Hidrocalcogenação de Alquinos Utilizando Solventes Recicláveis: Fácil Síntese de Selenetos Vinílicos

Gelson Perin* (PQ), Eder João Lenardão (PQ), Raquel Guimarães Jacob (PQ), Márcio Santos da Silva (PG), Maraisa Sachini (IC). *gelson_perin@ufpel.edu.br*

Instituto de Química e Geociências - Laboratório de Síntese Orgânica Limpa - LASOL, Universidade Federal de Pelotas - UFPel, Cx Postal 354, CEP: 96010-900, Pelotas - RS.

Palavras Chave: *Glicerina; PEG-400; Selenetos vinílicos.*

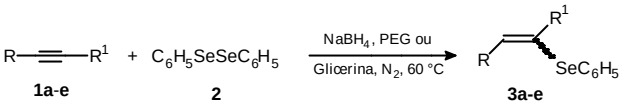
Introdução

Os calcogenetos vinílicos apresentam grande aplicabilidade em síntese orgânica, principalmente em reações de transmetalação.[1] Entretanto, a maioria dos métodos descritos na literatura para síntese destas espécies envolvem o uso de solventes orgânicos voláteis (VOCs). Assim, existe um grande interesse no desenvolvimento de novas metodologias em meio livre de solvente ou que utilizam solventes orgânicos não-voláteis e que podem ser reciclados facilmente.[2]

Neste sentido, nosso grupo tem desenvolvido várias metodologias mais limpas e seletivas para a obtenção de compostos organocalcogênios.[3] Nesta linha, apresentamos os resultados parciais na obtenção de selenetos vinílicos via hidrocalcogenação de alquinos, utilizando polietilenoglicol (PEG-400) ou glicerina como solventes menos prejudiciais ao meio ambiente (Esquema1, Tabela 1).

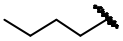
Resultados e Discussão

O fenilacetileno (1,0 mmol) e o disseleneto de difenila (0,5 mmol) foram utilizados para estabelecer as melhores condições reacionais na hidrocalcogenação. Foram avaliadas a temperatura e as quantidades de solventes e fenilacetileno. A melhor condição envolveu o uso de 1,0 g de PEG-400 como solvente, aquecimento a 60°C durante 30 min e uso de atmosfera inerte (Tabela 1, Linha 1). Quando a reação foi realizada à t.a., o rendimento não foi satisfatório (50%). A utilização de maior quantidade de PEG (2,0 g) e/ou de fenilacetileno (2,0 mmol) não apresentou alterações significativas no rendimento. Análises preliminares indicam que a estereosseletividade da reação é similar àquela observada para os métodos clássicos de hidrocalcogenação utilizando solvente volátil. A mesma metodologia foi estendida utilizando-se glicerina como solvente, com resultados semelhantes aos observados com o PEG (Tabela 1, Linha 2). Além disto, foi possível obter os produtos em bons rendimentos a partir de uma série de outros alquinos (Tabela 1, linhas 3-8). Os produtos foram facilmente extraídos com éter etílico (3 x 5 mL) e os solventes (PEG e glicerina) foram reutilizados sem prejuízo no rendimento da reação.



Esquema 1.

Tabela 1. Hidrocalcogenação em PEG e glicerina.

Linha	R	R^1	Solvente	Tempo (h)	Rend. (%)[a]
1	C_6H_5	H	PEG	0,5	85
2	C_6H_5	H	Glicerina	1	80
3	C_6H_5	C_6H_5	PEG	1,5	81
4	C_6H_5	C_6H_5	Glicerina	1,5	71
5	CH_2OH	H	PEG	0,5	50
6		H	PEG	1,5	45
7		H	PEG	1,5	30
8		H	PEG	2,5	65

[a] Rendimento do principal isômero.

Conclusões

Os resultados preliminares desta nova metodologia indicam que PEG-400 e glicerina podem ser utilizados como solventes na preparação de selenetos vinílicos. Esses solventes amenizam o impacto ambiental, pois são recicláveis, não inflamáveis e facilitam a extração dos produtos.

Agradecimentos

Financiado por FAPERGS, CAPES e CNPq.

---

[1] Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373.

[2] Vasudevan, V. N.; Rajender, S. V.; *Green Chem.* **2001**, *3*, 146.

[3] Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G. F. F.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935 e referências citadas.