

Síntese e Fotoquímica no Estado Estacionário de N-acil Derivados de Isatina em Presença de Olefinas e em Diferentes Solventes Orgânicos.

Alexander Azevedo Benac (IC)¹, Janaina de Faria Rodrigues (PG)¹, Francisco de Assis da Silva (PQ)^{*1} e José Carlos Netto Ferreira (PQ)²

1. Departamento de Química – UF Rural RJ – Antiga Rio - São Paulo Km 47, Seropédica, RJ. (fasilva@ufrj.br)

2. Lablaser - Instituto de Química – UFBA – Campus Ondina – CEP: 40170-290, Salvador, Ba.

Palavras Chave: Síntese, Fotoquímica, Isatina.

Introdução

A isatina e seus derivados têm sido amplamente estudadas devido, principalmente, ao seu amplo espectro de atividades biológicas¹ e à sua utilização tanto na síntese de corantes² como de fármacos³. Na natureza, a isatina é encontrada em alguns gêneros de plantas (Isatis, p. ex.)⁴ e, também como um componente da glândula da garganta de sapos e, em humanos, como derivado metabólico da adrenalina⁵. A presença de dois grupos carbonilas vicinais, sendo um deles um grupo amida, torna a isatina um alvo atrativo para modificações estruturais, tanto em relação à possibilidade de apresentar e/ou potencializar propriedades farmacológicas quanto a possíveis mudanças em sua fotólise, alterando a multiplicidade e o caráter de estado excitado ($n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$) envolvidos. Em trabalho recente⁶, observou-se a atividade antinociceptiva e antiinflamatória de Nacil derivados sintetizados em nosso laboratório. No presente trabalho descrevemos a síntese, por acilação, de N-benzoil-isatinas e posterior irradiação em presença de diferentes olefinas e meios reacionais.

Resultados e Discussão

As isatinas N-substituídas foram sintetizadas através da reação de Schotten-Baumann, que é a reação de benzoilação de amins aromáticas. No método, o composto amino ou seu sal é dissolvido em um ligeiro excesso de solução de hidróxido de sódio, em seguida adiciona-se um pequeno excesso de cloreto de benzoila e, então, a mistura é agitada vigorosamente até que o derivado se separe como um sólido. Os espectros de RMN ¹H e ¹³C, IV e CG/EM demonstram que as substâncias obtidas foram as desejadas e com alto grau de pureza.

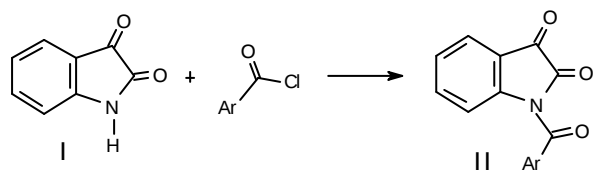


Figura 1. Formação de N-benzoil-isatinas

29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

As irradiações foram feitas em presença de cicloexeno, hexeno, 1-metil-ciclopenteno, *trans*-estilbeno, β -nitro-estireno, fenol em CH₃CN, CH₂Cl₂ e 2-propanol. Soluções com concentração 1:10 p/p de isatina:olefina, em tubo de Pyrex, foram degasadas e colocadas sob irradiação a 300 nm por até 48 horas. A análise dos produtos se fez, principalmente, por RMN ¹H e CG/EM.

De forma diversa da isatina e da metil isatina⁷, a presença de substituintes acila no nitrogênio altera a fotoquímica do sistema. Como já constatado⁶, a análise das soluções irradiadas demonstra a formação de baixos percentuais de produtos, mesmo após longos períodos de irradiação. Alguns resultados observados são: (i) formação de pinacol a partir de derivados *para* e *meta*-MeO quando irradiados em 2propanol. Estes se originam, muito provavelmente, a partir do radical cetila formado pela carbonila não amídica; (ii) Estes mesmos substratos, quando irradiados em acetonitrila e em presença de *trans*-estilbeno, sensibilizam a isomerização a *cis*-estilbeno; (iii) o derivado *para*-fluorado aparenta ser o mais reativo das isatinas empregadas.

Conclusões

Nas reações de Nsubstituição os rendimentos são bons, estando o radical benzoil ligado tanto doadores quanto a retiradores de elétrons.

Consolida-se a observação de que grupos Nbenzoil alteram o caráter de transferência de carga do estado excitado destes derivados, diminuindo a velocidade de reação.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES e FAPESB.

¹ Singh, B.; Sharma, R.; Sareen, K.N.; Sohal, M. S.; *Enzyme*; **1977**, 22, 256.

² Sumpter, W. C.; Miller, F.M.; *In The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; New York; **1954**.

³ Popp, F.D.; *Adv. Heterocyclic Chem.*; **1975**, 18, 1.

⁴ Bergmann, J.; Lindström, J.O.; *Tetrahedron*; **1985**, 41, 886.

⁵ Wei, L.; Wang, Q.; Liu, X.; Yaowu Fenxi Zazhi; **1982**, 2, 288.

⁶ Rodrigues, J.F.; Vignoli, T.; Vandrlinde, F.A.; Côrtes, W.S.; Silva, F.A.; Netto Ferreira, J.C.; 28^a Reunião Anual da SBQ; **2005**, FT11.

⁷ Silva, M. T., Netto-Ferreira, J. C. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2004**, 162, 225.