

## SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS CONTENDO ORGANOCALCOGÊNIO A PARTIR DE FONTE RENOVÁVEL

WRUCH, Lidiane<sup>1</sup>; PERIN, Gelson<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Química Industrial, lidiane\_w@yahoo.com.br .

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, gelson\_perin@ufpel.edu.br.

### 1. INTRODUÇÃO

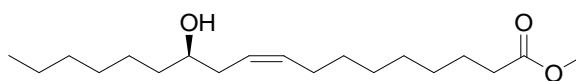
Atualmente, com a constante preocupação com o meio ambiente, é um desafio encontrar rotas sintéticas que sigam os princípios da química verde, <sup>1</sup> tendo como finalidade gerar uma tecnologia mais limpa. Atento à isso, nosso grupo dá continuidade ao projeto “Síntese de novos materiais contendo organocalcogênio a partir de fonte renovável”, onde se utiliza matéria-prima renovável, substituindo àquelas derivadas de fontes esgotáveis.

Desta maneira, empregou-se o óleo de mamona extraído da semente da *Ricinus communis*, que é constituído aproximadamente de 90% de ácido ricinoléico, (ácido (*R,Z*)-12-hidroxi-octadec-9-enóico, **Figura 1**), o qual gera interesse aos pesquisadores por suas propriedades químicas, <sup>2</sup> sendo já constatada sua atividade antinociceptiva.

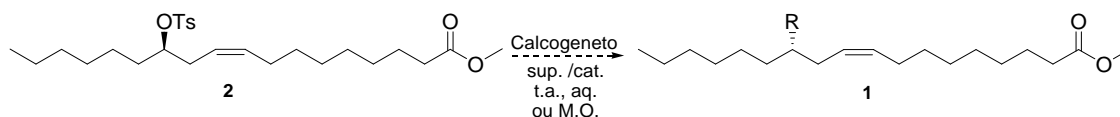
Desenvolvida a metodologia para a síntese de sulfetos graxos quirais (**Esquema 1**) a partir do ricinoleato de metila (**Figura 1**), após aperfeiçoamento das condições reacionais, variou-se os tióis empregados, assim como se estendeu o método para a síntese de selenetos graxos.

Tendo em vista o grande interesse do grupo em inserir substituintes que gerem atividade biológica nessa classe de compostos sintetizados estudou-se a adição de reagentes previamente conhecidos por possuírem afinidade com sistemas bioquímicos, como o 2-mercaptobenzotiazol <sup>3</sup> e o disseleneto de difenila, <sup>4</sup> onde a química verde foi novamente aplicada, utilizando PEG-400 como solvente na síntese do seleneto graxo.

Como na proposta inicial, ainda tentou-se efetuar a hidrólise, convertendo o grupamento éster em ácido.



**Figura 1.** Estrutura do ricinoleato de metila



R = C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub> 1a; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Se 1b; C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Se 1c; C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OSe 1d

**Esquema 1.**

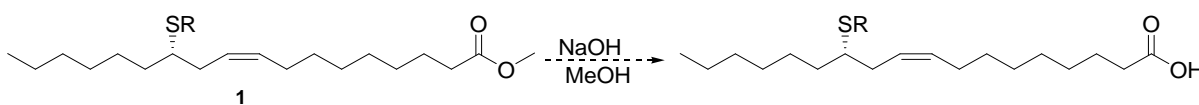
## 2. METODOLOGIA (MATERIAIS E MÉTODOS)

Utilizou-se método já descrito para obtenção do ricinoleato de metila,<sup>5</sup> e partiu-se para a síntese do (*R, Z*)-12-[(*p*-toluenosulfonil)oxil]-9-octadecenoato de metila **2**. Esta síntese foi realizada em um balão de 50 mL, onde colocou-se o ricinoleato de metila (9,45 mmol; 2 g), piridina (62 mmol; 5 mL) e cloreto de tosila (9,47 mmol; 1,8g). A mistura ficou sob agitação magnética durante 40 h à temperatura ambiente. Em seguida a reação foi extraída com acetato de etila e água destilada, sendo neutralizada com solução de ácido clorídrico (1N) e a fase orgânica seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e rotaevaporada. Posteriormente o produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel, gerando rendimento de 60%.

No processo para a formação de sulfetos graxos, utilizou-se um balão de 25 mL de duas bocas, munido de condensador de refluxo, agitação magnética e sob atmosfera de N<sub>2</sub>, onde se adicionou uma solução de 2-mercaptobenzotiazol (2 mmol;) em THF (4 mL). Após a reação ser resfriada à 0°C, adicionou-se NaH (1 mmol; 0,048 g) em THF (4 mL) e deixou-se agitando por 30 min. À essa mistura reacional foi adicionado **2** (1 mmol; 0,466 g) em THF (2 mL), seguindo sob refluxo por 3 horas e então, extraída com acetato de etila e água destilada, onde a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e rotaevaporada e o produto foi isolado por coluna cromatográfica de sílica gel, gerando o produto com rendimento de 65%.

Para a formação do seleneto graxo (**Esquema 2**), adicionou-se o disseleneto de difenila (0,5mmol; 0,156g) em PEG-400 (3 mL) e NaBH<sub>4</sub> (1,3 mmol;0,05g) e deixou-se sob agitação por 40 minutos até a clivagem do disseleneto de difenila. Em seguida, adicionou-se **2** (1 mmol;0,466g), e a reação seguiu com aquecimento de 60 °C por aproximadamente 3 horas. Extraiu-se o produto com acetato de etila e água destilada, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e rotaevaporada e o produto foi isolado em coluna cromatográfica de sílica gel obtendo rendimento de 55%.

Para a conversão do grupo éster em ácido utilizou-se um balão de 100 mL, onde se colocou o sulfeto graxo (1 mmol; 0,404g), hidróxido de sódio (1 N – 1 mmol; 0,04g) e metanol (2 mL) (**Esquema 2**). Deixou-se a reação à temperatura de refluxo por 1,5 horas, logo após acidificou-se a reação com HCl aquoso, seguiu-se extração com éter, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e evaporada.<sup>6</sup>



## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após purificação dos produtos por coluna cromatográfica, estes foram caracterizados por análise de MS/ID e RMN <sup>1</sup>H, onde foi feita a confirmação dos produtos, através dos resultados das análises abaixo:

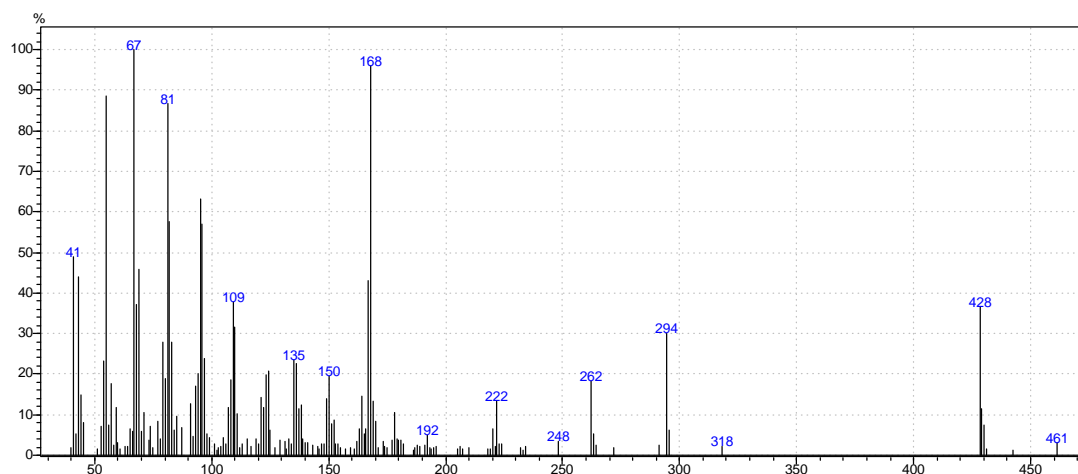


Figura 2. Espectro MS/ID do sulfeto graxo 1a.

O produto 1a foi confirmado pela presença do íon molecular 461 g/mol e de alguns fragmentos que caracterizam este composto.

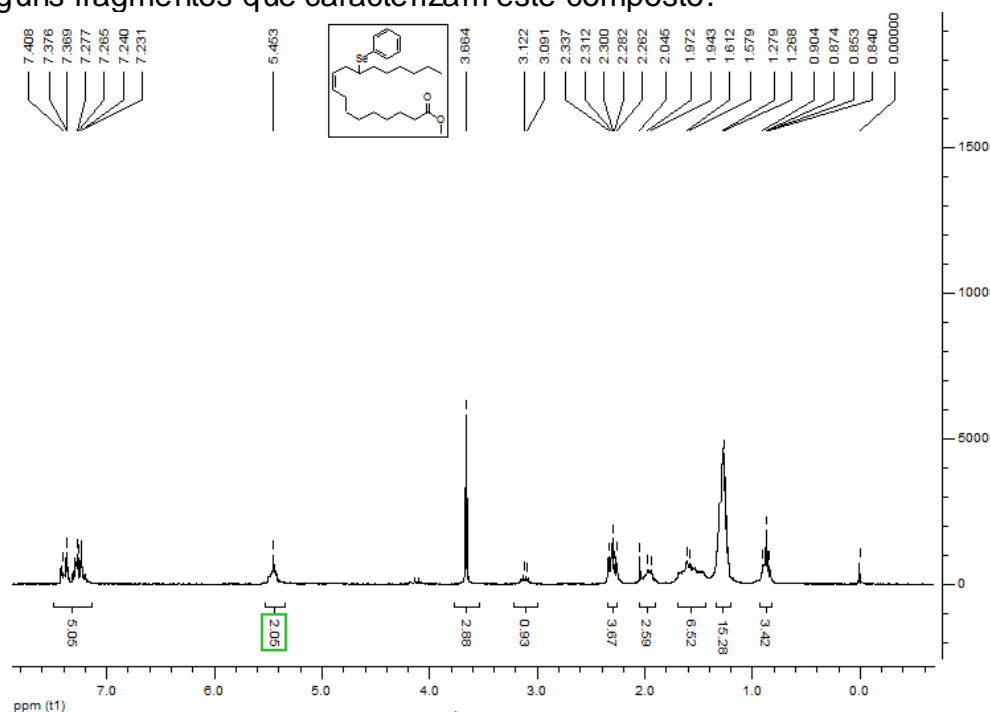
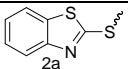

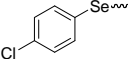
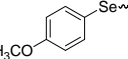


Figura 2. RMN <sup>1</sup>H do seleneto graxo 2a.

Na Figura 2 encontramos o espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto 2a e podemos observar na região entre 7,23 e 7,40 ppm um multiplete referente aos hidrogênios aromáticos e em 5,45 ppm um multiplete referente aos hidrogênios vinílicos. Já em 3,66 ppm observamos um singlete referente aos hidrogênios do C 19; confirmando assim o produto esperado.

Na tabela a seguir, encontram-se os exemplos dos calcogenetos sintetizados.

Tabela 1. Exemplos de calcogenetos utilizados.

Linha	R	Condição	Tempo (h)	Rendimento (%)
1		THF, NaH	4	65
2		PEG-400, NaBH <sub>4</sub>	3,5	55
3		PEG-400, NaBH <sub>4</sub>	4	78
4		PEG-400, NaBH <sub>4</sub>	4,5	70

Uma vez que os compostos desejados foram obtidos e confirmados via análise, em conjunto com o Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, DCTA - UFPEL, foram desenvolvidos testes com os compostos 1a e 1b, nos quais se avaliou a atividade biológica. Os compostos apresentaram resultado negativo na inibição do crescimento/reprodução de várias cepas de fungos e bactérias, contrariando as expectativas do trabalho. Eis que, imaginando que a presença do grupamento ácido carboxílico se fazia necessária à molécula para que houvesse algum tipo de atividade biológica (como no ácido ricinoleico), testou-se a hidrólise já descrita na metodologia, avaliou-se o produto obtido via análise de Infravermelho e não se notou a presença da banda característica correspondente à hidroxila que deveria ser formada após a conversão do éster em ácido carboxílico, concluindo que a hidrólise não se procedeu.

## 4 CONCLUSÃO

Conclui-se que o método usado para a síntese de sulfetos graxos foi igualmente satisfatório quando se estendeu a tióis mais complexos e também a selenetos graxos, pois se obteve bons rendimentos, além de aplicar novamente a química verde. Apesar dos produtos obtidos não apresentarem atividade biológica, o grupo tende aprofundar seus interesses nas ações biológicas desta classe de compostos, utilizando matéria-prima renovável e metodologias mais limpas.

## 5 REFERÊNCIAS

- LENARDÃO, Eder J.; FREITAG, Rogério Antonio; DABDOUB, Miguel J; BATISTA, Antonio Ferreira; SILVEIRA, Claudio da Cruz; Green Chemistry – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26,123-129, 2003.
- OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086-1091, 2006.
- MOHAN, Singaravel; ANANTHAN, Sarkkarai; MURUGAN, Kambikudi R.; Synthesis, characterization and biological activity of some novel sulphur bridged pyrazoles. **International Journal of Pharma Sciences and Research**, v 1, 391-398, 2010.
- EL KHALDY, A.A.S.; ABUSHANAB, A.M.; ALKHAIR, Emad A. Synthesis and Antimicrobial Studies of *bis*(*O,O* – dialkyl and alkylene dithiophosphoric acid) adducts of diphenyl diselenide. **Applied Organometallic Chemistry**, 491-496, 2011.
- PERIN, Gelson; ÁLVARO, Gisele; WESTPHAL, Eliete; JACOB, Raquel G.; LENARDÃO, Eder J. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. **Fuel**, 2838-2841, 2008.
- MATSUYAMA, Haruo; NAKAMURA, Takako; KAMIGATA, Nobumassa. Intramolecular Cyclization of (*w*-Carboxyalkyl)sulfonium Salts. A Novel Synthesis of Macrocyclic Lactones. **Journal Organic Chemistry**, v 54, 5218-5223, 1989.