

Estudos Visando a Síntese de Novos Triazóis-Naftoquinônicos

Jaqueline R. do Nascimento (TC),^{*} Valentina N. e Melo (PG), Ronaldo N. de Oliveira (PQ)

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Rua Dom Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52171-900 Recife-PE, Brasil.

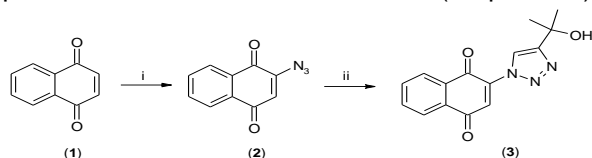
Palavras Chave: triazol, naftoquinona, montmorilonite K-10, ultrassom, glicosidação, cicloadição

Introdução

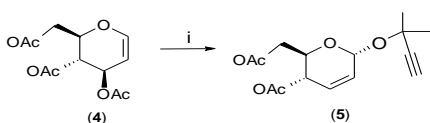
Nos últimos anos vêm crescendo o interesse nas quinonas sinteticamente modificadas devido sua importância farmacológica tais como: antifúngica, antibacteriana e antitumoral.¹ Os 1,2,3-triazóis apresentam atividades biológicas promissoras, como por exemplo anti-inflamatória.² Diante disto, neste trabalho foi investigado melhores rotas sintéticas para obtenção de novos 1,2,3-triazóis conjugados à 1,4-naftoquinona.

Resultados e Discussão

Primeiramente, sintetizamos o álcool triazólico (3) a partir de protocolo estabelecido por nosso grupo de pesquisa.³ O composto (5) foi preparado empregando-se 30% (p/p) mont. K-10 dopado com FeCl₃,⁴ uma vez que o uso de apenas K-10 não foi suficiente para completar a reação entre o D-glucal e o álcool acetilênico. O interessante desta nova metodologia é que a reação foi completada em apenas 10 min sob refluxo em CH₂Cl₂ (Esquema 1).



i: a) Br₂, AcOH, 0-5°C, 2,5h; b) NaN₃, EtOH, 2 min, refluxo.
ii: HO(CH₂)₂CC≡C-H, CuI, CHCN, 12h

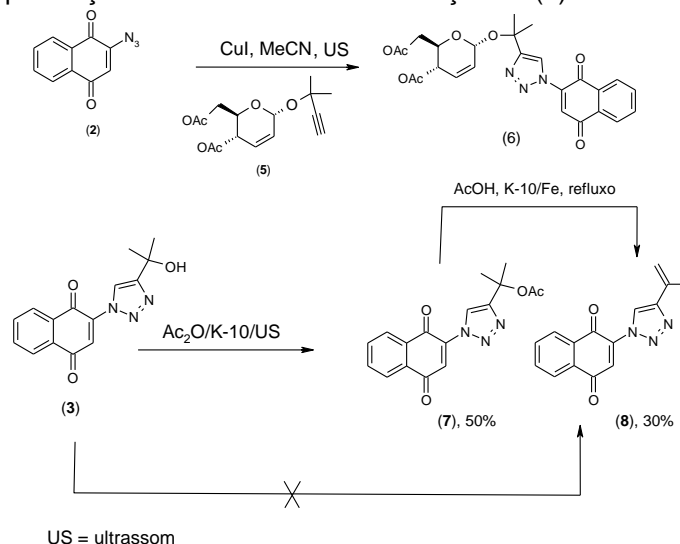


i: HO(CH₃)₂CC≡C-H, K-10/Fe³⁺, CH₂Cl₂, refluxo, 10 min

Esquema 1. Síntese dos compostos (3) e (5)

Uma vez preparados os compostos (3) e (5), rotas sintéticas foram planejadas visando a síntese de novos derivados 1,2,3-triazol-1,4-naftoquinônicos. Na reação entre o D-glucal (4) e (3) observamos baixa conversão, por isso optamos pela síntese do glicosídeo (5) para então reagir com a azida (2) (Esquema 2). Os resultados foram melhores, mas ainda com conversão parcial; no entanto, após adição catalítica de Et₃N e o uso do ultrassom houve conversão total do material de partida. A acetilação do composto (3) levou a formação de dois produtos, o acetilado (7) e o produto de

eliminação (8). Após esta observação tentamos preparar unicamente o composto (8). Não obtivemos sucesso nas tentativas diretas a partir do triazol (3), empregando ácidos (HCl, H₂SO₄, AcOH). A literatura relata esta eliminação empregando POCl₃/HCl.⁵ Acreditamos que a formação do composto (8) ocorre durante a formação de (7). Assim, refluxo de uma solução em AcOH de (7) na presença de K-10/Fe³⁺ levou a formação de (8).



US = ultrassom

Esquema 2. Síntese dos novos derivados 6-8.

Conclusões

Os compostos (6), (7) e (8) são inéditos. A metodologia de glicosidação com mont. K-10 dopado com FeCl₃ foi muito eficiente, sendo esta adaptação descrita pela primeira vez na literatura para a reação de glicosidação.

Agradecimentos

FACEPE, CAPES

¹ Hussain, H.; Krohn, K.; Ahmad, V. U.; Miana, G. A.; Green, I. R.; *Arkivoc*, **2007**, 145.

² Silva, G.B.; Guimarães, B. M.; Asis, S. P. O.; Lima, V. L. M.; de Oliveira, R. N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 914.

³ Nascimento, W. S.; de Oliveira, R. N.; Camara, C. A. *Synthesis*. **2011**, 3220.

⁴ Preparo K-10/FeCl₃: argila mont. K-10 foi misturada com 5% (p/p) de FeCl₃ em etanol; depois seca em estufa e ativada em mufla (2 h à 200 °C).

⁵ Thibault, R. J.; *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12084.

