

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-Carboxialquilesteranos.

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 Potiguar¹. 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}.

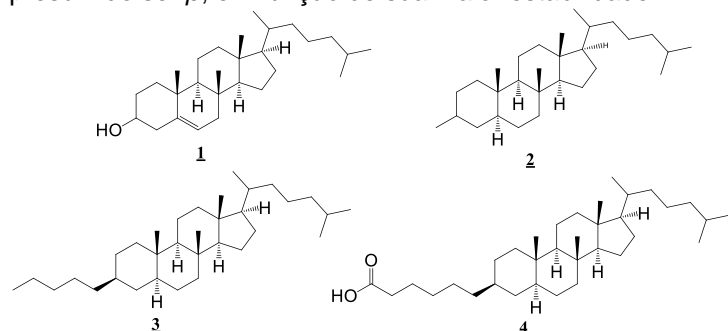


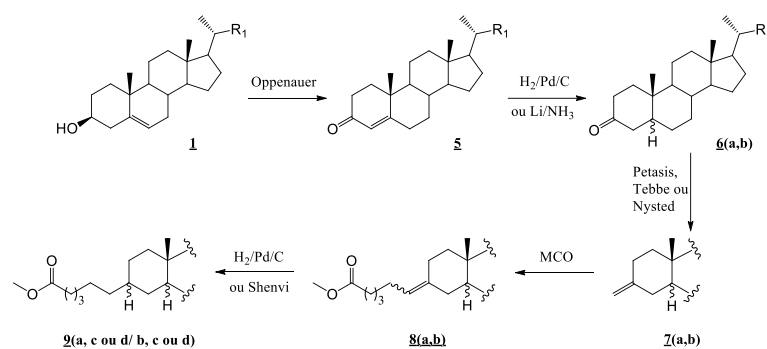
Figura 1. Estrutura do produto natural colesterol (**1**) precursor do biomarcador colestano (**2**) e dois outros biomarcadores (**3** e **4**) do petróleo observado em bacias petrolíferas brasileiras.

Resultados e Discussão

Até o momento foi possível sintetizar o composto **9** com o hidrogênio do carbono 5 em posição α . Tal posição do hidrogênio ocorreu pela redução seletiva de **5** via transferência seletiva de elétrons (SET) pelo método de Birch (Li/NH₃) gerando **6a**. Porém ainda não se sabe a posição do hidrogênio do carbono 3. Será utilizado o protocolo de Shenvi a fim de garantir uma hidrogenação por controle termodinâmico via transferência de átomo de hidrogênio (HAT)⁴.

Foi possível também a síntese dos composto **6b**, **7b** e **8b**. O primeiro foi sintetizado via hidrogenação catalítica (H₂ com Pd em carvão ativado). O segundo foi sintetizado com reagente de Nysted pelo mesmo procedimento que seu isômero **7a**. O terceiro foi gerado por meio da metátese cruzada de olefinas (MCO) utilizando o catalisador dicloro[1,3-bis(2,6-isopropilfenil)-2-imidazolidinilideno](2-isopropoxifenilmetileno)rutênio(II) pelo mesmo método usado na formação de seu isômero **8a**, que foi otimizada testando-se uma série de variações

dentre as quais inclui o uso de outros 5 catalisadores. Em vista do baixo rendimento da olefina com 5 β (H), serão testados os demais catalisadores.



Esquema 1. Rota sintética para 3-(5-carbomethoxipentil)cholestanos (**9**) partindo do colesterol (**1**), onde R1 = $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, a = isômeros 5 α (H), b = isômeros 5 β (H), c = isômeros 3 α (H) e d = isômeros 3 β (H).

Conclusões

A síntese dos possíveis biomarcadores **9(a, c ou d/ b, c ou d)** está próxima, uma vez que foi possível sintetizar as moléculas **9a** (rendimento global de 15-29%) e **8b**, restando caracterizar o hidrogênio do carbono 3 da primeira e sintetizar as 3 carboxialquis faltantes tal como a otimização da metátese para a olefina de 5 β (H).

Agradecimentos

Agradecemos a Agência Nacional de Petróleo (ANP) e a Petrobrás pelo financiamento, a CAPES e o PIBIC/SAE pelas bolsas concedidas aos pesquisadores envolvidos.

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

²Lopes, 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.

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

⁴Iwasaki, k.; Wan, k. K.; Oppedisano, A.; Crossley, s. W. M. E Shenvi, r. A. J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 1300-1303.

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