

# Estudos sobre a Reatividade de Furanos Substituídos em Reações de Diels-Alder: Uma Abordagem Preliminar sobre a Síntese de Ftalonitrilos

Guilherme V. de Castro (IC),\* Tânia C. H. M. Lomazi (IC), Kleber T. de Oliveira (PQ).

\*gui\_englis2@hotmail.com

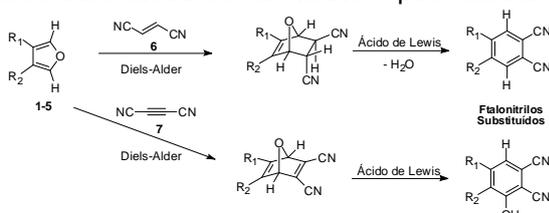
Centro de Ciências Humanas e Naturais - Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166 – Bangu – Santo André – SP, 09210-170.

Palavras Chave: Diels-Alder, Reatividade, Ftalonitrilos, Ftalocianinas e Terapia Fotodinâmica.

## Introdução

A reação de Diels-Alder pode ser considerada como uma importante ferramenta em química orgânica sintética, dado seu potencial de formação de ligação C-C e suas peculiaridades estereoquímicas.<sup>1</sup> Neste contexto, são propostos estudos sobre a reatividade de furanos substituídos 1-5 (dienos) e os dienófilos 6 e 7, visando selecionar os furanos mais reativos para síntese de ftalonitrilos (Esquema 1). Os ftalonitrilos são importantes estruturas monoméricas utilizadas na preparação de ftalocianinas cujas aplicações são as mais variadas, destacando-se como fotossensibilizadores em Terapia Fotodinâmica.<sup>2</sup>

Neste trabalho, serão analisados parâmetros de reatividade como Energia dos Orbitais de Fronteira (FMO) e alguns parâmetros derivados da teoria Funcional de Densidade (DFT) sendo eles: eletrofilicidade global ( $\omega$ ), dureza química ( $\eta$ ), potencial químico ( $\mu$ ).<sup>3</sup> O objetivo final é avaliar o perfil de reatividade destes furanos comparando com estudos sintéticos/sistemáticos posteriores.



Esquema 1. Propostas de síntese dos Ftalonitrilos

## Resultados e Discussão

Os furanos 1-5 (dienos) e o dienófilos 6 e 7 foram otimizados utilizando o programa Gaussian 03 B3LYP/6-31+G(d,p). Em seguida, foi feita uma comparação das energias dos (FMO) entre cada combinação de reagentes, incluindo HOMO de 1-5 com LUMO de 6 e 7 (Figura 1). Observou-se que o menor “gap” de energia entre os FMO ocorre para o dieno 1 e o dienófilo 7, sugerindo uma maior reatividade de 1, seguido pelos furanos 2-5. Foram calculados os parâmetros de reatividade DFT<sup>3</sup> para cada reagente, obtendo ( $\mu$ ), ( $\eta$ ) e ( $\omega$ ) (Tabela 1). Analisando-se estes parâmetros de reatividade DFT observa-se que as eletrofilicidades globais ( $\omega$ ) dos dienófilos 6 e 7 sugerem a mesma ordem de

reatividade revelada pelos “gaps” HOMO<sub>(diênio)</sub>-LUMO<sub>(dienófilo)</sub> (quanto maior  $\omega$  mais reativo enquanto dienófilo).

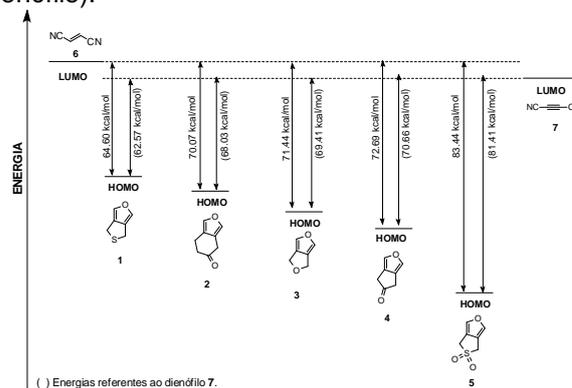


Figura 1. Diagrama comparativo das energias do FMO.

Tabela 1. Propriedades Globais de reatividade.

COMPOSTOS	HOMO (au)	LUMO (au)	$\mu$ (au)	$\eta$ (au)	$\omega$ (eV)	
DIENOS	1	-0,22833	-0,01490	-0,12162	0,21343	0,94
	2	-0,23704	-0,03972	-0,13838	0,19732	1,32
	3	-0,23923	-0,01352	-0,12638	0,22571	0,96
	4	-0,24122	-0,04648	-0,14385	0,19474	1,45
	5	-0,25835	-0,03520	-0,14678	0,22315	1,31
DIENÓFILOS	6	-0,31824	-0,12538	-0,22181	0,19286	3,47
	7	-0,33758	-0,12862	-0,23311	0,20890	3,54

Os valores de  $\omega$  obtidos para os dienos 1-5 sugerem algumas inversões em relação aos dados da figura 1, contudo, temos aqui dois parâmetros diferentes de reatividade sendo necessária a realização de estudos mais aprofundados para entender estas inversões.<sup>3</sup> Deve-se destacar ainda a necessidade de estudos experimentais para confronto da reatividade teórica e prática.

## Conclusões

Os resultados obtidos sugerem uma maior reatividade do dieno 1 com o dienófilo 7. Estudos mais aprimorados sobre a reatividade destes compostos (estados de transição) bem como os estudos sintéticos, são desejados para comparação.

## Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro (2008/06619-4) e ao Prof. Dr. Érick L. Bastos pelos recursos computacionais.

<sup>1</sup>Constantino, M. G.; de Oliveira, K. T. et al. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9880.

<sup>2</sup>de Oliveira, K. T. et al. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7962.

<sup>3</sup>Domingo, L. R.; et al. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3884.