

LÍQUIDO IÔNICO DE SELENITO COMO SOLVENTE NA OXIDAÇÃO DE TIÓIS A DISSULFETOS

BARCELLOS, Angelita Manke; LENARDÃO, Eder João,* THUROW, Samuel; JACOB, Raquel e PERIN, Gelson.

*Universidade Federal de Pelotas, Inst. de Química e Geociências, LaSOL, 96010-900, Pelotas, RS, Brasil *Tel.: +55-53-3275-7356 Fax: +55-53-3275-7354 e-mail: lenardao@ufpel.edu.br*

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a química verde vem ganhando espaço em diferentes setores de atividades, como indústria, ensino e pesquisa. Esta nova filosofia visa o desenvolvimento de novas tecnologias onde os danos causados ao homem e ao meio ambiente sejam menores.¹ Neste contexto, a questão dos resíduos químicos passou a ser tratada de uma nova forma, e começou-se a buscar uma alternativa que evite ou minimize a produção de resíduos, em detrimento da preocupação com o tratamento dos resíduos no fim da linha de produção.

Entre alguns dos princípios da química verde está a eliminação ou redução do uso de solventes orgânicos voláteis (VOCs). Uma alternativa aos VOCs é a utilização de líquidos iônicos como solventes. Estas espécies são sais líquidos à temperatura ambiente e apresentam volatilidade desprezível.

Seguindo essa linha de raciocínio, o nosso grupo de pesquisa estuda a utilização de novos líquidos iônicos (Lis) derivados do selênio², como o [pbeSe]BF₄ e o [bmim][SeO₂(OCH₃)], em reações orgânicas. Devido ao grande interesse nas novas aplicações desses Lis, e ainda o uso de metodologias mais limpas, testou-se a oxidação de tióis a dissulfetos, já que na maioria dos métodos descritos na literatura faz uso de solventes orgânicos voláteis.³

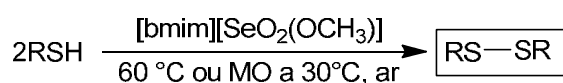
Como os dissulfetos são relativamente mais estáveis quando comparados aos tióis livres correspondentes em reações orgânicas, tais como oxidação, alquilação e acilação, o grupo tiol pode ser convenientemente protegido transformando-se em um dissulfeto.⁴ Os tióis e dissulfetos tem grande importância na área biológica quanto em reações químicas.⁵ A conversão oxidativa de tióis é o método mais explorado para a síntese de dissulfetos simétricos, principalmente porque há um largo número de tióis comercialmente disponíveis.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Primeiramente, avaliou-se a temperatura e o tempo reacional assim como a quantidade de [pbeSe]BF₄ na reação de oxidação de tiofenol a dissulfeto de difenila **1a**. Verificou-se o decorrer da reação por cromatografia de camada delgada e mesmo após várias horas de agitação (aproximadamente 24h) à temperatura ambiente ou ainda sob aquecimento brando de 60 °C, a reação não

se procedeu, então foi testado outro líquido iônico como solvente o [bmim][SeO₂(OCH₃)] conseguindo assim bons resultados.

Para estabelecer o melhor método, colocou-se em um recipiente de vidro o tiofenol (1.0 mmol) e 1,0 mL de [bmim][SeO₂(OCH₃)], sob agitação e temperatura ambiente por 12 horas, formando com 45% de rendimento o dissulfeto de difenila **1a**. Devido ao rendimento ser insatisfatório, repetiu-se esta reação a uma temperatura branda de 60 °C, acompanhando o desenvolvimento desta através de Cromatografia Gasosa (CG), a fim de obter um método eficiente em termos de economia de energia. Fazendo um estudo para estabelecer o mínimo de tempo associado para a completa conversão do material de partida, pode-se observar que a reação forneceu um excelente rendimento em menos tempo comparado ao experimento sem aquecimento, chegando a 98% em apenas 3 horas.



R = alquila, arila

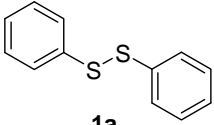
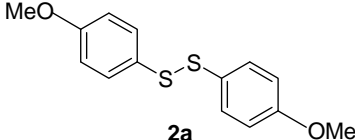
Esquema 1: Esquema geral da oxidação de dissulfetos

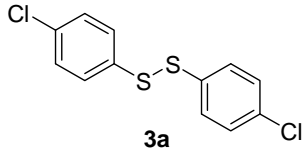
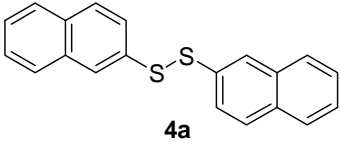
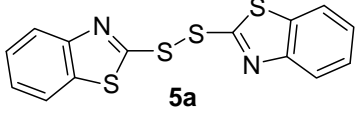
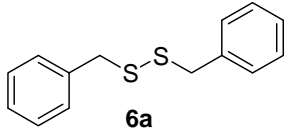
Uma vez otimizadas as condições reacionais da síntese de **1a**, a metodologia foi estendida à oxidação de outros tiois alquílicos e aromáticos (Esquema 1), assim como fez-se o estudo a recuperação e reutilização do líquido iônico de selênio, e a utilização de métodos alternativos para essa síntese como o uso de micro-ondas científico. Os rendimentos dos produtos foram calculados após isolá-los em coluna cromatográfica de sílica gel usando hexano como eluente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com uma metodologia eficiente para a oxidação dos tiois a dissulfetos usando o líquido iônico de selenito como solvente já estabelecida, variou-se os materiais de partida apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Síntese de Dissulfetos usando [bmim][SeO₂(OCH₃)]

$2\text{RSH} \xrightarrow[\text{Condições}]{[\text{bmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]} \boxed{\text{RS-SR}}$				
Linha	Produto	Método ^[a]	Tempo (min)	Rendimento (%) ^[b]
1	 1a	a	180	98
		b	15	98
2	 2a	a	180	99
		b	20	98

3 ^[c]	 3a	a	180	99
		b	15	99
4	 4a	a	300	88
		b	30	91
5	 5a	a	600	99
		b	20	97
6	 6a	a	240	98
		b	15	95

^[a] Método a: 60 °C, ar; Método b: MO a 30°C, ar

^[b] Rendimentos dos produtos isolados por purificação em coluna cromatográfica de sílica gel e hexano como eluente; os dados espectrais estão de acordo com aqueles descritos na literatura.

^[c] Temperatura reacional de 100 °C.

Através dessas condições, fez-se a oxidação de vários organotióis obtendo dissulfetos **1a-6a** com ótimos rendimento (Tabela 1). Os diarildissulfetos elétrons doador **2a** e elétrons retirador **3a** foram obtidos com rendimentos elevados. Um bom rendimento foi encontrado quando oxidado o 2-naftalenotiol **4a**. Obteve-se um excelente rendimento quando foi usado heteroariltiol **5a** a temperatura reacional de 100 °C. Também foram encontrados rendimentos satisfatórios usando benzenotióis **6a**.

Finalmente, realizou-se estudos sobre o reuso do [bmim][SeO₂(OCH₃)] usando micro-ondas (método ii), depois da oxidação total do tiofenol, o produto foi extraído com éter petróleo (3 x 5 mL), separando assim o dissulfeto de difenila do líquido iônico, e antes de reutilizá-lo este foi seco sob vácuo.

O [bmim][SeO₂(OCH₃)] manteve bom nível de atividade de oxidação, mesmo depois de ter sido reciclado quatro vezes, como mostrado na Figura 1.

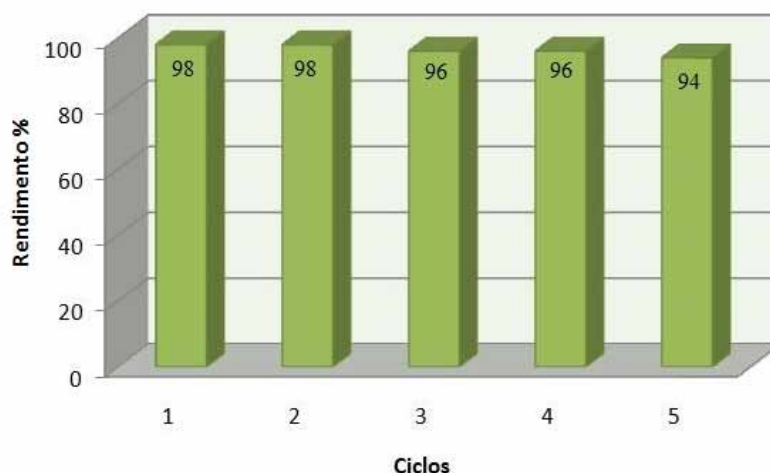
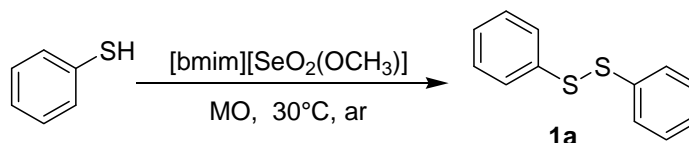


Figura 1: Estudos de reuso do [bmim][SeO₂(OCH₃)]

O produto **1a** (Esquema 2), foi obtido com rendimentos de 98%, 98%, 96%, 96%, e 94%, respectivamente, após sucessivos ciclos.



Esquema 2: Síntese do Dissulfeto de Difenila usando micro-ondas.

4 CONCLUSÕES

Sintetizou-se dissulfetos alquílicos e aromáticos simétricos via oxidação de tióis usando como solvente líquidos iônicos de selenito reciclável, o qual pode ser recuperado por até cinco ciclos, sob aquecimento brando ou ainda utilizando micro-ondas obtendo excelentes rendimentos.

5 REFERÊNCIAS

- 1- Lenardão, E. J.; Mendes, S. R.; Ferreira, P. C.; Perin, G.; Silveira, C. C.; Jacob, R. G. **Tetrahedron Lett.** 2006, 47, 7439;
- 2- Lenardão, E. J.; Feijó, J. O.; Thurrow, S.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Silveira, C. C. **Tetrahedron Lett.** 2009, 50, 5215.
- 3- Por exemplo, veja: Christoforou, A.; Nicolaou, G.; Elemen, Y. **Tetrahedron Lett.** 2006, 47, 9211.
- 4- S. N. Maiti, P. Spevak, M. P. Singh and R. G. Micetich, **Synth. Commun.**, 1988, 18, 575
- 5- (a) S. Uemura, *Comprehensive Organic Synthesis*; B. M. Trost and I. Fleming, Eds.; Pergamon: Oxford, 1991, 757; (b) S. Oae, **Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism**; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991; (c) R. J. Cremllyn, **An Introduction to Organosulfur Chemistry**; Wiley & Sons: New York, 1996.