

SÍNTESE DE SELENETOS VÍNILICOS UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO - DES

ERIC FRANCIS LOPES¹; ANGELITA BARCELLOS²; LOREN CZERMANSKI GONÇALVES²; EDER JOÃO LENARDÃO³

¹Universidade Federal de Pelotas – Curso de Química Bacharelado; – eric.francislopes@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – Pós graduação em Química

³Universidade Federal de Pelotas - LASOL. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos; – lenardao@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos contendo átomos de calcogênios (O, S, Se e Te), como os selenetos e teluretos vínilicos são importantes e versáteis intermediários sintéticos na construção seletiva de olefinas conjugadas, ou isoladas^{1a-d}, como o composto natural ácido montipórico A e B^{1e}, Macrolactin A^{1f}, e (-)-Gimnodimina^{1g}. Cabe destacar que muitos desses compostos apresentam atividade biológica, como propriedades antioxidantes^{1h}.

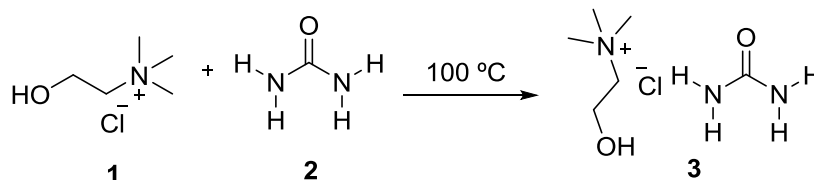
A química verde possui um grande papel na atualidade, visando o desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente^{2a}. O uso de novos solventes alternativos segue um dos princípios^{2b} em que esta aborda, onde visa-se à utilização de solventes e auxiliares mais seguros, não tóxicos, com baixa pressão de vapor, e que sejam biodegradáveis^{2c}.

Os solventes eutéticos profundos (Deep eutetic solvent - DES) são geralmente compostas de duas ou três substâncias de baixo custo e normalmente não tóxicas, que se associam entre si através de interações de ligação de hidrogênio formando a mistura eutética^{3a}. O DES resultante é caracterizado por uma menor temperatura de fusão que cada componente usado como reagente. Estes solventes vêm sendo considerados uma alternativa promissora quando utilizados puros ou combinados com outros solventes, em substituição ao uso de solventes orgânicos voláteis em síntese orgânica^{3b}. Vários exemplos mostram que as misturas eutéticas quando utilizadas como solventes verdes são bastante eficazes em uma grande gama de reações químicas^{3c-e}.

Com base no que foi mencionado, este trabalho objetiva um novo método mais limpo para a síntese de selenetos vínilicos, utilizando o DES como solvente alternativo e seguro.

2. METODOLOGIA

Inicialmente, foi sintetizado o DES **3**, no qual misturou-se os reagentes, cloreto de colina **1** e a ureia **2** (2:1 equiv.) durante 1 hora de reação a temperatura de 100 °C.



Esquema 1

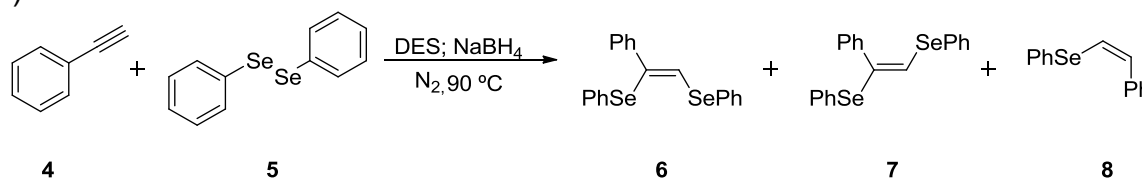
Após o término da reação, o produto foi seco através de pressão reduzida, com auxílio de agitação a temperatura de 60 °C durante o período de 12 horas, obtendo total conversão dos reagentes em produto.

Para a síntese dos selenetos vínilicos mediada pelo DES utilizou-se uma temperatura reacional de 90 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Sendo inicialmente adicionado ao frasco reacional o DES (2 mL), disseleneto de difenila **5** e borohidreto de sódio para ocorrer uma melhor interação e clivagem do disseleneto de diarila, a mistura ficou sob agitação durante o período de 30 minutos, após foi adicionado ao sistema reacional o fenilacetileno **4**. O consumo dos materiais de partida foi acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD), e a proporção dos isômeros foi verificada através de análise de cromatografia gasosa (CG).

Para avaliar a otimização da reação, esta foi testada sob irradiação de micro-ondas, ultrassom, e através de aquecimento convencional para observar qual método apresentaria uma melhor conversão e seletividade para o seleneto vínilico dissustituído.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para realizar a otimização da reação foi usado fenilacetileno **4**, disseleneto de difenila **5**, e o solvente eutético a base de cloreto de colina e ureia (Esquema 2).



Esquema 2

A Tabela 1 mostra os resultados para a realização da reação através da metodologia clássica com agitação magnética e aquecimento convencional.

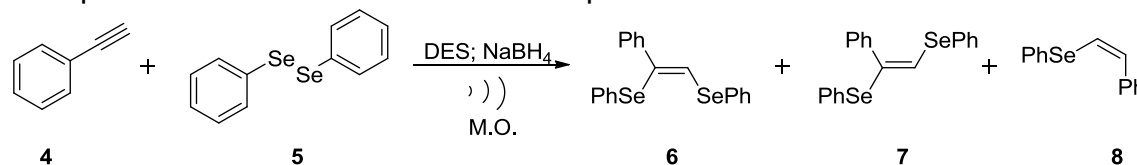
Tabela 1: Otimização reacional com aquecimento convencional.

Linha	4 (mmol)	5 (mmol)	Tempo	Rendimento	Proporção (6 / 7 / 8)
1	0,3	0,15	1 h	92 %	7/93/0
2	0,3	0,33	24 h	86 %	10/77/12
3	0,3	0,3	3h	82 %	3/97/0
4	0,3	0,15	1h	79 %	8/75/17
5	0,3	0,15	1h	60 %	6/56/38
6	0,3	0,15	1h	38 %	7/58/35

Durante os testes reacionais visando a obtenção de uma melhor seletividade, foi estudado a influência do tempo reacional obtendo-se um melhor rendimento com 1h de reação. Testou-se a reação com um excesso do dicalcogeneto, sendo observado uma diminuição da seletividade e do rendimento do produto (linha 2). Quando realizamos a reação sob sistema aberto para avaliar a necessidade da presença de atmosfera inerte, o resultado se mostrou insatisfatório para a formação seletiva dos bis-selenetos vínilicos (linha 5).

Outros experimentos foram realizados, como a proteção da reação da luz solar (uso de papel alumínio em torno do frasco reacional) (linha 4), adição de água ao meio reacional para aumentar a seletividade reacional e formar

exclusivamente o produto monossustituído (linha 6), e ainda o uso de agentes secantes no meio reacional, como sulfato de magnésio e peneira molecular, porém todos os resultados encontrados não foram satisfatórios. Outros métodos de aquecimento foram analisados, como irradiação de micro-ondas e ultrassom, como pode ser visto na Tabela 2 e no Esquema 3.



Esquema 3

Para as reações em micro-ondas, foi fixada a temperatura de 90°C, variando-se o tempo reacional e a estequiometria dos reagentes, porém em todos os casos rendimentos baixos foram obtidos (linhas 1-3).

Quando utilizado a sonda de ultrassom como fonte alternativa de energia, obteve-se rendimentos insatisfatórios e baixa seletividade (linhas 4-7).

Tabela 2: Otimização reacional com o uso de irradiação de micro-ondas - M.O e de ultrassom -)))

Linha	4 mmol	5 mmol	Tempo	Método	N ₂	Rendimento	Proporção (6 / 7 / 8)
1	0,3	0,3	20 min	M.O.	Não	50%	12/88/0
2	0,3	0,3	40 min	M.O.	Não	47%	8/92/0
3	0,3	0,15	40 min	M.O.	Sim	84%	8/90/2
4	0,3	0,15	20 min))) ^a	Não	18 %	0/20/80
5	0,3	0,3	20 min))) ^a	Não	58 %	10/59/31
6	0,3	0,3	20 min))) ^a	Sim	51 %	12/88/35
7	0,3	0,3	20 min))) ^b	Sim	63%	07/55/38

^a: Ultrassom utilizando amplitude 20%.

^b: Ultrassom utilizando amplitude 40%.

Após a análise dos resultados, foi possível observar que a melhor condição reacional foi quando utilizou-se o aquecimento convencional no qual obteve-se apenas dois produtos, destacando-se a seletividade frente aos outros métodos, assim como o alto rendimento de 92% para o seleneto vínilico dissustituído.

4. CONCLUSÕES

Os resultados preliminares obtidos mostram que a síntese dos selenetos vínilicos dissustituídos foi eficiente quando utilizado o solvente verde DES como mediador reacional, obtendo-se bons rendimentos, e em alguns casos alta seletividade química para os produtos, outros testes estão sendo realizados para verificar o reuso do solvente e a variabilidade do método frente a outros dicalcogenetos e acetilenos contendo grupos doadores e retiradores de elétrons em suas estruturas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Para a preparação e utilização sintética de selenetos vínilicos ver, por exemplo: (a) Beletskaya, I.; Moberg, C. Element-Element Additions to Unsaturated Carbon-Carbon Bonds Catalyzed by Transition Metal Complexes, **Chem. Rev.**, v. 106, p. 2320-2354, 2006. (b) Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.. Vinylic Tellurides: From Preparation to Their Applicability in Organic Synthesis. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 1032-1076, 2006. (c) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petraghani, N.; Stefani, H. A.. Vinylic Selenides and Tellurides - Preparation, Reactivity and Synthetic Applications. **Synthesis**, v. 4, p. 373-403, 1997. (d) Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B.. **Chem Rev.**, v.109, p. 1277-1301, 2009. (e). Zeni, G.; Panatieri, R. B.; Lissner, E.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.. Synthesis of Polyacetylenic Acids Isolated from *Heisteria acuminata*. **Org. Lett.**, v. 6, p. 819-821, 2001. (f). Marino, J. P.; McClure, M. S.; Holub, D. P.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C.. Stereocontrolled Synthesis of (-)-Macrolactin A. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1664-1668, 2002. (g). Stewart, M.; Blunt, J. W.; Munro, M. H. G.; Robinson, W. T.; Hannah, D. J.. The Absolute Stereochemistry of the New Zealand Shellfish Toxin Gymnodimine. **Tetrahedron Lett.**, v. 38, n. 27, p. 4889-4890, 1997. (h). Victoria, F.N.; Martinez, D.; Castro, M.; Casaril, A. ; Alves, D.; Lenardão, E. J.; Salles, H.; Schneider, P.; Savegnago, Lucielli . Antioxidant properties of (R)-Se-aryl thiazolidine-4-carboselenoate. **Chem.-Biol. Interact.**, v. 205, p. 100-107, 2013.
- 2 (a). Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C.C.. “green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa, **Quim. Nova**, v. 26, n.1, p.123-129, 2003. (b) Sheldon, R. A.. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. **Green Chem.**, v.7, n.5, p.267-278, 2005. (c) Yu, Y.; Lu, X.; Zhou, Q.; Dong, K.; Yao, H.; Zhang, S.. Biodegradable Naphthenic Acid Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Quantitative Structure-Biodegradation Relationship. **Chem.-Eur. J.**, v. 14, n.35, p.11174-11182, 2008.
- 3 (a) Zhang, Q.; Vigier, K.D.O.; Royer, S.; Jérôme, F.. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n.21, p. 7108-7146, 2012. (b) Ilgen, F.; Ott, D.; Kralish, D.; Reil, C.; Palmberger, A.; König, B.. Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures. **Green Chem.**, v.11, p.1948-1954, 2009. (c) Azizi, N.; Batebi, E.; Bagherpoura, S.; Ghafuri, H.. Natural deep eutectic salt promoted regioselective reduction of epoxides and carbonyl compounds, **RSC Adv.**, v. 2, n. 6, p.2289-2293, 2012. (d) De Oliveira, V.K.; Benguerba, A.; Barrault, J.; Jérôme, F.. Conversion of fructose and inulin to 5-hydroxymethylfurfural in sustainable betaine hydrochloride-based media. **Green Chem.**, v.14, p.285-289, 2012. (e) Pawar, P.M.; Jarag, K.J.; Shankarling, G.S.. Environmentally benign and energy efficient methodology for condensation: an interesting facet to the classical Perkin reaction. **Green Chem.**, v.13, p.2130-2134, 2011.