

Estudo Teórico da Regioquímica da Reação de Diels-Alder de Naftoquinonas com Ciclopentadieno

Ânderson Azeredo Souza (IC), Mariele Velho Ávila (IC), Carlos Willian Feltrin (C) e Luiz Antonio Mazzini Fontoura* (PQ). Imazzini@uol.com.br

Curso de Química – Universidade Luterana do Brasil (ULBRA)

Palavras Chave: Diels-Alder, cicloadição [4+2], naftoquinonas, tautomeria, AM1

Introdução

Naftoquinonas, além das diversas aplicações nas áreas de corantes e fármacos, são importantes intermediários sintéticos. Excelentes dienófilos, são precursores de sistemas policíclicos mais complexos através de reações de Diels-Alder. Naftoquinonas apropriadamente substituídas derivadas da naftazarina (**1**) apresentam tautomeria, o que possibilita a formação de diferentes regioisômeros em cicloadições. Nestes casos, o produto majoritário não necessariamente é formado a partir do tautômero mais estável. As quinonas **2 a 6** são exemplos conhecidos, e formam produtos de cicloadição *endo* preferentemente a partir do tautômero **b**¹⁻³.

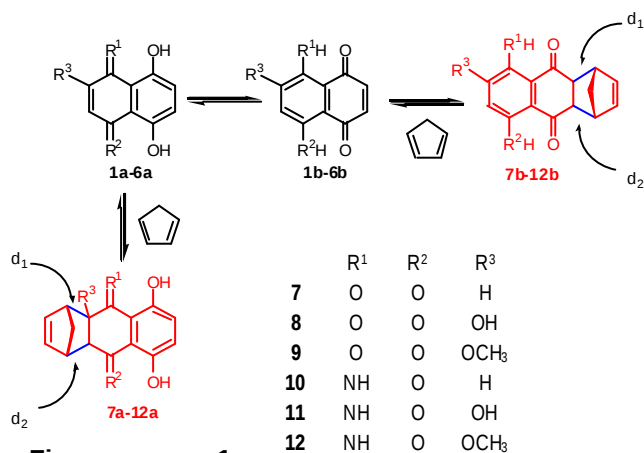


Figura 1. Tautomeria e reação de Diels-Alder da naftazarina e derivados com ciclopentadieno.

Neste trabalho, estudamos a regioseletividade de cicloadições [4+2] dos compostos **1-6** com ciclopentadieno por cálculo AM1 (Pc Spartan Plus). Para tanto, os *endo*-cicloaductos **7-12a** e **7-12b** foram submetidos a otimizações de geometria com comprimentos de ligação d_1 e d_2 restritos entre 1,5 e 3,1 com incrementos de 0,2 Å (figura 1). Superfícies de potencial foram construídas e o ponto de sela foi tomado como uma aproximação do estado de transição. Além disso, os mesmos cicloaductos e os respectivos precursores também tiveram suas geometrias otimizadas livres de qualquer restrição.

Resultados e Discussão

A energia de ativação envolvida na tautomeria é baixa, de tal forma que o princípio de Curtin-Hammet pode ser aplicado. A figura 2 apresenta exemplos de diagramas de energia para as cicloadições sobre os dois tautômeros em equilíbrio. Neles, observa-se que o estado de transição da cicloadição sobre o tautômero **b** é sempre menos energético. Nas quinonas β -substituídas, além da possibilidade de impedimento espacial, o efeito doador de elétrons do substituinte deve aumentar a energia de LUMO, o que explica o resultado. Os dois possíveis ET tiveram suas frações molares (x_i) calculadas a partir de seus calores de formação através da equação de Boltzman (300 K). Para **8 e 9**, x_B é igual a 0,94 e 0,95 respectivamente. Para **10-11**, x_B é igual a 1,00. Os resultados obtidos estão de acordo com dados experimentais da literatura¹⁻³.

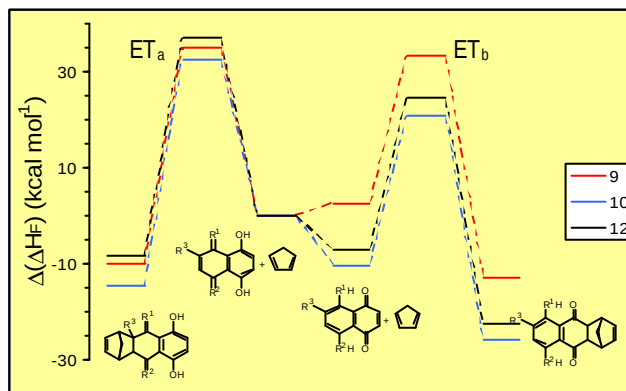


Figura 2. Energia relativa (kcal mol⁻¹) x coordenada de reação: cicloadição [4+2] entre ciclopentadieno e derivados da naftazarina.

Conclusões

O estudo teórico mostra que a energia de ativação que leva à cicloadição sobre o tautômero **b** é menor e deve comandar a regioquímica da reação.

¹ Fieser, L.; Dunn, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 1016. Kelly, T.; Saha, J.; *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3679.

² Fariña, F.; Paredes, M.; Stefani, V.; *Tetrahedron* **1986**, 42, 4309.

³ Maia, M.S.; Feltrin, C.W.; Stefani, V.; Fontoura, L.A.M.; 26^o RASBQ Livro de Resumos, Poços de Caldas, 2003.