

Reações de Fotoquímica de difenildioxeno e *trans*-estilbeno com as *orto*-naftoquinonas nor-beta-lapachona e beta-lapachona

Bauer de Oliveira Bernardes (PG), Andrea Rosane da Silva, e Aurélio B. B. Ferreira* (PQ) (aureliobf@uol.com.br)

Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 23851-970.

Palavras Chave: nitroalcanos, *o*-quinona, beta-lapachona.

Introdução

Reações de fotocicloadições entre olefinas e *o*-quinonas estão descritas na literatura, na formação de oxetanas (cicloadição [2+2] conhecida como reação de Paterno-Büchi) e/ou dioxenos (cicloadição [2+4], aduto de Schönberg¹).

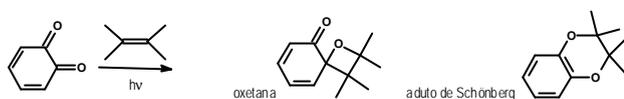


Figura 1- Produtos de fotoquímicas entre olefinas e *o*-quinonas.

A β -lapachona (β -lap) e a nor- β -lapachona (NB) são *o*-naftoquinonas naturais com interesse farmacológico, atribuídos a diversas propriedades farmacológicas tais como tripanomicida, virucida e anti-tumoral, entre outras². Ambas as substâncias são obtidas a partir do produto natural lapachol, encontrado em abundância na família de bignoneáceas, com destaque para os ipês.

Neste trabalho analisamos reações fotoquímicas da NB na formação de dioxenos comparadas aos resultados obtidos com β -lap, usando as olefinas *trans*-estilbeno (TE) ou difenildioxeno (DFDX).

Resultados e Discussão

O lapachol foi extraído de serragem de árvores não selecionadas de ipê, em geral obtidas como sobras em lojas de marcenaria e identificado por ponto de fusão e análises espectroscópicas. A β -lap foi sintetizada a partir do lapachol pela adição de H₂SO₄ conc., seguida de recristalização em água/etanol e cromatografia delgada com eluente de Hex:AcOEt (9:1), com rendimento de 88%, enquanto a NB foi preparada da mesma forma (rendimento de 59%) a partir do nor-lapachol, este obtido do lapachol de acordo com a literatura³.

As quinonas foram dissolvidas em tubos de ensaio (1mmol) contendo benzeno (10 mL) e 2,5 mmol de TE ou DFDX, deaerada com N₂, e então irradiada com lâmpada alógena de 150 W, por 2 dias, usando vidro colorido para filtrar a transmissão em comprimentos de luz acima de 400 nm, de forma que somente as quinonas fossem excitadas. Além disso, foi colocado um recipiente com água entre a lâmpada e as amostras, resfriados por ventilador, para absorção

parcial de raios infravermelhos, evitando o aumento da temperatura da solução (entre 30-40 °C).

Com o uso de difenildioxeno observamos cicloadição [2+4] em bons rendimentos, entretanto, na reação com TE ou não ocorre reação (β -lap) ou há formação de mistura complexa (NB) com grande parte de quinona remanescente.

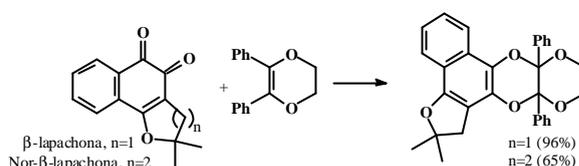


Figura 2- Reações fotoquímicas entre DXBL e as *o*-quinonas β -lap e NB.

Realizamos cálculos de mecânica molecular, com os programas ph4 e Mopac 6.0 que sugeriram haver pouca diferença entre a entalpia de reação para as olefinas TE ou DXBL, porém a presença de oxigênio ligado diretamente sobre as olefinas parece favorecer a reatividade nessas reações, sugerindo a formação birradicalar de intermediários.

Os produtos foram elucidados por análises espectroscópicas.

Conclusões

O difenildioxeno é um excelente reagente para fotocicloadições com *o*-quinonas, podendo servir de grupo de proteção para essa classe de substâncias, uma vez que forma acetais passíveis de remoção em meio ácido. Além disso, ocorre inversão de polaridade em naftoquinonas, deixando de ser um grupo retirador de elétrons (quinona) para ser um grupo que aumenta a densidade eletrônica no anel aromático.

Esse foi o primeiro estudo de reações fotoquímicas com a NB.

Agradecimentos

Ao CNPq.

1 Kopecký, J. – Organic Photochemistry: A visual approach, Ed. VHC, 1992. b) Ho, J-H et al – J. Photoch. Photob A: Chemistry, **2001**, 138, p 111-22.

2 a) Dubin, M; Villamil, SHF; Stoppani, AOM - Medicina (Buenos Aires), **2001**, 61, p343. b) Molfetta, F.A., et al – Eur. J. of Med. Chem. **2005**, 40, p329-38.

3 Fieser, LF e Fieser, M- JACS, **1948**, 70, p3215-22.