

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

SÍNTESE DE  $\gamma$ -LACTONAS USANDO O RADICAL  
t-BUTOXI COMO INICIADOR DE REAÇÃO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS. ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA.

VANILDE DE FARIA GERONIMO

FLORIANÓPOLIS, MARÇO/1990.

SÍNTESE DE  $\gamma$ -LACTONAS USANDO O PEROXIDO DE  
t-BUTILA COMO INICIADOR DE REAÇÃO

VANILDE DE FARIA GERONIMO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS", ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA ORIENTADORA E MEMBROS DA BANCA.

M. Graça Nascimento.  
PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> MARIA DA GRAÇA NASCIMENTO  
Orientadora

Ademir Neves.  
PROF. DR. ADEMIR NEVES  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

M. Graça Nascimento.  
PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> MARIA DA GRAÇA NASCIMENTO

Fauk Nome  
PROF. DR. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA

Rosendo Augusto Yunes  
PROF. DR. ROSENDO AUGUSTO YUNES

Aos meus pais Aprígio e  
Bernardina, aos meus ir-  
mãos, ao meu esposo Luiz  
Alceu e ao meu Filho Gui-  
lherme Arthur dedico este  
trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Á professora Maria da Graça Nascimento, pela orientação, apoio e dedicação constante que muito contribuiu para minha formação profissional.

Ao professor Faruk Nome, pela sua permanente e valiosa colaboração dispensada durante o período deste trabalho.

Ao professor Rosendo Yunes, pelo auxílio e disposição dispensada neste período.

Ao professor Hugo Gallardo, pela grande contribuição e apoio na parte experimental.

Ao professor Marcos Caroli Rezende, pela constante luta de melhores condições de trabalho.

Á amiga e datilógrafa Heliete Nunes pela paciência demonstrada.

Aos amigos adquiridos durante estes anos de convivência e bom relacionamento.

Á todos sou grata.

## S U M Á R I O

## I - INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo .....	01
1.2. Formação de Lactonas .....	02
1.3. Métodos de Preparação de Lactonas .....	10
1.3.1. Lactonas a partir de Hidróxi-Ácidos .....	10
1.3.2. Lactonas a partir de Haloácidos .....	12
1.3.3. Lactonas a partir de Álcoois e Ácidos $\alpha,\beta$ - insaturados .....	13
1.4. Reações de Lactonas .....	15
1.4.1. Reações de Cicloadição .....	15
1.4.2. Reações com Nitronas .....	16
1.4.2. Reação com Reagente de Grignard .....	17
1.5. Química dos Radicais Livres .....	18
1.5.1. Radicais e suas Reações .....	20
1.6. Radicais de Vida Longa .....	22
1.7. Radicais de Vida Curta .....	24
1.7.1. Métodos de Formação .....	25
1.8. Métodos de Detecção .....	28
1.8.1. Formação de Peróxidos .....	30

## II- PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentação e Material .....	40
2.2. Preparação das $\gamma$ -Lactonas .....	41
2.2.1. Preparação da $\gamma$ -Nonalactona .....	41
2.2.2. Preparação da $\gamma$ -Fenil- $\gamma$ -Butirolactona .....	44

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
IV - CONCLUSÃO .....	61
BIBLIOGRAFIA .....	63

## RESUMO

Foram sintetizadas a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona e a  $\gamma$ -nonalactona através de uma reação radicalar entre o álcool hexílico e benzílico com o ácido acrílico e/ou acrilato de metila. O iniciador da reação é o t-butilperóxi que é gerado pela quebra homolítica através de um processo térmico.

Parâmetros tais como a temperatura, velocidade de adição do peróxido de t-butila e do ácido acrílico, bem como concentração do álcool e tempo de refluxo foram padronizados, afim de obter os produtos com bom rendimento.

As  $\gamma$ -lactonas foram purificadas por destilação à vácuo sob pressão de 1 mmHg. Os compostos foram identificados por análises dos espectros de UV-visível; IV,  $^1\text{HRMN}$  e CG/MS.

## ABSTRACT

$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -butyrolactone and  $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -nonalactone were synthesized by the reaction of benzyl and hexyl alcohols with acrylic acid and/or methyl acrylate at 150-160°C in the presence of t-butoxy radical formed thermally "in situ".

Parameters such as temperature, rate of addition of t-butylperoxide and acrylic acid, alcohol concentration and reflux period were optimized in order to maximize the product yield.

The  $\gamma$ -lactones were purified by vacuum distillation at 1 mmHg. The products were analyzed by UV, IR, GC/MS and  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy.

## ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Espectro de absorção no infravermelho da  $\gamma$ -nonalactona ..... 53
- FIGURA 2 - Espectro de absorção no infravermelho da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona ..... 53
- FIGURA 3 - Espectro de ressonância magnética nuclear em  $\text{CDCl}_3$  da  $\gamma$ -nonalactona ..... 54
- FIGURA 4 - Espectro de absorção no ultra-violeta da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona ..... 55
- FIGURA 5 - Espectro de absorção no ultra-violeta da  $\gamma$ -nonalactona ..... 56
- FIGURA 6 - Espectro de massa da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona ... 57

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Lactonas identificadas na fração fenólica do bacon cozido .....	06
TABELA II	- Decomposição do peróxido de t-butila em ésteres benzílicos a 110°C por 72 hs. ....	34
TABELA III	- Percentagem de decomposição do peróxido de t-butila em vários solventes a 110°C por 72 hs. ....	35
TABELA IV	- Energia de ativação de decomposição de peróxidos e compostos AZO .....	37
TABELA V	- Dados espectrais de ultra-violeta da $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona .....	45
TABELA VI	- Condições de reação e rendimento da $\gamma$ -nonalactona e da $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona .....	46

## I. INTRODUÇÃO

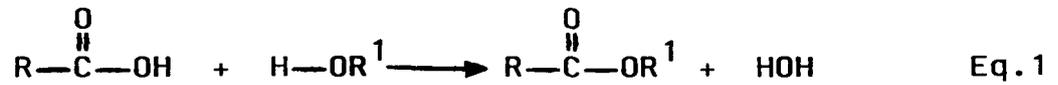
A seguir far-se-á uma introdução da química das lactonas envolvendo os principais métodos de formação, reações e uso bem como da química dos radicais livres, com ênfase nos radicais t-butilperóxi.

### 1.1. OBJETIVO

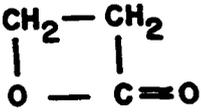
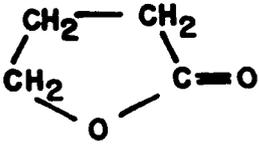
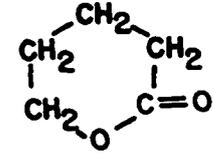
Neste trabalho, desenvolveu-se um novo método de preparação de  $\gamma$ -lactonas. Parâmetros tais como temperatura, velocidade de adição do peróxido de t-butila e do ácido acrílico e concentração do álcool foram padronizados, afim de obter os produtos com bons rendimentos. Mais especificamente, foram preparadas a  $\gamma$ -nonalactona e a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona através da reação radicalar entre o álcool hexílico e benzílico com o ácido acrílico e o acrilato de metila. Foi utilizado o peróxido de t-butila que por processo térmico, através de quebra homolítica, forma o radical t-butilperóxi, de grande estabilidade e uso em diferentes tipos de reações, e que é o iniciador da reação.

## 1.2. FORMAÇÃO DE LACTONAS

O produto de uma reação de condensação entre um ácido carboxílico e um álcool é um éster. (Equação 1):



Um éster cíclico é conhecido como lactona. Estes são designados como  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, ou  $\delta$ -lactonas dependendo do tamanho do anel. As  $\alpha$ -lactonas são excessivamente instáveis e nunca foram isoladas<sup>1</sup>. (Esquema I):

	Letra	Tamanho do Anel
 $\alpha$ -PROPIOLACTONA	$\alpha$	3
 $\beta$ -BUTIROLACTONA	$\beta$	4
 $\gamma$ -VALEROLACTONA	$\gamma$	5
 $\delta$ -CAPROLACTONA	$\delta$	6
 $\epsilon$ -CAPROLACTONA	$\epsilon$	7

Esquema I - Exemplos de  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ -lactonas.

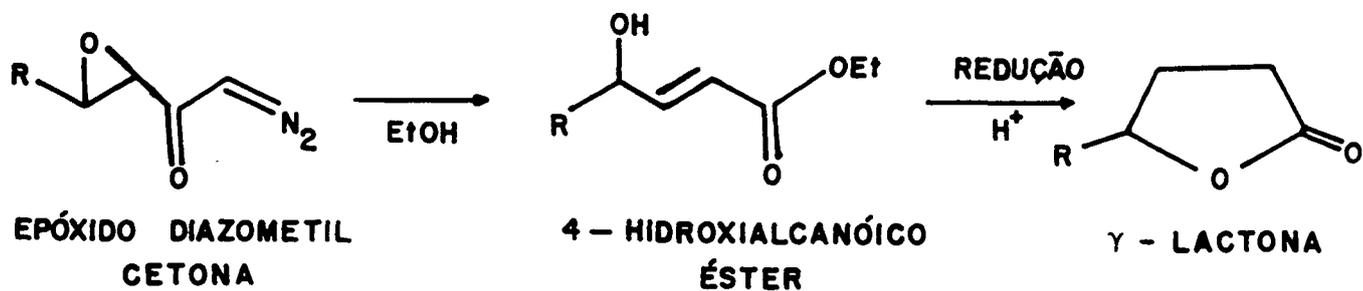
As  $\gamma$  e  $\delta$ -lactonas são muito difundidas na natureza, especialmente em plantas.

Os ésteres voláteis são responsáveis pelo sabor e fragrância de muitas frutas, flores e de aromatizantes artificiais. A delicadeza de muitos sabores e fragrâncias naturais é devida a misturas complexas. Assim, por exemplo, mais de 100 substâncias contribuem para o sabor dos morangos frescos. Os aromatizantes artificiais de baixo preço, tais como os usados em caramelos e balas, constituem-se normalmente de um só composto, ou são no máximo misturas muito simples. O odor e o sabor do acetato de isopentila são semelhantes ao sabor de bananas, o valerato de isopentila assemelha-se ao sabor de maçãs, e do propionato de isobutila ao do rum e assim por diante.

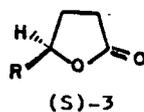
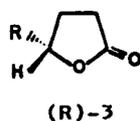
Os acetatos de etila e de butila são usados como solventes industriais, especialmente na fabricação de vernizes. Alguns ésteres de ponto de ebulição elevado são usados como amaciantes (plastificantes) para resinas e plásticos, sendo que muitas das resinas e plásticos são poliésteres<sup>2</sup>.

Embora tenham sido desenvolvidos<sup>3</sup> vários métodos para a síntese das formas enantioméricas das  $\gamma$ -lactonas, a procura de novas metodologias continua sendo um assunto de grande interesse. Este trabalho é estimulado pelo fato de que certas  $\gamma$ -lactonas são feromonas, e outras ocorrem como aromas constituintes em frutas e alimentos. Além do mais, essas propriedades

adoríferas são de grande interesse para os estudos de olfatória. Os aspectos essenciais da síntese de algumas  $\gamma$ -lactonas estão descritas na Equação<sup>3</sup> 2.



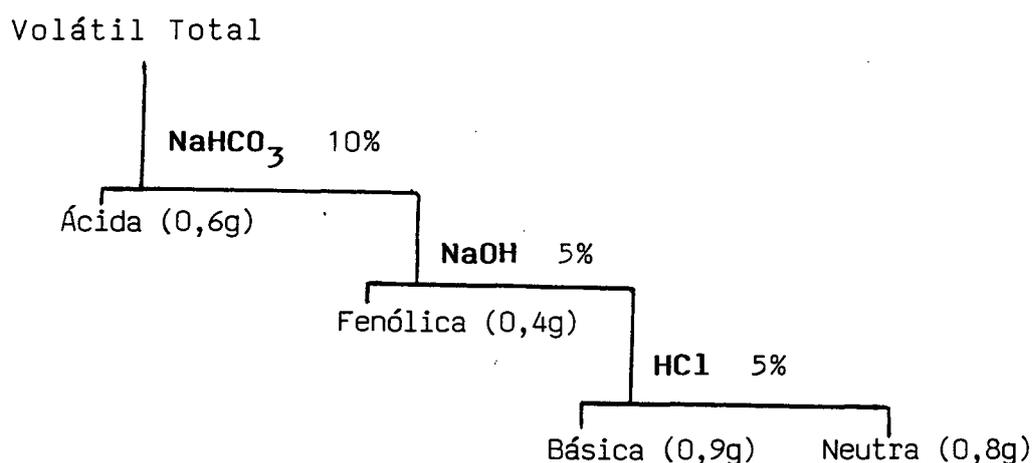
Eq.2



rendimento (%)	$[\alpha]_D^{25}$ medido	$[\alpha]_D$ (lit.)	rendimento (%)	$[\alpha]_D^{25}$ medido	$[\alpha]_D$ (lit.)
87	+49.8(c 0.4)	+35.7 <sup>b</sup>	60	-51.9(c 1.25)	
98	+48.8(c 0.4)		97	-50.2(c 0.3)	
84	+43.4(c 0.4)	+42.9 <sup>i</sup>	68	-43.4(c 0.8)	-37.4 <sup>i</sup>
		+45.8 <sup>h</sup>			-48.8 <sup>g</sup>
		+47.2 <sup>g</sup>			
		+50.4 <sup>a</sup>			
88	+42.5(c 0.5)	+46.1 <sup>a</sup>	92	-39.2(c 0.4)	
89	+38.7(c 0.8)	+42.0 <sup>c</sup>	91	-41.2(c 0.3)	-42.2 <sup>c</sup>
		+44.1 <sup>a</sup>			
94	+36.8(c 0.3)	+37.7 <sup>h</sup>	83	-36.8(c 0.3)	-28.7 <sup>f</sup>
		+33.3 <sup>e</sup>			-32.8 <sup>e</sup>
		+32.7 <sup>d</sup>			
		+40.4 <sup>a</sup>			
62	+35.5(c 1.0)		52	-35.6(c 1.0)	
87	+29.2(c 0.8)		59	-28.2(c 0.9)	

Mais recentemente, foi feita<sup>4</sup> uma avaliação organoléptica dos componentes encontrados no bacon cozido e nenhum dos compostos individuais possuía o cheiro característico do bacon frito, mas sim a combinação de vários componentes.

O extrato etéreo foi quimicamente separado em frações ácidas, fenólica, básica e neutra, (Esquema II):



**Esquema II** - Cronograma para a separação dos componentes do bacon cozido<sup>4</sup>.

Foram identificados 43 componentes na fração fenólica. Entre estes componentes, estão as lactonas relacionadas na Tabela I.

**Tabela I** - Lactonas identificadas na fração fenólica do bacon cozido.<sup>4</sup>

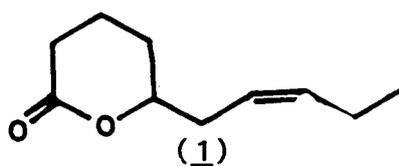
L A C T O N A S	
$\gamma$ -valerolactona	$\Delta$ -hexalactona
$\gamma$ -hexalactona	$\Delta$ -heptalactona
$\gamma$ -nonalactona	$\Delta$ -octalactona
	$\Delta$ -nonalactona

Um dos produtos<sup>5-7</sup> apícolas de maior interesse para a indústria farmacêutica constitui, sem dúvida nenhuma, a própolis, substância resinosa que as abelhas recolhem da casca de algumas árvores e que é muito apreciada por suas propriedades anti-flogística, anestésicas, estimulantes, antioxidantes, bacterios-tática, bactericidas, antimicóticas, antisépticas e cicatrizantes. A análise<sup>8</sup> fitoquímica do mesmo demonstra a presença de grupos lactônicos, triterpenicos, esteróides, flavonóides e quinonas. O componente principal<sup>8</sup>, de peso molecular 502, apresenta alta atividade antimicrobiana, e foi isolado e caracterizado como um novo derivado xantona.

Entre muitas espécies de gardênia da família Rubiaceae; as G. Jasminóides são muito comum no Japão<sup>9</sup>. Uma das suas variedades, a G. Jasminóides Ellis Var Hara, conhecida como Oyaekuchinashi, em japonês é conhecida como uma planta ornamen-

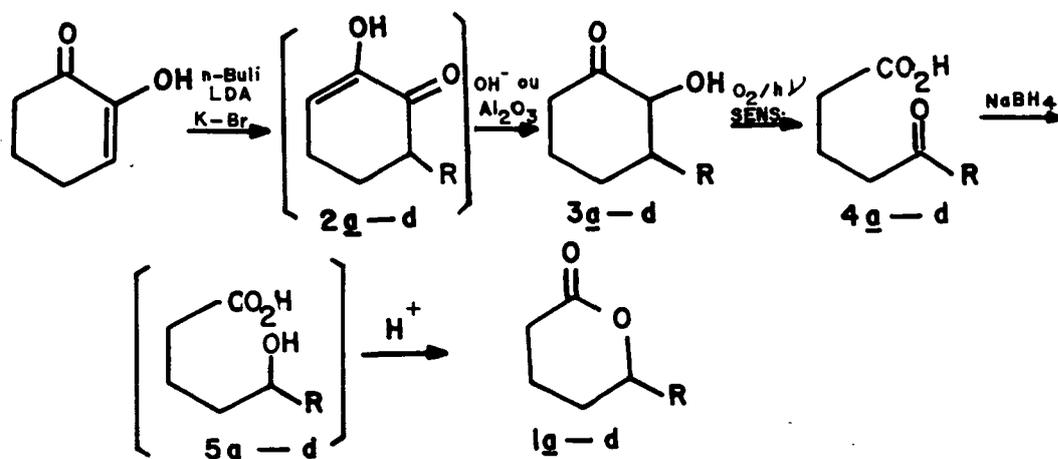
tal deste país. Sua grande flor branca flora em pleno verão, com um cheiro agradável de relva que lembra mais o jasmim do que outras variedades. Na China algumas flores desta variedade são usadas para a essência do chá Hosehu-Cha. A composição química responsável pelo cheiro desta espécie tem permanecido desconhecida.

Hatori e Col<sup>9</sup> isolaram e caracterizaram cerca de 130 compostos químicos, cuja combinação é responsável pelo aroma destas plantas. Várias lactonas foram também identificadas, mas surpreendentemente a  $\gamma$ -lactona jasmín (1) é a que aparece em maior porcentagem (8%), e é um dos componentes responsáveis pelo cheiro agradável do jasmín.



A lactona jasmín<sup>(10)</sup> 1b (Esquema III), um componente de fragrância do óleo jasmín (*Jasminum Grandiflorum* L.), foi inicialmente sintetizada em 1962 usando a ciclopentanona como material de partida<sup>11</sup>. O método foi modificado e estendido principalmente para efetuar a lactonização oxidativa do anel da ciclopentanona na presença de uma cadeia lateral insaturada; embora um método alternativo usando um acetal sulfona de cadeia reta também tenha sido considerado<sup>12</sup>. O método descrito por Utaka<sup>13</sup> e col., para a síntese da lactona Jasmín e da  $\delta$ -lactona, usa uma fotoxigenação sensibilizada por corante de 1,2-ciclohexanodionas. A rota

para a síntese das lactonas, usando a oxigenação como a etapa mais importante, é mostrado no Esquema III.



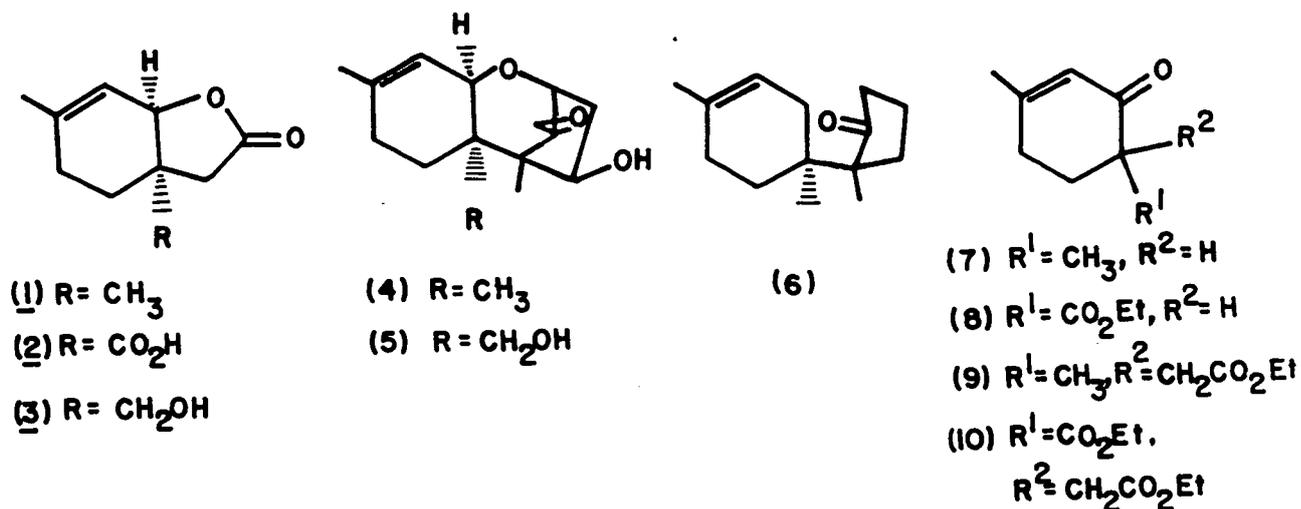
- a:  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$   
 b:  $\text{R} = \text{cis-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$   
 c:  $\text{R} = \text{trans-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$   
 d:  $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$

**Esquema III** - Preparação de  $\delta$ -lactonas por fotoxigenação de ciclohexanodionas.<sup>13</sup>

Sete queijos<sup>14</sup> suíços foram fracionados em componentes solúveis em óleo, voláteis, solúveis em água e não voláteis solúvel em água, e cada um desses componentes foi analisado devido aos seus constituintes e sabor importantes. Aminoácidos, íons

de cálcio e magnésio, ácido láctico e sais foram determinados na fração solúvel em água não volátil. Os peptídeos foram separados de acordo com o tamanho. Ácidos graxos livres foram determinados em todos os queijos na fração solúvel em óleo. Lactonas, pirazinas, carbonilas e fenóis foram identificados na fração neutra solúvel em óleo.

Algumas lactonas<sup>15</sup>, especialmente a lactona bicíclica, 1, tem servido como uma chave precursora nas primeiras sínteses do tricodemol, 4, o membro mais representativo do grupo tricotecena do antibiótico sesquiterpenico e tricodiena<sup>16</sup>, 6, (Esquema IV).

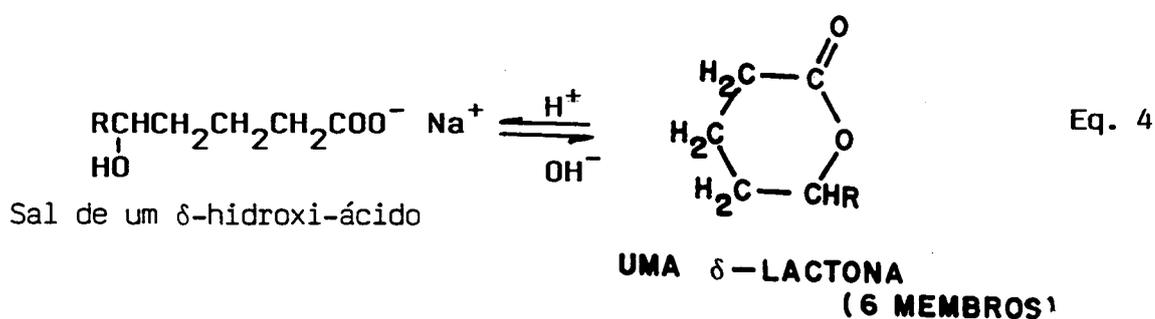
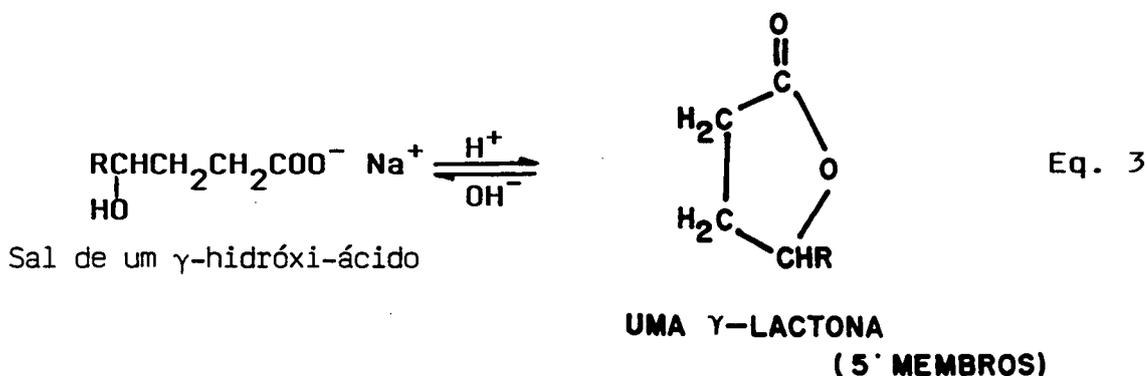


Esquema IV - Exemplos de Lactonas Bicíclicas.

### 1.3. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE LACTONAS

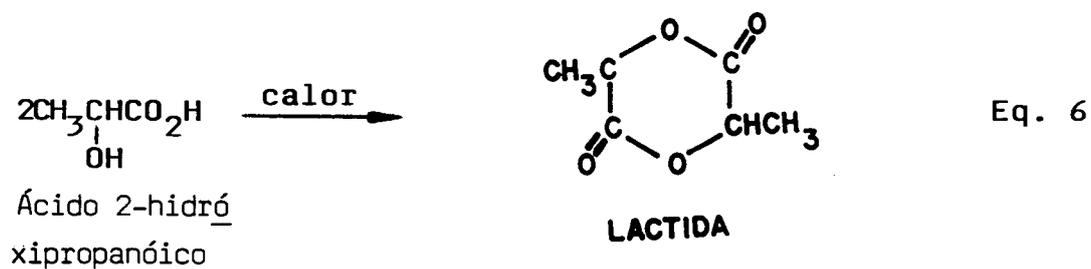
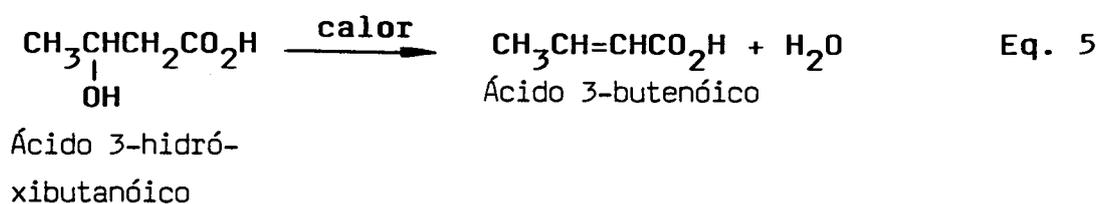
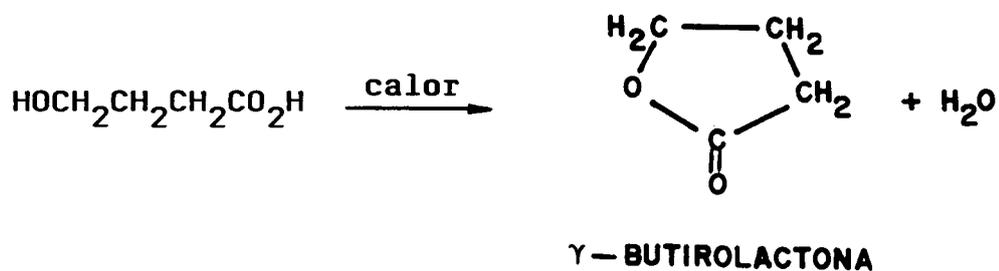
#### 1.3.1. Lactonas a partir de hidróxi-ácidos

Um hidróxi-ácido é simultaneamente um álcool e ácido. Nestes casos um anel de cinco ou seis membros pode ser formado, e ocorre esterificação intramolecular. Assim um hidróxi ácido perde água espontaneamente para produzir um éster cíclico conhecido como lactona. O tratamento com base (mais precisamente e hidrólise do éster) abre o anel da lactona para dar um sal de cadeia aberta<sup>17</sup>. (Equações 3 e 4).



Lactonas de 5 ou 6 membros são também formados pela esterificação interna quando ácidos 4-hidróxi ou 5-hidróxi são aquecidos. Sob condições similares ácidos 3-hidróxi são desidratados

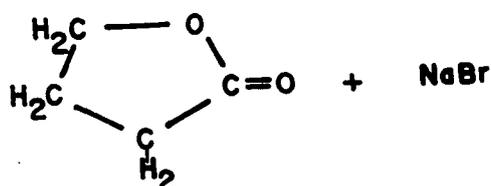
para dar ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, embora ácidos 2-hidróxi sofram esterificação bimolecular para formar di-lactonas com 6 membros chamadas lactidas<sup>17</sup> 2. (Equações 5 e 6).



2

### 1.3.2. Lactonas a partir de haloácidos

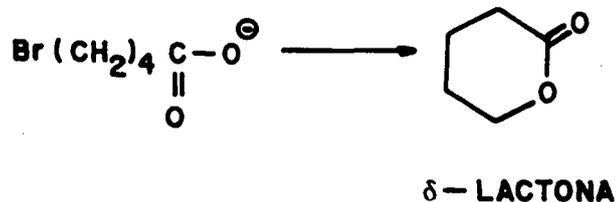
Os  $\gamma$ -haloácidos apresentam deslocamentos intramoleculares de  $X^-$  do tipo  $SN_2$ , iniciados pelo ânion carboxilato nucleofílico, e os ésteres cíclicos são também conhecidos como  $\gamma$ -lactonas (Equação 7).



Eq. 7

#### $\gamma$ -BUTIROLACTONA

De modo análogo pode-se formar, também, uma  $\delta$ -lactona<sup>17</sup> (Equação 8).



Eq. 8

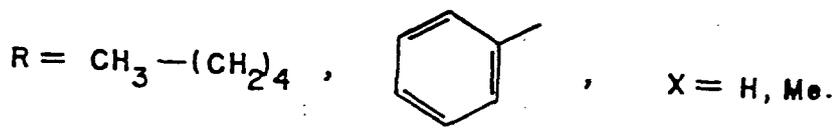
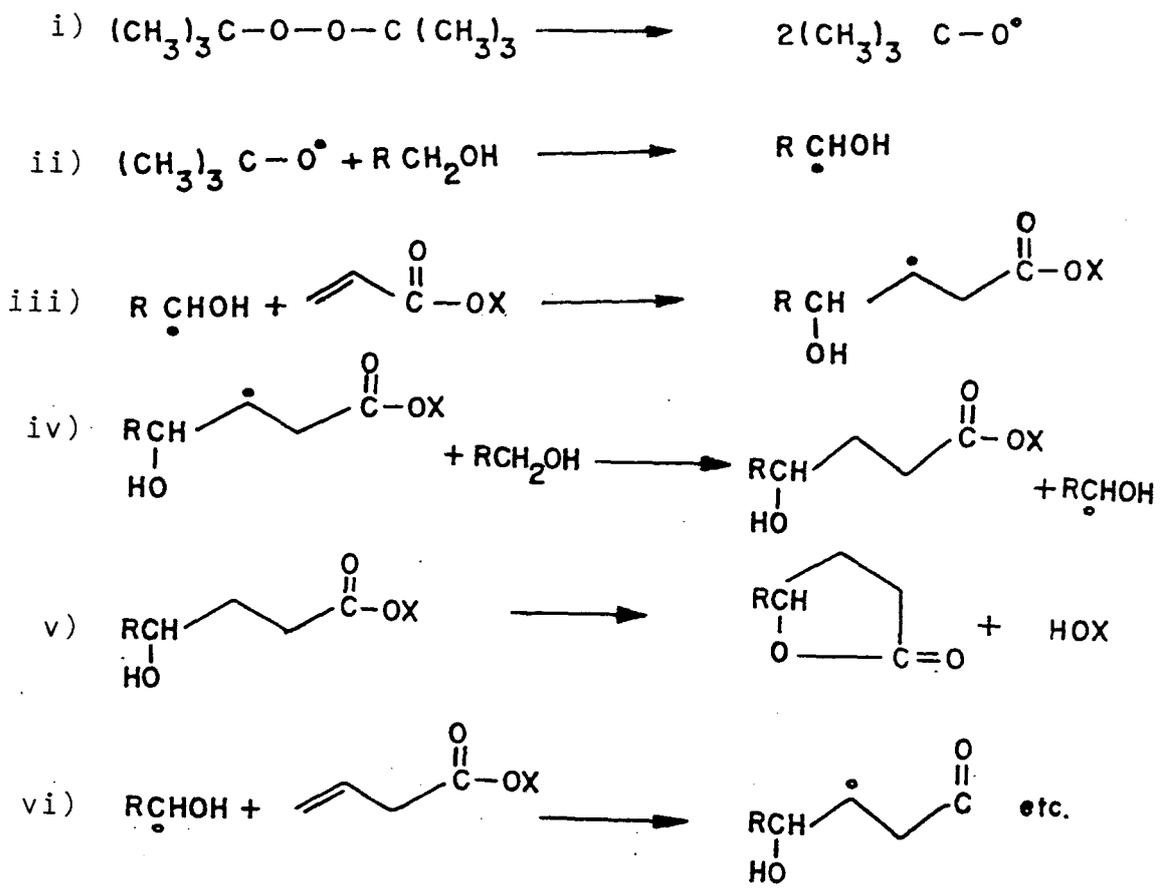
#### $\delta$ -LACTONA

### 1.3.3. Lactonas a partir de álcoois e ácidos $\alpha,\beta$ -insaturados

A adição de álcoois primários à olefinas, catalizada por peróxido, resulta na substituição do átomo de hidrogênio ligado ao carbono que contém a hidroxila, pelo grupo alquila para dar álcoois secundários ou terciários, respectivamente. O mecanismo em cadeia dos radicais livres leva à formação de produtos de diferente complexidade no grupo alquila substituído.

Foi verificado<sup>18</sup> que vários álcoois podem ser preparados por este método e que os radicais livres atacam os álcoois para remover os átomos de hidrogênio- $\alpha$ . É previsto, e confirmado, que nestas reações o peróxido de t-butila é um iniciador bastante efetivo enquanto que o peróxido de benzoila não é.

Baseando-se nestes resultados é apresentado, neste trabalho, um novo método para a preparação de  $\gamma$ -lactonas a partir da adição de álcoois à ácidos carboxílicos e/ou ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados induzida por radicais de peróxido de t-butila. Acredita-se que as  $\gamma$ -lactonas formam-se espontaneamente a partir dos correspondentes  $\gamma$ -hidroxiácidos formados inicialmente e que esta reação se processa através de um mecanismo semelhante ao postulado por W.H. Urry na preparação de álcoois secundários e/ou terciários<sup>18</sup> (Esquema V).

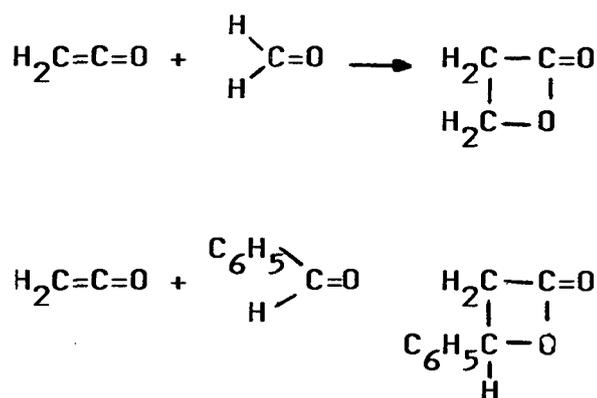


Esquema V - Preparação da  $\gamma$ -lactonas induzida por peróxido de t-butila.

## 1.4. REAÇÕES DE LACTONAS

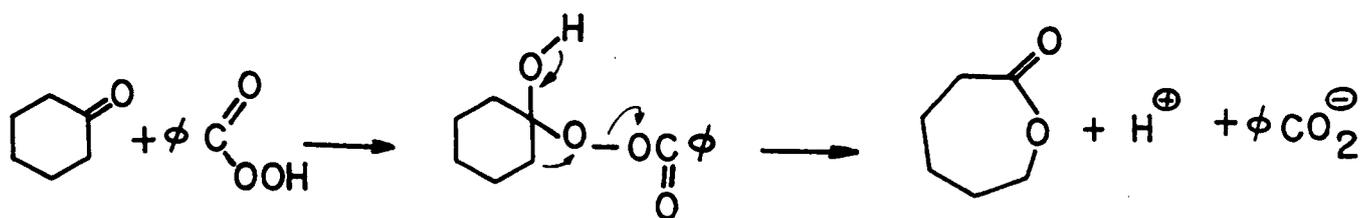
### 1.4.1 Reações de Cicloadição

Aldeídos e cetonas podem reagir com certos compostos dando anéis heterocíclicos, com quatro, cinco ou seis átomos, em que o carbono e o oxigênio foram anexados ao anel. Anéis de quatro membros (cicloadição-1,2) podem ser formados por interação de cetenos com aldeídos ou cetonas, como ilustrado no Esquema VI. As  $\beta$ -lactonas resultantes são espécies bem reativas e constituem intermediários úteis em sequência de sínteses<sup>19</sup>.



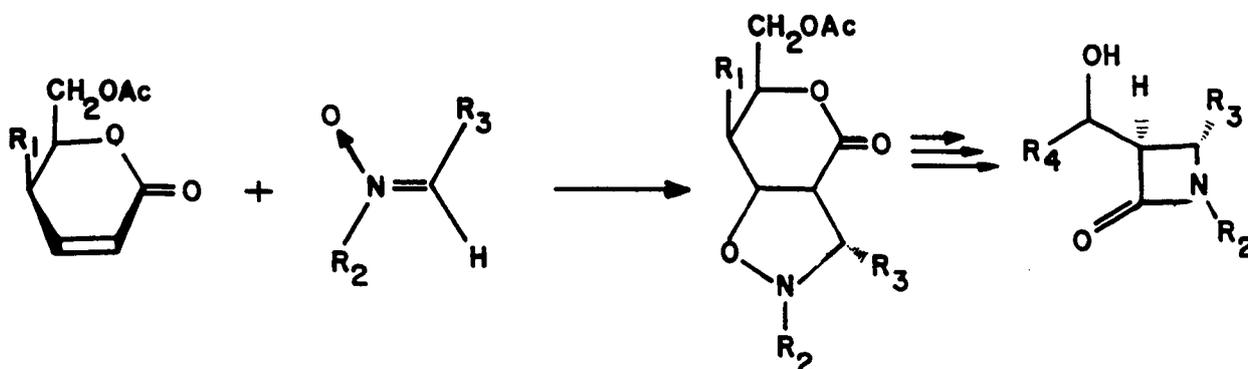
Esquema VI - Reações de cicloadição-1,2 que formam lactonas.

Ácido perbenzóico, por exemplo, reage com cetonas da maneira ilustrada pela sequência mostrada no Esquema VI.

Esquema IV - Preparação de  $\epsilon$ -lactonas

## 1.4.2. Reações com Nitronas

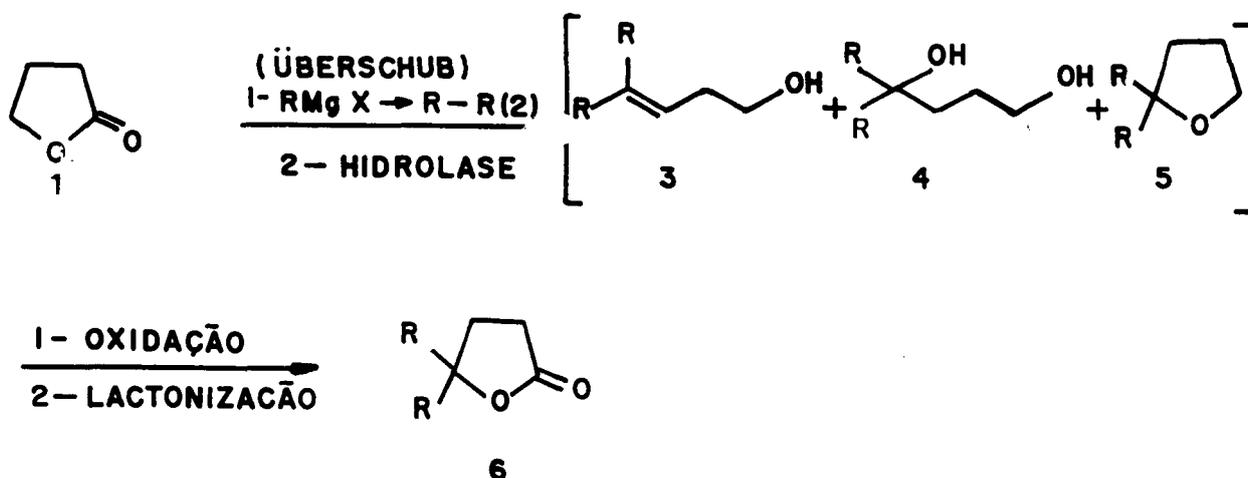
Açúcares lactônicos<sup>20</sup>  $\alpha, \beta$ -insaturados reagem com nitronas através de uma cicloadição dipolar 1,3, regioespecificamente para dar uma mistura de estereoisômeros<sup>21,22</sup>. A molécula de nitrona se aproxima do anel da lactona anti ao grupo acetoximetil terminal, e a adição exo é favorecida com relação a adição endo. Adutos tendo o anel isoxazolidina fundidos ao anel do açúcar, foram usados como precursores de azetidonas-2 trissubstituídas enantiomericamente puras<sup>23</sup> (Esquema VII).

1:  $R^1 = H$ 2:  $R^1 = OAc$  $R^2 = \text{Aril, Alquil, Benzil} ; R^3 = \text{Aril, Alkil, CO}_2\text{Bu}$  $R^4 = \text{Cadeia Poliol.}$ 

Esquema VII - Reação de Açúcares Lactônicos com Nitronas.

### 1.4.3. Reação com Reagente de Grignard

Reação de Grignard com  $\gamma$ -butirolactona seguida pela oxidação da mistura da reação resultante produz simetricamente  $\gamma$ -butirolactonas  $\gamma,\gamma$ -dialquilada e/ou diarilada. A oxidação por transferência de fase com permanganato de potássio em benzeno/água é o melhor dos métodos de oxidação examinados. A síntese não é bem sucedida com Reagentes de Grignard estéricamente impedidos ou com aqueles que são facilmente oxidados<sup>24</sup> (Esquema VIII).

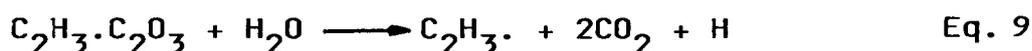


Esquema VIII- Reação de  $\gamma$ -lactonas com Reagente de Grignard.

### 1.5. QUÍMICA DOS RADICAIS LIVRES

Durante os anos de 1830 o radical foi usado meramente como um conceito organizante em química orgânica. Embora eles esperassem que fossem introduzir um número limitado de radicais, a complexidade do sistema trouxe dificuldades aos principais Químicos da época. Liebig arranhou átomos em torno do radical etil para satisfazer sua momentânea conveniência.

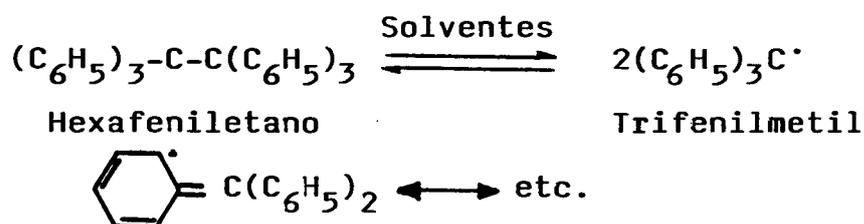
Uma década mais tarde, o conceito de radical livre apareceu novamente. Kolbe, utilizando soluções de eletrólitos contendo sais de ácidos orgânicos, obteve gases que eram interpretados como sendo radicais livres. Por exemplo, a eletrólise de acetato de potássio forneceu o radical etil, dióxido de carbono, e hidrogênio.<sup>25</sup> (Equação 9);



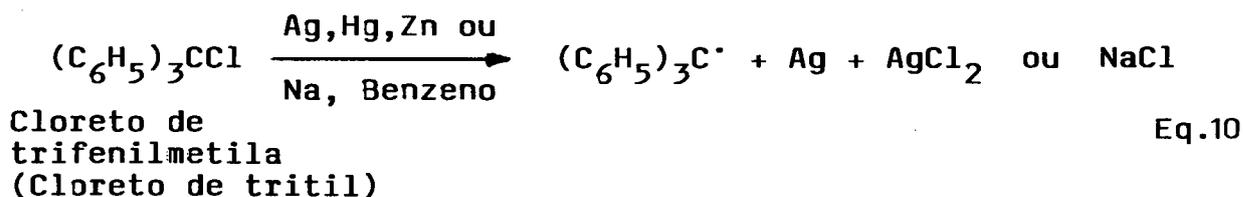
No período entre 1840 e 1865, muitas publicações apareceram na literatura sobre a preparação de radicais livres, tais como o metila e etila. Contudo após as sugestões de Cannizzaro em 1860, que levaram ao desenvolvimento de métodos para determinação de pesos moleculares os químicos reconheceram que os radicais isolados inicialmente eram dímeros tais como o etano ("Radical" metila) e butano ("Radical" etila).

Em 1896 o pronunciamento de Ostwald; "levou-se muito tempo até reconhecer que a natureza dos radicais é tal, que torna-se impossível isolá-los", foi finalmente aceito e considerado pela maioria dos pesquisadores desta área. Curiosamente esta

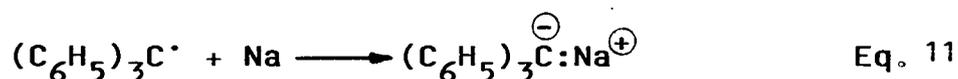
afirmação dogmática e sua aceitação apenas precedeu a publicação em 1900 da preparação do radical livre trifenilmetil. Visto que, naquele tempo muitos compostos tinham mostrados, por medidas magnéticas, existir como radicais livres em soluções ou como sólidos cristalinos puros. Radicais de carbono "estáveis" sempre contém vários sistemas insaturados, de modo que o elétron desemparelhado é livre para se "espalhar" através de um volume grande, como no radical trifenilmetil. Além disso, os dímeros que seriam formados pelo acoplamento dos radicais estão normalmente sujeitos a intensas tensões estéricas.



O exemplo clássico de um radical livre, o trifenilmetil, raramente preenche os requerimentos para sua caracterização independente. Em solução, o radical existe em concentrações razoáveis em equilíbrio com seu dímero. Vários reagentes, incluindo o oxigênio atmosférico, reage com o radical, e concentrando a solução separam-se cristais de hexafeniletano, que não são paramagnéticos. (Equação 10);



O método de Gomberg que consiste em tratar um haleto com um metal, é um procedimento padrão para produzir radicais estáveis. Se o sódio é empregado para retirar o halogênio, uma quantidade equivalente deve ser usada, porque um excesso reduz o radical; produzindo o sódio tritilo<sup>26</sup>. (Equação 11);

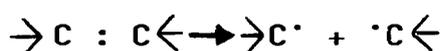


Por meio de técnicas modernas é possível agora detectar e estudar, radicais livres instáveis. Contudo, este estudo é limitado à aqueles radicais que podem existir numa concentração razoável, e, conseqüentemente, podem ser detectados por métodos clássicos.

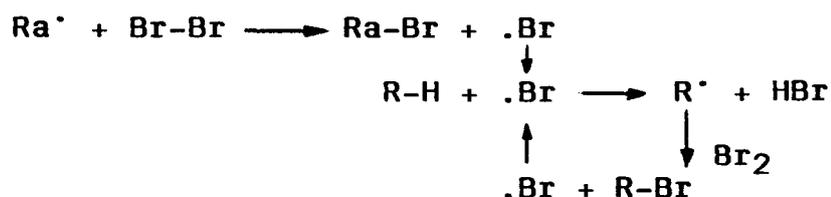
É bem conhecido que os radicais livres de carbono podem reagir de diferentes modos. Eles dimerizam reversivelmente dando etanos, ou irreversivelmente e se disproporcionam. Eles também reagem com espécies do meio, tal como, os solventes, o oxigênio do ar, compostos orgânicos e inorgânicos, halogênios, metais e outros radicais livres<sup>26</sup>.

### 1.5.1. RADICAIS E SUAS REAÇÕES

É possível gerar intermediários reativos que possuem um elétron desemparelhado, isto é, pela cisão homolítica de uma ligação covalente.



As reações que envolvem tais radicais, decorrem na maioria dos casos, na fase gasosa, mas podem também ocorrer em soluções, especialmente quando a reação se processa em solventes apolares e é catalisada pela luz ou pela decomposição simultânea de substâncias produtoras de radicais, por exemplo peróxidos. Uma vez iniciada, uma reação radicalar é muito rápida devido ao estabelecimento de reações rápidas em cadeia (Esquema I). Estas provêm da capacidade, que o radical criado em primeiro lugar apresenta, de gerar outros, por reação com uma molécula neutra, sendo o novo radical capaz de repetir o processo e, assim a reação continua. Conseqüentemente, na bromação de um hidrocarboneto, R-H, a reação pode requerer, para iniciar-se, a introdução do radical Ra, mas uma vez iniciada perpetua-se por si própria<sup>27</sup> (Esquema X);



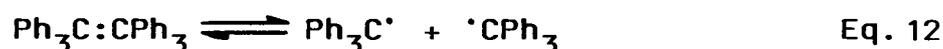
**Esquema X** - Principais Etapas Envolvidas em uma Reação Radicalar.

As principais características das reações radicalares são: a sua rapidez, sua iniciação pelos próprios radicais ou por substâncias que os produzem (iniciadores) e sua iniciação ou terminação por substâncias que reagem rapidamente com radicais (inibidores), por exemplo a hidroquinona, difenilamina, iôdo, etc. Além dos radicais de vida curta que ocorrem em grande parte como intermediários de reações, conhecem-se outros mais estáveis e que, por conseqüência, têm vida mais longa. Estes serão conside-

rados inicialmente.

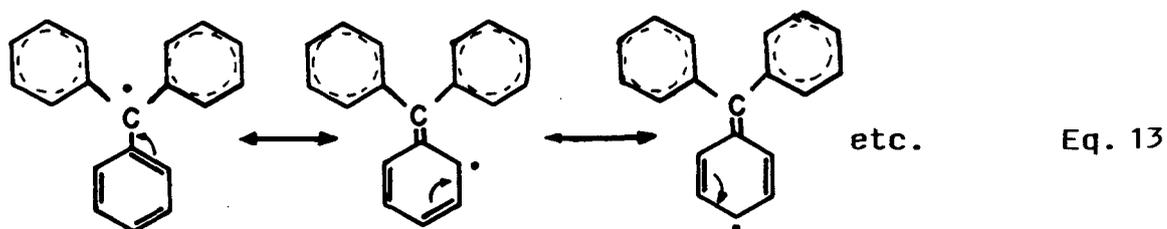
### 1.6. Radicais de Vida Longa<sup>27</sup>

Verifica-se que o sólido incolor hexafeniletano,  $\text{Ph}_3\text{C-CPh}_3$ , em solventes apolares como o benzeno produz uma solução amarela. Esta solução reage muito rapidamente com o oxigênio do ar formando o peróxido de trifenilmetila,  $\text{Ph}_3\text{C-O-O-CPh}_3$ , ou com o iodo produzindo o iodeto de trifenilmetila,  $\text{Ph}_3\text{C-I}$ . Observa-se além disto, que a solução é paramagnética, isto é, é atraída pelo campo magnético, o que indica a presença de elétrons desemparelhados (compostos que têm elétrons emparelhados são diamagnéticos, isto é, são repelidos pelo campo magnético). Estas observações foram interpretadas como indicação de que o hexafeniletano sofre dissociação reversível em radicais de trifenilmetila. (Equação 12):



Em apoio a esta hipótese, deve-se mencionar que a energia de ligação C-C no hexafeniletano é de apenas 11 Kcal/mol, em comparação com a de 83 Kcal/mol para esta ligação no etano.

O grau de dissociação de uma solução a 3% em benzeno foi estimado como sendo 0,02 a 20° e 0,1 a 80°. O motivo deste comportamento, em contraste com o do hexametiletano, foi atribuído à estabilização do radical trifenilmetila, relativamente ao hexafeniletano não dissociado, que pode surgir da delocalização do elétron desemparelhado via orbitais dos núcleos benzênicos. (Equação 13);



É possível escrever numerosas estruturas contribuintes deste tipo, mas a estabilização assim introduzida não é tão grande como seria de esperar inicialmente, porque a interação entre átomos de hidrogênio nas posições orto impede que os núcleos aromáticos assumam a coplanaridade. Por isso o radical não é plano, mas provavelmente parecido com uma hélice de três pás inclinadas, de modo que a delocalização do elétron desemparelhado, com a consequente estabilização, é bastante inibida.

Radicais um tanto menos estáveis podem ser obtidos pelo aquecimento de tetra-aril-hidrazina em solventes apolaras, obtendo soluções verdes. (Equação 14);



Aquí a dissociação favorecida por aglomeração espacial é obviamente menos importante do que no hexafeniletano, e a estabilização do radical por dissociação pode ser mais significativa, mas a dissociação também é favorecida pela baixa energia da ligação N-N.

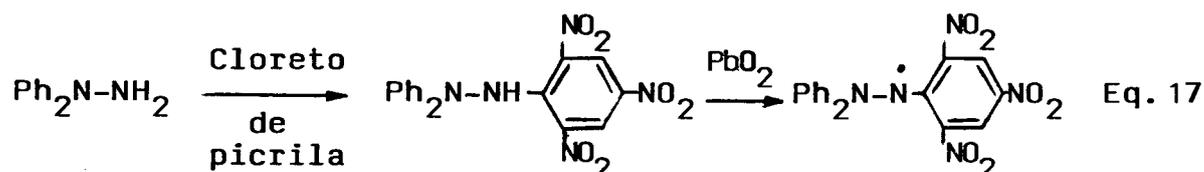
De modo análogo, soluções de dissulfeto de difenila ficam amarelas ao serem aquecidas. (Equação 15);



e os radicais formados podem ser demonstrados pelo experimento clássico de adicionar um segundo radical e isolar o produto misto. (Equação 16);



Entretanto, o sulfeto obtido decompõe-se rapidamente na presença de ar. O radical mais adequado para tal experimento é o 1,1-difenil-2-picril-hidrazila (Equação 17);



que é muito estável (devido a delocalização do elétron desemparelhado) e como muitos radicais, formam produtos estáveis facilmente isoláveis. Além disto, suas soluções tem cor violeta-brilhante e sua reação com outros radicais para formar produtos incolores, pode ser facilmente seguida colorimetricamente.

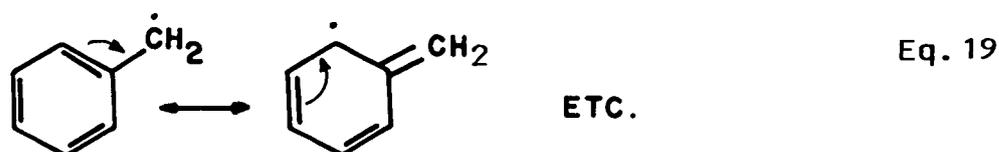
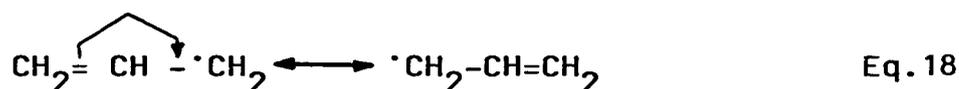
### 1.7. Radicais de Vida Curta<sup>27</sup>

Os radicais de vida curta,  $\text{Me}^\cdot$  por exemplo, embora mais difíceis de serem usados, tem maior importância como participantes em reações químicas; e conforme a sua vida curta sugere, são extremamente reativos.

Verifica-se que a estabilidade relativa dos radicais alquílicos simples segue a mesma ordem da dos íons carbônio correspondentes:



Esta seqüência reflete a diminuição da estabilização devida à hiperconjugação ao longo da série. Todavia, conforme se ria de se esperar, as diferenças em estabilidade entre radicais são menos pronunciadas do que aquelas entre os íons carbônio correspondentes. Radicais que envolvem posições alílicas ou benzílicas exibem grande estabilidade, porque torna-se possível a estabilização devida à delocalização via orbitais . (Equação 18 );

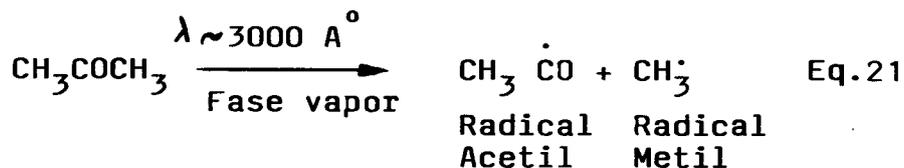


### 1.7.1. MÉTODOS DE FORMAÇÃO<sup>28</sup>

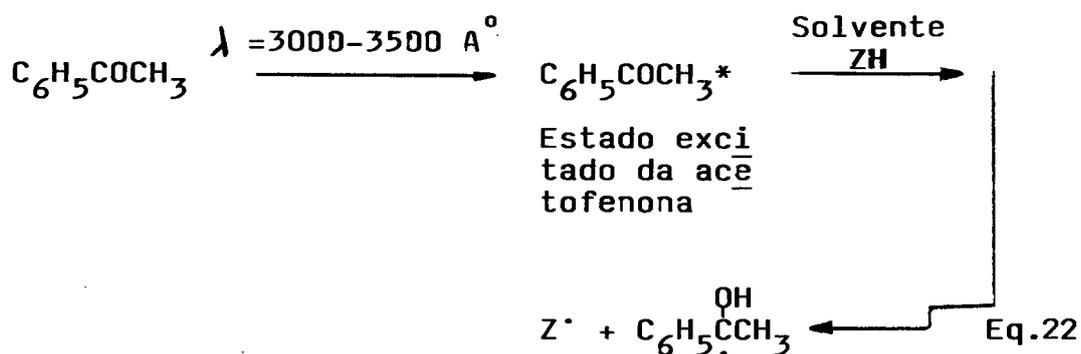
Existem numerosos métodos de formação de radicais de vida curta, os mais importantes são as cisões térmicas e fotoquímicas, as reações de oxi-redução por íons inorgânicos que resultam em transferência de um único elétron e a eletrólise.

#### (a) Cisão Fotoquímica:

A absorção de luz visível ou ultravioleta formam moléculas com energia suficiente para quebrar ligações químicas, e dissociam-se para dar radicais. O comprimento de onda da luz deve corresponder a uma banda de absorção da substância à ser decomposta. (Equações 20 e 21);

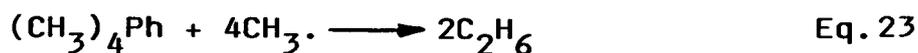


Em solução, a acetona e a maioria das cetonas não formam radicais, mas podem produzir radicais pela reação de moléculas excitadas fotoquimicamente com solventes. (Equação 22);

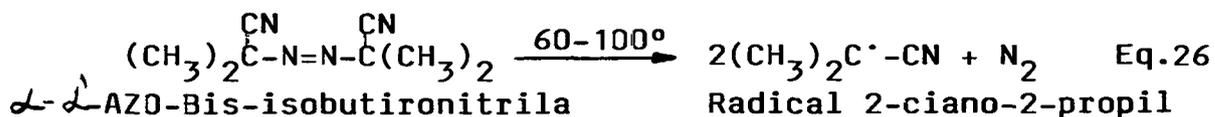
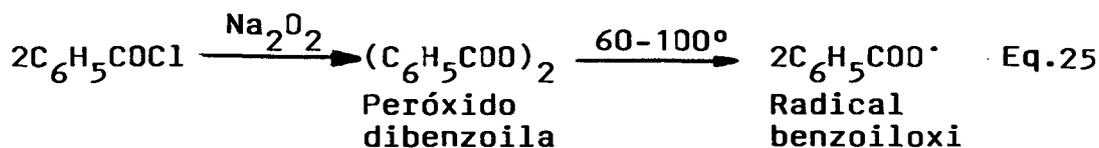
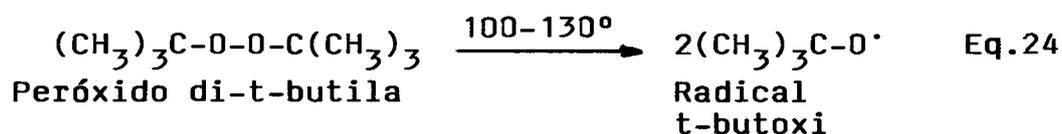


### (b) Cisão Térmica:

A decomposição térmica dos compostos contendo ligações fracas frequentemente dão radicais livres simples, tais como o metil e etil que foram encontrados e detectados em fase vapor do tetralquil de chumbo e mercúrio. (Equação 23);

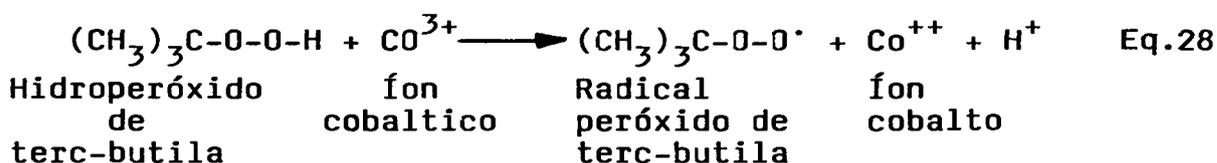
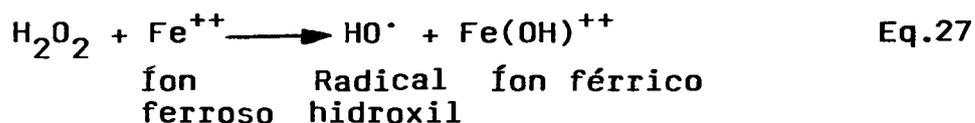


Os peróxidos que contém ligações O-O fracas, e compostos AZO alifáticos servem como fontes convenientes de radicais livres em temperaturas relativamente baixas. (Equações 24 - 26);



### (c) Reações de Óxido-Redução:

As reações de oxido-redução com íons inorgânicos que podem mudar seu estado de valência pelo ganho ou perda de um único elétron podem ser usadas para gerar radical. (Equações 27-28);



## 1.8. MÉTODOS DE DETECÇÃO<sup>27</sup>

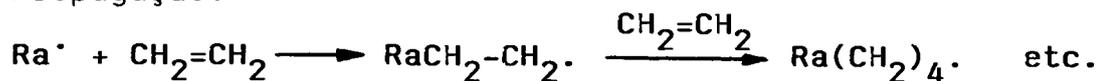
O trabalho clássico sobre a detecção de radicais de vida curta foi realizado por Paneth utilizando finos espelhos metálicos de chumbo, por exemplo, depositados no interior de frascos de vidro. Estes espelhos desaparecem quando atacados por radicais. Através da distância dos espelhos ao ponto em que os radicais eram produzidos (pela decomposição térmica de alquilas metálicas) e da velocidade do gás inerte que transportava os radicais, foi possível calcular suas meias-vidas. Nestas condições a meia-vida do radical metila revelou-se próxima de  $8 \times 10^{-3}$  segundos.

Alguns radicais mais estáveis,  $\text{Ph}_3\text{C}$ . por exemplo, podem ser detectados pelas determinações do peso molecular, mas é raro conseguir isto satisfatoriamente. Vários radicais são coloridos, embora os compostos dos quais derivam não sejam, o que possibilita cálculos colorimétricos; mesmo que os radicais não sejam coloridos. A velocidade com que descoram o radical colorido estável difenilpicril-hidrazila pode servir para determinar sua concentração. Este é um exemplo do "uso de um radical para capturar outro", sendo esta prova reforçada pelo isolamento do produto misto formado pela interação mútua.

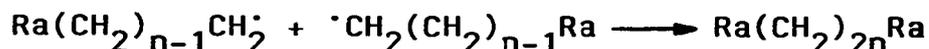
Outro método químico de detecção compreende a capacidade dos radicais de iniciar a polimerização, das olefinas por exemplo. Dentre as reações que envolvem radicais esta provavelmente recebeu a maior atenção, principalmente devido ao seu grande valor comercial na fabricação de polímeros. Pode-se dizer que este compõe de três fases:

(a) Iniciação: formação de  $Ra\cdot$  a partir de peróxidos, etc.

(b) Propagação:



(c) Terminação:



A fase de propagação é, via de regra, extremamente rápida. Uma vez que os monômeros olefínicos absorvem oxigênio do ar com facilidade, formando peróxidos que podem formar radicais e assim agir como iniciadores da polimerização. Costuma-se adicionar algum inibidor, por exemplo, quinona caso o monômero deva ser armazenado. Quando, a seguir, o monômero vai ser polimerizado é necessário produzir radicais suficientes para "saturar" este inibidor adicionado antes que qualquer um deles fique disponível para iniciar a polimerização; por isto, antes do início da polimerização, observa-se freqüentemente um período de indução.

Os radicais que agem como iniciadores não podem ser propriamente considerados como catalisadores, embora freqüentemente se refira a eles como tais, pois cada um deles que inicia uma cadeia de polimerização fica irreversivelmente ligado a ela e, se tiver estrutura química adequada, poderá ser detectado no polímero final.

Outro método, é a utilização de campos magnéticos para detectar o paramagnetismo criado pela presença de elétrons desemparelhados em radicais; embora simples em essência, este processo pode apresentar muitas dificuldades na prática, sendo comumente preferidos outros métodos físicos de detecção e até ago-

ra, o mais útil e a espectroscopia da ressonância do spin eletrônico, cujo funcionamento também depende da presença de elétrons não emparelhados nos radicais.

Quando se deseja apenas descobrir se a reação se processa ou não via intermediários radicais, um dos processos mais simples consiste em observar o efeito, sobre a velocidade de reação, da adição de: (a) compostos que formam radicais facilmente, por exemplo peróxidos orgânicos, e (b) compostos que reagem facilmente com radicais, isto é, inibidores como a hidroquinona.

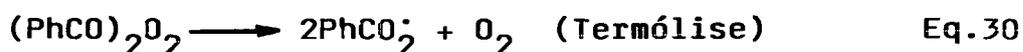
Vamos dar ênfase à química dos radicais peróxidos, uma vez que usou-se o peróxido de t-butila como iniciador das reações estudadas neste trabalho.

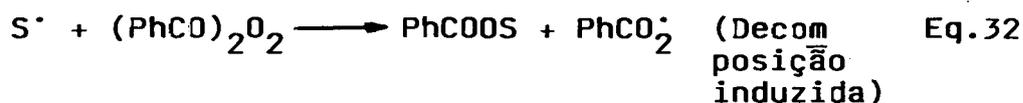
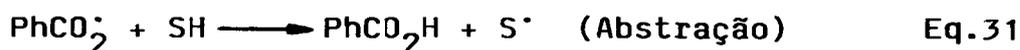
#### **Formação de Radicais Peróxidos:**

A termólise de peróxidos em geral prossegue pela cisão da ligação peróxido. (Equação 29);



Contudo com certos peróxidos um processo bimolecular, conhecido como decomposição induzida, decorre como uma reação lateral surgindo do ataque por um outro radical, usualmente um derivado do solvente SH pela dehidrogenação. Isto é, ilustrado para o caso do peróxido de benzila. (Equações 30 - 32);





Em peróxidos acilas  $(\text{RCO})_2\text{O}_2$  no qual R é um alquil secundário ou terciário ou um grupo benzil, quebras podem ocorrer também em partes por um intermediário polar para dar os ésteres  $\text{RCOOR}'$ .

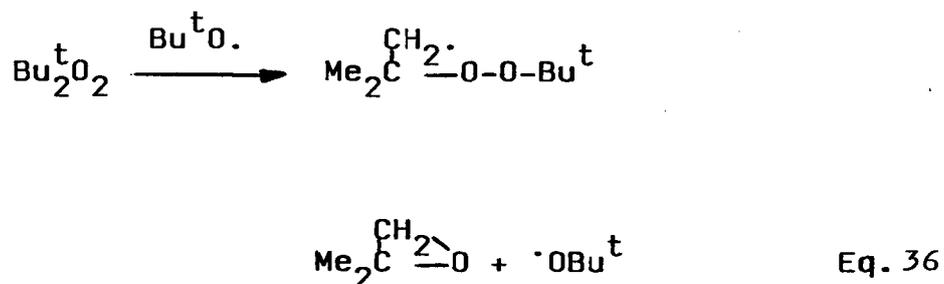
Entre os peróxidos dialquílicos, o mais intensivamente estudado é o di-t-butil derivado e isto se deve principalmente à:

(a) Seu uso extensivo como iniciadores em reações homolíticas, as quais seguem da sua segurança em manipular, comparando aos seus homólogos extremamente instáveis tais como o peróxido de metila ou etila.

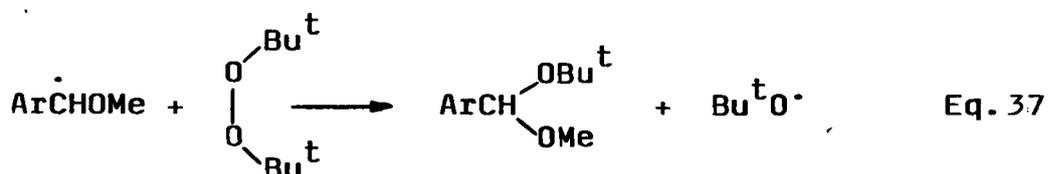
(b) Sua liberdade de decomposição. O peróxido tem sido normalmente destilado sob pressão atmosférica (p.e.  $104^\circ\text{C}$ ), com ligeira decomposição, e a meia-vida encontrada é de 11 anos à  $60^\circ\text{C}$ , 11 horas à  $125^\circ\text{C}$  e 35 segundos à  $180^\circ\text{C}$ , de modo que reações usando este peróxido alquílico como fonte de radicais pode ser conduzidas na faixa de  $120^\circ\text{C}$ . Os radicais terc-butoxi produzidos sob termólise podem-se quebrar em metil livre e acetona, um processo de disproporção que torna-se mais importante em temperaturas mais altas. (Equações 33 e 34);







Contudo um tipo de decomposição induzida do tipo  $\text{SH}_2$ , como ocorre como o peróxido de benzoíla mencionado à pouco, foi encontrado recentemente na decomposição do peróxido de di-t-butíla em éster benzílico  $\text{ArCH}_2\text{OMe}$ , com formação do acetal misturado à  $\text{ArCH}(\text{OMe})\text{OBu}^t$ , provavelmente através da Equação 37;



A extensão na qual esta cisão ocorre depende do substituinte no grupo arila.

Goh e Ong<sup>31</sup> estudaram a decomposição de peróxido numa série de ésteres benzílicos sob condições padrão (aquecimento num tubo selado por 72 hs à 110°C), e encontraram várias percentagens de decomposição do peróxido. Isto indica a ocorrência de reações por outros caminhos além da hemólise unimolecular da ligação peróxido. Tabela II;

Tabela II - Decomposição do peróxido de t-butila em ésteres benzílicos à 110°C por 72 hs<sup>31</sup>.

Solventes	% Decomposição de peróxido	ArCH(OMe)OBu <sup>t</sup>
Benzil fenil éter	54	0
Benzil metil éter	56	3
4-t-butilbenzil metil éter	60	9
4-nitrobenzil metil éter	61	85
Benzil etil éter	62	0
4-clorobenzil metil éter	85	36
3,4-diclorobenzil metil éter	99	62

A percentagem de decomposição do peróxido de t-butila, também depende do solvente. (Tabela III).

**Tabela III-** Percentagem de decomposição do peróxido de t-butila em vários solventes a 110°C por 72 hs.<sup>31</sup>.

Solvente	% Decomposição
Decalina	43
NN-dimetilbenzilamina	47
Anisol	48
Tri-N-butilamina	48
t-butilbenzeno	49
Etilbenzeno	54
4-clorotolueno	59
Cloreto de benzila	60
Acetato de benzila	60
Benzilamina	62
Cianeto de benzila	65
Benzaldeído	68
Clorobenzeno	69
Tetracloreto de carbono	71
Tetracloreto de carbono	58 <sup>(a)</sup>
Cianeto de 4-clorobenzila	72
Tetracloroetileno	83
Álcool benzílico	85
Álcool metil benzílico	88

(a) Na presença de 0.1 M de iodo.

Assim para solventes tais como tri-n-butilamina, anisol, t-butil benzeno, no qual se estabeleceu que nenhuma decomposição induzida ocorre, as percentagens após o tratamento padrão são todos próximos de 48%, enquanto que com alguns outros solventes, principalmente os cianetos de benzilas e álcoois a percentagem é muito excedida. No caso dos álcoois benzílicos o excesso de 48% pode totalmente ou em parte ser considerado como resultado da decomposição induzida através da transferência do hidrogênio, como mencionado acima.

A produção de radicais para uso no intervalo de temperatura no qual as reações podem ser convenientemente executadas na faixa de 50-150°C requerem iniciadores com ligações fortes de ordem 25-35 Kcal/mol. Este valor pode ser calculado pela equação do Arrhenius,  $k = A \cdot e^{-E/RT}$  ( $s^{-1}$ ) para hemólise de ligação unimolecular onde "A" pode ser considerado como  $10^{-3} - 10^{-4}$ . Vários tipos de compostos que satisfazem a exigência acima, são aqueles que contém a ligação "peróxi" fraca. Estes estão listados na Tabela IV<sup>32</sup>.

**Tabela IV** - Energia de ativação de decomposição de peróxidos e compostos AZO.

Compostos	Meia Vida em Hs (°C)	$E_0$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )
MeO-Ome	$6 \times 10^4$ (60°)	37
EtO-OEt	$7 \times 10^3$ (60°)	32
Bu <sup>t</sup> O-OBu <sup>t</sup>	$10^5$ (60°); $2 \times 10^2$ (100), 2 (140°)	37
Bu <sup>t</sup> O-OC(=O)-OBu <sup>t</sup>	$10^3$ (60°)	-
Bu <sup>t</sup> O-C(=O)-OBu <sup>t</sup>	$10^{-2}$ (60°)	-
MeCO <sub>2</sub> -OBu <sup>t</sup>	$10^4$ (60°), 10 (102°)	32
PhCO <sub>2</sub> -OBu <sup>t</sup>	$5 \times 10^2$ (60°), 10 (105°)	34
PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> -OBu <sup>t</sup>	30 (60°)	29
Ph <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> -OBu <sup>t</sup>	0,4 (60°)	24
PhCMe <sub>2</sub> O-H	25 (113°)	-
Bu <sup>t</sup> O-OH	5 (100°)	-
MeC(=O)-OC(=O)Me	1 (85°)	31
PhC(=O)-OC(=O)Ph	2 (90°)	30
-O <sub>3</sub> SO-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$2 \times 10^2$ (50°), 2 (80°)	34
Me-N=N-Me	$10^{13}$ (60°), 0.3 (300°)	52
Me <sub>2</sub> C(CN)-N=N-C(CN)Me <sub>2</sub>	17 (60°), 1 (85°)	31
Ph-N=N=ChPh <sub>2</sub>	2 (54°)	34
Bu <sup>t</sup> O-N=N-OBu <sup>t</sup>	2 (55°)	-
Ph-N=N=CPh <sub>3</sub>	1 (53°)	27

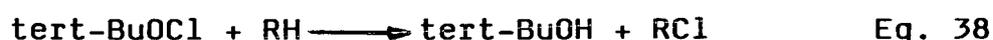
Estes vários peróxidos, peróxi-ésteres e compostos bis-AZO representam os iniciadores térmicos disponíveis mais importantes.

A utilidade de cada iniciador é determinada por vários fatores:

- a) A temperatura requerida para uma velocidade adequada de decomposição.
- b) A eficiência da produção de radicais.
- c) A reatividade dos radicais gerados.

Os radicais alcóxi<sup>33</sup>, RO·, são um dos intermediários mais importantes nas reações radicalares. Os radicais são os chamados produtos homolíticos primário de peróxidos orgânicos, nitratos, nitritos, hiponitritos, hipohaleto e também representam um papel importante no processo de auto-oxidação. Suas propriedades tem sido investigadas tais como reações usando a decomposição da cadeia radical dos hipohaleto orgânicos, tipicamente o hipocloreto de t-butila, como modelo.

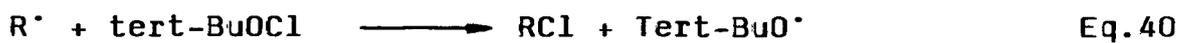
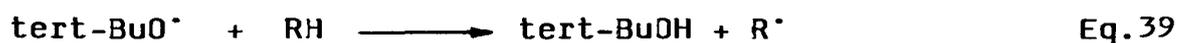
Em solventes polares, em particular, solventes hidroxílicos, o hipocloreto de t-butila age como uma fonte típica de cloro positivo para adicionar à duplas ligações, e clorar núcleos aromáticos reativos. Contudo, a cloração da cadeia lateral do tolueno, sugere que o hipocloreto de t-butila pode também agir como um agente halogenante da cadeia via a seguinte reação global (Equação 38);



onde: RH é o substrato hidrocarbono reativo. As etapas envolvidas são:

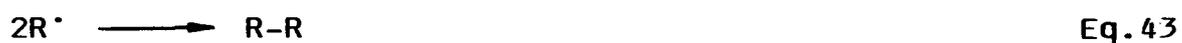
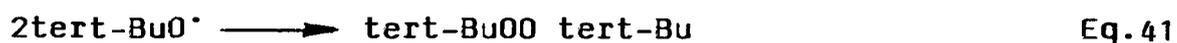
a) Iniciação

b) Propagação:



Uma sequência provável de cadeia parece ser a seguinte<sup>34</sup>:

c) Terminação:



## C A P I T U L O    I I

## II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentação e Materiais

Todos os compostos preparados foram caracterizados por espectroscopia de UV, IV, <sup>1</sup>HRMN e massa.

Os espectros de ultra-violeta foram feitos em um espectômetro Shimadzu UV-VIS 210A com registrador Shimadzu U-135, utilizando-se celas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Os espectros de infra-vermelho foram obtidos em filme, em cela de NaCl e registrado em um instrumento da Perkin Elmer Modelo 781.

Os espectros de ressonância magnética protônica (RMN) foram obtidos em um instrumento da Bruker AW-80, utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro da Varian MAT 311A que está acoplado a um cromatógrafo à gás.

O índices de refração foram determinados pelo refratômetro Shimadzu ABBE - 3L.

Para acompanhamentos das reações empregou-se cromatografia em camada delgada (TLC), utilizando-se placas de vidro (2x5 cm) com sílicagel - tipo 60 Merk e eluidas em hexano: éter 6:4. A mesma técnica foi utilizada para avaliação do grau de pureza dos produtos isolados.

Os produtos foram destilados por 3 vezes à pressão reduzida de 1 mmHg para melhorar o grau de pureza.

Todos os reagentes utilizados apresentavam pureza analítica e eram de procedência da Riedel, Aklo Chemie Brazil, Merk, exceção feita ao ácido acrílico (Aquatec) e o acrilato de metila (Merk) que foram destilados previamente.

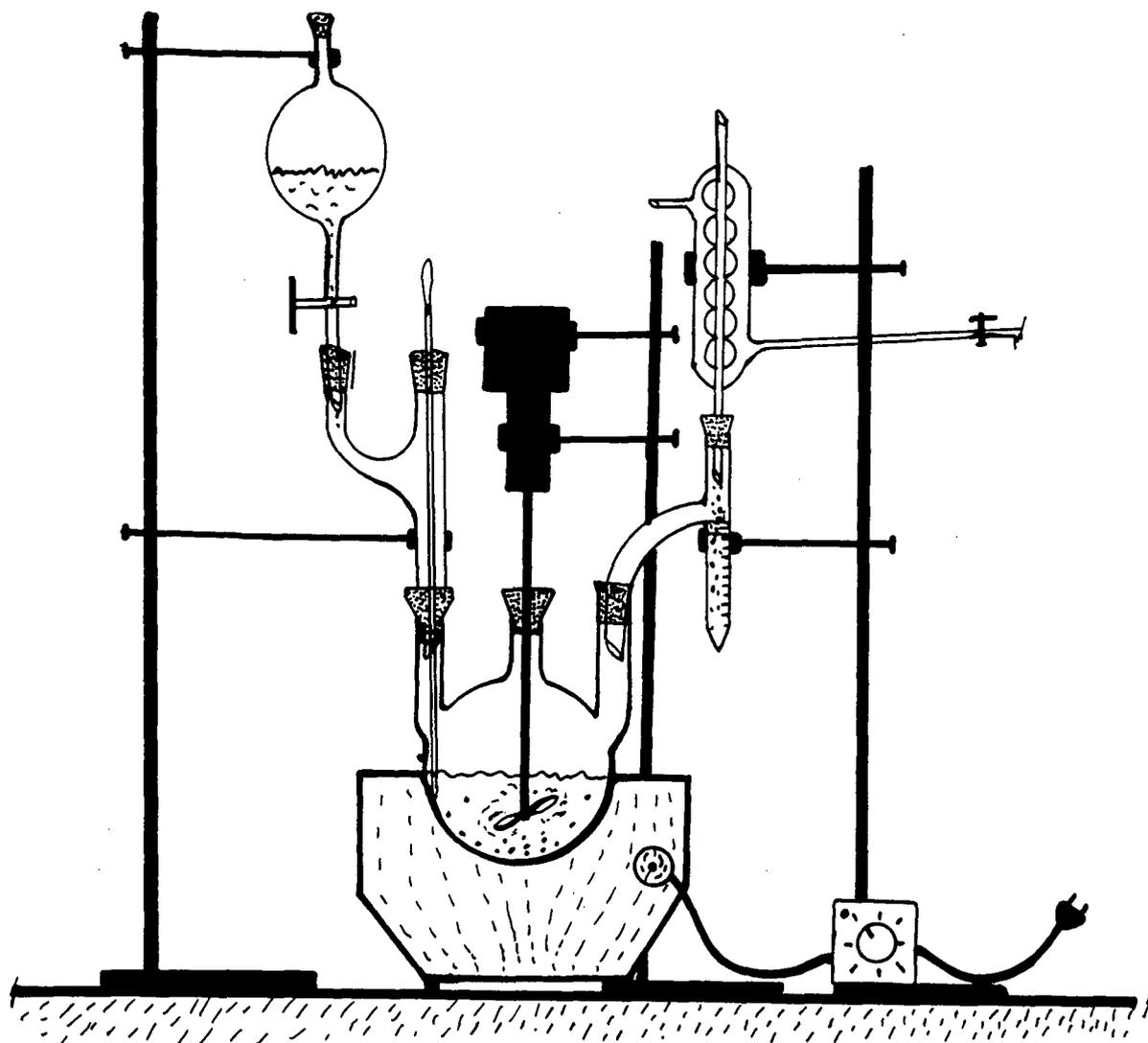
## 2.2. Preparação das $\gamma$ -Lactonas

### 2.2.1. Preparação da $\gamma$ -Nonalactona

Em um balão de três bocas de 1l, equipado com um condensador, um coletor tipo "Dean Stark", um agitador mecânico, um termômetro, e um funil de adição, conforme Esquema XI.

Aqueceu-se 460g (4,5 moles) de álcool hexílico à temperatura de 150-160°C. A essa solução foi adicionada lentamente durante 6 horas, uma solução de 36g (0,5 moles) de ácido acrílico e 7,0g (0,048 moles) de peróxido de t-butila em 51g (0,5 moles) de álcool hexílico. Como catalisador foi usado o ácido p-toluenossulfônico.

No final da adição a mistura foi refluxada por mais 4 horas. A água que se formou no meio reacional era retirada através do coletor "Dean Stark". A solução resultante foi então destilada fracionadamente à pressão reduzida. A  $\gamma$ -nonalactona bruta foi recolhida na faixa de 106-109°C (1 mmHg). O produto foi destilado por 3 vezes, obtendo-se a  $\gamma$ -nonalactona pura com 51% de rendimento, p.e 106-108°C (1 mmHg) e  $n_D^{20} = 1,4470$ . IV (Filme)  $\text{cm}^{-1}$ , 2910, 2850 ( $\gamma$  C-H de  $-\text{CH}_3$ ), 1765 ( $\gamma$  C=O de éster cíclico), 1175 ( $\gamma$  C-O de éster), 1450 (CH de  $-\text{CH}_2$ ). Os dados de UV são mostrados na Tabela V. RMN ( $\text{CCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 0,98 (s, 1H)  $-\text{CH}_3$ ; 2,0-1,3 (m, 8H)  $(\text{CH}_2)_4$ ; 2,3-2,0 (m, 4H)



Esquema XI - Aparelhagem utilizada na preparação das  $\gamma$ -Lactonas.

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ; 4,6-4,2 (m, 1H)  $-\text{CH}-\text{O}-$  .

A reação primeiramente foi feita com ácido acrílico, e em seguida utilizando as mesmas condições, foi feita com acrilato de metila. Para ambas as reações variaram-se algumas condições tais como concentração do álcool, tempo de adição, tempo de refluxo e presença ou não do catalisador.

As condições experimentais utilizadas nestas reações e os rendimentos obtidos estão sumarizados na Tabela VI.

### 2.2.2. Preparação da $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona

Em um balão de três bocas de 1l, equipado com um condensador, um coletor tipo "Dean Stark", um agitador mecânico um termômetro e um funil de adição, conforme Esquema XI.

Aqueceu-se 486g (4,5 moles) de álcool benzílico à temperatura de 150-160°C. A essa solução foi adicionada lentamente durante 6 horas, uma solução de 36g (0,5 moles) de ácido acrílico e 7,0g (0,048 moles) de peróxido de t-butila em 45g (0,5 moles) de álcool benzílico. Como catalisador foi usado o ácido p-toluenossulfônico. No final da adição a mistura foi re-fluxada por mais 4 horas. A água que se formou no meio reacio-nal era retirada através do coletor "Dean Stark". A solução re-sultante foi então destilada fracionadamente a pressão reduzida. A  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona bruta foi recolhida na faixa de 128-132°C (1 mmHg). O produto bruto foi redestilado mais duas vezes, obtendo-se a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona pura com 48% de rendimento, p.e 128-130°C (1 mmHg) e  $n_D^{20} = 1,5465$ . IV (Filme),  $\text{cm}^{-1}$ , 1770 ( $\gamma$  C=O de éster cíclico), 1450 ( $\delta$  C-H de  $-\text{CH}_2$ ), 1175 ( $\gamma$  C-C e/ou C-O de éster), 695 e 750 (aromático monosubstituí-do). Os dados de UV ( $\lambda_{\text{max}}$ , A,  $\epsilon_{\text{max}}$ ), estão reportados na Tabela 5.

**Tabela V** : Dados espectrais de ultra-violeta da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona e  $\gamma$ -nonalactona<sup>(a)</sup>.

	$\lambda_{\max}$ (nm)	A	$\log \epsilon_{\max}$
$\gamma$ -nonalactona	222	1,140	3,346
$\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona	258	1,604	3,411
	236	1,547	3,372

(a) Os espectros de UV foram feitos em MeOH à 25°C e a concentração das lactonas foi  $10^{-4}$  M.

A reação foi feita inicialmente com ácido acrílico, e em seguida, utilizando as mesmas condições, foi feita com acrilato de metila. Para ambas as reações variaram-se algumas condições tais como a concentração do álcool, tempo de adição, tempo de refluxo e presença ou não do catalisador ácido. As condições experimentais utilizadas nestas reações e os rendimentos estão sumarizados na Tabela VI.

Tabela VI: Condições de reação e rendimento da  $\gamma$ -nonalactona e da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona.

Experiência	Á L C O O L		Ácido Acrílico (g)	Acrilato de Metila (g)	Peróxido de t-butila (g)	Catalisador	Tempo de Adição (hs)	Tempo de Refluxo (hs)	Rendimento (%)
	Hexílico (g)	Benzílico (g)							
01	-	541	36	-	7	N <sup>(a)</sup>	6	80	29
02	-	541	-	43	7	N <sup>(a)</sup>	6	80	27
03	-	541	36	-	7	S <sup>(b)</sup>	6	04	48
04	-	541	36	-	7	S <sup>(b)</sup>	2	05	30
05	-	270	36	-	7	S <sup>(b)</sup>	6	05	23
06	-	270	-	43	7	S <sup>(b)</sup>	6	05	22
07	-	541	-	43	7	S <sup>(b)</sup>	6	05	44
08	250	-	18	-	3,5	N <sup>(a)</sup>	6	80	32
09	250	-	36	-	7	S <sup>(b)</sup>	6	05	23
10	500	-	-	43	7	S <sup>(b)</sup>	6	05	44
11	500	-	36	-	7	S <sup>(b)</sup>	6	05	51

(a) Reação foi feita sem catalisador

(b) Reação foi feita com oatalisador

### III. DISCUSSÃO

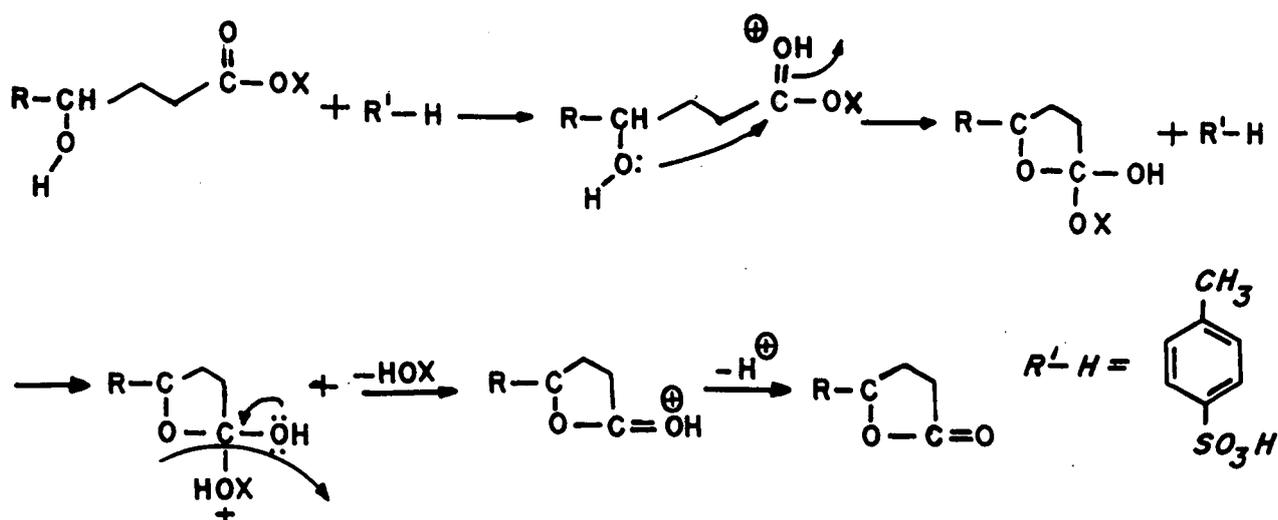
Neste trabalho estudou-se a reação radicalar entre o álcool hexílico e benzílico com o ácido acrílico e o acrilato de metila na presença de peróxido de t-butila. O peróxido de t-butila por um processo térmico, sofre uma quebra homolítica formando o radical t-butilperoxi que é o iniciador da reação.

A reação foi estudada variando-se diversos fatores tais como: tempo de adição do ácido acrílico e peróxido de t-butila, concentração do álcool, tempo de refluxo e presença ou não de um catalisador, que é o ácido toluenossulfônico.

A reação de 5 moles de álcool benzílico com 0,5 moles de ácido acrílico, sem catalisador e com adição do peróxido de t-butila durante 6 horas e 80 horas de refluxo, forma a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona com 29% de rendimento. Utilizando-se das mesmas condições, e substituindo o ácido acrílico por acrilato de metila, o rendimento diminui para 27%. Esta mesma reação foi feita usando 0,5 moles acrilato de metila na presença de catalisador e com refluxo durante 4 horas, e formou a  $\gamma$ -lactona com rendimento de 48%. Mantendo-se as mesmas condições em termos de concentração das espécies reagentes e o catalisador ácido, mas diminuindo o tempo de adição do peróxido de t-butila para 2 horas, obtem-se o produto com 30% de rendimento. Ao diminuir a concentração de álcool benzílico (5,0 para 2,5 moles) e ácido acrílico (0,5 moles) mantendo as outras condições constantes o rendimento diminui para 22%. Utilizando 5,0 moles de álcool benzílico e 0,5 moles de acrilato de metila na presença de catalisador o rendimento da  $\gamma$ -lactona aumentou para 44,0%. Esta

reação foi feita novamente com 2,5 moles de álcool benzílico e 0,5 mol de ácido acrílico, e o rendimento de  $\gamma$ -lactona foi 23%. Todas estas variações nas condições experimentais, estão mostradas na Tabela VI.

A  $\gamma$ -nonalactona foi inicialmente sintetizada usando 5 moles de álcool hexílico, 0,5 moles de ácido acrílico e 0,075 moles de peróxido de t-butila, com o tempo de adição do peróxido de t-butila de 6 horas e o de refluxo de 5 horas. Utilizando como catalisador o ácido p-toluenossulfônico, obteve-se a  $\gamma$ -lactona com um rendimento de 51%. O ácido p-toluensulfônico foi adicionado para catalizar a etapa de lactonização do ácido  $\gamma$ -hidroxinonanoico (Eq. v, pág. 14). O mecanismo pode ser indicado por:



Esta catálise explica o maior rendimento e a grande diminuição do tempo de refluxo necessário para completar a reação. Utilizando as mesmas condições experimentais anteriores, mas substituindo o ácido acrílico por acrilato de metila, o rendimento diminuiu para 44%. Na reação de 2,5 moles de álcool he-

xílico com 0,25 moles de ácido acrílico e 0,075 moles de peróxido de t-butila sem o catalisador ácido, o rendimento do produto foi de 32%. Ao fazer esta mesma reação usando 2,5 moles de álcool hexílico, 0,5 moles de ácido acrílico e 0,075 moles de peróxido de t-butila na presença de catalisador ácido, o rendimento foi de 23%. Assim, é observado que nestas reações a presença do catalisador ácido o aumento no tempo de adição do peróxido de t-butila e de álcool (benzílico e n-hexílico) e o uso do ácido acrílico; aumentam consideravelmente o rendimento do produto. Estes resultados encontram-se sumarizados na Tabela VI.

Acredita-se, que um outro fator que prejudicou o rendimento foi a temperatura de adição do peróxido de t-butila. Sabe-se que o tempo de meia-vida do peróxido de t-butila é de 24 horas à 140°C e portanto o controle de temperatura é também um fator importante. É conhecido que, a decomposição do peróxido de t-butila usando como solvente o álcool benzílico, à 110°C por 72 horas é de 85%.

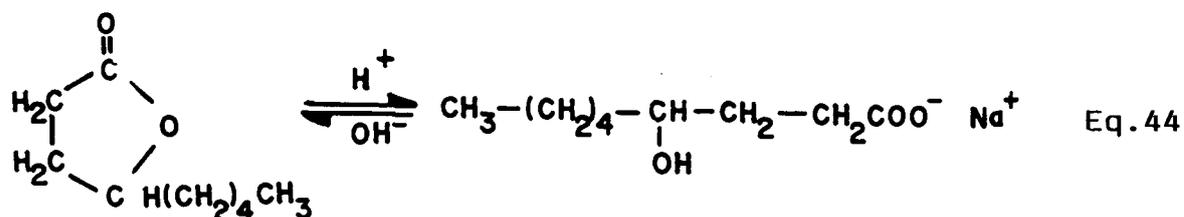
As purificações das  $\gamma$ -lactonas foram feitas através de destilação à vácuo, sendo que foram tri-destiladas sob pressão reduzida de 1 mmHg.

A  $\gamma$ -nonalactona foi destilada à temperatura de 106-103°C sob pressão de 1 mmHg, e apresentou o índice de refração à 20°C  $n_D = 1,4470$ .

A temperatura de destilação de  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona foi de 128°C à pressão de 1 mmHg, e o índice de refração à 20°C foi de  $n_D = 1,5454$ .

A identificação dos compostos, foi feita por análise dos espectros de ultra-violeta, massa, infravermelho, ressonân-

cia magnética nuclear, e uma reação de confirmação na qual formou um sal sódico branco insolúvel em solventes orgânicos tais como, éter etílico, álcool etílico. Equação 44.



Apresentaremos, a seguir, os dados espectroscópicos para a  $\gamma$ -nonalactona obtida através da reação do álcool hexílico com o ácido acrílico, e que apresentou  $p_e = 106-109^\circ\text{C}$  (1 mmHg).

O espectro de ultra-violeta de  $\gamma$ -nonalactona (em metanol à uma concentração de  $10^{-4}\text{M}$ ) apresentou uma única banda de absorção na região de 222 nm, referente a banda K, devido a presença do cromóforo carbonila ( $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ ), (Figura 5).

O espectro de infravermelho da  $\gamma$ -nonalactona mostra bandas características de estiramento C-H do grupo  $-\text{CH}_3$  e/ou  $\text{CH}_2$  na região de 2910 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ ; banda de estiramento C=O de éster cíclico em 1765  $\text{cm}^{-1}$  e banda de deformação C-H de  $-\text{CH}_2-$  em 1175  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 1).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de próton da  $\gamma$ -nonalactona apresenta deslocamentos químicos respectivamente em  $\delta$  (ppm) 0,98 (s, 1H)  $-\text{CH}_3$ ; 2,0-1,3 (m, 8H)  $(\text{CH}_2)_4$ ; 2,3-2,0 (m, 4H)  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ , 4,6-4,2 (m, 1H)  $-\text{CH}-\text{O}-$  (Figura 3).

Apresentaremos, a seguir alguns dados espectroscópicos para a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona obtida através da reação de

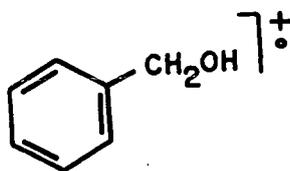
álcool benzílico com ácido acrílico, e que apresenta p.e= 106-109°C (1 mm Hg).

O espectro de ultra-violeta apresentou duas bandas de absorção na região de 258 e 236 nm, referentes ao comóforo  $\text{>C=O}$  e ao anél aromático (Figura 4).

O espectro de infravermelho mostra banda característica de estiramento de  $\text{>C=O}$  de éster cíclico em  $1770\text{ cm}^{-1}$ , banda de deformação CH de  $\text{-CH}_2\text{-}$  em  $1455\text{ cm}^{-1}$ ; banda de deformação C-C e/ou C-O de éster em  $1175\text{ cm}^{-1}$  e bandas de deformação C-C características de benzeno monossustituído em  $695$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2).

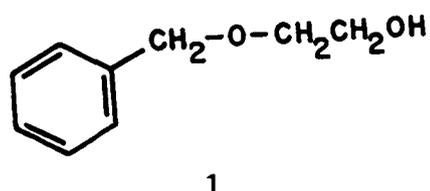
Os dados de CG/MS mostraram que a  $\gamma$ -lactona apresenta-se com um grau de pureza de 79,8%. O restante de 20,2%, deve-se a presença dos reagentes e/ou produtos laterais que se formaram durante a reação. Assim, a Figura 6 (CG/MS) mostra a presença de quatro compostos, que aparecem com os tempos de retenção 1,446; 4,866; 5,522 e 6,173 min. e percentagens relativas de 7,8; 79,8; 6,9 e 5,3% respectivamente.

O espectro de massa do composto com tempo de retenção de 1,446 min. mostra a presença de um íon molecular e m/e 108 e fragmentos em m/e 91,77. Estes resultados nos leva a concluir, que este composto é o álcool benzílico (%) que é um dos reagentes utilizados na preparação da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona (Figura 5), e que está presente uma porcentagem de 7,8%.

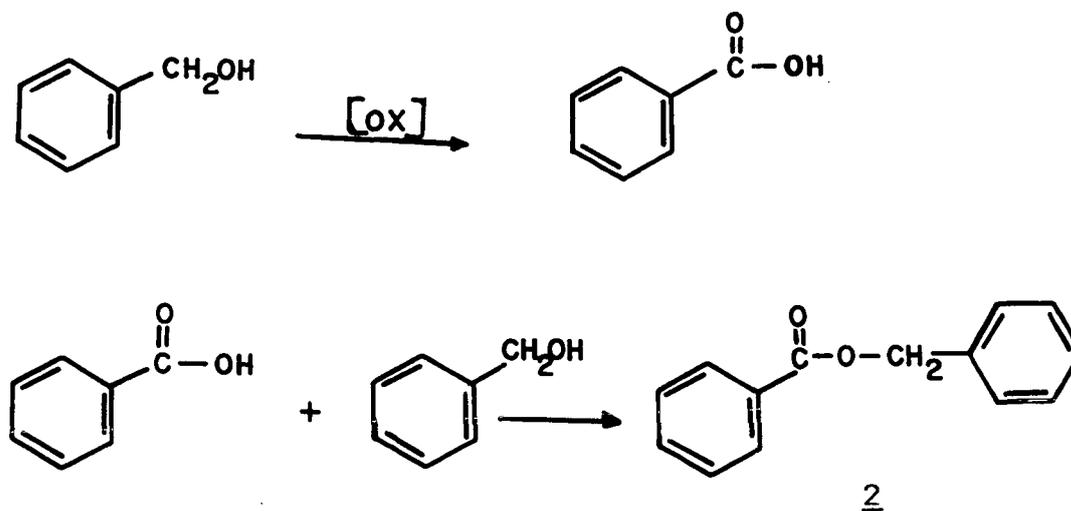


m/e 108

O espectro de massa do composto com tempo de retenção 5,525 min. apresenta um íon molecular em m/e 152 e fragmentos principais em m/e 120, 107, 91 e 77, que provavelmente correspondem ao produto 1. Este composto está presente como impureza e representa uma percentagem de 6,9% (Figura 5).



O espectro de massa do composto com tempo de retenção de 6,174 min. apresenta um íon molecular em m/e 212 e fragmentos principais em m/e 105, 106, 91 e 77. Acredita-se que este composto é o benzoato de benzila (1) e que aparece como um produto lateral. Este éster pode ser formado através da sequência de reações mostrada no esquema XII e está presente com uma percentagem relativa de 5,3%.



Esquema XII - Formação do benzoato de benzila a partir do álcool benzílico.

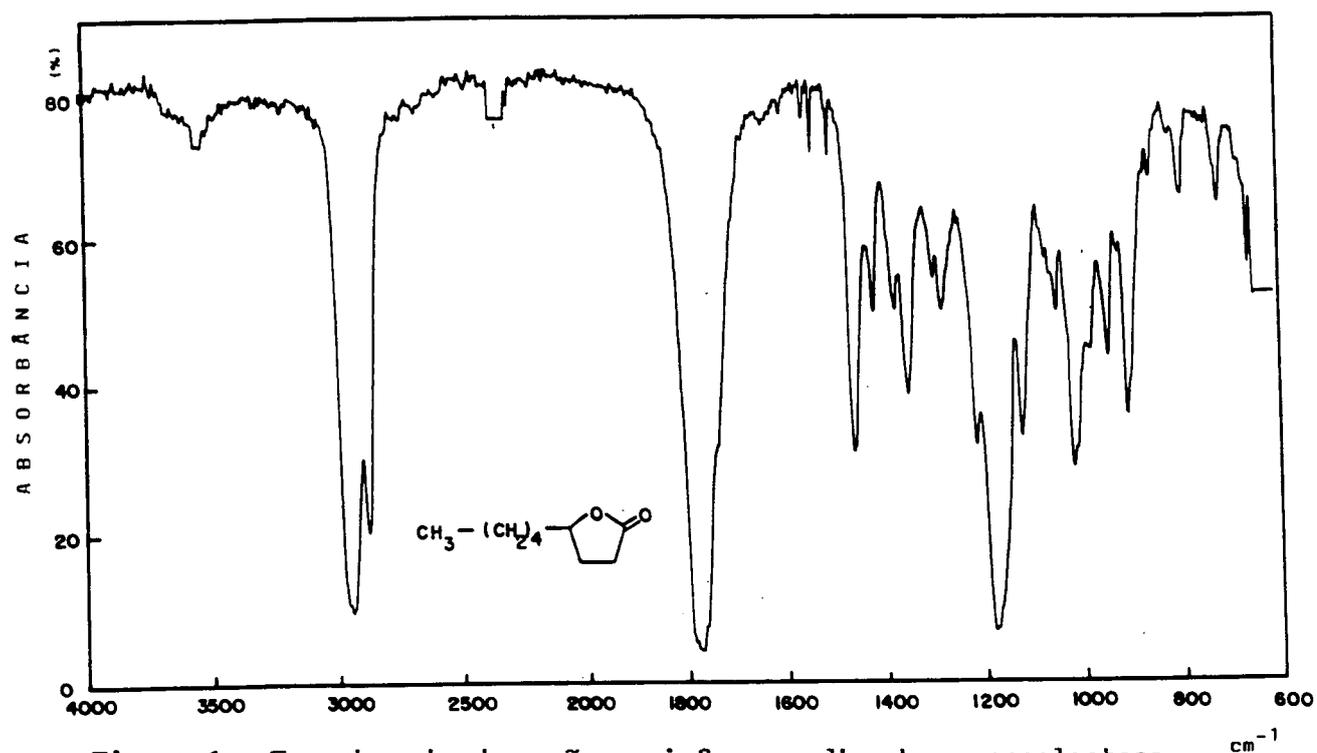


Figura 1 - Espectro de absorção no infravermelho da  $\gamma$ -nonalactona

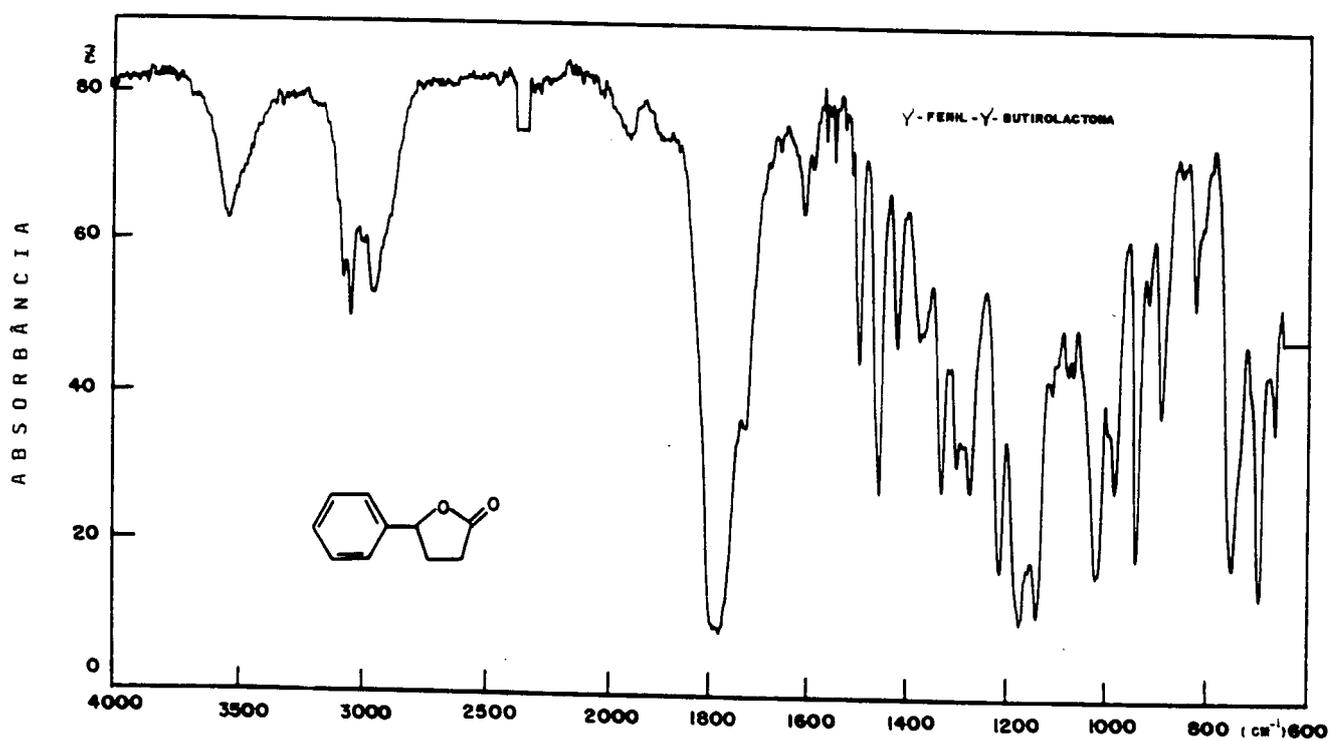


Figura 2 - Espectro de absorção no infravermelho da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona.

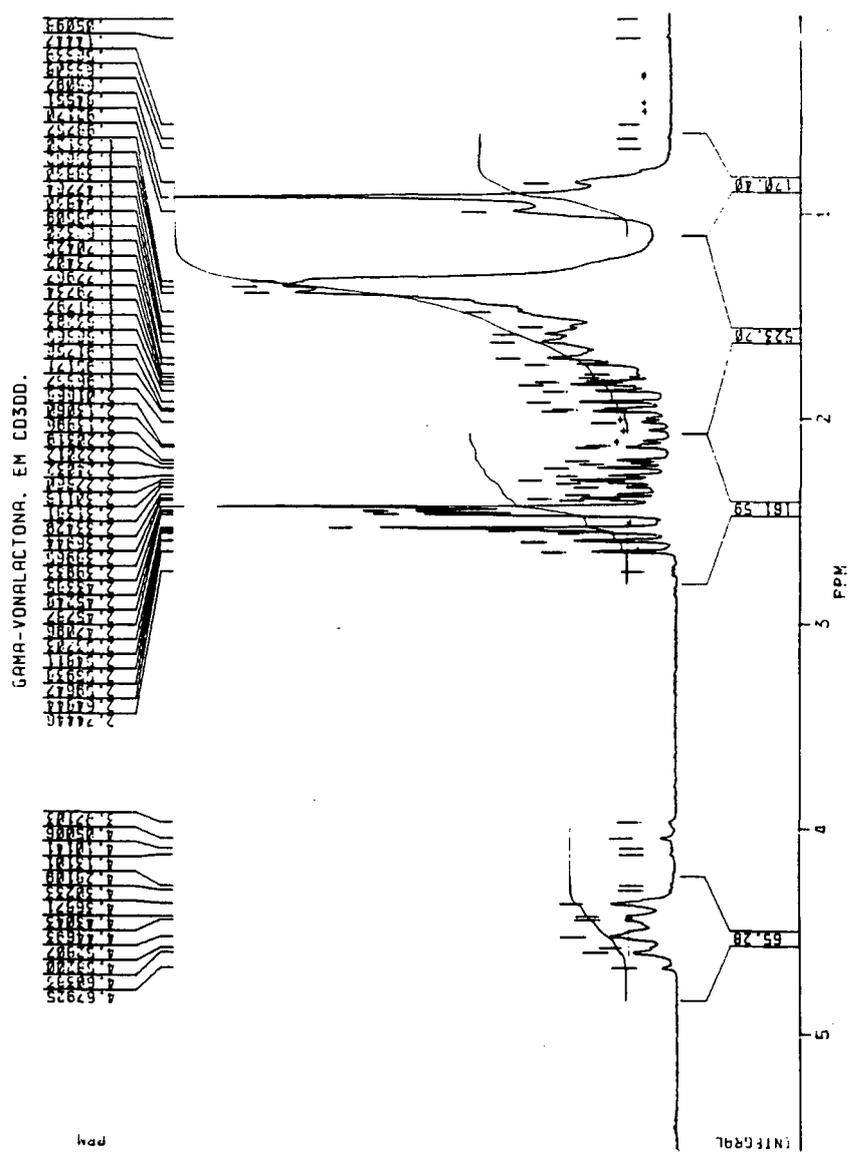


Figura 3 - Espectro de absorção de  $^1\text{H-RMN}$  da  $\gamma$ -nonalactona.

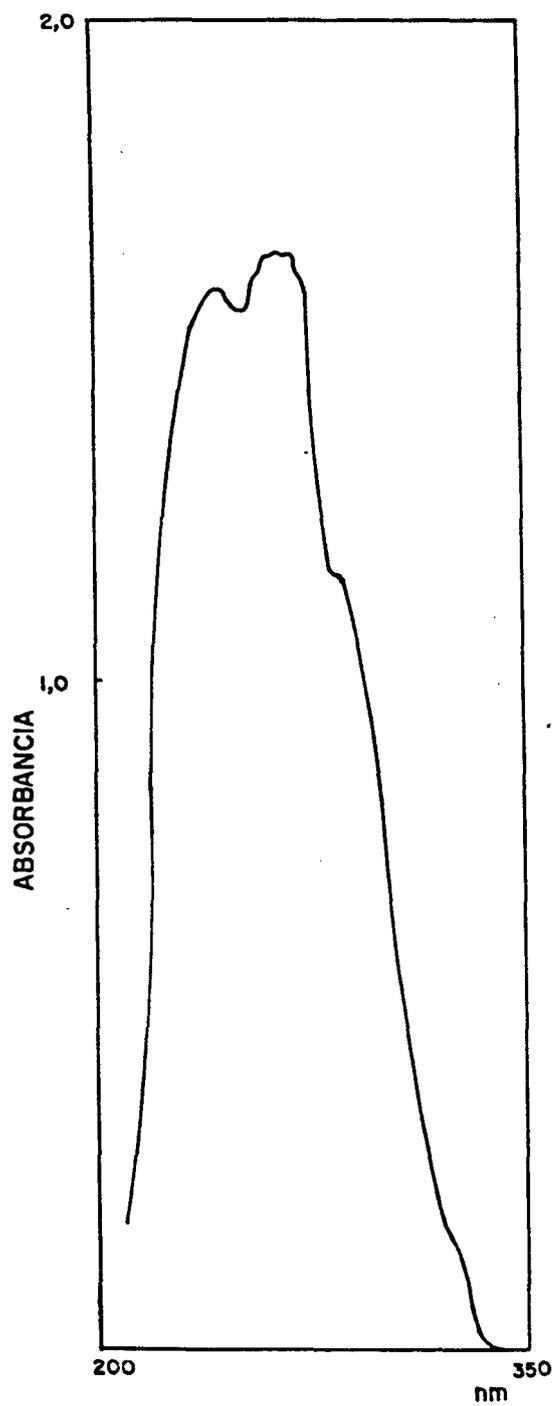


Figura 4 - Espectro de absorção no ultra-violeta da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona.  $1 \times 10^{-4}$  M a 25°C em MeOH.

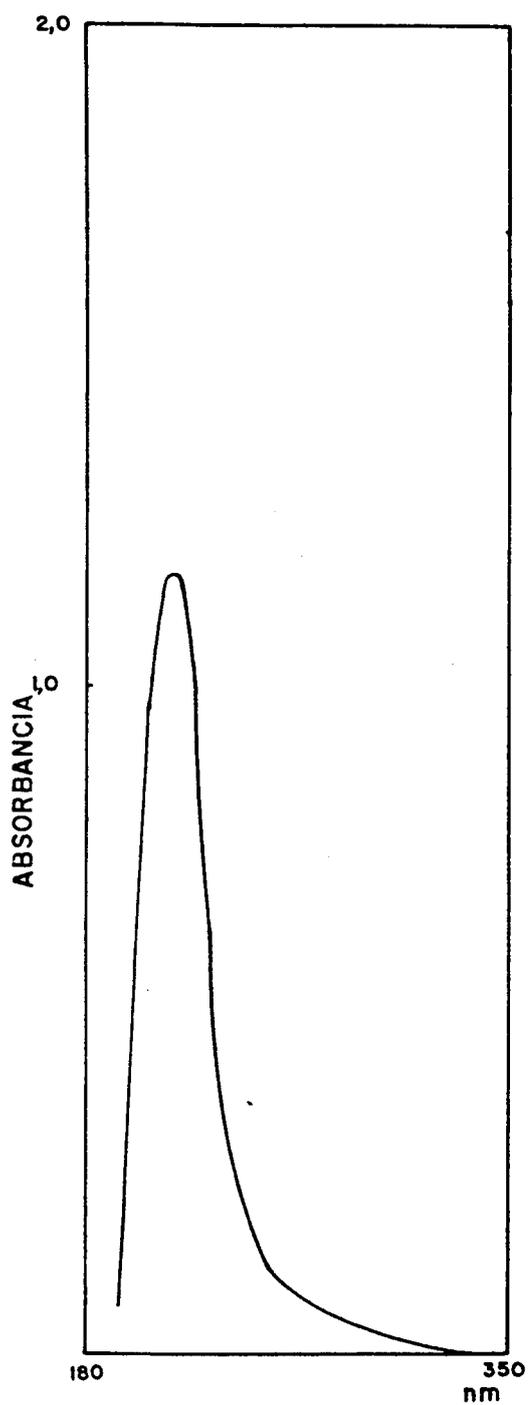


Figura 5 - Espectro de absorção no ultra-violeta da  $\gamma$ -nonalactona.  $1 \times 10^{-4}$  M a  $25^{\circ}\text{C}$  em MeOH.

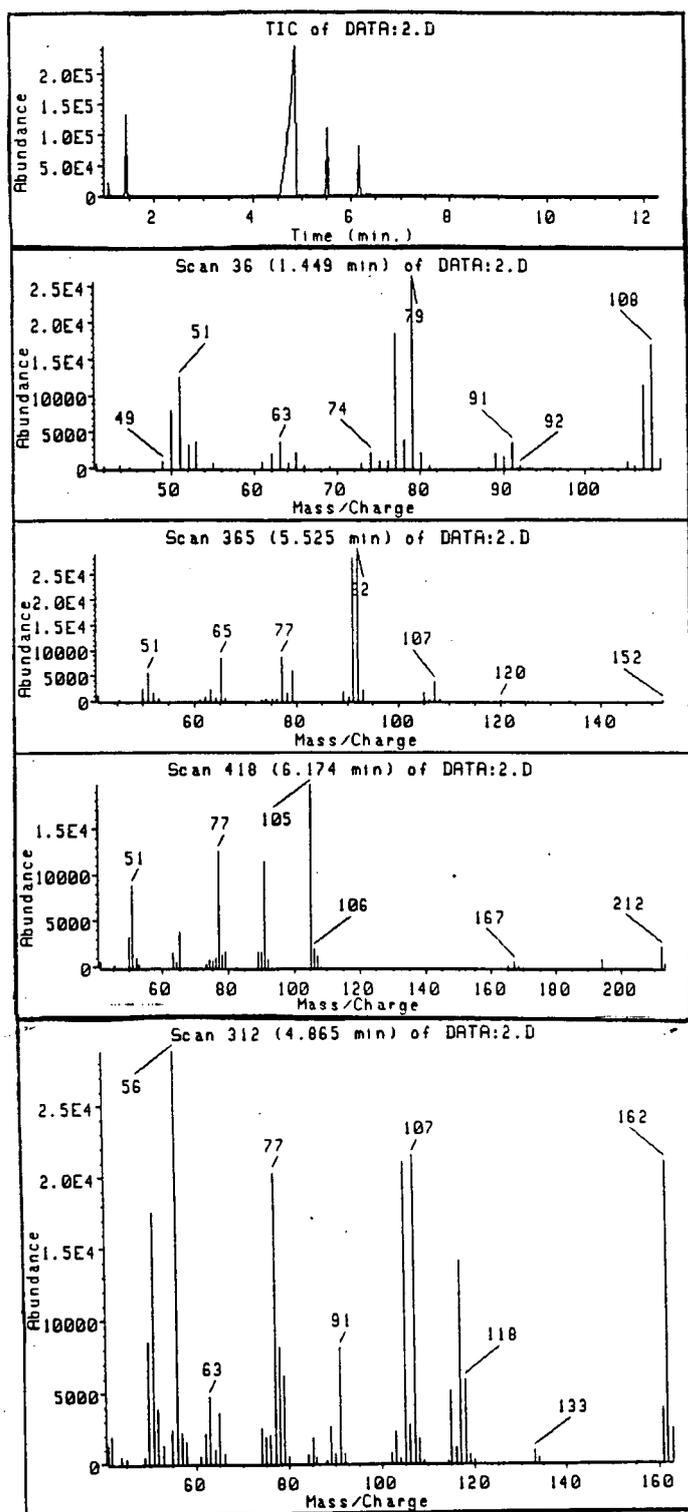
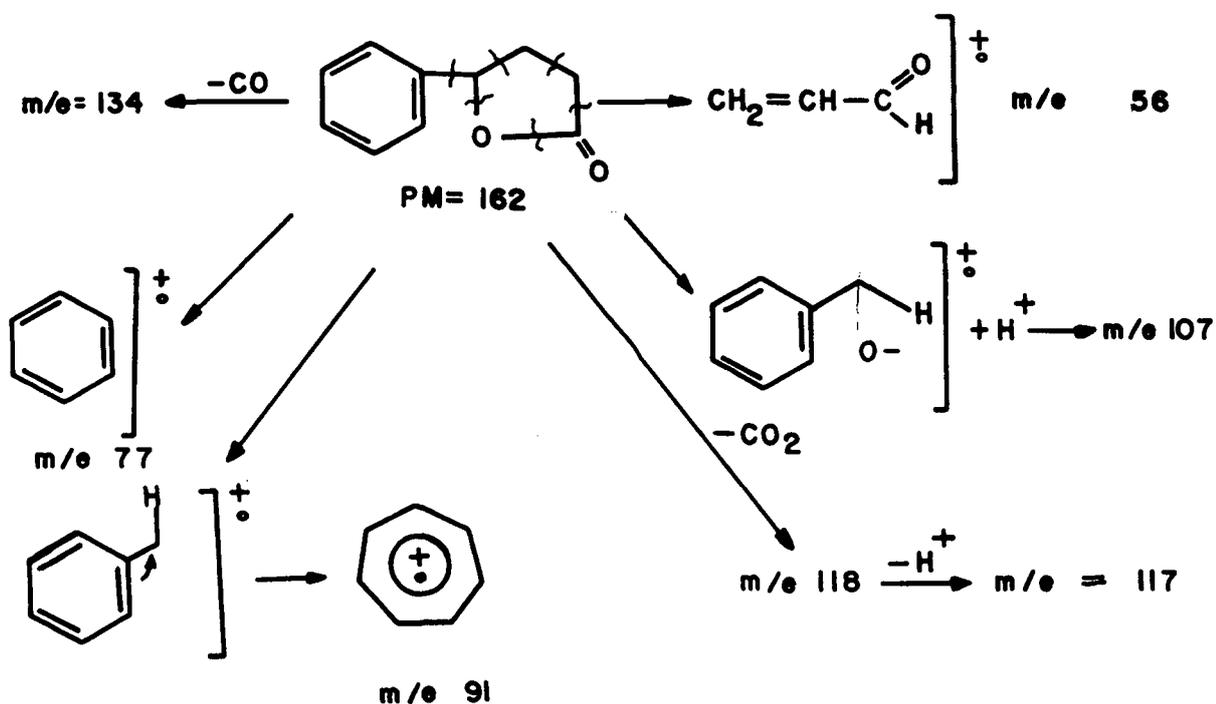


Figura 6 - Espectro de massa e de cromatografia gasosa (CG/MS) da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona

O ácido benzóico, um dos compostos necessários para se obter o éster 2, poderia estar presente como uma impureza do reagente (álcool benzílico) ou ter se formado durante a reação, já que as condições para uma oxidação são bastante favoráveis (presença do peróxido e alta temperatura).

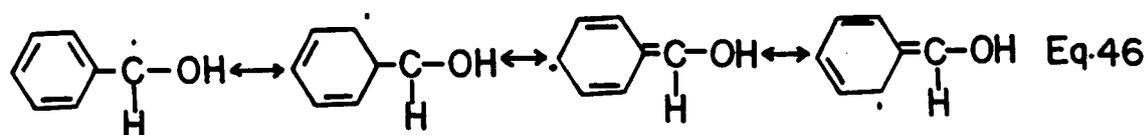
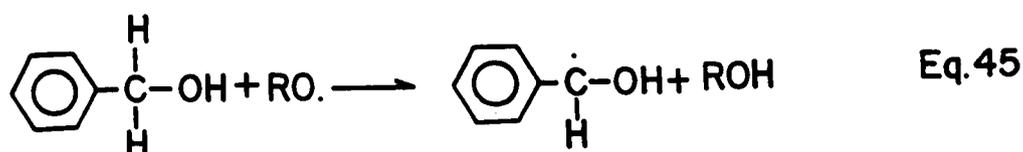
O espectro de massa do composto com tempo de retenção 4,864 min. mostra a presença de um íon molecular em  $m/e$  162 e fragmentos principais em  $m/e$  117, 108, 91, 77 e 56 (Esquema XIII, Figura 6). Este composto corresponde ao produto desejado, que é a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona, e está presente com uma percentagem de 79,8%.



Esquema XIII - Principais fragmentos no espectro de massa da  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona.

O método de obtenção das  $\gamma$ -lactonas é válido, só que deve-se ter um método de destilação à vácuo eficiente, para que não haja perdas do produto. Para a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona não foi possível a separação do composto puro, foi feito o espectro de massa acoplado a cromatografia gasosa, e verificou-se que o produto foi obtido com 79,8% de pureza.

Uma explicação provável da diferença na pureza da obtenção de  $\gamma$ -nonalactona e  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona poderia ser a diferença na estabilidade dos radicais livres formados pela reação entre o iniciador e o álcool correspondente. No caso do álcool benzílico o radical livre formado é grandemente estabilizado por ressonância, e isto pode ser observado nas equações abaixo (Equações 45 e 46);



Sugere-se que o radical pode ter um tempo de vida suficiente para reagir com oxigênio e outros compostos presentes em menor concentração que o álcool, e pode dar produtos secundários. No entanto, este fato deve ser mais estudado a fim de se obter uma melhor informação e conhecimento desta importante reação.

Para melhorar o rendimento das  $\gamma$ -lactonas seria necessário abaixar a temperatura de adição do peróxido de t-butila

para 140°C, pois o tempo de meia-vida do radical t-butilperoxi à 140°C é maior.

Futuramente pretende-se fazer a reação com álcoois benzílico substituídos, álcool amílico, bem como outros testes variando a concentração do álcool.

#### IV. CONCLUSÃO

As principais conclusões deste trabalho são:

1. A temperatura de adição do peróxido de t-butila foi muito alta, o que pode ter diminuído o tempo de meia-vida do radical t-butilperoxi, necessário para iniciar a reação.
2. A reação do n-hexanol ou álcool benzílico com o ácido acrílico teve um rendimento superior ao da mesma reação feita com acrilato de metila.
3. O uso de excesso de álcool leva a um aumento no rendimento da  $\gamma$ -lactona.
4. É difícil obter a  $\gamma$ -fenil- $\gamma$ -butirolactona pura utilizando o método de adição radicalar de alcoois primários ao ácido acrílico ou acrilato de metila.
5. A  $\gamma$ -nonalactona foi obtida com um bom grau de pureza o qual foi confirmado por espectroscopia de UV, IV e  $^1\text{H}$  RMN.
6. É viável preparar  $\gamma$ -lactonas através deste método, desde que algumas condições experimentais tais como a temperatura e o tempo de adição do peróxido de t-butila bem como a concentração das espécies reagentes, sejam devidamente controladas.

7. Outras  $\gamma$ -lactonas serão preparadas utilizando este método

## B I B L I O G R A F I A

01. ALLINGER, L.N. et alii; Química Orgânica. 2ª ed. Rio de Janeiro, 1978.
02. HENDRICKSON, B.J. et alii; Organic Chemistry. 3ª ed., 3ª ED., Rio de Janeiro, Pg. 815-819, 1970.
03. THIJS, L. et alii; Recl.Trav.Food.Chem. Pays-Bas , 105: 327-332, 1986.
04. SCHU, C. & MOOKHERJEE, B.D.; J.Agric.Food.Chem., 33 : 1107-1109, 1985.
05. MARIN, M.; Memorias del Simposio Apimondia de Apiterapia, Madrid, noviembre de 1974.
06. PROPAUCO, S.A.; Memorias del XXIII Congreso Internacional de Apicultura, 1971.
07. KIVALINA, V.P. et alii.; Memorias del XXV Congreso Internacional de Apicultura, 1975.
08. CUELLAR, C.A. & ROJAS, N.M.H.; Rev.Cubana.Form. 21(3): 365-372, 1987.

09. HATTORI, R. et alii.; R. Takasago Perfumery, Co Ltd, 5-36, Tóquio-Japan.
10. WINTER, M. et alii; Helv.Chem.Acta, 45:1250, 1962.
11. DEMOLE, E. & WINTER, M.; Helv.Chem.Acta., 45:1256, 1962.
12. KONDO, K. et alii; Tetrahedron Lett, 2275, 1975.
13. UTAKA, M. & TAKEDA, A.; Chem.Lett, 6:911-912, 1983.
14. BIEDE, S.L. & HAMMOND, E.G.; Journal of Dairy Science. vol. 62, nº 2, 1979.
15. COLVIN, E.W. et alii; J.Chem.Soc., Perkin Trans I, 1973, 1989.
16. WELCH, S.C. et alii; J.Org.Chem., 45:4077, 1980.
17. MORRISON, T.R. et alii; Organic Chemistry. 3ª ed. Bonston, 1974.
18. URRY, W.H. et alii; J.Am.Chem.Soc., 76:450, 1953.
19. GUTSCHE, C.D.; Química dos compostos carbonílicos. 1ª ed. São Paulo, 1969.
20. PANFIL, I., BELZEKI, C. et alii; Tetrahedron, 45:233-238, 1989.

21. PANIL, I. & CHMIELEWSKI, M.; Tetrahedron, 41:4713, 1985.
22. PANFIL, I., CHMIELEWSKI, M. et alii; Heterocycles, 24:  
1609, 1986.
23. PANFIL, I., BELZEKI, C. et alii; J.Carbohydr.Chem., 6:463,  
1987.
24. LEHMANN, J.; MARQUARDT, N.; Synthesis, Pg. 1064, 1987.
25. IHDE, A.; International Symposium on Free Radicals. C&EN,  
Pg. 90, oct. 3, 1966.
26. BALLESTER, M.; International Symposium on Free Radicals.  
Barcelona (spain), Pg. 98, oct. 3, 1966.
27. SYKES, P.; Guia de Mecanismos da Química Orgânica, 2ª ED.  
1969.
28. RALEY, F.F. et alii; J.Am.Chem.Soc., 70:1336, 1948.
29. HUYSER, E.S. & BREDEWEG, C.J.; J.Am.Chem.Soc., 86:2401 ,  
1964.
30. BEEL, E.R. et alii; J.Am.Chem.Soc., 72:337, 1950.
31. GOH, S.H. & ONG, S.H.; J.Chem.Soc.(B), 870, 1970.
32. HUANG, R.L., GOH, S.H. et alii; The Chemistry of Free Ra-  
dicals. 2ª ED. Pg. 54-55; 62-65, 1974.
33. WALLING, C.; International Symposium on Free Radicals Some  
Chemistry of Alkoxi Radicals, Columbia University. Pg. 97,  
oct 3, 1966.