

## SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS CONTENDO ORGANOCALCOGÊNIO A PARTIR DE FONTE RENOVÁVEL

SOARES, Liane Krolow<sup>1</sup>; PERIN, Gelson<sup>2</sup><sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, Química Industrial; <sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. [Isoares.iqg@ufpel.edu.br](mailto:Isoares.iqg@ufpel.edu.br).

## 1 INTRODUÇÃO

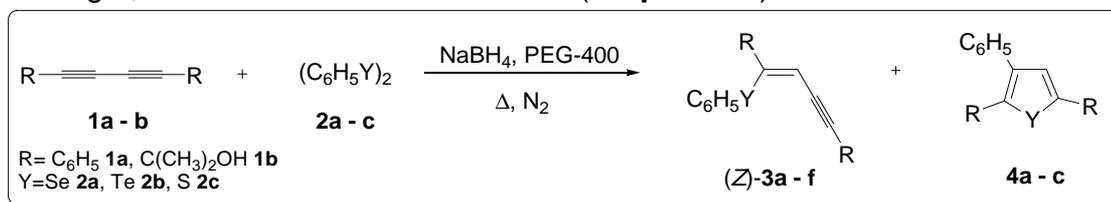
Calcogenoeninos são substâncias que apresentam em sua estrutura uma ligação dupla e uma tripla conjugadas e um calcogênio na posição alfa à ligação dupla, e calcogenofenos são substâncias que apresentam um heterociclo de cinco membros aromático, onde o heteroátomo é representado por um calcogênio. Essas duas substâncias são importantes em síntese orgânica, pois podem ser utilizadas como espécies intermediárias em diversas reações. Baseado nisto, existem várias metodologias descritas para a síntese desta classe de organocalcogênios (Waters) utilizando solventes orgânicos voláteis (Dabdoub) ou condições livres de solventes (Ananikov). Porém, métodos em meio livre de solvente exigem que pelo menos um dos reagentes seja líquido.

Com base nos métodos recentemente publicados por Alves, e de acordo com princípios da química verde (Lenardão), o presente trabalho visa à síntese de calcogenoeninos e calcogenofenos utilizando um solvente renovável e não-tóxico, o polietilenoglicol (PEG).

## 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Inicialmente, foram preparados os materiais de partida não obtidos comercialmente, como os dicalcogenetos de diorganoila e os diinos simétricos e não-simétricos. Após este procedimento, foi realizado um estudo para determinar as melhores condições reacionais, usando o 1,4-difenilbuta-1,3-diino **1a**, o disseleneto de difenila **2a**, o agente redutor NaBH<sub>4</sub> e como solvente o PEG-400, para a síntese do 2,3,5-trifenilselenofeno **4a**.

Esta síntese foi realizada em um balão bitubulado de 25 mL, munido de agitação magnética e atmosfera de nitrogênio, contendo o PEG-400 (3 mL), o dicalcogeneto **2** (0,5 mmol) e o diino **1** (0,5 mmol). A seguir, foi adicionado o NaBH<sub>4</sub> (0,5 mmol; 0,04 g) e o conteúdo do balão foi aquecido a 90 °C com banho de óleo ou irradiação de micro-ondas. O produto foi extraído com acetato de etila e água destilada, seco com sulfato de magnésio anidro e separado do solvente sob pressão reduzida. A mistura dos produtos (**Z**)-**3** e **4** foi purificada por coluna cromatográfica de sílica gel, usando hexano como eluente (**Esquema 1**).



Esquema 1.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseado na metodologia descrita acima foram variadas algumas condições reacionais, tais como temperatura, tempo e estequiometria dos reagentes.

Inicialmente utilizou-se **1a** (0,5 mmol), **2a** (0,25 mmol) e NaBH<sub>4</sub> (0,25 mmol) à temperatura ambiente durante 5 h e o rendimento da reação foi de apenas 8%. Aumentando-se a temperatura para 60 e 90 °C, o rendimento aumentou para 47 e 61%, respectivamente. Utilizando-se ainda 0,5 mmol de **1a**, um excesso de **2a** e de NaBH<sub>4</sub> (0,5 mmol) a 60 °C, o rendimento obtido foi de 64%. O aumento da temperatura para 90 °C resulta em um rendimento de 66% com uma proporção de 22 : 78 dos produtos (**Z**)-**3a** : **4a**, sendo esta a melhor condição encontrada. Estudos realizados à temperatura ambiente, bem como em um menor tempo reacional, não apresentaram resultados satisfatórios. Quando a mesma reação foi realizada utilizando-se o glicerol, que é assim como o PEG, um solvente não-tóxico, não foi observado a formação de produto, mesmo após 12 h a 90 °C.

A fim de verificar a eficácia do método, as condições de irradiação por micro-ondas (M.O.) foram otimizadas. Em um tubo de ensaio próprio para M.O., sob atmosfera de nitrogênio, foram adicionados PEG-400 (3 mL), **1a** (0,5 mmol) e **2a** (0,25 mmol) e por último, o NaBH<sub>4</sub> (0,25 mmol). Após 5 minutos de agitação magnética à temperatura ambiente, a reação foi submetida à irradiação por M.O. durante 20 minutos à 60 °C, sendo obtido um rendimento de 74%. Quando, sob as mesmas condições reacionais, a temperatura foi aumentada para 90 °C e o tempo de irradiação reduzido para 10 minutos, o rendimento do produto aumentou para 84%.

A partir deste último procedimento, variou-se a quantidade de **2a** e de NaBH<sub>4</sub> para 0,3 mmol e o rendimento passou para 93%. Aumentando-se as quantidades de **2a** e de NaBH<sub>4</sub> para 0,5 mmol cada, a 60 °C durante 20 minutos o rendimento foi de 97% sendo observada somente a formação do produto **4a**. Para a reação realizada com as quantidades mencionadas anteriormente, porém à temperatura de 90 °C durante 10 minutos, o rendimento obtido foi de 99%, mantendo a seletividade do produto **4a**. Em ambos os métodos notou-se uma melhora nos rendimentos quando foi utilizado excesso do dicalcogeneto de diorganoíla e NaBH<sub>4</sub>.

Depois de otimizadas as condições reacionais, tanto utilizando aquecimento convencional quanto irradiação por micro-ondas, outros materiais de partida foram testados, como ditelureto de difenila **2b**, dissulfeto de difenila **2c**, 2,7-dimetilocta-3,5-diino-2,7-diol **1b** (Tabela 1) e 2-metil-6-fenilexa-3,5-diin-2-ol.

Na síntese com o diino **1b**, o (**Z**)-calcogenoenino é formado preferencialmente ao isômero **E**, o que está de acordo com o provável mecanismo aniônico, sendo que este composto sofre conseqüentemente uma ciclização intramolecular, formando assim o produto **4** quando é utilizado o diino **1a**. Ao reagir com o diino **1b** há somente a formação dos produtos (**Z**) e (**E**)-**3**, sendo que a maioria destes produtos é inédita, dificultando sua identificação. Estes compostos foram identificados por Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H.

**Tabela 1:** Síntese de calcogenoeninos e calcogenofenos usando NaBH<sub>4</sub> e PEG-400.

Linha	Diino	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Y) <sub>2</sub>	Produtos	Método <sup>a</sup>	Rend. (%)	Relação <sup>b</sup> 3 : 4 ou Z : E
1		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Se) <sub>2</sub> <b>2a</b>		A	66	22 : 78
2	<b>1a</b>	<b>2a</b>	(Z)-3a + 4a	B	99	0 : 100
3	<b>1a</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>2</sub> <b>2b</b>		A*	60	27 : 73
4	<b>1a</b>	<b>2b</b>	(Z)-3b + 4b	B	71	48 : 52
5	<b>1a</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> <b>2c</b>		A	80	1 : 99
6	<b>1a</b>	<b>2c</b>	(Z)-3c + 4c	B	94	3 : 97
7		<b>2a</b>		A	70	90 : 10
8	<b>1b</b>	<b>2a</b>	(Z)-3d + (E)-3d	B*	55	80 : 20
9	<b>1b</b>	<b>2b</b>		A	24	90 : 10
10	<b>1b</b>	<b>2b</b>	(Z)-3e + (E)-3e	B*	61	84 : 16
11	<b>1b</b>	<b>2c</b>		A	75	68 : 32
12	<b>1b</b>	<b>2c</b>	(Z)-3f + (E)-3f	B*	60	61 : 39

<sup>a</sup> Método A: aquecimento com banho de óleo a 90 °C por 5 h; Método A\*: aquecimento com banho de óleo a 90 °C por 10 h; Método B: sob irradiação de micro-ondas a 90 °C por 10 min; Método B\*: sob irradiação de micro-ondas a 60 °C por 20 min.

<sup>b</sup> Por RMN de <sup>1</sup>H.

## 4 CONCLUSÃO

Utilizando PEG-400 e NaBH<sub>4</sub> foi possível sintetizar calcogenoeninos e calcogenofenos, os quais são importantes ferramentas em síntese orgânica e há possibilidade de uma síntese bastante seletiva

Foi observado que a utilização de diinos simétricos com duas fenilas levou à formação de calcogenofenos, preferencialmente. Quando utilizado um diino

simétrico funcionalizado com o álcool, não houve a formação do calcogenofeno, mas apenas de calcogenoeninos, sendo que o isômero de configuração *Z* foi majoritário em relação ao isômero de configuração *E*.

Sob irradiação de micro-ondas, o tempo reacional foi menor quando comparado ao método com aquecimento convencional, e os rendimentos foram maiores. Tais observações atestam que é possível diminuir o tempo reacional sob irradiação de micro-ondas mantendo-se a temperatura.

Como já mencionado, o uso de polietilenoglicol e irradiação de micro-ondas tornam este método condizente com os princípios da química verde, abrindo caminho para outras sínteses a base de solventes não-tóxicos.

## 5 AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES, CNPq e FAPERGS.

## 6 REFERÊNCIAS

ALVES, D.; SACHINI, M.; JACOB, R. G.; LENARDÃO, E. J.; CONTREIRA, M. E.; SAVEGNAGO, L.; PERIN, G. Synthesis of (*Z*)-organylthioenynes using KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/solvent as recyclable system. **Tetrahedron Letters**. Pelotas, v. 52, p. 133–135, 2011.

ANANIKOV, V. P.; MALYSHEV, D. A.; BELETSKAYA, I. P.; ALEKSANDROV, G. G.; EREMENKO, E. L. Palladium and platinum catalyzed hydroselenation of alkynes: Se—H vs Se—Se addition to C≡C Bond. **Jornal of Organometallic Chemistry**, Moscow, v. 679, p. 162 – 172, 2003.

DABDOUB, M. J.; BARONI, A. C. M.; LENARDÃO, E. J.; GIANETI, T. R.; HURTADO, G. R. Synthesis of (*Z*)-1-phenylseleno-1,4-diorganyl-1-buten-3-yne: hydroselenation of symmetrical and unsymmetrical 1,4-diorganyl-1,3-butadiynes. **Tetrahedron**, Ribeirão Preto, v. 57, p. 4271 - 4276, 2001.

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.

WATERS, M. S.; COWEN, J. A.; MCWILLIAMS, J. C.; MALIGRES, P. E.; ASKIN, D. Thiol addition to aryl propargyl alcohols under mild conditions: an accelerating neighboring group effect. **Tetrahedron Letters**, New Jersey, v. 41, p. 141 – 144, 2000.