

Síntese de Derivados Naftoquinônicos Via Reação Multicomponente

Claudia Maria Soares de Carles¹ (IC)*, Luciana Machado Ramos² (PQ)

*claudiascarles@gmail.com

UEG-CCET, Anápolis, Goiás, Brasil

Resumo: As Reações Multicomponentes se destacam em relação as reações lineares, pois se adequam aos princípios da química verde, destacando-se a reação de Biginelli. O presente trabalho buscou-se a síntese de derivados DHPMs, utilizando como principal reagente de partida a 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, devido às propriedades bioativas que elas apresentam. Sendo que os melhores rendimentos foram obtidos utilizando catálise ácida na reação.

Palavras-chave: Lawsona. Química Verde. Reação de Biginelli

Introdução

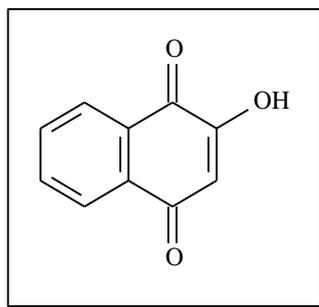
As reações multicomponentes (RMCs) são processos em que três ou mais compostos reagem através de processos *one pot* (uma etapa única de reação). Algumas das vantagens das RMCs em relação as reações ditas lineares se devem: a economia atômica na reação, já que praticamente todos os átomos são incorporados (TEJERO, et al., 2019).

Dentro das RMCs encontra-se a reação de Biginelli, desenvolvida pelo Italiano Pietro Biginelli, que emprega diferentes compostos β -dicarbonílicos, derivados alquilados simétricos ou assimétricos da ureia ou da tioureia e diversos aldeídos alifáticos ou aromáticos obtendo as Dihidropirimidinona (DHPMs) (ROGÉRIO, et al., 2016).

A substituição do β -dicarbonílicos pelo reagente de partida a 2-hidroxi-1,4-quinona ou Lawsona, pertencente à classe das naftoquinonas é uma alternativa sintética (LÓPEZ, et al., 2013).

A 2-hidroxi-1,4-naftoquinona ou a Lawsona (Figura 01) é umas das naftoquinonas de ocorrência natural mas bastante empregada na síntese orgânica (LÓPEZ, et al., 2013).

Figura 01: 2-hidroxi-1,4-naftoquinona



Adaptado de LÓPEZ et al., (2013)

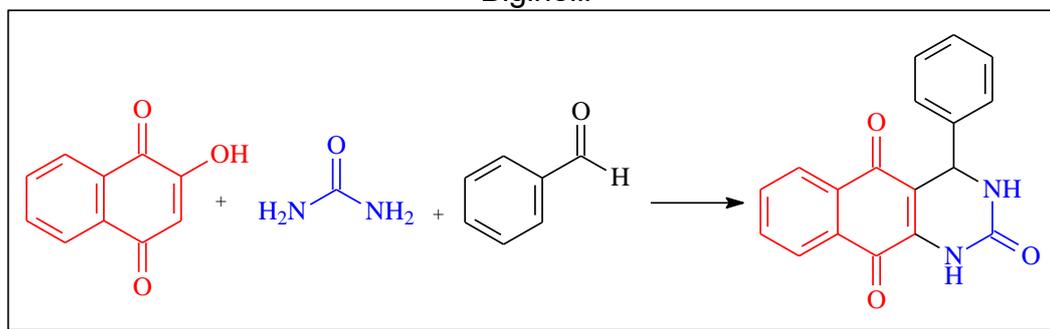
As Reações Multicomponentes também permitem a utilização de catalisadores e solventes menos agressivos ao meio ambiente. Atualmente, os líquidos iônicos são muito utilizados como solvente em reações orgânicas, especialmente em reações multicomponentes. São definidos como sais que se encontram no estado líquido em temperaturas abaixo de 100°C ou em temperatura ambiente (TEJERO, *et al.*, 2019; BERTOTI, FERREIRA 2009; SINGH, SAVOY 2020)

A sua utilização como solvente orgânico se destaca em relação aos solventes orgânicos pois apresentam a capacidade de serem mais limpos e seletivos que os demais, sendo condizente com os princípios da Química Verde (SPEZIALI; SINITERRA, 2015)

Material e Métodos

Para a síntese dos derivados naftoquinônicos seguiu o a reação teórica conforme esquema 01 abaixo:

Esquema 01: Síntese de Dihidropirimidinona derivado da Lausona via reação de Biginelli



Em balão de fundo redondo foi adicionado, respectivamente: catalisador, 1mmol de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, 1mmol de ureia, 1mmol de Benzaldeído e 2 mL do solvente. O sistema foi aquecido por 2 horas sob refluxo, posteriormente a mistura foi lavada com água gelada e resfriada. O produto foi filtrado e o sólido obtido foi seco em uma estufa, pesado e posteriormente foi aferido o seu ponto de fusão.

Foi proposto a otimização para reação, estudando inicialmente qual seria o melhor catalisador para a reação (MAI.Cl⁻, *p*-TSOH, L-prolina, PEI.Li, Diácido Imidazol).

Resultados e Discussão

Foi aferido que a síntese de derivados naftoquinônicos ocorria preferencialmente na presença do catalisador MAI.Cl⁻.

Tabela 01: Avaliação catalítica

Entrada	Catalisador	Rendimento %*	Ponto de Fusão (°C)
1	Diácido imidazol	47	200
2	<i>p</i> -TSOH	72	157
3	PEI.Li**	30	180
4	L- prolina	10	215
5	MAI.Cl ⁻	76	145

*condições: 1 mmol lawsona, 1 mmol de ureia, 1 mmol de benzaldeído, 20 mol% catalisador, 80°C, 2 h, 2 mL EtOH. ** PEI.LI 50 mg.

De acordo com a tabela 01, o melhor rendimento ocorreu na presença do catalisador MAI.Cl⁻. Sendo MAI.Cl⁻ um líquido iônico ácido.

O catalisador ácido ativa a carbonila do benzaldeído fazendo com que o ataque nucleofílico da ureia seja mais efetivo (mecanismo da imina). A literatura reporta essa ativação mas não é investigado o mecanismo de entrada da lausona para compor a molécula de DHPM. Essa investigação faz parte de uma análise futura.

Considerações Finais

Diante do observado, é possível fazer variantes da reação de Biginelli sem precisar usar um beta-dicarbonílico. A reação trabalhada foi possível observar que a troca de um reagente de partida e o uso de líquido iônico ácido como catalisador foi viável.

A aplicação desse catalisador em derivados de DHPM de lausona encontra-se em análise e posteriormente esses derivados serão avaliados quanto ao seu potencial biológico.

Agradecimentos



Referências

BERTOTI, A. R.; FERREIRA, J. C. N. Líquido Iônico [bmim.PF₆] Como Solvente: Um Meio Conveniente para Estudos Por Fotólise Por Pulso de Laser. **Química Nova**. Vol. 32, No. 7, p. 1934-1938, 2009.

LÓPEZ, L. I. L.; FLORES, S. D. N.; BELMARES, S. Y. S.; GALINDO A. S. NAPHTHOQUINONES: BIOLOGICAL PROPERTIES AND SYNTHESIS OF LAWSONE AND DERIVATIVES - A STRUCTURED REVIEW. **Vitae**. Vol. 21, No. 3, p. 248-258, 2014

ROGERIO, K. R.; VITÓRIO, F.; KÜMMERLE, A. E.; GRAEBIN, C. S. Reações Multicomponentes: Um breve Histórico e a Versatilidade destas Reações na Síntese de Moléculas Bioativas. **Revista Virtual Química**. Vol. 8 No. 6, p. 1934-1962, 2016.

SPEZIALI, M. G.; SINITERRA, R. D.; Bucas De Informações Tecnológicas Com Base Em Dadas De Patentes: Estudo De Caso Dos Líquidos Iônicos No Brasil. **Química Nova**. Vol 38, No 8, p. 1132-1138, 2015.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, 2020.

TEJERO, T. N.; KUMMERLE, A. E.; BAUERFELDT, G. F. Revendo a Teoria por trás da Reação de Biginelli. **Revista Virtual Química**. Vol. 11, No. 4, 1203-1224, 2019.