

Adição de alil-índio à naftoquinona *nor*- β -lapachona

Silva, A. R. (PG), Bernardes B. O. (PG), Ferreira, A. B. B. (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: naftoquinona, reações de adição.

Introdução

Alil-índio tem sido muito utilizado em reações em meio aquoso (do tipo *Barbier*), com uma grande variedade de grupos funcionais como aldeídos, cetonas, anidridos, ácidos orgânicos, etc¹. Outros metais como estanho e zinco também podem ser utilizados para a alilação, mas quando usa-se o índio, não é necessário catalise nem ultra-som^{2,3}

A β -lapachona (1) (fig. 1) é uma α -naftoquinona que desperta grande interesse, devido a diversas atividades biológicas, como por exemplo antitumoral e antifúngica⁴.

Reações de adição de organometálicos à naftoquinonas tem sido realizadas pelo nosso grupo.⁵ Estas indicam uma seletividade no processo, na tentativa de entender melhor por que isto acontece, foi feita alilação da *nor*- β -lapachona (2) (fig. 1), e cálculos de modelagem molecular comparando-se com os resultados obtidos anteriormente.

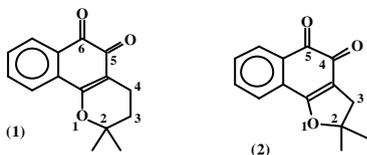


Figura 1. β -lapachona (1) e *nor*- β -lapachona (2)

Resultados e Discussão

Os reagentes utilizados foram, brometo de alila (C_2H_3Br), índio em pó (estes dois em excesso) e *nor*- β -lapachona (2). A reação foi feita em etanol e água (1:1), permanecendo sob agitação magnética a temperatura ambiente por 72h. obteve-se um único produto.

As moléculas foram desenhadas no programa de mecânica molecular PH4, e os cálculos semi-empíricos (PM3) feitos com o MOPAC 6.0.

Tabela 1. Resultados obtidos por modelagem.

Quinona	átomo	Coef. LUMO	Densidade
(1)	C-5	-0,22185 (Pz)	3,6945
	C-6	-0,25745 (Pz)	3,7199
(2)	C-4	0,25101 (Pz)	3,6812
	C-5	0,26094 (Pz)	3,7263

Observa-se que os carbonos com maiores coeficientes de LUMO são C-6 na β -lapachona e C-5 na *nor*- β -lapachona, e embora a densidade eletrônica nestes átomos seja maior, verificou-se que a adição ocorre exclusivamente nestes átomos. De acordo com os resultados experimentais obtidos anteriormente na alilação, benzilação e propargilação da β -lapachona, gerando álcoois terciários.

Como a *nor*- β -lapachona tem um carbono a menos, seria possível a adição em C-4, pois o impedimento estérico neste caso seria menor, mas isto não ocorreu.

Comparando-se os calores de formação calculados dos possíveis produtos (reação com *nor*- β -lapachona) (fig. 2), constata-se que eles são praticamente iguais, o que justificaria a adição em qualquer uma das carbonilas.

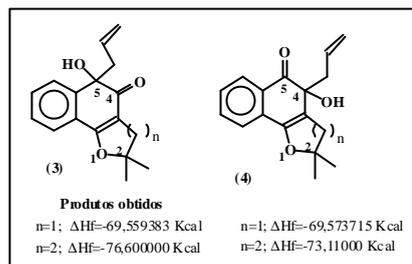


Figura 2. Produtos calculados.

Conclusões

Verificou-se que esta reação também é regioseletiva, mesmo quando alil-índio é utilizado em excesso, pois somente um produto, com adição em C-5 foi formado.

Agradecimentos

CAPES e CNPq.

¹ Nair, V.; Jayan, C. N. & Ros, S. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9453.

² Li, C. J. & Chan, T. H. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 11149.

³ Augé, J. et al. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 679, 79.

⁴ Ferreira, V. F.; Silva, M. N. & Souza, M. C. B. V. *Quim. Nova*, **2003**, 26(3), 407.

⁵ Silva, A.R. et al – 28ª RASBQ, **2005**, QO-036.