

Síntese Estereosseletiva de Selenetos Vinílicos utilizando Solvente Eutético Profundo - DES

Eric F. Lopes (IC), Loren C. Gonçalves (PG), Angelita M. Barcellos (PG), Juliana B. da Silva (PG), Eder J. Lenardão (PQ)

lenardao@ufpel.edu.br

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos – Laboratório de Síntese Orgânica Limpa – LASOL, Universidade Federal de Pelotas – UFPel, Cx Postal 354, CEP: 96010-900, Pelotas – RS.

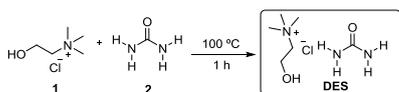
Palavras Chave: Selenetos Vinílicos, Hidrosselenação, Solvente Eutético - DES

Introdução

Solventes eutéticos profundos, ou DES (do inglês *deep eutectic solvents*), são misturas eutéticas de um sal de amônio com um composto que possa fazer ligações de hidrogênio, como ureia, ácido ou amina. Também chamados líquidos iônicos (LIs) de terceira geração, DES podem ser atraentes substitutos aos LIs convencionais, pois são mais baratos e podem ser preparados de forma mais simples, não são tóxicos e são biodegradáveis.¹ Selenetos vinílicos são compostos interessantes tanto do ponto de vista sintético como em função de suas atividades farmacológicas. A hidrosselenação de acetilenos é um método com alta eficiência atômica que permite a preparação de selenetos vinílicos de forma seletiva.² Em geral, esta reação utiliza solventes voláteis ou metais de transição e pode exigir longos tempos de aquecimento.² Neste sentido, este estudo tem como objetivo descrever um novo método mais limpo para a síntese de selenetos vinílicos, utilizando DES como solvente alternativo e seguro.

Resultados e Discussão

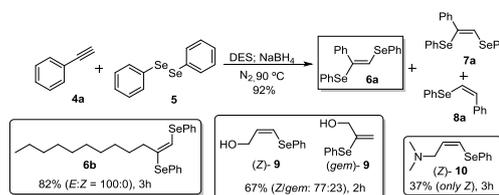
Inicialmente, foi preparado o solvente eutético **3**, misturando-se cloreto de colina **1** e ureia **2** (2:1) e agitando-se durante 1 h a 100 °C (Esq. 1).³



Esquema 1

Após, realizaram-se estudos com o objetivo de determinar a melhor condição para a reação de obtenção dos bis-seleno alquenos **5**, utilizando o fenilacetileno **3a** (0,3 mmol) e disseleneto de difenila **4** (0,15 mmol) como substratos padrão e DES (1,5 mL como solvente). Avaliou-se a metodologia sob aquecimento convencional e irradiação de micro-ondas (Esq. 2, Tabela 1). Visando à obtenção de maiores rendimentos e seletividade para a reação, foi estudada a influência do tempo reacional obtendo-se um melhor rendimento com 1 h de reação (linha 1). Testou-se a reação com excesso do PhSeSePh, sendo observada uma diminuição da seletividade e do rendimento do produto (linha 2). Utilizando uma temperatura mais branda (60 °C) foi observado menor rendimento do produto **5a** (linha 3). Realizando a reação sob sistema aberto, para

avaliar a influência da atmosfera inerte, o resultado foi insatisfatório (linha 4). Da mesma forma, quando utilizamos irradiação de micro-ondas não foram obtidos bons rendimentos para o produto desejado **6a** (linhas 5-7). Assim, a melhor condição é a agitação da mistura dos reagentes a 90 °C por 1 h.



Esquema 2

Tabela 1. Otimização da reação entre **4a** e **5a**^a

#	5 (mmol)	Tempo	Rend. (%)	Proporção (6a:7a:8a) ^d
1	0,15	1 h	92	93:7:0
2	0,33	24 h	86	77:10:12
3	0,15	24 h	62	81:19:0 ^c
4	0,15	1 h	60	56:6:38 ^d
5	0,3	20 min	50	88:12:0 ^e
6	0,3	40 min	47	92:8:0 ^e
7	0,15	40 min	84	90:8:2 ^e

^aUtilizados 0,3 mmol de **4a** e 1,5 mL de DES. ^bRendimentos dos produtos isolados. ^cReação realizada a 60 °C de temperatura. ^dReação realizada com sistema aberto. ^eReação realizada sob irradiação de micro-ondas.

O método foi estendido aos alquinos terminais dodecino e álcool propargílico, levando aos respectivos produtos **6b** e **7** em bons rendimentos e de forma seletiva em poucas horas. Álcool propargílico e *N,N*-dimetilpropargilamina levaram preferencialmente à formação dos selenetos vinílicos **9** e **10**, de configuração *Z* (Esq. 1).

Conclusões

Em resumo, os resultados preliminares indicam que DES pode ser utilizado como solvente verde para a síntese seletiva de (*E*)-1,2-bis(seleno)alquenos. Estudos visando ampliar o escopo da reação e a reciclagem do solvente estão em curso.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERGS.

¹ Zhang, Q.; Vigier, K. D. O.; Royer, S.; Jérôme, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108.

² Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 1277.

³ Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9142.