

SÍNTESE DE CALCÓGENOACETILENOS UTILIZANDO POLIETILENOGLICOL E IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

SOARES, Liane Krolow;¹ LARA, Renata Gonçalves;² ROSA, Paloma Cardoso;² PERIN, Gelson.³

¹Universidade Federal de Pelotas, Curso de Química Industrial; ²Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Química; ³ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. gelson_perin@ufpel.edu.br

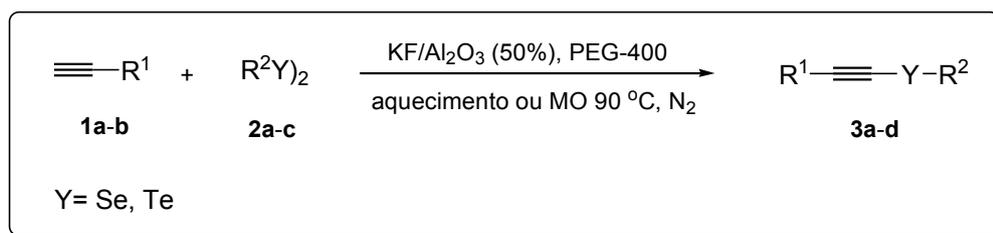
1 INTRODUÇÃO

Compostos organocalcogênicos despertam grande interesse em síntese orgânica, pois podem ser aplicados em reações de formação de ligações carbono-carbono, possibilitando a obtenção seletiva de novos compostos com controle total da estereoquímica (OKORONKWO et al., 2009).

Dentro desta classe de compostos destacam-se os calcogenoacetilenos, que contém em sua estrutura um átomo de calcogênio adjacente a uma tripla ligação. Grande parte destes compostos apresentam atividade biológica, como antidepressiva e antioxidante (SAVEGNAGO et al., 2006). As metodologias tradicionais propostas para a síntese destes compostos, entretanto, envolvem em geral o uso de metais de transição e condições reacionais drásticas, bem como o uso de solventes orgânicos voláteis (BIEBER et al., 2004 e SHARMA et al., 2008).

Frente a isso, nosso grupo de pesquisa tem atuado no desenvolvimento de metodologias sintéticas mais limpas (PERIN et al., 2012), alternativas aos métodos tradicionais, que envolvem alto consumo de energia, o que está de acordo com os princípios da química verde. A química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (LENARDÃO et al., 2003).

Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma nova metodologia, mais limpa e eficiente, para a síntese de calcogenoacetilenos, utilizando o suporte sólido $\text{KF/Al}_2\text{O}_3$ como catalisador e o solvente verde não tóxico, PEG-400 (Esquema 1). Além disso, este trabalho também objetiva testar as reações de síntese com aquecimento convencional e irradiação de micro-ondas (MO), e sistematizar a metodologia desenvolvida através da utilização de outros dicalcogenetos de diorganoíla, bem como outros alquinos terminais.



Esquema 1

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Inicialmente, foram preparados os materiais de partida não obtidos comercialmente, como os dicalcogenetos de diorganoíla e o catalisador $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (50%).

A síntese dos calcogenoacetilenos foi realizada em um balão de duas bocas de 25 mL, munido de agitação magnética e atmosfera de nitrogênio, utilizando o alquino terminal (1 mmol), o dicalcogeneto de diorganoíla (1 mmol), o catalisador $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50% (0,08 g) e o solvente PEG-400 (3 mL). O conteúdo do balão foi aquecido a 90 °C com banho de óleo por 6 h ou sob irradiação de micro-ondas por 30 min. Sendo que a síntese sob irradiação de micro-ondas foi realizada em um tubo de ensaio apropriado para o Reator Discover. O meio de reação foi extraído com acetato de etila e água destilada, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica de sílica gel, usando hexano como eluente.

Após a purificação os produtos foram identificados por Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseado na metodologia descrita acima foram variadas algumas das condições reacionais, a fim de determinar a melhor condição para a síntese do selenoacetileno **3a**.

Recentemente nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma metodologia verde para a síntese de *bis*-selenetos vinílicos. O método consiste em reagir um alquino terminal (1 mmol) com disseleneto de difenila (1 mmol), juntamente com PEG-400 (3 mL) e com $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50% (0,08 g), a 90 °C e sob atmosfera de nitrogênio.

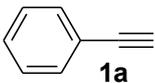
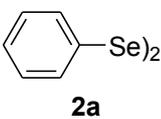
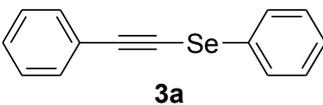
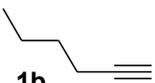
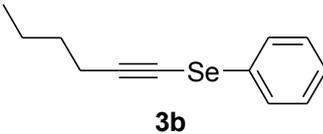
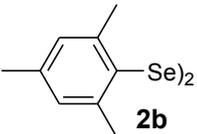
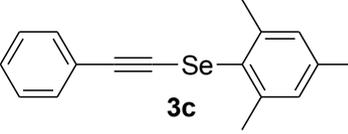
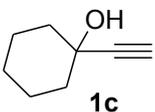
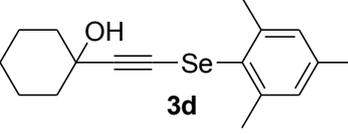
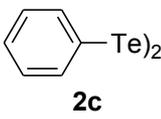
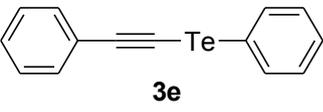
De acordo com estudos realizados, observou-se que a 60 °C houve formação de *bis*-selenetos vinílicos, bem como do 1-fenilseleno-2-feniletino **3a**, em proporção de 57:43, respectivamente (linha 1, Tab.1). O aumento da temperatura para 90 °C tornou a reação mais seletiva para a formação do *bis*-seleneto vinílico; exceto no caso do hex-1-ino **1b**, onde mesmo a 90 °C houve formação do 1-fenilseleno-1-hex-1-ino **3b**, além do *bis*-seleneto vinílico, na proporção de 49:51, respectivamente (linha 2, Tab. 1). Quando a mesma reação foi realizada a temperatura ambiente não houve formação de produtos.

Foi observado, entretanto, que ao utilizar um dicalcogeneto com maior impedimento estérico como o disseleneto de dimesitila **2b**, a reação passou a ser seletiva para o produto acetilênico (linhas 4 e 6, Tab. 1), exceto quando utilizou-se o 1-etinil-1-cicloexanol **1c** (linha 6, Tab. 1), onde também houve formação de *bis*-selenetos vinílicos, na proporção de 85:15, respectivamente.

Ao realizar a síntese com o ditelureto de difenila **2c**, pode-se observar que a formação do produto 1-fenilteluro-2-feniletino **3e** foi totalmente seletiva, não havendo formação do produto vinílico (linha 8, Tab. 1).

A fim de minimizar os gastos de energia as reações foram realizadas sob irradiação de micro-ondas, procedimento que reduz o tempo reacional sem aumento de temperatura (linhas 3, 5, 7 e 9, Tab. 1). Foi observado que em apenas 30 minutos houve formação de produtos.

Tabela 1. Síntese de calcogenoacetenos **3**.

Linha	Alquino 1	Dicalcogeneto 2	Produto 3	Método ^a	Rend. (%)
1				A*	26
2		2a		A	47
3	1b	2a	3b	B	19
4	1a			A	72
5	1a	2b	3c	B	65
6		2b		A	59
7	1c	2b	3d	B	26
8	1a			A	60
9	1a	2c	3e	B	32

^a Método A*: aquecimento com banho de óleo à 60 °C por 6 h; Método A: aquecimento com banho de óleo à 90 °C por 6 h; Método B: sob irradiação de micro-ondas à 90 °C por 30 min.

Os baixos rendimentos obtidos principalmente através da metodologia B podem ser explicados pelo fato de ocorrer formação de *bis*-selenetos vinílicos além do produto desejado. Estudos contínuos estão sendo realizados em nosso

laboratório no intuito de aperfeiçoar estas metodologias para torná-las mais seletivas e eficientes.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados expostos pode-se concluir que as sínteses de calcogenoacetilenos realizadas neste trabalho, tratam-se de uma importante alternativa aos métodos tradicionais, uma vez que substituem o uso de solventes orgânicos voláteis pelo PEG-400, um polímero biodegradável e não tóxico.

Além da metodologia simples e branda, o uso do suporte sólido $\text{KF/Al}_2\text{O}_3$ e a irradiação de micro-ondas também contribuem para tornar este método condizente com os princípios da química verde, os quais incluem o uso de solventes e auxiliares mais seguros e a busca pela eficiência de energia.

5 AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES, CNPq e FAPERGS.

6 REFERÊNCIAS

BIEBER, I. W.; SILVA, M. F.; MENEZES, P. H. Short and efficient preparation of alkynyl selenides, sulfides and tellurides from terminal alkynes. **Tetrahedron Letters**, Recife, v. 45, p. 2735 – 2737, 2004.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; BATISTA, A. C. F.; DABDOUB, M. J.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, Pelotas, v.26, p. 123 – 129, 2003.

OKORONKWO, A. E.; GODOI, B.; SCHUMACHER, R. F.; NETO, J. S. S.; LUCHESE, C.; PRIGOL, M.; NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G. Csp^3 -tellurium copper cross-coupling: synthesis of alkynyl tellurides a novel class of antidepressive-like compounds. **Tetrahedron Letters**, Santa Maria, v. 50, p. 909 – 915, 2009.

PERIN, G.; BORGES, E. L.; ALVES, D. Highly stereoselective method to prepare bis-phenylchalcogen alkenes via addition of chalcogenolate to phenylseleno alkynes. **Tetrahedron Letters**, Pelotas, v. 53, p. 2066 – 2069, 2012.

SAVEGNAGO, L.; BORGES, V. C.; ALVES, D.; JESSE, C. R.; ROCHA, J. B. T.; NOGUEIRA, C. W. Evaluation of antioxidant activity and potential toxicity of 1-buthyltelurenyl-2-methylthioheptene. **Life Sciences**, Santa Maria. v. 79, p. 1546 – 1552, 2006.

SHARMA, A.; SCHWAB, R. S.; BRAGA, A. L.; BARCELLOS, T.; PAIXÃO, M. W. A convenient synthetic route for alkynylselenides from alkynyl bromides and diaryl diselenides employing copper(I)/imidazole as novel catalyst system. **Tetrahedron Letters**, Santa Maria, v. 49, p. 5172 – 5174, 2008.