

Uma nova metodologia verde para a síntese de 2,5-diarilcalcogenofenos utilizando rongalite como método alternativo

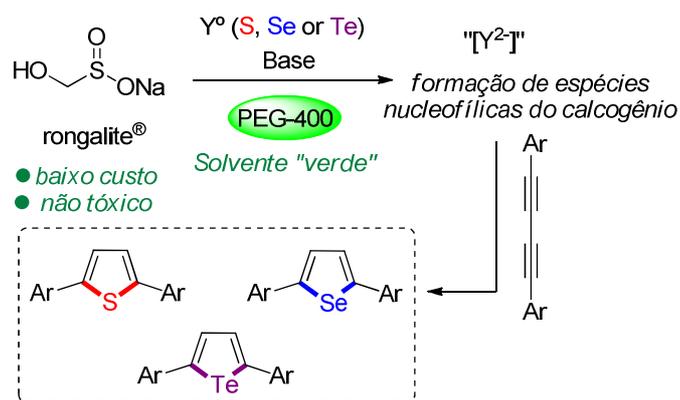
Autor: Eduardo G. de O. Soares

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider

INTRODUÇÃO

Compostos heterocíclicos constituem uma classe de compostos orgânicos que têm sido objeto de grande interesse por se destacarem biologicamente e, portanto, sendo alvo de estudos em diversas áreas como a química medicinal, bioquímica e farmacologia. Dentre esses compostos, os calcogenofenos (heterociclos de 5 membros contendo **S**, **Se**, **Te**) constituem uma importante classe pela sua existência na natureza, assim como em compostos sintéticos, com ação biológica¹ e na obtenção de materiais eletrônicos².

No intuito de se obter esses compostos, muitas rotas sintéticas já foram reportadas na literatura, sendo que a maioria das metodologias envolve catalisadores metálicos (Co, Cu, Pd)³ em reações de acoplamento, possuindo elevado custo e baixa economia atômica. Neste trabalho, tem sido explorada a síntese de 2,5-diarilcalcogenofenos a partir de 1,4-diaril-1,3-dianos, utilizando **S**⁰, **Se**⁰ e **Te**⁰. Além disso, a combinação de hidroximetanosulfonato (Rongalite®) com PEG-400 gera uma metodologia verde, de baixo custo e com uma melhor economia atômica quando comparada aos métodos convencionais para a síntese desses compostos (Figura 1).



Ar = Ph (64%, Y = S), Ph (73%, Y = Se) Ph (84%, Y = Te)

Figura 1. Esquema geral para obtenção do 2,5-diarilcalcogenofeno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os estudos iniciais de otimização reacional, foi utilizado 1,4-difenil-1,3-butadiino como material de partida e empregado um excesso de base e Rongalite® (5.5 e 4.0 equivalentes, respectivamente) com o respectivo calcogênio elementar,⁴ para formar espécies binucleofílicas (Y²⁻) e promover a ciclização. A tabela 1 apresenta os resultados de

otimização reacional para a formação dos compostos 2,5-difenilcalcogenofenos, onde foram avaliadas diferentes temperaturas e tempos reacionais, bem como o efeito de excesso de calcogênio elementar. Os melhores resultados foram obtidos utilizando 2 equivalentes de calcogênio elementar a altas temperaturas e na presença de KOH, obtendo os respectivos heterociclos com bons rendimentos reacionais.

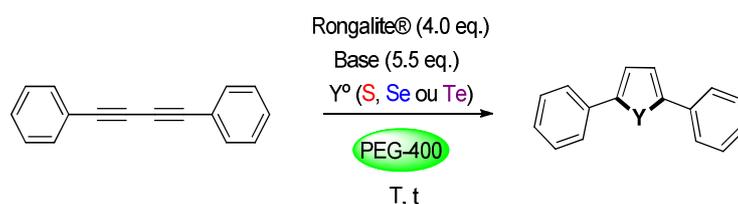


Tabela 1. Resultados preliminares para a otimização das condições de reação.

Entrada ^a	Y ^º (eq.)	Base	T (°C)	tempo (h)	Rendimento (%) ^b
1	Se (1.0)	KOH	t.a	24	traços
2	Se (1.0)	KOH	50	4	60
3	Se (1.0)	KOH	80	4	62
4	Se (1.0)	KOH	80	24	65
5	Se (1.0)	K ₂ CO ₃	80	24	60
6	Se (2.0)	KOH	100	24	73
7	Te (1.0)	KOH	80	24	40
8	Te (1.5)	KOH	100	24	77
9	Te (2.0)	KOH	100	24	84
10	S (1.5)	KOH	100	24	64

^a 1,4-difenil-1,3-diyne (0.25 mmol), PEG-400 (3 mL) and Argon atmosphere. ^b isolated yield.

Diante dos resultados obtidos, com destaque para a Entrada 9 com 84% de rendimento para 2,5-difeniltelurofeno, estudos mais detalhados para otimização da reação ainda estão em andamento para uma metodologia simples, com baixo custo e sem toxicidade para o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- Mahmoude, A., Ahmed, B., Kirsch, G., Peagle., *Current Org. Synth.*, 2017, 14, 1091-1101.
- Karapala, V.K, Shih, H.P, Han, C.C, *Org.Lett.*, 1550-1554
- Rampon, D.S., Wessjohann, L.A, Schneider, P.H., *J. Org. Chem.* 79, 13, 5987-5992
- K. Sambasivarao, K. Priti, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1650.