

OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE SELÊNIO

FILGUEIRAS, Matheus Fernandes¹; RICORDI, Vanessa²; ALVES, Diego³

¹Universidade Federal de Pelotas, Bacharelado em Química Industrial; ²Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Química ³Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. dsalves@gmail.com.

1. INTRODUÇÃO

Selenetos e selenóxidos são comumente utilizados como catalisadores para reações de oxidação em heteroátomos. Quando é realizada uma reação de oxidação de um heteroátomo, o selenóxido reage com o peróxido de hidrogênio, formando o perhidroxi hidroxi selenano (devido à natureza eletrônica dos substituintes do selenóxido), sendo este um agente oxidante mais forte do que somente o selenóxido.¹

Outra rota para oxidação destes compostos orgânicos a base de selênio, seria sua oxidação através da utilização de enzimas, como por exemplo: fenilacetona monooxigenase (PAMO) e por Bayer-Villiger monooxigenase (BVMO), que mostram ser mais quimiosseletivas em reações de oxidação.² Recentemente, existem várias pesquisas utilizando este tipo de catalisador (perhidroxi hidroxi selenano),³ pois ocorre a possibilidade de mimetizar o efeito da glutatona peroxidase, uma importante selenoenzima produzida pelo organismo com função de redução de peróxidos tóxicos presentes.

Existem quatro tipos de glutatona peroxidases:

- GSHPx-1 : presente na maioria das células.
- GSPHx-2 : presente em grande quantidade nas células do trato gastro intestinal.
- GSPHx-3 : é uma glutatona peroxidase extracelular, com função de eliminar peróxidos no fluido extracelular.
- GSPHx-4 : é encontrada na membrana celular, reduz hidroperóxidos fosfolipídeos, e em conjunto com o d-alfa-tocoferol previne o dano oxidativo das membranas.

Esta reação com o selenóxido mostrou ser mais rápida e consequentemente mais eficaz em presença de H₂O₂ formando o perhidroxi hidroxi selenano, do que somente em selenóxido, e este mostrou-se mais eficaz do que somente em selenetos para serem utilizados como mimetizadores da selenoenzima glutatona peroxidase.¹

Outro método também utilizado na oxidação de selenetos e sulfetos ocorre via utilização de peróxido de hidrogênio e ácido bórico como catalisador, visto que os produtos formados são muito utilizados como intermediários sintéticos e também com potencial biológico.⁴ Este método ganhou ênfase, pois os agentes oxidantes utilizados são verdes, de fácil produção, e o subproduto formado é somente água.⁵ Também avaliou-se a utilização do peróxido de hidrogênio sem a presença do catalisador, mas a oxidação de sulfetos à sulfóxidos ocorre de maneira lenta.⁶ Para isto, foi

utilizado o ácido bórico como catalisador que pode ser obtido comercialmente, além de ser barato, de fácil manuseio, estável e como vantagem complementar não agride o meio ambiente.^{7,8}

Com isso, o objetivo deste trabalho consiste na oxidação de selenetos à selenóxidos, utilizando ácido bórico e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes verdes.

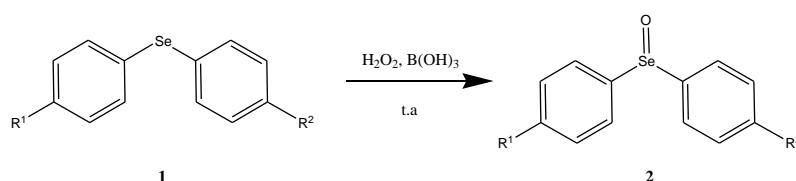
2. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, foram utilizados seletos substituídos, ácido bórico e peróxido de hidrogênio. O sistema reacional ficou sob agitação a temperatura ambiente por um período de 30 minutos a 2 horas. A reação foi acompanhada por técnica de cromatografia em camada delgada, até o consumo total dos materiais de partida e formação dos produtos. Em seguida, os produtos obtidos foram extraídos com diclorometano, sendo a fase orgânica lavada com solução saturada de NaCl. Após, a fase orgânica foi seca com MgSO₄ e o solvente removido sob pressão reduzida.

O processo de purificação dos produtos foi realizado por coluna cromatográfica, sendo o material de partida removido com uma mistura de hexano/acetato de etila (80:20 v/v) e o produto removido utilizando-se uma solução de acetato de etila/metanol (95:5 v/v). O produto obtido foi caracterizado por RMN ¹H.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

A metodologia consiste na oxidação do átomo de selênio ao correspondente selenóxido. Atualmente estão sendo otimizadas as melhores condições reacionais, variando as quantidades de catalisador e do peróxido de hidrogênio, bem como os grupos substituintes ligados ao anel aromático do seleneto orgânico.



Esquema 1

Tabela 1 – Otimização das condições reacionais.

#	R ¹	R ²	1 mmol	H ₂ O ₂ mmol	B(OH) ₃ mmol	Tempo (min.)	Rend. ^a %
1 ^b	-	OMe	0,3	1,2	0,03	30	42
2	OMe	OMe	0,3	0,36	0,03	90	36
3	OMe	OMe	0,3	1,2	0,03	60	44
4 ^c	OMe	OMe	0,3	1,08	0,03	60	60
5	-	-	0,3	0,36	0,03	120	25
6	-	OMe	0,3	1,08	0,06	50	71

^a Rendimentos dos produtos isolados

^b Reação feita sob irradiação de micro-ondas

^c Reação extraída com diclorometano e lavada com água destilada

Com base nos resultados preliminares obtidos neste trabalho, podemos observar na linha 6 (Tab. 1) o melhor rendimento reacional (71%) quando utilizou-se 20 mol% de catalisador. Entretanto, quando foi adicionado quantidades catalíticas inferiores (10 mol%), o rendimento diminuiu, mesmo quando a reação foi submetida a irradiação de micro-ondas, linha 1.

Com relação ao agente oxidante (H₂O₂), observou-se que quantidades menores deste, apresentou uma redução nos rendimentos, observados nas linhas 2 e 5, e o mesmo ocorreu quando utilizou-se um excesso de peróxido de hidrogênio (linhas 1 e 3).

4. CONCLUSÃO

Com base no objetivo proposto, podemos destacar que a metodologia é simples, eficiente, de fácil manuseio e de baixo custo, podendo ser considerado uma síntese limpa. Cabe destacar que mais testes são necessários afim de determinar a melhor condição reacional.

5. REFERÊNCIAS

- BRAGA, A. L.; NOME, F.; NASCIMENTO, V.; ALBERTO, E. E.; TONDO, D. W.; DAMBROWSKI, D.; DETTY, M. R. **J. Am. Chem. Soc.**, 2012, 134, 138–141.
- ANDRADE, L. H.; PEDROZO, E. C.; LEITE, H. G.; BRONDANI, P. B. Oxidation of organoselenium compounds. **J Mol Catal B-Enzym**, 2011, 73, 63-66.
- NASCIMENTO, Vanessa. **ATIVIDADE DE SELENETOS E SELENÓXIDOS COMO MIMÉTICOS DA ENZIMA GLUTATIONA PEROXIDASE: REVISÃO DO CICLO CATALÍTICO**. 10 de julho de 2012. Dissertação (mestrado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, 28 de fevereiro de 2011.
- FRENANEZ, I.; KHIAR, N. **Chem. Rev.** 2003, 103, 3651-3706.

- 5 (a) LANE, B. S; BURGESS, K. *Chem. Rev.* 2003, 103, 2457-2473. (b) Sato, K; Aoki, M.; Noyori, R. **Science** 1998, 281, 1646-1647.
- 6 SATO, K; HYODO, M; AOKI, M; ZHENG, X. Q; NOYORI, R. **Tetrahedron** 2001, 57, 2469-2476.
- 7 TU, S; FANG, F; MIAO, C; JIANG, H; FENG, Y; SHI, D; WANG, X **Tetrahedron Letters** 2003, 44, 6153-6155.
- 8 MUKHOPADHYAY, C; TAPAWSKI, P. K; BUTCHER, R. J. **Aust. J. Chem.** 2009, 62, 140-144.