

Hidrocalcogenação de 1,3-Diacetilenos utilizando NaBH₄/BMIMBF₄. Preparação de Selenetos e Teluretos Vinílicos.

Eder João Lenardão (PQ)*, Giordana Martini Perez (IC), Robson Simplicio de Sousa (IC), Gelson Perin (PQ) e Raquel Guimarães Jacob (PQ). lenardao@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: Selenetos e teluretos, Líquido iônico, Hidrocalcogenação

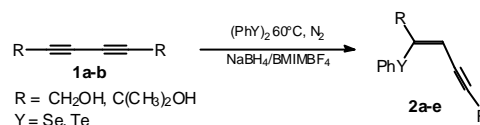
Introdução

Selenetos e teluretos vinílicos são importantes intermediários em síntese orgânica, pois podem ser obtidos facilmente de forma seletiva e são versáteis ferramentas para a construção de novas ligações C-C com controle estereoquímico. Entre os métodos mais utilizados para a obtenção de calcogenetos vinílicos conjugados está a adição de ânions calcogenolatos a 1,3-diacetilenos, que fornece exclusivamente (Z)-seleno- e (Z)-telurobutenoínicos.¹ Por outro lado, os Líquidos Iônicos (LIs) têm recebido grande atenção em síntese orgânica, como solvente reciclável e/ou catalisador. Como a reutilização do solvente ou o isolamento do produto é relativamente fácil, os LIs são conhecidos como “solventes verdes”.² Recentemente, nosso grupo mostrou a eficiência do sistema NaBH₄/BMIMBF₄ como agente redutor na hidrosselenação de mono-acetilenos terminais.³ Continuando nossos estudos no desenvolvimento de metodologias mais limpas e eficientes para a síntese de calcogenetos vinílicos, apresentamos aqui nossos resultados preliminares na reação de hidrocalcogenação de 1,3-diacetilenos utilizando NaBH₄/BMIMBF₄ para geração da espécie reativa de organocalcogênio (Esquema 1, Tabela 1).

Resultados e Discussão

O 2,4-hexadiin-1,6-diol (**1a**; 2mmol) e o disseleneto de difenila (0,5 equiv.) foram utilizados para estabelecer as melhores condições reacionais para a hidrocalcogenação. Foram avaliados a temperatura, a quantidade de LI, de NaBH₄ e o uso de atmosfera inerte. Usando 0,046 g de NaBH₄, 0,5 mL de LI, temperatura ambiente e atmosfera de N₂, a reação ocorreu lentamente e com rendimento de 30% depois de 20 h. Ao aquecer a mistura a 60° C, o produto **2a** foi obtido com bom rendimento (86%) depois de 2,3 h (Tabela 1, linha 1). Quando a reação foi conduzida somente na presença de BMIMBF₄, sem NaBH₄, não houve formação de produto e os materiais de partida foram recuperados. Depois de estabelecidas as melhores condições reacionais, o método foi estendido ao 3,5-octadiin-2,7-diol (**1b**, linha 2) e ao ditelureto de difenila (linhas 3 e 4). Embora o

protocolo ainda não esteja otimizado, podemos observar que a reação é 100% estereosseletiva (somente o isômero Z foi formado), a exemplo dos métodos que utilizam solventes voláteis. Embora menos efetivo, nossa metodologia pode ser empregada com sucesso na preparação de (Z)-telurobutenoínicos (Linhas 2 e 3).



Esquema 1.

Tabela 1. Hidrocalcogenação de 1,3-Diacetilenos.

linha	Dialquino 1	Produto 2	Tempo (h)	Rend (%)
1			2,3	86
2			2,5	83
3	1a		2	73
4	1b		2,5	70

^a Os produtos foram isolados em coluna cromatográfica e caracterizados por RMN ¹H.

Conclusões

Uma nova metodologia para a preparação de (Z)-fenilseleno- e (Z)-fenilteluro-1-buten-3-ínicos foi desenvolvida. Os resultados obtidos até aqui apontam para um método simples, e seletivo, que usa líquido iônico reciclável como solvente em substituição a solventes orgânicos voláteis.

Agradecimentos

Financiado por CNPq e FAPERGS.

¹ a) Dabdoub, M.J.; Baroni, A. C.M.; Lenardão, E.J.; Gianeti, T. R.; Hurtado, G.R. *Tetrahedron* **2001**, 57, 4271; b) Dabdoub, M.J.;

Dabdoub, V.B.; Comasseto, J.V. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2261.

² Lenardão, E.J.; Freitag, R.A.; Dabdoub, M.J.; Batista, A.C.F.; Silveira, C.C. *Quim. Nova* **2003**, 26, 123 e referências citadas.

³ Lenardão, E.J.; Dutra, L. G.; Saraiva, M. T.; Jacob, R.G.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8011.