XXIV congresso de iniciação científica da unicamp
19 a 21 out Campinas Brasil

METÁTESES CRUZADA DE OLEFINAS NA SÍNTESE DE 3-CARBOXIALQUIL ESTERANOS: POSSÍVEIS FÓSSEIS MOLECULARES DO PERÍODO CRETÁCEO

Christian R. S. Maior*, Felipe R. Sampaio e Paulo C. M. L. Miranda.

Resumo

Este trabalho visa a síntese de biomarcadores esteroidais com substituição de grupos carboxialquilas na posição 3 do colestano. A estratégia empregada usa o colesterol como material de partida e reações como a oxidação de Oppenauer, redução de Birch, metátese de olefinas e olefinações de Nysted ou Tebbe.

Palavras-chave:

Metátese cruzada de olefinas, Reações de olefinação e 3-Alquilesteranos.

Introdução

Esteranos alquilados na posição 3 com os grupos pentila (**3**) ou carboxiexila (**4**), como apresentados na Figura 1, foram detectados em amostras de óleos da Bacia Potiguar[1]. Suas presenças foram confirmadas pela coinjeção com padrões autênticos. Porém, resta ainda a dúvida sobre a existência de biomarcadores homólogos ao composto **4**, mas com o grupamento carboxila na posição ω de diferentes grupamentos alquila. De forma semelhante, também ainda resta dúvida sobre a estereoquímica na posição 3 deste grupamento, que foi presumido ser *β*, em função de sua maior estabilidade[2,3].

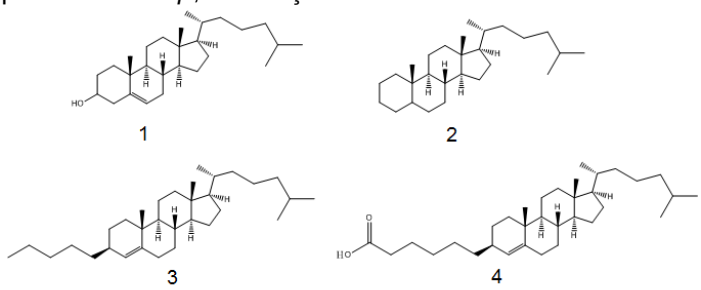


Figura 1. Estrutura do produto natural colesterol (**1**) precursor do biomarcador colestano (**2**) e dois outros biomarcadores (**3** e **4**) do petróleo observado em bacias petrolíferas brasileiras.

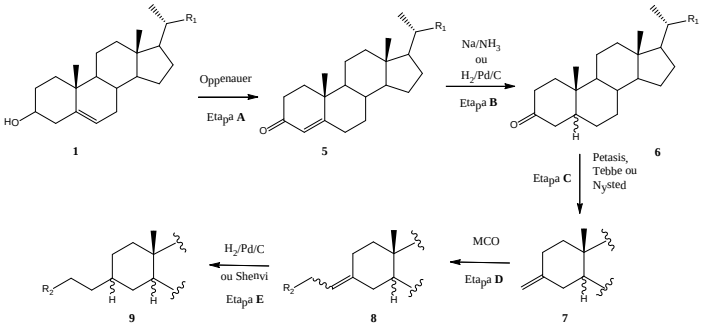
Resultados e Discussão

Até o momento foi possível realizar as reações de oxidação de Oppenauer (etapa **A** do esquema 1), redução de Birch ou hidrogenação catalítica (**B**), olefinação de Tebbe ou Nysted (**C**) e a metátese de olefinas (**D**). Dependendo das condições empregadas na etapa **B** pode-se obter a cetona **6** do esquema 1 com o hidrogênio 5 em *α* ou *β*. Os respectivos rendimentos se encontram na tabela abaixo.

Tabela 1. Rendimentos das reações de formação dos compostos do esquema 1.

Composto	Rendimento (%)
5	74
6 (5*α*)	81
6 (5*β*)	74
7 (5*α*, Tebbe)	10
7 (5*α*, Nysted)	72
8 (5*α*)	25

O composto **7** foi sintetizado por meio de dois procedimentos distintos, um utilizando reagente de Tebbe[4] e outro utilizando reagente de Nysted[5]. Decidiu-se seguir com a sequência de reações por meio do segundo procedimento, uma vez que apresentou maiores rendimentos em relação ao primeiro. Neste momento estamos otimizando a reação MCO, na qual dos 6 catalisadores empregados até o momento o melhor resultado foi com o dicloro[1,3-bis(2,6-isopropilfenil)--2-imidazolidinilideno](2-isopropoxifenilmetileno)rutênio(II) (25%).



Esquema 1. Onde R_1 é $\sim CH_2(CH_2)_2CH(CH_3)_2$, R_2 é $\sim CH_2(CH_2)_2CO_2H$ e os compostos de **6** a **9** representam o hidrogênio 5 tanto nas orientações *α* quanto *β*.

Conclusões

O objetivo do projeto de formar biomarcadores como o composto **9** está próximo de ser atingido, uma vez que falta a otimização de uma metátese cruzada e a posterior hidrogenação. Além disso, os rendimentos das reações estão entre 72 e 81%, com exceção da reação com reagente de Tebbe (10%), que não será mais reproduzida, além da metátese de olefinas (25%), ainda a ser aprimorada.

[1]Lopes, J. A. D. (**1995**). "Estudo de Biomarcadores em Óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: identificação de 3-alquil e 3-carboxialquilesteranos, uma nova classe de biomarcadores" Tese de Doutorado. Unicamp – Instituto de Química, Campinas-SP – Brasil.

[2]Lopes, J. A. D.; Santos, E. V.; Mello, M. R.; Koike, L.; Marsaioli, A. J. e Reis, F. A. M. Chem. Geol. **1999**, 158, 1-20.

[3]Lopes, J. A. D.; Santos, E. V.; Mello, M. R. e Reis, F. A. M. Org. Geochem. **1997**, 26, 787-790.

[4] Moustafa, G., A.; I.; Saku, Y.; Aoyama, H. and Yoshimitsu*, T. "A New Route to Platencin via Decarboxylative Radical Cyclization", **2014**.

[5] Aïssa, C.; Riveiros, R.; Ragot, J. e Fürstner*, A. "Total Syntheses of Amphidinolide T1, T3, T4, and T5", **2003**.