

Síntese de Sulfetos e Teluretos Vinílicos utilizando Glicerol/CuI/Zn como Sistema Catalítico Reciclável

David Borba Lima¹; Loren Czermainski Gonçalves²; Eder João Lenardão³

¹Universidade Federal de Pelotas – davidborbalima@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – loren.czer@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – elenardao@uol.com.br

1. INTRODUÇÃO

A síntese de compostos organocalcogênicos apresenta grande importância química e biológica. É descrito a utilização destes compostos como intermediário sintético na preparação de outros compostos orgânicos, estes favorecem reações seletivas, utilizados na catálise assimétrica, e ainda inúmeros compostos orgânicos que contêm calcogênio em sua estrutura apresentam atividade biológica. Por sua vez, calcogenetos vinílicos pertencem a classe de organocalcogênicos que são importantes intermediários na preparação estereosseletiva de alquenos funcionalizados^{1,2}.

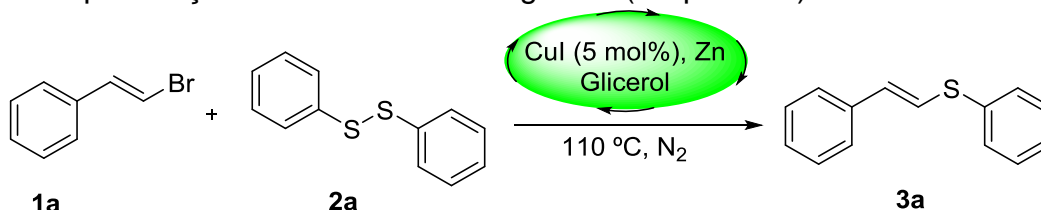
O acoplamento cruzado entre dicalcogenetos de difenila e brometos vinílicos é uma metodologia comumente aplicada para a preparação de calcogenetos vinílicos.³ Porém, esta reação requer geralmente o uso de metais pesados e alta temperatura, limitando sua aplicação.⁴

Desta forma é interessante o desenvolvimento de metodologias mais limpas para a síntese de calcogenetos vinílicos, como a utilização de solventes alternativos. Neste sentido, o glicerol é um composto biodegradável e não tóxico sendo utilizado com sucesso como um solvente verde na síntese orgânica.⁵

Com base na química verde, linha de pesquisa do nosso grupo, desenvolvemos novas metodologias limpas para a síntese compostos contendo átomos de calcogênicos. Através de um protocolo verde fundamentado no uso de sistema catalítico reciclável composto por iodeto de cobre, zinco e glicerol pode-se obter um novo método para a síntese de sulfetos e teluretos vinílicos.

2. METODOLOGIA

Inicialmente foi realizado a otimização das condições reacionais. A melhor condição reacional encontrada segue esta metodologia: primeiramente é adicionado em um balão reacional, sob atmosfera inerte de nitrogênio e a uma temperatura de 110 °C, o CuI (5mol%) e o Zn (1 equiv.) como catalisador e glicerol (1,5 mL) como solvente, deixando ativar este sistema durante um período de 30 minutos. Após este tempo foi adicionado os materiais de partida (*E*)- β -bromoestireno **1a** (0,6 mmol) e dissulfeto de difenila **2a** (0,3 mmol) deixou-se reagir por um período de quatro horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, e observado o consumo dos materiais de partida no tempo mencionado. O produto foi obtido com um rendimento de 75% após sua purificação em coluna cromatográfica (Esquema 1).

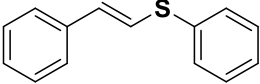
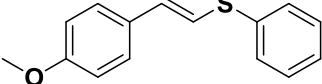
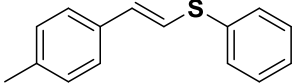
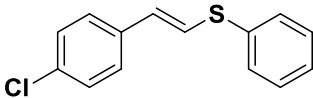
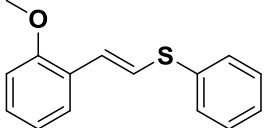
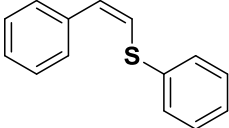
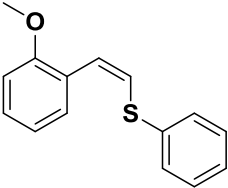
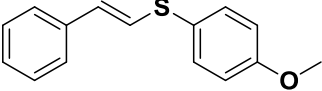
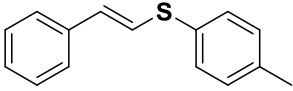
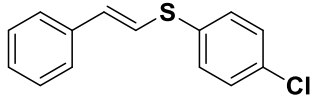
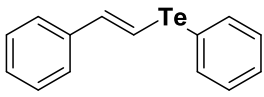
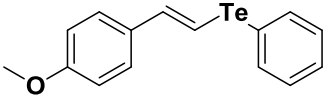
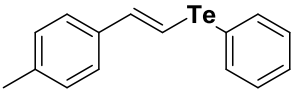
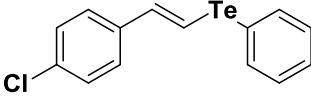
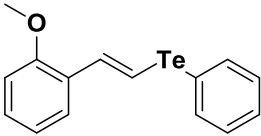
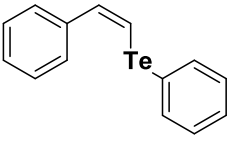
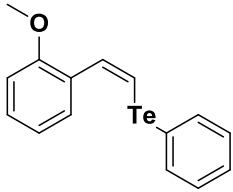
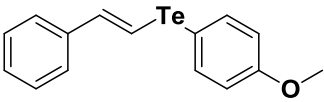


Esquema 1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizada a otimização das condições reacionais a metodologia foi estendida a diversos brometos vinílicos, dissulfetos e diteluretos. Foi possível observar que a síntese de sulfetos e teluretos vinílicos foi estereosseletiva, pois a estereoquímica dos brometos vinílicos foi mantida, havendo uma formação preferencial dos produtos com configuração *E*. Os resultados para os 18 produtos obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Quadro de variação de exemplos.

 4h, 75%, (E/Z): 97:3	 2h, 85%, (E/Z):100:0	 3h, 78%, (E/Z): 94:6
 3h, 70%, (E/Z): 99:1	 4h, 74%, (E/Z): 94:4	 6h, 70%, (E/Z): 0:100
 6h, 60%, (E/Z): 13:87	 24h, 62%, (E/Z): 100:0	 8h, 75%, (E/Z): 100:0
 24h, 60%, (E/Z): 85:15	 20h, 85%, (E/Z): 100:0	 4h, 89%, (E/Z): 99:1
 4h, 65%, (E/Z): 97:3	 3h, 72%, (E/Z): 98:2	 24h, 75%, (E/Z): 96:4
 24h, 60%, (E/Z): 0:100	 24h, 67%, (E/Z): 24:76	 24h, 75%, (E/Z): 100:0

Foram obtidos exemplos com bons rendimentos, dentre os quais foi variado os grupos retiradores e doadores de elétrons ao anel aromático tanto dos brometos vinílicos quanto dos diteluretos e dissulfetos, não sendo observado influência eletrônica nos produtos obtidos.

É importante destacar que também foi avaliado a eficiência do reuso do sistema catalítico, ao qual para este, foi realizado a reação entre o (*E*)- β -bromoestireno **1a** (0,6 mmol) e dissulfeto de difenila **2a** (0,3 mmol). Este se mostrou eficiente até o quinto ciclo reacional, após o sexto ciclo já se observou uma queda considerável no rendimento e um acréscimo no tempo reacional (Tabela 2).

Tabela 2: Reuso do sistema catalítico.

Ciclo	Tempo	Rendimento de 3a
1	4	75
2	4	73
3	4	72
4	4	70
5	4	64
6	24	56

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo do trabalho, pode-se concluir que a nova metodologia verde desenvolvida foi eficiente para a síntese de sulfetos e teluretos vinílicos, uma vez que se obteve uma serie de produtos com bons rendimentos e ótima seletividade. E ainda destaca-se o reuso efetivo do sistema catalítico em até cinco ciclos reacionais sem a perda da sua atividade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. Synthesis of Vinyl Selenides. **Chem. Rev.** 2009, 109, 1277.
- 2- Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Pharmacology. **Chem. Rev.** 2004, 104, 6255.
- 3- (a) Saha, A.; Saha, D.; Ranu, B. C. Copper nano-catalyst: sustainable phenylselenylation of aryl iodides and vinyl bromides in water under ligand free conditions. **Org. Biomol. Chem.** 2009, 7, 1652; (b) Braga, A.L.; Barcellos, T.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Godoi, M.; Stefani, H. A.; Cella, R.; Sharma, A. Copper(I)-Catalyzed Efficient and Stereoselective Synthesis of (*E*)-Vinyl Selenides and Tellurides by the Reaction of Potassium Vinyltrifluoroborates with Diphenyl Dichalcogenides. **Organometallics** 2008, 27, 4009; (c) Ogawa, T.; Hayami, K.; Suzuki, H. A Direct Formation of Alkenyl Chalcogenides from Nonactivated Alkenyl Halides and Diorganyl Dichalcogenides under Neutral Conditions. **Chem. Lett.** 1989, 769.
- 4- (a) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. Hydroselenation of Alkynes by Lithium Butylselenolate: An Approach in the Synthesis of Vinylic Selenides **Org. Lett.** 2004, 6, 1135. (b) Comasseto, J. V.; Brandt, C. A. Selenium in Organic Synthesis: A Novel Route to 1-Phenylselenobutadienes and 1,4-Dicarbonyl Compounds. **Synthesis** 1987, 146.
- 5- Gu, Y.; Jérôme, F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. **Green Chem.** 2010, 12, 1127.