

Síntese de Sulfetos e Teluretos Vinílicos utilizando Glicerol/CuI/Zn como Sistema Catalítico Reciclável

BORBA, Pedro. M¹; GONÇALVES, Lóren. C²; LENARDÃO, Eder. J³

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

Calcogenetos Vinílicos são intermediários importantes utilizados na síntese orgânica, particularmente de compostos carbonílicos e na preparação estereosseletiva de alquenos funcionalizados.¹ O acoplamento cruzado entre dicalcogenetos de difenila e brometos vinílicos é uma metodologia comumente aplicada para a preparação de calcogenetos vinílicos.² Porém, esta reação requer geralmente o uso de metais pesados e alta temperatura, limitando sua aplicação.³ Neste sentido, o glicerol é um composto biodegradável e não tóxico sendo utilizado com sucesso como um solvente verde na síntese orgânica.⁴

Desta forma o interesse por metodologias mais limpas para a preparação de calcogenetos vinílicos ainda é de grande importância para a síntese orgânica, juntamente com o uso do glicerol em estas reações.

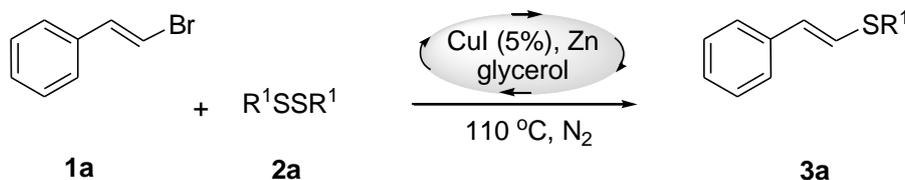
Com base em resultados anteriores descrito por nosso grupo de pesquisa para a preparação de selenetos vinílicos,⁵ onde foi utilizado com sucesso o sistema catalítico reciclável composto por iodeto de cobre, zinco e glicerol como um protocolo verde, estendemos a metodologia para a preparação de sulfetos e teluretos vinílicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi agitado uma mistura de (*E*)- β -bromoestireno **1a** (0,6 mmol), dissulfeto de difenila **2a** (0,3 mmol), CuI como catalisador (5 mol%) e Zn em pó como aditivo (0,6 mmol) em glicerol (1,5 mL), sob atmosfera inerte de nitrogênio a temperatura de 110° C. Esta mistura foi mantida sob agitação até o consumo completo dos materiais de partida e a formação dos produtos, a reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada. O produto foi obtido com 75% de rendimento em quatro horas de reação. Para avaliar o escopo da reação, foram testadas diferentes quantidades do catalisador (1, 3, 5, 10, 20 mol%) e diferentes tipos de sais de cobre [CuI, CuCl, CuCl₂, CuO e Cu(AcO)₂], sendo o melhor resultado quando utilizou-se CuI (5mol%).

A influência de atmosfera inerte também foi avaliada e observou-se um decréscimo no rendimento da reação (35%). Outro resultado interessante obtido foi que a ausência de zinco no meio reacional, reduziu o rendimento da reação para 42%.

A metodologia foi aplicada para diferentes brometos vinílicos contendo substituintes doadores e receptores de elétrons no anel aromático, também utilizamos ditelureto de difenila.



Esquema 1

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a obtenção da melhor condição reacional, o procedimento foi estendido para diferentes brometos vinílicos substituídos com grupos doadores e receptores de elétrons. Em todos os exemplos estudados os produtos foram obtidos em bons rendimentos (70-89%). Os efeitos eletrônicos dos substituintes ligados ao anel aromático do brometo vinílico não influenciaram significativamente a reação. Observou-se que a estereoquímica dos brometos vinílicos foi mantida, ocorrendo à formação preferencialmente dos correspondentes sulfetos e teluretos vinílicos de configuração *E*.

Além disso, testamos também a capacidade de reciclagem do sistema catalítico e observou-se que o glicerol/CuI/Zn, pode ser reutilizado até 4 vezes sem perder a sua atividade.

Tabela 1. Calcogenetos Vinílicos obtidos pelo acoplamento entre os brometos vinílicos **1a-c** e dicalcogenetos difenílicos **2**.

#	Brometo vinílico (Relação <i>E:Z</i>)	(R ¹ Y) ₂	Tempo (h)	Calcogeneto vinílicos	Rend.(%) ^a (Relação <i>E:Z</i>)
1	 1a (93 : 7)	(PhS) ₂	4		75 (97:3)
2	1a	(PhTe) ₂	20		85 (100:0)
3	 1c (99 : 1)	(PhS) ₂	2		85 (100:0)
4	1b	(PhTe) ₂	4		89 (99:1)
5	 1c (99 : 1)	(PhS) ₂	3		70 (99:1)
6	1c	(PhTe) ₂	3		72 (98:2)

^aRendimentos dos produtos isolados.

4 CONCLUSÃO

Considerando os objetivos propostos neste estudo e analisando os resultados obtidos, concluímos que a metodologia desenvolvida foi eficiente para a síntese de calcogenetos vinílicos, utilizando o sistema catalítico reciclável composto por Cu, Zn e glicerol, obtendo rendimentos de bons a excelentes e com a manutenção da estereoquímica da reação.

Destaca-se ainda uma característica marcante desta metodologia verde que foi a recuperação do sistema solvente/catalisador sendo possível a sua reutilização em bons rendimentos por até 4 ciclos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. Synthesis of Vinyl Selenides, *Chem. Rev.* 2009, 109, 1277.
2. (a) Saha, A.; Saha, D.; Ranu, B. C. Copper nano-catalyst: sustainable phenyl-selenylation of aryl iodides and vinyl bromides in water under ligand free conditions. *Org. Biomol. Chem.* 2009, 7, 1652; (b) Braga, A.L.; Barcellos, T.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Godoi, M.; Stefani, H. A.; Cella, R.; Sharma, A. Copper(I)-Catalyzed Efficient and Stereoselective Synthesis of (*E*)-Vinyl Selenides and Tellurides by the Reaction of Potassium Vinyltrifluoroborates with Diphenyl Dichalcogenides. *Organometallics* 2008, 27, 4009; (c) Ogawa, T.; Hayami, K.; Suzuki, H. A Direct Formation of Alkenyl Chalcogenides from Nonactivated Alkenyl Halides and Diorganyl Dichalcogenides under Neutral Conditions. *Chem. Lett.* 1989, 769.
3. (a) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. Hydroselenation of Alkynes by Lithium Butylselenolate: An Approach in the Synthesis of Vinylic Selenides *Org. Lett.* 2004, 6, 1135. (b) Comasseto, J. V.; Brandt, C. A. Selenium in Organic Synthesis: A Novel Route to 1-Phenylselenobutadienes and 1,4-Dicarbonyl Compounds. *Synthesis* 1987, 146.
4. Gu, Y.; Jèrôme, F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chem.* 2010, 12, 1127.
5. Gonçalves, L. C.; Fiss, G. F.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão E. J. Glycerol as a promoting medium for cross-coupling reactions of diaryl diselenides with vinyl bromides. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 6772.