

SÍNTESE DE SELENETOS E ESTANANAS AROMÁTICAS A PARTIR DE TRIFLUOROBORATOS AROMÁTICOS

Silvia Regina Costa Pontes de Andrade¹; Roberta Ayres de Oliveira²

¹Estudante do Curso de Licenciatura em Química - CCEN – UFP; E-mail: aradhiasilvia@gmail.com,

²Docente/pesquisadora do Depto Química Fundamental - CCEN - UFPE E-mail: roberta.ayres@pq.cnpq.br.

Sumário: O presente trabalho descreve a aplicação de trifluoroboratos orgânicos no desenvolvimento de novas metodologias sintéticas. Inicialmente, foram realizadas tentativas de síntese de selenetos e estananas arílicas empregando-se estes compostos sem sucesso. Posteriormente, uma nova metodologia para a reação de propargilação de aldeídos usando compostos de boro em uma reação promovida por micro-ondas foi realizada. A metodologia se encaixa na perspectiva da química verde devido ao fato de não utilizar solventes. Os compostos desejados foram obtidos em rendimentos que variaram de bons a excelentes.

Palavras-chave: estananas; propargilação; selenetos; trifluoroboratos orgânicos

INTRODUÇÃO

Os compostos organometálicos (R-M) são de fundamental importância em diversas áreas do conhecimento. A utilização de compostos organometálicos baseados em magnésio e lítio garantiu a expansão dessa área de pesquisa, os quais devido a sua elevada nucleofilicidade e basicidade demandaram o desenvolvimento e a aplicação de compostos mais seletivos e tolerantes a presença de grupos funcionais.¹

Os compostos de organoboro em especial foram uma alternativa, especialmente em reações de acoplamento catalisadas por metais de transição. Entretanto, apesar de possuírem diversas características favoráveis a sua utilização, os compostos de organoboro possuem algumas limitações: as organoboranas são limitadas às condições de hidroboração e oxidam-se facilmente quando em contato com o ar, os ácidos borônicos são conhecidos pela sua dificuldade de purificação e incerteza na estequiometria devido à formação de boroximas e os ésteres borônicos do pinacol possuem custo elevado e o decréscimo na economia de átomos torna este método pouco atrativo. Os trifluoroboratos orgânicos (RBF₃K e RBF₃NH₄) têm demonstrado bastante versatilidade para superar estas limitações uma vez que os mesmos são estáveis ao ar, podendo ser estocados por longos períodos sem apresentar degradação.²

Estes fatores, aliados a utilização do conceito de Química Verde onde o desenvolvimento de metodologias baseadas na economia de átomos, na redução do número de etapas reacionais, e no desenvolvimento e utilização de novos processos como microondas e ultra-som fazem com que o desenvolvimento de novas metodologias para a formação de novas ligações C-C empregando métodos diferentes seja de grande interesse.³

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Generalidades: Os solventes comerciais foram purificados de acordo com os métodos descritos na literatura. Os solventes foram evaporados em um rotaevaporador Büchi Rotavapor modelo R-114 conectado a uma bomba de vácuo modelo KNF Neuberger, e o solvente remanescente foi eliminado utilizando uma bomba de alto vácuo da Edwards modelo RV3. Os espectros de RMN ¹H (400 MHz), ¹³C (100 MHz), ¹⁹F (376 MHz) e ¹¹B (128 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Varian URMNS de 400 MHz. As reações

de propargilação foram realizadas em um reator de micro-ondas DISCOVER da marca CEM.

3.2 Procedimento Geral para a Síntese de Trifluoroboratos Arílicos empregando-se

KF: Em um balão de 25 mL contendo uma suspensão do de ácido borônico apropriado (0,2 mmol) em acetonitrila (8 mL) adicionou-se uma solução de fluoreto de potássio (75,2 mg) em água (0,25 mL). A reação foi mantida sob agitação e em seguida, foi adicionada uma solução de ácido tartárico (61,6 mg) em THF (0,8 mL). Após a adição, a agitação foi interrompida, e esperou-se a sedimentação do precipitado (aproximadamente 1 hora). A mistura foi então filtrada e o filtrado foi colocado em um evaporador para a remoção dos solventes. Os rendimentos encontram-se descritos no Esquema 1 e os produtos obtidos foram caracterizados por RMN ^1H , ^{13}C , ^{11}B e ^{19}F .

3.3 Tentativa de Síntese de Selenetos Biarílicos empregando-se PhBF_3K e PhSeBr :

Em um balão de 25 mL, contendo uma solução do trifluoroborato de aril potássio (26 mg, 0,3 mmol) PhSeSePh (93 mg, 0,3 mmol) em metanol (1 mL) foi adicionado FeCl_3 (48 mg, 0,3 mmol). A mistura reacional foi mantida sob agitação e acompanhada por cromatografia de camada delgada. Não foi observada a formação do produto desejado mesmo quando a reação foi realizada sob aquecimento.

3.4 Procedimento Geral para a Síntese Álcoois Homopropargílicos:

No reator do aparelho de micro-ondas foi adicionado o aldeído apropriado **1** (1 mmol) e ácido alenilborônico pinacol éster, **2** (1,5 mmol) a reação foi irradiada por 20 minutos a 100°C sob agitação na potência de 300W. Após este tempo a mistura reacional foi extraída com EtOAc (20 mL) e purificada por cromatografia de coluna [hexano/ AcOEt (8:2)] para levar aos produtos desejados **3a-e**.

RESULTADOS

Devido ao caráter nucleofílico dos trifluoroboratos de arila, a estratégia para a síntese dos selenetos biarílicos ou estananas foi baseada na reação de trifluoroboratos de potássio arílicos e haletos de estanho ou selênio. Com o objetivo de conseguir as condições reacionais mais simples para promover a reação, não foram utilizados solventes anidros ou atmosfera inerte. A abordagem sintética para a obtenção destes compostos encontra-se descrita na Figura 1.

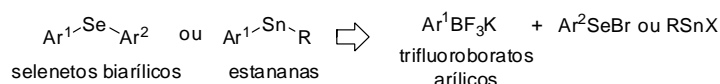
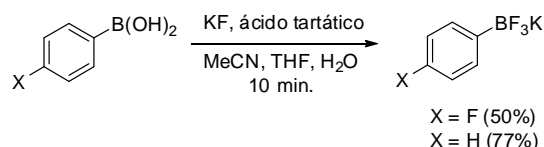


Figura 1: Análise retrossintética para a obtenção de selenetos ou estananas arílicas a partir de trifluoroboratos de potássio arílicos

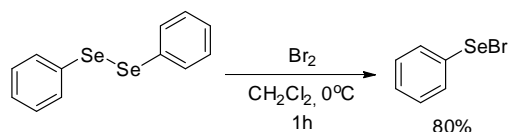
DISCUSSÃO

A conversão de ácidos borônicos aos trifluoroboratos correspondentes geralmente é realizada em nosso grupo a partir da utilização do KHF_2 como reagente de acordo com um procedimento já descrito na literatura.⁴ Entretanto, devido a ser um reagente controlado, neste trabalho foi realizada inicialmente uma tentativa de conversão do ácido borônico ao trifluoroborato correspondente utilizando uma nova metodologia baseada no emprego de KF como reagente⁵ (Esquema 1).



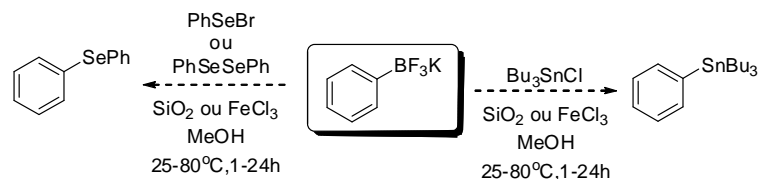
Os produtos desejados foram obtidos na forma de um p\u00f3 branco em rendimentos moderados. Devido aos trifluoroboratos org\u00e2nicos serem sais, os compostos obtidos foram caracterizados atrav\u00e9s de RMN de ^{19}F e ^{11}B e os dados espectrosc\u00f3picos obtidos est\u00e3o de acordo com os encontrados na literatura.⁶ O outro material de partida necess\u00e1rio para as rea\u00e7\u00f5es em estudo foi o brometo de fenilseleninila (PhSeBr). Apesar de ser dispon\u00edvel comercialmente, a sua s\u00edntese foi realizada a partir da rea\u00e7\u00e3o entre bromo e disseleneto de diarila.⁷ O produto foi obtido em bom rendimento na forma de cristais castanhos em um rendimento de 80% n\u00e3o foi caracterizado (Esquema 2).

Esquema 2



Inicialmente, foi realizada uma tentativa para obter os selenetos desejados, inicialmente foi realizada a rea\u00e7\u00e3o entre o trifluoroborato de aril pot\u00e1ssio e o brometo de fenilseleninila, preparados nas etapas anteriores. Optou-se inicialmente pela utiliza\u00e7\u00e3o de s\u00edlica como promotor da rea\u00e7\u00e3o e metanol como solvente. A rea\u00e7\u00e3o foi acompanhada atrav\u00e9s de cromatografia de camada delgada e n\u00e3o levou ao produto desejado, mesmo quando foi utilizado aquecimento e longos tempos reacionais. As mesmas condi\u00e7\u00f5es foram utilizadas quando uma quantidade estequiom\u00e9trica de FeCl_3 foi utilizada, sem sucesso. As rea\u00e7\u00f5es n\u00e3o ocorreram possivelmente devido a baixa reatividade dos reagentes nas condi\u00e7\u00f5es empregadas e, na tentativa de obter-se um dos produtos uma nova rea\u00e7\u00e3o foi realizada desta vez empregando-se uma estanana (mais reativa). Novamente a rea\u00e7\u00e3o n\u00e3o levou ao produto desejado (Esquema 3).

Esquema 3



Com estes resultados, esfor\u00e7os foram dedicados \u00e0 obten\u00e7\u00e3o de novos reagentes de boro para promover a liga\u00e7\u00f5es C-C. Assim, em uma nova etapa do trabalho, uma metodologia simples e limpa para a prepara\u00e7\u00e3o de \u00e1lcoois homoproparg\u00edlicos, a partir da rea\u00e7\u00e3o entre compostos de boro e alde\u00eddos utilizando a irradia\u00e7\u00e3o de micro-ondas foi realizada. A otimiza\u00e7\u00e3o da metodologia foi iniciada com o estudo da temperatura e tempo reacional a ser empregado na rea\u00e7\u00e3o de propargila\u00e7\u00e3o e a melhor condi\u00e7\u00e3o reacional para rea\u00e7\u00e3o foi observada quando utilizou-se uma temperatura de 100°C em um tempo de 30 minutos. Em todos os casos foram observados bons rendimentos (Esquema 4).

Esquema 4

A natureza eletrônica dos substituintes nos aldeídos aromáticos não exerceu grande influência no rendimento do produto desejado e a reação aparentemente não possui problemas estéricos, uma vez que quando um aldeído substituído na posição 2 foi utilizado, os produtos correspondentes foram obtidos em bom rendimento.

CONCLUSÕES

Durante a realização deste trabalho, foi desenvolvida uma nova metodologia de síntese de álcoois homopropargílicos a partir de diferentes aldeídos utilizando micro-ondas. Os rendimentos das sínteses realizadas foram de bons a excelentes, e a metodologia vai de encontro ao conceito de Química Verde uma vez que a reação foi realizada sem a utilização de qualquer solvente. As reações de trifluoroboratos orgânicos com compostos de selênio ou estanho não levaram aos produtos desejados, provavelmente devido a baixa reatividade destes compostos nas condições empregadas.

AGRADECIMENTOS

CNPq (478947/2013-5 e 482299/2013-4) e CNPq-PIBIC

REFERÊNCIAS

1. Omae, I. *Applications of Organometallic Compounds*. John Wiley and Sons: Chichester, **1998**; 518.
2. Darses, S.; Genet, J-P. *Chem. Rev.* **2008**; *108*, 288.
3. Horvath, I. T.; Anastas, P. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169.
4. Vedejs, E.; Chapman R.; Fields S. *J. Org. Chem.* **1995**; *60*, 3020.
5. Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9385.
6. Oliveira, R. A.; Silva, R. O.; Molander, G. A.; Menezes, P. H. *Magn. Res. Chem.* **2009**, *47*, 873