

Adição Estereosseletiva de Organocalcogênios a Alquinos Terminais utilizando Glicerol como Solvente Reciclável

PEDRO M. BORBA¹; LÓREN C. GONÇALVES²; EDER J. LENARDÃO³

¹ Universidade Federal de Pelotas- Curso de Química Bacharelado; ² Universidade Federal de Pelotas - Programa de Pós Graduação em Química; ³ Universidade Federal de Pelotas-LASOL. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. E-mail: lenardao@ufpel.edu.br

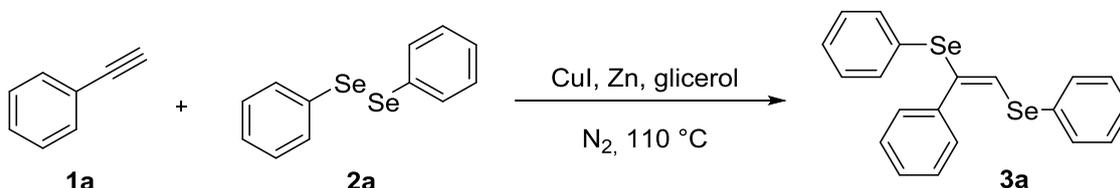
1 INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria química e inúmeras pesquisas vêm adotando rotas sintéticas menos agressivas ao meio ambiente, desta forma, a substituição de solventes voláteis por solventes alternativos menos nocivos ao meio ambiente tornou-se uma ótima opção para a solução de tal problema¹.

Dentre os compostos organocalcogênios podemos destacar os calcogenetos vinílicos que são espécies que atuam como intermediários sintéticos, além destes compostos apresentarem interessantes atividades biológicas já descritas na literatura². No entanto, para a síntese de tais compostos, em muitos casos, torna-se necessário a utilização de metais pesados assim como o uso de solventes orgânicos voláteis³. Por outro lado, o glicerol é um composto que vem sendo utilizado com sucesso como um solvente verde na síntese orgânica por ser biodegradável e não apresentar toxicidade⁴.

Tendo em vista a obtenção do mesmo produto como objetivo e o sucesso do sistema catalítico composto por zinco, iodeto de cobre e o glicerol como solvente alternativo na síntese de calcogenetos vinílicos, descrito recentemente pelo nosso grupo de pesquisa⁵, utilizamos esta mesma metodologia para a síntese de calcogenetos vinílicos dissustituídos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS



Esquema 1

Inicialmente foi agitado a mistura composta por CuI (5 mol%), Zn em pó como aditivo (0,6 mmol) e glicerol (1,5 mL), estes foram mantidos sob agitação, aquecimento a temperatura de 110°C sob atmosfera inerte de N₂. Após 30 minutos, foram adicionados os materiais de partida, fenilacetileno **1a** (0,6 mmol) e disseleneto de difenila **2a** (0,6 mmol), sob as condições reacionais iniciais até o

consumo por completo dos materiais de partida. A formação do produto foi acompanhado por cromatografia de camada delgada. Em 5 h de reação foi possível obter o produto isolado em 95% de rendimento. Estendendo o tempo reacional para 24 h, não foi possível obtido um rendimento superior em relação ao da entrada 2, por outro lado, o rendimento decaiu para 93% (entrada 1).

A presença de CuI e Zn são fundamentais para o desempenho reacional, ao utilizar uma quantidade de 3 mol% do catalisador o rendimento decaiu para 72% (entrada 3) e na ausência do mesmo o rendimento diminuiu para 26% (entrada 5). O mesmo efeito ocorre para o Zn, quando utilizado 3 mmol, o rendimento decaiu para 64% (entrada 4), já na ausência deste o rendimento foi 45% (entrada 6). A temperatura também influencia nos resultados observados, uma vez que quando realizada a reação a uma temperatura mais branda de 60 °C, foi obtido 39% de rendimento (entrada 7), além disso, observou-se que quando a reação é realizada em sistema aberto o rendimento obtido é de 57% (entrada 8).

Tabela 1: Síntese de calcogenetos bis-vinílicos sob diferentes condições

Linha	1a (mmol)	2a (mmol)	CuI (mol%)	Zinc (mmol)	Tempo (h)	Rend. (%) ^b	Rel. (E/Z) ^c
1	0,6	0,6	5	0,6	24	93	88:12
2	0,6	0,6	5	0,6	5	95	90:10
3	0,6	0,6	3	0,6	24	72	85:15
4	0,6	0,6	5	0,3	24	64	82:18
5	0,6	0,6	-	0,6	24	26	80:20
6	0,6	0,6	5	-	24	45	80:20
7	0,6	0,6	5	0,6	24	39 ^a	82:18
8	0,6	0,6	5	0,6	24	57 ^b	74:26

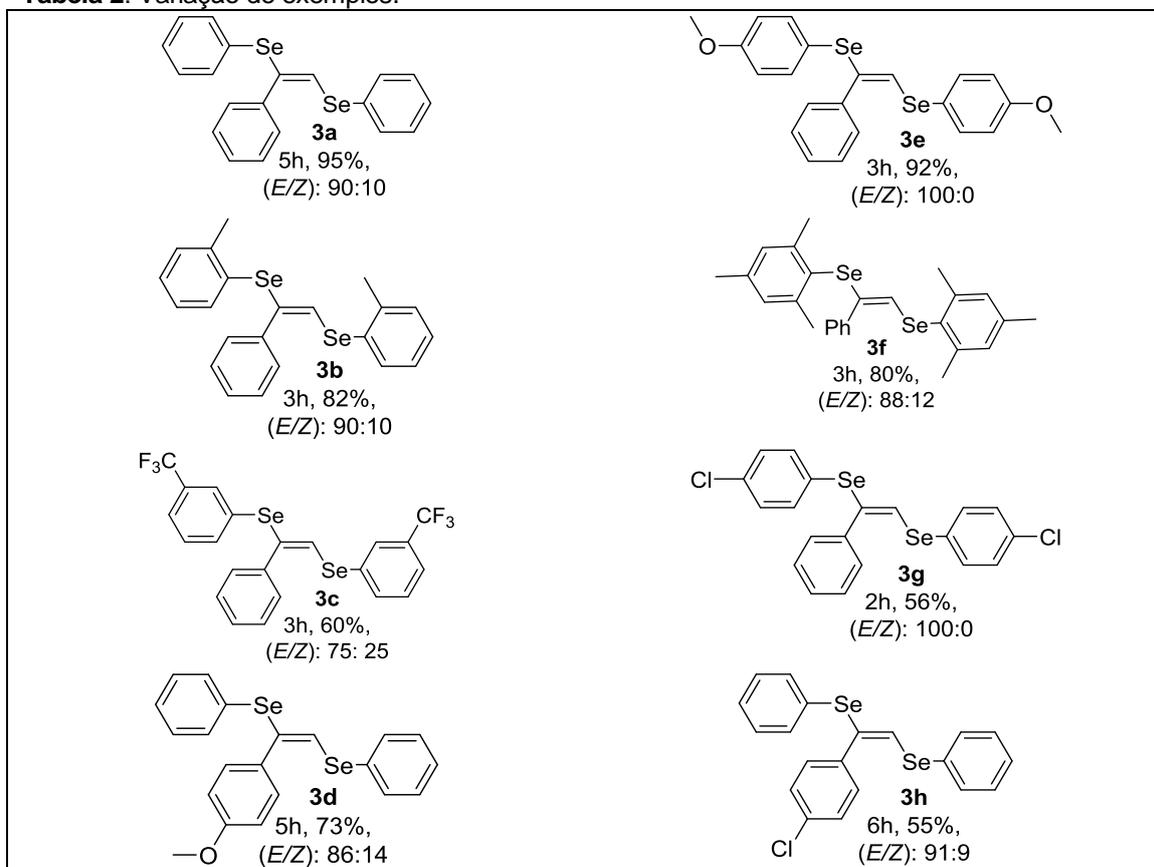
^aReação realizada a 60°C . ^bReação realizada a atmosfera aberta.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estabelecida a melhor condição reacional, o procedimento foi expandido para diferentes alquinos e dicalcogenetos de difenila com grupos retiradores e doadores de elétrons. Os produtos analisados foram obtidos com rendimentos entre 55 a 95%, podendo perceber que os exemplos contendo grupos doadores de elétrons apresentaram rendimentos superiores (88-92%) quando comparados aos compostos que apresentavam nas suas estruturas grupos retiradores de elétrons (55-60%).

Com base nesses resultados foi possível analisar a estereoquímica dos produtos, em que se formaram produtos preferencialmente de conformação *E* devido a estabilidade geométrica das moléculas.

Tabela 2: Variação de exemplos.



Além disso, estudamos a reutilização do sistema catalítico reacional, observando que o CuI/Zn, glicerol, pode ser reutilizado até 5 vezes sem ocorrer queda de sua atividade (Tabela 3).

Tabela 3: Reuso do sistema reciclável.

Ciclo	Tempo	Rendimento do 3a ^a (%)
1	5	95
2	5	94
3	5	91
4	5	88
5	5	84
6	10	76

^a: rendimento do produto isolado.

4 CONCLUSÃO

Por meio dos estudos realizados, foi possível desenvolver uma metodologia mais limpa para a síntese de calcogenetos vinílicos substituídos utilizando o glicerol como solvente alternativo. O método mostrou-se eficiente e estereosseletivo para uma variedade de compostos com diferentes substituintes, fornecendo os produtos em rendimentos de bons a excelentes, exigindo curtos períodos reacionais para a maioria dos exemplos estudados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cai, M.; Wang, Y.; Hao, W.. Palladium-catalyzed addition of diaryl disulfides and diselenides to terminal alkynes in room temperature ionic liquids. **Green Chem.** 2007, 9, 1180.
2. Zeni, G.; Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. T.; Highly Stereoselective One-Pot Procedure To Prepare Bis- and Tris-chalcogenide Alkenes via Addition of Disulfides and Diselenides to Terminal Alkynes .J. **Org. Chem.** 2005, 70, 5257
3. (a) Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9796. (b) Silveira, C. C.; Cella, R.; Vieira, A. S. **J. Organomet. Chem.** 2006, 691, 5861.
4. Gu, Y.; Jérôme, F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. **Green Chem.** 2010, 12, 1127.
5. Gonçalves, L. C.; Lima, D. B.; Borba, P. M. Y.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão E. J. Glycerol/CuI/Zn as a recyclable catalytic system for synthesis of vinyl sulfides and tellurides. **Tetrahedron Lett.** 2013, 54, 3475.