

Estudos de síntese e transformação de cromonas e 4-quinolonas

Djenisa H. A. Rocha,* Diana C. G. A. Pinto e Artur M. S. Silva

Departamento de Química & QOPNA, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
djenisa@ua.pt

Studies on the synthesis and transformation of chromones and 4-quinolones – Oxygen (e.g. flavonoids, xanthenes, chromones) and nitrogen (e.g. quinolones, acridones and quinolines) heterocyclic compounds are abundant in Nature. Due to their relevant biological activities, the development of synthetic strategies towards their synthesis remains a hot topic in investigation. This article describes the synthesis of 3-styrylflavones, 3-styrylquinolones, benzo[c]xanthenes, benzo[c]acridones and furo[3,2-c]quinolines with potential antioxidant and anti-inflammatory properties. The 3-styryl(flavones and quinolones) were obtained using Heck and Wittig reactions whereas benzo[c](xanthenes and acridones) and furo[3,2-c]quinolines were obtained through electrocyclization/oxidation processes using a high pressure mercury UV lamp or classical heating at high temperatures.

Os compostos heterocíclicos oxigenados (ex.: flavonoides, xantonas e cromonas) e nitrogenados (ex.: quinolonas, acridonas e quinolinas) são abundantes na Natureza. A relevância das suas propriedades biológicas leva a que o desenvolvimento de estratégias sintéticas para os preparar continue a ser um tópico de investigação importante. Neste artigo apresenta-se a síntese de 3-estirilflavonas, 3-estirilquinolonas, benzo[c]xantonas, benzo[c]acridonas e furo[3,2-c]quinolonas com potencial aplicação antioxidante e/ou anti-inflamatória. As 3-estiril(flavonas e quinolonas) foram obtidas através de reações de Heck e de Wittig enquanto que os derivados de benzo[c](xantona e acridona) e furo[3,2-c]quinolina foram obtidos por reações de eletrociclização/oxidação utilizando uma lâmpada UV de mercúrio de alta pressão ou por aquecimento a altas temperaturas em condições clássicas.

1. Introdução

A procura de novos compostos com potencial aplicação biológica é um dos objetivos primordiais dos químicos orgânicos e/ou medicinais. A natureza é uma fonte de inspiração para o desenho de novas moléculas com potencial aplicação biológica. As cromonas são compostos heterocíclicos de oxigénio largamente distribuídos na natureza, a título de exemplo apresenta-se a quercetina (Figura 1), que é uma 2-fenilcromona com atividade antioxidante e anti-inflamatória. Estes compostos são conhecidos pelas diversas propriedades farmacológicas que apresentam, tais como atividade antialérgica, anti-inflamatória, antitumoral e antimicrobiana [1,2], e suspeita-se que podem ser o princípio ativo de muitas plantas usadas na medicina tradicional. Existem vários métodos descritos na literatura para sintetizar estes compostos e alguns deles foram desenvolvidos por investigadores do nosso grupo de investigação [3–7].

As xantonas são uma família de metabolitos secundários isolados de plantas e de algumas famílias de líquenes, fungos e bactérias. Esses compostos contêm um anel heterocíclico de oxigénio e apresentam um largo espectro de atividades biológicas, nomeadamente atividade antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória [8,9]. Como exemplo apresenta-se a α -mangostina (Figura 1), uma xantona que apresenta atividade antioxidante e anti-inflamatória.

Os compostos heterocíclicos de nitrogénio, dos quais podemos destacar as quinolonas, acridonas e furoquinolinas, são usualmente englobados na vasta família de metabolitos secundários designados por alcaloides. Uma grande maioria ocorre em plantas pertencentes à família das Rutaceae e a sua importância deve-se às suas propriedades farmacológicas, como citotóxica, antimicrobiana, anti-

-inflamatória e antialérgica [10–12]. A título de exemplo apresenta-se a ciprofloxacina e a acronicina (Figura 1), para as quais foram descritas atividades antimicrobiana e citotóxica, respetivamente, e que são derivados sintéticos de quinolona e acridona.

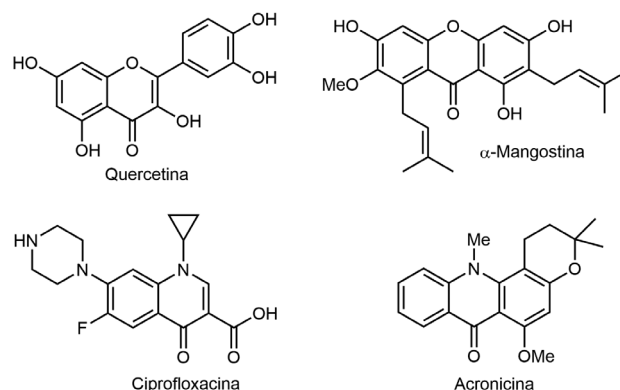


Figura 1 – Estrutura de alguns derivados de cromonas, xantonas, quinolonas e acridonas com aplicações biológicas.

As benzoxantonas e as benzoacridonas, para as quais não há evidências de ocorrência natural, são duas classes de xantonas e acridonas que apresentam um quarto anel benzénico fundido com um dos anéis do núcleo central destes compostos. As furo[3,2-c]quinolinas ocorrem naturalmente mas até à data são poucos os compostos deste tipo isolados de fontes naturais. Alguns desses derivados possuem atividade citotóxica [13]. Apesar de não serem conhecidos derivados naturais, existem muitos métodos de síntese de benzo[c]xantonas [14,15], benzo[c]acridonas [16,17] e furo[3,2-c]quinolinas [18–20] (Figura 2).

Atendendo à importância biológica das cromonas, xantonas e dos correspondentes aza-análogos (quinolonas e acridonas), planeou-se a síntese de novos derivados, em particular de 3-estirilflavonas e de 3-estirilquinolonas, bem como de benzoxantonas e de benzoacridonas, com o objetivo de avaliar o seu potencial antioxidante e anti-inflamatório.

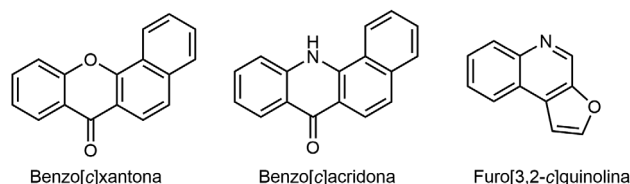


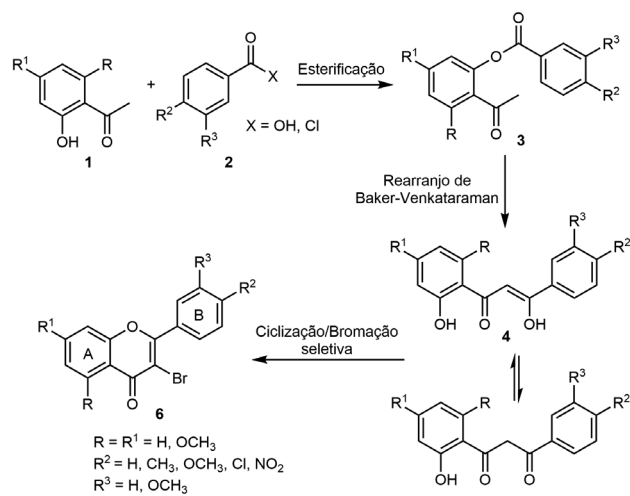
Figura 2 – Estruturas da benzo[c]xantona, benzo[c]acridona e da furo[3,2-c]quinolina.

2. Síntese de compostos heterocíclicos de oxigénio

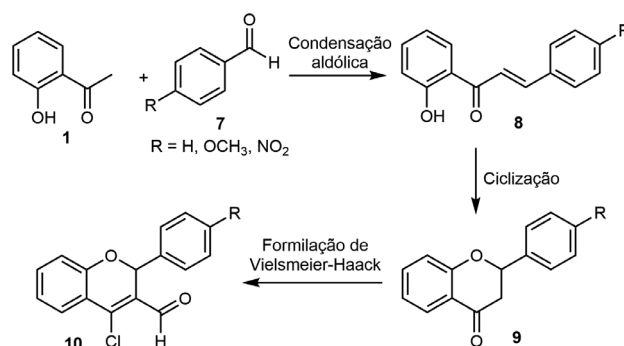
A síntese de 3-estirilflavonas, e a sua transformação em benzoxantonas, implicou a preparação, em grande quantidade e bom rendimento, de diversas flavonas, flavanonas e cromenos que foram posteriormente usados como reagentes de partida.

2.1. Síntese dos precursores usados na síntese de 3-estirilflavonas

As 3-bromoflavonas **6** foram obtidas através de métodos descritos pelo nosso grupo de investigação [5], que envolvem a condensação de 2'-hidroxiacetofenonas **1** com ácidos benzoicos ou cloretos de benzoílo **2**, seguida de rearranjo do éster **3** para formar 1,3-dicetonas **5**, que existem em equilíbrio com o correspondente tautómero **4**. Esta mistura tautomérica foi tratada com brometo de feniltrimetilamónio o que possibilitou, em simultâneo, a ciclização e a bromação seletiva na posição 3 (Esquema 1) [3–6].

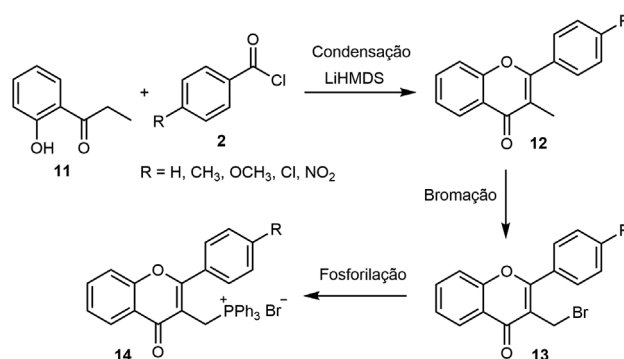


As 2'-hidroxicalconas **8** foram obtidas através da condensação aldólica cruzada da 2'-hidroxiacetofenona **1** com benzaldeídos **7**, e depois isomerizadas nas flavanonas **9**. Estas são transformadas em 2-aril-4-cloro-2*H*-cromeno-3-carbaldeídos **10** usando as condições de formulação de Vilsmeier-Haack (Esquema 2).



Esquema 2 – Síntese de 2-aril-4-cloro-2*H*-cromeno-carbaldeído **10**

As 3-metilflavonas **12**, usadas na preparação dos sais de fosfónio **14**, foram preparadas através de um novo método de síntese que consistiu na condensação de 2'-hidroxipropiofenonas **11** com cloretos de benzoílo **2** utilizando uma base forte (LiHMDS). As 3-metilflavonas **12** foram depois transformadas em brometos de (flavon-3-ilmetil)trifenilfosfónio **14** em dois passos reacionais, que consistiram na bromação radicalar do grupo metilo da posição 3 seguida da reação com trifetilfosfina (Esquema 3) [4].



Esquema 3 – Síntese de brometos de (flavon-3-ilmetil)trifenilfosfónio **14**

Apesar dos métodos de síntese dos compostos descritos nos esquemas 1 a 3 já serem conhecidos, houve necessidade de otimizar os processos de síntese e de purificação, como no caso das 3-bromoflavonas que foram obtidas com rendimentos entre 32–50%. A otimização do método de preparação das 3-metilflavonas **12** possibilitou o desenvolvimento de uma nova rota de síntese e a obtenção desses compostos com rendimentos de 74–90%. O novo método permitiu também a síntese do produto natural 3-metilapigenina (Figura 3) [21].

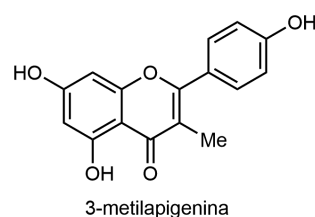


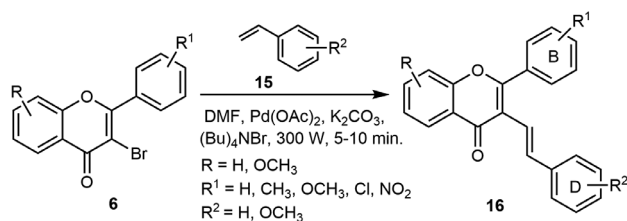
Figura 3 – Estrutura da 3-metilapigenina

2.2. Síntese de 3-estirilflavonas

A etapa seguinte do trabalho consistiu na preparação de 3-estirilflavonas **16**, através da reação de 3-bromoflavonas

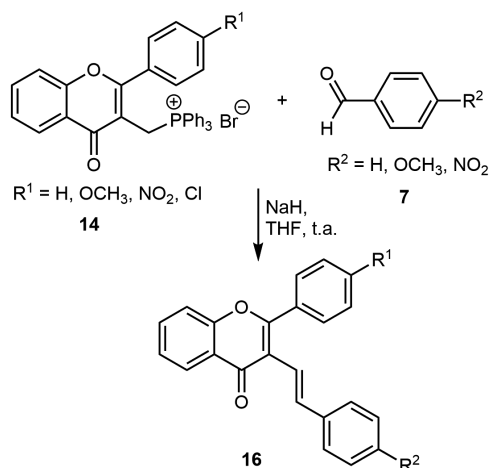
6 com estirenos comerciais **15** (Esquema 4) e da reação de brometos de (flavon-3-ilmetil)trifenilfosfônio **14** com benzaldeídos comerciais **7** (Esquema 5).

Na reação de 3-bromoflavonas **6** com estirenos **15** foram testadas várias condições experimentais tendo-se concluído que a reação efetuada sob irradiação micro-ondas permitia obter as (*E*)-3-estirilflavonas **16** com melhores rendimentos. Foram obtidos vinte e um derivados com vários padrões de substituição nos anéis aromáticos; os rendimentos mais elevados foram obtidos na síntese dos derivados mono-substituídos nos anéis B e D.



Esquema 4 – Síntese de 3-estirilflavonas **16** via reação de Heck-Jeffery

A reação de brometos de (flavon-3-ilmetil)trifenilfosfônio **14** com benzaldeídos **7** permitiu a síntese de seis derivados de (*E*)-3-estirilflavonas **16** com rendimentos entre 45–80%. Foi necessário otimizar o tempo de formação do íleo e o tempo de reação após adição do aldeído de modo a obter os melhores resultados. É de salientar que ambos os métodos de síntese descritos nos esquemas 4 e 5 são estereosseletivos, pois só foi detetado o isômero *E* como produto da reação.

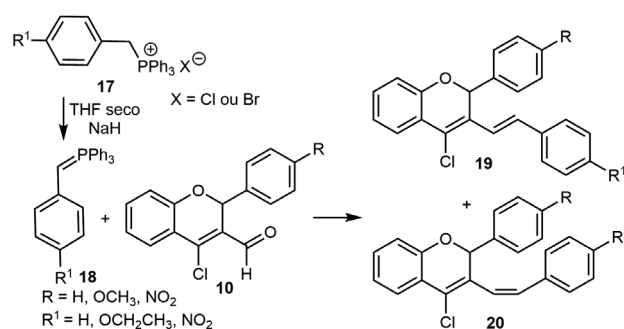


Esquema 5 – Síntese de 3-estirilflavonas **16** via reação de Wittig

O método anterior foi também usado para a reação de sais de fosfônio **17** com derivados de cromoeno **10** (Esquema 6). Os produtos desejados foram obtidos como misturas de diastereómeros **19** e **20**, com rendimentos entre 49–88%. O isômero *trans* **19** foi sempre o produto maioritário da reação, independentemente da presença de grupos sacadores ou dadores de elétrons nos anéis aromáticos.

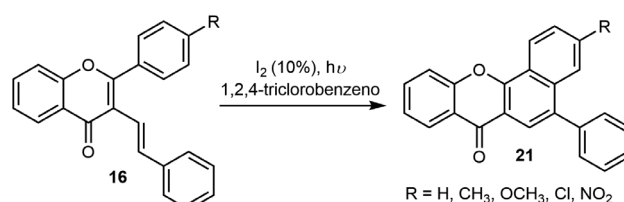
2.3. Síntese de benzo[*c*]xantonas

Tendo como objetivo preparar derivados de xantonas para posterior avaliação de atividade biológica, testaram-se várias condições experimentais (como aquecimento clássico, luz do dia, lâmpada de halogéneo de 500 W e irradiação



Esquema 6 – Síntese de (*E*)- e (*Z*)-2-aryl-4-cloro-3-estiril-2H-cromenos **19** e **20** via reação de Wittig

micro-ondas) para transformar as (*E*)-3-estirilflavonas **16** em benzo[*c*]xantonas **21**. Contudo, os resultados não foram satisfatórios, obtendo-se a 5-fenilbenzo[*c*]xantona **21** juntamente com o derivado **22** (Figura 4), composto não totalmente oxidado, ambos em baixos rendimentos. Assim, decidiu-se testar uma fonte de energia mais potente, uma lâmpada de UV de mercúrio de alta pressão com potência de 400 W. Nestas novas condições experimentais foi possível ocorrerem os processos de eletrociclicização e oxidação que permitiram a síntese das benzo[*c*]xantonas pretendidas **21** em rendimentos entre 45–74% (Esquema 7) [3].



Esquema 7 – Síntese de 5-fenilbenzo[*c*]xantonas **21**

O mecanismo proposto para esta fototransformação envolve processos de eletrociclicização e de desidrogenação dando origem às xantonas **22** que, após oxidação *in situ* originam as 5-fenilbenzo[*c*]xantonas **21**. Na reação de síntese da 5-fenil-3-nitrobenzo[*c*]xantona **21** (R = NO₂), além desse composto, obtido com um rendimento de 30%, forma-se também a 5-fenil-6-hidroxi-3-nitrobenzo[*c*]xantona **23** (Figura 4) com um rendimento de 54%. Realizaram-se algumas experiências para justificar a formação destes compostos [3], que envolveram a transformação da 4'-nitro-3-(estiril)flavona **16** (R = NO₂) em condições de gerar oxigénio singlete e que originou a obtenção do composto **23** com um rendimento de 86%. Esta experiência permitiu concluir que a formação de **23** envolve a fotoeletrociclicização de **16** (R = NO₂), seguida da reação de Diels-Alder com oxigénio singlete, formando o intermediário **24** que depois dá origem ao composto **23**.

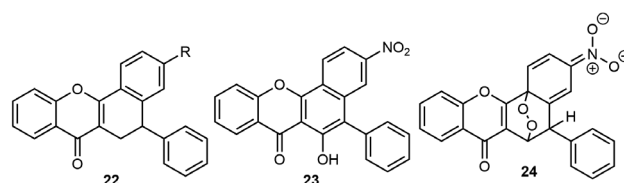


Figura 4 – Produtos e intermediário (**24**, não isolado) da reação de eletrociclicização da 3-estirilflavona **16**

Este método foi aplicado com algum sucesso na síntese de derivados metoxilados em diversas posições dos anéis aromáticos, os quais foram obtidos com rendimentos entre 20–60%.

3. Síntese de compostos heterocíclicos de nitrogênio

Os bons resultados obtidos na síntese de compostos heterocíclicos de oxigênio levou-nos a sintetizar as 2-aryl-3-estiril-4-quinolonas **32** e as 2-aryl-4-cloro-3-estiril-1,2-di-hidroquinolina-1-carbaldeídos **33/34**, aza-análogos de 3-estirilflavonas **16** e 2-aryl-4-cloro-3-estiril-2*H*-cromenos **19/20**, respectivamente.

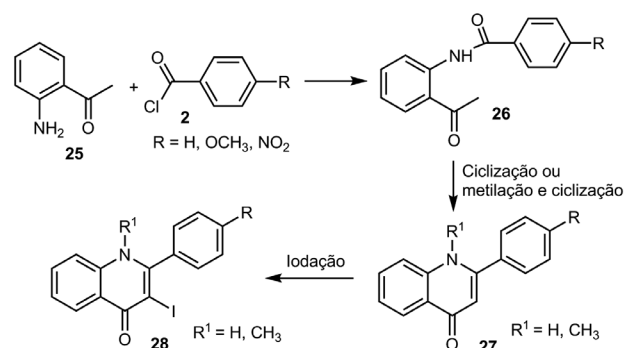
O primeiro passo deste processo envolveu a síntese de alguns precursores, como sejam as 2-aryl-3-iodo-1-metil-4-quinolonas **28** e os 2-aryl-4-cloro-1,3-diformil-1,2-di-hidroquinolina **31** (Esquemas 8 e 9). As rotas de síntese usadas basearam-se na adaptação de métodos anteriormente desenvolvidos no nosso grupo de investigação [22,23].

A rota inicialmente idealizada para a síntese de 2-aryl-3-iodo-4-quinolonas **28** ($R^1 = H$) envolve a síntese de *N*-(2-acetilfenil)benzamidas **26** por condensação da 2'-aminoacetofenona **25** com cloretos de benzoílo **2** (Esquema 8). Esses compostos foram obtidos com rendimentos de 78–90%. Verificou-se que as condições necessárias para a ciclização das benzamidas **26** em 2-aryl-4-quinolonas **27** ($R^1 = H$) dependem do efeito sacador ou dador do grupo substituinte presente no anel B, tendo sido necessário estabelecer condições experimentais para cada derivado; os produtos pretendidos foram obtidos com rendimentos de 50–70%. As 2-aryl-4-quinolonas **27** ($R^1 = H$) foram em seguida iodadas seletivamente na posição 3, obtendo-se as 2-aryl-3-iodo-4-quinolonas **28** ($R^1 = H$) com rendimentos de 50–90%.

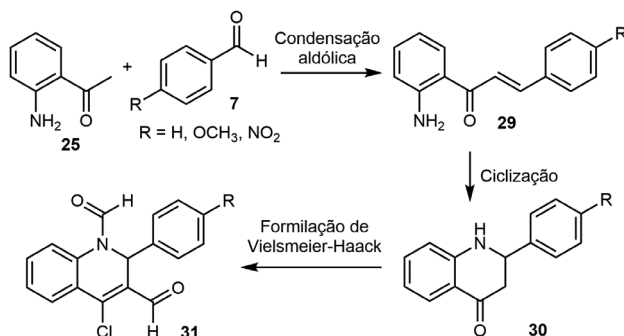
Como no nosso grupo já se tinha usado com sucesso um método de num só passo proceder à metilação e ciclização de (*E*)-2'-cinamoilaminoacetofenonas [22], resolveu-se experimentar o mesmo com as *N*-(2-acetilfenil)benzamidas **26** (Esquema 8). Deste modo, as 2-aryl-1-metil-4-quinolonas **27** ($R^1 = CH_3$) foram obtidas em bons rendimentos (65–85%), tendo sido posteriormente seletivamente iodadas na posição 3, dando origem às 2-aryl-3-iodo-1-metil-4-quinolonas **28** ($R^1 = CH_3$) em excelentes rendimentos (90–93%).

Tal como foi referido anteriormente, sintetizaram-se também os aldeídos **31** como aza-análogos dos compostos **10**. Idealizou-se uma rota de síntese semelhante à usada anteriormente, ou seja, a condensação aldólica da 2'-aminoacetofenona **25** com benzaldeídos **7** sob irradiação micro-ondas, seguida da isomerização das 2'-aminocalconas **29**, também usando irradiação micro-ondas, em 2-aryl-2,3-di-hidro-4-quinolonas **30** (Esquema 9), as quais foram obtidas em excelentes rendimentos 52–84%.

As condições de formilação das 2-aryl-2,3-di-hidro-4-quinolonas **30** usadas inicialmente originaram uma mistura de compostos, embora se tenha isolado o composto **31** ($R = H$) como produto maioritário. Após várias experiências com variação de temperatura, tempo de reação e solventes, verificou-se que as altas temperaturas favorecem a formação dos aldeídos **31** com rendimentos de 40–70% (Esquema 9).



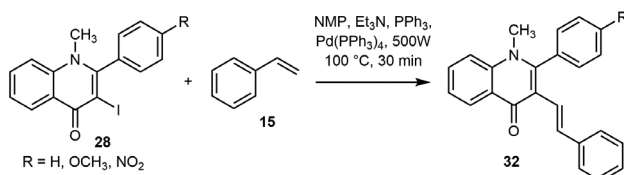
Esquema 8 – Síntese de 2-aryl-3-iodo-1-metil-4-quinolonas **28**



Esquema 9 – Síntese de 2-aryl-4-cloro-1,3-diformil-1,2-di-hidroquinolina **31**

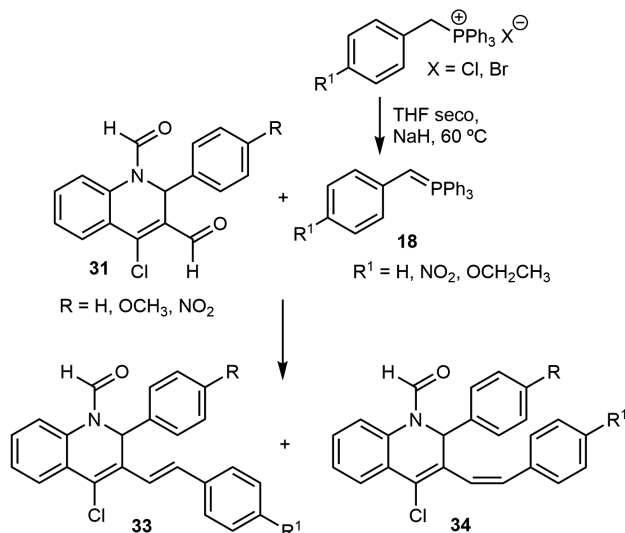
3.1. Síntese de (*E*)-2-aryl-3-estiril-1-metil-4-quinolonas

O passo seguinte consistiu na síntese de 2-aryl-3-estiril-4-quinolonas **32**. Assim, a reação de 2-aryl-3-iodo-1-metil-4-quinolonas **28** com o estireno originou as (*E*)-2-aryl-3-estiril-1-metil-4-quinolonas **32** em rendimentos de 57–85% (Esquema 10) [23,24].



Esquema 10 – Síntese de 2-aryl-3-estiril-1-metil-4-quinolonas **32** via reação de Heck

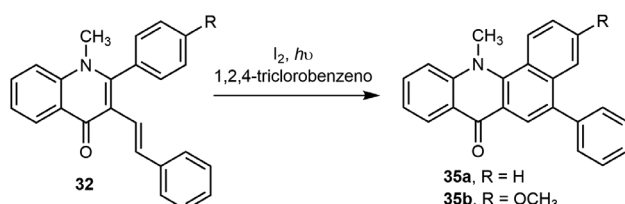
A introdução do grupo estirilo na posição 3 das 2-aryl-4-cloro-1,3-diformil-1,2-di-hidroquinolinas **31** foi efetuada através de uma reação de Wittig (Esquema 11) utilizando um procedimento semelhante ao descrito para cromenos análogos (Esquema 6). Também neste caso se obteve uma mistura de isómeros *E* e *Z* difícil de separar sendo o isómero *E* o produto maioritário. Esta reação é regioesletiva uma vez que não se observou a reação no grupo formilo da posição 1, mesmo na presença de grande excesso do ileto. A presença do grupo NO_2 (sacador de eletrões) no ileto e no aldeído dificulta a reação de Wittig, pois os rendimentos globais são inferiores. A purificação da mistura de isómeros tem de ser efetuada na ausência de luz, pois a luz favorece a isomerização *cis* \rightarrow *trans*.



Esquema 11 – Síntese de (E)-e (Z)-2-aryl-4-cloro-3-estiril-1,2-di-hidroquinolina-1-carbaldeídos **33** e **34** via reação de Wittig

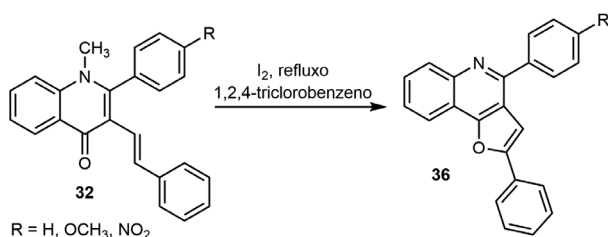
3.2. Síntese de 2,4-diarilfuro[3,2-c]quinolinas

Para a transformação das quinolonas **32** em benzo[c]acridonas **35** (Esquema 12) utilizaram-se as condições descritas anteriormente para a síntese de 5-fenilbenzo[c]xantonas **21** (Esquema 7). Contudo, essas condições experimentais permitiram obter apenas os compostos **35a** e **35b** com rendimentos moderados (40% e 21%, respetivamente) (Esquema 12) [24].



Esquema 12 – Síntese de 5-aryl-12-metilbenzo[c]acridonas **35**

De facto, a 5-fenil-12-metil-3-nitrobenzo[c]acridona **35** (R = NO₂) não foi obtida. Neste caso, a análise da mistura resultante da reação possibilitou recuperar 60% do reagente de partida (**32**, R = NO₂) e isolar um novo composto minoritário (~10%) que foi identificado como sendo a 2-fenil-4-(4-nitrofenil)furo[3,2-c]quinolina **36** (R = NO₂) (Esquema 13) [24]. Este resultado incentivou-nos a procurar um método que permitisse obter este tipo de quinolinas em bons rendimentos. Assim, o refluxo de uma solução das quinolonas **32** em 1,2,4-triclorobenzeno, e na presença de uma quantidade catalítica de iodo, possibilitou a síntese das 2,4-diarilfuro[3,2-c]quinolinas **36** com rendimentos elevados (R = H, 92%; R = OCH₃, 72%; R = NO₂, 80%) (Esquema 13).



Esquema 13 – Síntese de 2,4-diarilfuro[3,2-c]quinolinas **36**

4. Conclusões

Durante este trabalho foram sintetizados cerca de 200 compostos, dos quais pelo menos 60 são novos; muitos dos quais apresentam padrões de substituição promissores para apresentarem aplicações antioxidantes e/ou anti-inflamatórias. Foram usados diversos tipos de reações e estabelecidos alguns novos métodos de síntese utilizando diferentes fontes de energia, tais como irradiação micro-ondas e lâmpada de UV de mercúrio de alta pressão. A caracterização completa e exaustiva de todos os compostos sintetizados foi realizada utilizando como principal técnica a espectroscopia de RMN 1D (espectros de ¹H e ¹³C) e 2D [espectros de correlação heteronuclear (HMBC e HSQC) e efeito nuclear Overhauser (NOESY)].

Este trabalho deu origem à tese de doutoramento de D. Rocha [25] que recebeu uma menção honrosa no concurso para o prémio da melhor tese de química orgânica 2017 em Portugal. Nessa tese encontram-se todos os detalhes experimentais e, muito em particular, a caracterização estrutural de todos os compostos.

Agradecimentos

Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), pela atribuição de uma bolsa de doutoramento (SFRH/BD/68991/2010) que permitiu a realização deste trabalho e ao FSE pelo apoio financeiro no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Bibliografia

- [1] J. Reis, A. Gaspar, N. Millazes, F. Borges, *J. Med. Chem.* **60** (2017) 7941–7957.
- [2] T. Nagakubo, T. Kumano, Y. Hashimoto, M. Kobayashi, *Sci. Rep.* **8** (2018) 1282–1290.
- [3] D.H.A. Rocha, D.C.G.A. Pinto, A.M.S. Silva, T. Patonay, J.A.S. Cavaleiro, *Synlett* (2012) 559–564.
- [4] P.A.A.M. Vaz, D.C.G.A. Pinto, D.H.A. Rocha, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *Synlett* (2012) 2353–2356.
- [5] A. M.S. Silva, D.C.G.A. Pinto, J.A.S. Cavaleiro, A. Levai, T. Patonay, *Arkivoc*, **vii** (2004) 106–123.
- [6] A.I.R.N.A. Barros, A.M.S. Silva, I. Alkorta, J. Elguero, *Tetrahedron* **60** (2004) 6513–6521.
- [7] R.S.G.R. Seixas, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *Synlett* (2010) 2257–2262.
- [8] K.-S. Masters, S. Bräse, *Chem. Rev.* **112** (2012) 3717–3776.
- [9] P. Beji, R. Gupta, T. Pramanik, *Asian J. Pharm. Clin. Res.* **11** (2018) 12–20.
- [10] M. Kukowska, *Eur. J. Pharm. Sci.* **109** (2017) 587–615.
- [11] D.K. Kumar, R. Rajkumar, S.P. Rajendran, *Chem. Heterocyc. Compd.* **52** (2016) 322–325.
- [12] C.M. Woo, K.K. Olmstead, Y.S. Choi, C.O. Lee, C.-K. Lee, J.H. Kim, J. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **7** (1997) 789–782.
- [13] Y.-L. Chen, I.-L. Chen, T.-C. Wang, C.-H. Han, C.-C. Tzeng, *Eur. J. Med. Chem.* **40** (2005) 928–934.
- [14] W.-Z. Xu, Z.-T. Huang, Q.-Y. Zheng, *J. Org. Chem.* **73** (2008) 5606–5608.
- [15] G.A. Kraus, J. Mengwasser, *Molecules* **14** (2009) 2857–2861.
- [16] A.V. Dubrovskiy, R.C. Larock, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 11232–11256.

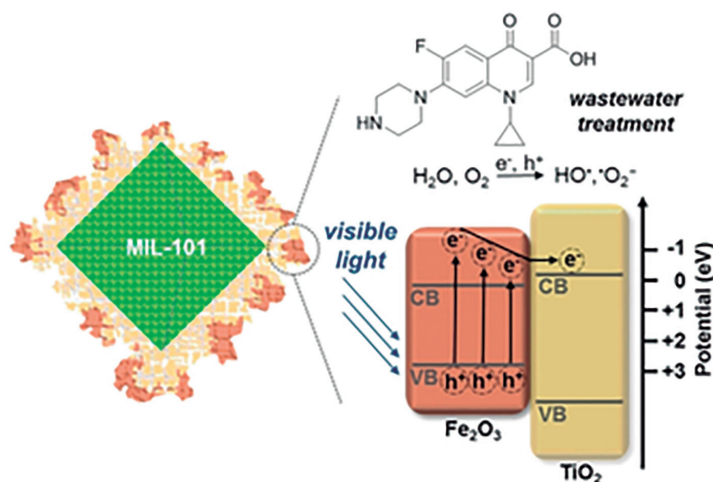
- [17] C.M.M. Santos, D.C.G.A. Pinto, V.L.M. Silva, A.M.S. Silva, *Pure Appl. Chem.* **88** (2016) 579–594.
- [18] V.L.M. Silva, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *Tetrahedron* **70** (2014) 5310–5320.
- [19] K.-F. Lindahl, A. Carroll, R.J. Quinn, J.A. Ripper, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006) 7493–7495.
- [20] H.P. Kokatla, D. Sil, S.S. Malladi, R. Balakrishna, A.R. Hermanson, L.M. Fox, X. Wang, A. Dixit, S.A. David, *J. Med. Chem.* **56** (2013) 6871–6885.
- [21] D.H.A. Rocha, D.C.G.A. Pinto, R.S.G.R. Seixas, A.M.S. Silva, *Magn. Reson. Chem.* **52** (2014) 47–50.
- [22] A.I.S. Almeida, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *Synlett* (2010) 462–466.
- [23] A.I.S. Almeida, V.L.M. Silva, A.M.S. Silva, D.C.G.A. Pinto, J.A.S. Cavaleiro, *Synlett* (2008) 2593–2596.
- [24] D.H.A. Rocha, D.C.G.A. Pinto, A.M.S. Silva, *Tetrahedron* **71** (2015) 7717–7721.
- [25] D.H.A. Rocha, *Estudos de síntese e transformação de cromonas e 4-quinolonas*. Tese de doutoramento (2015), Universidade de Aveiro.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Fotocatalisador inovador baseado em MOF para tratamento de águas residuais

A descontaminação fotocatalítica de efluentes líquidos utilizando materiais responsivos à luz visível é de grande interesse ambiental, nomeadamente para o tratamento de águas residuais. Tipicamente são usados metais nobres, como a Pt, Ir e Ru, como catalisadores para fotodegradar compostos orgânicos nocivos de origem médica ou industrial. No entanto, a substituição desses metais por outros mais acessíveis tem sido alvo de uma preocupação crescente por parte da comunidade científica. Materiais baseados em MOFs (*metal-organic frameworks*) têm sido usados com esse propósito. Estudos recentes têm mostrado que Fe_2O_3 ou Ti_2O_3 suportados em MOFs podem originar bons fotocatalisadores para aplicação no tratamento de águas residuais.

Rhett Kempe, da Universidade de Bayreuth, Alemanha, e colegas desenvolveram um fotocatalisador obtido pela deposição de TiO_2 e Fe_2O_3 à superfície de cristalites coloidais do MOF MIL-101(Cr). O material obtido, designado por $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{MIL-101}$, foi testado na fotodegradação de produtos farmacêuticos comuns, como a ciprofloxacina, a levofloxacina e o diclofenac, além do corante rodamina B, em solução aquosa. O novo material mostrou uma atividade fotocatalítica superior à do $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MIL-101}$, $\text{TiO}_2/\text{MIL-101}$, Fe_2O_3 (hematita), TiO_2 (anatase) e TiO_2 (P25). Além disso, verificaram apenas uma ligeira diminuição de atividade após cinco ciclos fotocatalíticos. Os autores referem que se trata do primeiro exemplo de deposição de um sistema binário $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ num MOF e que materiais deste tipo poderão ser bons fotocatalisadores para o tratamento de águas residuais e eventualmente com possibilidade de uma aplicação mais ampla.



Fontes:

MOFs for clinical wastewater decontamination,
http://www.chemistryviews.org/details/ezone/10839938/MOFs_for_Clinical_Wastewater_Decontamination.html
 (Acedido em 05/02/2018)

D. Tilgner, M. Friedrich, A. Verch, N. de Jonge, R. Kempe. **A metal-organic framework supported nonprecious metal photocatalyst for visible-light-driven wastewater treatment.** *ChemPhotoChem* **2** (2018) 349–352.

Paulo Mendes
 (pjpgm@uevora.pt)