

Síntese de cumarinas através da reação de Pechmann utilizando um novo catalisador heterogêneo

Beatriz. G. Mendes (PG)^{1*}, Moacir G. Pizzolatti (PQ)¹, Ornelio Rosati (PQ)², Maria Carla Marcotullio² (PQ), Massimo Curini (PQ)².

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, Santa Catarina; ²Dipartimento di Chimica e Tecnologia del Farmaco, Università degli Studi di Perugia, Via del Liceo, Perugia, Itália.

Palavras Chave: cumarinas, condensação de Pechmann, catalisador heterogêneo, α -Zr-PSO₃H.

Introdução

A reação de Pechmann é amplamente utilizada na síntese de cumarinas. Classicamente, esta reação emprega H₂SO₄ como agente ciclizante, porém outros catalisadores ácidos têm sido usados¹. No entanto, estes métodos não são atrativos, pois requerem um excesso de catalisador, além disso, estes catalisadores não podem ser recuperados e reutilizados. Por estas razões, várias pesquisas têm sido realizadas no intuito de encontrar uma alternativa “ambientalmente correta” para esta metodologia de síntese. Assim, realizou-se pela primeira vez a reação de condensação de Pechmann utilizando o catalisador heterogêneo Zr(CH₃PO₃)_{1,2}(O₃PC₆H₄SO₃H)_{0,8} (α -Zr-PSO₃H)².

Resultados e Discussão

O protocolo geral para a preparação das cumarinas foi uma mistura de 1 mol do respectivo fenol, 1 mol do β -ceto éster (acetoacetato de etila, 4-cloro-acetoacetato de etila e 2-carboximetilciclohexanona) e 50 mg/mol de α -Zr-PSO₃H. A reação foi em etapa única, sob condições livres de solventes em temperatura de 80 °C. O sistema foi mantido em agitação, monitorando-se por CCD, até que todo o substrato fosse consumido. Ao final, o catalisador foi filtrado para posteriormente ser reciclado. As cumarinas foram caracterizadas pelos respectivos pontos de fusão, análises por CG-EM e RMN de ¹H.

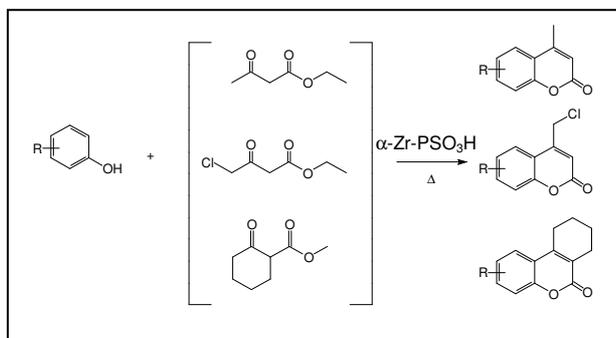


Figura 1. Esquema geral para obtenção de cumarinas através da condensação de Pechmann utilizando o α -Zr-PSO₃H como catalisador ácido em condições livres de solventes.

Diferentes fenóis foram utilizados, totalizando a síntese de 22 cumarinas com rendimento de 10,4 – 99,0% em um tempo que variou de 3 a 24 horas. O emprego deste catalisador também foi utilizado para avaliar os efeitos dos substituintes na reatividade frente à reação de Pechmann. Como regra geral, substratos contendo grupos elétron-doadores na posição *para* ao sítio de substituição eletrofílica apresentaram melhores resultados em um tempo relativamente menor quando comparados a substratos com essa posição menos ativada. Utilizando o acetoacetato de etila como β -ceto éster, obtiveram-se bons rendimentos na obtenção das cumarinas utilizando diferentes fenóis, por exemplo, floroglucinol (99,0%), 3-metoxifenol (90,2%). Porém, efeitos significativos dos substituintes foram observados nas reações, sendo que em muitos casos as cumarinas foram obtidas em baixos rendimentos, como por exemplo, a 7,8-dimetoxi-4-metilcumarina (10,4%). Similarmente, a reação com naftol necessitou um longo tempo de reação e um baixo rendimento (19,9%) devido à presença de uma fenila adicional. Assim, para muitos dos substratos, o tempo de reação foi drasticamente superior nas condições adotadas quando comparado a outros trabalhos descritos na literatura.

Conclusões

A utilização do catalisador α -Zr-PSO₃H na reação de Pechmann mostrou bons resultados, apresentando vantagens em relação ao método clássico principalmente na possibilidade de recuperação do catalisador no fim do processo. Assim, a utilização deste catalisador é uma alternativa “ambientalmente correta” na obtenção de moléculas com potencial ação biológica, como observado para as cumarinas.

Agradecimentos

CAPES, UFSC, Unipg.

¹ Podtar, M.K. et al. *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **2005**, v. 235, p. 249-252.
² Curini, M.; Rosati, O.; Costantino, U. *Current Organic Chemistry*, **2004**, v. 8, p. 591-606.