

SÍNTESE DE TELURETOS DE DIORGANOÍLA VIA CATÁLISE DE PRATA

MANOELA SACRAMENTO¹, BRUNA GOLDANI², DIEGO ALVES³

¹Universidade Federal de Pelotas – Curso de Química Industrial Bacharelado – manoelasacramento@hotmail.com; ² Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos –goldanibruna@gmail.com;

³ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos – diego.alves@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Em 1783, foi descoberto por Barão Franz Josef Müller Von Reichenstein em Sibiu, Romênia, o elemento químico telúrio (SCHOEN, et.al. 1950). Porém, foram necessárias algumas décadas para que suas propriedades periódicas fossem reconhecidas.

Os primeiros relatos de sua existência foram observados em minérios de ouro extraídos na Transilvânia, o qual inicialmente foi caracterizado por Müller como sendo uma impureza, pois comumente eram encontradas nos minérios de ouro, como por exemplo, o antimônio. Contudo, o telúrio não apresentava propriedades semelhantes a este e desta forma Müller descreveu esta impureza como sendo um “*metallum problematicum*”, ou seja, um metal problemático. O telúrio pode ser encontrado na natureza em diversos estados de oxidação como: Te^{6+} (telurato), Te^{4+} (telurito), Te^0 (telúrio elementar) e Te^{2-} (telureto) (SCANSETTI, 1992).

As espécies reativas de telúrio podem ser classificadas genericamente de eletrofílicas e nucleofílicas, uma vez que o átomo de telúrio possui propriedades de estabilizar tanto cargas positivas quanto negativas, tendo um caráter bifílico (COOPER, 1971; IRGOLIC, 1974).

Já em 1840, Wöhler sintetizou o primeiro composto orgânico contendo o átomo de telúrio em sua estrutura, a partir de telureto de sódio (Na_2Te) e $(\text{EtSO}_4)_2\text{Ba}$ em meio aquoso (WÖHLER, 1840). Após esta publicação inicial, muitos pesquisadores interessaram-se nestes compostos e nos próximos sessenta anos (1840-1900) mais vinte trabalhos visando a síntese de compostos contendo telúrio em suas estruturas foram descritos na literatura.

Nos últimos anos vem sendo desenvolvidas diversas metodologias para a síntese de compostos orgânicos contendo o átomo de telúrio, (KUMAR, et.al. 2014), pois estes além de estarem presentes em reações de formação de novas ligações carbono-heteroátomo, são importantes intermediários sintéticos em reações de ciclização, apresentando-se eficaz em termos de rendimento e quimioseletividade (COUGNON, et.al. 2007), apresentando também, potencial biológico (AICHA, et.al. 2010). É de grande interesse a síntese de calcogenetos simétricos e não simétricos, uma vez que estes são amplamente utilizados como intermediários sintéticos em uma série de reações orgânicas.

Na literatura é possível encontrar diversas metodologias para a síntese de teluretos de diorganoíla simétricos e não-simétricos, as quais consistem em reações de acoplamento entre dicalcogenetos de diarila e haletos de arila ou ácidos borônicos catalisadas por metais de transição (SILVA, et.al. 2011).

Ácidos borônicos são muito empregados em síntese de teluretos, pois são comercialmente acessíveis, geralmente não tóxicos e compatíveis com diversos grupos funcionais além de serem estáveis. No mesmo sentido, a busca por

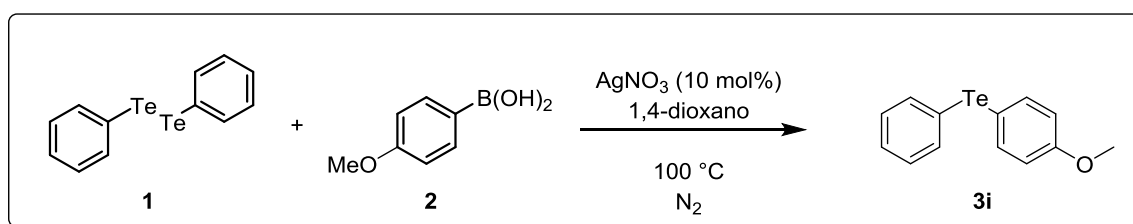
metodologias eficientes para a síntese de teluretos de diorganoíla simétricos e não simétricos tem aumentado, sendo que, a utilização de catalisadores de Prata ainda não foi explorada. Assim, torna-se interessante a aplicação destes catalisadores em reações de formação de novas ligações carbono-heteroátomo.

Em vista da importância da síntese de compostos contendo organocalcogênio, destacando-se os teluretos de diorganoíla simétricos e não-simétricos, os quais ocupam atualmente um grande espaço na síntese de importantes intermediários sintéticos, este trabalho tem como objetivo principal, desenvolver uma nova metodologia para a síntese de teluretos de diorganoíla, através da utilização de um catalisador de prata, explorando as técnicas básicas de síntese orgânica tais como extração, purificação e identificação das mesmas.

2. METODOLOGIA

Recentemente o nosso grupo de pesquisa desenvolveu a síntese de selenetos de diarila simétricos e não-simétricos a partir de disselenetos de diarila, ácidos borônicos, utilizando-se nitrato de prata como catalisador (Manuscrito em preparação). Neste trabalho, realizou-se uma otimização das condições reacionais onde foi analisado fatores como tempo, temperatura, quantidades estequiométricas dos reagentes, solventes e catalisadores de prata. Após estes estudos verificou-se que a melhor condição foi utilizando-se 0,3 mmol de ácido borônico (**2**), 10 mol% de nitrato de prata como catalisador, 0,15 mmol de disseleneto de difenila, utilizando como solvente 1,4-dioxano, sob atmosfera inerte de nitrogênio, a uma temperatura de 100 °C.

Com intuito de seguir os estudos utilizando esta metodologia, testou-se a mesma na presença de análogos contendo telúrio através da adição, em um tubo de ensaio, do ácido 4-metoxifenilborônico (0,3 mmol), do nitrato de prata (AgNO_3 0,03 mmol) em dioxano como solvente (0,6 mL) e 0,15 mmol de ditelureto de difenila (**1**), a uma temperatura de 100 °C sob atmosfera de nitrogênio. A reação permaneceu por um período de 6 h, extraída com acetato de etila e água destilada, e posteriormente foi purificada por coluna cromatográfica com sílica gel como fase estacionária e uma mistura de hexano e acetato de etila como fase móvel, obtendo-se o produto de interesse (**3i**) em um rendimento de 93%, demonstrando assim ser uma metodologia eficaz também para a síntese de teluretos de diarila (Esquema 1).



Esquema 1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desta forma, seguiu-se os estudos, passando-se analisar o escopo da reação (Esquema 6), variando-se os diferentes substituintes R^1 dos diteluretos de diarila (**1**) e os substituintes dos R^2 dos ácidos borônicos (**2**) (Figura 1).

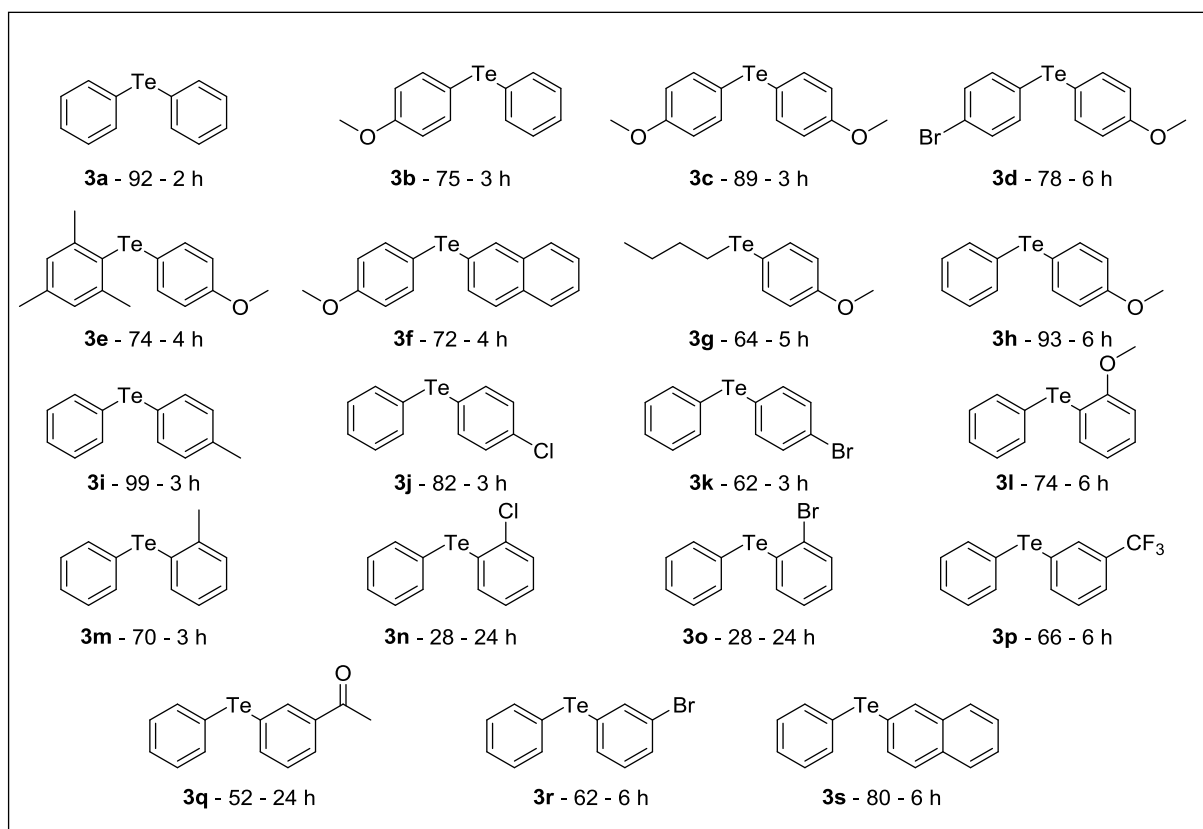
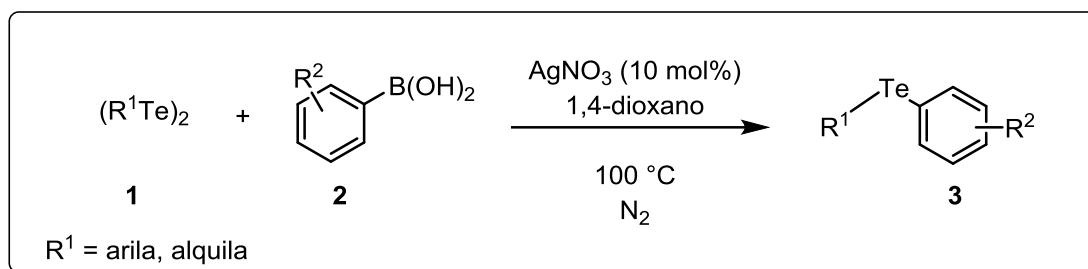


Figura 1: Variação de exemplos na síntese dos teluretos de diorganoíla.

Analisando a Figura 1, pode-se perceber que estas condições de reação promoveram com eficiência a reação entre os diteluretos de diorganoíla (**1**) e a série de ácidos borônicos **2** testados. Quando variou-se os substituintes R^1 , provenientes do ditelureto de diarila, não foi observado mudança significativa nos rendimentos (**3a-d**), tanto com substituintes doadores de elétrons, quanto com retiradores de elétrons. O mesmo ocorreu quando foi utilizado um grupamento naftila (**3f**) e um grupamento alifático ligado ao átomo de telúrio (**3g**).

Quando o substituinte R^2 foi variado, pode-se observar o efeito eletrônico dos substituintes doadores e retiradores de elétrons, bem como na posição dos mesmos. Quando foi variado os substituintes na posição *para*, os grupos doadores de elétrons (**3h-i**) apresentaram um melhor rendimento do que os grupos retiradores de elétrons (**3j-k**), pois estes deixam o ácido borônico com carácter mais nucleofílico.

Os rendimentos para os teluretos substituídos na posição *orto*, apresentaram uma diferença significativa, uma vez que os substituintes retiradores de elétrons tiveram um rendimento de 28%, em um período de 24 h (**3n-o**). Já quando a posição *meta* foi variada, não se observou mudança significativa nos

rendimentos, tendo-se para o grupamento trifluorometano, acetila e bromo, rendimentos de 66%, 52% e 62% respectivamente (**9p-r**). Quando foi utilizado um substituinte naftila, obteve-se um ótimo rendimento de 80% (**3s**).

Os produtos obtidos foram diretamente purificados por cromatografia em coluna utilizando-se sílica gel e uma mistura de acetato de etila/hexano (5:95) como eluente.

4. CONCLUSÕES

Considerando o que foi proposto para a síntese de teluretos de diorganoóila simétricos e não-simétricos e analisando os resultados obtidos, podemos concluir que a metodologia foi eficaz para a síntese dos compostos **3a-s**, sendo que os produtos foram obtidos em bons a excelentes rendimentos através de uma metodologia simples e sob condições brandas.

Cabe salientar que este trabalho está em fase final de desenvolvimento, ainda estão sendo feitos alguns estudos que comprovem a rota sintética para a formação dos produtos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AICHA, L. B.; D'ORING, M.; JAMIER, V.; JACOB, C. **Org. Biomol. Chem.** 2010, v.8, p. 4203.

COOPER, W. C. **tellurium**, Van Nostrand Rheinhold Company: New York, 1971.

COUGNON, F.; FERAY, L.; BAZIN, S.; BERTRAND, M. P. **Tetrahedron** 2007, v.63, p.1959.

IRGOLIC, K. J. **The Organic Chemistry of Tellurium, Gorgon and Breach**: New York, 1974.

KUMAR, A.; KUMAR, S. **Tetrahedron** 2014, v.70, p.1763.

SCANSETTI, G. **Exposure to metals that have recently come into use. Science total environ.** 1992, v.120, p.85.

SCHOEN, J. H.; ELKIN, E. M. **J. Metals** 1950, v.188, p.764.

SILVA, M. S.; COMASSETO, J. V. **Tetrahedron** 2011, v.67, p.8763.

WÖHLER, F. **Liebigs Ann. Chim.** 1840, v.35, p.111.