

CALCOGENAÇÃO DIRETA DA LIGAÇÃO C(sp²)-H DA 2-FENILPIRIDINA VIA ELETROSSÍNTESE¹

Daniel Corrêa de Araújo Amélio², Dr. Samuel Rodrigues Mendes³, Eliakin Sato de Borba⁴.

¹ Vinculado ao projeto “Calcogenação direta da ligação C(sp²)-H de (Hetero)Arenos via Eletrossíntese”

² Acadêmico do Curso de Licenciatura em Química – CCT – Bolsista PROBIC

³ Professor Orientador, Departamento de Química – CCT – samuel.mendes@udesc.br

⁴ Mestrando em Química Aplicada - CCT

A síntese orgânica apresenta vários propósitos, como o auxílio na elucidação estrutural de compostos naturais, a investigação de reações químicas e, principalmente, a busca pela síntese de novos compostos, através dos quais se possa melhorar a qualidade de vida dos seres humanos (REED, 2007). Os compostos heterocíclicos têm sua importância reconhecida em razão de sua aplicabilidade na farmacologia, principalmente os calcogênados com selênio, que vem sendo investigados por suas características antioxidantes e bioativas, que ocasionam em propriedades antiparkinsonianas, anticancerígenas, anti-Alzheimer etc. Este trabalho busca sintetizar compostos provenientes da 2-Fenilpiridina por via eletrossintética, visto que metodologias usuais compreendem o uso de oxidantes tóxicos, catalisadores metálicos, tempos reacionais relativamente longos e demais circunstâncias que as inviabilizam para produção em larga escala. Nesse sentido, a eletrossíntese representa uma alternativa sustentável e simples, ocasionando tempos reacionais mais curtos, danos mínimos ao meio ambiente, reagentes de menor custo e procedimentos com menos etapas.

Este trabalho busca sintetizar a 2-(2-fenilselenilfenil)piridina, produto primário da reação entre Disseleneto de Difeníla e 2-fenilpiridina (explicitada no esquema 1). A formação preferencial da 2-(2-fenilselenilfenil)piridina ao invés da 2-[2,6-bis(fenilselenil)fenil]piridina é esperada devido a outros estudo já publicado pelo nosso grupo de pesquisa..

Anterior à tentativa de síntese, foi realizada a síntese do Disseleneto de Difeníla, que age no meio reacional como fonte do radical fenilselenil. Este foi produzido a partir de reação de Grignard, para qual os reagentes foram utilizados selênio elementar em pó previamente ativado, bromobenzeno destilado e magnésio metálico em tiras, sob o solvente Tetraidrofurano.

Durante as reações, é utilizada a Cromatografia de Camada Delgada para identificar o consumo dos materiais de partida. O aparato utilizado consiste em um balão de três bocas com dois eletrodos acoplados podendo ser de platina ou carbono, formando as seguintes combinações de eletrodos: Pt/Pt, Pt/C ou C/C, estes estando conectados à uma fonte que é configurada para que seja mantida corrente constante em 10, 15 ou 20 mA. A escolha do uso de corrente constante foi realizada com base em metodologias já conhecidas no ramo eletroquímico, que a evidenciam como válida. Como eletrólitos estão sendo testados iodeto de potássio, iodeto de sódio, iodeto de tetrabutilamônio e hidrogenossulfato de tetrabutilamônio. No que tange ao tempo, a reação é realizada em quatro, oito e vinte e quatro horas. São sempre utilizados 5 mL de Acetonitrila como solvente e já foram realizadas reações utilizando as 36 combinações possíveis com todas as variáveis citadas acima .

Até o momento não foram encontrados traços de 2-(2-fenilselenilfenil)piridina nas análises realizadas a partir dos produtos, feitas no Cromatógrafo Gasoso Acoplado a um Espectrômetro de Massas, além de análises utilizando ressonância magnética de carbono e de hidrogênio. Assim, na busca por novas metodologias, foi avaliado como viável um processo reacional no qual são realizadas duas reações, sendo a primeira entre a 2-fenilpiridina e uma fonte de halogênio, fornecendo como produto um intermediário halogenado, que depois reage

isoladamente com $(PhSe)_2$ para formar o produto, diferentemente do processo reacional explicitado na figura I, no qual a piridina halogenada é formada ao reagir com o eletrólito, que logo em seguida reage com a fonte de selênio. Ainda não foram iniciados os testes utilizando esta nova metodologia.

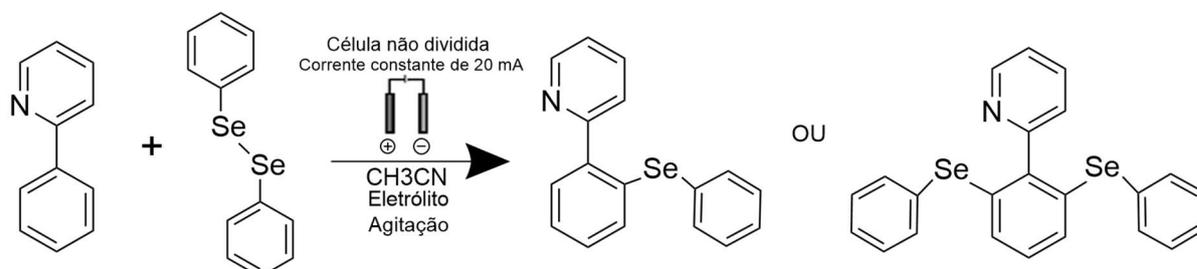


Figura 1: Esquema geral das reações realizadas

Palavras-chave: Organocalcogênios. Eletrossíntese. Piridina.

Referências

OTERO, M. D.; BATAERO, B.; BARBA, F. **Electrosynthesis of pyridines from ‘only acetonitrile’**. ScienceDirect, 2005. DOI: doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.10.059. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040403905022781>. Acesso em: 04 set. 2023.

SAUERMAN, N; MEYER, T. H.; QIU, Y.; ACKERMANN, L. **Electrocatalytic C–H Activation**. American Chemical Society, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.8b01682. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscatal.8b01682#>. Acesso em: 04 set. 2023.

MEIRINHO, A. G.; PEREIRA, V. F.; MARTINS, G. M.; SABA, S.; RAFIQUE, J.; BRAGA, A. L.; MENDES, S. R. **Electrochemical Oxidative C(sp²)-H Bond Selenylation of Activated Arenes**. Eur. J. Org. Chem, 2019. DOI: doi.org/10.1002/ejoc.201900992. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ejoc.201900992>. Acesso em: 12 ago. 2023.

MARTINS, G. M.; MEIRINHO, A. G.; AHMED, N.; BRAGA, A. L.; MENDES, S. R. **Recent Advances in Electrochemical Chalcogen (S/Se)-Functionalization of Organic Molecules**. ChemElectroChem, v. 6, ed. 24, 2019. DOI: doi.org/10.1002/celc.201901525. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/celc.201901525>. Acesso em: 19 ago. 2023.