

Estudo químico, eletroquímico e computacional da reatividade de indolizidinonas em reações de redução

Michelle Pereira Quintino (PG)^{1,2}, Silvio Cunha (PQ)^{1,2*}, Zenis Novais da Rocha (PQ)¹, José Ricardo Sabino (PQ)³
e-mail: michellepquintino@yahoo.com.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-115, Salvador-BA.

²INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-115, Salvador-BA.

³Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970, Goiânia-GO.

Palavras Chave: 2-piridonas, eletroquímica, orbitais de fronteira

Introdução

Biciclos 2-piridonas são núcleos que possibilitam o acesso a diferentes alcalóides policíclicos bioativos como, por exemplo, A58365A, ugililina ou camptotencina. Por essa razão modificações estruturais nessa classe de compostos são de grande importância. A síntese de 2-piridonas está estabelecida no nosso grupo via aza-anelação formal [3+3] de enaminonas cíclicas com o derivado metoximetilênico do ácido de Meldrum.¹

Com o objetivo de compreender o comportamento de alguns dos biciclos 2-piridonas (figura 1) em reações de redução, estudos computacional e do potencial eletroquímico desses compostos foram realizados.

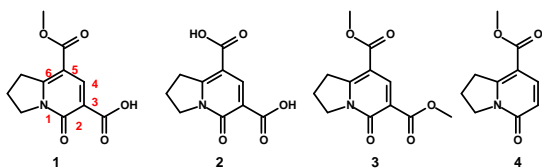
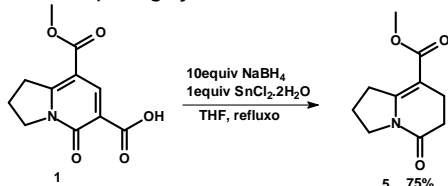


Figura 1. Biciclos 2-piridona estudados.

Resultados e Discussão

Diferentes metodologias de redução foram aplicadas no bicyclo **1**, variando-se a fonte de hidreto (NaBH_4 , LiAlH_4 , $\text{Me}_2\text{S.BH}_3$), estequiometria, catalisador (I_2 , ZnCl_2 , SnCl_2), temperatura ($0^\circ\text{C} \rightarrow$ refluxo) e solvente (THF, EtOH). Das condições reacionais testadas, a melhor está apresentada no esquema 1. O mecanismo proposto para essa transformação passa por uma etapa a descarboxilação da posição 3 do bicyclo seguida da redução da dupla ligação.



Esquema 1.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos, cálculos das energias dos orbitais de fronteira e o estudo eletroquímico dos biciclos foram realizados. Os potenciais de redução observados nos voltamogramas estão apresentados na tabela 1.

34^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Potenciais de redução das 2-piridonas.

Composto	Potenciais de redução	
	E_1 (V x Ag/AgCl)	E_2 (V x Ag/AgCl)
1	-1,50	-2,20
2	-1,51	-1,73
3	-0,74	-1,75
4	-0,82	-2,11 e -2,33

Correlacionando a energia dos orbitais LUMO dos compostos (Figura 2) com os potenciais redox obtidos, pode ser observado que os compostos **1** e **2** apresentam potenciais de redução na mesma região do voltamograma que podem ser atribuídos à redução do carbono cabeça de ponte ($E \sim -1,50\text{V}$). Os sinais em $-1,73\text{V}$ em **2** e $-2,2\text{V}$ em **1** podem ser atribuídos ao grupo ácido e éster, respectivamente, para os orbitais LUMO+1. Para os compostos **3** e **4** também foram observadas semelhanças entre os orbitais e potenciais redox, cujo sinais em $-0,74$ e $-0,82\text{V}$ podem ser atribuídos ao processo de redução do grupo éster.

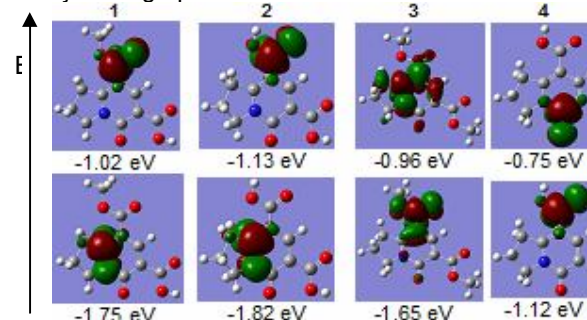


Figura 2. Energia dos orbitais LUMO e LUMO+1.

Conclusões

Uma correlação pode ser feita entre a voltametria e energias dos orbitais dos biciclos 2-piridona, o que acarreta em uma melhor compreensão nos processos de redução dessas moléculas.

Agradecimentos

CNPq, FAPESB e CAPES pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.

¹ Cunha, S.; Silva, V. C. da; Napolitano, H. B.; Lariucci, C. e Vencato, I. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 107.