

Valeriano Antonio Corbellini e Maria Luiza Ambros von Holleben*

Instituto de Química - UFRGS - Cx. P. 15003 - CEP 91501-970 - Porto Alegre - RS

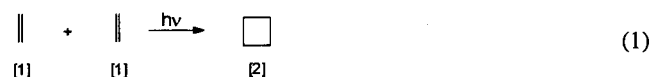
Recebido em 11/10/94; aceito em 14/3/95

A general overview about the role of some parameters such as structure of reagents, temperature and solvent in regiochemistry of photocycloaddition reactions between enones and alkenes is presented. Moreover, mechanistic proposals and by-reactions are analysed.

Keywords: cycloaddition; photochemistry; de Mayo; enones; alkenes.

1. INTRODUÇÃO

Reações de fotocicloadição $2\pi + 2\pi$ ocorrem pela excitação luminosa do sistema π de uma insaturação que, atacando um substrato insaturado no estado fundamental, forma um anel de ciclobutano. Na Equação 1, a fotodimerização do eteno exemplifica este tipo de reação¹.

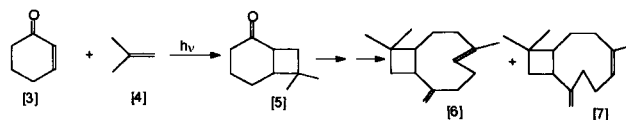


Contudo, os alquenos dificilmente sofrem fotocicloadições intermoleculares, *via* excitação direta, com eficiência, devido à alta energia necessária para excitar um elétron do orbital π ligante para o orbital π antiligante, que exige 168-143kcal/mol e corresponde a 170-200nm; à ineficiência do cruzamento intersistema da transição do estado singleto inicial para o estado tripleto excitado de mais baixa energia; ao tempo de vida médio muito curto do estado singleto excitado de mais baixa energia e, à absorção de fraquíssima intensidade na região espectral em que comumente se trabalha em fotoquímica ($\lambda > 250$ nm).

A existência de uma conjugação da ligação dupla carbono-carbono com um grupo carbonila diminui a energia necessária para se levar a insaturação ao estado singleto excitado de mais baixa energia, S_1 , além de possibilitar a geração de um estado excitado $n-\pi^*$ nos elétrons não-ligantes do oxigênio da carbonila, junto com o estado excitado $\pi-\pi^*$ do sistema insaturado. Além disto, enonas conjugadas apresentam um eficiente cruzamento intersistemas, do estado singleto excitado, S_1 , para o estado tripleto excitado, T_1 , de modo que o estado fotoquimicamente ativo em fotocicloadições pode vir a ser o estado tripleto, com energia em torno de 70kcal/mol ($\lambda=410$ nm), fazendo com que alquenos conjugados a carbonilas, por exemplo, enonas, possam ser facilmente excitados em condições disponíveis em laboratório de síntese orgânica. Esta diferença de energia para excitar um alqueno, em relação a um alqueno conjugado com uma carbonila, permite a excitação seletiva deste último, o qual no estado excitado pode se adicionar ao alqueno.

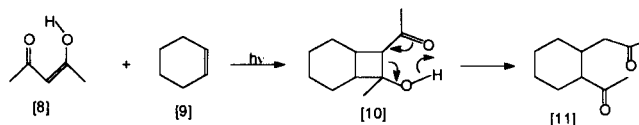
A exploração do potencial sintético deste tipo de reação teve início na década de 60, quando Corey² e De Mayo^{3,4} começaram a investigação da fotocicloadição intermolecular entre uma enona e uma olefina. A primeira aplicação deste tipo de reação como uma etapa chave na síntese de produtos naturais foi apresentada em 1964, por Corey² na síntese do cariofileno, cuja etapa fotoquímica é apresentada no Esquema 1.

A partir de então, a literatura tem registrado vários exemplos de aplicações sintéticas, tanto de fotocicloadições intramoleculares⁵ como de fotocicloadições intermoleculares^{6,7}.



Esquema 1. Etapa fotoquímica da síntese do cariofileno.

Uma variante da fotocicloadição intermolecular de uma enona a um alqueno foi apresentada por De Mayo³, em 1962, o qual, usando a forma enólica da acetil-acetona, [8], excitada por luz U.V., adicionou-a ao ciclo-hexeno, [9], obtendo uma δ -dicetona, [11], conforme Esquema 2.



Esquema 2. Formação de δ -dicetona na irradiação de acetil-acetona e ciclo-hexeno.

Esta fotoadição, conhecida como Reação de De Mayo, tem se estendido a vários tipos de compostos β -dicarbonílicos, permitindo a obtenção de uma série de δ -dicetonas e δ -dialdeídos, conforme mostrado na Tabela 1.

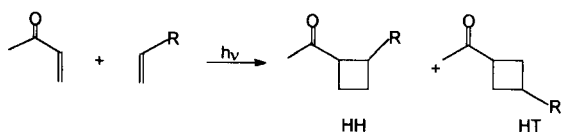
O rendimento e a distribuição dos produtos, nas reações apresentadas na Tabela 1, dependem da estrutura do composto β -dicarbonílico, que pode apresentar apenas um tautômero enólico, o qual é fotoquimicamente ativo (reações 1 e 2); pode apresentar dois ou mais tautômeros enólicos, sendo apenas um deles fotoquimicamente ativo (reações 3 e 4) ou dois ou mais tautômeros enólicos sendo todos fotoquimicamente ativos (reações 5 e 6). A utilização de derivados destes compostos β -dicarbonílicos, na forma de seus éteres, ésteres, amidas enólicas ou iminas, também é possível, tanto em fotocicloadições intermoleculares (reação 7) como em fotocicloadições intramoleculares (reação 8). A Reação de De Mayo tem sido explorada em várias rotas sintéticas, principalmente naquelas destinadas à síntese de produtos naturais, por exemplo, na construção de estruturas sesquiterpênicas^{10,15-19}.

Na adição de uma cetona α,β -insaturada a uma olefina assimétrica podem resultar dois regioisômeros, o aduto cabeça-cabeça (HH) e o aduto cabeça-cauda (HT), onde o termo cabeça refere-se, respectivamente, ao lado mais substituído da olefina e à carbonila da enona. No Esquema 3 estão representadas as duas orientações de ciclização de uma enona com um alqueno.

Fatores eletrônicos e estruturais da enona e do alqueno, bem

Tabela 1. Aplicações da fotoanelação de De Mayo.

reação	enona	alqueno	fotoproduto
1 ⁹			
2 ⁹			
3 ¹⁰			
4 ¹¹			
5 ⁹			
6 ¹²			
7 ¹³			
8 ¹⁴		—	



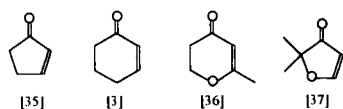
Esquema 3. Possíveis orientações da enona em relação ao alqueno na reação de fotocicloadição.

como parâmetros experimentais, podem afetar as quantidades relativas dos regioisômeros. Portanto, para a utilização de uma fotocicloadição entre uma enona e um alqueno, de modo a obter-se o regioisômero desejado, devem ser considerados alguns fatores, tais como a estrutura da enona e sua distribuição de carga no estado excitado; estrutura e polarização do alqueno; temperatura e natureza do solvente.

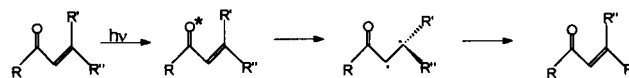
2. CONSIDERAÇÕES SOBRE A ENONA

2.1 Exigências estruturais da enona

O sistema carbonílico α,β -insaturado que participa da fotocicloadição a um alqueno, preferencialmente, deve fazer parte de um anel de 5 ou 6 átomos, para evitar fotoisomerizações da enona. As estruturas [3], [35], [36] e [37] exemplificam enonas que têm sido utilizadas em fotocicloadições.

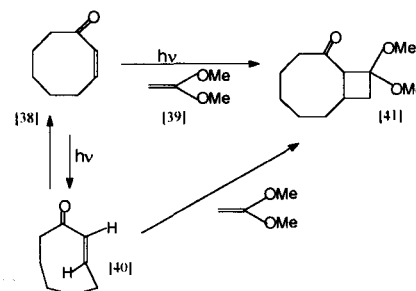


A fotoisomerização *cis-trans* da enona pode ocorrer em sistemas acíclicos os quais, no estado excitado, permitem a livre rotação da ligação $C_{\alpha}-C_{\beta}$ (Esquema 4), causando uma desativação do estado excitado referida como desativação rotacional^{1,20}.



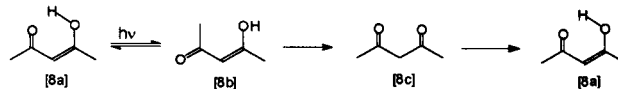
Esquema 4. Fotoisomerização *cis-trans* de uma enona acíclica.

Esta fotoisomerização *cis-trans* também tem sido observada com enonas cíclicas com mais de 6 átomos no anel conforme foi verificado por Corey²¹, em 1964, para a ciclooctenona, [38], que, após fotoisomerização, adicionou-se ao 1,1-dimetoxi-eteno, [39], conforme pode ser visualizado no Esquema 5.



Esquema 5. Comportamento da ciclooctenona excitada em presença de 1,1-dimetoxi-eteno.

Compostos β -dicarbonílicos podem apresentar uma reação de fotoisomerização *cis-trans*, conhecida como fotocetonização, quando irradiados por luz solar²² ou luz U.V.^{22,23,24}. O Esquema 6 mostra este processo de fotoisomerização para a acetil-acetona.



Esquema 6. Fotocetonização da acetil-acetona.

A primeira etapa deste processo envolve a absorção de luz pela forma enólica *Z-s-cis*, [8a], que se converte na forma enólica *Z-s-trans*, [8b], de menor tempo de vida, numa segunda etapa. O enol [8b] pode, então, reverter termicamente ao enol [8a] ou tautomerizar à dicetona, [8c].

Markov e col.^{22,23} verificaram em 1973 e, posteriormente, em 1977, que esta reação era dependente da estrutura do composto β -dicarbonílico ocorrendo, preferencialmente, com β -cetóesteres em geral e com algumas β -dicetonas que contivessem radicais aromáticos como dibenzoil-metano, [14] e acetil-benzoil-metano, [22]. Estes pesquisadores verificaram também que, em solventes apolares tal reação não ocorria com a acetil-acetona. Entretanto, Veierov e col.²⁴ em 1978, utilizando a técnica de fotólise de pulso verificaram que esta reação de fotocetonização ocorria com a acetil-acetona quando em presença de solventes apolares com pequenas quantidades de solventes polares, tais como trietil-amina e etanol. Considerando-se que a possibilidade de utilização de compostos β -dicarbonílicos acíclicos em reações de fotocicloadição a alquenos decorre da maior proporção do conformero enólico *s-cis* com ponte de hidrogênio intramolecular, que é o de menor energia em relação aos demais, a reação de fotocetonização leva a uma ineficiência na reação de fotocicloadição dos mesmos com alquenos.

No caso da acetil-acetona, Buemi e Gandolfo²⁵ sugeriram, em 1989, que este conformero seria melhor representado por uma estrutura com ponte de hidrogênio assimétrica, com uma energia de estabilização adicional, como representado na Figura 1.

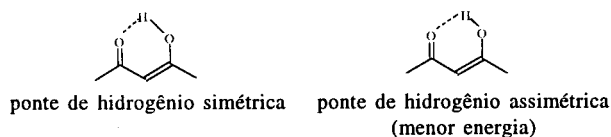
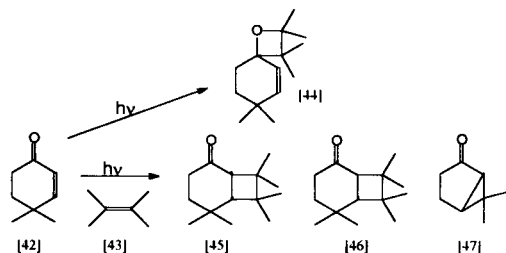


Figura 1. Estruturas das pontes de hidrogênio das formas enólicas da acetil-acetona.

2.2. Estado Excitado da Enona

Há controvérsias a respeito do estado excitado reativo da enona. Segundo estudos de De Mayo⁴ há forte evidência de que as fotocicloadições de enonas a alquenos ocorreriam *via* um estado tripleto de uma excitação $\pi-\pi^*$ da enona. Contudo, este mesmo pesquisador não descartou a possibilidade de um estado reativo $^3(n-\pi^*)$, visto que a fotoreação também ocorria em presença de filtro Pyrex ($\lambda > 300\text{nm}$), onde a radiação luminosa atinge apenas a parte final descendente da banda de transição $^3(n-\pi^*)$.

A proposta de que a reação ocorreria *via* um estado $^3(\pi-\pi^*)$ foi suportada por estudos realizados por Schuster^{26,27}, em 1983, sobre a fotocicloadição da 4,4-dimetil-ciclo-hexenona, [42], ao tetrametil-etileno, [43], conforme está representado no Esquema 7.



Esquema 7. Fotocicloadição de 4,4-dimetil-ciclo-hexenona ao tetrametil-etileno.

Nesta reação, onde podem se formar os produtos [45], [46] e [47], Schuster observou que a presença de alquenos suprime o rearranjo da enona [42] à lumicetona, [47]; que os cicloadutos [45] e [46] são formados preferencialmente; que as curvas de Stern-Volmer para a supressão na formação de lumicetona, [47], e cicloadutos, [45] e [46], por naftaleno e metil-naftaleno são idênticas (o que sugere que o mesmo intermediário excitado deve estar presente em ambas as reações); que os cicloadutos [45] e [46] originam-se do mesmo estado tripleto da enona ou seja $^3(\pi-\pi^*)$ uma vez que o rearranjo de [42] à [47] procede *via* o estado $^3(\pi-\pi^*)$ e não pelo estado $^3(n-\pi^*)$ ²⁸; que a supressão na formação de [44] por naftaleno apresentou uma curva de Stern-Volmer diferente daquela apresentada pela supressão na formação de outros produtos. Estes fatores, associados ao fato, usualmente aceito de que oxetanas são produzidas por estados excitados $^3(n-\pi^*)$ de cetonas¹, foram os argumentos apresentados por Schuster para demonstrar que todos os produtos, com exceção de [44] se originaram do estado $^3(\pi-\pi^*)$, o que apoia, a idéia sugerida por De Mayo⁴. Em relação aos níveis de energia para os estados $^3(n-\pi^*)$ e $^3(\pi-\pi^*)$, Zimmerman²⁹, em 1967, avaliou, por cálculos teóricos (cálculo LCAO MO), em ciclo-hexenonas α,β -não-substituídas que estes seriam de 68,5 a 73,5kcal/mol, respectivamente.

Posteriormente, em 1971, Cargill e col.³⁰, verificaram, a

partir do espectro de emissão de ciclohexanonas rígidas, que a diferença entre os níveis de energia dos estados $^3(n-\pi^*)$ e $^3(\pi-\pi^*)$ era dependente da presença de substituintes em C_α e em C_β . A substituição por grupos alquila em C_β poderia levar a uma diminuição substancial da energia do estado $^3(\pi-\pi^*)$ e um aumento de energia do estado $^3(n-\pi^*)$.

Estes pesquisadores verificaram que, com a substituição concomitante em C_α e C_β ocorria uma inversão completa dos níveis de energia dos referidos estados excitados, tendo o estado $^3(n-\pi^*)$ maior energia que o estado $^3(\pi-\pi^*)$. A explicação para tal comportamento foi a de que, com a substituição, aumentava a probabilidade de um acoplamento entre os níveis vibracionais dos dois estados excitados.

Uma explicação complementar foi apresentada por Devaquet³¹, em 1972, que considerou que os estados excitados $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ poderiam relaxar por estiramento da ligação C-C, sendo que o estado $\pi-\pi^*$ também poderia fazê-lo por rotação da ligação $C_\alpha-C_\beta$ da enona, o que faria com que os dois estados tripleto se apresentassem com energias muito próximas.

Estudos de várias reações de fotocicloadições de enonas a alquenos, em presença de sensibilizadores e supressores do estado tripleto têm confirmado que o estado excitado da enona seria um estado tripleto com energia em torno de 70kcal/mol.^{3,32,33,34}

Em relação à acetil-acetona, Nozaki e col.¹², em 1968, verificaram que a fotocicloadição da forma enólica desta β -dicetona ao ciclo-hexeno era suprimida por piperileno e por benzofenona, mas acelerada por acetofenona, indicando a possibilidade de um estado excitado tripleto com energia entre 69 e 74kcal/mol.

2.3 Tempo de Vida do Estado Excitado

Quanto ao tempo de vida dos estados excitados $^3(n-\pi^*)$ e $^3(\pi-\pi^*)$ de qualquer enona tem-se considerado que os mesmos devem ser maiores que 1ns para que a reação bimolecular ocorra.

Schuster³⁴, em 1984, empregando a técnica de fotoacústica determinou o tempo de vida média de várias enonas, entre elas, a ciclo-hexenona, que constatou ser de 27,5ns em ciclo-hexeno e 35,7ns em metanol. A respeito do tempo de vida média da acetil-acetona, Nicodem e Rembichevsky³⁵, em 1992, obtiveram um valor de 3ns, utilizando a medida da fosforescência da biacetila, sensibilizada pela referida cetona.

2.4. Distribuição de Cargas da Enona no Estado Excitado

Diversos cálculos de distribuição de carga π no estado excitado da enona tem sugerido que a polarização da ligação $C_\alpha-C_\beta$, tanto no estado $^3(n-\pi^*)$ como no estado $^3(\pi-\pi^*)$, é, em geral, diferente daquela do estado fundamental e pode ser influenciada pela presença de substituintes em C_α e C_β ^{29,36,37}. Um exemplo de distribuição de carga π , obtida pelo método CNDO/2³⁷, pode ser visualizado na Figura 2.

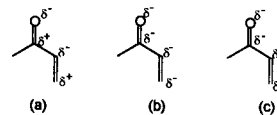


Figura 2. Distribuição de cargas de uma enona no estado fundamental (a) e nos estados $^3(n-\pi^*)$ (b) e $^3(\pi-\pi^*)$ (c) de mais baixa energia.

Desta maneira a enona, quando excitada $^3(n-\pi^*)$ ou $^3(\pi-\pi^*)$, poderia apresentar um momento dipolar com orientação e magnitude diferente daquele apresentado no estado fundamental.

Burnshtein e Serebryakov³⁷, em 1978, calcularam a magnitude e a direção dos momentos de dipolo moleculares, bem como a distribuição de carga eletrônica π nos estados fundamentais, $^3(n-\pi^*)$ e $^3(\pi-\pi^*)$ das moléculas modelos [48], [49],

[50] e [51] que estão representadas na Figura 3, usando o método CNDO/2.

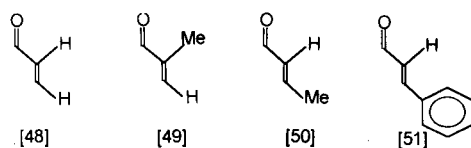
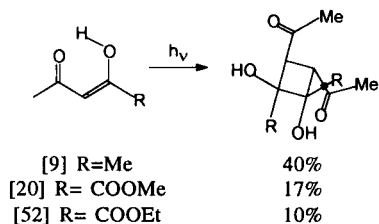


Figura 3. Modelos moleculares utilizados por Burnshtein e Serebryakov para o cálculo de distribuição da carga eletrônica π .

Estes pesquisadores verificaram que, quanto à magnitude dos momentos de dipolo, as interações dipolo-dipolo para os estados $^3(\pi-\pi^*)$ das enonas eram mais intensas que para o estado $^3(n-\pi^*)$; em todos os sistemas a ligação era polarizada de maneira que a posição 2 (C_α) apresentava o pólo positivo e a posição 3 (C_β) o pólo negativo do dipolo local; a direção do dipolo molecular no estado $^3(\pi-\pi^*)$ em todos os sistemas permanecia aproximadamente igual ao do estado fundamental. Estas observações sugeriram que o efeito de orientação produzido pelas interações dipolo-dipolo deveria ser praticamente o mesmo, tanto para o estado fundamental como para o estado $^3(\pi-\pi^*)$ da enona insaturada. Conforme cálculos matemáticos, os sistemas [48], [49] e [50] apresentariam uma deficiência eletrônica na ligação dupla entre carbonos que diminua na ordem $^3(\pi-\pi^*) > S_0 > ^3(n-\pi^*)$. Desta maneira o estado $^3(\pi-\pi^*)$ da enona se comportaria como uma espécie eletrofílica e teria maior tendência em interagir com alquenos com grupos doadores de elétrons.

É interessante frisar que, segundo Baldwin⁶, para compostos β -dicarbonílicos, a intensidade da distribuição de carga no estado excitado é comparável ao de 4-oxaenonas cíclicas, onde o pólo negativo encontra-se sobre o C_β e o pólo positivo encontra-se no C_α . Por outro lado, analisando a fotodimerização dos acetopiruvatos de metila, [20]³⁸, e de etila, [52]³⁸ e da acetil-acetona, [9]³⁹, conforme Esquema 8, e, considerando os cálculos de densidade eletrônica para a forma enólica no estado fundamental e no estado excitado da acetil-acetona (método CNDO-CI modificado), efetuados por Nakanishi e col⁴⁰, em 1977, Chow e col³⁹, em 1991, consideraram que a distribuição da densidade eletrônica na ligação C=C em compostos β -dicarbonílicos no estado excitado ($\pi-\pi^*$) é inversa à distribuição da densidade eletrônica desta ligação no estado fundamental.

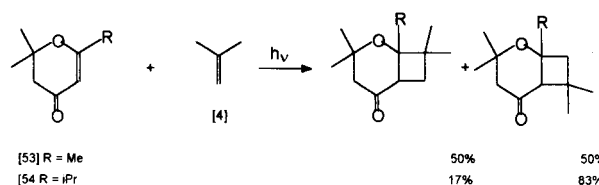


Esquema 8. Fotodimerização de compostos β -dicarbonílicos.

2.5 Impedimento Estérico dos Substituintes na Enona

A presença de substituintes na posição 2 (C_α) tem pouca influência na regioquímica, o que não acontece quando a substituição é na posição 3 (C_β), quando então o seu volume constitui um fator importante quando se avalia a proposta de Corey²¹.

Comparando a razão de regioisômeros das 4-oxaenonas [53] e [54] obtidos na fotocicloadição com 1-metil-propeno, [4] (Esquema 9), Margaretha⁴⁸, em 1975, verificou que, ao substituir um grupo metila por um grupo isopropila, ocorria a formação predominante do regioisômero HH, contrariando a regra formulada por Corey²¹.



Esquema 9. Influência de substituintes em carbono β na regioquímica da fotocicloadição de 4-oxaenonas ao 2-metilpropeno.

Segundo Margaretha⁴¹, estes resultados indicavam uma modificação no equilíbrio entre diversas reações competitivas de possíveis 1,4-birradicais, causadas por interações estéricas desfavoráveis. Além disto, poderia ocorrer uma modificação no sítio inicial de ligação do C_β para o C_α à medida que aumentava o volume do substituinte.

3. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ALQUENO

3.1 Polarização do alqueno

Um dos estudos pioneiros em regioquímica de fotocicloadição de enonas a olefinas assimétricas foi realizado por Corey²¹ que constatou que a adição de ciclo-hexenona, [3], a 1,1-dimetoxi-eteno, [39]; ao 2-metil-propeno, [4], levava à formação regioseletiva de adutos HT (reações 1-3 da Tabela 2). Esta seletividade estendeu-se a outros alquenos assimétricos portadores de grupos eletrodoadores, como acetato de vinila e éter vinil-benzílico. Com relação à acrilonitrila, [56], foi verificado o comportamento oposto, com a formação de adutos HH. Este comportamento também foi observado por Cantrel⁴², em 1969, quando estudou a fotocicloadição da 3-metil-ciclo-hexanona, [57], a alquenos assimétricos (reações 4 e 5).

Tabela 2. Regioquímica da fotocicloadição de enonas e alquenos.

Reação	Enona	Alqueno	Razão HT/HH
1 ²¹			70:30
2 ²¹			86:14
3 ²¹			0:100
4 ⁴²			100:0
5 ⁴²			16:84
6 ⁴³			99,9:0,1
7 ⁴³			80:20
8 ⁴⁴			78:22

A partir destes resultados, Corey²¹ propôs que regioselectividade em fotocicloadições de enonas a alquenos teria orientação HT quando o alqueno fosse portador de grupos eletrodoadores e orientação HH quando o alqueno portasse grupos retiradores de elétrons cujas distribuições de cargas encontram-se representadas na Figura 4.



Figura 4. Distribuição de cargas em alquenos com substituintes elétron-doadores (a) e com substituintes retiradores de elétrons (b).

Este comportamento é mais intensamente evidenciado em presença de enonas que contenham heteroátomos ligados ao carbono β , como no caso de 4-oxaenonas, conforme pôde ser visualizado na Tabela 3. Corey²¹ também estudou a reatividade de alquenos em relação à ciclo-hexenona, [3]. Para isto, ele utilizou a razão dos produtos da ciclo-hexenona com cada alqueno em relação com o produto obtido entre a ciclo-hexenona e o ciclopenteno como a medida relativa das velocidades de adição da ciclo-hexenona, [3], aos diferentes alquenos. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.

Estes valores levaram Corey a concluir que um aumento na densidade eletrônica do alqueno levava a um aumento na velocidade de adição da ciclo-hexenona, [3]. Resultados semelhantes foram encontrados por Cantrel⁴² com relação a 3-metil-ciclo-hexenona, [57], que postulou que a enona se comportava como uma espécie moderadamente eletrofílica.

Tabela 3. Regioquímica da fotocicloadição de 4-oxaenonas e alquenos.

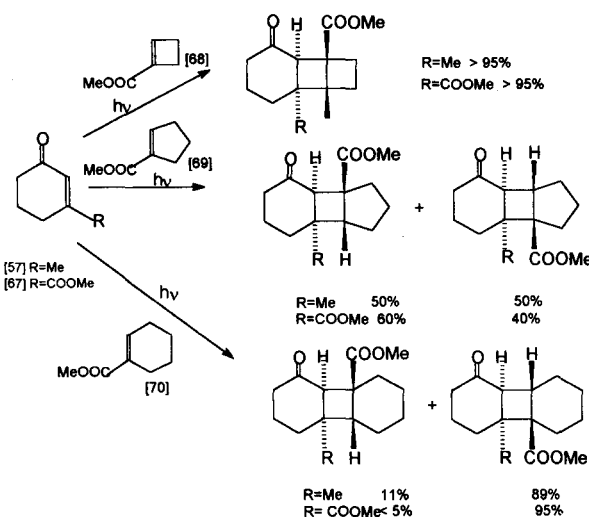
Reação	Enona	Alqueno	Razão HT/HH
1 ⁷			79:21
2 ⁴⁴			100:0
3 ⁴⁴			0:100
4 ⁴⁵			100:0
5 ⁴⁶			89:11
6 ¹⁰			100:0
7 ³			80:20
8 ⁷			75:25

Tabela 4. Velocidade relativa da fotocicloadição de ciclo-hexenona a diferentes alquenos.

Alqueno	Velocidade Relativa
1,1-dimetóxi-eteno	4,66
1-metóxi-eteno	1,57
ciclopenteno	1,00
isobutileno	0,40
aleno	0,234

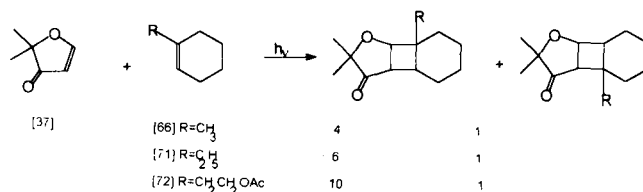
3.2 Tensão de Anel em Alquenos Cíclicos e Impedimento Estérico dos Substituintes no Alqueno

Lange⁴⁷, em 1990, verificou que o aumento do tamanho do anel em alquenos cíclicos monossustituídos poderia levar a uma inversão da regioquímica. A adição das enonas [57] e [67] ao éster 1-ciclobuteno-1-carboxilato de metila, [68], era predominantemente HH, conforme o esperado pela regra de Corey²¹, porém com o éster 1-ciclo-hexeno-1-carboxilato de metila, [70], ocorria a reversão da regioselectividade com predomínio de adutos HT, conforme pode ser visualizado no Esquema 10.



Esquema 10. Regioquímica da fotocicloadição de ciclo-hexenonas 3-sustituídas a ésteres de 1-alquil-1-carboxilato de metila.

Quanto ao volume dos substituintes no alqueno, Baldwin⁴⁸, em 1978, verificou que o aumento da cadeia de grupos alquila ligados à ligação dupla do alqueno pode levar a um aumento da regioselectividade, concordando com a proposta de Corey²¹, conforme pode ser visualizado no Esquema 11.



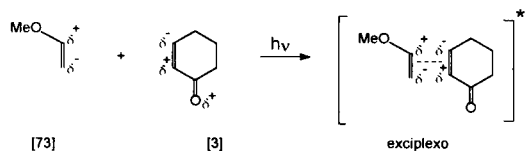
Esquema 11. Efeito do volume do substituinte alquila no alqueno.

4. PROPOSTAS MECANÍSTICAS

4.1 Mecanismo do Exciplexo

Com base na regioquímica e nos fatores de velocidades relativas de reação, observados em seus estudos de fotocicloadição da ciclo-hexenona, [3], a alquenos assimétricos, Corey²¹

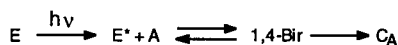
propôs que a primeira etapa da fotocicloadição de enonas a alquenos envolvia a interação de uma enona polarizada, no estado excitado tripleto com o estado fundamental do alqueno, formando um complexo p orientado que denominou exciplexo. Esta proposição está representada no Esquema 12.



Esquema 12. Formação do exciplexo na fotocicloadição da ciclohexenona ao éter metil-vinílico.

No caso da ciclo-hexenona, Corey²¹ considerou o estado $^3(n-\pi^*)$ como tendo maior densidade eletrônica no C_β do que no C_α . No exciplexo o estado fundamental do alqueno atuaria como um doador de elétrons e o estado excitado da enona como um acceptor de elétrons, sendo os dois reagentes mantidos juntos por atração eletrostática. Este autor também considerou a presença de birradicais, contudo, apenas para explicar a formação de produtos de desproporcionamento em algumas reações e para a perda de estereoseletividade do alqueno na fotocicloadição de ciclo-hexenona, [3], a 2-butenos.

A hipótese alternativa do controle da regioquímica da fotocicloadição pela formação de 1,4-birradicais foi rejeitada por Corey²¹, uma vez que, na sua opinião, esta não explicava a seletividade observada na fotocicloadição de ciclo-hexenona, [3], ao 1,1-dimetoxi-eteno, [39]. A formação de 1,4-birradicais também não explicava a reatividade preferencial desta enona por alquenos com grupos doadores de elétrons, conforme verificado por ele (Tabela 4). O mecanismo proposto por Corey²¹ para a fotocicloadição de enonas a alquenos é apresentado no Esquema 13.



E = enona; E* = enona excitada; C_A = cicloadutos; A = alqueno

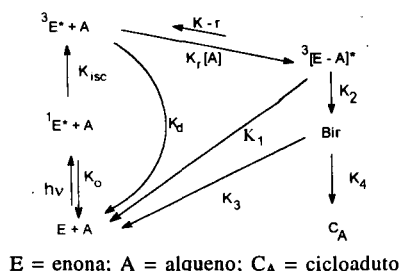
Esquema 13. Mecanismo da fotocicloadição de uma enona a um alqueno proposto por Corey.

Segundo Corey²¹ o modelo do exciplexo não poderia ser estendido à fotodimerização de enonas, nem às reações de enonas com alquenos possuidores de substituintes retiradores de elétrons, tais como, CN ou COOR. Neste caso as alterações da regioquímica poderiam ser explicadas ou por impedimento estérico ou pelas estabilidades dos 1,4-birradicais formados, sendo que aqueles mais estáveis reverteriam em maior proporção aos reagentes, e os radicais de menor tempo de vida colapsariam originando o isômero não desejado.

Uma das deficiências da proposta mecanística feita por Corey²¹ foi desconsiderar que os 1,4-birradicais pudessem regenerar os reagentes em competição com a formação dos produtos. Esta deficiência do mecanismo do exciplexo foi apontada por De Mayo⁴⁹, em 1967, em seus estudos de fotocicloadição de ciclo-pentenona, [35] a vários alquenos. De Mayo concluiu, a partir da isomerização do alqueno de partida que o intermediário da reação não seria o exciplexo proposto por Corey²¹, mas sim um birradical derivado deste.

Posteriormente, estudando a dependência dos rendimentos quânticos em função da temperatura e da orientação do alqueno, bem como o resultado da supressão de várias fotocicloadições de enonas a alquenos por 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, Loutfy e De Mayo⁵⁰ chegaram a uma nova proposta para o mecanismo da fotocicloadição de enonas a alquenos, que está representado no Esquema 14.

Segundo estes autores o exciplexo tripleto forma-se inicial-



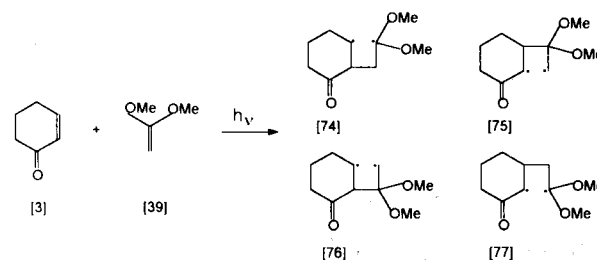
E = enona; A = alqueno; C_A = cicloaduto

Esquema 14. Mecanismo de Corey-De Mayo para a fotocicloadição de enonas a alquenos.

mente, irreversivelmente, a partir do tripleto da enona com o estado fundamental do alqueno. A seguir este exciplexo colapsa a um ou mais 1,4-birradicais, os quais tanto podem ciclar como reverter aos materiais de partida no estado fundamental, reversão esta que representa a principal fonte de ineficiência na reação de fotocicloadição. Devido à diferença na energia de ativação do fechamento do birradical e da sua reversão aos reagentes de partida, a reação de adição é dependente da temperatura.

4.2 Mecanismos via radical

Baslaugh⁵¹, em 1970, propôs que o controle regioquímico em fotocicloadições de enonas a alquenos poderia ser explicado sem a existência de exciplexo, mas pela estabilidade dos 1,4-birradicais formados e a competição entre a ciclização e a sua fragmentação. Assim, tomando como exemplo a fotocicloadição de ciclo-hexenona, [3], ao 1,1-dimetoxi-eteno, [39], quatro seriam os possíveis intermediários formados, conforme está representado no Esquema 15.

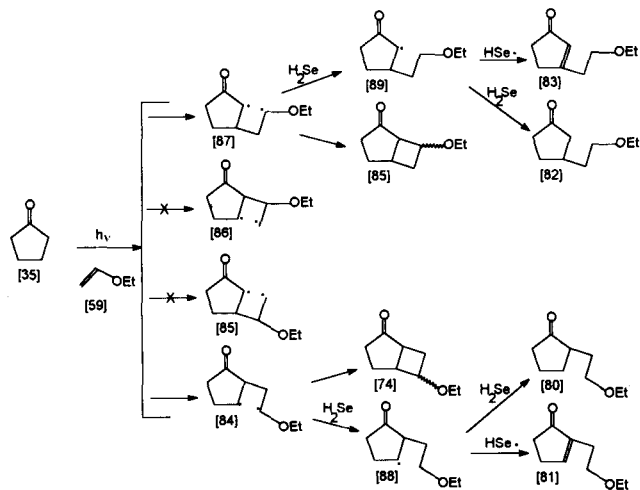


Esquema 15. Intermediários formados na fotocicloadição de ciclohexenona ao 1,1-dimetoxi-eteno.

Neste caso, os 1,4-birradicais [76] e [77] pouco contribuiriam para a distribuição de produtos, porque [76], sendo o menos estável, apresentar-se-ia em pequenas concentrações enquanto que o [77], apesar de se formar com maior velocidade, teria maior probabilidade de reverter aos produtos de partida. Este 1,4-birradical seria a possível fonte de adutos HH. Além disto, a justaposição de grupos polares em [77], antes do fechamento do anel, seria energeticamente desfavorável quando comparado com ciclização de [74]. A ciclização ocorreria, então, preferencialmente para os radicais [74] e [75] levando predominantemente aos adutos HT conforme observado.

A validade da proposta de Baslaugh foi confirmada, posteriormente, pelos estudos de Hastings e Weedon⁵², em 1991, que detectaram os 1,4-birradicais usando H₂Se como caçador no sistema ciclo-pentenona, [50], éter vinílico, [59], conforme está representado no Esquema 16.

Na ausência de H₂Se, esta fotocicloadição ocorre fornecendo uma mistura de cicloadutos HT, [78], e HH, [79], na razão 3,1:1,0⁴³. Contudo, quando a reação foi realizada na presença de H₂Se, a formação de adutos foi suprimida totalmente, originando os compostos [80] e [82] (oriundos da redução dos 1,4-



Esquema 16. Detecção de 1,4-birradicais na fotocicloadição de ciclopentenona ao éter vinílico.

birradicais [84] e [87], respectivamente) e [81] e [83] (oriundos do desproporcionamento dos radicais [88] e [89], respectivamente). A razão de produtos originados no processo de aprisionamento de 1,4-birradicais foi 5,7:1,0:3,2:3,5. Além disso, não foram detectados os 1,4-birradicais [85] e [86], indicando que os mesmos, que contêm um centro primário, ou não são produzidos na adição do tripleto de [35] a [59], ou revertem ao material de partida mais rapidamente do que são aprisionados. A partir destes resultados, os pesquisadores concluíram que: a enona excitada liga-se exclusivamente ao carbono menos substituído do alqueno dando os 1,4-birradicais HT e HH, [84] e [87] e que as velocidades de ataque do alqueno às posições α e β da enona não são significativamente diferentes (razão de produtos de aprisionamento [84]/[87] é 1:1). Desta maneira não haveria vantagem cinética na geração de um centro radicalar α ao grupo carbonila, em relação ao centro radicalar β nem a regioseletividade HT/HH observada na formação de cicloadutos a partir de [35] e [59] não resultaria da seletividade na formação dos 1,4-birradicais [84] e [87], mas seria consequência da diferente extensão com que estes 1,4-birradicais revertiriam aos reagentes de partida, em competição com o fechamento do anel que leva aos produtos. A razão da seletividade HT/HH, que apresenta um valor de 2,64, indicaria que o birradical [84] teria maior preferência em sofrer ciclização do que a reversão quando comparado com o 1,4-birradical [87].

4.2.1. Mecanismo Birradicalar de Baslaugh, Schuster e Weedon

Um outro fator que foi considerado na rejeição da proposta do exciplexo refere-se aos valores de velocidade relativa obtidos por Corey²¹. Segundo Wagner⁵³ a razão de produtos em processos fotoquímicos são medidas da eficiência quântica relativa para o desaparecimento dos materiais de partida e não podem ser igualadas às velocidades relativas de reação. Esta idéia pôde ser demonstrada por este pesquisador, em 1971, em reações Norrish II de cetonas aromáticas onde a eficiência quântica foi determinada inteiramente pela competição entre a ciclização e a reversão do 1,4-birradical.

Medidas de interação dos estados excitados tripletos de enonas cíclicas com alquenos, realizadas diretamente, usando espectroscopia de absorção transiente por Schuster⁵⁴, em 1988, permitiram concluir que não há, absolutamente, nenhum tipo de correlação entre constantes de supressão do estado tripleto de enonas pelo alqueno e rendimento quântico para a formação de produtos derivados desta interação. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Velocidade relativa para a supressão de tripletos de ciclopentenona e 3-metilciclo-hexenona por alquenos e rendimentos quânticos para a formação de adutos.

Enona	Alqueno	$K_q \times 10^{-7} M^{-1} s^{-1}$		Φ_{add}	
		MeCN	C ₆ H ₁₂	MeCN	C ₆ H ₁₂
[35]	[96]	200	520	0,04	0,05
	[56]	63	180	0,08	0,03
	[9]	33	42	0,64	0,42
	[23]	15	40	0,56	0,26
	[57]	46	35	0,10	0,07
[57]	[96]	46	35	0,10	0,07
	[56]	15	11	0,14	0,08
	[9]	5,2	0,5	0,16	0,07
	[23]	<0,1	0,5	0,21	0,10

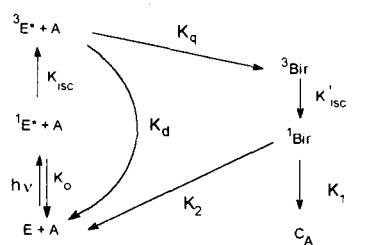
Φ_{add} = rendimento quântico para a formação de fotocicloadutos entre enonas e alquenos;

K_q = constante de supressão do estado tripleto de enonas pelo alqueno.

Neste estudo, os maiores rendimentos quânticos foram observados quando o alqueno possui alta densidade eletrônica, enquanto que maiores constantes de velocidade foram encontradas para alquenos elétron-deficientes. Além disto, não foi constatada correlação das constantes de velocidade K_q (Tabela 5) com os potenciais de ionização dos alquenos, como seria esperado se a supressão envolvesse a formação de um complexo doador:aceptor.

Assim, considerando que o estado excitado $^3(\pi-\pi^*)$ da enona tem uma distribuição de cargas contrária à do estado $^3(n-\pi^*)$; que a escala de reatividade de alquenos em relação a enonas em reações de fotocicloadições, obtidas por técnicas de fotólise de pulso⁵⁴ foi completamente diferente da escala de reatividade obtida por Corey²¹; a discreta validade da proposta de Corey²¹ sobre a regioseletividade de alquenos frente a enonas excitadas e os resultados de Baslaugh⁵¹ e Weedon⁵² sobre a presença de 1,4-birradicais, que revertem aos reagentes de partida no seu estado fundamental ou formam produtos de ciclização ou desproporcionamento, Schuster²⁷ descartou a hipótese da orientação do tripleto da enona em relação ao alqueno polarizado, abolindo a presença do exciplexo de sua proposta mecanística, a qual se encontra apresentada no Esquema 17.

Nesta proposta mecanística os únicos intermediários seriam a enona no estado tripleto, os adutos 1,4-birradicais no estado tripleto e os correspondentes 1,4-birradicais singletos.

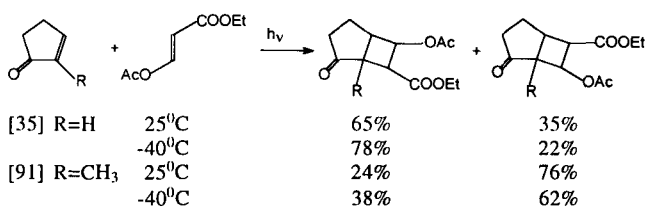


E = enona; A = alqueno; C_A = cicloaduto

Esquema 17. Mecanismo de Baslaugh-Schuster-Weedon para a fotocicloadição de enonas a alquenos.

5. TEMPERATURA

A influência da temperatura na regioquímica pode ser significativa⁷, conforme pode ser visto no Esquema 18. Na maioria dos casos, um decréscimo na temperatura leva a um aumento na proporção do regioisômero que é favorecido pelas interações dipolares do exciplexo. Possivelmente o aumento de temperatura leva a uma maior população de 1,4-birradicais intermediários instáveis que podem ciclicizar levando ao produto e uma maior reversão dos 1,4-birradicais intermediários mais estáveis para os reagentes⁶.



Esquema 18. Efeito da temperatura na regioquímica da fotocicloadição de ciclopentenona e 2-metil-ciclopentenona a 3-aciloxiacrilato de metila.

A temperatura também influi em compostos β -dicarbonílicos, conforme foi verificado por Mills⁵⁵, em 1985, ao constatar que com o aumento da temperatura tanto em solventes polares como em solventes apolares, a ponte de hidrogênio intramolecular se rompe favorecendo o retorno à forma β -dicetônica.

6. SOLVENTE

6.1 Influência do solvente na regioquímica da fotoadição entre a enona e o alqueno

A alteração da regioquímica em fotocicloadições de enonas a alquenos, com a mudança do solvente, está relacionada com a atenuação ou o reforço de possíveis interações dipolares entre a enona, no estado fundamental ou no estado excitado, e o alqueno. Na Tabela 6 estão representados alguns exemplos de variação da regioquímica em função do solvente utilizado. Em geral, o que se observa é o aumento do aduto HH quando a reação ocorre em solvente polar em relação aos resultados obtidos quando são utilizados os solventes apolares. Desta maneira, o que se tem observado é que a reação procede com maior concordância com a proposta de Corey²¹ quando são utilizados solventes polares. A explicação para tal comportamento baseia-se na maior interação entre a enona e o alqueno no estado fundamental quando o solvente é apolar, o que determina a orientação do aduto formado. Esta interação levaria a formação de um complexo de transferência de carga com deslocamento batocrômico em relação a bandas da enona e do alqueno isolados⁵⁶.

Quando as associações entre a enona e alqueno no estado fundamental são fracas, elas são mais atenuadas por solventes polares prevalecendo, então, as interações entre a enona no estado excitado e o alqueno³⁷.

Tada e col.⁶³ verificaram que a formação de complexo de transferência de carga, entre 3-ciano-2,4-pentanediona e vários alquenos era suprimida em presença de alquenos com potencial de ionização menor do que 8,9eV e a fotocicloadição ao ciclo-hexeno, [9], apresentava baixos rendimentos em solventes apolares ou acetonitrila, quando comparados a solventes polares como álcoois.

Em condições de solvente polar, etanólico, a enona agiria como um aceitador de elétrons (A) e a olefina como um doador de elétrons (D), sendo que o de transferência de elétrons competiria com a ciclização, conforme Esquema 19.

A medida da sensibilidade das interações dipolares entre enona e alqueno em função da polaridade do solvente pode ser

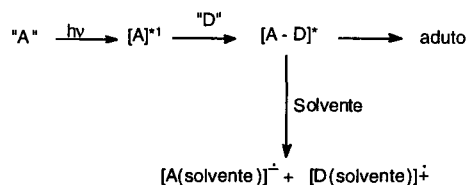
Tabela 6. Efeito do solvente na regioquímica da fotocicloadição de enonas a alquenos.

Reação	Enona	Alqueno	Solvente	Razão HT/HH
1 ⁵⁷			ciclo-hexano metanol	81:19 66:34
2 ⁵⁸			benzeno acetonitrila	15:85 7:93
3 ⁵⁹			benzeno t-butanol acetonitrila	77:23 74:26 50:50
4 ⁶⁰			hexano acetonitrila	65:35 0:100
5 ⁶¹			ciclo-hexano etanol	53:47 37:63
6 ⁶¹			ciclo-hexano t-butanol	69:31 44:56
7 ⁶²			ciclo-hexano acetato de etila acetonitrila	53:47 59:41 63:37

obtida por meio da equação de Kirwood-Onsager⁶², que baseia-se na relação entre a constante dielétrica do meio e as possíveis orientações dos dipolos.

Quando esta equação foi aplicada no estudo do efeito do solvente na fotocicloadição de 3-*n*-butil-ciclopentanona e 1-hexeno por Berenjian⁶², em 1981, (reação 7, Tabela 6) obteve-se uma relação linear entre o logaritmo da razão de regioisômeros e a função de Kirwood-Onsager.

Pela hipótese de formação do exciplexo, esta seletividade com o aumento da polaridade é atribuída a necessidade dos dipolos nos reagentes estarem opostas nos estados de transição, o que seria facilitado pela formação de agregados submicelares em solventes orgânicos polares. A comprovação veio com a irradiação do sistema 3-*n*-butil-ciclopentanona e 1-hexeno em dodecanoato de potássio aquoso 0,08 M, quando se obteve uma razão HT/HH de 88:12. Nestas condições a enona estaria orientada na micela com a função carbonila em direção à interface água-micela e a cadeia hidrofóbica se dirigiria para o interior da micela, similarmente, o alqueno orientaria sua ligação dupla terminal em direção à interface água-micela e a porção hidrofóbica ficaria voltada para o interior da micela, conforme mostrado na Figura 5.



Esquema 19. Formação de complexo de transferência de carga entre 3-ciano-2,4-pentanediona (A) e ciclo-hexeno (D).

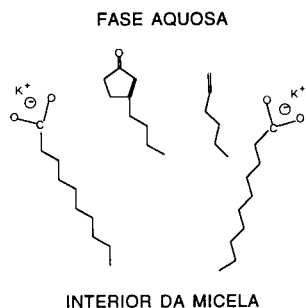
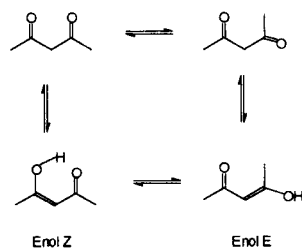


Figura 5. Representação do modelo proposto por Berenjian, mostrando o efeito da orientação da micela sobre a 3-n-butil-ciclopentenona e o 1-hexeno.

6.1.1. Efeito do Solvente sobre o Equilíbrio Ceto-enólico da Acetil-acetona

A utilização de compostos β -dicarbonílicos, como enonas, em reações de fotocicloadição a alquenos requer a formação de uma ponte de hidrogênio intramolecular para manter a estrutura cíclica estável. Logo, torna-se necessário o conhecimento do comportamento ceto-enólico do composto β -dicarbonílico com a variação da polaridade do solvente.

Segundo Mills⁵⁵ os compostos β -dicarbonílicos acíclicos podem coexistir em quatro diferentes conformações, com grupos hidroxila e carbonila ou carbonila e carbonila em posição *s-cis* ou *s-trans*. No Esquema 20 estão representadas as diferentes conformações do equilíbrio ceto-enólico da acetil-acetona.



Esquema 20. Equilíbrio ceto-enólico da acetil-acetona.

A ponte de hidrogênio pode ser intra ou intermolecular, levando a variações nos momentos de dipolo, que podem ser grandes ou pequenos.

A constante de equilíbrio K entre a concentração da forma enólica e a concentração da forma cetônica é dada pela Equação 2:

$$K = \frac{[\text{enol-Z}]}{[\text{dicetona}]} \quad (2)$$

Em solução, este equilíbrio depende da natureza polar ou apolar do solvente, uma vez que a forma dicetônica é mais estabilizada em termos de energia de solvatação que a forma enólica, em solventes polares²⁵. Dessa maneira o valor de K tende a diminuir com o aumento da polaridade do solvente. Contudo, deve se esclarecer que este equilíbrio está sempre deslocado para a forma enólica. Na Tabela 7 encontram-se diferentes valores de K para a acetil-acetona, em vários solventes, obtidos por medidas de RMN de ¹H.

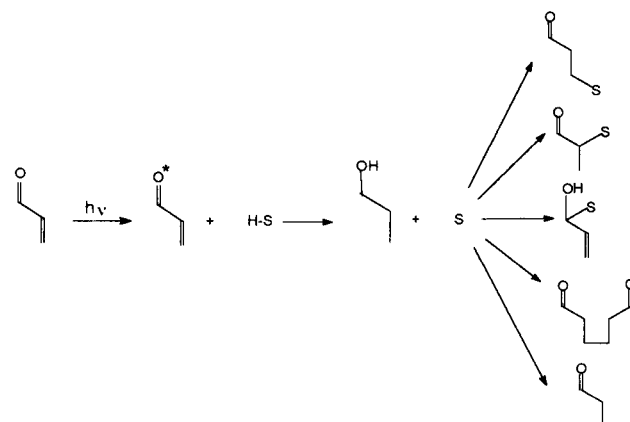
6.2. Reações de abstração de hidrogênio do solvente e/ou do alqueno

Uma vez que o estado excitado ³(n- π^*) de uma cetona torna o oxigênio eletrofilico¹ este pode abstrair um hidrogênio do solvente ou do alqueno, gerando radicais livres que podem se

Tabela 7. Relação entre a polaridade do solvente e a constante de equilíbrio ceto-enólico da acetil-acetona.

Solvente	K
Trietil-amina	168
Ciclo-hexano	42
Tetracloreto de Carbono	29
Éter Etilico	18
Benzeno	14,7
Tolueno	10
Tetra-hidrofurano	7,2
2-Propanol	6,8
Clorofórmio	5,9
Etanol	5,8
1,4-Dioxana	4,8
Acetil-acetona pura	4,3
Metanol	2,9
Acetonitrila	1,2

adicionar à ligação dupla C=C da própria enona, ou do alqueno, gerando adutos da enona com o solvente e/ou da enona com o alqueno. Também podem ocorrer a fotoredução da enona e a formação de dímeros parcialmente reduzidos da enona e do alqueno, conforme é mostrado no Esquema 21.



Esquema 21. Produtos oriundos da abstração de hidrogênio do solvente ou do alqueno pela cetona excitada.

Na Tabela 8 estão representados alguns exemplos de reações de abstração de hidrogênio do solvente ou da olefina. Em geral, os adutos de solventes com enonas ocorrem em irradiações de soluções diluídas da enona, na ausência ou na presença de sensibilizadores, como acetofenona e benzofenona⁶⁴.

Yoshida e Kimura⁶⁴, em 1975, verificaram que a adição de éteres à ciclopentenona, [35], (Reações 8 e 9, Tabela 8) ocorre predominantemente à fotodimerização desta enona, quando a concentração da enona é diminuída, embora a razão de dímeros para adutos com éteres não tenha se modificado linearmente.

Estes autores também verificaram que a formação de adutos entre solventes e enona foi exclusiva na presença de sensibilizador, acetofenona ou benzofenona. No entanto, como não foram obtidos produtos de condensação, derivados do pinacol nas reações sensibilizadas com acetofenona e benzofenona, Yoshida e Kimura consideraram razoável, como proposta mecanística, que a ciclopentenona excitada no estado de triplete por transferência de energia do sensibilizador, abstraísse o hidrogênio do solvente, conforme é mostrado no Esquema 22.

Elad e Youssefyeh⁶⁷ em 1960, verificaram a adição de tetra-hidrofurano, [115], e 1,4-dioxana ao 1-octeno [116], em presença de acetona excitada por U.V. ou luz solar, que funcionaria

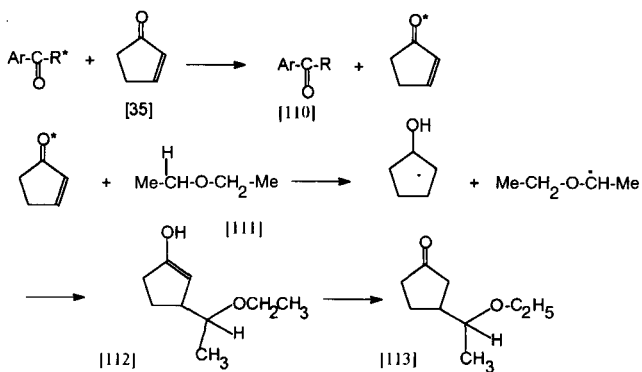
Tabela 8. Formação de produtos oriundos da abstração de hidrogênio do solvente ou do alqueno em fotocicloadições de enonas a alquenos.

Reação	Enona	Alqueno	Solvente	Produtos
1 ⁶⁵			hexano	
2 ⁶⁶				
3 ⁵⁹			2-propanol	
4 ⁵⁹			acetonitrila	
5 ⁵⁸			2-propanol	
6 ⁵⁷			ciclo-hexano	
7 ⁶⁴			2-propanol	
8 ⁶⁴			éter-etílico	
9 ⁶⁴			tetra-hidro-furano	

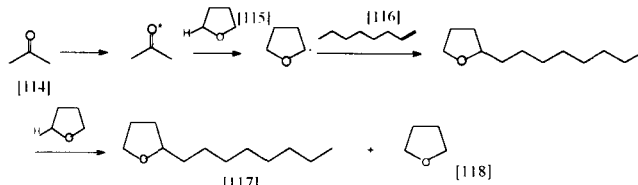
como ativador do processo, formando como produto o respectivo éter cíclico alquilado. A formação deste produto é explicada pelo mecanismo mostrado no Esquema 23.

Este tipo de adição de éteres tem ocorrido em outros sistemas insaturados, como enoses⁶⁶, pirimidinas⁶⁷ e alquenos substituídos⁶⁸.

Em 1993, Corbellini e Holleben⁶⁹, observaram a adição quimiosseletiva, respectivamente, de tetra-hidrofurano e de 1,4-dioxana, através do seu carbono α , à ligação dupla da ramificação



Esquema 22. Mecanismo de formação do aduto éter etílico e ciclopentenona em presença de sensibilizador.



Esquema 23. Adição de tetra-hidrofurano ao 1-octeno em presença de acetona.

isopropenila do limoneno, quando irradiaram uma mistura deste terpeno com acetil-acetona, utilizando estes éteres cíclicos como solvente. Paralelamente à formação de produtos de adição, também foram constatados produtos de substituição alílica na isopropenila. Nestas reações a acetil-acetona parece ter funcionado como sensibilizador.

7. CONCLUSÃO

Dos estudos realizados sobre a regioquímica da fotoadição de uma enona a um alqueno, pode-se concluir que a orientação assumida pelos reagentes é influenciada, principalmente, por efeitos eletrônicos, ainda que ocorrendo com baixa intensidade. A medida que vão se formando os birradicais, a estabilidade dos mesmos passa a comandar a regioquímica e a distribuição dos fotoprodutos. O grau de substituição dos C_{α} e C_{β} da enona podem influir na natureza dos possíveis estados excitados envolvidos, $n-\pi^*$ ou $\pi-\pi^*$ e, conseqüentemente, influenciar na sua interação com o alqueno. Este, por sua vez, dependendo do número, volume e efeito doador/retirador de elétrons dos seus substituintes poderá também interferir na orientação assumida pelos reagentes nesta reação. Associe-se a estes fatores a influência da temperatura, que poderá afetar o tempo de vida dos birradicais intermediários, e o efeito da polaridade do solvente que poderá atenuar ou reforçar possíveis interações dipolares entre a enona, no estado fundamental ou no estado excitado, e o alqueno na formação do exciplexo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro concedido pela FAPERGS, ao CNPq pela bolsa de mestrado de V.A.C. e ao Prof. Dr. David E. Nicodem pelas discussões sobre o assunto.

REFERÊNCIAS

1. Turro, N. J.; *Modern molecular photochemistry*, Benjamin/Cummings Pub. Co. Inc., California, 1978.
2. Corey, E. J.; Mitra, R. B.; Uda, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1964), **84**, 485.
3. Mayo, P. de; Takeshita, H.; *Can. J. Chem.*, (1963), **41**, 440.
4. Mayo, P. de; *Acc. Chem. Res.*, (1968), **4**, 41.
5. Crimmins, M. T.; *Chem. Rev.*, (1988), **88**, 1453.
6. Baldwin, S. W.; *Org. Photochem.*, (1981), **5**, 123.
7. Demuth, M.; Mikhail, G.; *Synthesis*, (1989), **3**, 145.
8. Challand, B. D.; Hikino, H.; Kornis, G.; Lange, G.; Mayo, P. de; *J. Org. Chem.*, (1969), **4**, 794.
9. Casals, P. F.; Ferard, J.; Ropert, R.; *Tetrahedron Lett.*, (1976), **17**, 3077.
10. Baldwin, S. W.; Gawley, R. E.; *Tetrahedron Lett.*, (1975), **16**, 3969.
11. Takeshita, H.; Tanno, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1973), **46**, 880.
12. Nozary, H.; Kurita, M.; Mori, T.; Noyori, R.; *Tetrahedron*, (1968), **24**, 1821.
13. Umehara, M.; Oda, T.; Ikebe, Y.; Hishida, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1976), **49**, 1075.

14. Umehara, T.; Inouye, Y.; Kakisawa, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1981), **4**, 3492.
15. Takeshita, H.; Mori, A.; Nakamura, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1984), **57**, 3152.
16. Holleben, M. L. A. von.; Aproveitamento de olefinas naturais em síntese orgânica: A utilização de (R)-(+)-limoneno como substrato na fotocicloadição de acetil-acetona enolizada numa nova rota para a obtenção de estruturas sesquiterpenóides. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UFRJ, 1985.
17. Sato, M.; Ohuchi, H.; Abe, Y.; Kaneko, C.; *Tetrahedron Assim.*, (1992), **3**, 313.
18. Holleben, M. L. A. von; Aguiar, A. D.; Jones, J. J.; Kover, W. B.; *Tetrahedron*, (1987), **43**, 3199.
19. Buchi, G.; Carlson, J. A.; Powell, J. J. E.; Tietze, Z. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92**, 2165.
20. Eaton, P. E.; *Acc. Chem. Res.*, (1968), **50**, 50.
21. Corey, E. J.; Bass, J. D.; Le Mathieu, R.; Mitra, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1964), **86**, 5570.
22. Markov, P.; Shishkova, L.; Radushev, A.; *Tetrahedron*, (1973), **29**, 3203.
23. Markov, P.; Petrov, I.; *Tetrahedron*, (1977), **33**, 1013.
24. Veierov, D.; Bercovici, T.; Mazur, Y.; Fischer, E.; *J. Org. Chem.* (1978), **43**, 2006
25. Buemi, G.; Gandolfo, C.; *J. Chem. Soc. Faraday, Trans. 2*, (1989), **85**, 215.
26. Schuster, D. I.; Greenberg, M. M.; Nuñez, I. M.; Tucker, P. C.; *J. Org. Chem.* (1983), **48**, 2615.
27. Schuster, D. I.; Lem, G.; Kaprinidis, N. A.; *Chem. Rev.*, (1993), **93**, 3.
28. Chan, A. C.; Schuster, D. I.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1986), **108**, 4561.
29. Zimmerman, H. E.; Binkley, R. W.; McCullough, J. J.; Zimmerman, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), **89**, 6589.
30. Cargill, R. L.; Bundy, W. A.; Pond, D. M.; Sears, A. B.; *Mol. Photochem.*, (1971), **3**, 23.
31. Devaquet, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1972), **94**, 5160.
32. Schuster, D. I.; Brown, P. B.; Capponi, L. J.; Rhodes, C. A.; Scaiano, J. C.; Tucker, P. C.; Weir D.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), **109**, 2533.
33. Bonneau, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), **102**, 3816.
34. Schuster, D. I.; Bonneau, R.; Dunn, D. A.; Rao, J. M.; Jousot-Dubien, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 2706.
35. Nicodem, D. E.; Rembishevski, P.; Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, dados não publicados, 1993.
36. Herndon, W. C.; *Mol. Photochem.*, (1973), **5**, 253.
37. Burnshtein, K. Y.; Serebryakov, E. P.; *Tetrahedron*, (1978), **34**, 3233.
38. Mori, A.; Nishiyama, N.; Kohguchi, Y.; Shinka, H.; Takeshita, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1989), **62**, 1666.
39. Chow, Y. L.; Cheng, X.; Tracey, A. S.; Hu, S. Z.; *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (1990), **52**, 303.
40. Nakanishi, H.; Morita, H.; Nagakura, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1977), **5**, 2255.
41. Margaretha, P.; *Chimia*, (1975), **29**, 203.
42. Cantrell, T. S.; Haller, W. S.; Williams, J. C.; *J. Org. Chem.*, (1969), **34**, 509.
43. Termont, D.; Keukeleure, D. de; Vandewalle, M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **21**, 2349.
44. Margaretha, P.; *Helv. Chim. Acta*, (1974), **5**, 1866.
45. Margaretha, P.; *Tetrahedron*, (1973), **29**, 1317.
46. Baldwin, S. W.; Wilkinson, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), **102**, 3634.
47. Lange, G. L.; Organ, M. G.; Lee, M.; *Tetrahedron Lett.*, (1990), **31**, 4689.
48. Baldwin, S. W.; Landmesser, N. G.; *Tetrahedron Lett.*, (1982), **23**, 4443.
49. Mayo, P. de; Pete, J. -P.; Tchir, M. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), **91**, 5090.
50. Loutfy, R. O.; Mayo, P. de.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, 3559.
51. Baslaugh, P. G.; *Synthesis*, (1970), **2**, 287.
52. Hastings, D. J.; Weedon, A. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), **113**, 8525.
53. Wagner, P. J.; *Acc. Chem. Res.*, (1971), **4**, 168.
54. Schuster, D. I.; Heibel, G. E.; Brown, P. B.; Turro, N. J.; Kumar, C. V.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, 8261.
55. Mills, S. G.; Beak, P.; *J. Org. Chem.*, (1985), **50**, 1216.
56. Robson, R.; Grubb, P. W.; Barltrop, J. A.; *J. Chem. Soc.*, (1964), 2153.
57. Ruhlen, J. L.; Leermakers, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), **89**, 4944.
58. Gebel, R. -C.; Margaretha, P.; *Chem. Ber.*, (1990), **123**, 855.
59. Anklam, E.; Margaretha, P.; *Helv. Chim. Acta*, (1983), **66**, 1466.
60. Margaretha, P.; *Helv. Chim. Acta*, (1974), **57**, 2237.
61. Marques, M. R. C.; Investigação da fotoadição de acetil-acetona a derivados do limoneno. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UFRJ, 1992.
62. Berenjian, N.; Mayo, P. de; Sturgeon, M. -E.; Sydnes, L. K.; Weedon, A. C.; *Can. J. Chem.*, (1982), **60**, 425.
63. Tada, M.; Harada, H.; Miura, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1978), **51**, 839.
64. Yoshida, Z.; Kimura, M.; *Tetrahedron*, (1975), **31**, 221.
65. Tada, M.; Kokubo, T.; Sato, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1970), **43**, 2162.
66. Takeshita, H.; Mori, A.; Itô, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1974), **47**, 1767.
67. Elad, D.; Youssefyeh, R. D.; *J. Org. Chem.*, (1964), **29**, 2031.
68. Matura, K.; Nishiyama, K.; Yamada, K.; Araki, Y.; Ishido, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1973), **46**, 2538.
69. Corbellini, V. A.; Efeito de solventes na fotoreação de acetil-acetona ao R(+)-limoneno. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UFRGS, 1993.