



SÍNTESE DE ÉSTERES ORGANOCALCOGENO-PROPARGÍLICOS CATALISADA POR SAIS DE COBRE

THIAGO DOS ANJOS RIBEIRO^{1,2*}, **RITIELE HECK**^{2,3}, **MAIRA REGINA GIEHL**^{1,2},
BENHUR GODOI^{2,4}

1 Introdução/Justificativa

Compostos derivados de organocalcogênios, que apresentam em sua estrutura átomos de enxofre, selênio ou telúrio vêm recebendo destaque no meio científico, principalmente porque muitos representantes desta classe de substâncias possuem propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, neuroprotetoras e antidepressivas (Santi e Battistelli, 2010), o que os tornam amplamente estudados, tanto pelas suas características biológicas quanto pelo seu baixo custo de obtenção (Jamier e Jacob, 2010). Em síntese orgânica, tais compostos encontram ampla aplicação sendo empregados eficientemente como precursores e intermediários sintéticos em diversos processos químicos (Santi e Battistelli, 2010).

Com tudo, a aplicação de catalisadores, fundamentados em sais de metais de transição, para promover reações químicas que não são espontâneas sem o uso de catalisadores, concretiza um método versátil utilizado pelos químicos para a preparação de diversas substâncias, desde medicamentos até novos materiais com variadas funcionalidades (Skoda-Földes; Kollár, 2003, p. 4095; Jana; Pathak; Sigman, 2011). Neste sentido, metodologias sintéticas que envolvem processos de formação de novas ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomos, fazendo uso de sistemas catalíticos baseados em sais de Pd, Ru, Cu, Au, Fe e outros, merecem destaque (Cherney; Kadunce; Reisman, 2015, p. 9587; Beletskaya; Ananikov, 2011).

Neste contexto, metodologias catalíticas empregando sais de cobre para promover a formação de novas ligações carbono-calcogênio, surgem como uma ferramenta eficiente,

¹Granduando(a) em Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Cerro Largo*, **Bolsista**. Contato: thiagodoss_anjos@live.com

²Núcleo de Síntese, Aplicação e Análise de Compostos Orgânicos e Inorgânicos - NUSAACOI – UFFS

³Titulação acadêmica em Farmácia pela Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, mestranda em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul.

⁴Doutor em Química, Universidade Federal de Santa Maria, **Orientador**.

tanto do ponto de vista econômico, pois os sais de cobre são comercialmente mais baratos que sais de outros metais de transição, como do ponto de vista ambiental, uma vez que seus derivados apresentam toxicidades relativamente menores quando comparados com outros metais amplamente utilizados como catalisadores em reações químicas.

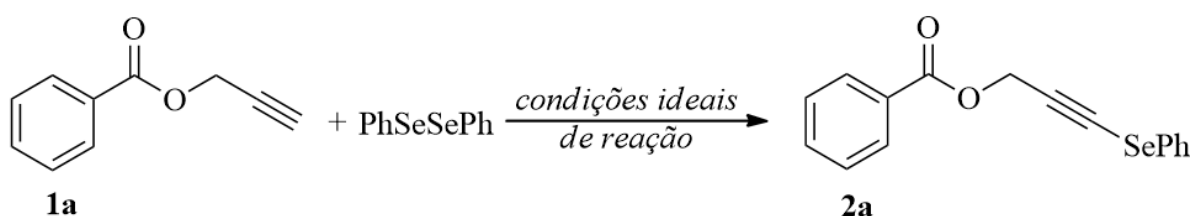
2 Objetivos

Busca-se neste trabalho o estudo e compreensão de métodos para viabilizar a síntese benzoatos 3-(organocalcogenil)-2-propinílicos através da utilização de ésteres propargílicos como material de partida utilizando reagentes eletrofílicos

3 Material e Métodos/Metodologia

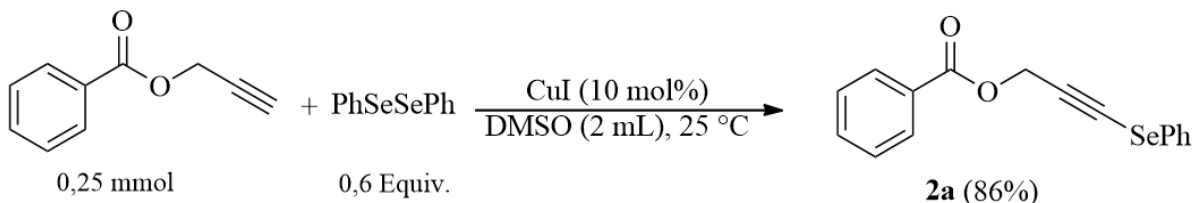
Em síntese orgânica, tais compostos encontram ampla aplicação sendo empregados eficientemente como precursores e intermediários sintéticos em diversos processos químicos (Santi e Battistelli, 2010). O trabalho teve como principal foco o estudo de metodologias alternativas para a síntese de derivados de ésteres organocalcogeno-propargílicos através da formação do benzoato 3-(fenilselenil)-2-propinílico (**2a**), promovidas por reação com dicalcogenetos de diorganil e sais de cobre.

Para tanto, determinou-se as condições ideais de reação utilizando como material de partida dicalcogenetos de diorganoíla e éster propargílico (**1a**), como mostra o esquema 1.



Esquema 1. Otimização das condições de reação

Submeteu-se o substrato **1a** para a formação de uma nova ligação entre carbonocalcogênio utilizando DMSO como solvente, variando sais de cobre, tais como, CuI, CuBr, CuCl, CuO, CuO_{nano}, CuBr₂, e na ausência de sal de cobre. Testou-se diferentes bases na reação como por exemplo, NaHCO₃, Na₂CO₃ e Et₃N. Atmosfera aberta e temperatura ambiente promoveram um maior rendimento na formação do produto (**2a**).



Esquema 2. Melhor condição de reação.

Os parâmetros ideais obtidos foram, com a utilização de CuI (10 mol%), PhSeSePh (0,6 Equiv), DMSO (2 mL) à temperatura ambiente por 24 horas, o produto foi obtido com 86% de rendimento. Após encontrar a melhor condição para a formação do substrato (**2a**), foi possível a realização da síntese de diferentes benzoatos 3-(organocalcogenil)-2-propinílicos (**2**) para compreender a sua reatividade e quantificar seus rendimentos (Figura 1).

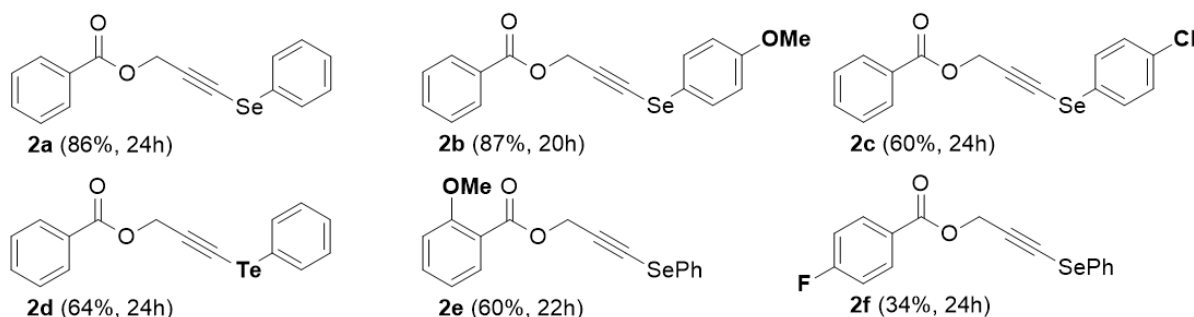
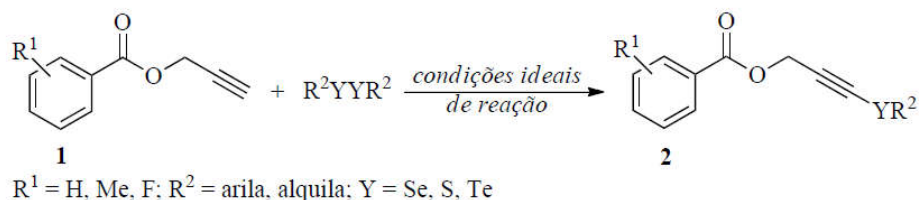


Figura 1 – Ésteres Organocalcogeno-propargílicos

4 Resultados e Discussão

Foi possível observar bons rendimentos na síntese de benzoatos 3-(organocalcogenil)-2-propinílicos (**2**) através da reação catalisada por Iodeto de Cobre, as reações de otimização tiveram rendimentos variando em 27% a 86%, já as reações de exemplos na formação de diferentes ésteres propargílicos obteve-se rendimentos de 22% a 86%. Vale a pena ressaltar que esta reação corrobora com os princípios da química verde por utilizar temperatura e atmosfera ambiente e na economia de átomos através da utilização do disseleneto de difenila.

Com tudo, uma vez presente o grupo calcogênio na estrutura é possível a realização de



reações que promovem a retirada deste para a inserção de novos grupos funcionais na estrutura da molécula orgânica visando assim a formação como por exemplo de medicamentos, produtos agroquímicos, materiais de diversas funcionalidades entre outros.

5 Conclusão

Na questão dos diferentes ésteres organocalcogênicos propargílicos, pode-se concluir que substituintes desativantes encontrados no anel ligado ao calcogênio tiveram maiores rendimentos em comparação com ativantes, isto é, devido ao mecanismo de acoplamento de Sonogashira.

Neste trabalho, submeteu-se reações para a formação de novas ligações entre carbonocalcogênio catalisadas por sais de cobre, utilizou-se diferentes dicalcogenetos de diorganoíla para a formação de Ésteres Organocalcogeno-propargílicos.

Referências

- CHERNEY, A. H.; KADUNCE, N. T.; REISMAN, S. E. **Enantioselective and Enantiospecific Transition-Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organometallic Reagents To Construct C–C Bonds**. *Chemical Reviews*, v. 115, p. 9587, 2015.
- JAMIER, V.; Ba, L. A.; JACOB, C. **Selenium- and Tellurium-Containing Multifunctional Redox Agents as Biochemical Redox Modulators with Selective Cytotoxicity**. *Chemistry A European Journal*, v. 16, p. 10920, 2010.
- SANTI, C.; SANTORO, S.; BATTISTELLI, B. **Organoselenium Compounds as Catalysts in Nature and Laboratory**. *Current Organic Chemistry*, v. 14, p. 2442, 2010.
- SKODA-FÖLDES, R.; KOLLÁR, L. **Transition-Metal-Catalyzed Reactions in Steroid Synthesis**. *Chemical Reviews*, v.103, p. 4095, 2003.

Palavras-chave: organocalcogênicos; ésteres propargílicos; sais de cobre; síntese orgânica.

Financiamento: FAPERGS (PROBIC/UFGS/2017);