

Reatividade de Furanos em Reações de Diels-Alder com Fumaronitrilo: Estudos Visando Preparação de Ftalonitrilos

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

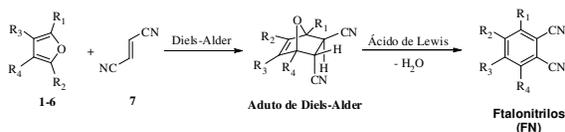
*cristina_1851@hotmail.com

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

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

Introdução

A síntese de ftalonitrilos substituídos (FN) representa um bom desafio do ponto de vista sintético, uma vez que existem poucas metodologias na literatura para estes propósitos.¹ Os FN são frequentemente utilizados como unidades monoméricas na síntese de ftalocianinas (FC),² compostos estes que possuem potenciais aplicações fotossensibilizadoras e aplicações em Terapia Fotodinâmica (câncer). Neste sentido, a reação de Diels-Alder³ pode ser potencialmente aplicada nas sínteses destas unidades monoméricas (FN), sendo que reações entre furanos substituídos **1-6** e o dienófilo **7** mediadas por catálise,³ poderão originar os FN desejados (Esquema 1). Neste trabalho, são avaliadas as reatividades dos dienos **1-6** e os dienófilos **7** e **8**. O composto **8** foi incluído para efeitos de comparação, já que existem bons resultados experimentais deste em reações de Diels-Alder.⁴ Para avaliação da reatividade foram utilizadas as energias dos Orbitais Moleculares de Fronteira (FMO) e Propriedades Globais de Reatividade, tais como: eletrofilicidade global (ω), dureza química (η) e potencial químico (μ).⁵ De uma maneira geral, o objetivo é selecionar os melhores dienos **1-6** para reagir-los com o dienófilo **7**.



Esquema 1. Propostas de síntese dos Ftalonitrilos

Resultados e Discussão

Os compostos **1-8** foram inicialmente otimizados utilizando o programa Gaussian 03 (modelo B3LYP/6-31+G(d,p)); foram obtidos ainda os valores das energias dos FMO. As reatividades dos furanos **1-6** em relação aos dienófilos **7** e **8** foram enumeradas a partir das diferenças de energias entre os orbitais HOMO_(dienos) e LUMO_(dienófilo) (Figura 1). Observou-se que o dienófilo **7** parece ser bem mais reativo que **8**, sendo este um bom indicio para os estudos experimentais desejados. Estes primeiros resultados indicam ainda o dieno **1** como sendo o mais reativo seguido por **2-6**. Em seguida, foram calculadas as propriedades DFT ω , η e μ (Tabela 1). Estes resultados indicaram que o

dienófilo **7** deve possuir maior reatividade em relação ao **8** (maior ω) corroborando com os resultados de FMO. Em relação aos dienos **1-6**, as reatividades apontadas pelas propriedades DFT seguem a mesma ordem daquelas sugeridas pela teoria FMO, exceto pela inversão entre **5** e **6** (neste caso quanto menor ω mais reativos são os dienos).

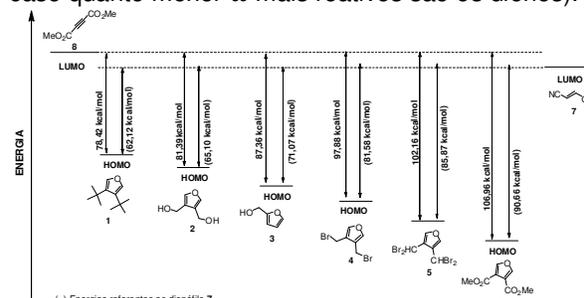


Figura 1. Diagrama comparativo das energias do FMO.

Tabela 1. Propriedades Globais de Reatividade.

COMPOSTOS	HOMO (au)	LUMO (au)	μ (au)	η (au)	ω (eV)
DIENOS					
1	-0,22438	0,00019	-0,11210	0,22457	0,76
2	-0,22912	-0,01438	-0,12175	0,21474	0,94
3	-0,23863	-0,01667	-0,12765	0,221960	1,00
4	-0,25539	-0,04505	-0,15022	0,21034	1,46
5	-0,26222	-0,06892	-0,16557	0,19330	1,93
6	-0,26986	-0,05981	-0,16484	0,21005	1,76
DIENÓFILOS					
7	-0,31824	-0,12538	-0,22181	0,19286	3,47
8	-0,30630	-0,09941	-0,20285	0,20689	2,71

Conclusões

Os resultados obtidos apontam para uma maior reatividade do composto **1** seguido por **2-6** entre os dienos. Em relação aos dienófilos há bons indícios sobre a maior reatividade do composto **7**, o que incentiva a realização dos estudos sintéticos. Em adição a estes estudos deverão ser realizados cálculos dos estados de transição (TS) e estudos de coordenadas intrínsecas de reação (IRC)⁶ para avaliar melhor estas reatividades bem como inversão observada para os compostos **5** e **6**.

Agradecimentos

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

¹ Cook, M. J. et al. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12125

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

³ Constantino, M. G.; de Oliveira, K. T. et al. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9880.

⁴ Constantino, M. G. et al. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *49*, 1393.

⁵ Domingo, L. R. et al. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3884.

⁶ Tormena, C. F. et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 112.