

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO G. DE OLIVEIRA SOARES

SÍNTESE FOTOINDUZIDA DE CALCOGENOACETILENOS

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO G. DE OLIVEIRA SOARES

SÍNTESE FOTOINDUZIDA DE CALCOGENOACETILENOS

Monografia apresentada junto à atividade de ensino “Projeto tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider

Orientador

PORTO ALEGRE

2019

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Giovana e Jaime, por estarem sempre presentes em todas as minhas conquistas e realizações, me ensinando os valores da vida e trilhando meu caminho com muito amor e carinho. À minha irmã Laura, por ser essa menininha tão doce e meiga que torna todos os meus dias mais especiais. Amo vocês.

À minha namorada Maria Laura que, mesmo separados por um oceano em alguns momentos, sempre esteve presente em meu coração ajudando a me tornar uma pessoa melhor a cada dia, mostrando o significado do verdadeiro amor.

Ao Professor Paulo Henrique Schneider, pela orientação e parceria em todos esses anos, sendo um exemplo de profissional, mas acima de tudo uma pessoa incrível e admirada por todos, que eu tive a honra de poder conviver, aprender e poder chamar de amigo.

À Caren, menina da luz, pela amizade, parceria e ensinamentos no desenvolvimento do projeto.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química da UFRGS, em especial aos Professores: João Henrique, Tânia Pizzolato, Henri Schrekker, Maria do Carmo Peralba e Angélica Moro.

Aos meus amigos especiais de longa data: André, Manuela, Lucas, Matheus, Vinícius, Henrique, Felipe, Lourenço, Arthur.

Aos meus colegas do Laboratório 306 e 308. Em especial, aos amigos: Lucas (Luba), Douglas, Anderson, Alisson (Cirilo), Elton (Herói), Marcelo, Nathália, Bianca, Felipe, Filipe (Alegrete), Caren, Kelvin (Luan), Carol, Rodrigo, Cassiana, Pedro (Pipão), André, Roger (Ginho).

Um agradecimento especial aos meus parceiros que sempre terão minha admiração: Lucas Loss e Douglas Paixão, pelas risadas, amizade, ensinamentos, e por transmitir a mim o amor pela Química.

RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvido um novo método para a obtenção de calcogenoacetilenos a partir de haloalcinos e disseleneto de fenila, através de um mecanismo radicalar promovido pela excitação de luz visível. Na otimização reacional, o composto selenoacetileno foi sintetizado a partir do 1-bromoetilbenzeno e disseleneto de fenila, empregando um sistema fotoinduzido, ambientalmente adequado, de custo reduzido e livre de metais. Nas melhores condições reacionais, obteve-se conversão de 67 % no selenoacetileno de interesse, com 56 % de rendimento isolado, a partir de reagentes de baixo custo e fácil disponibilidade em laboratórios de pesquisa, sendo um método promissor para a obtenção de calcogenoacetilenos.

Palavras-chave: mecanismo radicalar, sistema fotoinduzido, ambientalmente adequado, calcogenoacetilenos.

ABSTRACT

In this work, a new methodology was developed to obtain chalcogenoacetylenes from haloalkynes and diaryldichalcogenides, through a radical mechanism promoted by visible-light. For the reaction optimization, selenoacetylene was synthesized from bromoalkyne and diphenyl diselenide, employing a low cost and free-metal photoinduced system, environmentally friendly. In the best reaction conditions, the selenoacetylene was obtained with conversion of 67 %, and 56 % of isolated yield. The methodology employs low cost and easily available reagents, being a promising method to obtain chalcogenoacetylenes.

Keywords: radical mechanism, photoinduced system, environmentally friendly, chalcogenoacetylenes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos compostos tioacetileno, selenoacetileno e teluroacetileno.	3
Figura 2: Teluroacetilenos funcionalizados, sintetizados e avaliados por Zeni e colaboradores, que apresentaram atividade antidepressiva.	3
Figura 3: Teluroacetilenos funcionalizados, avaliados por Nogueira e colaboradores, que apresentaram atividade anti-oxidante.	4
Figura 4: Aplicações sintéticas de tioacetilenos.	5
Figura 5: Aplicações sintéticas de selenoacetilenos.	5
Figura 6: Estrutura de antifúngicos largamente utilizados.	6
Figura 7: Exemplos de teluroacetilenos funcionalizados sintetizados.	9
Figura 8: Os doze princípios da química verde.	10
Figura 9: Gráfico ilustrativo do crescente aumento no interesse com relação à química verde.	12
Figura 10: Número de publicações sobre fotocatalise nos últimos vinte anos.	13
Figura 11: Comparativo entre (a) reação térmica catalisada <i>versus</i> não catalisada e (b) reação térmica <i>versus</i> reação fotoquímica.	14
Figura 12: Fotocatalisadores encontrados na literatura com uso em síntese orgânica.	15
Figura 13: Os caminhos dos catalisadores na etapa de <i>quenching</i> da catálise fotoredox.	17
Figura 14: Mecanismo proposto por Deionizer e colaboradores para a síntese de derivados de fenantreno.	19
Figura 15: Condições reacionais desenvolvidas por Collins e colaboradores para a obtenção de tioacetilenos.	20
Figura 16: Mecanismos que poderiam estar envolvidos na síntese de tioacetilenos funcionalizados, relatado por Collins e colaboradores.	21
Figura 17: Métodos utilizados para a formação de dibenzofuranos, desenvolvidos por Jiménez e colaboradores.	23
Figura 18: Condições reacionais desenvolvidas por Weber e colaboradores para obtenção das olefinas seleno funcionalizadas.	24
Figura 19: Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ (400 MHz) do composto 1-bromoetilbenzeno.	29
Figura 20: Espectro de RMN ¹³ C em CDCl ₃ (100 MHz) do composto 1-bromoetilbenzeno.	29
Figura 21: Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ (400 MHz) do composto selenoacetileno.	37
Figura 22: Espectro de RMN ¹³ C em CDCl ₃ (100 MHz) do composto selenoacetileno.	37
Figura 23: Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ (400 MHz) do composto selenoacetileno.	37
Figura 24: Fotoreator utilizado no desenvolvimento do trabalho.	47

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reações desenvolvidas neste trabalho para a obtenção de compostos calcogenoacetenos.....	Error! Bookmark not defined.
Esquema 2: Reações desenvolvidas para obtenção de benzofuranos funcionalizados, no trabalho de Manarin e colaboradores.	6
Esquema 3: Triazóis inéditos funcionalizados com selênio e enxofre.....	7
Esquema 4: Obtenção dos calcogenoacetenos desenvolvida por Rampon e colaboradores.....	8
Esquema 5: Síntese de diferentes teluroacetenos funcionalizados desenvolvidos por Sacramento <i>et. al.</i>	8
Esquema 6: Etapas de ativação em um processo catalítico fotoredox.	16
Esquema 7: Condições reacionais otimizadas para a formação de derivados do fenantreno desenvolvidos por Deionizer e colaboradores.....	18
Esquema 8: Mecanismo de $S_{RN}1$	24
Esquema 9: Mecanismo de fotoindução proposto por Weber e colaboradores.....	26
Esquema 10: Reação de bromação para obtenção do 1-bromo-2-fenilacetileno.....	28
Esquema 11: Obtenção de disselenetos a partir de reagentes de Grignard.	30
Esquema 12: Reação estudada para formação do selenoacetileno.	30
Esquema 13: (a) reação sem utilização da luz e (b) reação com adição de TEMPO.....	36
Esquema 14: Proposta mecanística para a formação do selenoacetileno.	38
Esquema 15: Esquema reacional correlacionando as etapas com a quantidade de produto necessário para produção de 5 g do selenoacetileno	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados obtidos por Collins e colaboradores	20
Tabela 2: Otimização reacional de Weber e colaboradores para síntese das olefinas selenofuncionalizadas	25
Tabela 3: Testes relativos a estequiometria dos substratos modelo para obtenção do selenoacetileno.....	31
Tabela 4: Estudo da influência da lâmpada para obtenção do selenoacetileno	32
Tabela 5: Escopo de solventes para obtenção do selenoacetileno	33
Tabela 6: Estudo relacionando os melhores solventes com aumento na quantidade de disseleneto de fenila	34
Tabela 7: Estudo da concentração da reação	35
Tabela 8: Comparação entre a reatividade dos haloalcinos para a obtenção do selenoacetileno	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LED	Diodo emissor de luz
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
MeCN	Acetonitrila
Hv	Energia
eq.	Equivalente
Hz	Hertz
NBS	N-Bromosuccinimida
S _{RN} 1	Substituição nucleofílica radicalar
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
Δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	CALCOGENOACETILENOS E SUA IMPORTÂNCIA	3
3.2	CALCOGENOACETILENOS: MÉTODOS DE OBTENÇÃO.....	7
3.3	QUÍMICA DA LUZ.....	9
3.3.1	CATÁLISE FOTOREDOX.....	15
3.3.2	FOTOINDUÇÃO.....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	SÍNTESE DO BROMOALCINO.....	28
4.2	SÍNTESE DO DISSELENETO DE FENILA.....	30
4.3	SÍNTESE DO SELENOACETILENOFOTOINDUZIDA.....	31
5	AVALIAÇÃO NOS CUSTOS.....	39
5.1	CUSTOS NO PREPARO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	40
5.2	CUSTOS DO FOTOREATOR	43
5.3	CUSTOS TOTAIS	44
6	CONCLUSÕES.....	45
7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
7.1	BROMOALCINO	47
7.2	DISSELENETO DE FENILA.....	48
7.3	SELENOACETILENO	48
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

INTRODUÇÃO

Devido à versatilidade dos compostos organocalcogênio, nas últimas décadas houve um crescente aumento no interesse da comunidade científica sobre esses compostos e suas reatividades, os quais apresentam, inúmeras aplicações, como, na síntese orgânica, na Química Medicinal,¹ mas principalmente na área de materiais aplicados.² Nesse contexto, compostos calcogenoacetilenos estão incluídos nessa classe de substâncias, e a busca por novas metodologias e rotas sintéticas para obtenção dessas moléculas faz-se necessária.

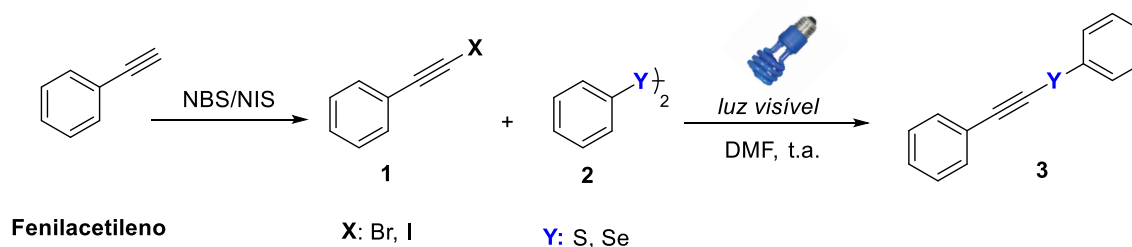
Métodos usuais para o preparo desses compostos, em geral, envolvem a reação entre alcinos terminais e dicalcogenetos de diarila, catalisada por metais de transição,³ bases,⁴ ou a partir de reações de acoplamento.⁵ Contudo, as metodologias usuais empregam reagentes de elevado custo, como os catalisadores metálicos, além da utilização de altas temperaturas e longos tempos reacionais.

Recentemente, Collins e colaboradores relataram a formação de tioacetilenos através de catálise dual fotoredox a partir de tióis e bromoalcinos, no qual os autores utilizam Níquel e o fotossensibilizante 1,2,3,4-tetraquis(carbazol-9-il)-4,-6-dicianobenzeno, na presença de piridina.⁶ Devido aos dicalcogenetos de diarila formarem espécies radicalares reativas quando expostos à luz, os mesmos podem ser utilizados na síntese de calcogenoacetilenos ao reagirem com haloalcinos.

Visando a busca de metodologias sintéticas que preconizam os parâmetros de Química Verde, reações fotoinduzidas têm se tornado um método promissor em síntese orgânica, em especial, na construção de calcogenoacetilenos, caracterizando-se como uma metodologia livre de metais de transição, de economia atômica e ambientalmente adequada.

1 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Em virtude dos métodos reportados na literatura para obtenção dos calcogenoacetilenos apresentarem condições sintéticas limitantes, este trabalho tem como proposta tecnológica desenvolver um novo método para a obtenção de compostos calcogenoacetilenos a partir de haloalcinos (1) e dicalcogeneto de diarila (2), através da excitação de luz visível. Dessa forma, destaca-se como uma rota alternativa, livre de catalisadores metálicos e aditivos, o que gera impacto na produtividade sendo atrativo do ponto de vista tecnológico e dos princípios da Química Verde (Esquema 1).



Esquema 1: Reações desenvolvidas neste trabalho para obtenção de calcogenoacetilenos.

Dessa maneira, busca-se otimizar as condições reacionais (haloalcinos, estequiometria, fonte luminosa, tempo) para a obtenção desses compostos, bem como realizar a caracterização dos compostos sintetizados através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CALCOGENOACETILENOS E SUA IMPORTÂNCIA

Calcogenoacetilenos são moléculas que possuem em sua estrutura a presença de uma ligação tripla vizinha a heteroátomo, sendo esses heteroátomos os calcogênios enxofre, selênio ou telúrio (Figura 1). Assim como outros compostos organocalcogênios, esses desempenham importante papel na área biológica apresentando, principalmente, para teluroacetilenos funcionalizados, atividade anti-oxidante e atividade anti-depressiva.^{7,8}

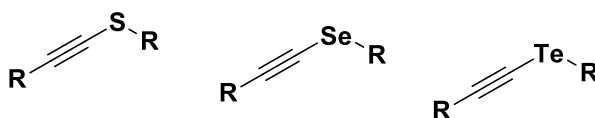


Figura 1: Estrutura dos compostos tioacetileno, selenoacetileno e teluroacetileno.

Quanto à aplicação desses compostos na química medicinal, em um estudo realizado por Zeni e colaboradores (2012), foi possível sintetizar, a partir de reações envolvendo teluretosvinílicos e iodoalcinos via catálise metálica, diferentes teluroacetilenos funcionalizados (Figura 2) afim de avaliara ação desses compostos como potenciais anti-depressivos em roedores, através do teste de suspensão da cauda (TST). Sendo assim, a partir dos resultados obtidos, os autores puderam concluir que todas as seis moléculas do tipo vinilteluroacetilenos sintetizadas mostraram-se eficientes quanto à inibição da atividade anti-depressiva na dosagem de 10 mg/kg.

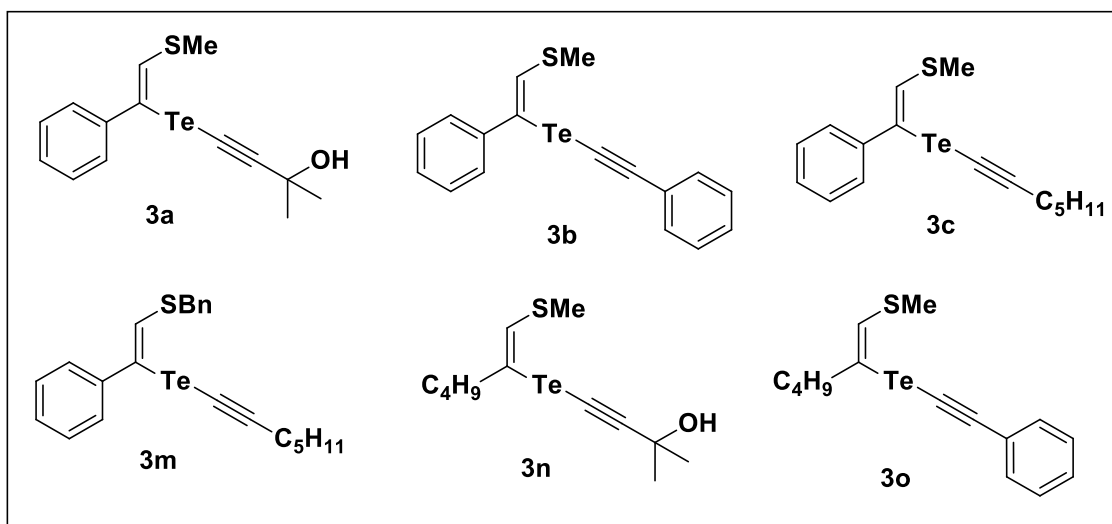


Figura 2: Teluroacetilenos funcionalizados, sintetizados e avaliados por Zeni e colaboradores, que apresentaram atividade antidepressiva.

Além da atividade anti-depressiva, avaliada para teluroacetilenos funcionalizados, outros autores, em uma pesquisa realizada por Nogueira e colaboradores (2009), analisaram o potencial de inibição quanto atividade anti-oxidante, frente a peroxidação lipídica, *in vitro* e *in vivo*, de quatro diferentes moléculas de teluroacetilenos, constatando uma atividade excelente para os diferentes teluroacetilenos funcionalizados (Figura 3).

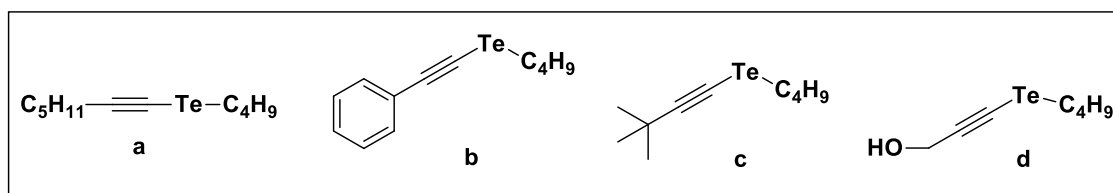


Figura 3: Teluroacetilenos funcionalizados, avaliados por Nogueira e colaboradores, que apresentaram atividade anti-oxidante.

De acordo com estudos descritos na literatura, propriedades como a baixa solubilidade dos compostos calcogenocetilenos em água, evidencia uma limitação a essas moléculas, ocasionando dificuldade na aplicação dessas substâncias para demais ações microbiológicas.⁹

Contudo, a principal utilização dos compostos calcogenoacetilenos está voltada à síntese orgânica pelo fato de apresentar em sua estrutura a combinação do grupo alcino à porção calcogênio, tornando-se compostos suscetíveis principalmente a reações de adição eletrofílica.¹⁰ Esse conjunto de propriedades, além de proporcionar variedade estrutural e eletrônica, também confere versatilidade a esses compostos e, dessa forma, permitem uma ampla gama de aplicações, atuando principalmente como intermediários sintéticos em reações de hidroboração,¹¹ cicloadição,¹² acoplamento cruzado (Suzuki, Negishi, Kumada, Sonogashira),¹³ na obtenção de calcogenoésteres,¹⁴ heterociclos funcionalizados,¹⁵ entre outras aplicações sintéticas. Nas figuras 4 e 5 encontram-se algumas aplicações para os compostos calcogenoacetilenos, destacando tioacetilenos e selenoacetilenos, respectivamente.

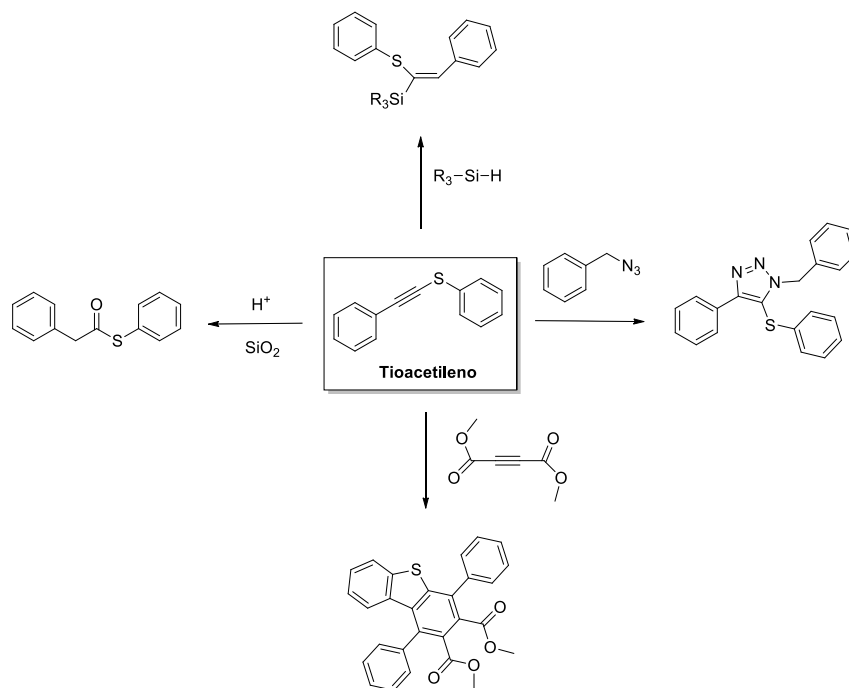


Figura 4: Aplicações sintéticas de tioacetilenos. ^{16, 17, 18,19}

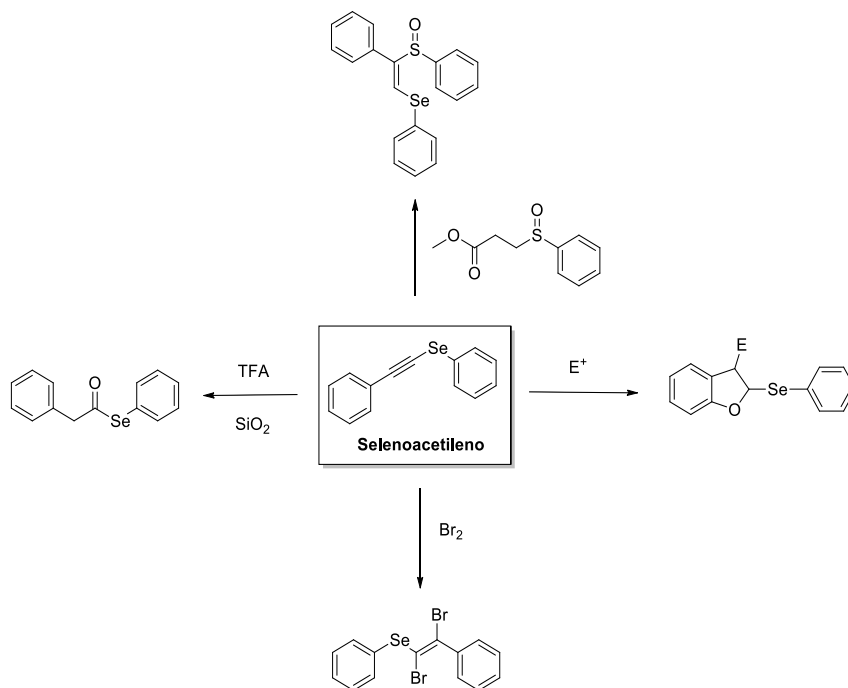
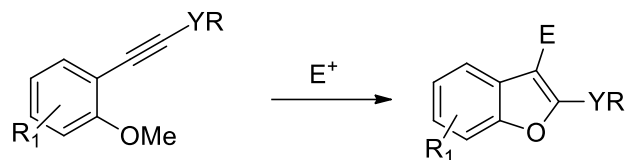


Figura 5: Aplicações sintéticas de selenoacetilenos. ^{20, 21, 22,23}

Nesse contexto, já foram relatados trabalhos para síntese de diversos heterociclos partindo de compostos calcogenoacetilenos. Em uma pesquisa realizada por Manarin e colaboradores (2008), os autores apresentam a síntese de benzofuranos funcionalizados a partir da ciclização eletrofílica de tioacetilenos e selenoacetilenos (Esquema 2).



Y: S, Se
 R: Ph, Bu, Me
 R₁: H, Me, OMe

Esquema 2: Reações desenvolvidas para obtenção de benzofuranos funcionalizados, no trabalho de Manarin e colaboradores.

A versatilidade do núcleo benzofurano garante uma diversificada aplicação biológica desses compostos, já tendo sido reportados estudos clínicos referentes as atividades anti-HIV, anticâncer, anti-Alzheimer e anti-inflamatória para esses compostos.²⁷ Assim, como para benzofuranos, os azaciclos, heterociclos constituídos do nitrogênio como heteroátomo, também são conhecidos por apresentarem algumas aplicações em química medicinal, mas principalmente pela ação antifúngica desses compostos, como é o caso do Fluconazol e do Isoconazol (Figura 6), fármacos reconhecidamente utilizados como antifúngicos.²⁸ Assim, foi encontrada na literatura a síntese de diferentes triazóis utilizando diferentes tioacetilenos e selenoacetilenos como materiais de partida (Esquema 3).²⁹

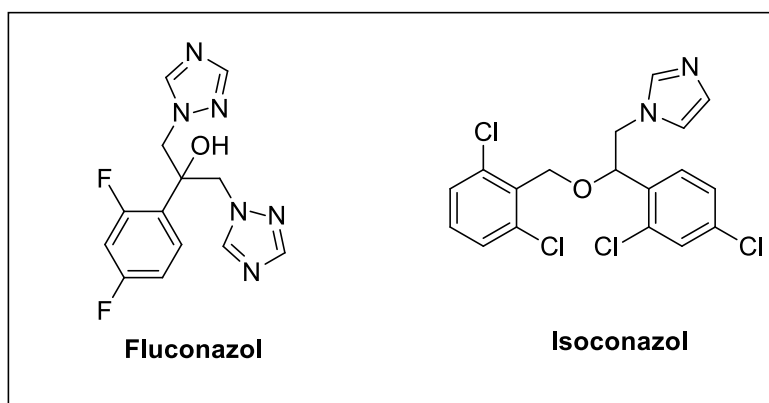
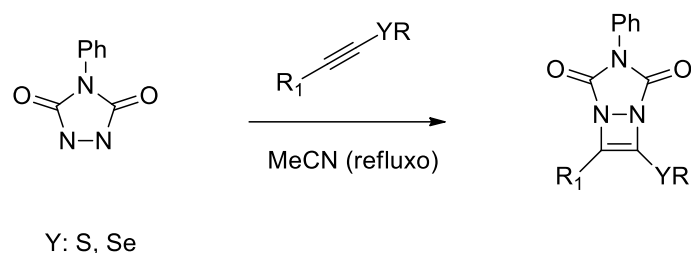


Figura 6: Estrutura de antifúngicos largamente utilizados.



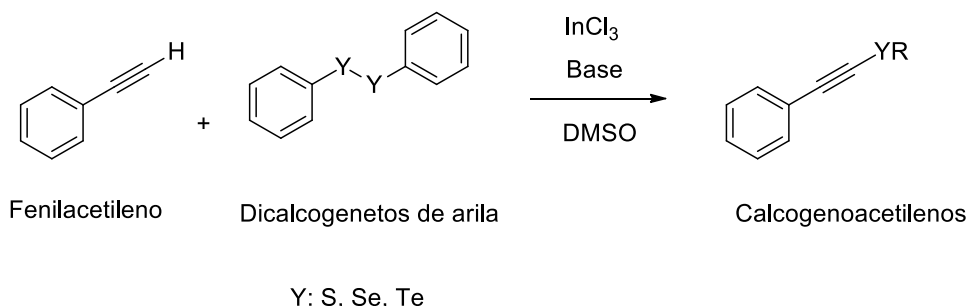
Esquema 3: Triazóis inéditos funcionalizados com selênio e enxofre.

2.2 CALCOGENOACETILENOS: MÉTODOS DE OBTENÇÃO

Vista importância de calcogenoacetilenos como precursores de moléculas mais complexas na síntese orgânica, bem como de compostos que possuem interesse medicinal e tecnológico, faz-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias para a obtenção desses compostos. De maneira geral, os métodos para a construção desses se dão frequentemente, através da catálise metálica ou meio fortemente básico.^{24,25} Em ambos os tipos de metodologias, utiliza-se espécies de calcogênios, geralmente os dicalcogenetos de arila como fonte de enxofre, selênio ou telúrio, para formação de tioacetilenos, selenoacetilenos e teluroacetilenos, respectivamente. Entretanto, já foram reportados métodos que envolvem a utilização de calcogênios elementares para obtenção de calcogenoacetilenos. O uso de acetilenos está associado à maior acidez relativa desses compostos, uma vez que pode ocorrer mais facilmente a formação de intermediários reacionais a partir dessas espécies.³⁰

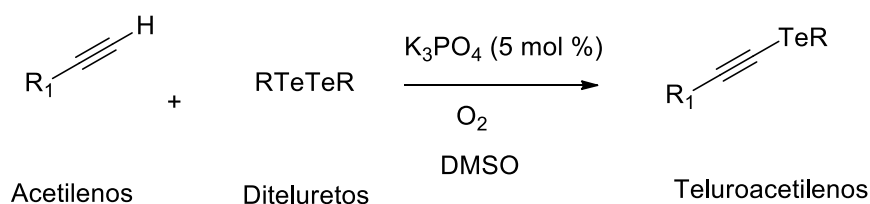
Um exemplo de aplicação da catálise metálica é o trabalho desenvolvido por Rampon e colaboradores, no qual foram sintetizados uma série de calcogenoacetilenos utilizando disseleneto de fenila e o fenilacetileno, catalisados por InCl_3 (Esquema 4). Segundo os autores, o uso de compostos de Índio (III) demonstrou versatilidade, e algumas propriedades interessantes para sua aplicação como catalisador, enfatizando a alta regioseletividade, que podem fornecer aos sistemas. Além disso, destacam as vantagens de se

trabalhar com esses catalisadores, como por exemplo, a tolerância a água e oxigênio, reuso e o fácil manuseio.



Esquema 4: Obtenção dos calcogenoacetilenos desenvolvida por Rampon e colaboradores.

No contexto da catálise metálica, também já foram reportadas metodologias que envolvem nanopartículas de cobre para obtenção dessas moléculas.²⁶ Recentemente, em 2019, foi descrita uma nova rota sintética para formação de teluroacetilenos utilizando K_3PO_4 .²⁷ Considerando as aplicações de teluroacetilenos, previamente discutidas, além do possível emprego desses como blocos construtores de diversos compostos, os autores relataram a utilização de fosfato de potássio como catalisador da reação entre diteluretos e alcinos, consistindo de um método livre de metais de transição e em condições reacionais mais brandas (Esquema 5).



Esquema 5: Síntese de diferentes teluroacetilenos funcionalizados desenvolvidos por Sacramento colaboradores.

Assim, os autores puderam desenvolver dezenove teluroacetilenos funcionalizados, através de uma metodologia simples, de baixo custo, tolerante a diversos grupos funcionais, de forma a apresentar excelentes rendimentos que variaram de 40-93 %, sendo alguns exemplos ilustrados pela Figura 7.

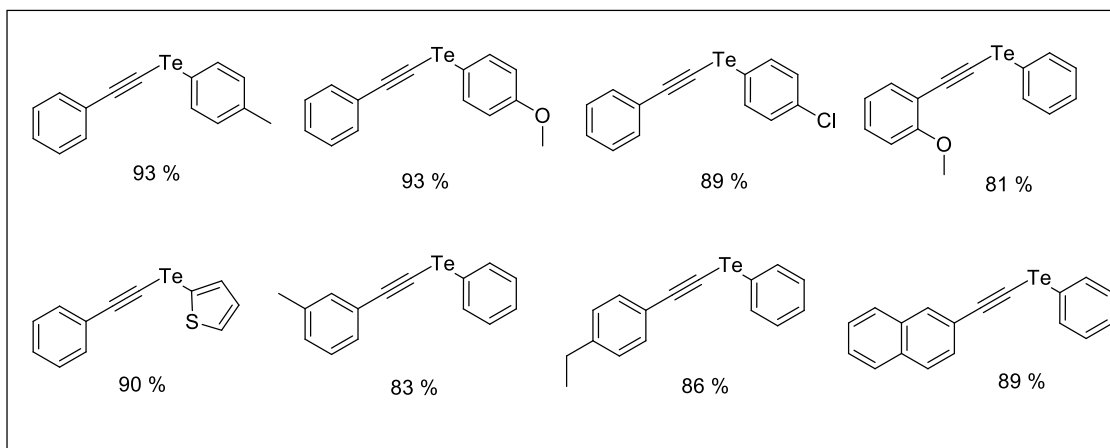


Figura 7: Exemplos de teluroacetilenos funcionalizados sintetizados.

Contudo, se faz necessária a busca por métodos alternativos aos usuais, priorizando rotas sintéticas inovadoras, através da diminuição de custos, diminuição nos tempos reacionais ou emprego de fontes de energia e reagentes que estejam em prol do meio ambiente.

2.3 QUÍMICA DA LUZ

A utilização de energia luminosa pode ser considerada uma ferramenta bastante versátil nas mais variadas aplicações e transformações químicas, como, por exemplo, no armazenamento de energia com o emprego das células solares. Além disso, nas últimas décadas, reações promovidas por luz vêm se destacando como um tema promissor na síntese orgânica,²⁸ considerando o crescente aumento do número de publicações referentes a esse assunto. Com a crescente busca por metodologias limpas e renováveis aliadas à síntese orgânica, a energia luminosa tem sido alvo de interesse de grupos de pesquisa, uma vez que diminui os impactos gerados ao meio ambiente, desempenhando papel fundamental na obtenção dos mais variados compostos orgânicos.

Com relação à modificação nos processos que envolvem elevadas temperaturas e baixa eficiência atômica para procedimentos ambientalmente adequados, surge a “*Green Chemistry*”, do inglês “*Química Verde*”. Os princípios estabelecidos pela Química Verde têm como objetivo abordar e tratar questões ambientais desde os níveis acadêmicos a industriais causadas pelas

atividades químicas. Segundo Lenardão e colaboradores, o grande desafio da Química Verde é a busca por alternativas que evitem ou minimizem os danos causados pelos processos, como a redução na geração de resíduos ou subprodutos tóxicos, bem como o emprego de materiais e reagentes menos nocivos ao meio ambiente. Nesse sentido, a Química Verde é considerada uma tecnologia limpa e se baseia em alguns pressupostos, dentre eles, a não utilização de combustíveis fósseis como fontes de energia para os processos.²⁹ Além disso, quando se busca implementar uma rota ambientalmente adequada que esteja dentro do conceito de Química Verde, deve-se buscar respeitar e perseguir os doze princípios que regem essa tecnologia, os quais podem ser observados na Figura 8.



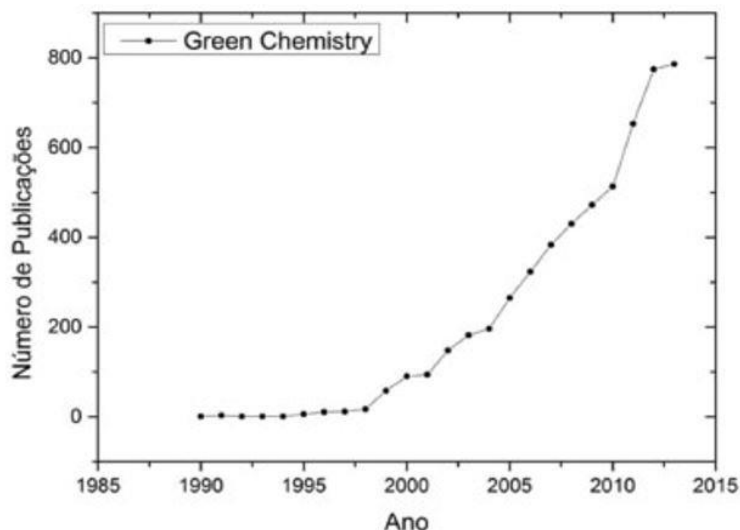
Figura 8. Os doze princípios da química verde.

Alguns dos princípios previstos pela Química Verde são de suma importância, como é o caso da *Prevenção de resíduos*, que como o nome já diz, entende-se que é preferível minimizar ou até mesmo evitar a formação de resíduos a ter de tratá-los. A *Economia atômica* se traduz como a relação entre a quantidade de materiais de partida *versus* a quantidade de material de

partida incorporado no produto final, é outro ponto que deve ser levado como prioridade, visto que é necessária a busca por metodologias que envolvam taxas maiores de eficiência. Além disso, deve-se buscar o emprego de substâncias menos nocivas, tanto ao ambiente como ao homem, como por exemplo, é o caso dos chamados *solventes verdes*. Nesse contexto, muitas vezes são utilizados polímeros líquidos,³⁰ como o PEG-400, os quais possuem propriedades como: baixa inflamabilidade, alto ponto de ebulição, materiais biodegradáveis aliados a um baixo custo com relação aos solventes usuais, sendo, então, considerados reagentes mais seguros.

Preza-se também a síntese dos produtos de interesse em menores quantidades de etapas reacionais. Assim, visando minimizar ou até mesmo evitar formação de derivados (*derivatização química*), o que também diminui o custo da rota sintética, tanto em tempo como em valores, quando se utiliza menos reagentes, além de diminuir o número de etapas de purificação. Dessa forma, estando diretamente relacionado ao princípio da prevenção de resíduos, uma vez que essas etapas sintéticas podem acarretar na formação de subprodutos indesejáveis. Outro aspecto fundamental que pode ser correlacionado a uma química ambientalmente adequada é a *busca pela eficiência energética*, ou seja, analisar a fonte de energia utilizada no processo reconhecendo seus impactos ambientais e relacioná-la ao custo energético. Dessa forma, a energia luminosa tem importante papel e pode ser relacionada como parte de uma tecnologia limpa, uma vez que se utiliza de matéria prima uma fonte renovável, sendo considerada uma alternativa as fontes habituais.

Os que permeiam os princípios de Química Verde são tratados de forma promissora pelas demais áreas na comunidade científica. Deste modo, desde o seu surgimento, no início dos anos noventa, tem sido um tópico bastante discutido, sendo possível observar essa evolução do pensamento científico em prol ao meio ambiente com base na intensificação no número de referências quando o assunto é "*Green Chemistry*" (Figura 9).



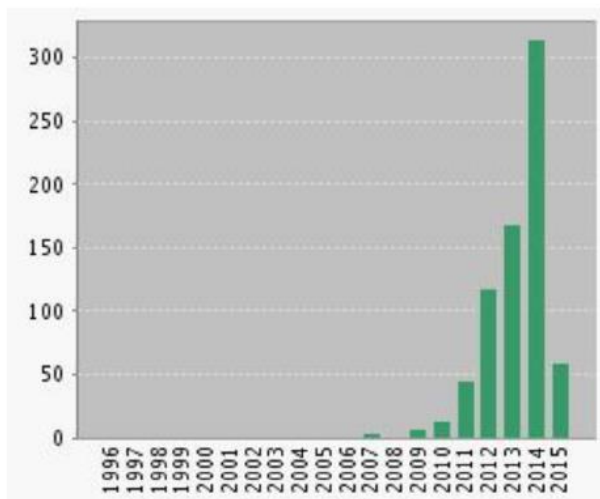
Fonte: Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa

Figura 9. Gráfico ilustrativo do crescente aumento no interesse com relação à química verde.

A partir de um conhecimento prévio a cerca dos métodos utilizados nos procedimentos usuais, e uma demanda gradativa no que diz respeito aos cuidados com o meio ambiente, o gráfico mostra uma possível projeção para o futuro, nos quais as atividades químicas, tanto acadêmicas como industriais, visam adequar-se a esses princípios. Nesse contexto, as metodologias que empregam o uso de luz visível podem ser relacionadas com a Química Verde, se inserido síntese orgânica.

A nível molecular, o princípio da fotoquímica, consiste no uso da luz como um reagente e está relacionado com a capacidade da energia luminosa promover a transferência de elétrons ou energia de um substrato ou intermediário orgânico,³¹e, conseqüentemente, ocorre a formação de espécies radicalares reativas no meio reacional. Essas moléculas em seus estados excitados possuem maior reatividade quando comparadas aos seus estados fundamentais, sendo possível a obtenção de produtos mais complexos do ponto de vista sintético.

Embora o primeiro relato na literatura que envolva reações fotoquímicas tenha sido no século dezanove, em 1834 por Trommsdorff, aliado aos raros exemplos na literatura citados nas décadas seguintes, a utilização de energia luminosa tem crescido nos últimos anos no âmbito da química orgânica sintética (Figura 10). O uso da luz nas metodologias tem sido amplamente explorado, consistindo em uma poderosa ferramenta.



Fonte: WebScience

Figura 10. Número de publicações sobre fotocatalise nos últimos vinte anos.

Dessa forma, sendo amplamente empregada em diversas reações químicas, como por exemplo, um dos maiores desafios da síntese orgânica: a ativação da ligação carbono-hidrogênio (C-H).³²

No intuito de se avaliar a eficiência desses sistemas, pode se realizar uma comparação aos sistemas convencionais, como por exemplo, os sistemas térmicos. De acordo com Dalberto (2019), além das vantagens associadas ao custo, à abundância e renovabilidade da irradiação luminosa, aspectos como alta seletividade desses sistemas quando comparados às rotas sintéticas convencionais demonstram ser um fator fundamental do emprego dessas metodologias, as quais têm o acesso a procedimentos que não estão disponíveis via ativação térmica. A figura 11 ilustra qualitativamente o comparativo entre uma (a) reação térmica catalisada *versus* não catalisada e (b) reação térmica *versus* reação fotoquímica.

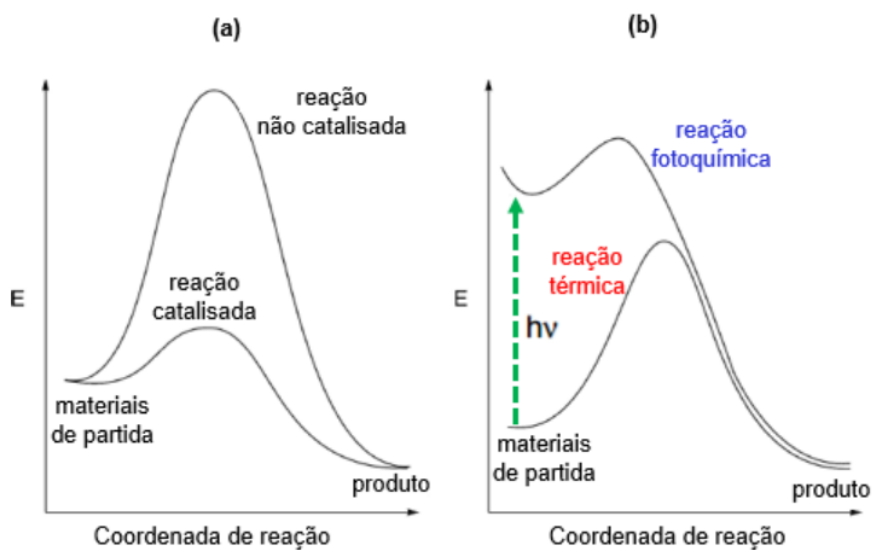


Figura 11: Comparativo entre (a) reação térmica catalisada *versus* não catalisada e (b) reação térmica *versus* reação fotoquímica.³³

Pela análise qualitativa da Figura 11a, em um sistema térmico, observa-se que mesmo com a utilização de catalisadores, rotas convencionais podem ser de custos elevados, muitas vezes pelo emprego do catalisador. Além disso, na maioria das vezes, ocorrem em condições não brandas. De acordo com a Figura 11b, quando se compara uma reação genérica térmica e uma fotoquímica, observa-se uma diferença muito grande de energia entre os dois processos, sendo necessário um maior fornecimento de energia ($h\nu$) para materiais de partida que se iniciem via reação fotoquímica e também a formação de intermediários diferentes daqueles para a reação térmica (nesse gráfico, pode-se perceber a diferença de energia de ativação envolvida na reação e a formação do produto cinético para a reação fotoquímica).

Nas reações promovidas por luz visível, as moléculas podem interagir de duas maneiras: (a) a partir da catálise fotoredox, para a qual é necessário o emprego de fotocatalisadores para promover a fotoativação dos substratos orgânicos ou (b) a partir da fotoindução, não sendo necessária a utilização de fotocatalisadores, apenas a presença da irradiação luminosa é suficiente para gerar as espécies ativas.

2.3.1 CATÁLISE FOTOREDOX

Com o avanço da catálise fotoredox, a capacidade de transferir elétrons para moléculas orgânicas até então não reativas através do uso de catalisador fotossensível possibilita uma vasta gama de combinação entre diversos substratos para obtenção de novos produtos.³⁴ Nesses sistemas, a ativação dos compostos é mediada a partir de um agente sensibilizante, ou seja, na presença de catalisadores fotossensíveis. Na maioria das vezes esses compostos podem ser corantes orgânicos ou complexos metálicos, como mostra a Figura 12 que ilustra alguns exemplos de fotocatalisadores comumente empregados em síntese orgânica.

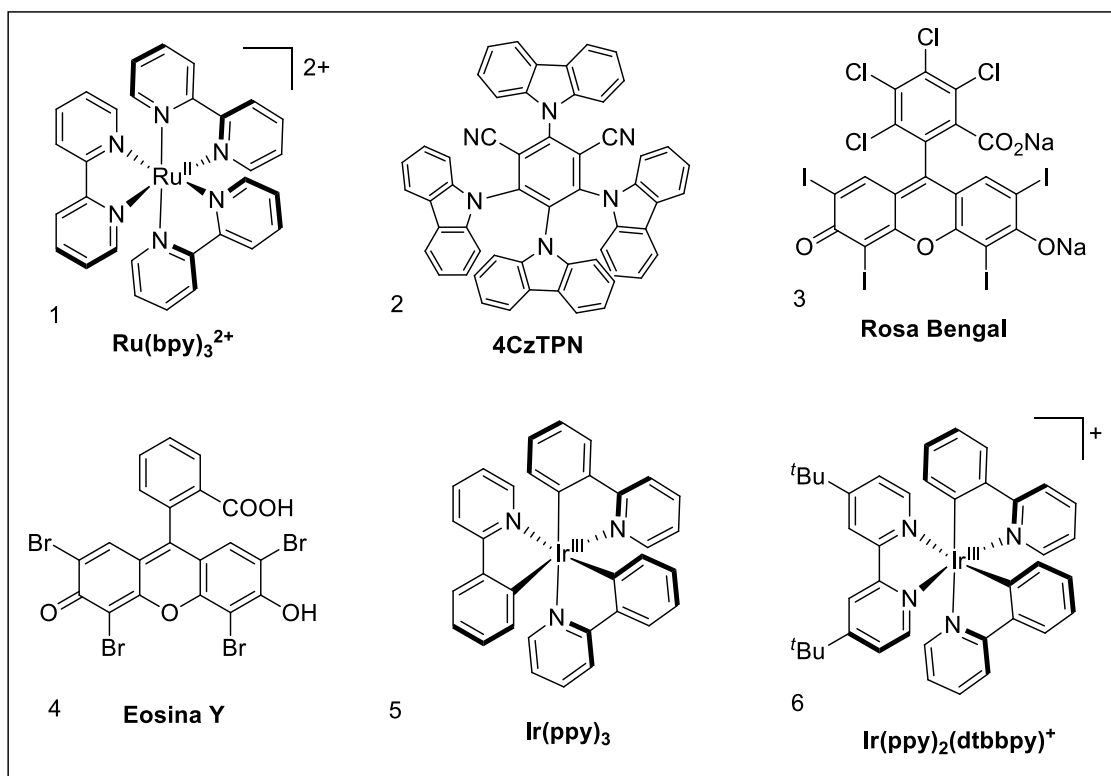
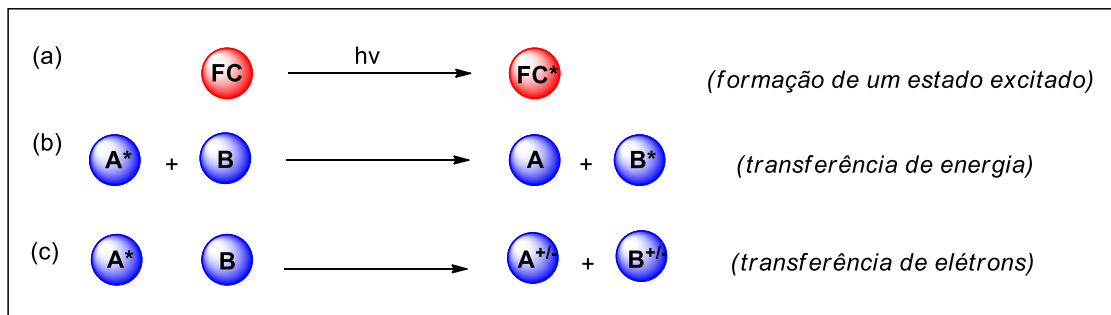


Figura 12: Fotocatalisadores encontrados na literatura com uso em síntese orgânica.

A partir dos catalisadores fotossensíveis, o mecanismo para a ativação desses compostos pode envolver três etapas, sendo a primeira (a) a formação de espécies ativas a partir da absorção de energia luminosa pelo fotocatalisador (FC), seguido de (b) rearranjos eletrônicos na molécula,

permitindo interações bimoleculares associadas à transferência de energia ou (c) à transferência de elétrons (Esquema 6).



Esquema 6: Etapas de ativação em um processo catalítico fotoredox.

Sendo assim, no processo de quenching da, a transferência de um elétron (SET – *Single Electron Transfer*) ocorre mediante o estado excitado, envolvendo substratos doadores e/ou aceptores (Figura 13). Com isso, o fotocatalisador reduzido ou oxidado pode reduzir ou oxidar os substratos em um meio reacional de estado fundamental.³⁵ Quanto à espontaneidade dessas transferências eletrônicas, a termodinâmica associada ao processo de SET é avaliada a partir do valor da energia livre de Gibbs da transferência de um elétron, de acordo com a equação 1. Onde \mathcal{F} é a constante de Faraday e E_{red} e E_{ox} são os potenciais redox para os estados fundamentais das espécies, sendo A e D as semi-reações onde ocorrem a redução e oxidação, respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ET}} &= -\mathcal{F}(\Delta E) = -\mathcal{F}(E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}) \\ &= -\mathcal{F}(E_{1/2}(\text{A}/\text{A}^{\bullet-}) - E_{1/2}(\text{D}^{\bullet+}/\text{D})) \end{aligned}$$

Equação 1: Energia de Gibbs associada a transferência de um elétron.

Como pode ser visto na figura 13, quando o FC absorve energia luminosa, fornece um estado excitado FC^* . Diferentemente do estado fundamental (FC), a espécie ativa (FC^*) formada pode atuar doando ou capturando um elétron de um substrato envolvido no meio reacional. O processo de *quenching*, realizado pelo fotocatalisador, pode ser alcançado através de dois ciclos distintos, onde (a) no ciclo de supressão redutiva, o FC^* recebe um elétron de espécies doadoras (D) gerando o ânion radical

[FC]seguido pela sua oxidação ou (b) de outro modo, no ciclo de supressão oxidativa, o FC^* pode doar um elétron para um substrato acceptor (A) presente na reação, gerando o cátion radical $[FC]$, e assim, levando à redução do substrato S.³⁶

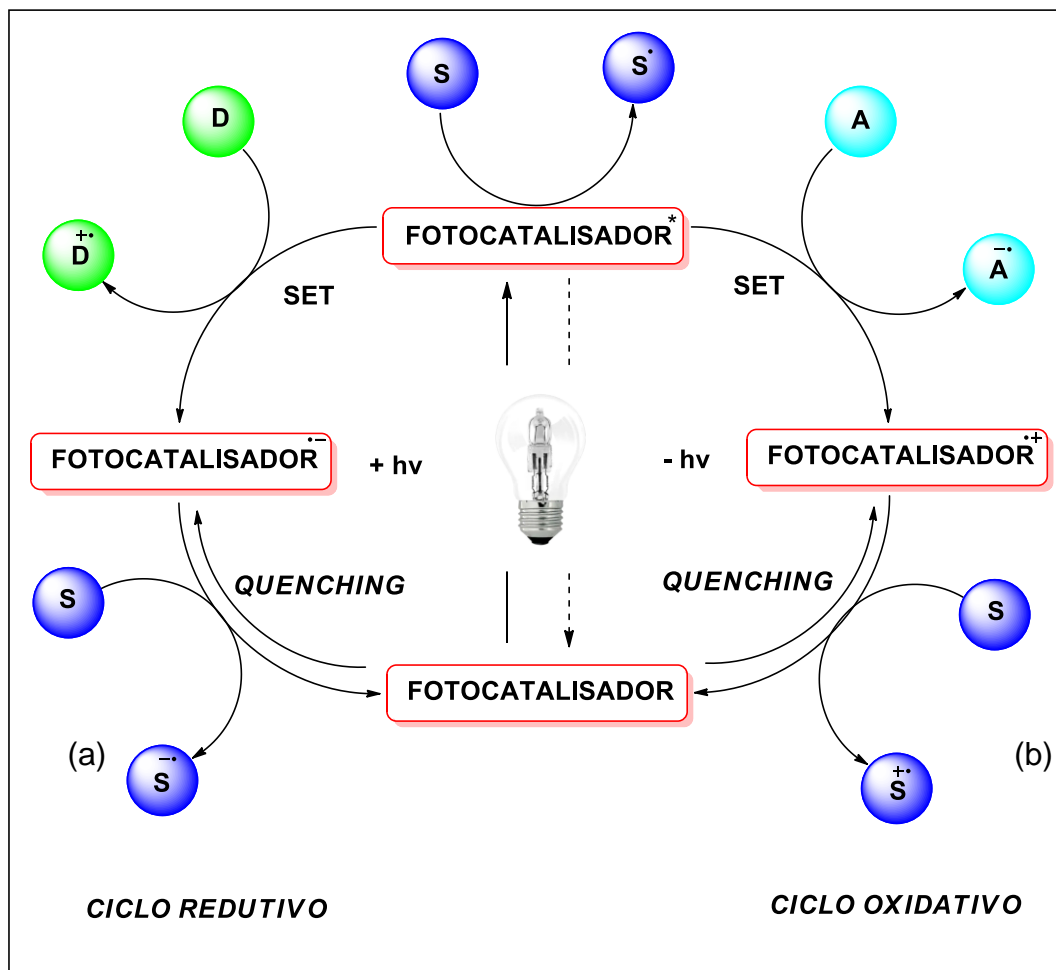
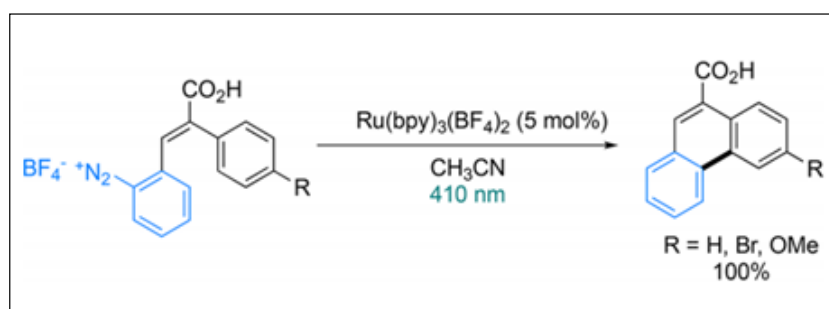


Figura 13: Os caminhos dos catalisadores na etapa de *quenching* da catálise fotoredox.

De posse dos mecanismos que podem estar envolvidos na catálise fotoredoxe, de acordo com a literatura acerca desse tema, os trabalhos desenvolvidos nessa área têm destacado os cromóforos dos metais de transição de Rutênio (1) e de Irídio (5 e 6), além de corantes orgânicos como a Eosina Y,³⁷ mostrados na Figura 12. Esses compostos fotossensíveis demonstraram-se eficientes quando aplicados em síntese orgânica, uma vez que atuam como uma poderosa estratégia para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas em condições reacionais mais brandas, além de muitas vezes,

utilizar-se de pequenas quantidades desses catalisadores para uma ampla gama de produtos onde os substratos envolvidos não reagem facilmente a partir de métodos convencionais.³⁸ Dentre as aplicações mais encontradas para esses fotossensibilizantes, podem-se destacar a funcionalização de ligações do tipo C(sp²)-C(sp²) e C(sp²)-C(sp³) e carbono-heteroátomo (C-X).³⁹

Nesse contexto, em 1984 Deronzier e colaboradores, no primeiro trabalho que envolve a catálise fotoredox, investigaram a reação de Pschorr e Meerwein, que trata da formação de precursores de radicais arílicos para a síntese de derivados do fenantreno a partir da cisão heterolítica de sais de diazônio. Esse trabalho demonstrou que a catálise fotoredox foi importante para a formação dos produtos de interesse, uma vez que na ausência do material fotossensível a ciclização forneceu baixos rendimentos. Assim, os pesquisadores demonstraram que utilizando 5 mol % de um complexo, [Ru(bpy)₃]⁺², foi possível isolar os produtos em excelentes rendimentos além de ser um método tolerante a diferentes grupos funcionais (Esquema 7).



Esquema 7: Condições reacionais otimizadas para a formação de derivados do fenantreno desenvolvidos por Deionizer e colaboradores.

Dessa forma, os autores reportaram uma metodologia eficiente na formação dos derivados de fenantreno, na qual utilizaram LED azul de 410 nm como fonte luminosa. Além disso, os autores propuseram um mecanismo para a reação de fotoarilação desenvolvida, conforme ilustra a Figura 14.

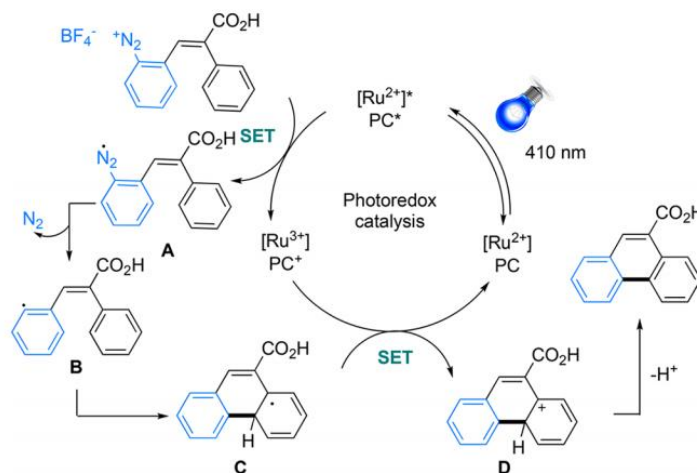


Figura 14: Mecanismo proposto por Deionizer e colaboradores para a síntese de derivados de fenantreno.

O mecanismo proposto se dá pelo ciclo de supressão oxidativa, onde primeiramente ocorre a ativação do fotocatalisador para o estado excitado e a posterior SET para o substrato gerando o radical em A, seguido de uma extrusão de nitrogênio, conforme mostrado em B. Os autores concluíram que a ciclização ocorre por um mecanismo radicalar seguida da oxidação do $[Ru(bpy)_3]^{+2}$. Assim, o cátion referente à estrutura D é formado e, por fim, com a restituição da aromaticidade o produto de interesse é obtido.

Em uma literatura mais recente, Collins e colaboradores (2019) destacam a formação de ligações do tipo carbono-enxofre, $C(sp)-S$, a partir de bromoalcinos e tióis mediada por luz, para obtenção de tioacetilenos funcionalizados. O grande interesse na obtenção dessa classe de compostos está diretamente ligado com o importante papel das ligações C-S nas áreas de química medicinal, bioquímica e principalmente também na aplicação dessas moléculas na área de ciências dos materiais. De modo geral, para a obtenção de compostos que contenham ligações do tipo C-S, as metodologias sintéticas abordadas são catalisadas por metais de transição, ou a partir substituições nucleofílicas clássicas empregando materiais de partida do tipo RS-X, onde X são os halogênios. Nesse contexto, os autores relataram uma rota sintética inovadora para obtenção de tioacetilenos a partir da catálise dual fotoredox, com o emprego do fotossensibilizante 4CzIPN, e de um catalisador

de Níquel, NiCl₂.dme, o qual atua como catalisador de acoplamento (Figura 15).

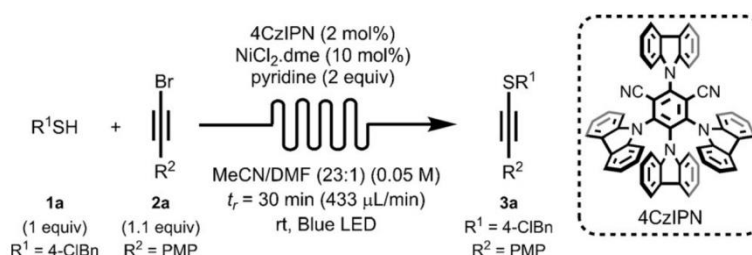


Figura 15: Condições reacionais desenvolvidas por Collins e colaboradores para a obtenção de tioacetilenos.

Contudo, os autores ressaltam que os procedimentos para formação de tioacetilenos funcionalizados encontrados na literatura demonstram ser metodologias interessantes, em conjunto aos bons rendimentos para obtenção dessas moléculas. Com isso, os pesquisadores investigaram a formação de tioacetilenos, ligação C(sp)-S, a partir da catálise fotoredox envolvendo bromoalcinos e tióis, uma vez que não foram encontrados relatos na literatura que envolvessem a síntese de tioacetilenos em um procedimento promovido por luz.

Tabela 1: Resultados obtidos por Collins e colaboradores.

Entrada	Variação das condições	Rendimento (%)
1	-	96
2	Reação no escuro	<5
3	Sem 4CzIPN	<5
4	Sem NiCl ₂ .dme	28
5	Sem piridina	<5

Para a reação de otimização foram utilizados como substratos modelo o 4-clorobenzil-tiol e o bromoalcino. A melhor condição reacional para a obtenção de 96 % do produto, vide entrada 1, foi obtida em uma mistura de DMF :MeCN (23:1), à temperatura ambiente, em um período reacional de trinta minutos e sob irradiação luminosa a partir de um LED azul (23 W). A partir da tabela X, quando a reação foi realizada na ausência de luz (Entrada 2), 4CzIPN (Entrada 3) ou de piridina (Entrada 5), foram observados apenas traços do produto. É importante ressaltar a formação do produto, em 28 %, na ausência

do catalisador de Níquel (Entrada 4). Além disso, foram testados complexos metálicos de Ru, Ir e Cu como fotocatalisadores, entretanto, os rendimentos foram baixos. Com as condições reacionais otimizadas, os autores puderam avaliar o escopo reacional variando os materiais de partida e estudando os efeitos estéricos e eletrônicos de diferentes grupos doadores e retiradores de elétrons, sintetizando diferentes tioacetilenos funcionalizados com rendimentos variados de 50 a 96%. Com base no trabalho desenvolvido, os autores propuseram dois mecanismos que poderiam estar envolvidos na rota sintética, sendo o (a) que ocorre na presença do catalisador de Níquel e o (b) que ocorre na ausência do catalisador de Níquel (Figura 16b).

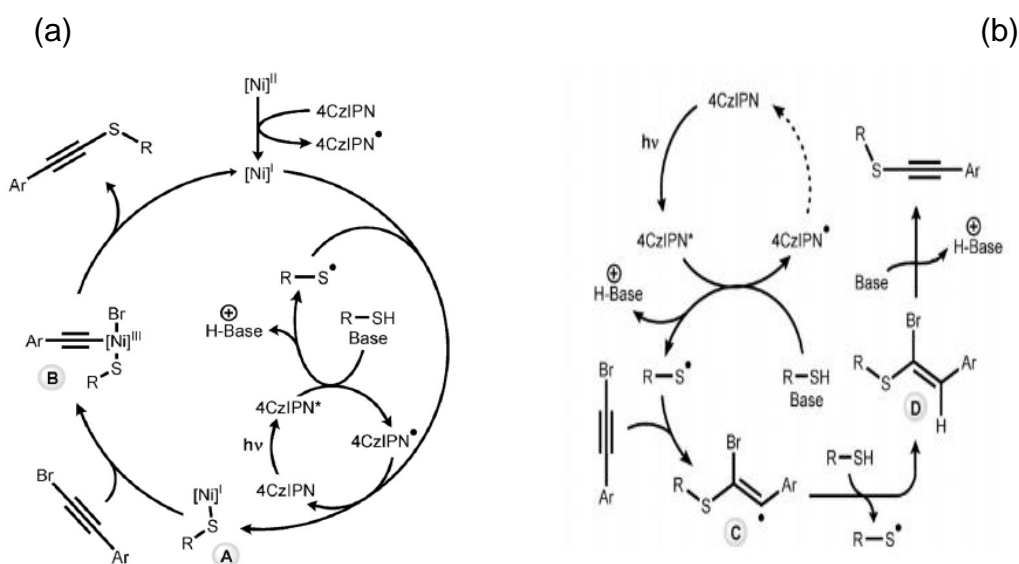


Figura 16: Mecanismos que poderiam estar envolvidos na síntese de tioacetilenos funcionalizados, relatado por Collins e colaboradores.

Primeiramente, o mecanismo na presença do catalisador de Níquel, envolve a formação dos radicais tíla que reagem com a espécie de Ni(I), em A. Seguido da etapa de adição oxidativa, como mostra a etapa B, e a consequente eliminação redutiva resultando na formação da ligação C-S (Figura 16a). Os autores ressaltam a eficiência das reações para os bromoalcinos de cadeias aromáticas, visto que para as reações que foram empregados sistemas de cadeias alifáticas não foram obtidos bons rendimentos. Esse comportamento se deve a etapa de adição oxidativa dos

haloalcinos, uma vez que a catálise de Níquel não se mostrou eficiente para esses tipos de substratos. De acordo com a entrada 4, na tabela 1, foi obtido o produto em 28 % na ausência do catalisador de Níquel. Esse relato foi com base no mecanismo ilustrado pela figura 16b, no qual estaria sendo formado o radical tíla na presença de energia luminosa, levando a adição no bromoalcino para formação do radical estabilizado (C). Novamente, o radical tíligerado e outra o tiol atua como transferido de átomo de hidrogênio (HAT) com consequente formação do brometo vinílico (D). E, ao final, com o auxílio da base (piridina) ocorre uma etapa de eliminação e obtenção do tioacetileno.

Dessa forma, os pesquisadores desenvolveram um método inédito e inovador para formação de tioacetilenos, empregando um arranjo experimental de fácil manuseio, em condições brandas, utilizando temperatura ambiente e tempos reacionais curtos.

2.3.2 FOTOINDUÇÃO

Diferentemente dos processos fotoredox, no qual faz-se necessário a presença de agentes fotossensíveis para ativação de substratos ou, nos sistemas fotoinduzidos os materiais de partida são ativados apenas na presença de energia luminosa, não sendo necessária a utilização de fotocatalisadores.⁴² Tal fato demonstra ser uma alternativa às metodologias que já são utilizadas por meio da catálise fotoredox, uma vez que as reações fotoinduzidas ocorrem na ausência dos complexos de metais de transição, como Rutênio, Irídio ou dos corantes orgânicos como Eosina Y e Rose Bengal, tornando-se rotas sintéticas mais atrativas não somente do ponto de vista da Química Verde, mas também com relação ao emprego de metodologias de menores custos.

Contudo, essas metodologias têm se mostrado promissoras na síntese de diversas moléculas com as mais diferentes aplicações, como na formação de blocos construtores para moléculas mais complexas na síntese orgânica, além da obtenção de compostos biologicamente ativos.⁴⁴ Nesse contexto, Jimenez e colaboradores recentemente relataram a síntese de dibenzofuranos fotoinduzida (Figura 17). O interesse para obtenção desses heterociclos se

deve a características como a conjugação π e rigidez estrutural dessas moléculas, que conferem versatilidade a esse núcleo, sendo amplamente utilizados em química medicinal, como moléculas de aplicação no potencial anticâncer, antimicrobiano e antioxidante, além da utilização de dibenzofuranos funcionalizados na área de ciência dos materiais no desenvolvimento de OLED.

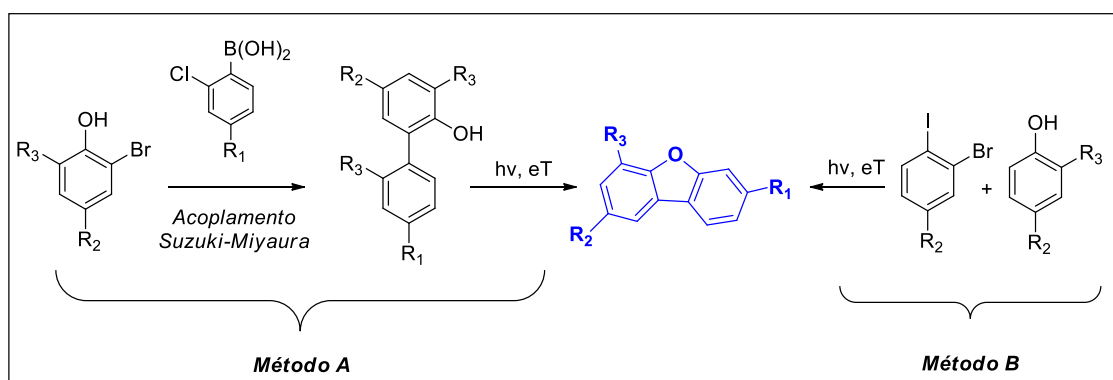
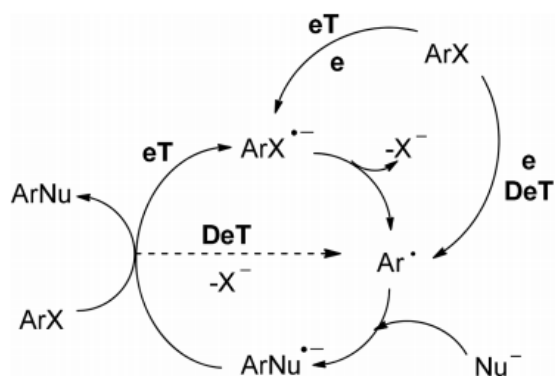


Figura 17: Métodos utilizados para a formação de dibenzofuranos, desenvolvidos por Jiménez e colaboradores.

O trabalho relata duas metodologias para a síntese de dibenzofuranos funcionalizados, a partir de reações que envolvem a transferência de elétrons. No método A, que consiste em três etapas, sendo realizado um acoplamento do tipo Suzuki-Miyaura a partir de o-bromo fenóis, seguido da ciclização fotoinduzida para obtenção dos produtos, utilizando um ácido borônico como fotocatalisador. O segundo caminho, método B, destaca a ausência de metais de transição e de fotocatalisador para obtenção dos dibenzofuranos. Além disso, os autores relatam a comparação entre os dois métodos, destacando o método B como mais adequado para formação dos compostos. Nesse sentido, a pesquisa evidencia a utilização de reações de substituição intramoleculares radicalares (S_{RN1}) como uma importante ferramenta na síntese orgânica, já tendo sido relatada a formação de novas ligações C-C para construção de heterociclos, como azaciclos, bem como a obtenção de diferentes compostos contendo ligações do tipo C-heteroátomos a partir de reações de ciclização. Contudo, destacam poucos trabalhos que envolvem a formação de ligações do tipo C-O através de reações radicalares.

As reações de substituições radiculares (Esquema 8) envolvem a formação de radicais e ânions radicais como intermediários sintéticos. A etapa inicial se dá pela indução na transferência de um elétron (eT), de um átomo/grupo doador, gerando, um ânion radical ($ArX^{\bullet-}$). O processo de ativação do substrato doador pode ser iniciado por várias formas, destacando-se o uso de irradiação luminosa como uma proposta mais ambientalmente adequada.



Esquema 8: Mecanismo de $S_{RN}1$.

Recentemente, outro trabalho envolvendo um procedimento fotoinduzido foi relatado por Weber e colaboradores, no qual mostra a utilização de luz visível para síntese de olefinas funcionalizadas com grupos selenoarila (Figura 18). Essa classe de compostos surge como importantes precursores na síntese orgânica, além de já ter sido relatada a utilização desses compostos como moléculas bioativas.⁴⁵

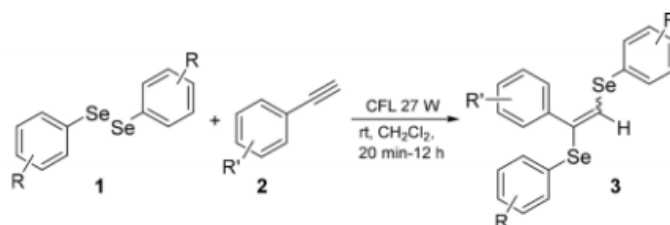


Figura 18: Condições reacionais desenvolvidas por Weber e colaboradores para obtenção das olefinas seleno funcionalizadas.

Para estudos das melhores condições reacionais, foram utilizados disseleneto de fenila e fenilacetileno como materiais de partida modelo e

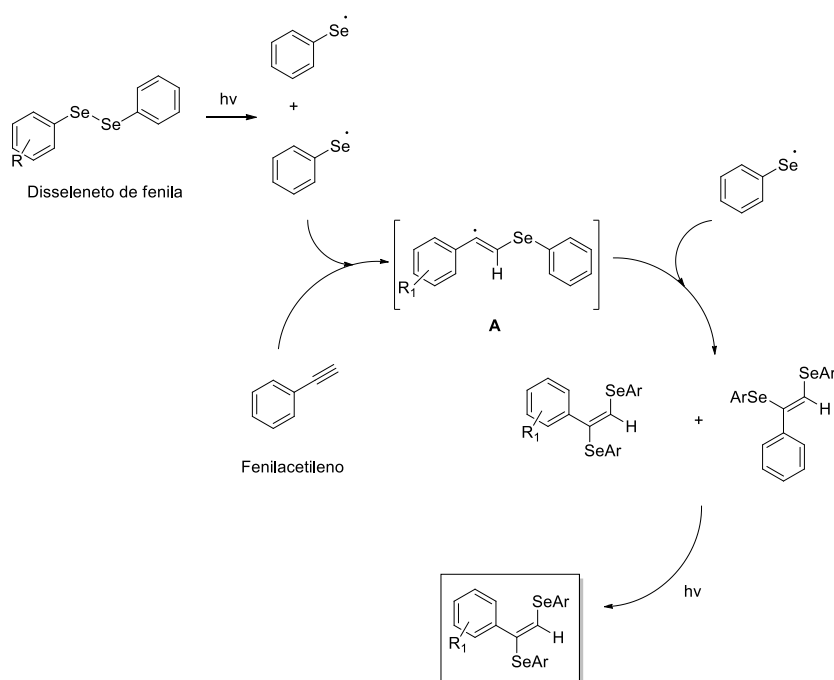
realizado uma série de experimentos (Tabela 2). Dentre esses, os testes iniciais envolveram a influência da irradiação luminosa na formação do radical selanil e posterior adição ao alcino para formação das olefinas funcionalizadas. A partir desses experimentos, foi possível observar que utilizando uma lâmpada fluorescente (CFL) de 27 W a reação apresentou rendimento de 80 % com 93 % de estereosseletividade para oalceno*E* (Entrada 1). Visto o desempenho da reação para uma lâmpada fluorescente CFL de 27 W, os autores pensaram que aumentando a potência do reator seria possível aumentar o rendimento da reação, e, assim, foi utilizado CFL 45 W (Entrada 3). Porém, não houve mudanças significativas no rendimento e na estereosseletividade da reação. Nesse sentido, foi adicionado óxido de bismuto (Bi_2O_3), fotocatalisador bastante descrito na literatura, e testado para as duas potências de lâmpada anteriormente utilizadas, 27 W e 45W, conforme entradas 2 e 4, respectivamente. No entanto, ambos os testes demonstraram decréscimo nos rendimentos para a reação. Além disso, experimentos realizados na ausência de luz (Entradas 5-7) formaram apenas traços do produto, demonstrando o papel fundamental na formação do radical selanil proveniente do disseleneto para a reação.

Tabela 2. Otimização reacional de Weber e colaboradores para síntese das olefinas selenofuncionalizadas.

Entrada	Lâmpada	Fotocatalisador	Solvente	Tempo	Rendimento
1	CFL (27 W)	-	MeCN	2 h	89 (93:7)
2	CFL (27 W)	Bi_2O_3	MeCN	2 h	88 (94:6)
3	CFL (45 W)	-	MeCN	2 h	90 (92:8)
4	CFL (45 W)	Bi_2O_3	MeCN	2 h	81 (98:2)
5	-	-	MeCN	2 h	6 (>99:1)
6	-	Bi_2O_3	MeCN	2 h	4 (>99:1)
7	-	-	MeCN	1 h	5 (>99:1)
8	CFL (27 W)	-	MeCN	2 h	14 (96:4)
9	CFL (27 W)	-	MeCN	2 h	95 (89:11)
10	CFL (27 W)	-	MeCN	2 h	88 (87:13)
11	CFL (27 W)	-	MeCN	2 h	75 (82:18)
12	CFL (27 W)	-	DCM	5min	70 (74:26)
13	CFL (27 W)	-	DCM	10min	80 (93:7)
14	CFL (27 W)	-	DCM	20min	95 (97:3)
15	CFL (27 W)	-	DCM	40min	94 (96:4)
16	CFL (27 W)	-	DCM	20min	95 (90:10)
17	CFL (27 W)	-	DCM	20min	63 (95:5)
18	Azul (27 W)	-	DCM	20min	95 (92:8)
19	Verde(27W)	-	DCM	20min	32 (>99:1)
20	UV (27 W)	-	DCM	20min	60 (>99:1)

Com o fotoreator operando a 27 W foram testadas condições de atmosfera aberta (Entrada 8) e observou-se um decréscimo significativo da reação, sendo necessária a utilização de atmosfera inerte para a condição reacional. No escopo dos solventes, além da acetonitrila, foram testados DCM, THF e DMF (Entradas 9-11). Verificando que, com o emprego de diclorometano como solvente, não foi obtido um rendimento melhor, bem como maior estereosseletividade para o alceno *E* (Entrada 9). O tempo reacional foi acompanhado pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (Entradas 12-15), tendo como tempo de 20 minutos o alcance do máximo de rendimento além da maior seletividade (Entrada 14). A relação estequiométrica entre os materiais de partida também foi outro objeto de estudo realizado. Assim, utilizando um pequeno excesso de disseleneto de fenila (Entrada 16) e fenilacetileno (Entrada 17) não foram observadas significativas mudanças nos rendimentos. Por fim, as entradas 18-20 apresentam a variação nos comprimentos de onda utilizados, desde o LED azul até o UV. Dessa forma, destaca-se que a melhor condição reacional para formação desses compostos em bons rendimentos emprega o uso de uma lâmpada branca de 27 W, utilizando atmosfera inerte, com uma relação estequiométrica 1:1 entre os materiais de partida numa mistura com DCM como solvente.

Com base nos experimentos e resultados obtidos, os autores propuseram um mecanismo de fotoindução para formação das olefinas funcionalizadas (Esquema 9).



Esquema 9: Mecanismo de fotoindução proposto por Weber e colaboradores.

De acordo com os autores, ocorre primeiramente a formação do radical nodisseleneto de fenila, com a formação dos radicais selanil. Assim, ocorre a inserção do radical formado ao fenilacetileno, gerando o intermediário A, seguido de uma combinação dos radicais produzindo os alcenos (*E*) e (*Z*). Por fim, como última etapa, ocorre fotoisomerização tendo o alceno (*E*) como produto majoritário da reação. Dessa maneira, outros disselenetos foram utilizados a fim de se estudar os efeitos estéricos e eletrônicos desse método.

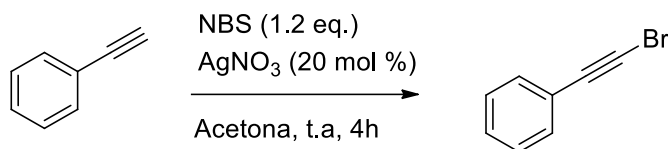
Assim, esse trabalho desenvolvido por Weber e colaboradores (2018), corrobora para demonstrar a eficiência de processos fotoinduzidos quando comparados a processos convencionais, uma vez que para síntese dessa classe de moléculas várias foram as metodologias já reportadas. Entretanto, essas rotas necessitam da utilização de aditivos, como por exemplo, alguns catalisadores metálicos, além de condições reacionais mais drásticas, como a uso de sistemas sob altas temperaturas. Em contraste, mais uma vez, as metodologias mediadas via excitação de luz visível se mostrou uma alternativa eficiente, valendo-se de uma fonte renovável como energia e, portanto, um sistema mais verde, caracterizando-se como uma ferramenta promissora para futuras aplicações sintéticas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados desse trabalho está dividida da seguinte forma: síntese dos materiais de partida, ou seja, do 1-bromoetnilbenzeno e do disseleneto de fenila; síntese fotoinduzida de calcogenoacetilenos.

3.1 SÍNTESE DO BROMOALCINO

Inicialmente, o composto 1-bromoetnilbenzeno foi sintetizado a partir do fenilacetileno através de uma reação de bromação, conforme o trabalho de Hoffmeister e colaboradores.⁴⁶ O Esquema 9 ilustra a reação de bromação realizada, tratando o fenilacetileno com NBS, catalisada por prata, para obtenção do produto 1-bromoetnilbenzeno em 92 % de rendimento.



Esquema 10: Reação de bromação para obtenção do 1-bromo-2-fenilacetileno.

Nas figuras 19 e 20 estão representados os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C do 1-bromoetnilbenzeno (bromoalcino) sintetizado. Pelo espectro de RMN de ¹H, foi possível observar os sinais dos hidrogênios ligados ao anel aromático, na forma de um multiplete entre 7,46 e 7,43 ppm, referente aos hidrogênios das posições *orto* e um multiplete entre 7,34 e 7,28 ppm, referente aos hidrogênios da posição *meta* e *para*.. Pelo espectro de RMN ¹³C, observa-se quatro sinais entre 132,01 e 122,72 ppm, referentes aos carbonos da porção aromática, como também a presença de um sinal em 80,05 ppm referente aos carbonos sp característicos do alcino.

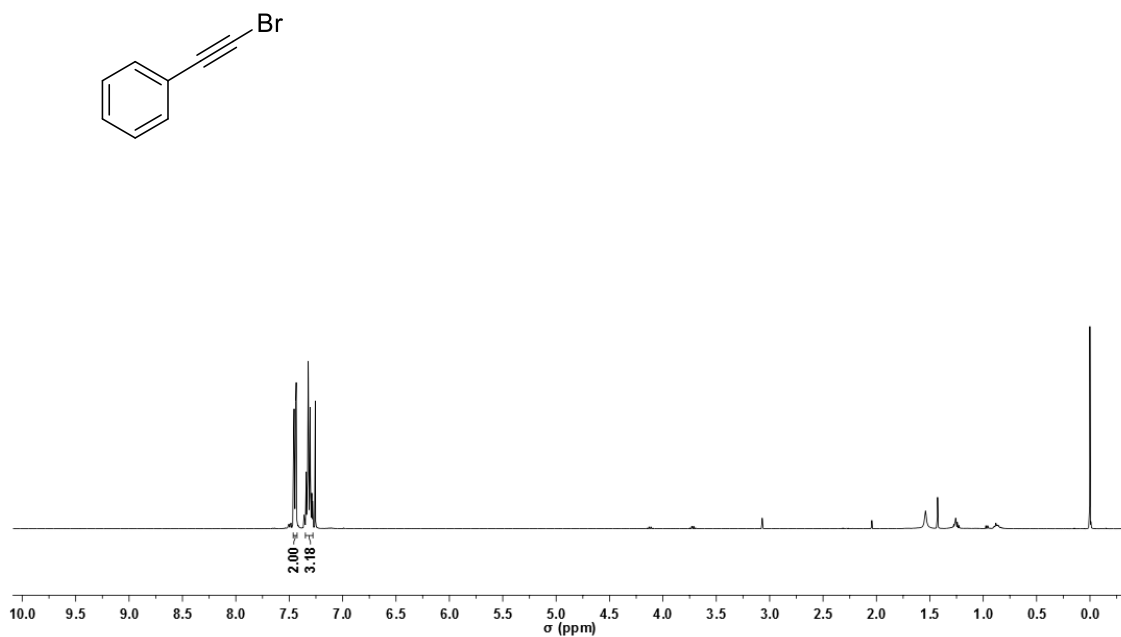


Figura 19: Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 (400 MHz) do compostos 1-bromoetnilbenzeno.

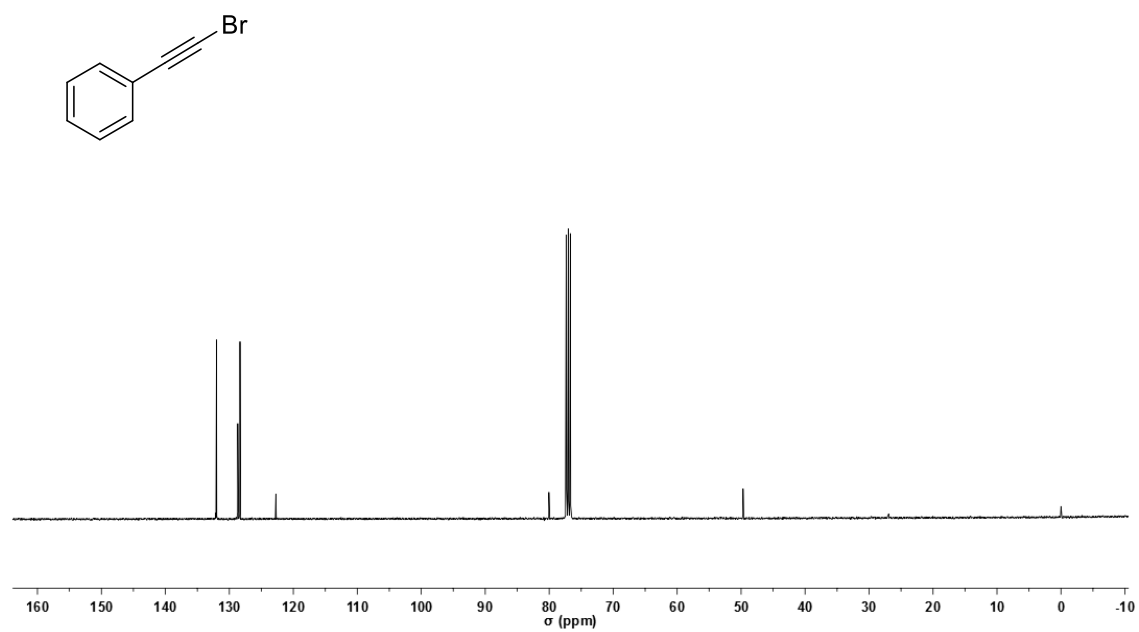
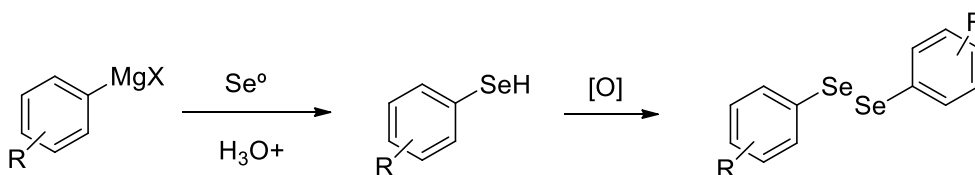


Figura 20: Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 (100 MHz) do compostos 1-bromoetnilbenzeno.

3.2 SÍNTESE DO DISSELENETO DE FENILA

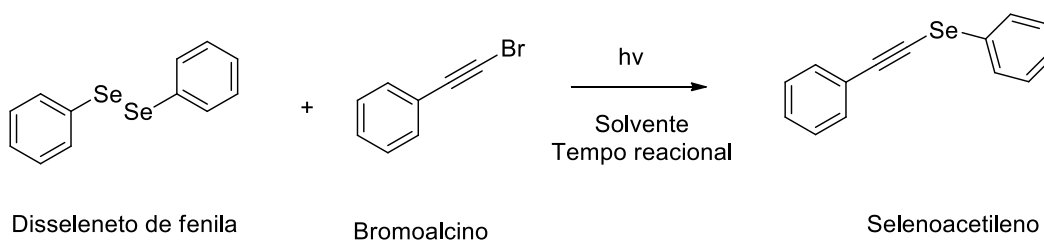
Os protocolos mais usuais para a síntese de disselenetos de diorganoíla envolvem o uso de reagentes de Grignard. A reação entre reagentes de Grignard e selênio elementar ocorre facilmente e, após acidificação, gera o selenol correspondente. Estes intermediários são instáveis e podem ser oxidados, sob condições atmosféricas normais, aos respectivos disselenetos (Esquema 11).



Esquema 11: Obtenção de disselenetos a partir de reagentes de Grignard.

3.3.1 SÍNTESE FOTOINDUZIDA DE CALCOGENOACETILENOS

De posse dos materiais de partida 1-bromoetilbenzeno e disseleneto de difenila (PhSeSePh), realizou-se uma série de testes reacionais para a obtenção do selenoacetileno utilizando a irradiação luminosa como fonte de energia para a reação (Esquema 12).



Esquema 12: Reação estudada para formação do selenoacetileno.

Para formação dos radicais no bromoacetileno e disseleneto de fenila, primeiramente foi avaliada a relação estequiométrica entre os dois substratos modelo (Tabela 3), com isso manteve-se a potência do fotoreator constante (100 W) e o tempo reacional de 40 minutos. Além disso, foi escolhido o DCM

como solvente para os testes iniciais de otimização reacional, com base no trabalho de Weber e colaboradores, anteriormente citado. A conversão obtida da reação para formação do selenoacetileno foi acompanhada pela técnica de Cromatografia Gasosa com detector por Ionização de Chama (GC-FID) utilizando mesitileno como padrão interno de referência.

Tabela 3. Testes relativos a estequiometria dos substratos modelo para obtenção do selenoacetileno.

Entrada	Bromoalcino (mmol)	PhSeSePh (mmol)	Hv	Tempo (min)	Conversão (%)
1	0,1	0,1	Azul (100 W)	40	16
2	0,2	0,1	Azul (100 W)	40	23
3	0,3	0,1	Azul (100 W)	40	47
4	0,6	0,1	Azul (100 W)	40	43

* Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio.

Inicialmente, na entrada 1, obtivemos uma conversão máxima de 16 %, em um período reacional de 40 minutos de reação, quando relações molares iguais para os substratos foram utilizadas (bromoalcino 0,1 mmol: 0,1 mmol de PhSeSePh). Posteriormente, ao dobrar a quantidade de alcino não foi observado mudança significativa na conversão ao produto, apenas um pequeno acréscimo, passando a 23 %. Nas entradas 3 e 4 ao utilizar-se ainda mais excesso de alcino 0,3 mmol e 0,6 mmol, respectivamente, houve um acréscimo na conversão do produto. Primeiramente utilizando 0,3 mmol forneceu 47 % de conversão para o selenoacetileno de interesse. Na busca de melhorias nos dados de conversão para o produto, utilizou-se 0,6 mmol de bromoalcino. No entanto, foi observado um decréscimo para 43% do produto. Para os testes iniciais envolvendo a relação estequiométrica dos substratos, a melhor condição para essa seria o emprego de 0,3 mmol do bromoalcino e 0,1 mmol do disseleneto de fenila.

De posse da estequiometria estabelecida para a reação, foi avaliado a influência da fonte luminosa (Tabela 4), variando a potência e também os comprimentos de onda em um período reacional de 40 minutos.

Tabela 4: Estudo da influência da lâmpada para obtenção do selenoacetileno.

Entrada	Bromoalcino (mmol)	PhSeSePh (mmol)	hv	Tempo (min)	Conversão (%)
1	0,1	0,3	Azul (100 W)	40	47
2	0,1	0,3	Azul (50 W)	40	8
3	0,1	0,3	Branco (100 W)	40	9
4	0,1	0,3	UV (50 W)	40	-
5	0,1	0,3	UV (50 W)	4 horas	40

* Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio.

Com os melhores dados de estequiometria (Entrada 1) prosseguiu-se o estudo utilizando-se metade da potência (50 W) para observar a formação do produto em um sistema de menor energia (Entrada 2). Dessa maneira, houve um decréscimo muito significativo, de 47% para 8 %. Já na entrada 3, buscou-se ampliar a faixa de comprimento de onda ao utilizar um LED Branco de 100 W. Assim como comparado com a diminuição mencionada para o LED azul de 50 W, também foi observado um grande decaimento na conversão do selenoacetileno quando utilizado LED branco de 100 W, de 47% para apenas 9%. Nas entradas 4 e 5, utilizou-se uma lâmpada UV de 50 W e em ambos os testes, verificando-se que não havia formação do produto em 40 minutos (Entrada 4), aumentou-se o tempo reacional para 4 horas (Entrada 5), levando a um máximo de conversão de 40 % do selenoacetileno. Com os estudos relacionados ao tipo de lâmpada e potência utilizada, destaca-se o LED Azul de 100 W (Entrada 1) como fonte luminosa ideal.

De acordo com as melhores condições estequiométricas, e fonte luminosa utilizada, a próxima variável estudada foi a variação dos solventes para a reação. Dessa maneira, foram avaliados os solventes: DCM, DMF, MeCN, THF e DMSO, mantendo as melhores condições já estabelecidas em experimentos anteriores (Tabela 5).

Tabela 5: Escopo de solventes para obtenção do selenoacetileno.

Entrada	Solvente	Tempo (min)	Conversão (%)
1	DCM	40	47
2	DMF	40	42
3	DMF	4 horas	67
4	DMF	6 horas	70
5	DMF	24 horas	72
6	MeCN	40	20
7	MeCN	4 horas	41
8	THF	40	58
9	DMSO	40	50
10	DMSO	4 horas	66

* Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio.

No estudo de solvente, o primeiro solvente testado foi a dimetilformamida (DMF) nos tempos de 40 minutos (Entrada 2) e 4 horas de reação (Entrada 3), obtendo-se 42% e 67% de conversão, respectivamente. Com isso, observou-se que nas melhores condições reacionais houve um decréscimo no rendimento, porém, com aumento no tempo reacional para 4 horas a reação apresentou máximo de 67% de conversão para o selenoacetileno. Visando melhores resultados nos dados de conversão, a reação modelo foi acompanhada durante 6 horas (Entrada 4), e observou-se que houve um pequeno aumento na conversão, passando a 70 %. Ao final, a reação foi conduzida ainda por um período de 24 horas, em DMF como solvente, levando a um aumento pouco significativo de conversão para 72 % (Entrada 5). As entradas 6 e 7 são referentes ao emprego de acetonitrila (MeCN) como solvente da reação, de forma similar aos outros solventes (DCM e DMF), sendo testado nos tempos de 40 minutos e 4 horas, respectivamente. Diferentemente dos rendimentos obtidos para o DMF, a acetonitrila demonstrou um decréscimo na conversão do produto para os dois tempos reacionais testados. Na entrada 8, com a utilização de tetrahydrofurano (THF) como solvente no tempo reacional de 40 minutos, foi observada a conversão de 56 % no selenoacetileno, ressaltando que foi o experimento onde ocorreu o maior consumo de disseleneto de fenila

(96%). Nas entradas 9 e 10, foi empregado dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente, e, de forma análoga aos outros, também foi testado nos dois tempos reacionais, 40 minutos (Entrada 9) e 4 horas (Entrada 10), obtendo-se conversão de 50% e 66 % para o selenoacetileno.

Com os estudos realizados quanto à variação no escopo de solventes, a tabela 6 demonstra testes dos melhores com a estequiometria 1:1 dos substratos modelo, aumentando três vezes a quantidade de disseleneto utilizada.

Tabela 6. Estudo relacionando os melhores solventes com aumento na quantidade de disseleneto de fenila.

Entrada	Bromoalcino (mmol)	PhSeSePh (mmol)	Solvente	Tempo (min)	Conversão (%)
1	0,3	0,3	DMF	40 min	14
2	0,3	0,3	DMF	4 horas	30
3	0,3	0,3	THF	40 min	18
4	0,3	0,3	THF	4 horas	30

* Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio.

Com os testes realizados para os dois melhores solventes, DMF e THF, nos tempos de 40 minutos e 4 horas, foi possível concluir que é preciso adicionar menores quantidades de disseleneto de fenila, mais precisamente é necessário seguir relação estequiométrica já estabelecida em condições anteriores.

Com as condições reacionais previamente estabelecidas referentes à estequiometria, fonte luminosa e, por último, com as considerações feitas para o efeito do solvente, a tabela 7 objetivou estudar a relação entre a concentração (volume de DMF) e a conversão no produto de interesse. Nesse sentido, todas as outras variáveis reacionais não foram alteradas.

Tabela 7. Estudo da concentração da reação.

Entrada	DMF (mL)	Conversão (%)
1	1	67
2	0,5	63
3	0,3	55
4	1,5	45
5	2	43

* Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio.

Ao avaliar os dados de volume de solvente, nota-se que a melhor concentração para a reação é de 0,1M, de acordo com a entrada 1 que utiliza 1 mL de DMF, com 67 % de conversão do selenoacetileno de interesse. Testes demonstraram que quando foi utilizado menor volume de solvente(Entradas 2 e 3), os rendimentos foram menores, assim como para maiores volumes de solvente (Entradas 4-5), sendo utilizados 1,5 mL e 2,0 mL de DMF, com conversões de 45% e 43%, respectivamente. Essa diminuição pode estar relacionada com a maior dispersão da luz pelo solvente ou para os menores volumes, com relação a total solubilidade e passagem de luz pela mistura reacional.

Além disso, alguns experimentos adicionais foram realizados (Tabela 8). Entre eles, a substituição do haloalcino, ao invés do 1-bromo-2-etinilbenzeno utilizou-se o 1-iodo-2-etinilbenzeno. E adicionalmente, foi realizado um teste utilizando Eosina Y (5 mol %) como fotocatalisador da reação visando melhores resultados de conversão.

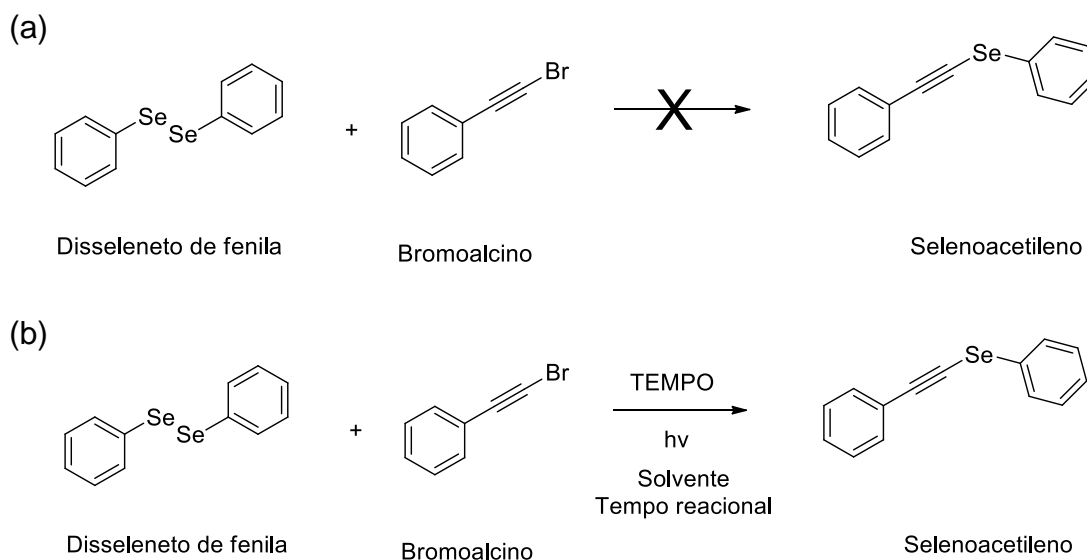
Tabela 8: Comparação entre a reatividade dos haloalcinos para a obtenção do selenoacetileno.

Entrada	Haloalcino X: Br, I (mmol)	PhSeSePh (mmol)	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%)
1	I (0,3)	0,1	THF	4	52
2	I (0,3)	0,1	DMF	4	34
3*	Br (0,3)	0,1	DMF	4	27

* Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio..

Com o objetivo de comparar o iodoalcino ao bromoalcino, pode-se observar pelas entradas 1 e 2 que, nas melhores condições reacionais, além de avaliar os dois melhores solventes estudados para o bromoalcino, houve uma diminuição na conversão em 52% e 34%, respectivamente. A entrada 3 refere-se à utilização da Eosina Y, um fotocatalisador amplamente empregado, na qual a máxima conversão nas melhores condições reacionais foi de 27%.

Por fim, para propor um mecanismo da reação, foram realizados dois últimos testes: (a) reação na ausência de fonte luminosa e (b) empregando TEMPO (Esquema 13), o qual tem como principal função atuar como inibidor radicalar. Para isso, vale ressaltar que da melhor condição reacional obtida (DMF, LED Azul (100 W), 0,3 mmol de bromoalcino e 0,1 mmol de disseleneto de fenila, 4 horas), verificou-se a dependência da reação com a luz, além da adição do TEMPO para verificar se a reação passa por um mecanismo radicalar. Obtidos os dados, verificou-se que a reação é dependente da luz, uma vez que na sua ausência não foi observado a formação de nenhum produto. Além disso, com a adição do TEMPO (4 equivalentes), a conversão da reação passou para um rendimento < 5 %. Com base nos resultados obtidos a formação do selenoacetileno se dá via radical a partir da fotoindução dos substratos.



Esquema 13: (a) reação sem utilização da luz e (b) reação com adição de TEMPO.

O composto selenoacetileno foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C . Pelo espectro de RMN de ^1H (Figura 21), observou-se os sinais característicos na região dos hidrogênios aromáticos, com um multipeto entre 7,59 e 7,57ppm, referente aos hidrogênios *orto* dos grupos fenila; um multipeto entre 7,50 ppm e 7,48 ppm, referente aos hidrogênios *meta* e *para* dos grupos fenila; e um multipeto entre 7,34 e 7,23 ppm, referente aos hidrogênios em *para* dos grupos

fenila. No espectro de ^{13}C (Figura 22), notou-se o desaparecimento do sinal dos carbonos hibridizados em sp presentes no 1-bromo-2-etinilbenzeno, e o aparecimento de seis sinais na região dos aromáticos, referente aos carbonos dos grupos fenila ligados ao selênio.

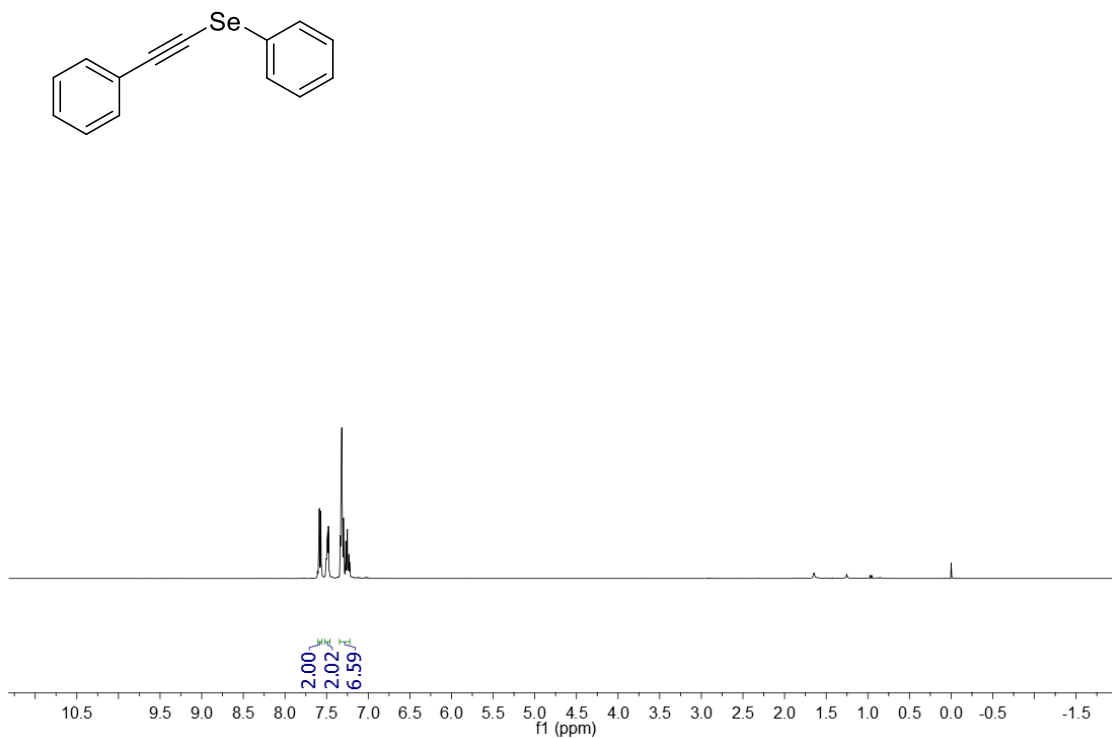


Figura 21: Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 (400 MHz) do compostosselenoacetileno.

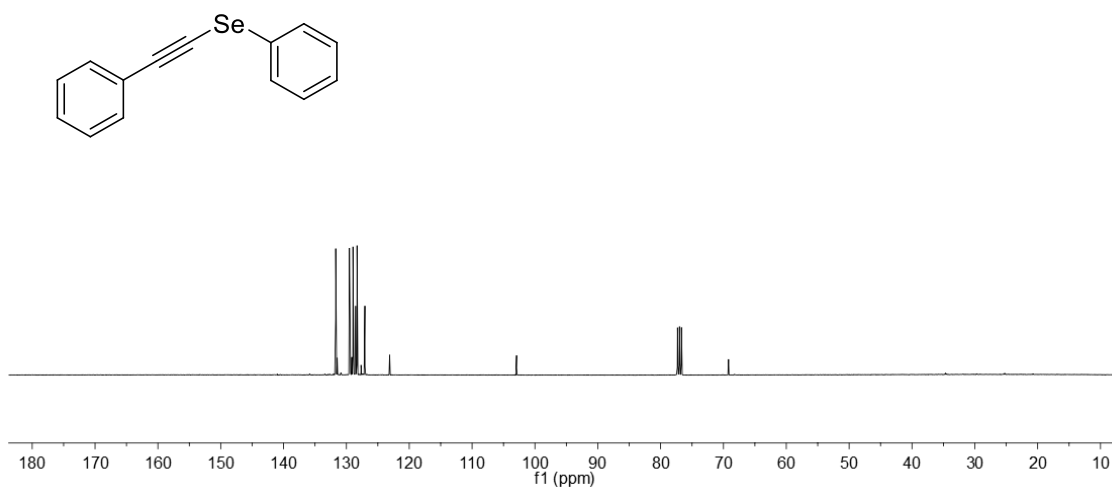
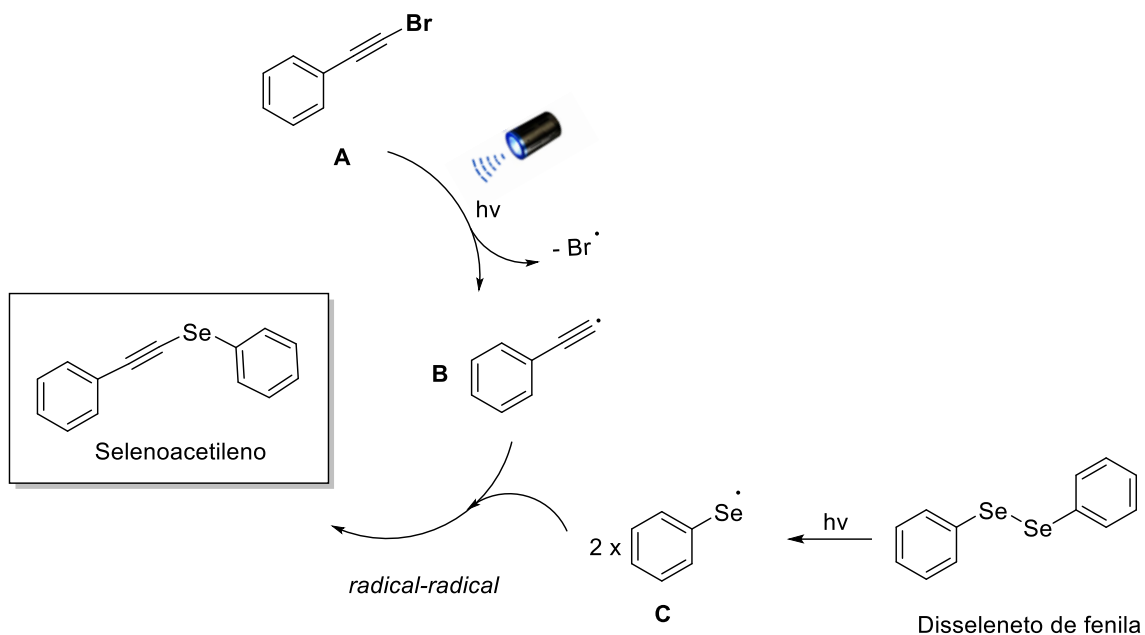


Figura 22: Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 (100 MHz) do compostosselenoacetileno.

A partir dos resultados obtidos e dados da literatura, propõe-se um mecanismo plausível para esta reação no esquema 14.



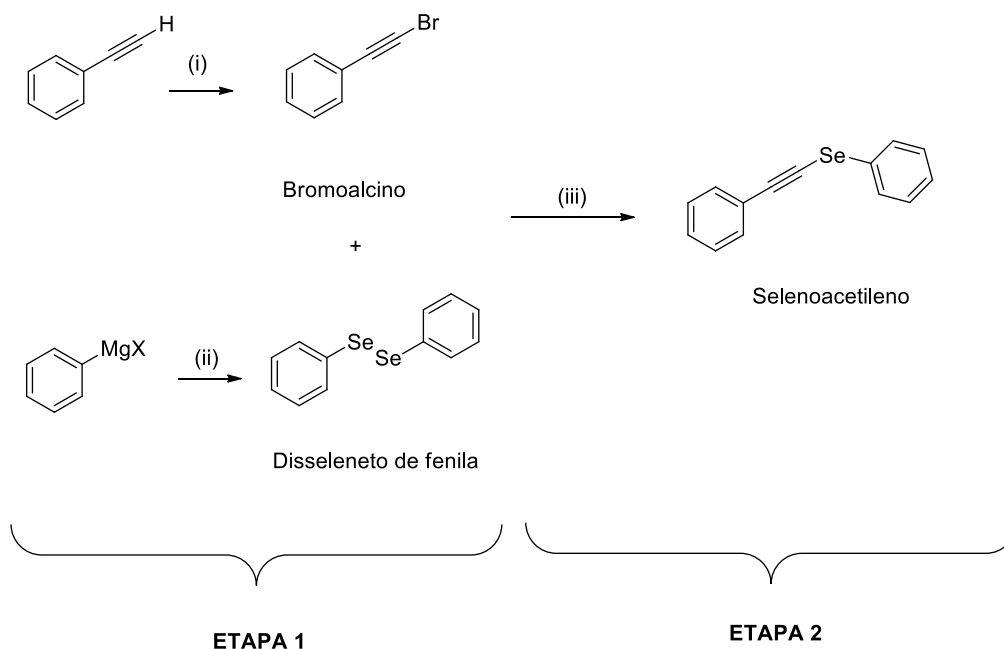
Esquema 14: Plausível mecanismo para formação do selenoacetileno.

Primeiramente, o alcino absorve energia luminosa formando o radical no C(sp) conforme ilustrado no intermediário B. Paralelamente a esse ciclo, o disseleneto de difenila através da clivagem homolítica gera os respectivos radicais em C. Ao final do ciclo catalítico ocorre anulação entre os radicais formando o selenoacetileno de interesse.

4 AVALIAÇÃO DOS CUSTOS

Neste tópico é apresentada uma estimativa dos custos necessários para a síntese de 5 g do composto selenoacetileno.

Nos cálculos de precificação foram considerados os rendimentos obtidos nas etapas 1, 2 e 3 (Esquema 13). Para avaliação dos custos do processo foram cotados preços de materiais, equipamentos, reagentes e serviços. Alguns itens considerados como básicos para qualquer laboratório, como: tubos para reação, balões volumétricos, espátulas, pinças, água destilada, entre outros itens básicos, não foram adicionados aos custos porque não precisariam ser adquiridos caso desejasse implementar este método em um laboratório. A produção do composto será avaliada a partir de duas etapas: (Etapa 1) A primeira referente aos custos na obtenção dos materiais de partida, 1-bromo-2-etinilbenzeno(i) e disseleneto de fenila (ii), e (Etapa 2) a segunda referindo-se a formação do selenoacetileno (iii), obtido através de um procedimento fotoinduzido.



Esquema 15: Esquema reacional correlacionando as etapas com a quantidade de produto necessário para produção de 5g do selenoacetileno.

4.3 CUSTOS ETAPA 1:

4.3.1 SÍNTESE DO BROMOALCINO

Lista de reagentes utilizados:

Fenilacetileno:

Marca: Sigma-Aldrich®

Descrição: Reagente ACS, ≥98.0% / CAS: 536-74-3

Quantidade: 100 mL

Preço (R\$): 804,00

Quantidade utilizada: 12,70 mL. Custo no projeto: R\$101,60.

Nitrato de prata:

Marca: Sigma-Aldrich®

Descrição: Reagente ACS, ≥99.0% / CAS: 7761-88-8

Quantidade: 100 g

Preço (R\$): 501,00

Quantidade utilizada: 0,98 g. Custo no projeto: R\$4,90.

N-Bromosuccinimida (NBS):

Marca: Sigma-Aldrich®

Descrição: ReagentePlus ≥99.0% / CAS: 128-08-5

Quantidade: 250 g

Preço (R\$): 306,00

Quantidade utilizada: 24,71 g. Custo no projeto: R\$30,25.

Acetona P.A :

Marca: Merck

Descrição: ACS $\geq 99.0\%$ / CAS: 67-64-1

Quantidade: 1 L

Preço (R\$): 69,61

Quantidade utilizada: 385 mL. Custo no projeto: R\$26,80.

Hexano :

Marca: Neon

Descrição: ACS $\geq 99.0\%$ / CAS: 109-99-9

Quantidade: 1 L

Preço (R\$): 16,00

Quantidade utilizada: 300 mL. Custo no projeto: R\$ 4,80.

Custos para síntese do bromoalcino: R\$168,35.

4.3.2 SÍNTESE DO DISSELENETO

Bromobenzeno:

Marca: Sigma-Aldrich®

Descrição: ReagentePlus, $\geq 98.0\%$ / CAS: 108-86-1

Quantidade: 100 mL

Preço (R\$): 170,00

Quantidade utilizada: 6,05 mL. Custo no projeto: R\$ 10,30.

Magnésio (Mg) :

Marca: Sigma-Aldrich®

Descrição: ReagentePlus, em fitas, $\geq 98.0\%$ / CAS: 108-86-1

Quantidade: 25g

Preço (R\$): 800,00

Quantidade utilizada: 1,52 g. Custo no projeto: R\$ 48,64

Selênio (Se):

Marca: Sigma-Aldrich®

Descrição: ReagentePlus, pó, $\geq 99.0\%$ / CAS: 7782-49-2

Quantidade: 20g

Preço (R\$): 1.152,00

Quantidade utilizada: 4,51 g. Custo no projeto: R\$ 259,77

Tetrahidrofurano (THF) :

Marca: Neon

Descrição: ACS ≥99.0% / CAS: 109-99-9

Quantidade: 1 L

Preço (R\$): 46,00

Quantidade utilizada: 115 mL. Custo no projeto: R\$ 5,29.

Acetato de Etila:

Marca: Neon

Descrição: ACS ≥99.0% / CAS: 109-99-9

Quantidade: 1 L

Preço (R\$): 15,00

Quantidade utilizada: 100 mL. Custo no projeto: R\$ 1,50.

Hexano :

Marca: Neon

Descrição: ACS ≥99.0% / CAS: 109-99-9

Quantidade: 1 L

Preço (R\$): 16,00

Quantidade utilizada: 100 mL. R\$ 1,60

Sulfato de magnésio (MgSO₄) :

Marca: Sigma-Aldrich®

Descrição: Sólido branco, pureza ≥99.0% / CAS: 7487-88-9

Quantidade: 500 g

Preço (R\$): 300,00

Quantidade utilizada: 10 g. Custo no projeto: R\$ 6,00

Custos para síntese do disseleneto de fenila: R\$ 333,10

4.4 CUSTOS ETAPA 2:

4.4.1 CUSTOS DO FOTOREATOR

Cooler:

Marca: Storm

Quantidade: 1

Preço (R\$): 13,09

Quantidade utilizada: 2. Custo no projeto: R\$26,18

LED Azul :

Marca: Briwax

Descrição: Holofote – Super LED (50 W), Bivolt, Vida útil: 30.000 horas

Quantidade: 1

Preço (R\$): 51,10

Quantidade utilizada: 2. Custo no projeto: R\$102,20

Dimetilformamida (DMF):

Marca: Moderna

Descrição: ACS $\geq 99.0\%$ / CAS: 68-12-2

Quantidade: 1 L

Preço (R\$): 34,18

Quantidade utilizada: 350mL Custo no projeto: R\$12,00

Hexano :

Marca: Neon

Descrição: ACS $\geq 99.0\%$ / CAS: 109-99-9

Quantidade: 1 L

Preço (R\$): 16,00

Quantidade utilizada: 300 mL. Custo no projeto: R\$4,80.

Custos para síntese do disselenetoselenoacetileno: R\$145,18.

4.5 CUSTOS TOTAIS

Considerando que um químico irá demorar para realizar as reações um período de 64 horas, e que seu salário seja de R\$ 4000,00 mensais, o custo da mão de obra será de R\$ 1600,00. O custo total do projeto, conforme as contas abaixo é de R\$ 2.246,63.

$4000,00$ (salário) / 160 h (carga horário mensal) = $R\$ 25,00/h$ x 64 h (tempo estimado de execução do projeto) = $1600,00$ + $646,63$ (valor total dos reagentes gastos) = $R\$ 2.246,63$.

Levando em consideração custos com a manutenção dos equipamentos, impostos e taxas, o preço para a produção de 5 g do composto pode chegar a 2,5 vezes o custo total do projeto, gerando um valor de $R\$ 5.616,57$.

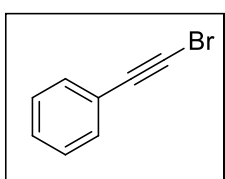
5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e conforme o objetivo do trabalho foi possível empregar o uso de luz visível na síntese do selenoacetileno a partir do bromoalcino e disseleneto de fenila, em condições brandas de reação e com reagentes de baixo custo, podendo se considerar uma metodologia dentro dos princípios da Química Verde, uma vez que é utilizada uma fonte de energia renovável para o sistema. Assim, foi obtido o produto de interesse em até 67 % de conversão, com 56 % de rendimento isolado. Nesse contexto, a nova rota sintética proposta demonstra ser uma alternativa interessante e inovadora quando comparada aos métodos descritos na literatura. Além disso, a partir dos experimentos e técnicas realizadas, foi possível elaborar uma proposta mecanística para a formação fotoinduzida do selenoacetileno.

6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

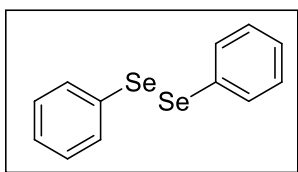
Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker 500 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) estão descritos em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno. Foram colocados entre parênteses a multiplicidade e o número de hidrogênios deduzidos a parte da integral relativa.

6.31-BROMO-2-FENILACETILENO



Em um balão de 50 mL, adicionou-se acetona (10 mL), fenilacetileno (3 mmol; 32 μL), AgNO_3 (0,15 mmol; 0,025 g) e NBS (3,6 mmol; 0,64 g). A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 4 h. Em seguida, filtrou-se essa mistura. Evaporou-se o filtrado e o produto foi purificado através de cromatografia em coluna de sílica, utilizando hexano como eluente e obtendo-se um óleo amarelo. Rendimento de 92 % (0,49 g). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,46-7,43 (m, 2 H) ;(7,34-7,28 (m. 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ :132,01; 128,68; 128,33; 122,72; 80,05; 49,61.

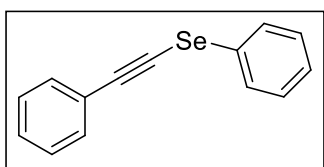
6.4 DISSELENETO DE FENILA



Em um balão tritubular de 250 mL, equipado com condensador de refluxo e funil de adição, sob agitação magnética, adicionou-se magnésio metálico (54 mmol) e alguns cristais de iodo. O sistema foi então flambado sob atmosfera de Argônio e adicionou-se THF anidro (50 mL). Em seguida adicionou-se aproximadamente 17 % de uma solução de bromobenzeno (50 mmol). Nesse momento, a mistura reacional passa de uma coloração amarelada transparente, caracterizando o ponto de viragem e o início da formação do reagente de Grignard. Após a troca de cor, foi adicionado gota a gota, o restante da solução do haleto em THF. A reação foi agitada à temperatura ambiente até que todo magnésio fosse consumido. Após, o selênio elementar é adicionado (50 mmol) em pequenas porções. A reação foi levada

ao refluxo por aproximadamente 1 hora. Depois disso, o balão foi resfriado e adicionado NH_4Cl para neutralização do meio reacional. Deixou-se a mistura sob agitação à atmosfera aberta (overnight). A solução resultante foi extraída com acetato de etila, fase orgânica seca com sulfato de magnésio, filtrado e o solvente evaporado no rotaevaporador. Por fim, foi realizada uma recristalização em hexano e obteve-se um sólido amarelo. Rendimento: 60 % (30 mmol) RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : RMN ^1H (100 MHz, CDCl_3) δ :

6.5 SELENOACETILENO



Em um frasco, devidamente seco e flambado, adicionou-se DMF (1 mL), 1-bromo-2-etinilbenzeno (0,3mmol; 0,0540 g), e disseleneto de fenila (0,1 mmol; 0,0312 g) e levou-se ao fotoreator (Figura 24). A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 4 h sob irradiação luminosa por um LED Azul (100 W). Decorrido o tempo reacional, foi realizada extração com acetato de etila. O produto foi purificado através de coluna cromatográfica de sílica, utilizando hexano como eluente e obtendo-se um óleo amarelo. Rendimento de 56 % (0,49 g). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,59-7,57 (m, 2H), 7,50-7,48 (m, 2H), 7,34-7,23 (m, 6H).RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ :131,71; 129,53; 128,97; 128,87; 128,54; 128,32; 127,07; 123,13; 102,94; 69,20.

(a)



(b)

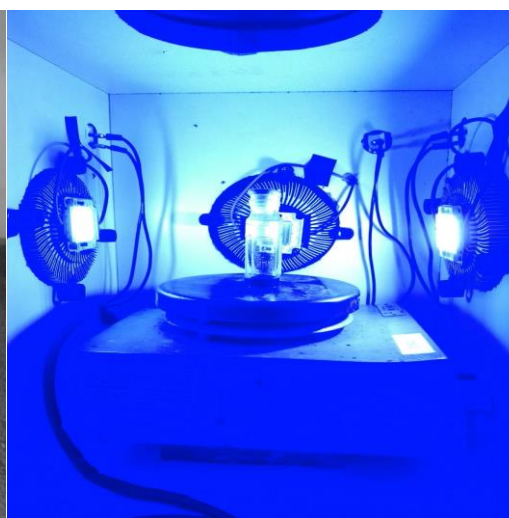


Figura 24: (a) Reator fotoquímico utilizado no desenvolvimento do trabalho (b) Ilustração do procedimento experimental.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GODOI, M; et al. An efficient synthesis of alkynyl selenides and tellurides from terminal acetylenes and diorganyldiselenides or ditellurides catalyzed by recyclable copper oxide nanopowder. **Tetrahedron Letters**, v. 68, p. 10426-10430, 2012.
2. GRONOWITZ, S.; HORNFLD, A. **Thiophenes**. 1 ed. Oxford: Elsevier, 2004. 967p.
3. COELHO, F. L.; New arylselenanylpyrazole-copper catalysts: Highly efficient catalytic system for C-Se and C-S coupling reactions. **Catalysis Communications**, v. 121, p. 19-26, 2019.
4. SACRAMENTO, M.; et. al. Synthesis of alkynyltellurides mediated by K₃PO₄ and DMSO. **New Journal of Chemistry**, v. 43, p. 11091-11098, 2019.
5. STEIN, A. L.; BILHERI, F. N.; ZENI, G.; Application of Organo Selenides in the Suzuki, Negishi, Sonogashira and Kumada Cross-Coupling Reactions. **Chemical Communications**, v. 00, p. 1-3, 2013.
6. COLLINS, S. K.; et.al. Photochemical Dual-Catalytic Synthesis of Alkynyl Sulfides. **Angewandte International Edition Chemie**, v. 56, p. 12255-12259, 2017.
7. NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G; ROCHA, J. B. T.; Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Pharmacology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 6255-6285, 2004.
8. MUGESHI, G.; MONT, W.; SIES, H.; Chemistry of Biologically Important Synthetic Organoselenium Compounds. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 2125-2179, 2001.
9. MUGESHI, G.; MONT, W.; SIES, H.; Chemistry of Biologically Important Synthetic Organoselenium Compounds. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 2125-2179, 2001.
10. HEREDIA, A. A; PEÑEÑORY, A. B.; Transition-metal-free one-pot synthesis of alkynyl selenides from terminal alkynes under aerobic and sustainable conditions. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 13, p. 910-918, 2017.
11. YANG, D. Y.; HUANG, D. Y.; Stereoselective synthesis of conjugated alkydienes via the palladium-catalyzed coupling reaction of (Z)- or (E)-alkenylboranes with (Z)- or (E)-2-halo-1-(alkylseleno)ethenes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 543, p. 165-169, 1997.
12. NARANGODA, C. J; et al. Accessing the Rare Diazacyclobutene Motif. **Organic Letters**, v. 20, p. 8009-8013, 2018.
13. STEIN, A. L.; BILHERI, F. N.; ZENI, G.; Application of Organo Selenides in the Suzuki, Negishi, Sonogashira and Kumada Cross-Coupling Reactions. **Chemical Communications**, v. 00, p. 1-3, 2013.
14. TIECCO, M.; et.al. Synthesis of Substituted Se-Phenyl Selenocarboxylates from Terminal Alkynes. **European Journal of Chemistry**, v. 16, p. 3447-3458, 2004.

15. MANARIN, F.; ROEHRS, J. A.; GAY, R. M.; BRANDÃO, R.; MENEZES, P. H.; NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G. **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, p. 2153–2162, 2009.
16. DING, S. et. al. Highly Regio- and StereoselectiveHydrosilylation of Internal Thioalkynes under Mild Conditions. **Angewandte International Edition Chemie**, v. 54, p. 5632–5635, 2015.
17. BRAGA, A. L.; RODRIGUES, O.E.D.; AVILA, E.; SILVEIRA, C.C. Synthesis of Thioesters from Thioacetylenes. **Tetrahedron Letters**, v. 39, p. 3395-3396, 1998.
18. TAHARA, Y.; MATSUBARA, R.; SHIBATA, T. [2+2+2] Cycloaddition of Sulfanylbenzene-Tethered Dienes with Alkynes for the Synthesis of Multi-Substituted Dibenzothiophene Derivatives. **Heterocycles**, v. 90, p. 1094–1110, 2015.
19. DING, S.; JIA, G.; SUN, J. Iridium-Catalyzed Intermolecular Azide-Alkyne Cycloaddition of Internal Thioalkynes under Mild Conditions. **Angewandte International Edition Chemie**, v. 53, p. 1877-1880, 2014.
20. MANARIN, F.; ROEHRS, J. A.; GAY, R. M.; BRANDÃO, R.; MENEZES, P. H.; NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G. **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, p. 2153–2162, 2009.
21. AL-HASSAM, M.I.; Hydroalumination and bromination of 1-(phenylselenyl)1-alkynes. **Synthetic communications**, v. 31, p. 3027–3030, 2001.
22. BRAGA, A. L.; RODRIGUES, O.E.D.; MARTINS, T.L.C.; SILVEIRA, C.C. Synthesis of chalcogenol esters chalcogenoacetylenes. **Tetrahedron Letters**, v. 39, p. 3297-3300, 2001.
23. AVERSA, M.C.; BARATUCCI, A.; BONACCORSI, P.; TEMPERINI, A. Regio- and Stereocontrolled Synthesis of (Z)- α -(Phenylseleno)sulfinyl and –sulfonyl Alkenes via Sulfenic Acids, and a Study of their Reactivity. **European Journal of Chemistry**, v. 28, p. 5688-5673, 2011.
24. RAMPON, D.S.; Chalcogenoacetylenes obtained by Indium (III) Catalysis: Dual Catalytic Activation of DiorganoDichalcogenides and Csp-H bonds. **European Journal of Chemistry**. v. 5, p. 7066-7070, 2011
25. SACRAMENTO, M.; MENEZES, L.; GOLDANI, B.; PERIN, G.; SILVA, M.S.; BARCELLOS, T.; ALVES, D.; Synthesis of alkynyltellurides mediated by K_3PO_4 and DMSO. **New journal of Chemistry**. v. 43, p. 11091-11098, 2019.
26. (a) KUNDU, D.; MUKHERJEE, N.; RANU, B.C. A general and green procedure for the synthesis of organochalcogenides by $CuFe_2O_4$ nanoparticle catalysed coupling of organoboron acids and dichalcogenides in PEG-400. **RSC Advances**. v. 3, p. 117-125, 2013. (b) GODOI, M.; et al. An Efficient synthesis of alkynyl selenides and tellurides from terminal acetylenes and diorganyldiselenides or ditellurides catalyzed by recyclable copper oxide nanopowder.

27. SACRAMENTO, M.; MENEZES, L.; GOLDANI, B.; PERIN, G.; SILVA, M.S.; BARCELLOS, T.; ALVES, D.; Synthesis of alkynyltellurides mediated by K_3PO_4 and DMSO. **New Journal of Chemistry**. v. 43, p. 11091-11098, 2010.
28. YOON, T.P.; ISCHAY, M.A.; DU, J. Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. **Nature Chemistry**. v. 2, p. 527-534, 2008.
29. LENARDAO, E.J. *et al.* "Green Chemistry" Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**. Brasil, v. 26, p. 123-129, 2003.
30. HEDELBRANT, D.J. *et al.* Liquid polymers as solvent for catalytic reductions. **Green Chemistry**, v. 8, p. 807-815, 2006.
31. SHARMA, S.; SHARMA, A. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 17, p. 4384-4405, 2019.
32. ALMEIDA, A.M.; ALMEIDA, V.M.; AMARANTE, G.W. Recentes aplicações em síntese orgânica de catálise fotoredox mediada por luz visível. **European Journal of Chemistry**. v. 5, p. 7066-7070, 2011.
33. DALBERTO, B.T. Síntese de alfa-selenocetonas promovidas por fotoindução. **Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil**, 2019.
34. OHTANI, B. Photochemistry Reviews. **Journal of Photochemistry Chemistry and Photobiology**. v. 11, p. 157, 2011.
35. NACSA, E.D.; MACMILLAN, D.W.C.J. Spin-Center Shift-Enabled Direct Enantioselective alfa-Benzoylation of aldehydes with alcohols. **Journal of American Chemical Society**. v. 113, p. 5322-5329, 2013.
36. WANG, C.; ZHAN, L. Catalytic enantioselective organic transformations via visible light photocatalysis. **Organic Chemical Frontiers**. v. 2, p. 179-186, 2015.
37. KONIG, B. Photocatalysis in Organic Synthesis- Past, Present and Future. **European Journal of Chemistry**. v. 15, p. 1979-1981, 2017.
38. MARZO, L.; PAGIRE, S.K.; REISER, O.; KONIB, B. Visible-light photocatalysis: does it make a difference in organic synthesis? **Angewandte International Edition Chemie**, v. 57, p. 10034-10072, 2018.
39. MARZO, L.; PAGIRE, S.K.; REISER, O.; KONIB, B. Visible-light photocatalysis: does it make a difference in organic synthesis? **Angewandte International Edition Chemie**, v. 57, p. 10034-10072, 2018.
40. CANO-YELO, A.; DERONZIER, A. REISER, O.; KONIB, B. Photocatalysis of the Pschorr reaction by tris-(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) in the phenanthrene series **Journal of Chemical Society**, v. 2, p. 1093-1098, 1984.
41. COLLINS, S. K.; *et al.* Photochemical Dual-Catalytic Synthesis of Alkynyl Sulfides. **Angewandte International Edition Chemie**, v. 56, p. 12255-12259, 2017.
42. BACH, T.; HEHN, J.P. Photochemical reactions as key steps in natural products synthesis. **Angewandte International Edition Chemie**, v. 50, p. 1000-1045, 2011.

- 43.** BACH, T.; HEHN, J.P. Photochemical reactions as key steps in natural products synthesis. **Angewandte International Edition Chemie**, v. 50, p. 1000-1045, 2011.
- 44.** GRIESBECK, A.G.; HOFFMANN, N.; WARZECHA, K. Photoinduced-Electron-Transfer Chemistry: From studies on PET Prozesse to applications in natural products Synthesis. **American Chemical Society**, v. 40, p. 128-140, 2007.
- 45.** WEBER, A.C.H.; COELHO, F.L.; AFFELDT, R.F.; SCHNEIDER, P.H. Visible-Light Promoted Stereoselective Arylselanyl Functionalization of Alkynes. **European Journal of Chemistry**. v. 15, p. 6738-6742, 2018