

Utilização do pentacloreto de nióbio como catalisador na síntese de flavanonas.

Cyntia Daiane Borges* (IC)^a, Rafael Oliveira Rocha (PQ),^b Wender Alves da Silva (PQ),^c Guilherme Roberto de Oliveira (PQ)^a

a) Laboratório de Química Orgânica, Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, C.P. 131, CEP 74001-970, Goiânia – GO, groberto@quimica.ufg.br; b) Laboratório de Isolamento e Transformações de Moléculas Orgânicas, Instituto de Química, Universidade de Brasília C.P 04478 CEP 70904-970 Asa Norte - Brasília-DF; c) Laboratório de Química Metodológica e Orgânica Sintética, Universidade de Brasília, Instituto de Química C.P 04478 CEP 70904-970 Asa Norte - Brasília-DF

Palavras Chave: flavanonas, ácido de Lewis, pentacloreto de nióbio.

Introdução

Flavanonas são um tipo importante de flavanóides e podem ser obtidas a partir da reação de ciclização intramolecular de 2'-hidroxichalconas na presença de ácidos, bases, dentre outros promotores.¹ Entretanto, essas reações são geralmente incompletas, sendo necessários longos tempos de reação para se obter os produtos em rendimentos moderados.²

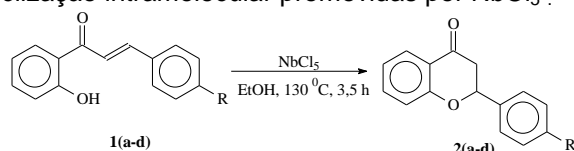
Na última década, o NbCl₅ tem sido utilizado como ácido de Lewis em várias reações orgânicas, sendo em muitos casos, mais eficiente que outros haletos metálicos.³

Neste trabalho, serão apresentados resultados iniciais da aplicação do pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis na síntese de flavanonas.

Resultados e Discussão

As 2'-hidroxichalconas (**1**) foram obtidas pela reação de condensação aldólica tipo Claisen-Schmidt.⁴ Posteriormente, esses compostos foram solubilizados em etanol seco e adicionados gota a gota uma solução de NbCl₅ preparada com o mesmo solvente. O sistema foi submetido à condição de refluxo por 3,5h, sob atmosfera de nitrogênio, obtendo-se ao final as flavanonas (**2**). Os resultados e as condições experimentais então mostrados abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 – Resultados obtidos nas reações de ciclização intramolecular promovidas por NbCl₅.



Entrada	Substrato	R	Produto	Rend. (%) ^a
1	1a	MeO	2a	65 ^b 50 ^c (NR) ^d
2	1b	EtO	2b	60 ^b
3	1c	Me	2c	71 ^b
4	1d	H	2d	95 ^b

^a Produto caracterizado por RMN ¹H.; ^b 0,2 equivalentes de NbCl₅ a 130 °C.; ^c 2,0 equivalentes de NbCl₅ a 130 °C.; ^d 2,0 equivalentes de NbCl₅ a 80 °C.

Tanto a quantidade de NbCl₅ quanto a temperatura influenciaram no rendimento da reação. Com o aumento na quantidade de pentacloreto de nióbio, o rendimento, ao contrário do que se esperava, foi inferior a quando se empregou uma quantidade catalítica (entrada 1). Paralelamente, a reação a 80 °C não leva a formação de flavanonas na presença do ácido de Lewis, sendo necessária uma maior temperatura para a obtenção do produto (entrada 1). Os resultados sugerem que a ausência de grupos doadores de elétrons nas 2'-hidroxichalconas, favorecem a reação de ciclização (entrada 4), enquanto a presença desse tipo de substituinte leva a rendimentos moderados (entradas 1, 2 e 3). Entretanto, esses resultados não são conclusivos, sendo necessária a realização de experimentos empregando-se substratos contendo substituintes retiradores de elétrons.

Conclusões

Os resultados preliminares mostraram a eficiência do emprego de nióbio neste tipo de reação, levando a rendimentos razoáveis, principalmente para substratos derivados de aldeídos aromáticos que não possuem grupos doadores de elétrons. Variações na metodologia visando um aumento no rendimento dos produtos estão sendo investigados dentre estas o uso de diferentes substratos e solventes.

Agradecimentos

IQ-UFG, IQ-UnB, CBMM.

¹ Sagrera, G. J.; Seoane, G. J. *Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 851.

² Ahmed, N.; Lier, J. E.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2725.

³(a) Andrade, C. K. Z. *Curr Org Synth.* **2004**, *1*, 333.; (b) Andrade, C. K. Z.; Azevedo, N. R.; Oliveira, G. R. *Synthesis.* **2002**, 928.; (c) Andrade, C. K. Z.; Oliveira, G. R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1935.(d) Ravikumar, P. C.; Yao, L.; Fleming, F. F. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7294.

⁴ S. Balasubramanian.; Johnson, T. E.; Lad, R.; X, Chengguo Xing. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 7228–7235