

SELENILAÇÃO DA LIGAÇÃO C(sp²)-H DE QUINOLINAS VIA ELETROSSÍNTESE

Karla Juliana Oedmann, Manoella de Lima, Dr. Samuel Rodrigues Mendes.

INTRODUÇÃO

A síntese orgânica é fundamental para o bem-estar e o progresso da sociedade, pois viabiliza a produção de medicamentos, materiais e compostos essenciais. Estudar essa área permite entender reações químicas, criar compostos e propor soluções que impulsionam a ciência e facilitam a vida moderna. (REED, 2007). Neste contexto, a eletroquímica tem ganhado destaque nos últimos anos como uma abordagem promissora para a realização de síntese orgânicas. Diferentemente das metodologias convencionais, ela apresenta diversas vantagens, como a eliminação do uso de oxidantes tóxicos e catalisadores metálicos de alto custo, além da utilização de corrente elétrica como fonte de energia limpa. Essas características tornam a eletrossíntese uma alternativa sustentável e atrativa, especialmente em processos voltados à obtenção de compostos com relevância biológica. (FRANCKE, 2022). Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo explorar a aplicação da eletrossíntese na reação de selenilação da ligação C(sp²)-H de quinolinas, utilizando como reagentes N-óxidos de quinolina e dicalcogenetos de diorganoíla. Para otimizar as condições da reação, foram avaliadas diferentes variáveis experimentais, como intensidade da corrente elétrica, solvente, eletrólito de suporte, tipo de eletrodos, temperatura, tempo de reação e proporções entre os reagentes. O monitoramento e a análise dos produtos foram realizados por meio de Cromatografia em Camada Delgada, Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear, permitindo avaliar o desempenho da metodologia e a formação dos compostos de interesse.

DESENVOLVIMENTO

O desenvolvimento deste trabalho envolveu três etapas principais: a síntese do N-óxido de quinolina, a preparação do disseleneto de difenila (PhSe)₂ e a eletrossíntese do produto final. A síntese do N-óxido de quinolina foi realizada com base em um protocolo adaptado de Sontakke, Shukla e Volla (2021). Em um balão de fundo redondo, a quinolina (10 mmol) foi dissolvida em 40 mL de diclorometano sob agitação e resfriamento a 0 °C. Em seguida, adicionou-se lentamente, durante uma hora, ácido metacloroperbenzoico (15 mmol). Após 12 horas de agitação em temperatura ambiente, a reação foi neutralizada com NaOH 1 mol·L⁻¹, e o produto extraído com bicarbonato de sódio e cloreto de metileno. A fase orgânica foi seca, filtrada e concentrada. A purificação foi feita por cromatografia em coluna com sílica gel, utilizando hexano para remover resíduos de quinolina, aumentando gradativamente a polaridade dos eluentes e por fim utilizado metanol para eluir o N-óxido, obtendo-se um sólido marrom caracterizado por RMN de ¹H e CG-EM.

Em seguida, foi realizada a síntese do disseleneto de difenila a partir de bromobenzeno, THF, selênio elementar e magnésio, todos previamente purificados. O magnésio foi limpo e seco, o selênio ativado em estufa e os solventes destilados e cloreto de sódio e armazenados com peneira molecular. A reação ocorreu em balão com THF, magnésio e bromobenzeno sob refluxo, seguido da adição gradual de selênio. Após 24 horas de reação, adicionou-se solução saturada de cloreto de amônio e a mistura foi agitada por mais 12 horas para promover a oxidação. A extração foi feita com água e acetato de etila, e a fase orgânica foi seca, filtrada e concentrada. O produto amarelo foi purificado por recristalização em hexano quente e

armazenados com peneira molecular. A reação ocorreu em balão com THF, magnésio e bromobenzeno sob refluxo, seguido da adição gradual de selênio. Após 24 horas de reação, adicionou-se solução saturada de cloreto de amônio e a mistura foi agitada por mais 12 horas para promover a oxidação. A extração foi feita com água e acetato de etila, e a fase orgânica foi seca, filtrada e concentrada. O produto amarelo foi purificado por recristalização em hexano quente e analisado por CG-EM e RMN de ^1H .

Com os dois reagentes preparados, iniciou-se a eletrossíntese. Em um balão de três bocas, dissolveu-se 0,25 mmol de N-óxido de quinolina em 10 mL de acetonitrila. Após a adição de 0,50 mmol de disseleneto de difenila e 0,1 mmol de TBABF₄ como eletrólito suporte, a mistura foi mantida a 70°C sob agitação. Dois eletrodos de platina foram inseridos, e a eletrólise foi realizada sob corrente constante de 24 mA por 7 horas.

Ao término da reação, a mistura foi extraída com solução saturada de cloreto de sódio e acetato de etila. A fase orgânica foi seca, filtrada e concentrada. O resíduo foi submetido a vácuo e purificado por cromatografia em coluna com alumina, utilizando eluição gradual com acetato de etila em hexano (0,5% a 2,0%). As frações contendo o produto foram reunidas, concentradas e secas, resultando em um sólido branco.

RESULTADOS

Os resultados obtidos confirmaram a eficiência da metodologia eletroquímica na selenilação direta da ligação C(sp²)-H da quinolina. A reação entre o N-óxido de quinolina e o disseleneto de difenila, realizada em acetonitrila sob corrente constante a 70 °C, resultou no composto 3-(fenilselanil)quinolina (figura 1) com rendimento isolado de 61%, sem necessidade de oxidantes externos ou metais de transição. A caracterização do produto por RMN de ^1H e ^{13}C confirmou a formação seletiva do composto alvo na posição C-3. Esses dados reforçam a viabilidade da eletrossíntese como alternativa sustentável para a funcionalização direta de heteroarenos, contribuindo para o avanço de métodos mais limpos e eficientes na química orgânica (LEHNHERR; CHEN, 2024).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo propôs uma metodologia eletrossintética sustentável para a selenilação da quinolina, utilizando N-óxido como substrato e disseleneto de difenila como fonte de selênio. Sem necessidade de oxidantes externos ou metais de transição, o método gerou 3-(fenilselanil)quinolina com bom rendimento e seletividade, em consonância com os princípios da química verde.

Palavras-chave: Quinolina; Eletrossíntese; Organoselênio; Síntese Orgânica.

ILUSTRAÇÕES

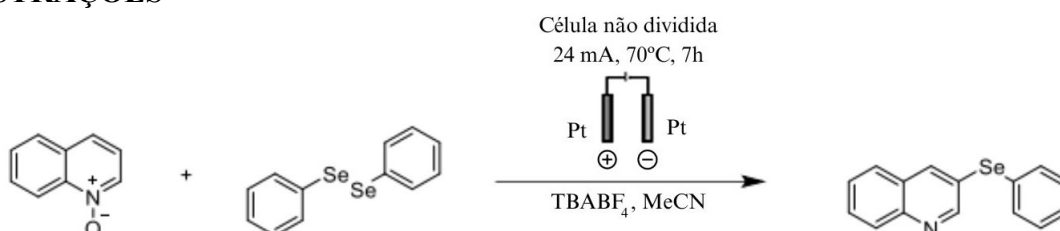


Figura 1: Selenilação de n-óxido de quinolina via eletrossíntese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FRANCKE, R. Concepts for sustainable organic electrosynthesis. *Current Opinion in Electrochemistry*, [s. l.], v. 36, p. 101111, 2022.

LEHNHERR, Dan; CHEN, Longrui. Overview of Recent Scale-Ups in Organic 6 Electrosynthesis (2000–2023). *Organic Process Research & Development*, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 338–366, 2024.

REED, B. (2007). Building Research & Information Shifting from “sustainability” to regeneration Bill Reed Forum Shifting from “sustainability” to regeneration. Taylor & Francis, 35(6), 674–680. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=rbri20>

DADOS CADASTRAIS

BOLSISTA: Karla Juliana Oedmann

MODALIDADE DE BOLSA: PROBIC

VIGÊNCIA: 11/2024 a 08/2025 – Total: 09 meses

ORIENTADOR(A): Samuel Rodrigues Mendes

CENTRO DE ENSINO: CCT

DEPARTAMENTO: Departamento de Química CCT

ÁREAS DE CONHECIMENTO: Ciências Exatas e da Terra / Química

TÍTULO DO PROJETO DE PESQUISA: Calcogenação Direta da Ligação C(sp²)-H de (Hetero)Arenos via Eletrossíntese Parte II

Nº PROTOCOLO DO PROJETO DE PESQUISA: NPP4111-2023