

## USO DE ÁCIDO BENZENOSSELENÍNICO NA HIDROSSENILAÇÃO FOTOCATALISADA DE ESTIRENOS

Kethelyn Machado<sup>1</sup>; Filipe Penteado<sup>2</sup>; Laura Abenante<sup>2</sup>; Luana Bettanin<sup>2</sup>; Gelson Perin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – Kethelynmachado1@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Rio Grande – Penteado.filipe@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas– Laura.abenante2018@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina – Luana.bettanin@udesc.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas- Gelsonperin@yahoo.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

Os compostos de organosselênio são descritos pela ampla atividade biológica como anti-inflamatória e antinociceptiva, entre outras (PINZ, 2016). Além disso, eles apresentam importante versatilidade na síntese orgânica, como substratos, catalisadores e ligantes (SANCINETO, 2015; SEUS, 2012).

Visando a obtenção de compostos organosselênio, diversas metodologias já foram desenvolvidas, no entanto uma das alternativas mais eficientes é a utilização de espécies eletrofílicas de selênio reagindo com um substrato rico em elétrons (ABDEL-HAFEZ, 2008).

Neste contexto, a classe de compostos  $\beta$ -hidroxi-seleneto e seus derivados vêm se destacando dentro da síntese orgânica como substratos para síntese de olefinas (REMION, 1976). Além disso, estão presentes no esqueleto estrutural de composto natural biologicamente ativo (TREADWELL, 2002).

Por outro lado, a fotocatálise é uma fonte de energia alternativa, ambientalmente amigável e capaz de promover reações mais eficientemente e em menor tempo, se comparado a reações em aquecimento convencional. É uma técnica abrangente que permite a realização de reações radicalares, utilizando photocatalisadores orgânicos e/ou à base de metais como, Irídio e Rutênio (PRIER, 2013).

Contudo, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia eficiente para a obtenção de  $\beta$ -hidroxi-selenetos, empregando ácido benzenosselenínico como fonte eletrofílica de selênio, estireno como nucleófilo, Eosina Y como, sob irradiação de luz visível.

### 2. METODOLOGIA

Em um tudo de ensaio, adicionou-se o estireno **1** (0,3 mmol), ácido bezenosselenínico **2** (0,6 mmol), Eosina Y (5 mol%) como photocatalisador e DMSO (1,5 mL) como solvente. A reação ocorreu sob irradiação de luz LED azul (50 W), durante 24 horas a temperatura ambiente e foi monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD). Após decorrido o tempo de reação, os produtos foram extraídos em acetato e água, e em seguida purificados em coluna cromatográfica utilizando sílica como fase estacionária e como fase móvel uma mistura de acetato em hexano (90:10).

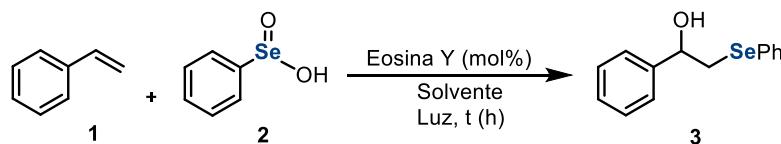


### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciou-se a reação com estireno **1** (0,3 mmol), e ácido selenínico **2** (0,3 mmol), Eosina Y (5 mol%) como fotocatalisador e DMSO como solvente, sob luz Led azul a temperatura ambiente, sob agitação. Após 2 h, 25% de rendimento do produto **3** foi obtido (Tabela 1, entrada 1). Em seguida, aumentou-se a quantidade do substrato **2** e o rendimento do produto **3** foi de 43%, sempre após 2 h de reação (Tabela 1, entrada 2).

Com o tempo reacional de 24 horas e com quantidade equimolar dos substratos, o rendimento do produto **3** foi de 30% (Tabela 1, entrada 3). Quando foi empregado um excesso (2 equiv.) de ácido benzenosselenínico **2** o rendimento foi de 60% (Tabela 1, entrada 4). Com o propósito de aumentar o rendimento, 10 mol% de Eosina Y foi utilizada, porém, o rendimento diminuiu para 30% (Tabela 1, entrada 5). Por fim, outros comprimentos de ondas foram testados, luz branca e verde, formando o produto **3** em 30 e 40 % de rendimento respectivamente (Tabela, entradas 6 e 7). Baseado nisso, a melhor condição reacional foi definida pela entrada 4 resultando em 60% de rendimento, com 0,3 mmol de estireno **1** e 0,6 mmol de ácido selenínico **2**, sob irradiação de luz Led azul, 5 mol% de Eosina Y, DMSO como solvente, durante 24 h a temperatura ambiente.

**Tabela 1.** Otimização de condições reacionais.<sup>a</sup>



Entradas	1 (mmol)	2 (mmol)	Eosina Y (mol%)	LED	t (h)	3 (%) <sup>b</sup>
1	0,3	0,3	5	Azul	2	25
2	0,3	0,6	5	Azul	2	43
3	0,3	0,3	5	Azul	24	30
4	0,3	0,6	5	Azul	24	60
5	0,3	0,6	10	Azul	24	30
6	0,3	0,6	5	Branca	24	30
7	0,3	0,6	5	Verde	24	45

<sup>a</sup> Em um tubo de ensaio foram adicionados estireno **1**, ácido benzenosselenínico **2**, Eosina Y como fotocatalisador e DMSO (1,5 mL) como solvente. A reação ocorreu sob irradiação de luz LED azul (50 W), à temperatura ambiente e monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD). <sup>b</sup> Rendimento da mistura isolado por cromatografia em coluna.

O produto sintetizado **3**, foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CGMS) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). No cromatograma, observou-se a presença de apenas um pico, referente ao produto.

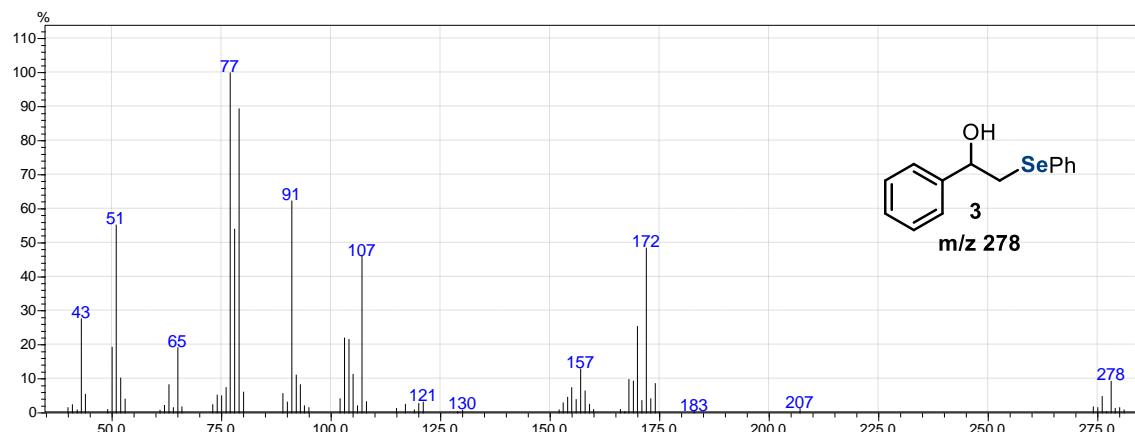


Figura 1- Espectro de massas de baixa resolução para o composto 3.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  (Figura 2 e 3), todos sinais referentes ao produto foram identificados. Porém, alguns sinais, tanto no espectro de  $^1\text{H}$  (3.47-3,42 ppm e 4,83 ppm) e de  $^{13}\text{C}$  (40,3 ppm e 73,9 ppm), não foram identificados. Nesse contexto, supõe-se que os sinais não identificados em ambos os espectros podem corresponder a uma interação intramolecular entre o átomo de selênio e a hidroxila, ou somente impurezas.

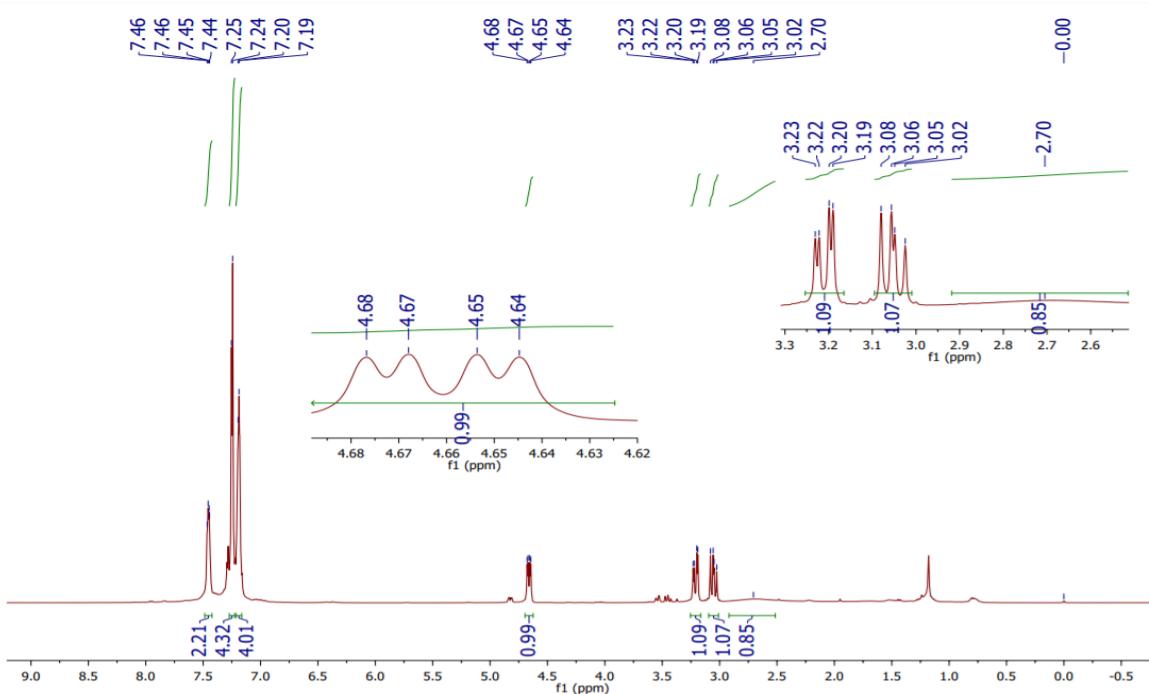


Figura 2 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  para o composto 3.

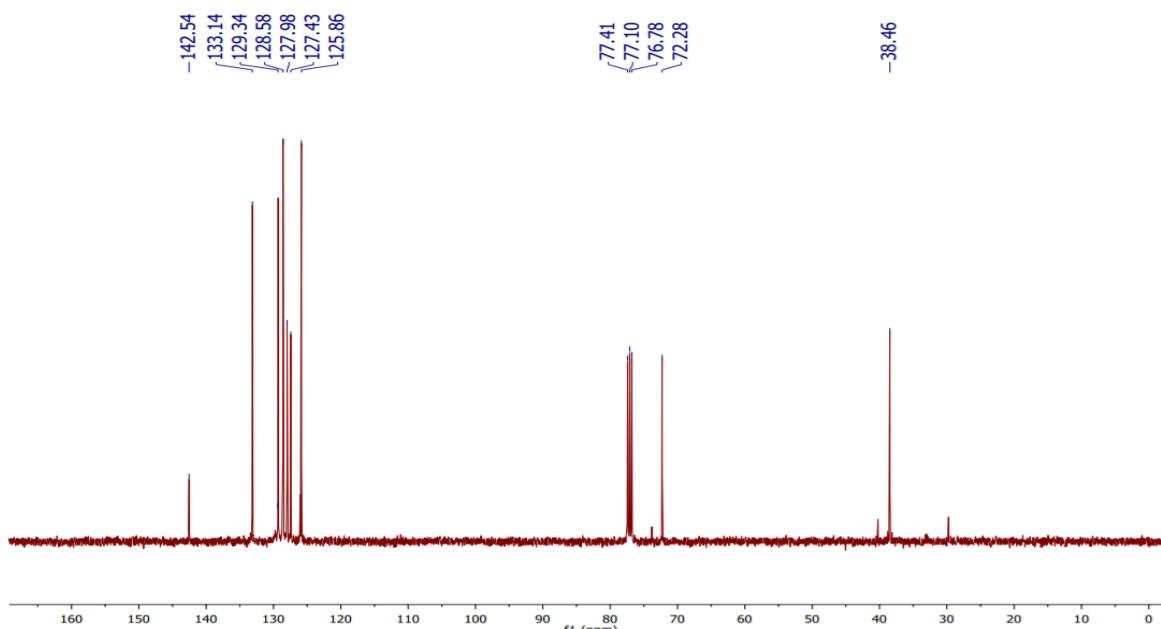


Figura 3 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  para o composto 3.

#### 4. CONCLUSÕES

Até o presente momento, desenvolveu-se um método simples com eficiência energética utilizando a fotocatálise. O trabalho está em fase inicial, e em andamento e como perspectivas melhorar o rendimento, desenvolver escopo reacional determinar o mecanismo reacional, além de esclarecer as análises de caracterização.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HAFEZ, Sh H. Selenium containing heterocycles: synthesis, anti-inflammatory, analgesic and anti-microbial activities of some new 4-cyanopyridazine-3 (2H) selenone derivatives. **European journal of medicinal chemistry**, v. 43, n. 9, p. 1971-1977, 2008.
- PINZ, M. et al. 4-Phenylselenyl-7-chloroquinoline, a new quinoline derivative containing selenium, has potential antinociceptive and anti-inflammatory actions. **European Journal of Pharmacology**, v. 780, p. 122-128, 2016.
- PRIER, C. K.; RANKIC, D. A.; MACMILLAN, D. W. C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 7, p. 5322-5363, 2013.
- REMION, J.; DUMONT, W.; KRIEF, A. New regiospecific routes to olefins from  $\beta$ -hydroxy selenides:-a stereospecific deoxygenation of epoxides-a [C, C] connective route to olefins. **Tetrahedron Letters**, v. 17, n. 17, p. 1385-1388, 1976.
- SANCINETTO, L. et al. Selenium catalyzed oxidation of aldehydes: green synthesis of carboxylic acids and esters. **Molecules**, v. 20, n. 6, p. 10496-10510, 2015.
- SEUS, N. et al. Selenium compounds in Click Chemistry: copper catalyzed 1, 3-dipolar cycloaddition of azidomethyl arylselenides and alkynes. **Tetrahedron**, v. 68, n. 51, p. 10419-10425, 2012.
- TREADWELL, E. M.; NEIGHBORS, J. D.; WIEMER, D. F. A cascade cyclization approach to schweinfurthin B. **Organic Letters**, v. 4, n. 21, p. 3639-3642, 2002.
- VOLP, A. C. P. et al. Efeitos antioxidantes do selênio e seu elo com a inflamação e síndrome metabólica. **Revista de Nutrição**, v. 23, p. 581-590, 2010.