



Evento	Salão UFRGS 2018: SIC - XXX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2018
Local	Campus do Vale - UFRGS
Título	Síntese de líquidos iônicos com caráter básico e aplicação em reações de deuteração de aminoácidos
Autor	KAROLINE BELOMO
Orientador	FRANCISCO PAULO DOS SANTOS

Síntese de líquidos iônicos com caráter básico e aplicação em reações de deuteração de aminoácidos

Karoline Belomo (IC), Marcileia Zanatta (PG), Francisco P. dos Santos (Prof.)

Introdução e objetivo: A ciência atual está cada vez mais voltada às pesquisas aplicadas, especialmente na área biológica, ambiental e de novos materiais. Neste contexto, compostos deutерados possuem ampla gama de aplicações em diferentes campos da ciência, como produtos farmacêuticos, apesar da baixa abundância natural do deutério.¹ Atualmente, a maior parte da produção de compostos deutерados é feita através de catalisadores metálicos, que encarecem o custo da síntese.⁴ Sendo assim, o uso de tecnologias mais baratas, como líquidos iônicos (LIs), seria uma alternativa viável para este problema. Estudos demonstraram que a utilização de LIs imidazólios com ânions com caráter básico podem ser eficazes na deuteração de alcinos e cetonas.²⁻⁵

Sabendo disso, o presente trabalho objetiva a síntese de sais de 1-ⁿbutil-2,3-dimetilimidazólios (BMMI) com ânions com caráter básico para a aplicação como catalisadores em reações de deuteração de aminoácidos.

Experimental: Os líquidos iônicos foram sintetizados de acordo com a literatura.⁵ As reações de deuteração foram realizadas da seguinte maneira: em um balão foram pesados 0,4 mmol de LI e 0,4 mmol do aminoácido correspondente. Foram adicionados 0,8 mL de solvente deutерado e a reação foi agitada por 36-72 h a uma temperatura de 25^o-150 °C. A solução resultante foi analisada por RMN de ¹H e ²H para determinar a porcentagem de deuteração da posição C2-CH₃ do LI e do C α do aminoácido.

Resultado: Testes iniciais da deuteração de aminoácidos foram realizados utilizando glicina, glutamina e leucina como substrato e BMMI-X como catalisador. Foram variados o solvente deutерado, a temperatura e o tempo reacional, conforme visto na Tabela 1.

Tabela 1. Reações de otimização da deuteração de aminoácidos usando diferentes LIs.

Entrada	LI	Aminoácido	Temperatura (°C)	Solvente Deuterado	Tempo (h)	% D ^[a] (LI/aminoácido)
1	BMMI-Pro	Glicina	25	CDCl ₃	48	0 / 0
2	BMMI-Pro	Glicina	70	CDCl ₃	48	>5 / 0
3	BMMI-Pro	Glicina	150	DMSO- <i>d</i> ₆	48	13 / 0
4	BMMI-Pro	Glutamina	150	DMSO- <i>d</i> ₆	48	12 / 0
5	BMMI-Pro	Glicina	150	DMSO- <i>d</i> ₆	24/24 ^[b]	23 / 0
6	BMMI-Pro	Glicina ^[c]	150	DMSO- <i>d</i> ₆	48 ^[e]	73 / 26
7	BMMI-Pro	Glicina	100	D ₂ O	36	26 / 0
8	BMMI-Pro	Glicina	100	D ₂ O	24/36 ^[b,d]	89 / 11
9	BMMI-Pro	Leucina	100	D ₂ O	24/36 ^[b,d]	90 / 0
10	BMMI-Im	Glicina	70	D ₂ O	72	93 / 18
11	BMMI-Im	Glutamina	70	D ₂ O	72	93 / 0

^[a] Determinado por RMN de ¹H. ^[b] Reação feita em 2 etapas: i) LI + Solvente (24 h), ii) aminoácido foi adicionado. ^[c] Adição de K₂CO₃. ^[d] Degradou após reagir por mais tempo. ^[e] Parcialmente degradado.

Conclusões parciais e perspectivas: Foi possível observar que a reação realizada em duas etapas pode favorecer a deuteração da posição C2-CH₃ do LI e conseqüentemente melhorar a porcentagem de deuteração do aminoácido. As reações são favorecidas com o aumento da temperatura, no entanto um tempo longo de reação pode causar a degradação dos reagentes. Usando CDCl₃ como solvente, foi obtido as menores conversões, o que pode estar relacionado a baixa temperatura da reação. A adição de K₂CO₃ se mostrou favorável à deuteração do substrato, no entanto testes em menores temperaturas e utilizando outros aminoácidos devem ser realizados.

Referências

- 1.a) Atzrodt, J.; Derau, V.; Fey, T.; Zimmermann, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7744-7765. b) Chaudret, B.; Rousseau, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (1), 230-234.
2. Klei, S. R.; Golden, J. T.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (10), 2092-2093.
3. Zanatta, M.; Girard, A.-L.; Marin, G.; Ebeling, G.; dos Santos, F. P.; Valsecchi, C.; Stassen, H.; Livotto, P. R.; Lewis, W.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (27), 18297-18304.
4. Zanatta, M.; Girard, A.-L.; Simon, N. M.; Ebeling, G.; Stassen, H. K.; Livotto, P. R.; dos Santos, F. P.; Dupont, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (47), 12817-12821.
5. Zanatta, M.; dos Santos, F. P.; Biehl, C.; Marin, G.; Ebeling, G.; Netz, P. A.; Dupont, J., *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, (5), 2622-2629.