

Síntese do 2,4-dinitrofenilidrazona de 1-fenilprop-2-en-1-ona via deslocamento sigmatrópico 1,5 de hidrogênio na isomerização Azo-Hidrazo.

Edikarlos M. Brasil^{1*} (PG), Ewerton A.S. da Silva¹ (PG), Cláudio N. Alves¹ (PQ), Oscar A.S. Romero¹ (PQ). e-mail: edykarlos_brasil@yahoo.com.br

¹Curso de Pós-graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa 01.66075-110. Belém, PA, Brasil.

Palavras Chave: hidrazona, azoalqueno, mecanismo sigmatrópico, DFT.

Introdução

Dondoni¹ foi o primeiro a observar a isomerização Azo-Hidrazo no sistema azoalqueno, o qual é caracterizado pelo grupo azo (N=N) conjugado à dupla ligação olefínica (C=C). O conhecimento desta isomerização tem nos conduzido à síntese do 2,4-dinitrofenilidrazona de 1-fenilprop-2-en-1-ona (hidrazona **4**) e também à possibilidade de desenvolvermos um estudo teórico do mecanismo reacional.

Neste sentido, para a etapa final da síntese realizada neste trabalho, o mecanismo proposto, deslocamento sigmatrópico 1,5 de hidrogênio, será estudado com base na teoria do funcional da densidade (DFT) usando B3LYP/6-31++G(d,p), empregado na obtenção dos parâmetros cinéticos e da assincronidade.

Resultados e Discussão

A primeira etapa na síntese da hidrazona **4** (Figura 1) se deu através de uma reação de condensação da cetona bromada **1** com o 2,4-DNFH gerando a hidrazona **2** com excelente rendimento. Esta foi submetida à eliminação 1,4 na presença de carbonato de sódio para a formação do azoalqueno **3**, que em seguida isomerizou-se ao produto final da síntese apenas sob aquecimento.

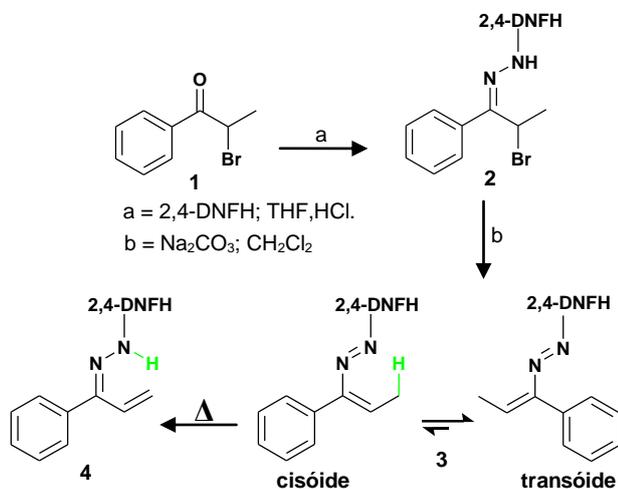


Figura 1. Etapas da síntese da hidrazona **4**.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Esta isomerização Azo-Hidrazo tem sido perfeitamente confirmada por técnicas espectrais (RMN ¹H e COSY).

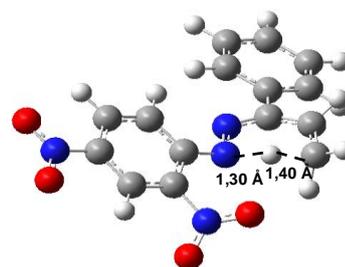


Figura 2. Estrutura do TS na isomerização Azo-Hidrazo calculado com o método B3LYP/6-31++G(d,p).

A estrutura do TS (Figura 2) envolvido no mecanismo da etapa final da síntese da hidrazona **4** tem sido caracterizado por cálculos DFT. A assincronidade calculada 0,1 Å demonstra a maior proximidade de H--N em relação ao H--C no TS. Além disso, os parâmetros cinéticos (Tabela 1) sugerem claramente a elevada reatividade do azoalqueno **3** cisóide diante da reação de isomerização.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos em kcal/mol para o TS na isomerização Azo-Hidrazo calculados com o método B3LYP/6-31++G(d,p) em 298K.

ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
15,22	-6,14	17,05

Conclusões

A síntese da hidrazona **4** mostrou-se eficiente com excelente rendimento. Os resultados B3LYP/6-31++G(d,p) sustentaram satisfatoriamente a proposta de mecanismo deslocamento sigmatrópico 1,5 de hidrogênio, o que garantiu maior entendimento da reatividade do azoalqueno **3** cisóide na isomerização Azo-Hidrazo.

Agradecimentos

Aos laboratórios da UFPA: Síntese Orgânica - "Diels-Alder" e Modelagem Molecular.

¹Dondoni, A.; Rossini, G.; Mossa, G.; Caglioti, L. Azo-Hydrazo Conversion. Kinetics of Isomerization of 1-Tosylazocyclohexene to Cyclohexen-2-enone Tosylhydrazone *J. Chem. Soc (B)*, 1968.