

ESTUDOS INICIAIS PARA A SÍNTESE DE SELENETOS DE BIS-VINILA UTILIZANDO PEG-400 COMO SOLVENTE

EDUARDO QUADROS DA LUZ¹; ELTON DE LIMA BORGES²; GELSON PERIN³.

¹Universidade Federal de Pelotas – Curso de Química Bacharelado
eduardoquadros91@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – PPGQ, elton.borges@ufpel.edu.br

³Universidade Federal de Pelotas – CCQFA, gelson_perin@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a preocupação com a questão ambiental vem crescendo significativamente e se difundiu na comunidade científica mundial, assim, a pesquisa sustentável vem sendo incentivada com o intuito de amenizar os danos causados ao meio ambiente pela pesquisa não sustentável. TORRESI *et al.* (2010).

Dessa forma, o interesse por rotas sintéticas mais seguras, limpas e mais econômicas vem crescendo, principalmente no sentido de atender as condições estabelecidas nos “12 princípios da química verde” que compreende a utilização de condições reacionais mais brandas, catalisadores reutilizáveis, solventes alternativos de baixa toxicidade oriundos de diversas fontes renováveis, LENARDÃO *et al.* (2003) eficiência atômica TROST(1991) entre outros. O PEG-400 é um solvente que se encaixa nessas condições, sendo um solvente de baixo custo de mercado não tóxico e reutilizável, possuindo ainda outras características como sua alta estabilidade térmica e baixa volatilidade que o faz ser amplamente utilizado em síntese orgânica como solvente, ou substrato de diversas reações. VASUDEVAN *et al.* (2001); KUMAR *et al.* (2006)

Nos últimos anos, a química de compostos organocalcogênicos tem despertado muito o interesse científico KLAYMAN *et al.* (1973) e esses compostos tem sido utilizados intensivamente. Além disso, compostos orgânicos de selênio são alvos sintéticos atrativos devido a suas características como químio, régio e estereoseletividade em reações de forma geral FREITAS *et al.* (2011). Em alguns casos podem ser utilizados em catálise assimétrica, onde alguns dos produtos formados vêm sendo testados como possíveis fármacos, PANHAN *et al.* (2001). Recentemente o nosso grupo de pesquisa descreveu uma nova metodologia para síntese de compostos organocalcogênicos com possíveis atividades biológicas LÍBERO *et al.* (2012).

Por outro lado, os selenetos de bis-vinila são uma classe de compostos atrativa á medida que são intermediários sintéticos amplamente utilizados

SILVEIRA *et al.* (2002). Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia sintética alternativa para a obtenção de selenetos de bis-vinila utilizando PEG-400 como solvente.

2. METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DE SELENETOS DE BIS-VINILA

Primeiramente foi realizado um estudo para determinar as melhores condições reacionais utilizando o Selênio **1a** e o Fenilacetileno **2a**, NaBH₄ e PEG-400 como solvente para a síntese do selenetos de bis-vinila **3a**.

Em um balão de duas bocas de 25 mL, munido agitação magnética sob atmosfera inerte a temperatura ambiente, colocou-se o PEG-400 (3 ml), o Selênio (0,5 mmol; 0,040 g) e deixou-se sob agitação sob atmosfera de N₂, após isso, adicionou-se o NaBH₄ (0,8 mmol; 0,025 g). Após a mudança de cor da reação que levou aproximadamente 30 min, elevou-se a temperatura para 60 °C e adicionou-se o Fenilacetileno (1 mmol; 0,102 g), solubilizado em 1 mL de PEG-400, deixou-se sob agitação magnética por 5 horas. O produto foi extraído com acetato de etila, seco com sulfato de magnésio anidro (Mg₂SO₄) e submetido a evaporação sob pressão reduzida, após essa etapa o produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano como eluente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para otimizar as condições racionais, para a síntese de calcogenetos de bis-vinila, inicialmente foi testada a reação do selênio **1a** (0,5 mmol), com o Fenilacetileno **2a** (1 mmol), utilizando NaBH₄ (0,8 mmol) e PEG-400 (3ml) como solvente na presença de atmosfera de nitrogênio a temperatura ambiente. A reação foi acompanhada por 12 horas sendo obtido um rendimento de 17% (**Tabela 1, Linha 1**). Assim, foi realizado um segundo teste, onde foi aumentada a temperatura para 40 °C por 10 horas foi observado um acréscimo para 42% de rendimento (**Tabela 1, Linha 2**). Foram realizados teste, visto que a reação não poderia ser acompanhada por TLC, onde a reação foi realizada a 60 °C, onde não foi observado um aumento no rendimento, porém a reação foi extraída em um tempo reacional de 2h (**Tabela 1, Linha 3**). Por um período de 3 horas, foi observado um aumento significativo do rendimento para 72% (**Tabela 1, Linha 4**) e com o tempo reacional de 5 horas obteve-se o rendimento de 92% (**Tabela 1, Linha 5**). Também foi testada a temperatura superior a 60°C, porém observou-se

o declínio do rendimento (**Tabela 1, Linha 6**). Os resultados obtidos nos testes de otimização estão explícitos na **Tabela 1** abaixo relacionada.

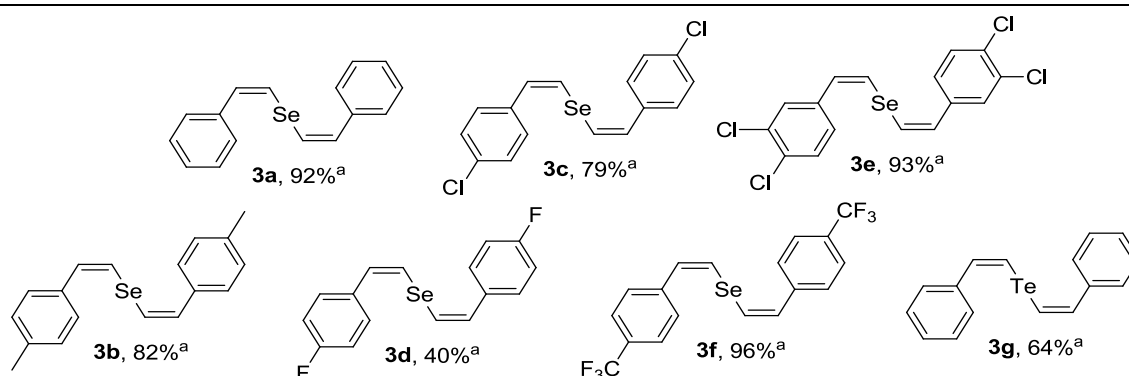
Tabela 1. Otimização das condições reacionais.

Linha	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rend. ^a (%)
1	t.a	12	12
2	40	10	42
3	60	2	40
4	60	3	72
5	60	5	92
6	80	5	30

^a Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano) e analisados por RMN ¹H.

Após a realização dos testes, foi estabelecida a melhor condição reacional para a síntese dos selenetos de bis-vinila sendo a reação realizada a 60 °C por um período de 5h (**Tabela 1, Linha 5**). Assim, a metodologia foi estendida a outros acetilenos aromáticos substituídos, onde foram obtidos rendimentos de bons à excelentes (**Tabela 2**).

Tabela 2. Selenetos de Bis-Vinila sintetizados.



^a Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano) e analisados por RMN ¹H.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que esta metodologia para síntese de calcogenetos de bis-vinila utilizando PEG-400, como solvente mais brando, mostrou eficiente, a medida que substituiu os solventes voláteis de maneira satisfatória. Foram obtidos bons rendimentos, desta maneira esse método foi estendido tanto com a variação de acetilenos aromáticos quanto com a variação

do calcogênio utilizado, ao passo que quando foi testada a metodologia utilizando o Telúrio, houve um decréscimo no rendimento. Outro fator que contribui para esse método se tornar brando é a utilização do NaBH₄, que substitui também de forma eficiente os catalisadores com metais de transição utilizados nas metodologias já descritas para a síntese de calcogenetos de bis-vinila SILVEIRA et al. (2002)

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FREITAS, C. S.; BARCELLOS, A. M.; RICORDI, V. G.; PENA, J. M.; PERIN, G.; JACOB, R. G.; LENARDAO, E. J.; ALVES, D. Synthesis of diaryl selenides using electrophilic selenium species and nucleophilic boron reagents in ionic liquids *Green Chem.* **13**, 2931, **2011**.

KLAYMAN, D. L.; GÜNTHER, W. H. H. *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*; Eds.; John Wiley and Sons: Chichester, **1973**.

KUMAR, R.; CHAUDHARY, P.; NIMESH, S.; CHANDRA, R. Polyethylene glycol as a non-ionic liquid solvent for Michael addition reaction of amines to conjugated alkenes. *Green Chem.* **8**, 356, **2006**.

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*, **26**, 123, **2003**.

LÍBERO F.M.; XAVIER M.C.; VICTORIA. F.N.; NASCENTE P.; SAVEGNAGO L.; PERIN G.; ALVES D. Synthesis of novel selenium and tellurium-containing tetrazoles: a class of chalcogen compounds with antifungal activity *Tetrahedron Lett.*, **53**, 3091, **2012**.

PANHAM. M.J.; PROG, D. R. *Chem. Rev.* **2125**, **2001**.

SILVEIRA C.C.; SANTOS P.C; BRAGA L.A. Preparation and nickel-catalyzed coupling reactions of divinyl selenides *Tetrahedron Lett.* **43**, 7517, **2002**.

TORRESI, SUSANA I. CÓRDOBA DE; PARDINI, VERA L. AND FERREIRA, VITOR F. Químico sustentável. *Quím. Nova* vol.33, n.7, pp. 1433-1433, **2010**.

TROST, B. M. The atom economy--a search for synthetic efficiency *Science* **254**, 1741, **1991**.

VASUDEVAN, V. N.; RAJENDER, S. V. Microwave-accelerated Suzuki cross-coupling reaction in polyethylene glycol (PEG) *Green Chem.* **3**, 146, **2001**.