

GLICEROL COMO SOLVENTE NA SÍNTESE DE SELENOANILINAS

SCARANARO, Filipe V. P.¹; THUROW, Samuel²; LENARDÃO, Eder João³

¹ Universidade Federal de Pelotas - Curso de Química Bacharelado; ² Universidade Federal de Pelotas – Mestrado em Química; ³ Universidade Federal de Pelotas – Departamento de Química Analítica e Inorgânica. lenardao@ufpel.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

Os calcogenetos de arila são uma classe importante de compostos em química orgânica, pelo fato de possuírem, químicamente, régio e estereo seletividade em reações,¹ além de apresentar propriedades biológicas/farmacêuticas² e antioxidantes.³ Há alguns anos, a catálise com metais de transição em reações entre calcogenetos de diarila e haletos de arila ou ácidos borônicos, tornaram-se ferramentas versáteis para a síntese não simétrica de calcogenetos de diarila.⁴

Recentemente, foi descrito a preparação de vários teluretos não simétricos, através da reação de ácidos borônicos com diteluretos de difenila, via catálise de cobre para a clivagem da ligação Te-Te.⁵ Outro método, descrito por Wang e colaboradores faz o uso de DMSO à 100°C na presença de um sal de cobre⁶. Kumar e colaboradores relataram o uso de DMF/Mg à 110°C na presença de um catalisador de cobre e bipyridina⁷.

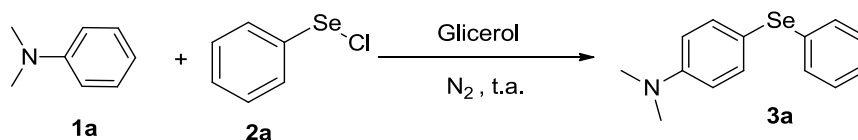
Neste contexto, a escolha do solvente, é um passo de grande importância em uma reação química, sendo que, a utilização de solventes verdes provenientes de fontes renováveis, vem gerando um grande interesse na indústria química.⁸ Sendo assim, o glicerol, que é um subproduto da produção de biodiesel,⁹ possui as características desejáveis de um solvente verde, que inclui, a não inflamabilidade, a obtenção a partir de fontes renováveis e a biodegradabilidade.¹⁰

As desvantagens na maioria dos métodos apresentados, esta no uso de solventes orgânicos voláteis, na necessidade de temperaturas elevadas, na catálise via metais de transição e na impossibilidade de reutilização do sistema (solvente-catalisador).

Assim, buscando uma metodologia mais limpa para as reações, o nosso grupo realizou um estudo para obtenção de um método, prático e simples para a síntese de calcogenetos de diarila não simétricos utilizando apenas glicerol como solvente.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Inicialmente foi adicionado em um tubo de ensaio, N,N-dimetilanilina (**1a**, 0,3mmol), PhSeCl (**2a**, 0,5mmol), e glicerol em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). A reação procedeu sob agitação magnética e em temperatura ambiente. O consumo dos materiais de partida foi acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD). Após 1 hora de reação o produto **3a** foi extraído com acetato de etila e concentrado sob pressão reduzida, em seguida, isolado por cromatografia em coluna, utilizando sílica gel como fase estacionária e solvente (hexano/acetato de etila) como fase móvel, o rendimento do produto desejado foi de 99% (Esquema 1).



Esquema 1 – Reação da síntese de Calcogenetos de Diarila.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a confirmação do produto por CG-MS, as condições reacionais foram otimizadas (Tab. 1). Primeiramente fixamos a N,N-dimetilanilina e PhSeCl e variou-se o solvente (Tab. 1, linha1-3). Como pode ser visto, foram obtidos excelentes rendimentos, e optamos então o glicerol, como o melhor solvente devido as suas vantagens, como, a obtenção em fontes renováveis, o baixo custo, baixa toxicidade, entre outros.

Tabela 1 - Otimização reacional.

Linha	1a	2a	Solvente	Tempo (h)	Rend.(%)
1			[Bmim][BF ₄]	1	98
2			Glicerol	1	99
3			PEG-400	1	98
4			Glicerol	2	95
5			Glicerol	1	80

Assim, após a escolha do solvente, variou-se a fonte eletrofílica de selênio, como o PhSeBr e o PhSe-Succinimida (Tab.1, linhas 4-5). Os rendimentos obtidos foram bons, porém, na linha 4, ocorreu um aumento no tempo reacional, e na linha 5, o uso do PhSe-Succinimida proporcionou uma queda no rendimento, desta forma, a linha 2 onde usamos o PhSeCl como fonte eletrofílica e glicerol como solvente, foi a melhor condição para a reação descrita.

4 CONCLUSÃO

Diante do que foi exposto, a otimização das reações nos proporcionou um método eficiente para a síntese de calcogenetos de diarila não simétricos, por ser feito em um meio livre de catalisador e por usar um solvente verde, indo ao encontro dos princípios da química verde. Como continuidade do trabalho, será feita a variação dos exemplos das espécies de selênio, e também a reuso do solvente.

5 REFERÊNCIAS

1. Wirth, T. **Organoselenium Chemistry**. Heidelberg: Springer, 2000.
2. Zang, S. J.; Dong, J. Q.; Wang, T. G. **Synth. Commun.** 33, 1891, 2003.
3. Shanks, D.; Amorati, R.; Fumo, M, G.; Pedulli, G, F.; Valgimigli, L.; Engman, L. **J. Org. Chem.** 71, 1033, 2006.
4. Taniguchi, N.; Onami, T. **J. Org. Chem.** 69, 915, 2004.
5. Taniguchi, N. **J. Org. Chem.** 72, 1241, 2007.
6. Wang, L.; Wang, M.; Huang, F. **Synlett.** 2007, 2005.
7. Kumar, S.; Engman, L. **J. Org. Chem.** 71, 5400-5403, 2006.
8. Horváth, I. T. **Green Chem.** 10, 1024, 2008.
9. Johnson, D. T.; Taconi, K. A. **Environ. Prog.** 26, 338, 2007.
10. Gonçalves, L. C.; Fiss, G. L.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J. **Tetrahedron Letters.** 51, 6772-6775, 2010.