

Estudo da Reatividade de Benzenocalcogenolatos de Índio(III) frente a Haletos Orgânicos para Síntese de Organil-fenil-calcogenetos.

Clovis Peppe* (PQ), Liérson Borges de Castro (PG).

*peppe@quimica.ufsm.br

Laboratório de Materiais Inorgânicos, Depto de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil.

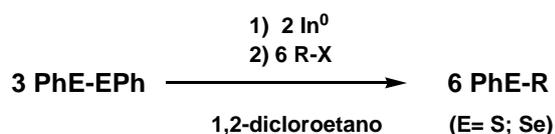
Palavras Chave: difenil dicalcogenetos, benzenocalcogenolatos de Índio(III), diorganil-calcogenetos.

Introdução

A investigação sistemática das propriedades e aplicações dos calcogenolatos de Índio(III) constitui um dos principais interesses de nosso grupo. Tais compostos são facilmente preparados através da oxidação do elemento metálico com o respectivo dicalcogeneto em solvente adequado,¹ ou, alternativamente, obtido pela inserção oxidativa de monoaleto de índio em dicalcogenetos.² Os Calcogenolatos de Índio(III) gerados apresentam uma ligação entre um cátion duro, Índio(III), e um ânion mole, selenolato ou tiolato. Esta característica sugere uma instabilidade termodinâmica a qual permite o emprego de ânions calcogenolato como nucleófilos em reações orgânicas com a finalidade de produzir novas ligações carbono-calcogênio.³

Resultados e Discussão

In(EPh)₃ (E= S; Se) foram preparados pelo refluxo de Índio elementar e difenil dicalcogenetos na razão molar 2:3 em 1,2-dicloroetano. A adição de três equivalentes molares do haleto orgânico conduz ao correspondente organil-fenil-calcogeneto com aproveitamento dos três ligantes benzenocalcogenolato oriundos do In(EPh)₃ (**Esquema 1**).



Esquema 1. Preparação de organil-fenil-calcogenetos

A eficiência do processo (**Tabela 1**) está diretamente relacionada à natureza do grupamento orgânico do haleto utilizado e sua capacidade de romper as cadeias poliméricas dos materiais [In(EPh)₃]_n. Substratos capazes de gerar carbocátions estáveis reagem instantaneamente. Em contra partida, haletos primários somente reagem depois de prolongado tempo sob refluxo, enquanto haletos de alquila secundários mostraram-se praticamente inertes. Um mecanismo de despolimerização através da formação de pares iônicos [R] [(PhE)₃InX] e/ou de formação de adutos [(PhE)₃In(X-R)] é proposto para a reação.

Tabela 1. Reatividade de Haletos Orgânicos:

R-X	E	Tempo	Rendimento*
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ Br	S	20 h	83%
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ Br	Se	6 h	78%
CH ₃ CH(Br)C ₂ H ₅	S	20 h	traços
CH ₃ CH(Br)C ₂ H ₅	Se	6 h	25%**
(CH ₃) ₃ CBr	S	3 min	45%
(CH ₃) ₃ CBr	Se	3 min	68%
PhCH ₂ Br	S	3 min	90%
PhCH ₂ Br	Se	3 min	87%
H ₂ C=CHCH ₂ Br	S	3 min	75%
H ₂ C=CHCH ₂ Br	Se	3 min	80%
PhCOCl	S	3 min	89%
PhCOCl	Se	3 min	87%
C ₂ H ₅ OC(O)CH ₂ Br	S	24 h	50%
C ₂ H ₅ OC(O)CH ₂ Br	Se	24 h	80%

* Rendimento isolado do produto analiticamente puro.

** mais 0.83 mmol de PhSeCH₂(CH₂)₂CH₂SePh / 1 mmol de In⁰.

Conclusões

O desenvolvimento de uma síntese eficiente “one pot” de organil-fenil-calcogenetos promovida por In⁰ é uma metodologia atraente devido ao fácil manuseio e acentuada estabilidade do elemento metálico ao ar e a umidade.

Agradecimentos

Ao CNPq.

¹(a) Chadha, R.K.; Hayes, P.C.; Mabrouk, H.E.; Tuck, D.G. *Can J. Chem.* **1987**, *65*, 804. (b) Suh, S.; Hoffman, D.M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5823

² Peppe, C.; Tuck, D.G. *Can J. Chem.* **1984**, *62*, 2798.

³(a) Barros, O.S.D.; Lang, E.S.; de Oliveira, C.A.F.; Zeni, G.; Peppe, C. *Synlett* **2002**, 7921. (b) Peppe, C.; Lang, E.S.; Carvalho, A.B.; Barros, O.S.D. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 43. (c) Ranu, B.C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793. (d) Peppe, C.; Barros, O.S.D.; Mello, P.D.; Lang, E.S.; Ledesma, G.N.; de Castro, L.B. *Synlett* **2005**, 3091. (e) Peppe, C.; de Castro, L.B.; Mello, M.D.; Barros, O.S.D. *Synlett* **2008**, 1165.