

SÍNTESE DE SELENETOS DE DIARILA UTILIZANDO SAIS DE ARENODIAZÔNIO

BALAGUEZ, Renata¹; FREITAS, Camilo; ALVES, Diego²

¹ Universidade Federal de Pelotas – Curso de Química Industrial Bacharelado; ² Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos.
renata.balaguez@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

As reações de síntese orgânica utilizando compostos de selênio são importantes por serem reações quimio, estereo e regioseletivas,¹ Estes compostos também são utilizados em catálise assimétrica,² como líquidos iônicos,³ apresentam propriedades fluorescentes⁴ e atividades biológicas.⁵

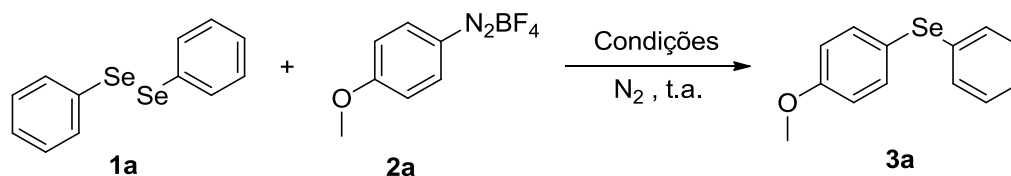
Outra classe de compostos são os selenetos de diarila que nos dias de hoje são amplamente estudados e aplicados em síntese orgânica.⁶ As metodologias descritas anteriormente demonstram na maioria das vezes que as reações são longas, sendo realizadas em condições drásticas e consomem uma quantidade elevada de reagentes metálicos. Além disso, os produtos gerados apresentam na maioria dos casos um baixo rendimento.⁶

No mesmo sentido, os sais de arenodiazônio são utilizados em uma grande variedade de reações orgânicas e apresentam um enorme potencial na síntese de compostos funcionais e/ou bioativos, com resultados e condições de reação eficientes quando comparados as metodologias de síntese existentes anteriormente.⁷

Entretanto, a utilização de sais de arenodiazônio em reações de substituição nucleofílica aromática com compostos orgânicos de selênio não tem sido explorada. Em vista disto, este trabalho descreve a síntese de selenetos de diarila através de reações de substituição nucleofílica aromática entre disselenetos de diarila e sais de arenodiazônio utilizando-se ácido hipofosforoso como aditivo.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Em um tubo Schlenk sob atmosfera de nitrogênio adicionou-se o solvente (1 mL, THF), o reagente disseleneto de difenila (**1a**, 0,15 mmol) e o tetrafluoroborato de 4-metoxifenildiazônio (**2a**, 0,3 mmol). Após adicionou-se ácido hipofosforoso (0,1 mL) com intuito de realizar a formação da espécie nucleofílica de selênio. Toda mistura reacional foi mantida sob agitação constante em um agitador magnético até o consumo total dos reagentes. Após 2 horas o produto **3a** foi extraído com acetato de etila e foi identificado por cromatografia gasosa acoplado com espectrometria de massas (CG-MS). O rendimento foi obtido por cromatografia gasosa, sendo de 99% (Esquema 1).



Esquema 1. Reação de síntese de seleneto de diarila.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mesmo que o rendimento cromatográfico do produto obtido tenha sido excelente, resolveu-se otimizar as condições reacionais avaliando a necessidade de variação do solvente, temperatura, quantidade estequiométrica do ácido hipofosforoso (Tab. 1, linhas 1-10).

Tabela 1. Otimização da reação.

Linha	Solvente	Condições	Temp. °C	Rendimento(%) ^a
1	Glicerina	H ₃ PO ₂	90	68
2	PEG-400	H ₃ PO ₂	90	71
3 ^b	H ₂ O	H ₃ PO ₂	t.a.	–
4 ^b	Tolueno	H ₃ PO ₂	t.a.	47
5 ^b	CH ₂ Cl ₂	H ₃ PO ₂	t.a.	–
6 ^b	CH ₃ CN	H ₃ PO ₂	t.a.	–
7	DMF	H ₃ PO ₂	t.a.	68
8	EtOH	H ₃ PO ₂	t.a.	85
9	THF	H ₃ PO ₂	t.a.	12
10	THF	H ₃ PO ₂	t.a.	99
11 ^c	THF	H ₃ PO ₂	t.a.	–
12 ^d	THF	H ₃ PO ₂	t.a.	–

^a Rendimento por CG-MS dos produtos **3a** isolados após 0,5-2 h.

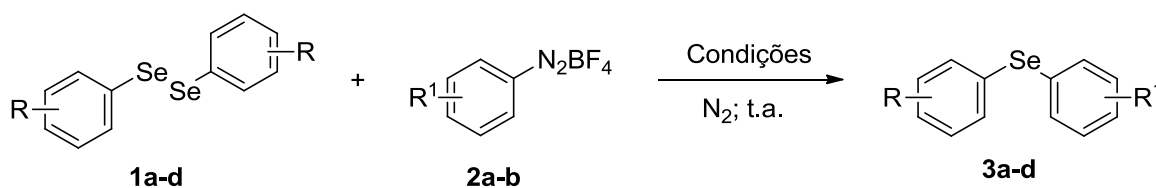
^b Não ocorreu clivagem do disseleneto de diarila e não formou o produto.

^c Reação utilizando 0,01 mL do H₃PO₂, não ocorreu clivagem do disseleneto de diarila e não formou o produto.

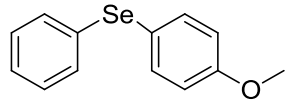
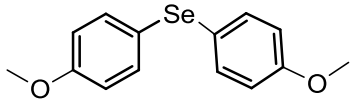
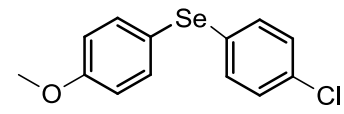
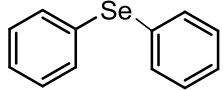
^d Reação utilizando 0,05 mL do H₃PO₂, não ocorreu clivagem do disseleneto de diarila e não formou o produto.

Obtendo a melhor condição dentre as otimizações posteriores (Tab. 1, linha 10) o método foi expandido a outros disselenetos de diarila e outros sais de arenodiazônio (Tab. 2, linhas 1-4).

Tabela 2. Variabilidade dos compostos disselenetos de diarila e sais de arenodiazônio.



R; R¹ = H, OMe, Cl

Linha	Produto (Rendimento ^a)	Linha	Produto (Rendimento ^a)
1	 3a (99%)	3	 3c (84%)
2	 3b (90%)	4	 3d (87%)

^a Rendimento por CG-MS dos produtos **3a-d** isolados após 0,5-2 h.

Analisando a Tabela 2, pode-se perceber que estas condições de reação promoveram com eficiência reação entre os disselenetos de diarila **1a-d** e os sais de arenodiazônio **2a-b** testados, com rendimentos cromatográficos variando de 84-99%.

Os produtos **3a-d** obtidos foram identificados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada com espectroscopia de massas, onde os dados obtidos estão de acordo com os dados esperados para as moléculas propostas.

4 CONCLUSÃO

Diante do que foi exposto, se concluiu que o método para síntese de selenetos de diarila via reações de substituição nucleofílica aromática entre disselenetos de diarila e sais de arenodiazônio desenvolvida foi eficiente no que se propõe, uma vez que obtiveram-se rendimentos excelentes. Outra vantagem complementar da metodologia é sua fácil execução, sob condições brandas e um curto tempo reacional, além da ausência do uso de metais de transição. Estudos de variabilidade dos disselenetos de diarila e sais de arenodiazônio estão sendo realizados pelo nosso grupo de pesquisa.

5 REFERÊNCIAS

1. Wirth, T., **Organoselenium Chemistry**, Ed. Topics in Current Chemistry; Springer: Heidelberg, 208, 2000.
2. Braga, A. L.; Vargas, F.; Sehnem, J. A.; Braga, R. C. **J. Org. Chem.**, 70, 9021, 2005.
3. (a) E. J. Lenardão, J. O. Feijó, S. Thurow, G. Perin, R. G. Jacob and C. C. Silveira, **Tetrahedron Lett.**, 50, 5215, 2009; (b) E. E. Alberto, L. L. Rossato, S. H. Alves, D. Alves and A. L. Braga, **Org. Biomol. Chem.**, 9, 1001, 2011.
4. I. Samb, J. Bell, P. Y. Toullec, V. Michelet and I. Leray, **Org. Lett.**, 13, 1182, 2011.
5. C. W. Nogueira and J. B. T. Rocha, **J. Braz. Chem. Soc.**, 21, 2055, 2010.
6. E. E. Alberto and A. L. Braga, in **Selenium and Tellurium Chemistry – From Small Molecules to Biomolecules and Materials**, ed. W. J. Derek and L. Risto, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
7. (a) Kikukawa, K.; Nagira, K.; Wada, F.; Matsuda, T. **Tetrahedron**, 37, 31, 1981; (b) Taylor, Jason G.; Moro, Angélica Venturini; Correia, Carlos Roque D. . **Evolution and Synthetic Applications of the Heck-Matsuda Reaction: The Return of Arenediazonium Salts to Prominence**. European Journal of Organic Chemistry, 2011, 1403-1428, 2011.