

SÍNTESE DE TELUROALQUINOS A PARTIR DE DITELURETOS DE DIORGANOÍLA E ALQUINOS TERMINAIS

MANOELA SACRAMENTO¹, BRUNA GOLDANI², LARISSA MENEZES³, DIEGO ALVES⁴

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;

³Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - larissamenezes1999@gmail.com

⁴ 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 por 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.

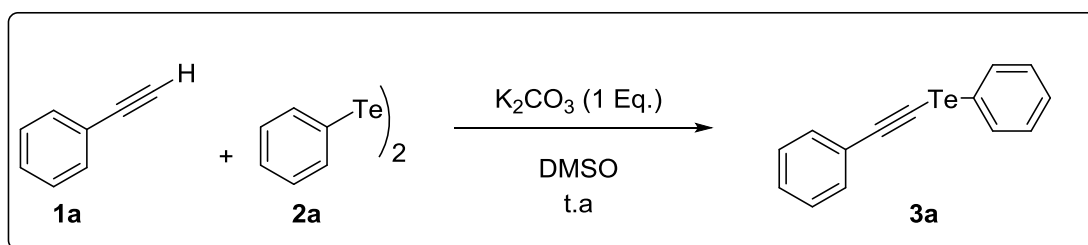
Nos últimos anos vem sendo desenvolvidas diversas metodologias para a síntese de compostos orgânicos contendo o átomo de telúrio, (KUMAR, et.al. 2014), pois estes além de estarem presentes em reações de formação de novas ligações carbono-heteroátomo, são importantes intermediários sintéticos em reações 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 teluroalquinos, 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 destes compostos, entretanto os métodos existentes utilizam metais de transição

como catalisadores (AHAMMED, et.al. 2012). Visando a importância dos compostos de telúrio, este trabalho apresenta como objetivo principal a síntese de teluroalquinos através de reações entre diteluretos de diorganoíla e alquinos terminais sem o uso de metais de transição como catalisador.

2. METODOLOGIA

Inicialmente realizou-se a reação entre o fenilacetileno (**1a** – 0,6 mmol) e o ditelureto de diorganoíla (**2a** – 0,25 mmol) utilizando-se DMSO (1,5 mL) como solvente na presença de K_2CO_3 (1 Eq.) como base (Esquema 2). O sistema foi mantido a temperatura ambiente sob ar atmosférico e com agitação magnética por 5 h e, após decorrido este tempo, o produto obtido (**3a**) foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando-se sílica gel como fase estacionária e uma mistura de hexano/acetato de etila como fase móvel obtendo-se o produto desejado com um rendimento de 90% (Esquema 1).



Esquema 1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após ser confirmado o produto através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS), apesar do rendimento obtido ter sido satisfatório, realizou-se uma série de estudos em busca de uma metodologia ainda mais viável para a síntese dos teluroalquinos, onde testou-se outras bases, bem como as quantidades estequiométricas para esta reação, sendo a melhor condição reacional quando utilizou-se fenilacetileno (**1a** – 0,6 mmol), ditelureto de diorganoíla (**2a** – 0,25 mmol) utilizando-se DMSO (1,5 mL) como solvente na presença de K_3PO_4 (5 mol%) como base, obtendo-se o produto desejado (**3a**) com um rendimento de 83%.

Desta forma, seguiu-se os estudos, passando-se a avaliar o escopo reacional (Esquema 1), variando-se os substituintes R^1 dos alquinos (**1**) e diferentes substituintes R^2 dos diteluretos de diarila (**2**) (Figura 1).

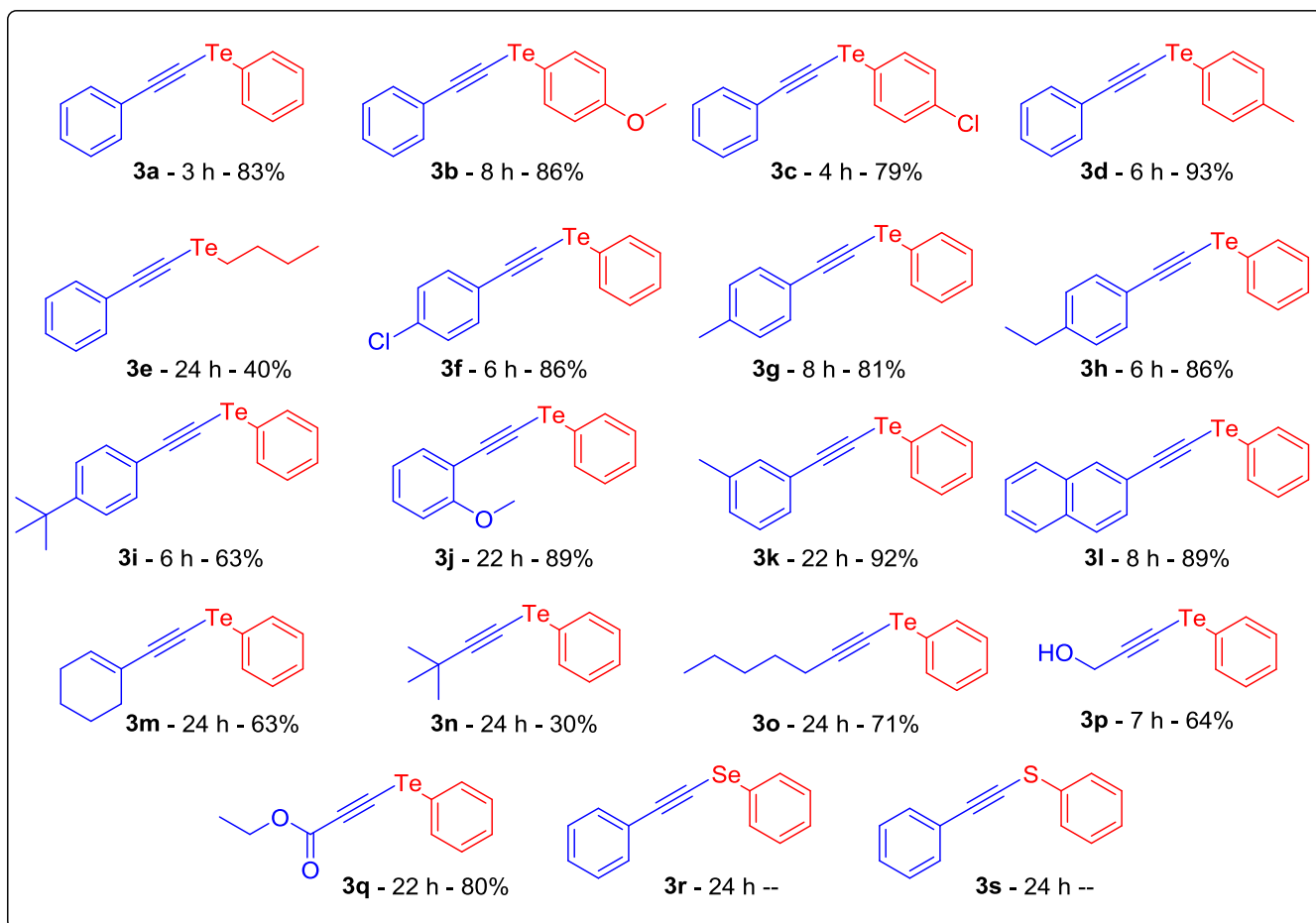
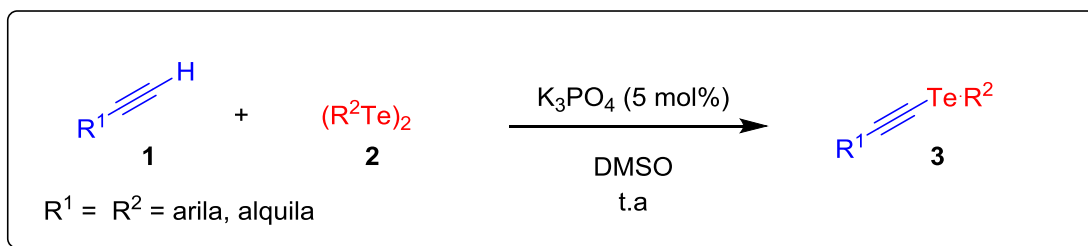


Figura 1: Variação de exemplos na síntese dos teluroalquinos.

Analisando a Figura 1, pode-se perceber que estas condições reacionais, promoveram com eficiência a reação entre os alquinos (**1**) e os diteluretos de diorganoíla (**2**) testados. Quando se variou os substituintes R^2 , 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. Entretanto quando utilizou-se o ditelureto de dibutila houve um decréscimo no rendimento mesmo após um período de 24 h (**3e**).

Quando o substituinte R^2 foi variado, não foi observado influência do efeito eletrônico dos substituintes doadores e retiradores de elétrons, bem como na posição dos mesmos. Foram variados substituintes na posição *para*, utilizando-se grupos doadores e retiradores de elétrons (**3f-i**), as posições *orto* (**3j**) e *meta* (**3k**) também foram avaliadas, não havendo diferença significativa nos rendimentos obtidos, entretanto, foi necessários longos tempos reacionais.

Quando foi utilizado um substituinte náfila, obteve-se um ótimo rendimento de 89% (**3l**), já quando utilizou-se o ciclohexeno após um período de 24 h obteve-se 63% de rendimento (**3m**). Foram variados grupos alifáticos obtendo-se

rendimento de 30% (**3n**) e 70% (**3o**) sendo necessário 24 h de reação. Avaliou-se ainda a influência de diferentes grupos funcionais como álcoois (**3p**) e ésteres (**3q**) obtendo-se rendimentos de 64% e 80% de rendimento respectivamente. Outros calcogênitos foram testados como disseleneto de diorganoíla (**3r**) e dissulfeto de diorganoíla (**3s**), entretanto não foi possível obter os produtos desejados.

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

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que é possível a síntese de teluroalquinos sem o uso de metais como catalisadores, uma vez que os resultados obtidos até o presente momento são promissores utilizando-se apenas uma base fraca como o fosfato de potássio (K_2PO_4) para a formação do produto de interesse.

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

- AHAMMED, S.; BHADRA, S.; KUNDU, D.; SREEDHAR, B.; RANU, B. C. **Tetrahedron** 2012, v. 68, p. 10542.
- AICHA, L. B.; D'ORING, M.; JAMIER, V.; JACOB, C. **Organic Biomolecular Chemistry** 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. **Jornal Metals** 1950, v.188, p.764.
- WÖHLER, F. **Liebigs Annalen der Chimie**. 1840, v.35, p.111.