

SÍNTESE DE 4-(FENILSELANIL)-ANILINAS A PARTIR DE ESPÉCIE ELETROFÍLICA DE SELÊNIO

JOÃO MARCOS ANGHINONI¹; LAURA ABENANTE²; FILIPE PENTEADO³;
EDER JOÃO LENARDÃO⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – joaomarcos9641@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – laura.abenante@libero.it

³Universidade Federal de Pelotas – penteado.filipe@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas- elenardao@uol.com.br

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos os compostos organocalcôgenos tem sido amplamente utilizados nos grupos de pesquisa em síntese orgânica, devido as suas propriedades químicas, farmacológicas e farmacêuticas. Tendo em vista estas propriedades, os compostos contendo calcogênio desempenham atividades como anticarcinogênica, antinociceptiva, anti-inflamatória e antioxidante. (NOGUEIRA, 2004) Além disso eles são importantes para a síntese orgânica como intermediários, catalisadores ou ligantes nas reações.(BRAGA, 2005)

Atualmente, os organocalcogenetos não simétricos, como arenos contendo oxigênio ou nitrogênio, são moléculas muito importantes em diferentes campos biológicos. Os sulfuretos de arila que contêm estes grupos são um núcleo importante em muitos fármacos e existem muitos métodos disponíveis para obtê-los. Por outro lado, os estudos sobre os compostos que contêm selênio são limitados. Em relação à sua preparação na literatura, são relatados poucos artigos sobre a formação da ligação oxidativa C-Se/C-S pela ativação de arenos da ligação C(sp²)-H. (SABA, 2015)

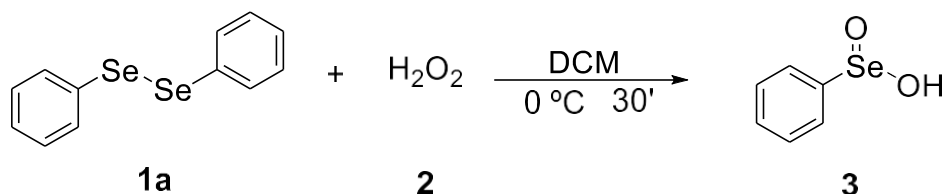
Uma outra significativa classe de compostos que são amplamente utilizados na indústria têxtil, polimérica e como úteis intermediários para indústria agroquímica e farmacêutica, são as arilas N,N-dissubstituídas. Um exemplo disso é a N,N-dimetilanilina e seus derivados que são utilizados como foto iniciadores em reações de foto polimerização na produção industrial de polímeros como um substrato para reações de halogenação seletiva, reações de oxidação e acoplamento cruzado. Apesar da alta versatilidade e um alto número de atividades biológicas nos compostos organoselênio e anilinas N,N-dissubstituídas, existem apenas alguns artigos que descrevem a síntese de anilinas funcionalizadas com grupos organocalcogênio e os exemplos existentes são limitados e específicos tendo como consequência suas propriedades biológicas pouco exploradas. (THUROW, 2014)

Infelizmente, essas metodologias são caracterizadas pelo uso de metal de transição como catalisadores, reação de longa duração, solventes não verdes, ou o uso de maiores quantidades de reagentes. A proposta do trabalho é a síntese de 4-(fenilselanil)-anilinas a partir de espécie eletrofílica de selênio.

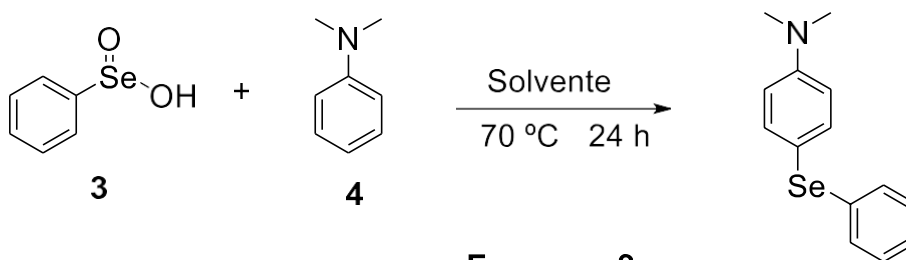
2. METODOLOGIA

De acordo com a literatura, para a preparação do ácido fenilseleninico, foram utilizados: disseleneto de difenila (**1a**), peróxido de hidrogênio (**2**) e diclorometano como solvente, a 0 °C sob agitação. Após o término da reação o ácido fenilseleninico (**3**) foi evaporado em rotaevaporador e após lavado com

hexano (Esquema 1). A seguir para a síntese de N,N-dimetil-4-fenilselenilanilina foram utilizados a N,N-dimetilanilina (**4**), ácido fenilseleninico (**3**) previamente sintetizado, solvente, sob agitação e a temperatura constante (Esquema 2). Após a síntese da N,N-dimetil-4-fenilselenilanilina, o produto foi extraído e purificado.



Esquema 1



Esquema 2

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a síntese da espécie eletrofílica de selênio, o ácido fenilseleninico (**3**), em um balão de vidro sob agitação e temperatura de 0 °C, foram adicionados os reagentes na seguinte ordem: disseleneto de difenila (**1a**) 0,5 mmol, diclorometano e peróxido de hidrogênio (**2**) 1,5 mmol. O tempo reacional para a preparação do material de partida depende do tempo que a reação muda de coloração, amarelo para branco. O material de partida foi colocado em rotaevaporador para evaporar o diclorometano utilizado na reação. Após foi lavado com hexano para retirar o disseleneto de difenila que pode não ter consumido totalmente e depois foi colocado na bomba de vácuo para completar a secagem do material de partida.

Com o material de partida (**3**) previamente preparado, prosseguiu-se a síntese da N,N-dimetil-4-fenilselenilanilina em um tubo de ensaio sob agitação e a temperatura constante, foram adicionados os seguintes reagentes na seguinte ordem: ácido fenilseleninico (**3**) 0,25 mmol, 2 ml de solvente, e a N,N-dimetilanilina (**4**) 0,30 mmol. Após o tempo reacional que ainda está sendo estudado, o produto foi extraído com solução saturada de NaHCO₃ e acetato de etila. A purificação foi feita por coluna cromatográfica (50% AcOEt/Hexano). A reação ainda está sendo otimizada para avaliar o tempo e o melhor solvente. (Tabela 1)



Linha	3	4	Solvente	Temperatura	Rendimento
1	0,25 mmol	0,30 mmol	EtOH	70 °C	77 %
2	0,25 mmol	0,30 mmol	Glicerol	70 °C	10 %
3	0,25 mmol	0,30 mmol	DMF	70 °C	88 %
4	0,25 mmol	0,30 mmol	DMSO	70 °C	40 %
5	0,25 mmol	0,30 mmol	Tolueno	70 °C	41 %
6	0,25 mmol	0,30 mmol	DMF	t.a	NR
7	0,25 mmol	0,30 mmol	DMF	50 °C	80 %
8	0,25 mmol	0,30 mmol	DMF	100 °C	80 %

Tabela 1

4. CONCLUSÕES

Uma vez encontrada a melhor condição reacional, para dar continuidade ao trabalho serão testados diferentes anilinas N,N-dissubstituídas e ainda diferentes espécies eletrofílicas de selênio. Os produtos sintetizados serão caracterizados através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H . Contudo, futuramente os resultados obtidos serão enviados para a publicação em uma revista da área, como uma nova metodologia de síntese das anilinas N,N-dissubstituídas mais verde sem o uso de metal de transição.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, L. A.; LUDTKE, D. S.; SEHNEM, J. A.; ALBERTO, E. E.
Modular chiral selenium-containing oxazolines: synthesis and application in the palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation **Tetrahedron**, v.61, p.11664, 2005

NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G.; ROCHA, J. B. T. Organoselenium and organotellurium compounds: toxicology and pharmacology. **Chemical Review**, v.104, n.12, p.6255-6285, 2004.

SABA, J.; BRAGA, A. L.; DMSO/iodine-catalyzed oxidative C–Se/C–S bond formation: a regioselective synthesis of unsymmetrical chalcogenides with nitrogen- or oxygen-containing arenes **Catalysis Science and Technologies**, n.9, 3087–3098, 2015

THUROW, S.; PENTEADO, F.; PERIN, G.; JACOB, R. G.; ALVES, D.; LENARDÃO, E. J. Metal and base-free synthesis of arylselanyl anilines using glycerol as a solvent **Green Chemistry**, v.16, p.3854, 2014