

Síntese de 2,5-diarilcalcogenofenos a partir da ciclização de 1,4-diaril-1,3-butadiinos empregando Rongalite® e PEG-400 como um sistema verde

Autor: Eduardo G. de O. Soares
Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider

INTRODUÇÃO

Compostos heterocíclicos constituem uma classe de compostos orgânicos que têm sido alvo de estudos pelo seu destaque na área biológica e, portanto, sendo objeto de grande interesse em diversas áreas, atuando principalmente na química medicinal, bioquímica e farmacologia. Dentre essa classe, os calcogenofenos (anéis constituídos de pelo menos um heteroátomo de S, Se ou Te) desempenham um importante papel na catálise, ação biológica,¹ mas principalmente com ênfase na obtenção de materiais eletrônicos.²

No intuito de se obter esses compostos, muitas rotas sintéticas já foram reportadas na literatura, sendo que a maioria das metodologias envolve catalisadores metálicos.³ Porém, as metodologias existentes conduzem à problemas ambientais, além do custo aliado à baixa economia atômica. Nesse contexto, visando o desenvolvimento desses compostos funcionalizados, o objetivo do trabalho é realizar a síntese de calcogenofenos empregando um sistema com a Rongalite®, agente redutor associado à química verde capaz de reduzir espécies elementares de calcogênio, para formação de S²⁻/Se²⁻/Te²⁻ e a utilização de PEG-400 como solvente verde.

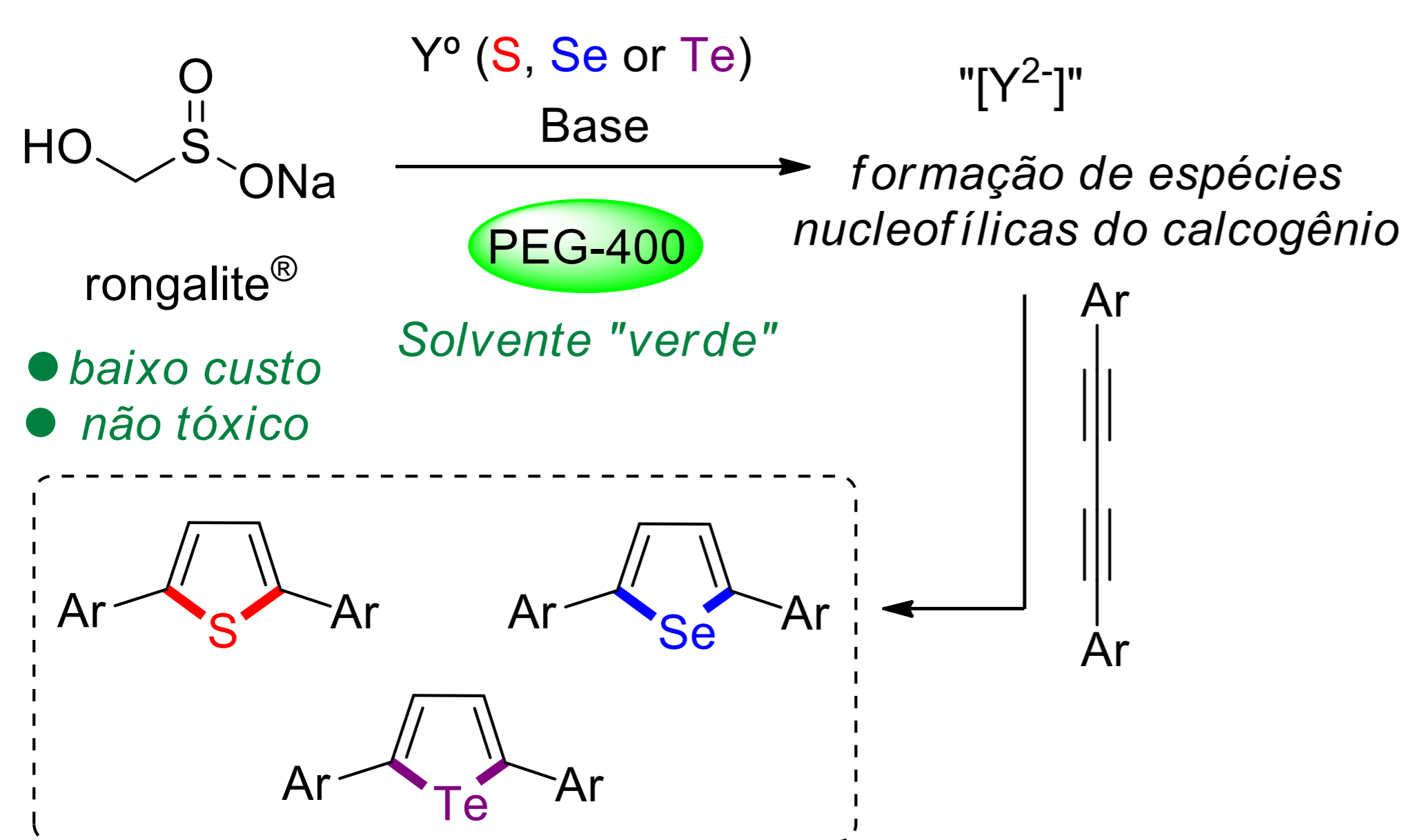


Figura 1. Esquema geral para obtenção do 2,5-diarilcalcogenofenos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os estudos de otimização reacional, foi utilizado 1,4-difenil-1,3-butadiino como material de partida. Na obtenção do 2,5-difenilselenofeno empregou-se um excesso de base e Rongalite®⁴ (6.0 e 4.5 equivalentes, respectivamente). Diferentemente, para a ciclização de 2,5-difeniltiofeno e 2,5-difeniltelurofeno, utilizou-se a estequiometria de 5.5 para o agente redutor e 4.0 para a base. A tabela 1 apresenta os resul

tados de otimização, 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 em excelentes rendimentos.

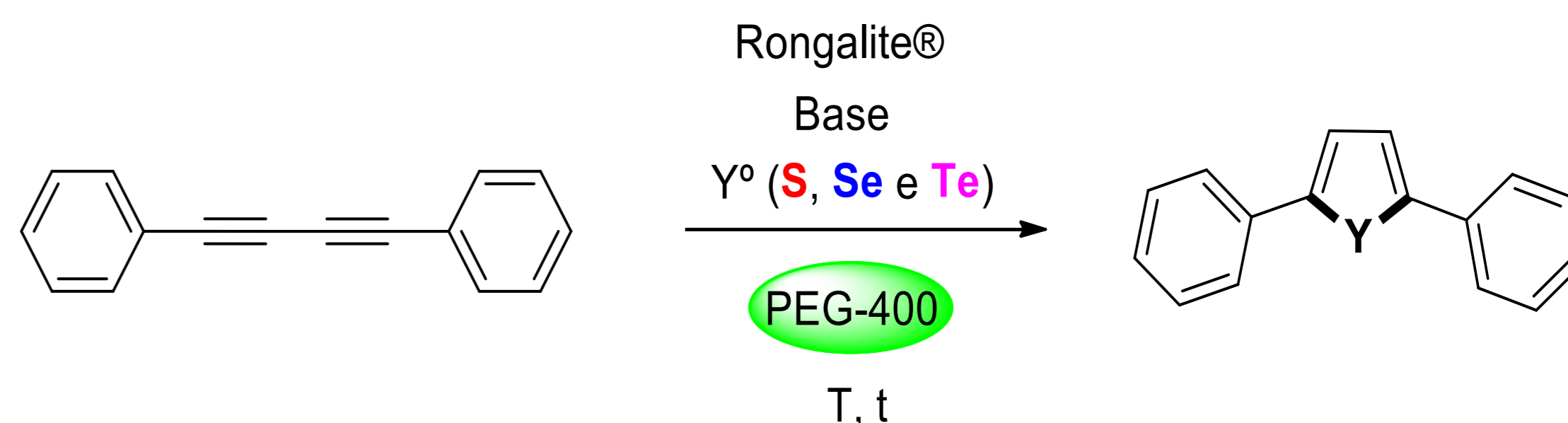


Tabela 1. Resultados para a otimização das condições para obtenção dos 2,5-difenilcalcogenofenos.

Entrada	Y° (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 (2.0)	KOH	100	24	73
6	Se (2.0)	KOH	130	24	84
7	S (1.0)	KOH	100	24	35
8	S (2.0)	KOH	100	24	71
9	S (2.0)	KOH	130	24	95
10	Te (1.0)	KOH	100	24	41
11	Te (2.0)	KOH	100	24	84
12	Te (2.0)	KOH	130	24	26

Até o momento, foi possível otimizar a reação para formação de 2,5-difeniltiofenos em 95 %, 2,5-difenilselenofenos e 2,5-difeniltelurofenos com 84 % de rendimento. Dessa forma, busca-se realizar um escopo da reação variando os materiais de partida para ciclização, já tendo sido obtidos 12 exemplos que variam de 30 a 85 % de rendimento, para complementar o estudo acerca desse novo sistema que demonstrou ser eficiente, de baixo custo e ambientalmente adequado.

REFERÊNCIAS

- ¹Mahmoude, A., Ahmed, B., Kirsch, G., Peagle., *Current Org. Synth.*, 2017, 14, 1091-1101.
- ²Karapala, V.K, Shih, H.P, Han, C.C, *Org.Lett.*, 1550-1554
- ³Rampon, D.S., Wessjohann, L.A, Schneider, P.H., *J. Org. Chem.* 79, 13, 5987-5992
- ⁴K. Sambasivarao, K. Priti, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1650.



Universidade: presente!



XXXI SIC

21. 25. OUTUBRO. CAMPUS DO VALE