

Síntese de Seleno-Acetenos a partir de Disselenetos de Arila e Acetenos Terminais Catalisada por sais de Bismuto (III)

Matheus da Luz Souza ¹, Paulo H. Schneider

¹ luz.souza@ufrgs.br, Química Industrial, UFRGS

INTRODUÇÃO

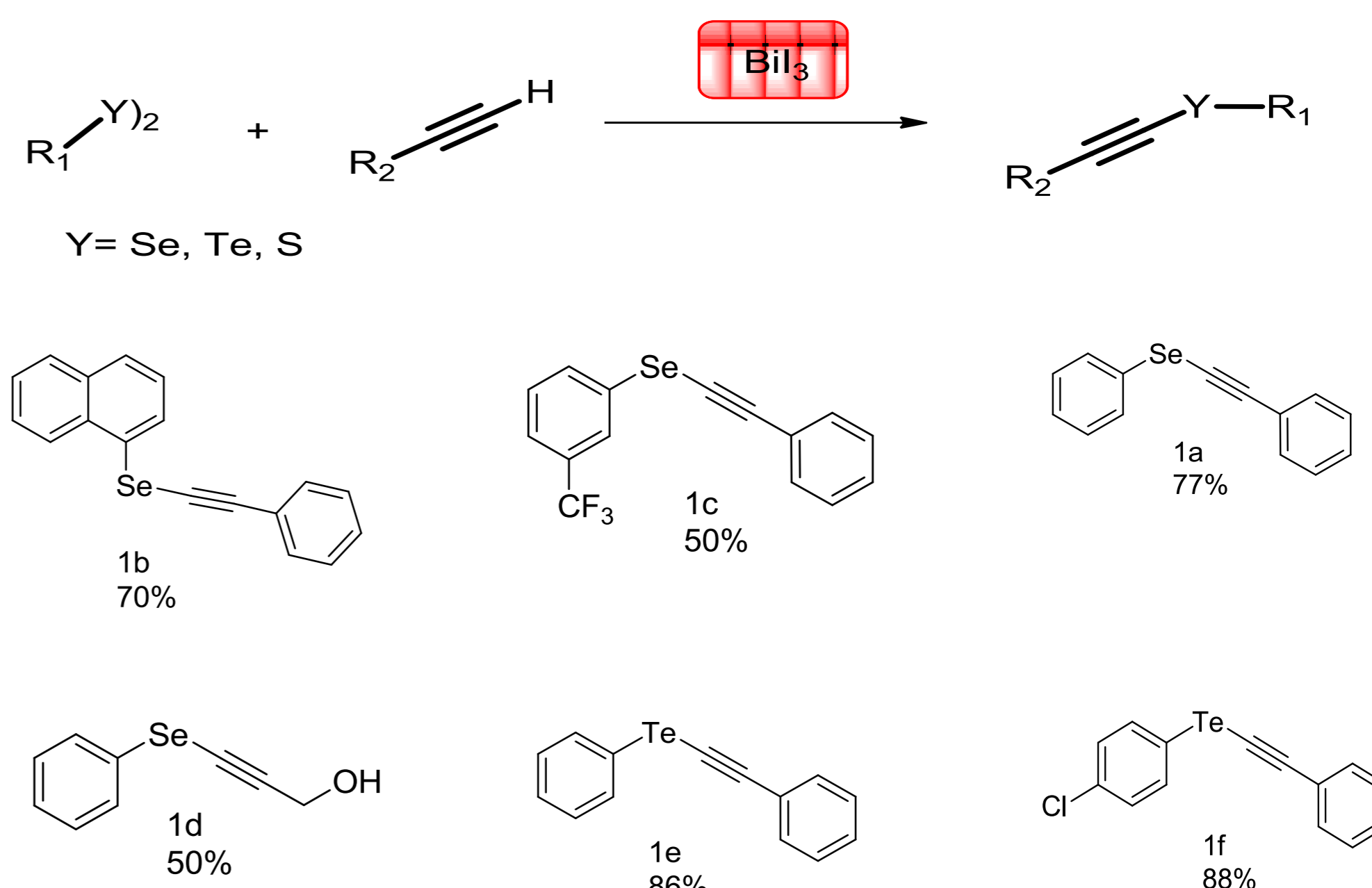
Selenoacetenos pertencem a uma classe de compostos de grande interesse na síntese orgânica. Usualmente, a síntese destes compostos necessita do emprego de metais como o cobre, magnésio ou Índio. A literatura apresenta poucos dados sobre a química do Bismuto e seus sais que apresentam baixa toxicidade e custo reduzido quando comparado com os outros metais que assistem reações de acoplamento para síntese de selenoacetenos. Estas qualidades presentes no Bismuto e seus sais atendem pontos importantes das propostas da química verde em síntese orgânica. Desta forma, neste trabalho, objetivamos desenhar um método multicomponente para a síntese de selenoacetenos utilizando bismuto e seus sais, Bi⁰ e Bi (III), como catalisadores em reações de acoplamento.

Diversos solventes foram testados (DMF, tolueno, etanol, água, acetonitrila), e foi verificado melhores rendimentos para solventes polares apróticos. A reação ocorreu sem necessidade de atmosfera inerte. Dentre os catalisadores de bismuto testados, o que apresentou maior conversão para o produto **3** foi o iodeto de bismuto (Entrada 3). Ainda sob investigação para uma melhor elucidação pode se sugerir que a maior estabilidade do catalisador BiI₃ frente a umidade possibilitou uma maior eficiência na síntese de **3**. Buscando alcançar rendimentos maiores, investigamos ainda a utilização de diferentes bases. (Tabela 1).

A partir dos resultados da tabela 1 se verifica que carbonato de potássio se apresenta como melhor base, em DMF, para a síntese de **3** (entrada 8).

Após obter então as melhores condições reacionais, partimos para o escopo da reação.

Esquema 1. Escopo reacional dos selenoacetenos (rendimentos isolados).



RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir de resultados de otimização já obtidos por nosso grupo, partimos para a escolha do melhor catalisador de Bismuto utilizando 0,5 mmol de disseleneto de difenila **1**, 1 mmol de fenilaceteno **2**, 2 mL de DMF, 1 equiv. de carbonato de potássio e 10 mol% de catalisador a temperatura de 70 °C em 24 horas de reação. (Tabela 1).

Tabela 1. Otimização das condições reacionais.

Entrada	Cat. (10mol%)	Base	Temp (C)	Conv. (%)
1	Bi	Carbonato de Potássio	70 C	76
2	BiCl ₃	Carbonato de Potássio	70 C	71
3	BiI ₃	Carbonato de Potássio	70 C	81
4	BiBr ₃	Carbonato de Potássio	70 C	66
5	BiNO ₃ ·5H ₂ O	Carbonato de Potássio	70 C	71
6	BiI ₃	Di-isopropilamina	70 C	60
7	BiI ₃	Imidazol	70 C	65
8	BiI ₃	Carbonato de Potássio	70 C	81
9	BiI ₃	Piridina	70 C	67

CONCLUSÃO

A nova metodologia apresentou valores de conversões bons na síntese do calcogenoacetenos **3**. Estudos de otimização estão sendo realizados por nosso grupo a fim aumentar os percentuais de conversão assim como entender os mecanismos desta reação.

REFERÊNCIAS

- Braga, A. L.; et al. Tetrahedron Lett. 2008, 49, 5172.
- (a) Perin, G.; et al. Chem. Rev. 2009, 109, 1277. (b) Tomoda, S.; et al. Chem. Lett. 1982, 253. (c) Bieber, L. W.; et al. Tetrahedron Lett. 2004, 45, 2735. (d) Braga, A. L.; et al. Tetrahedron Lett. 1993, 34, 393.
- Rampon, D. et al. Eur. J. Org. Chem. 2011, 7066.