

Síntese de Teluretos de Diarila Simétricos via Catálise de Prata

EDUARDO MARTARELO ANDIA SANDAGORDA¹; GUSTAVO BIERHALS BLÖDORN²; MANOELA DO SACRAMENTO³; DIEGO ALVES⁴

¹*Universidade Federal de Pelotas – andiadudu@yahoo.com.br*

²*Universidade Federal de Pelotas – manoelasacramento@hotmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – gustavoblodorn@hotmail.com*

⁴*Universidade Federal de Pelotas – diego.alves@ufpel.edu.br*

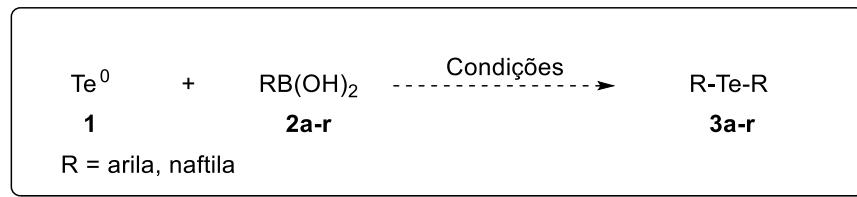
1. INTRODUÇÃO

Recentemente, novas metodologias vêm sendo testadas para a síntese de compostos orgânicos contendo telúrio (KUMAR, 2014), principalmente por estes serem importantes intermediários sintéticos em reações de ciclização, apresentarem boa quimiosseletividade (COUGNON, et al 2007) e possuírem inúmeras atividades biológica (AICHA, et al 2010). A síntese de calcogenetos simétricos é de grande interesse, sendo que estes compostos são amplamente utilizados como intermediários sintéticos em uma série de reações orgânicas.

Na literatura, é possível encontrar diversos métodos para a síntese de teluretos de diarila simétricos e não simétricos, os quais apresentam reações de acoplamento entre diteluretos de diarila e haletos de arila ou ácidos borônicos catalisadas por metais de transição, como por exemplo na síntese de aril-alquil teluretos utilizando iodeto de cobre o qual foi descrito por Silva e colaboradores (SILVA, et.al. 2011). Ácidos borônicos são muito empregados na síntese de teluretos de diarila, pois são disponíveis comercialmente, geralmente não tóxicos e compatíveis com diversos grupos funcionais além de serem estáveis.

No mesmo sentido, a busca por métodos eficientes para a síntese de teluretos simétricos e não simétricos tem aumentado, sendo escassos os métodos que utilizam de catalisadores de prata para obter estes compostos. Dessa forma, torna-se interessante a aplicação destes em reações de formação de novas ligações carbono-heteroátomo. Atualmente na literatura, grande parte dos métodos para a síntese de teluretos de diarila utiliza diteluretos de diarila como materiais de partida nas reações, o que não abrange alguns princípios da química verde, pois os diteluretos de diarila necessitam ser previamente sintetizados e purificados, para então serem utilizados nas reações. Poucos métodos são descritos utilizando telúrio elementar, sendo um destes o trabalho descrito por Taniguchi (TANIGUCHI, 2016), neste método é utilizado a catálise de cobre e iodeto de potássio, além disso o método é restrito a síntese de apenas oito exemplos de teluretos de diarila simétricos.

A utilização da catálise prata e telúrio elementar, vem como uma alternativa eficiente para a síntese de teluretos simétricos. Tendo em vista a constante busca por métodos diversificados para a síntese desse tipo de compostos, o objetivo do presente trabalho é desenvolver um método para a síntese de teluretos de diarila simétricos através do uso de ácidos borônicos e telúrio elementar através da catálise de prata (Esquema 1).



Esquema 1

2. METODOLOGIA

Para a síntese dos teluretos, foi inicialmente adicionado em um tubo de ensaio 0,6 mmol de ácido fenil borônico **2a** e 3 equiv. de telúrio elementar **1** em 1,5 mL de DMSO como solvente e 10 mol% de nitrato de prata como catalisador. Esta mistura permaneceu sob agitação magnética a 120 °C, após 5 h o produto de interesse **3a** foi obtido em rendimento de 56%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, conforme citado na metodologia, foi realizado um teste baseado em métodos já descritas na literatura para a síntese de teluretos assimétricos, no qual foram reagidos o ácido fenilborônico **2a** com telúrio elementar **1** na presença de 10 mol% de AgNO₃ como catalisador, DMSO como solvente, por um período de 2 h a 120 °C, sob estas condições o produto desejado **3a** foi obtido em 56% de rendimento (**Tabela 1**, entrada 1). Uma vez que rendimento não foi satisfatório, decidiu-se aperfeiçoar as condições reacionais, avaliando-se a influência e quantidade do catalisador, temperatura e tempo reacional conforme **tabela 1**.

Tabela 1. Otimização das condições reacionais.^a

Linha	Te° (equiv.)	Catalisador (mol%)	Solvente	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rendimento 3a (%) ^b
1	3	AgNO ₃ (10)	DMSO	2	120	56
2	3	--	DMSO	2	120	n.r.
3	3	AgNO ₃ (10)	DMSO	5	120	70
4	2	AgNO ₃ (10)	DMSO	5	120	43
5	1	AgNO ₃ (10)	DMSO	5	120	35
6	3	AgNO ₃ (20)	DMSO	5	120	72
7 ^c	3	AgNO ₃ (10)	DMSO	5	120	75
9 ^c	3	AgNO ₃ (10)	DMSO	5	100	41
10 ^c	3	AgNO ₃ (10)	DMSO	5	80	8
11 ^c	3	Ag ₂ SO ₄ (10)	DMSO	5	120	11
12 ^c	3	AgOTf (10)	DMSO	5	120	16
13 ^c	3	AgOAc (10)	DMSO	5	120	28

^aReação utilizando 0,3 mmol de ácido fenilborônico **2a**, telúrio elementar **1**, catálise de prata e DMSO (1,5 mL). ^b Rendimento determinado por CG utilizando dodecano como padrão interno. ^c Reação utilizando 0,5 mL de DMSO. n.r. = não reagiu.

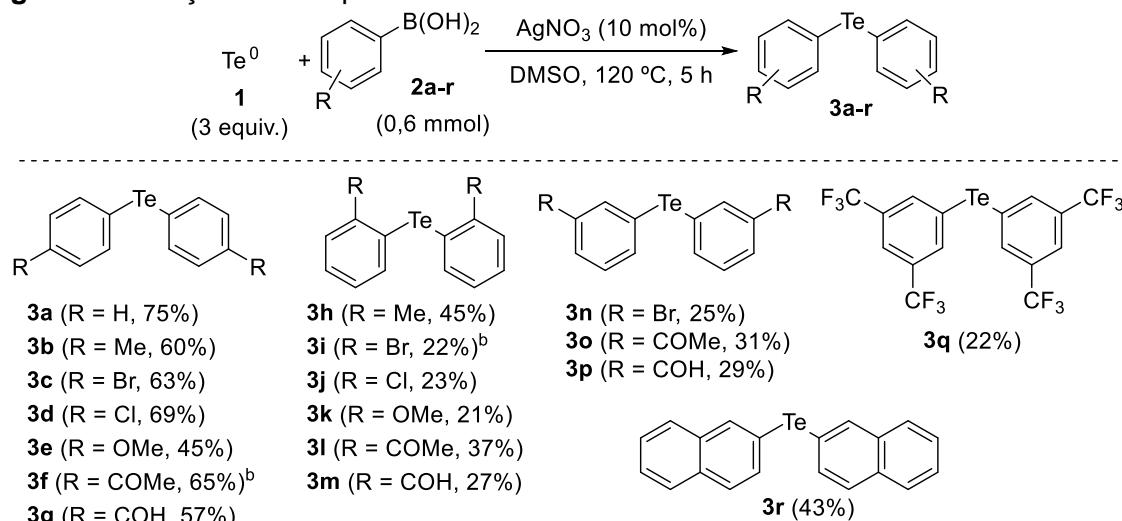
Após o teste inicial, realizou-se a reação sem o catalisador de prata (Tabela 1, linha 2) a fim de avaliar a necessidade de uso do mesmo, não havendo a formação do produto desejado. Com o intuito de avaliar o tempo reacional, realizou-se um teste com 5 horas obtendo-se o produto desejado **3a** com 70% de rendimento (Tabela 1, linha 3), fixando-se assim o tempo de 5 horas como o melhor tempo reacional.

A quantidade estequiométrica de telúrio elementar (2 e 1 equiv.) também foi avaliada, havendo um decréscimo nos rendimentos do composto **3a** comparado a quando utilizado 3 equiv. (Tabela 1, linhas 4 e 5 vs linha 3). Ao aumentar a quantidade de catalisador de prata houve um leve acréscimo no rendimento do produto **3a** (Tabela 1, linha 6). Com o intuito de avaliar o efeito da concentração dos reagentes, realizou-se a reação com menor quantidade de solvente o qual ao utilizar 0,5 mL de DMSO foi possível obter o produto de interesse com rendimento de 75% (Tabela 1, linhas 7).

Alguns solventes como EtOH, CH₂Cl₂, 1,4-dioxanoglicerol e DMF foram testados, entretanto, não foi possível obter o produto de interesse **3a**, fixando-se assim o DMSO como o melhor solvente para esta reação. Foram feitos testes a fim de avaliar os efeitos da temperatura, diminuindo a mesma de 120 °C para 100 °C e 80 °C, porém em ambos os casos, o rendimento do produto **3a** desejado foram inferiores que os já obtidos, mantendo-se a temperatura de 120 °C como sendo a melhor para esta reação (Tabela 1, linhas 9 e 10). A fim de avaliar a melhor espécie de prata, testou-se diferentes sais como, Ag₂SO₄, AgOTf e AgOAc os quais apresentaram rendimentos de **3a** inferiores a quando utilizado AgNO₃, mantendo-se assim o nitrato de prata como catalisador (Tabela 1, linhas 11 - 13).

Observando os resultados descritos acima, foi definido como melhor condição reacional a linha 7 onde é utilizado 3 equiv. de telúrio elementar em relação ao ácido fenilborônico **2a**, 10 mol% de nitrato de prata em 0,5 mL de DMSO como solvente, a temperatura de 120 °C em um tempo reacional de 5 horas, onde o produto **3a** foi obtido com 75% de rendimento. Após determinar a melhor condição reacional, partiu-se para a variação do escopo reacional utilizando-se diferentes ácidos borônicos **2a-r** (Figura 1).

Figura 1. Variação do escopo reacional.^a



^a Reação utilizando ácido borônico **2a-r** (0,6 mmol), Te^0 **1** (3 equiv.), AgNO_3 (10 mol%), DMSO (0,5 mL) à 120 °C por 5 h. ^b 24 h de reação.

Analizando o esquema 2, pode-se perceber que estas condições de reação

promoveram com eficiência a reação entre o telúrio elementar **7** e a série de ácidos borônicos **2a-r** testados. Quando o substituinte R foi variado, pode-se observar o efeito eletrônico dos substituintes doadores e retiradores de elétrons, bem como a posição dos mesmos. Quando foi variado os substituintes na posição *para* do anel aromático, os produtos **3** substituídos com grupos doadores de elétrons apresentaram melhores rendimentos comparados aos que possuem grupos retiradores de elétrons, pois deixam o ácido borônico com caráter mais nucleofílico.

Os rendimentos para os teluretos substituídos na posição *ortho* do anel aromático, apresentaram uma diferença significativa, uma vez que os substituintes retiradores de elétrons tiveram um rendimento abaixo do esperado, mesmo em um período de 24 h. Entretanto quando a posição *meta* foi variada, não se observou mudança significativa dos produtos de interesse, obtendo os produtos (**3n-q**) substituídos com os grupos trifluorometano, acetil, formil e bromo em rendimentos que variaram de 22% a 31%.

Os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna utilizando-se sílica gel e uma mistura de acetato de etila/hexano (5:95) como eluente. Todos os produtos foram identificados por espectrometria de massas, análise de ressonância magnética nuclear de carbono treze (RMN ^{13}C) e hidrogênio (RMN ^1H), cujas estruturas propostas foram comprovadas por meio dos dados obtidos.

4. CONCLUSÕES

A partir do que foi apresentado anteriormente, é possível salientar que o objetivo principal deste trabalho, a síntese proposta para os teluretos simétricos, foi eficiente, utilizando-se nitrato de prata como catalisador e DMSO como solvente, a uma temperatura de 120 °C, onde foram sintetizados 18 diferentes teluretos com rendimentos que variaram de 20 a 75%. O método desenvolvido apresenta como vantagem frente aos demais descritos na literatura, fazer o uso do telúrio em pó, além da catálise de prata para a formação da nova ligação C-calcogênio.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AICHA, L. B.; D'ORING, M.; JAMIER, V.; JACOB, C. **Org. Biomol. Chem.**, 8, 4203, 2010.
- COUGNON, F.; FERAY, L.; BAZIN, S.; BERTRAND, M. P. **Tetrahedron**, 63, 11959, 2007.
- KUMAR, A.; KUMAR, S. **Tetrahedron** 70, 1763, 2014.
- SILVA, M. S.; COMASSETTO, J. V. **Tetrahedron** 67, 8763, 2011.
- TANIGUCHI. **Tetrahedron** 72, 5818, 2016.