

Síntese de β -fenilcalcogenonitrilas insaturadas usando microondas e meio livre de solvente

Gelson Perin* (PQ), Márcio S. da Silva (IC), Samuel R. Mendes (IC), Raquel Guimarães Jacob (PQ) e Eder J. Lenardão (PQ). *gelson_perin@ufpel.edu.br*

Instituto de Química e Geociências – Laboratório de Síntese Orgânica Limpa – LASOL, Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, Cx Postal 354, CEP: 96010-900, Pelotas-RS.

Palavras Chave: calcogenonitrilas, suporte sólido, meio livre de solvente.

Introdução

Os calcogenetos vinílicos funcionalizados apresentam grande aplicabilidade em síntese orgânica, principalmente na obtenção de substâncias contendo ligações duplas simples ou conjugadas.¹ Entretanto, a maioria dos métodos descritos para a preparação destas espécies envolve o uso de solventes orgânicos voláteis (VOCs), temperatura elevada, atmosfera inerte e o uso de reagentes estequiométricos ou em excesso.

Recentemente, o nosso grupo descreveu várias metodologias para a obtenção de calcogenetos vinílicos utilizando suportes sólidos em meio livre de solvente, à temperatura ambiente ou sob irradiação com microondas.² Nesta linha, apresentamos aqui uma metodologia para a obtenção de β -calcogenonitrilas insaturadas utilizando suporte sólido. O método elimina a necessidade do uso de solvente e atmosfera inerte, diminui a quantidade de reagentes empregados e pode ser conduzido à t.a. ou sob microondas.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi realizado um estudo variando a temperatura reacional e utilizando ou não o forno de microondas. Quando foi realizada a reação entre a nitrila **1a** (1,0 mmol) com disseleneto de difenila **2a** (0,5 mmol) em um vial de vidro contendo 0,08g de suporte sólido $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaBH}_4$ 50%, a t.a., o produto **3** foi obtido em 85% de rendimento (Esquema 1, Tabela 1, linha 1). Entretanto, quando a mesma reação foi realizada na presença de microondas (linha 2), o produto foi obtido em rendimento semelhante e em apenas 30 minutos. Quando foi utilizado aquecimento convencional (70 °C) formaram-se vários subprodutos e o rendimento foi de apenas 48%.

A mesma metodologia foi aplicada utilizando uma nitrila com um grupo alquila ligado à tripla ligação (linhas 3 e 4) e para a obtenção das nitrilas com telúrio (linhas 5 e 6) e com enxofre (linhas 7 e 8). Em todos os exemplos estudados observou-se a formação, preferencialmente, dos produtos de configuração Z. Porém, o rendimento das feniltionitrilas foi inferior aos observados para os análogos de Se e Te. Observou-se também, que o uso do forno de microondas reduziu o tempo

reacional e manteve os rendimentos semelhantes aos obtidos à temperatura ambiente. Além disto, o aquecimento convencional não se mostrou eficiente em comparação à irradiação de microondas, pois em todos os casos estudados ocorre a formação de vários subprodutos.

Esquema 1

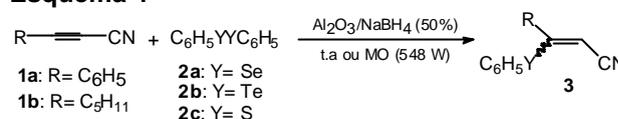


Tabela 1. Síntese de β -calcogenonitrilas **3**

Linha	R	Y	Método ^a	Tempo (h)	Rend. (%)
1	C ₆ H ₅	Se	A	6	85
2	C ₆ H ₅	Se	B	0,5	75
3	C ₅ H ₁₁	Se	A	5	70
4	C ₅ H ₁₁	Se	B	0,5	71
5	C ₆ H ₅	Te	A	9	64
6	C ₆ H ₅	Te	B	0,5	66
7	C ₆ H ₅	S	A	10	32
8	C ₆ H ₅	S	B	0,4	31

^a Método A: Agitação à temperatura ambiente; B: Reação realizada na presença de microondas (548 W).

Conclusões

Foi desenvolvida uma nova metodologia para a obtenção de β -calcogenonitrilas insaturadas sem a utilização de solvente, usando suporte-sólido reciclável e sem a necessidade de atmosfera inerte. O uso de microondas reduziu o tempo reacional, mantendo os rendimentos obtidos à t.a.. Esta nova metodologia reduz sensivelmente a geração de resíduos e a demanda de energia.

Agradecimentos

Financiado por FAPERGS, CNPq e ChemRAWN-XIV International Green Chemistry Grants Program.

¹ Comasseto, J., V.; Ling, L., W.; Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G. F. F.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935 e referências citadas.