

Reações de Hidrosselenação e Hidrotiolação Regiosseletiva de Alquinos Mediadas por Calcogenolatos de Zinco.

Camila Correia de Oliveira^{(IC)¹}, Olga Soares do Rêgo Barros^{(PQ)^{1*}}

Laboratório de Síntese Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CP 131 CEP 74001-970 - Goiânia - Goiás

Olgarb@quimica.ufg.br

Palavras Chave: Selenetos vinílicos, hidrosselenação, hidrotiolação

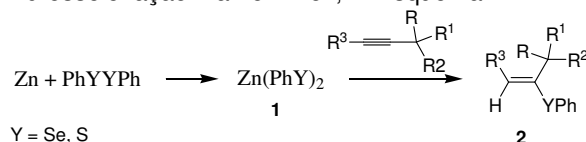
Introdução

A preparação régio e estereosseletiva de selenetos e sulfetos vinílicos são de grande importância, uma vez que são utilizados como materiais de partida em Síntese Orgânica. Principalmente em reações de acoplamento, que levam a formação de novas ligações carbono-carbono.¹ Adicionado a isto, atualmente propriedades biológicas e farmacológicas importantes destes compostos estão sendo investigadas.²

Existem várias metodologias descritas na literatura para a preparação de calcogenetos vinílicos de configuração Z. Onde a espécie nucleofílica de selênio ou enxofre, é gerada *in situ*, geralmente utilizando agentes redutores como NaBH₄ e LiBHET₃. No entanto, são poucas as metodologias para a obtenção de adutos Markovnikov.³ Descrevemos neste trabalho uma nova metodologia, químico e regiosseletiva de hidrosselenação e hidrotiolação de alquinos, mediadas por calcogenolatos de zinco em condições reacionais brandas, obtendo adutos de adição Markovnikov.

Resultados e Discussão

A adição de um alquino, a uma solução previamente preparada de Zn(SePh)₂ ou Zn(SPh)₂ **1** a partir de Zn⁰ e PhSeSePh em dioxano ou THF produz o correspondente produto de hidrosselenação Markovnikov, **2**. Esquema 1.



Esquema 1. Hidrosselenação e hidrotiolação de alquinos

As reações se processam em 24h, em temperatura de refluxo do solvente 1,4 Dioxano. No entanto, melhores rendimentos são obtidos, quando adicionamos ao sistema reacional NH₄OH. Produzindo rendimentos entre 64-90% para os produtos **2**. Que podem ser isolados e purificados em coluna cromatográfica após o tempo indicado. Os calcogenetos vinílicos (**2**) de enxofre e selênio, são obtidos com químico e regiosseletividade. Porém, observamos como subproduto (~5%) dos adutos de adição *anti*-Markovnikov, selenetos e sulfetos

vinílicos de configuração Z, que podem ser separados em coluna preparativa.

Tabela 1. Hidrosselenação e hidrosselenação de alquinos mediadas por calcogenolatos de zinco.

Entrada	R	R ¹	R ²	R ³	Y	Rend. *
1	H	H	OH	H	Se	90%
2	H	H	OH	H	S	86%
3	Me	Me	Ph	H	Se	80%
4	Me	Me	OH	H	S	80%
5	H	H	OH	CH ₂ OH	Se	72%
6	CO ₂ Et			H	Se	94%
7	C ₆ H ₆			H	Se	64%
8	Ciclo-C ₆ H ₁₀		OH	H	Se	83%

* PhSeSePh(0.5mmol), Zn (0.5 mmol), NH₄OH(0.1mL) 1,4 dioxano(1mL), alquino(0.5 mmol)

Conclusões

Calcogenolatos de zinco, preparados pela inserção em disselenetos e dissulfeto, promovem eficientemente a hidrosselenação e hidrotiolação Markovnikov de alquinos em meio básico. Acreditamos que esta metodologia pode ser de grande utilidade devida à aplicação de calcogenetos vinílicos em Síntese Orgânica.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo financiamento concedido para este projeto.

¹McGarrigle E.M; Myers,E.; Shaw, M.A.; Aggarwal. V.K *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5841-5883

² Nogueira, C. W. ; Zeni, G.; Rocha, J.B.T. *Chem Rev.* **2004**, 104, 6255-6286; (b) Mugesli, G. ; du Mont, W-W.; Sies, H. *Chem. Rev.* 2001, 101, 2125-2179.

³ Barros,O.S.D; Lang,E.S; Oliveira, C.A.F; Peppe, C. ; Zeni G. *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 7921-7923