

Síntese da 4-Aril-3,4-diidrocoumarina sob ação catalítica da montmorilonita, e sais de $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ e $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ sob irradiação de micro-ondas

Jéssica Guimarães Martins¹, Lorranny Stephanny Mendes Silva², Aurea Echevarria³ & Claudio Eduardo Rodrigues-Santos³

1. Iniciação Científica, Discente do Curso de Farmácia, IB/UFRRJ; 2. Iniciação Científica, Discente do Curso de Química, ICE/UFRRJ; 3. Professor (a) do DQ/ICE/UFRRJ,

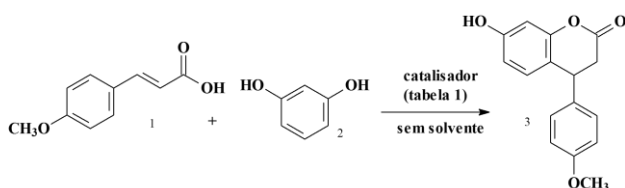
Neoflavonona, micro-ondas, montmorilonita

Introdução

Dentre os compostos de ocorrências naturais existem as neoflavononas, mais especificamente as 3,4-diidrocoumarinas. Apesar das diidrocoumarinas serem conhecidas há bastante tempo, os métodos de síntese atuais possibilitam rendimentos na faixa de 43-90%, entretanto demandando longos tempos de reação, chegando até 40 horas.¹⁻² Recentemente o grupo NUSQUIMED-UFRRJ, relatou a ação catalítica do triflato, $\text{Y}(\text{CF}_3)_3\text{SO}_3$ na obtenção destes compostos. Dando continuidade aos estudos, o grupo apresenta resultados preliminares no uso da montmorilonita K-10, um catalisador de baixo custo, na reação de hidroarilação intermolecular sob irradiação de micro-ondas

Resultados e Discussão

Em um bécher de 50 mL foi adicionado 200 mg (1,12 mmol) de ácido *p*-metoxi-cinâmico (1), 120 mg (1,12 mmol) de resorcinol (2) e os catalisadores conforme a Tabela 1. O meio reacional foi homogeneizado com um bastão de vidro e as reações foram submetidas à irradiação de micro-ondas, utilizando o reator científico através dos métodos de sistema aberto e fechado, além disso, foi testado o reator doméstico.



As reações foram monitoradas por cromatografia em camada fina (CCF). Após o término da reação (Tabela 01), foi adicionado uma solução de NaHCO_3 (5%) para a remoção do catalisador e extraído com CH_2Cl_2 . Quando foi utilizado o catalisador montmorilonita (Montm) foi adicionado 40 mL de acetona e submetida à irradiação de ultrassom durante 20 minutos. Como pode ser observado na Tabela 01, não foi possível obter a 4-metoxi-fenil-3,4-diidrocoumarina sem a presença do catalisador utilizando ambos os reatores de micro-ondas. De acordo com os resultados (tabela 1), a temperatura de 80°C é baixa para a reação de diidroarilação. Através da Tabela 1, observa-se que não há reação sem a presença de catalisador, e que a temperatura mais adequada para a reação é de 200°C. Os

melhores catalisadores foram os $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (5%) levando a 83 % de rendimento e a montmorilonita chegando a 90% de rendimento.

Tabela 1. Rendimentos, tempos e solventes na obtenção da 4-fenil-3,4-diidrocoumarina sob radiação de micro-ondas

	Catalisador	Tempo (horas)	Solv.	Temp (°C)	Rend (%)
1	sem catalisador	0,5	*	80 ⁰	**
2	$\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (5%)	1,5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	80 ⁰	46%
3	ScCF_3SO_3 (5%)	0,5	*	100 ⁰	67%
4	$\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (5%)	0,5	*	200 ⁰	83%
5	$\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (5%)	0,5	H_2O	100 ⁰	**
6	CF_3COOH	0,5	H_2O	100 ⁰	**
7	$\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (5%)	0,5	$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	130 ⁰	**
8	Montm.(20%)	0,5	H_2O	100 ⁰	**
9	Montm.(20%)	0,5	*	100 ⁰	30%
10	Montm.(20%)	0,5	*	150 ⁰	60%
11	Montm.(20%)	0,5	*	200 ⁰	90%
12	$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 5%	0,5	*	200 ⁰	***
13	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,5	*	200 ⁰	***

* sem solvente, ** Não houve reação, *** Em análise.

Conclusões

Os resultados preliminares mostram que a reação de hidroarilação intermolecular pode ser obtida sob irradiação de micro-ondas mediante a ação catalítica de montmorilonita-K10

Agradecimentos

FAPERJ, CNPq e CAPES

1. RODRIGUES-SANTOS, C. E.; ECHEVARRIA, A. An efficient and fast synthesis of 4-aryl-3,4-dihydrocoumarins by $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Y}$ catalysis under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*, Vol 48, N° 26, 4505-4508, 2007. 2. LI, K.; FORESEE, L. N.; TUNGE, J. A. Trifluoroacetic acid-mediated hydroarylation: synthesis of dihydrocoumarins and dihydroquinolones. *Journal of Organic Chemistry*, Vol 70, N° 7, 2881-2883, 2005.