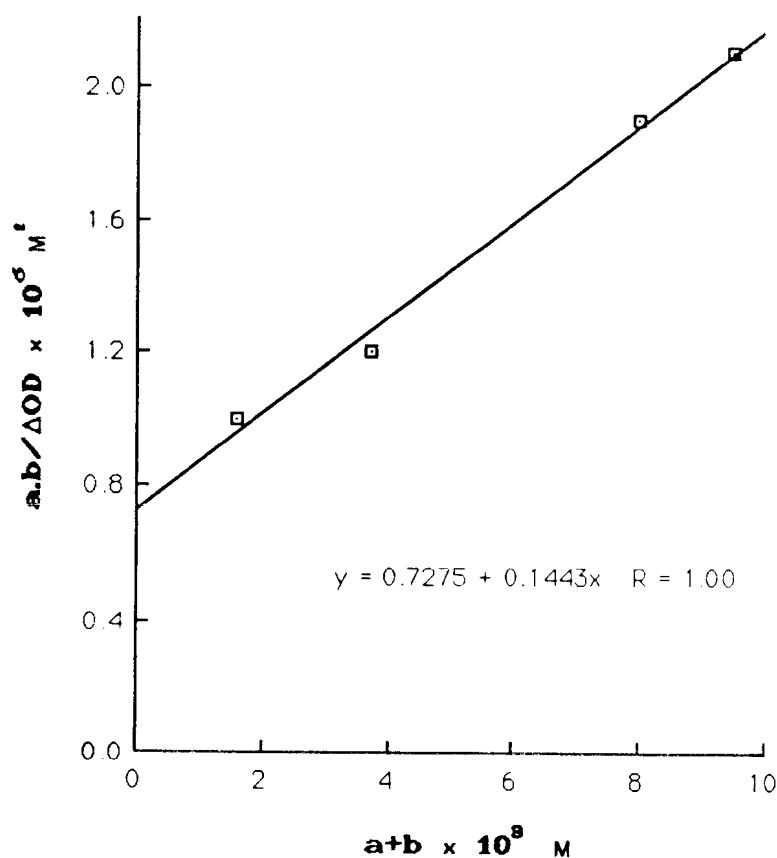


Figura 32. Gráfico de $axb/\Delta OD$ versus $(a+b)$ para complexos α -FAF/ β -CD

3. 3. INFLUENCIA DO MEIO NA FOTOQUÍMICA DE α -FAF.

Como dito anteriormente, α -FAF quando irradiada em benzeno sofre clivagem beta, dando origem aos radicais fenacila e fenoxila. Estes radicais podem formar produtos por três caminhos diferentes: abstração intermolecular de hidrogênio, recombinação com rearranjo e dimerização do radical fenacila (Esquema 4)²⁶. A irradiação desta cetona, em todos os solventes isotrópicos utilizados neste trabalho, levou sempre à formação de fenol (ϕ OH), acetofenona ($Ac\phi$), *orto*-hidroxidesoxibenzoína (*o*-HDXB), *para*-hidroxidesoxibenzoína (*p*-HDXB) e 1,4-difenil-1,4-butanodiona (dímero). A caracterização destes produtos foi feita utilizando-se a análise por cromatografia de gás e/ou cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa para uma amostra de α -FAF irradiada em acetonitrila.

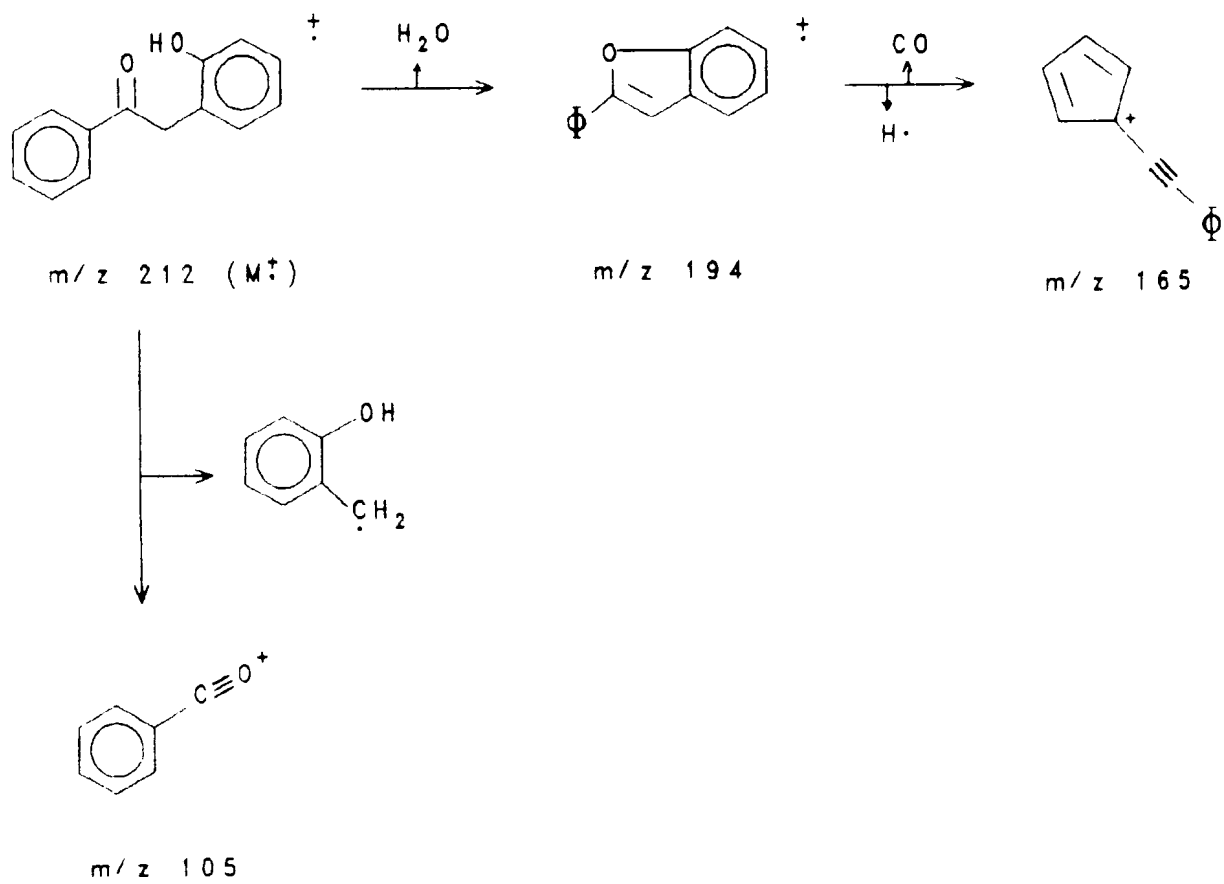
Os picos observados na análise por cromatografia de gás e que apresentam tempos de retenção de 2,20; 2,84; 7,99 e 10,00 minutos correspondem a ϕ OH, $Ac\phi$, α -FAF e dímero, respectivamente, (Figura 16) como pode ser confirmado tanto por comparação destes tempos com aqueles do cromatograma da solução padrão mostrado na Figura 11 quanto pela utilização dos métodos de coinjeção de amostras autênticas e de CG-EMC. A Tabela 11 mostra as áreas dos cromatogramas para as diversas injeções efetuadas para esta solução padrão. A comparação da área de cada componente com a área de *n*-dodecano (padrão interno) mostra que não houve discriminação

significante destes componentes na análise por cromatografia com fase gasosa.

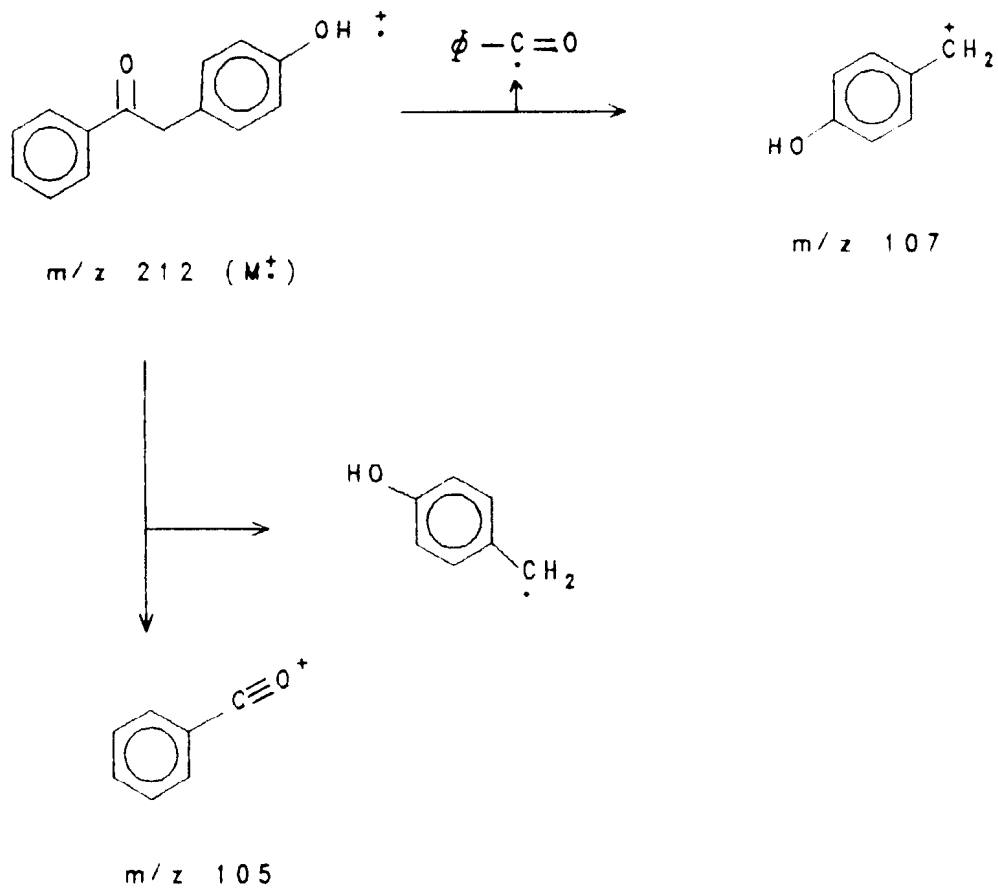
Para os picos a 8,68 e 9,31 minutos, a espectrometria de massa mostrou m/z 212 para o íon molecular em ambos os casos (Figuras 12 e 13, respectivamente), o que está de acordo com a fórmula molecular $C_{14}H_{12}O_2$ para as hidroxidesoxibenzoínas.

O pico a 8,68 minutos foi associado à *orto*-hidroxidesoxibenzoina (*o*-HDXB) baseado no seguinte argumento: a fragmentação no espectrômetro de massa mostrou como pico principal o fragmento a m/z 194 ($M^+ - 18$) (Figura 12), correspondendo à perda de uma molécula de água. Como discutido anteriormente (item 3.1), *o*-HDXB é capaz de perder água com certa facilidade em meio ácido, prevendo-se portanto que o processo de ionização no espectrômetro de massa seja também capaz de promover tal processo de perda de água.

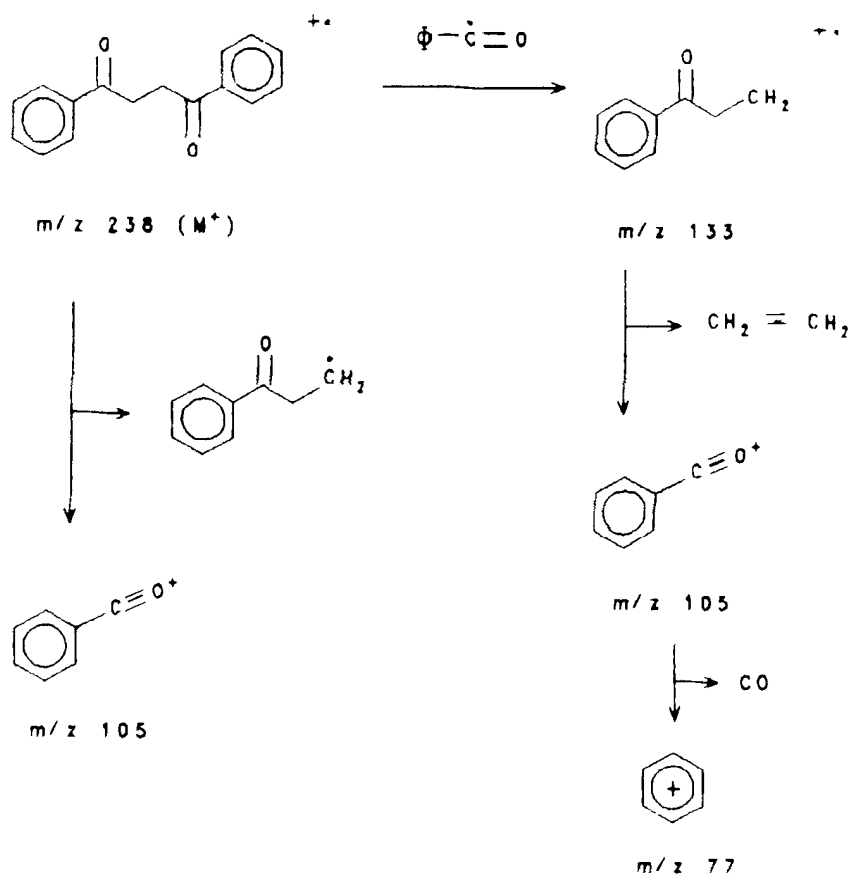
Em *p*-HDXB este processo não ocorre e, como esperado, o fragmento m/z 194 ($M^+ - 18$) não é observado. Os Esquemas 22 e 23 mostram os caminhos principais de fragmentação para *o*- e *p*-HDXB, Figuras 12 e 13, respectivamente enquanto que o Esquema 24 mostra a fragmentação para a espécie apresentando tempo de retenção a 10,00 minutos, correspondente ao dímero (Figura 14).



Esquema 22



Esquema 23



Esquema 24

Pela observação do Esquema 4 pode-se prever que a distribuição dos produtos de clivagem β de α -FAF deve ser dependente do poder do solvente em doar hidrogênio. Assim, a razão entre produtos de abstração intermolecular de hidrogênio e produtos de recombinação deve aumentar quando se passa de um solvente de baixa capacidade em doar hidrogênio, como *tert*-butanol ou acetonitrila, para um outro que apresenta alta capacidade em doar hidrogênio, como isopropanol.

Para se avaliar tal efeito construiu-se a Tabela 26 que

mostra a razão entre acetofenona (produto de abstração intermolecular de hidrogênio) e *orto*-, *para*-hidroxidesoxibenzoína (produtos de recombinação com rearranjo) e 1,4-difenil-1,4-butanodiona (produto de dimerização do radical fenacila), segundo o Parâmetro Y definido na Equação 3

$$Y = \frac{\Delta Ac\phi}{\Delta o\text{-HDXB} + \Delta p\text{-HDXB} + \Delta \text{dimero}} \quad (3)$$

onde:

$\Delta Ac\phi$ - área para acetofenona,

$\Delta o\text{-HDXB}$ - área para *orto*-hidroxidesoxibenzoína,

$\Delta p\text{-HDXB}$ - área para *para*-hidroxidesoxibenzoína e

Δdimero - área para o dimero.

Tabela 26. Efeito do solvente sobre o Parâmetro Y.

solvente	Parâmetro Y
hexano	0,86 ± 0,03
benzeno	0,29 ± 0,06
acetonitrila	0,16 ± 0,04
metanol	0,53 ± 0,05
terc-butanol	0,14 ± 0,01
isopropanol	1,24 ± 0,04

Este parâmetro foi o escolhido uma vez que os produtos derivados do radical fenacila são facilmente identificáveis, ao contrário dos produtos provenientes do radical fenoxila, uma vez que este radical pode sofrer reações secundárias, como por exemplo oxidação por oxigênio do ar. Além disso, o produto de dimerização do radical fenoxila, $\phi O O \phi$, não é detectável nas condições de análise por cromatografia em fase gasosa devido à sua instabilidade térmica.

Para a construção da Tabela 26 foram utilizadas as áreas obtidas na análise por cromatografia com fase gasosa dos produtos obtidos na irradiação de α -FAF nos diversos solventes orgânicos (Tabelas 13 a 18).

A análise da Tabela 26 mostra um aumento da razão de produtos de abstração de hidrogênio comparado aqueles de recombinação e de dimerização, quando se passa de um solvente que apresenta baixo poder em doar hidrogênio, como benzeno, acetonitrila, *terc*-butanol ou metanol para um bom doador de hidrogênio como isopropanol. Com hexano, que é capaz de doar hidrogênio mais eficientemente que os solventes citados inicialmente, mas de modo menos eficiente que isopropanol, obtem-se um valor intermediário para o Parâmetro Y. Estes dados estão de acordo com o fato de que a fotólise de α -FAF em presença de tiofenol, que é um excelente doador de hidrogênio, modifica drasticamente a relação entre os produtos formados, sendo obtidos, como únicos produtos, aqueles derivados da abstração

intermolecular de hidrogênio, isto é, fenol e acetofenona²⁶.

Os resultados da irradiação do complexo sólido entre α -FAF/ β -CD indicam claramente a não formação do dímero (Figuras 21 e 22). Uma vez que a formação deste produto depende do encontro de dois radicais fenacila, e portanto de sua difusão, é de se esperar que sua formação seja limitada neste meio.

A Tabela 27 lista o parâmetro Y, descrito na Equação 3 para a irradiação de α -FAF complexada com ciclodextrina.

Tabela 27. Efeito da ciclodextrina sobre o parâmetro Y.

meio	Parâmetro Y
α -FAF/ β -CD N ₂ (sólido)	0,02 ± 0,01
α -FAF/ β -CD ar (sólido)	0,03 ± 0,01
α -FAF/ β -CD (sol. aq.)	3,18 ± 0,10
α -FAF/ β -CD/Ciclopentanol	0,04 ± 0,01
α -FAF/ γ -CD N ₂ (sólido)	0,17 ± 0,08
α -FAF/ γ -CD ar (sólido)	0,08 ± 0,02
α -FAF/ γ -CD (sol. aq.)	0,04 ± 0,02

A análise da Tabela 27 revela que para o complexo α -FAF/ β -CD no estado sólido o valor do parâmetro Y é muito pequeno, o que significa que, neste sistema, o radical fenacila forma muito mais produtos de recombinação (o-HDXB e p-HDXB) do que de abstração intermolecular de hidrogênio (acetofenona). Este resultado parece indicar que, apesar de a ciclodextrina possuir vários hidrogênios semelhantes ao hidrogênio secundários de

isopropanol, que é facilmente abstraível, o radical fenacila, que não pode difundir devido à rigidez do meio, só pode abstrair os hidrogênio da sua vizinhança, ou seja H-3 (Figura 33). A baixa capacidade de difusão deste radical neste meio, que limita a formação dos produtos de dimerização e de abstração de hidrogênio e, por consequência, favorece a recombinação destes radicais, pode ser entendida como o efeito de cavidade exercido pela β -CD, como demonstrado em estudos de complexos sólidos entre β -CD e alquildibenzilcetonas⁹⁸, já mencionado no primeiro capítulo deste trabalho.

A irradiação do complexo sólido α -FAF/ β -CD em presença de oxigênio (α -FAF/ β -CD em ar) mostrou mesma razão dos produtos que a irradiação de amostras degasadas com nitrogênio, não sendo observada a formação de nenhum novo produto, o que indica que a cavidade da ciclodextrina protege os radicais fenacila e fenoxila do ataque pelo oxigênio.

A fim de se avaliar se a introdução de um bom doador de hidrogênio dentro da cavidade da ciclodextrina é capaz de afetar a distribuição dos produtos de fotólise do complexo α -FAF/ β -CD foi preparado um complexo ternário de α -FAF com β -CD já complexada com ciclopentanol. A escolha deste álcool deveu-se ao fato de que ele apresenta um hidrogênio ligado a um carbono secundário, o qual contém ligado a ele um grupamento hidroxila, semelhante portanto àquele de isopropanol. Além disso, ciclopentanol é capaz de formar complexos estáveis com β -CD, conforme demonstrado por Hamai¹¹³.

Neste trabalho foram caracterizados os complexos ternários pireno/ciclopentanol/ β -CD, bem como foram determinadas as constantes de equilíbrio entre β -CD e diferentes álcoois¹¹⁹. O valor da constante de equilíbrio para o complexo ciclopentanol/ β -CD, 120 L/mol^{-1} , é consideravelmente maior do que os obtidos para, por exemplo, metanol ($0,32 \text{ L/mol}^{-1}$) e etanol ($0,93 \text{ L/mol}^{-1}$). A análise da Tabela 27 mostra que a irradiação do complexo ternário não acarreta nenhum aumento na formação de acetofenona, indicando que a introdução de um bom doador de hidrogênio dentro da cavidade da ciclodextrina não leva à abstração do hidrogênio do álcool por parte do radical fenacila.

A fotólise do complexo α -FAF/ β -CD em solução aquosa revelou um grande aumento na formação de acetofenona comparada à fotólise no estado sólido (Tabela 27). Como já citado, o radical fenacila, devido à sua pouca mobilidade em complexos sólidos, fica limitado a abstrair somente os hidrogênios da β -CD que se encontram dentro da cavidade e na sua proximidade, isto é H-3 (Figura 33). Já no complexo em solução aquosa, a existência de um equilíbrio entre α -FAF na forma complexada e α -FAF livre torna possível que este radical seja formado tanto dentro quanto fora da cavidade e, neste caso, o radical encontra do lado externo da β -CD uma quantidade de hidrogênios possíveis de serem abstraídos (H-1, H-2 e H-4) maior do que aquela dentro da cavidade β -CD (Figura 33). Além disso, de acordo com a estrutura X proposta para o complexo α -FAF/ β -CD é de se esperar que após a clivagem o radical

fenoxila difunda rapidamente, afastando-se do radical fenacila, limitando assim a sua recombinação. Uma outra proposta é a existência de um equilíbrio entre o radical fenacila na forma complexada e na forma livre (Equação 4), que neste caso estaria deslocado para a forma livre, uma vez que, a saída deste radical da cavidade, permite que a abstração de hidrogênio ocorra mais rapidamente, levando a formação de acetofenona, devido a menor quantidade de hidrogênios dentro do que fora da cavidade.

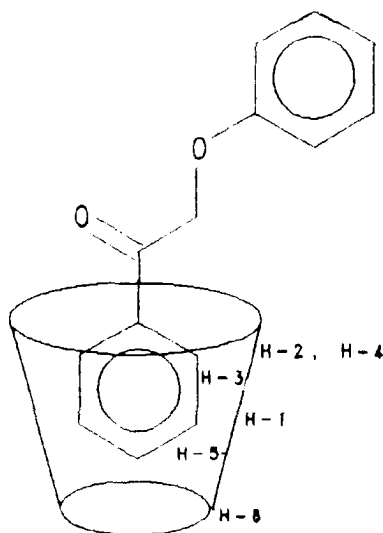
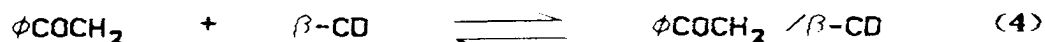


Figura 33. Estrutura proposta para o complexo α -FAF/ β -CD indicando as posições relativas dos hidrogênios da β -CD.

Em solução aquosa, portanto, a diminuição considerável na formação de produtos de recombinação indica que, neste meio, o efeito de cavidade não é muito pronunciado.

O comportamento fotoquímico de α -FAF complexada com γ -CD no estado sólido mostrou-se semelhante àquele para complexos sólidos com β -CD, ou seja, ausência do produto de dimerização e predominância para os produtos de recombinação (Figuras 23 e 24). Também neste caso considera-se a existência de um efeito de cavidade que favorece a formação das hidroxidesoxibenzoínas. Além disso, observa-se um pequeno aumento no parâmetro Y, indicando uma maior quantidade do produto de abstração de hidrogênio (acetofenona). Segundo a estrutura XI proposta para complexos α -FAF/ γ -CD podemos propor que os radicais formados terão seus movimentos translacionais e rotacionais limitados, não podendo atingir posição favorável para a recombinação com rearranjo, o que é possível no complexo com β -CD, já que neste caso, segundo a estrutura X, o radical fenoxila encontra-se fora da cavidade. Isto nos leva a crer que em complexos com γ -CD a recombinação ocorre com mais facilidade quando ambos os radicais podem difundir para fora da cavidade.

Contrariamente a β -CD, onde o valor do parâmetro Y, para complexos sólidos diminui quando comparado a complexos em solução aquosa, em γ -CD este valor aumenta drasticamente. Se analisarmos o cromatograma da Figura 26 observamos que o produto predominante na irradiação do complexo α -FAF/ γ -CD em solução aquosa é o dímero, ou

seja, para o caso deste complexo o radical fenacila converte-se predominantemente no dímero e não em acetofenona. A única justificativa para este comportamento é a de que, uma vez que o dímero só pode ser formado fora da cavidade, há uma difusão mais rápida do radical fenacila para fora da cavidade, no caso do complexo com γ -CD do que com β -CD.

Como visto nas Figuras 23 e 24 a irradiação de complexos α -FAF/ γ -CD no estado sólido leva à formação de um novo produto com tempo de retenção a \sim 3,5 minutos. CG-EMC indicou para tal substância o peso molecular de 122 (Figura 34) e fragmentação semelhante àquela para o ácido benzóico (122, M^+ ; 105, $M^+ - 17$; 77, $M^+ - 17 - 28$). Coinjeção com uma amostra autêntica desta substância mostrou um aumento considerável na área do pico a 3,5 minutos, o que confirma a informação obtida por CG-EMC.

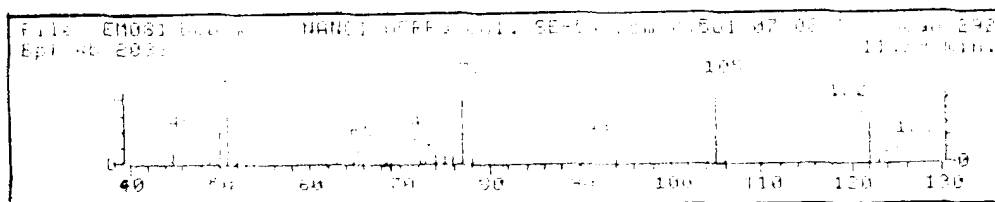
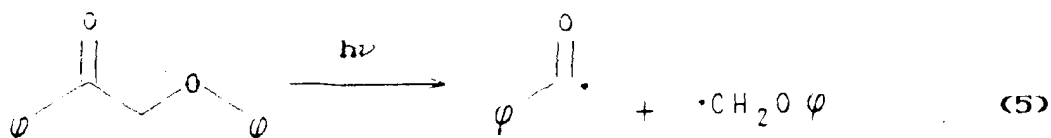


Figura 34. Espectro de massa para o ácido benzóico.

A formação de tal substância pode ser entendida como sendo proveniente de um processo competitivo de clivagem α de α -FAF, levando a formação do par de radicais benzóila e fenoximetila (Equação 5). O radical benzóila, em presença de oxigênio do ar se oxidaria então a ácido benzóico em uma reação

similar àquela descrita anteriormente na clivagem α de éteres alquilbenzoínicos complexados com β -CD^{106,107} no estado sólido. Não foi observada a formação de produtos derivados do radical fenoximetila.



Como esperado, irradiações do complexo sólido α -FAF/ γ -CD feitas em presença de oxigênio (amostras não degasadas) levaram a um maior rendimento em ácido benzóico do que aquelas degasadas, o que indica que a formação desta substância é dependente da concentração de oxigênio no meio reacional (Figuras 23 e 24).

Quantidade significativa de ácido benzóico, foi também claramente observada quando da irradiação de α -FAF na forma cristalina (Figura 28), bem como na mistura mecânica desta cetona com β -CD (Figura 26). Em ambos os casos fenol foi o produto principal observado. A razão para tal tipo de comportamento não é clara. Pode-se sugerir que, no caso, de amostras sólidas, a matriz rígida mantém a molécula de α -FAF em uma tal conformação que favoreça a formação do produto derivado da clivagem α .

Se compararmos agora a irradiação de α -FAF em solventes isotrópicos com aquela em complexos sólidos com ciclodextrina (Tabelas 26 e 27) observamos uma clara seletividade na formação

dos produtos, com aqueles provenientes de recombinação com rearranjo dos radicais fenacila e fenoxila sendo formados em maior quantidade. Este resultado indica um claro efeito de cavidade exercido sobre α -FAF quando irradiada na cavidade de ciclodextrinas.

A fim de verificar se os efeitos observados em complexos sólidos entre α -FAF e ciclodextrinas não são simplesmente efeitos relacionados à rigidez característica do estado sólido, foi irradiada uma mistura mecânica entre α -FAF e β - ou γ -CD. As Figuras 29 e 30 mostram os cromatogramas obtidos após estas irradiações.

Em ambos os casos observa-se apenas a formação de fenol e acetofenona, sem serem observados produtos de recombinação. Este resultado parece indicar que nos complexos sólidos a ciclodextrina exerce um outro tipo de efeito além da rigidez típica de estados sólidos.

Este efeito foi também verificado na irradiação de cristais de α -FAF. Neste caso a fotólise foi interrompida após 23 horas de irradiação uma vez que as amostras tornaram-se intensamente amarelas. A análise por cromatografia com fase gasosa revelou apenas a formação de fenol e de ácido benzóico (Figura 28). Este resultado também deixa claro que em complexos sólidos a ciclodextrina exerce algum outro efeito além daquele da vizinhança rígida.

Processos envolvendo clivagem β induzida por irradiação

no UV de α -FAF, semelhantes àquele mostrado no Esquema 4, parecem estar envolvidos na fotoquímica de ligninas e de produtos derivados da madeira, especialmente papel (amarelamento)¹¹⁷⁻¹¹⁹.

Os resultados obtidos nesta tese parecem concordar com esta hipótese. Assim, como dito acima, a irradiação de cristais de α -FAF provocou um intenso amarelamento da amostra, e sua análise indicou a presença predominante de fenol e em menor quantidade, ácido benzóico. Aquele produto deriva-se do radical fenoxila, formado a partir da clivagem β de α -FAF, o qual supõe-se ser o intermediário responsável pelo processo de amarelamento em lignina¹¹⁷⁻¹¹⁹.

A introdução de α -FAF em matrizes sólidas, isto é, a sua complexação com β - ou γ -CD, acarreta uma mudança drástica no seu comportamento fotoquímico. Assim, uma inspeção dos resultados obtidos na irradiação desta cetona quando complexada com ciclodextrinas mostra que os produtos principais correspondem àqueles derivados do processo de recombinação, com rearranjo, dos radicais fenoxila e fenacila formando *orto*- e *para*-hidroxidesoxibenzoínas.

3. 4. CONCLUSÕES.

- Os produtos obtidos na irradiação de α -FAF em solventes orgânicos foram: fenol, acetofenona, 1,4-difenil-1,4-butanodiona, *orto*- e *para*-hidroxidesoxibenzoína.
- O aumento do poder doador de hidrogênio do solvente usado na fotólise de α -FAF leva a uma maior formação de produtos de abstração intermolecular de hidrogênio por parte do radical fenacila.
- O complexo α -FAF/ β -CD em solução aquosa foi caracterizado por espectrometria de RMN ^1H e por espectroscopia no UV.
- A razão molar do complexo α -FAF/ β -CD foi determinada por espectrometria de RMN ^1H , tendo-se obtido uma razão de 1:1.
- A constante de dissociação para o complexo α -FAF/ β -CD foi determinada a partir de variações na densidade ótica de α -FAF na região do UV, obtendo-se um valor de $5,0 \times 10^{-3}$ M.
- A reação fotoquímica de α -FAF quando complexada com β - ou γ -CD no estado sólido é seletiva na formação dos produtos de recombinação com rearranjo dos radicais fenacila e fenoxila.
- A irradiação do complexo α -FAF/ β -CD em solução aquosa forma predominantemente o produto derivado de abstração intermolecular de hidrogênio (acetofenona).
- Ciclodextrina é capaz de doar hidrogênio para os radicais fenacila e fenoxila, sendo este efeito mais pronunciado nos complexos com β -CD em solução aquosa.

- A irradiação do complexo α -FAF/ γ -CD em solução aquosa forma predominantemente 1,4-difenil-1,4-butanodiona.
- A irradiação do complexo sólido α -FAF/ γ -CD leva também à formação de ácido benzóico.
- O comportamento fotoquímico de α -FAF em complexo sólido com β -CD não é alterado em presença de oxigênio, já em γ -CD observa-se um grande aumento na formação de ácido benzóico.
- Ácido benzóico também foi observado nos produtos de irradiação de cristais de α -FAF e na mistura mecânica desta cetona com β -CD
- O comportamento fotoquímico de α -FAF complexada com ciclodextrina difere claramente daquele em solventes orgânicos.
- A irradiação de cristais de α -FAF forma apenas fenol e ácido benzóico.
- Complexos com ciclodextrina no estado sólido exercem outros efeitos além daqueles comuns a estados sólidos, o que foi comprovado pela diferença de comportamento fotoquímico entre o complexo α -FAF/ β -CD e cristais de α -FAF ou de sua mistura mecânica com as ciclodextrinas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) MUROV, S.L., *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1973, p. 3.
- (2) TURRO, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, segunda edição, Benjamin, Menlo Park, E.U.A., 1978, p. 185.
- (3) WAGNER, P.J.; MAY, M.J. e HOUG, A.; *Chem. Phys. Lett.*, **13**: 545 (1972).
- (4) LUTZ, H.; BRECHERET, E. e LINDQUIST, L.J.; *J. Phys. Chem.*, **77**: 1758 (1973).
- (5) LI, Y.H. e LIM, E.C., *Chem. Phys. Lett.*, **7**: 15 (1970).
- (6) TURRO, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, segunda edição, Benjamin, Menlo Park, E.U.A., 1978, p. 386-92.
- (7) WAGNER, P.J., *Top. Curr. Chem.*, **66**: 1 (1976).
- (8) SUMMES, P.G., *Tetrahedron*, **32**: 405 (1976).
- (9) SCHAFFNER, K., *Pure Appl. Chem.*, **14**: 75 (1968).

- (10) BUNCE, N.J.; INGOLD, K.U.; LANDERS, J.P.; LUSZTYK, J. e SCAIANO, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**: 5464 (1985).
- (11) McGIMPSEY, W.G. e SCAIANO, J.C., *Can. J. Chem.*, **66**: 1474 (1988).
- (12) HEINE, H.G.; ROSENKRAUZ, J.J. e RUDOLPH, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11**: 974 (1972).
- (13) HOGOVEEN, H. e SMITH, P.J.; *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **88**: 489 (1986).
- (14) SCHÖNBERG, A.; FATEEN, A.K. e OMRAN, S.M.A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**: 1224 (1956).
- (15) COLLIER, J.R., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 700 (1968).
- (16) CASERIO, M.C.; LANER, W. e NOVINSON, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**: 608 (1970).
- (17) MAJETI, S., *Tet. Lett.*, 2523 (1971).
- (18) McINTOSH, G.L.; MAYO, P. e YIP, R.W., *Tet. Lett.*, 37 (1967).
- (19) WAGNER, P.J. e LINDSTRON, M.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**: 3062 (1987).
- (20) HAYASHI, H.; SAKAGUSHI, Y.; TSUNOOKA, M.; YANAGI, H. e TANAKA, M., *Chem. Phys. Lett.*, **136**: 436 (1987).
- (21) LEWIS, F.D.; HOYLE, C.H. e MAGYAR, J.G., *J. Org. Chem.*, **40**: 488 (1975).
- (22) SABURI, Y.; YOSHIMOTO, T. e MINAMI, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **88**: 557 (1967).

- (23) SABURI, Y.; YOSHIMOTO, T. e MINAMI, K., **Bull. Chem. Soc. Japan**, **89**: 1248 (1968).
- (24) SABURI, Y.; YOSHIMOTO, T. e MINAMI, K., **Bull. Chem. Soc. Japan**, **90**: 587 (1969).
- (25) LEWIS, F.D.; LAUTERBACH, R.T.; HEINE, H.G.; HARTMANN, W. e RUDOLPH, H., **J. Am. Chem. Soc.**, **97**: 1519 (1975).
- (26) SCAIANO, J.C. e NETTO-FERREIRA, J.C., **J. Photochem.**, **32**: 253 (1986).
- (27) NETTO-FERREIRA, J.C. e SCAIANO, J.C., **Tet. Lett.**, **30**: 443 (1989).
- (28) NETTO-FERREIRA, J.C.; SCAIANO, J.C. e AVELLAR, I.G., **J. Org. Chem.**, **55**: 89 (1990).
- (29) CASTELLAN, A.; GIRARD, P. e VANUCCI, C., **J. Wood Chem. Techn.**, **8**: 73 (1988).
- (30) VANUCCI, C.; VIOLETA, F.P.; BOUAS-LAURENT, H. e CASTELLAN, A., **J. Photochem. Photobiol. A**, **41**: 251 (1988).
- (31) DIRANIA, M.K.M. e HILL, J., **J. Chem. Soc.**, 1311 (1968).
- (32) COLLIER, J.R.; DIRANIA, M.K.M. e HILL, J., **J. Chem. Soc.**, 155 (1970).
- (33) CALDWELL, R.A. e FINK, P.M., **Tet. Lett.**, 2987 (1969).
- (34) WAGNER, P.J. e KEMPAINEN, E.A., **J. Am. Chem. Soc.**, **90**: 5896 (1968).
- (35) WAGNER, P.J. e KELSO, P.A., **Tet. Lett.**, 4151 (1969).
- (36) WAGNER, P.J.; KELSO, P.A. e KEMPAINEN, E.A., **Mol. Photochem.**, **2**: 81 (1970).

- (37) WHITTEN, D.G. e PUNCH, W.E., **Mol Photochem**, 2:77 (1970).
- (38) CARLSON, G.L.B.; QUINA, F.H.; ZARNEGAR, B.M. e WHITTEN, D.G., **J. Am Chem Soc.**, 97: 347 (1975).
- (39) SCHUSTER, D.I.; WEIL, T.M. e TOPP, M.R., **J. Chem Soc., Chem Comm.**, 1212 (1971).
- (40) WILSON, T.M. e HALPERN, A.M., **J. Am Chem Soc.**, 103: 2412 (1981).
- (41) WOLF, M.W.; LEGG, K.D.; BROWN, R.E.; SINGER, L.A. e PARKS, H.J., **J. Am Chem Soc.**, 97: 4490 (1975).
- (42) WOLF, M.W.; BROWN, R.E. e SINGER, L.A., **J. Am Chem Soc.**, 99: 526 (1977).
- (43) SAUERS, R.R. e PAOLIS, A.M., **J. Org. Chem.**, 38: 639 (1973).
- (44) MORON, J. e ROUSSI, G., **J. Org. Chem.**, 43: 4215 (1978).
- (45) MAYO, J. **Acc. Chem Res.**, 9: 52 (1976).
- (46) SHIRAISHI, S.; SENO, M.; ISHII, M. e ASAHARA, T., **J. App. Pol. Sci.**, 20: 2429 (1976).
- (47) NENKOV, G.; GEORGIEVA, T.; STOGANOV, A. e KABAIVANOV, V., **Die Angew. Makromol. Chim.**, 91: 69 (1980).
- (48) LEIGH, W.J.; SCAIANO, J.C.; PARASKEVOPOULOS, C.I.; CHARETTE, G.M. e SUGAMORI, S.E., **Macromol.**, 18: 2148 (1985).
- (49) NETTO-FERREIRA, J.C.- Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - 1982 - *Estudo Mecanístico da Fotorredução de β -Fenilpropiofenona. Efeito de Substituintes Polares no Grupo β -Fenila.*

- (50) STERMITZ, F.R.; NICODEM, D.E.; MURALIDHARAN, A. e O'DONNELL, C.M., *Mol. Photochem*, **2**: 87 (1970).
- (51) BERGMANN, F. e HIRSHBERG, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**: 1429 (1943).
- (52) SCAIANO, J.C.; PERKINS, M.J.; SHEPPARD, J.W.; PLATZ, M.S. e BARCUS, R.L., *J. Photochem*, **21**: 137 (1983).
- (53) WISMONTSKI-KNITTEL, T. e KILP, T., *J. Phys. Chem*, **88**: 110 (1984).
- (54) NETTO-FERREIRA, J.C.; LEIGH, W.J. e SCAIANO, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**: 2617 (1985).
- (55) SCAIANO, J.C.; CASAL, H.L. e NETTO-FERREIRA, J.C., *Organic Phototransformations in Nonhomogeneous Media*, Mary e Anne Fox, Editora, American Chemical Society, Washington, 1985, cap. 13, p. 211 - 222.
- (56) CASAL, H.L.; NETTO-FERREIRA, J.C. e SCAIANO, J.C., *J. Incl. Phenom*, **3**: 395 (1985).
- (57) DAS, P.K.; ENCINAS, M.V.; STEENKEN, S. e SCAIANO, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**: 4162 (1981).
- (58) RAMAMURTHY, V., *Tetrahedron*, **42**: 5753 (1986).
- (59) WHITE, D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**: 5678 (1960).
- (60) BROWN, J.F. e WHITE, D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**: 5671 (1960).
- (61) LEWIN, Y.W.; VAIDA, M.; POPOVITZ-BIRO, R.; CHONG, H.C.; MANNIG, F.; FROLOW, F.; LAHAVI, M. e LEISEROWITZ, L., *Tetrahedron*, **43**: 1449 (1987).

- (62) POPOVITZ-BIRO, R.; TANG, C.P.; CHANG, H.C.; LAHAVI, M. e LEISEROWITZ, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**: 4043 (1985).
- (63) GERDIL, R.; BARCHIETTO, G. e JEFFORD, C.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 8004 (1984).
- (64) RAO, B.N.; TURRO, N.J. e RAMAMURTHY, V., *J. Org. Chem.*, **51**: 460 (1986).
- (65) SUDDABY, B.R.; DOMINEY, R.N.; HUI, Y. e WHITTEN, D.G., *Can. J. Chem.*, **63**: 1315 (1985).
- (66) SAENGER, W., *Inclusion Compounds 2*, Academic Press, London, 1984, cap. 8, p. 230 - 259.
- (67) FUJITA, K.; YAMAMURA, H.; IAMOTO, I.; FIGIOKA, T.; MITSUNAGA, A. e MIHASHI, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**: 4509 (1986).
- (68) VENO, A.; MORIWAKI, F.; OSA, T.; HAWADA, F. e MURA, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**: 4323 (1988).
- (69) LEIN, G.M. e GRAM, D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**: 448 (1985).
- (70) STEWART, K.D.; MIESH, M.; KNOBER, C.B.; MAVERICK, E.F. e GRAM, D.J., *J. Org. Chem.*, **51**: 4327 (1986).
- (71) DIEDERICH, F. e DICK, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 8024 (1984).
- (72) VILLIERS, A. e HEBD, C.R., *Seances Acad. Sci.*, **112**: 536 (1801).
- (73) SCHARDINGER, F., *Wien. Klin. Wochensh.*, **17**: 207 (1904).
- (74) WARD, T.J. e ARMSTRONG, D.W., *J. Liq. Chrom.*, **9**: 407 (1986).

- (75) HYBL, A.; RUNDLE, R.E. e WILLIAMS, D.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**: 2779 (1965).
- (76) STREET Jr., K.W. e ACREE Jr., W.E., *Appl. Spectrosc.*, **42**: 1315 (1988).
- (77) HAMILTON, J.A. e CHEN, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**: 5833 (1988).
- (78) ARMSTRONG, D.W., MOND, W. e CZECH, B.P., *Anal. Chem.*, **57**: 481 (1985).
- (79) HINZE, W.L. e RIEHE, T.E., *Anal. Chem.*, **57**: 237 (1985).
- (80) ARMSTRONG, D.W.; MOND, W.; ALAK, A.; HINZE, W.L.; RIEHE, T.E. e BUI, K.H., *Anal. Chem.*, **57**: 234 (1985).
- (81) KOBAYASHI, N.; SAITO, R.; HINO, Y.; VENO, A. e OSA, T., *J. Chem. Perkin Trans.*, **2**: 1031 (1983).
- (82) TAMAKI, T., *Chem. Lett.*, **1**: 53 (1984).
- (83) TAMAKI, T. e KOKUBU, T., *J. Incl. Phenom.*, **2**: 815 (1984).
- (84) SAENGER, W., *Israel J. of Chem.*, **25**: 43 (1985).
- (85) SAENGER, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**: 344 (1980).
- (86) VanETTEN, R.L.; SEBASTIAN, J.F.; GLOWES, G.A. e BENDER, M.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**: 3242 (1967).
- (87) TABUSHI, I.; YAMAMURA, K.; FUJITA, K. e KAWAKUBO, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**: 1019 (1979).
- (88) KOMIYAMA, M. e HIRAI, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 174 (1984).
- (89) SYAMALA, M.S.; REDDY, G.D.; RAO, B.N. e RAMAMURTHY, V., *Curr. Sci.*, **55**: 875 (1986).

- (90) SYAMALA, M.S.; RAO, B.N. e RAMAMURTHY, V., *Tetrahedron*, **44**: 7234 (1988).
- (91) SYAMALA, M.S. e RAMAMURTHY, V., *Tetrahedron*, **44**: 7223 (1988).
- (92) WAGNER, P.J., *Acc. Chem. Res.*, **4**: 168 (1971).
- (93) SCAIANO, J.C., *Acc. Chem. Res.*, **15**: 252 (1982).
- (94) SCAIANO, J.C., *Tetrahedron*, **39**: 819 (1982).
- (95) WAGNER, P.J.; McGRATH, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**: 3949 (1972).
- (96) SINGH, S.; USHA, G.; TUNG, G.H.; TURRO, N.J. e RAMAMURTHY, V., *J. Org. Chem.*, **51**: 941 (1986).
- (97) REDDY, G.D.; JAYASREE, B. e RAMAMURTHY, V. *J. Org. Chem.*, **52**: 3107 (1987).
- (98) RAO, B.N.; SYAMALA, M.S.; TURRO, N.J. e RAMAMURTHY, V., *J. Org. Chem.*, **52**: 5517 (1987).
- (99) ENGEL, P.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**: 6074 (1970).
- (100) ROBBINS, W.K. e EASTMAN, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**: 6076 (1970).
- (101) REDDY, G.D. e RAMAMURTHY, V., *J. Org. Chem.*, **52**: 5521 (1987).
- (102) LEWIS, F.D.; LAUTERBACH, R.L.; HEINE, M.G.; HARTMAN, W.; RUDOLPH, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**: 1519 (1975).
- (103) LEWIS, F.D.; MAGYAR, J.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 5973 (1973).
- (104) SANDER, M.R. e OSBORN, C.L., *Tetr. Lett.*, 415 (1974).

- (105) LEWIS, F.D. e TURRO, N.J., **J. Am. Chem. Soc.**, **92**: 311 (1970).
- (106) REDDY, G.D.; USHA, G.; RAMAMURTHY, V. e RAMANATHA, K.V., **J. Org. Chem.**, **51**: 3085 (1986).
- (107) REDDY, D.G. e RAMAMURTHY, V., **J. Org. Chem.**, **52**: 3952 (1987).
- (108) MÖHLAV, R., **Ber.**, **15**: 2492 (1882).
- (109) PFEIFFER, P. e BAUER, K., **Chem. Ber.**, **80**: 7 (1947).
- (110) SPETZ, A., **Acta. Chem. Scand.**, **10**: 1422 (1956).
- (111) TAKAGI, K. e UEDA, T., **Chem. Pharm. Bull.**, **20**: 2053 (1972).
- (112) *Aldrich Library of NMR Spectro* - ed. by C. J. Pouchert.
- (113) DEMARCO, P.V. e THAKKAR, A.L., **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, **2** (1970).
- (114) NETTO-FERREIRA, J.C. e SCAIANO, J.C., **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, **45**: 109 (1988).
- (115) BENESI, H.A. e HILDERBRAND, J.H., **J. Am. Chem. Soc.**, **71**: 2703 (1949).
- (116) HAMAI, S., **J. Phys. Chem.**, **93**: 2074 (1989).
- (117) NEUMANN, M.G.; DE GROOTE, A.M.C. e MACHADO, A.E.H., **Polym. Photochem.**, **7**: 401 (1986).
- (118) NEUMAN, M.G.; DE GROOTE, A.M.C. e MACHADO, A.E.H., **Polym. Photochem.**, **7**: 461 (1986).
- (119) VANUCCI, C. FORNIER, P.V. e CASTELLAN, A., **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, **41**: 251 (1988).