

45. **Dissertação:** “Fotoquímica de Alquilarilcetonas Cocrystalizadas com Carboidratos”

Autor: Maria das Dores Dutra Behrens

Orientador: Prof. José Carlos Netto Ferreira

Data da Defesa: 10/06/1991

Resumo: α,α -Dimetilvalerofenona (**1**) produz, por irradiação no ultravioleta, isobutirofenona (**2**) e *cis*- (*cis*-**3**) e *trans*-2,2,4- trimetil-1-fenilciclobutanol (*trans*-**3**), como produtos da reação Tipo II de Norrish, bem como benzaldeído (**4**) e uma mistura de olefinas como produtos da reação Tipo I de Norrish, com a razão de produtos Tipo II/Tipo I sendo dependente da polaridade do solvente ($2,3 \pm 0,3$ em benzeno e $8,7 \pm 2,0$ em *terc*- butanol). A irradiação de **1** complexada com celulose microcristalina levou a uma diminuição na razão Tipo II/Tipo I ($1,0 \pm 0,1$), o que pode ser explicado pelo encapsulamento de **1** entre as cadeias celulosídicas, o qual suprime, em alguma extensão, o movimento rotacional da cadeia alquílica de **1** no seu estado excitado triplete, dificultando assim a abstração intramolecular de hidrogênio γ . O encapsulamento de **1** em celulose é também importante quando se examina a razão ciclização/eliminação (C/E) para os produtos resultantes da reação Tipo II de Norrish. Assim, para benzeno e *terc*-butanol, os valores encontrados para a razão C/E foram de $17,9 \pm 2,7$ e $3,2 \pm 0,2$, respectivamente. Em celulose, entretanto, obteve-se para esta razão o valor de $1,2 \pm 0,3$. Quando complexos de **1** com celulose microcristalina são preparados utilizando-se um solvente que não tenha capacidade de embeber a celulose (isto é, **1** irá situar-se na superfície do carboidrato), tanto a razão Tipo II/Tipo I quanto a C/E são modificadas drasticamente, tendo sido obtidos então os valores de 29,5 e 113,3, respectivamente. Isto demonstra, de maneira inequívoca, a diferença de comportamento fotoquímico para **1** quando complexada com celulose microcristalina ou simplesmente adsorvida em sua superfície.