

SÍNTESE DE SELENETOS VINÍLICOS A PARTIR DE BROMETOS VINÍLICOS USANDO NaBH₄ E PEG-400

WRUCH, Lidiane¹; NÖRNBERG, Andressa B.;¹ LARA, Renata G.;² PERIN, Gelson.³

¹ Universidade Federal de Pelotas, Química Industrial Bacharelado; ² Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Química; ³ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. gelson_perin@ufpel.edu.br

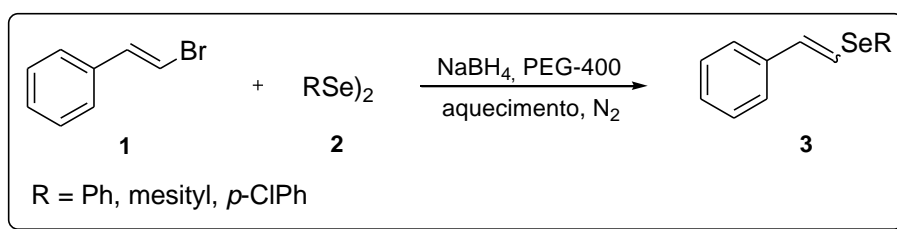
1 INTRODUÇÃO

Em geral os selenetos vinílicos despertam grande interesse em síntese orgânica, devido a sua aplicação na formação de novas ligações carbono-carbono e também na preparação estereosseletivas de olefinas substituídas, com posição definida da dupla ligação e controle estereoquímico (PERIN et al., 2009).

Os selenetos vinílicos apresentam em sua estrutura um átomo de selênio adjacente a uma dupla ligação. A grande importância destes compostos não está relacionada somente com as suas aplicações sintéticas, mas também com as propriedades biológicas que eles apresentam (NOGUEIRA et al., 2004). As metodologias descritas na literatura para a síntese destes compostos envolvem em geral o uso de metais de transição e condições reacionais drásticas, bem como o uso de solventes orgânicos voláteis (GONÇALVES et al., 2010 e SILVEIRA et al., 2010).

Com isso, nosso grupo de pesquisa tem atuado no desenvolvimento de metodologias sintéticas mais limpas (LENARDÃO et al., 2009), que envolvem dentre outras metas minimizar o uso de metais pesados e solventes orgânicos voláteis. Desenvolvem-se assim metodologias baseadas nos princípios da química verde, que também tem como objetivo reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (LENARDÃO et al., 2003).

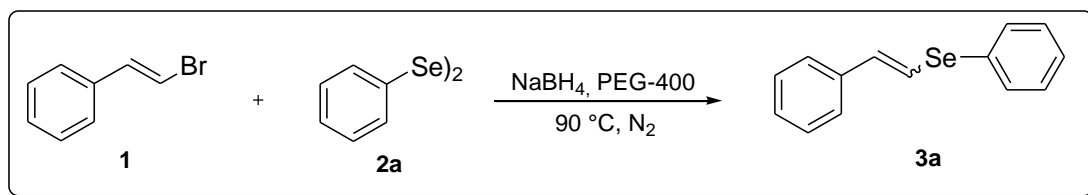
Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia alternativa partindo de um brometo vinílico **1** e um disseleneto de diorganoíla **2** utilizando o agente redutor NaBH₄ e o solvente verde não tóxico, o polietilenoglicol (PEG-400) para a síntese de selenetos vinílicos **3** (Esquema 1). E também otimizar as reações com aquecimento convencional e sistematizar o método desenvolvido através da utilização de outros disselenetos de diorganoíla.



Esquema 1.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Inicialmente, foram preparados os materiais de partida não obtidos comercialmente, como os dicalcogenetos de diorganoíla. Após este procedimento, foi realizado um estudo para determinar as melhores condições reacionais, usando o β -bromoestireno **1a**, o disseleneto de difenila **2a**, o agente redutor NaBH_4 e como solvente o PEG-400, para a síntese do seleneto vinílico **3a**.



Esquema 2.

Em um balão de duas bocas de 25 mL, munido de agitação magnética e sob atmosfera inerte, colocou-se o solvente PEG-400 (2 g), o disseleneto de diarila (0,25 mmol), após misturar homogeneamente, adicionou-se então NaBH_4 (0,05 g), deixou-se agitando até a clivagem do disseleneto de diarila **2**, a qual pode ser observada pela descoloração da reação. Assim adicionou-se o β -bromoestireno **1** e aumentou-se a temperatura para 90 °C. As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD) e após 6 horas a reação foi finalizada (Esquema 2).

O produto foi extraído com acetato de etila, seco com sulfato de magnésio anidro e separado do solvente sob pressão reduzida. Após, foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel, usando hexano como eluente.

Após purificação os produtos foram identificados por Espectrometria de Massas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseado na metodologia descrita acima foram variadas algumas das condições reacionais, a fim de encontrar a melhor condição para a síntese dos selenetos vinílicos **3**. O método consiste em reagir o β -bromoestireno **1** (0,5 mmol) e disseleneto de difenila **2a** (0,25 mmol) na presença de NaBH_4 (0,05 g) e PEG-400 (2 g) sob atmosfera inerte.

Na Tab. 1 encontra-se os resultados obtidos com os testes realizados.

Tabela 1: Otimização da reação para a síntese de selenetos vinílicos utilizando PEG-400 como solvente.

Linha	1 (mmol)	2 (mmol)	T (°C)	Rend. (%) ^a
1	0,5	0,25	t.a.	-
2	0,5	0,25	60	-
3	0,5	0,25	90	91
4	0,5	0,25	110	40
5	0,5	0,25	130	35

^a Rendimento dos produtos isolados.

De acordo com os estudos, observou-se que à temperatura ambiente ou com aquecimento de 60 °C não houve formação do respectivo seleneto vinílico (Tab. 1, linhas 1 e 2). Então quando aumentou-se a temperatura reacional para 90 °C, analisou-se por CCD a formação do produto **3a** que após 6 h de reação foi obtido um bom rendimento de 91% (Tab.1, linha 3).

Ainda visando um acréscimo no rendimento do produto aumentou-se a temperatura reacional para 110 °C e 130 °C, onde foram obtidos baixos rendimentos de 40 e 35%, respectivamente (Tab. 1, linhas 4 e 5).

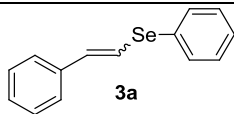
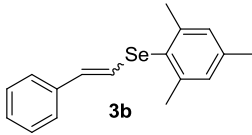
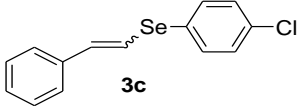
Assim, estabeleceu-se como condição reacional ideal para a síntese de selenetos vinílicos a partir de um brometo vinílico e disseleneto de diarila utilizando como solvente PEG-400 e o agente redutor NaBH₄, aquecimento de 90 °C sob atmosfera inerte (Tab. 1, linha 3).

Com a melhor condição reacional definida, estendeu-se o método para o uso de outros disselenetos de diorganoíla **2b-c** (Tab. 2).

Os bons rendimentos obtidos qualificam o procedimento utilizado, sendo assim quando usado um substituinte neutro como no disseleneto **2a** foi obtido um bom rendimento de 91% (Tab. 2, linha 1). Ao usar o disseleneto de dimesitila **2b** com grupos elétron doadores, porém com impedimento estérico, foi obtido um rendimento moderado de 57 % (Tab. 2, linha 2). E ao utilizar o disseleneto de di(*p*-clorofenila) **2c**, com um grupo elétron retirador, obteve-se um rendimento também moderado de 65% (Tab. 2, linha 3).

Os selenetos vinílicos sintetizados foram identificados somente por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG/MS), sendo assim ainda não foi possível determinar a configuração dos produtos. Ainda esta em estudo em nosso laboratório a caracterização completa dos produtos formados além da obtenção de outros selenetos vinílicos.

Tabela 2. Síntese de selenetos vinílicos.

Linha	Produto 3	Rendimento (%)
1	 3a	91
2	 3b	57
3	 3c	65

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados exibidos pode-se concluir que a síntese de selenetos vinílicos usando PEG-400, um solvente limpo e não tóxico, trata-se de uma importante alternativa aos métodos tradicionais, uma vez que substitui o uso de solventes orgânicos voláteis, obtendo também bons rendimentos.

O método desenvolvido é simples e brando, o uso do agente redutor hidreto de boro e sódio também contribui para tornar este método condizente com os princípios da química verde, pois elimina o uso de catalisadores com metais de transição como nos métodos tradicionais partindo de brometos vinílicos.

5 REFERÊNCIAS

GONÇALVES, L. C.; FISS, G. F.; PERIN, G.; ALVES, D.; JACOB, R. G.; LENARDÃO, E. J. Glycerol as a promoting medium for cross-coupling reactions of diaryl diselenides with vinyl bromides. **Tetrahedron Letters**, Pelotas, v. 51, p. 6772-6775, 2010.

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. **Química Nova**, Pelotas, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LENARDÃO, E. J.; SILVA, M. S.; SACHINI, M.; LARA, R. G.; JACOB, R. G.; PERIN, G. Synthesis of alkenyl selenides and tellurides using PEG-400. **ARKIVOC**, Pelotas, v. xi, p. 221-227, 2009.

NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G.; ROCHA, J. B. T. Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Pharmacology. **Chemical Reviews**, Santa Maria, v. 104, p. 6255-6285, 2004.

PERIN, G.; LENARDÃO, E. J.; JACOB, R. G.; PANATIERI, R. B. Synthesis of Vinyl Selenides. **Chemical Reviews**, Pelotas, v. 109, p. 1277-1301, 2009.

SILVEIRA, C. C.; MENDES, S. R.; WOLF, L. Iron-catalyzed Coupling Reactions of Vinylic Chalcogenides with Grignard Reagents. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Santa Maria, v. 21, n. 11, p. 2138-2145, 2010.