

Síntese e caracterização de quercetina utilizando métodos de CG/EM

Synthesis and characterization of quercetin using methods of GC/MS

RESUMO

Este trabalho consiste no projeto de síntese orgânica via acetilação e sililação regioseletiva do flavonoide quercetina. Essa molécula vem sendo utilizada amplamente nos estudos sobre fármacos e suas propriedades são extremamente peremptórias para doenças cardiológicas, neurológicas e cancerígenas. Para detectar a síntese, a molécula passa pelo processo de cromatografia gasosa, caracterizando assim a sua acetilação ou sililação, permitindo com que sua caracterização seja identificada e, futuramente, sua síntese se torne um padrão para tal processo de detecção. O processo de proteção regioseletiva ocorre através de homogeneização da quercetina com reagentes, possuidores de afinidades eletrônicas distintas, a qual um faz um ataque nucleofílico em outro composto buscando uma estabilidade molecular e permitindo com que o nosso produto de interesse seja consumado. Com um processo eficaz na acetilação e em andamento na sililação, podemos enfatizar a possibilidade de caracterização de um padrão visando assim a economia na produção de seus derivados e uma análise de qualidade a partir da quercetina com suas respectivas proteções moleculares.

PALAVRAS-CHAVE: Flavonoide. Acetilação. Sililação.

Éder Gomes

edergomes1987@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Davi Costa Silva

davisilva@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

ABSTRACT

This work consists of the design of organic synthesis via acetylation and regioselective silylation of the quercetin flavonoid. This molecule has been used widely in searches about drugs, and their properties are extremely peremptory against cardiologic, neurologic and carcinogenic diseases. To detect the synthesis, the molecule passes through the gas chromatography process, this way featuring it's acetylation and silylation, allowing it's featuring to be identified and, future, it's synthesis become a pattern for this detection process. The rigiiselective production process occurs through quercetin homogenization with reagents, owners of distinct electronic affinities, which does a nucleofilic attack on another compound searching molecular stability and allowing our product of interest to be consummate. With an effective process in the acetylation and ongoing silylation, we can emphasize the possibility to characterize a pattern aiming this way economy in the production of its derivatives and a quality analysis from quercetin with its respectives molecular protections.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



KEYWORDS: Flavonoid. Acetylation. Silylation.

INTRODUÇÃO

Flavonoide é uma família de moléculas que aparecem amplamente na natureza, tendo como estrutura básica a flavona que aparece como base em todas as moléculas dessa família, sendo o flavonoide de interesse para esse estudo a quercetina, uma vertente molecular de tal grupo com cinco hidroxilas em sua estruturação atômica. (SILVA, 2009, p. 1119)

A caracterização da quercetina acetilada ou sililada, por ser uma molécula orgânica, ocorre vastamente em CG/EM, permitindo assim que sua detecção seja eficaz, fornecendo informações sobre a estrutura molecular e compara com moléculas similares através de bibliotecas espectrais. (RODRIGUES, 2006)

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o processo de acetilação utilizou-se quercetina, piridina (Py) e anidrido acético. A quercetina possui uma cor amarela, mesmo ao reagir com a Py, mas ao ocorrer a proteção sua cor se altera para branca, como mostra nas **Figuras 1 e 2**.

Figura 1 – a) Quercetina pura. b) Quercetina acetilada



Fonte: Autoria própria (2018)

Para o processo de sililação utilizou-se 50mg de quercetina e Py, cloreto de trimetilsililo (TMCS) e bis (trimetilsilil) amina (também conhecido como hexametildissilazano e HDMS) nas proporções 10:1:0,5 a 25°C por 30 minutos.

Figura 2 – a) Quercetina com Py. b) sililada



Fonte: Autoria própria (2019)

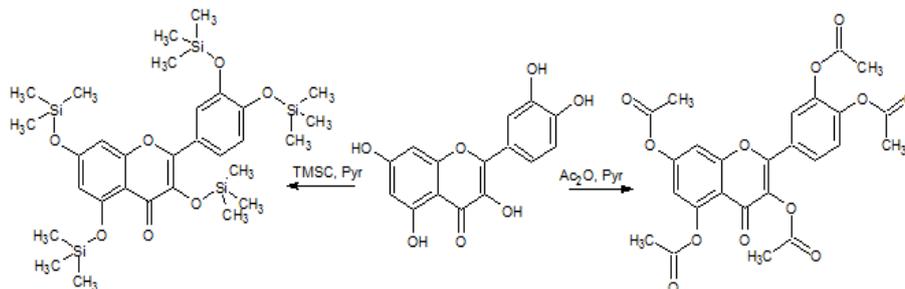
Após a síntese do composto desejado, sua caracterização foi executada através da técnica de cromatografia, podendo assim determinar quantas hidroxilas foram substituídas pelas moléculas apolares de pretensão inicial.

A análise cromatográfica ocorreu nas condições previstas na literatura, sendo a temperatura do injetor 270°C, e a injeção da coluna a 150°C permanecendo por 3 minutos e chegando a uma taxa de 280°C em uma taxa de 10°C/min, mantendo-se assim por 20 minutos. O volume da injeção foi de 10µL.

RESULTADO E DISCUSSÕES

Após pesquisas avaliativas para distinguir qual melhor método de proteção da quercetina, via acetilação e sililação, não utilizando-se condições anidras, obteve-se técnicas de sínteses orgânicas que atenderam as perspectivas e pode-se empregar fazendo as devidas proteções como mostra a **Figura 3**.

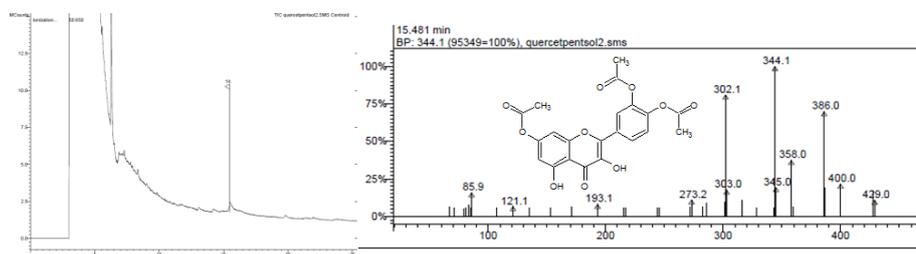
Figura 3 – Reações de obtenção da quercetina protegida



Fonte: Autoria própria (2018)

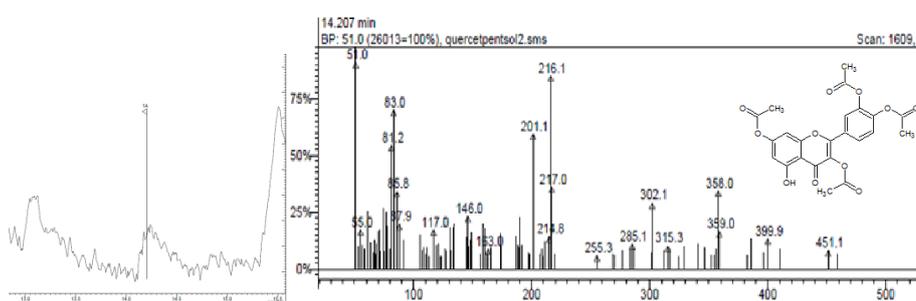
A partir da aplicação da técnica de análise cromatográfica acoplada ao espectro de massas, obteve-se os respectivos cromatogramas e espectros derivados da injeção de quercetina acetilada. Foram detectados dois picos com tempo de retenção em 14,207 e 15,481 minutos, referentes às quercetinas tetracetiladas e triacetiladas, respectivamente. Os espectros de massas foram comparados com a biblioteca NIST do equipamento e comparado com a literatura, principalmente em relação a polaridade da coluna (apolar) do equipamento, ou seja, após a acetilação da quercetina (polar), houve alteração na polaridade da molécula e consequentemente alterando as suas propriedades intermoleculares (solubilidade, ponto de ebulição e massa molar), quanto mais acetilada, mais apolar, mais volátil e mais pesada, como podemos ver nas figuras abaixo.

Figura 4 – Quercetina triacetilada: a) Cromatograma. b) Espectro de massas.



Fonte: Autoria própria (2018)

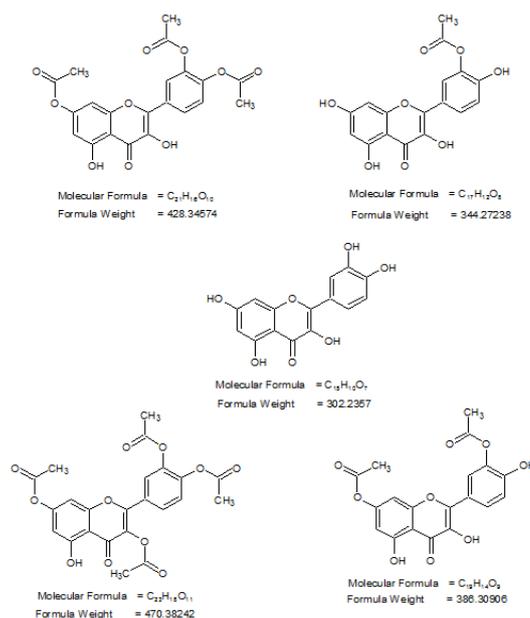
Figura 5 – Quercetina tetracetilada: a) Cromatograma. b) Espectro de massas.



Fonte: Autoria própria (2019)

Os espectros de massas da quercetina acetilada mostraram picos intensos e correspondentes aos íons moleculares: quercetina (m/z 302 [M^+]), monoacetilada (m/z 344 [M^+]), diacetilada (m/z 386 [M^+]), triacetilada (m/z 428 [M^+]) e tetracetilada (m/z 470 [M^+]) e acetil (m/z 44 [M^+]). Com base no pico correspondente ao íon molecular pôde-se deduzir o número de hidroxilas presentes como substituintes, **Figura 6**.

Figura 6. Quercetinas protegidas: fórmulas moleculares



Fonte: Autoria própria (2019)

O processo de silição apresentou todas as propriedades visíveis a qual poderia distinguir a quercetina de sua forma natural para a forma protegida. Ao ser injetado no

CG/EM pode-se observar vários fragmentos e, conseqüentemente, detectar que a sililação ocorreu em formas diferentes da esperada, acarretando em um experimento ainda não conclusivo. Conseqüentemente testes específicos estão sendo executados com o intuito de proteger por completo a nossa molécula de pesquisa, tais como: alteração de temperatura e solventes.

CONCLUSÃO

A partir da técnica de acetilação, obteve-se uma molécula de interesse com especificidades para manter as sínteses padrão em condições não anidras e alterar alguns fatores que podem melhorar a proteção molecular. Uma vez que por acetilação seletiva só se conseguiu obter a tetra e a tri-acetilação, estamos prosseguindo os nossos estudos no sentido de obter outros derivados acetilados, neste sentido estão sendo testadas diferentes condições reacionais.

Através da técnica de sililação, ainda não há algo conclusivo para uma detecção eficaz da proteção, porém análises estão sendo feitas para melhoria da técnica empregada.

REFERÊNCIAS

SILVA, T. M. S.; CARVALHO, M. G.; FILHO, R. B. Estudo espectroscópico em elucidação estrutural de flavonoide de *Solanum jabrense* agra e nee e s. *paludosum* moric. **Quím. Nova**, Recife, v. 32, n. 5, p. 1119-1128, jan./maio 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/v32n5a08.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2016.

RODRIGUES, M. V. N.; REHDER, V. L. G.; SARTORATTO, A.; JÚNIOR, S. B.; SANTOS, A. S. **O emprego de técnicas hifenadas no estudo de plantas medicinais**. 2006. – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Adilson_Sartoratto/publication/228644859_O_emprego_de_tecnicas_hifenadas_no_estudo_de_plantas_medicinais/links/0a85e52e1123cb345e000000.pdf. Acesso em: 19 Jun. 2019.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, UTFPR e Central de Análises.