

Selenilação de Estirenos Catalisada por Iodo: Um método Simples, Rápido, Eficiente e Livre de Solvente

Juliano B. Azeredo (PG), André A. Vieira* (PQ), Marcelo Godoi (PQ) e Antônio Luiz Braga (PQ)
[*julianoquimico@yahoo.com.br](mailto:julianoquimico@yahoo.com.br)

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC.

Palavras Chave: Catálise, Iodo, selênio.

Introdução

Nos últimos anos, a química de compostos derivados de selênio tem sido desenvolvida como uma importante ferramenta sintética, especialmente após a descoberta da reação de eliminação de selenóxido no início de 1970. Além disso, vários reagentes contendo selênio têm sido empregados em diversas transformações sintéticas úteis como selenilações, selenociclações, rearranjos 2,3-sigmatrópico, além de sua conhecida importância biológica.¹

Nesse contexto, a funcionalização de alcenos com reagentes de selênio oferece é um método versátil em síntese orgânica, em especial para a reação de metoxiselenilação. Espécies de selênio eletrofílico são poderosos reagentes e podem facilmente reagir com duplas ligações para gerar produtos de adição correspondentes, com a entrada concomitante do nucleófilo.² A reação de selenilação é ilustrada na **Figura 1**.

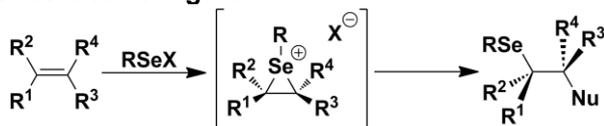


Figura 1. Selenilação de alcenos.

As reações de selenilação geralmente consistem de dois passos, o primeiro envolvendo formação da espécie eletrofílica RSeX e o segundo a formação do intermediário selenirânico a partir do alceno, com posterior ataque do nucleófilo.³ O primeiro passo pode ser realizado a partir da reação de um disseleneto com cloro ou bromo, porém esse método é um tanto insalubre e requer cuidados especiais.

Nesse trabalho, descrevemos um novo método para reações de selenilação em uma só etapa utilizando o sistema iodo/DMSO como catalizador para preparar a espécie RSeI *in situ*. As reações foram realizadas em micro-ondas e utilizando quantidade equivalente de metanol como nucleófilo.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizada uma série de reações para otimizar as condições da selenilação em micro-ondas utilizando 1,0 mmol de estireno, 0,5 mmol de disseleneto de difenila e 2,0 mmol de metanol. Utilizou-se como sistema catalítico para essa reação 20 mol % de iodo (I₂) e 1,0 mmol de DMSO. A **Tabela 1** mostra a variação dos parâmetros com relação a potência do micro-ondas, temperatura e tempo de reação. Observou-se que a melhor condição para essa reação foi obtida sob 100 watts de potência, 50°C de temperatura e 10 minutos.

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

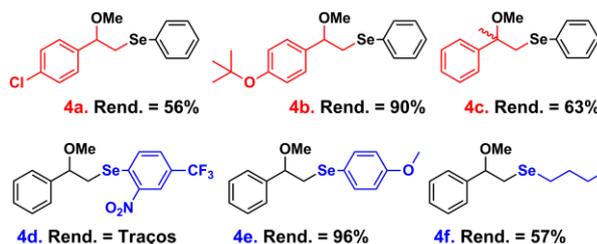
Tabela 1. Otimização da reação de Selenilação.

Reação	MW(W)	T (°C)	Tempo	Rend. (%)
1	100	50	3min	55
2	100	50	5min	78
3	100	50	10min	96
4	100	80	10min	89
5	100	40	10min	80
6	150	50	10min	86
7	50	50	10min	74

Posteriormente, foi sintetizada uma série de selenetos utilizando a melhor condição reacional encontrada e variando ora o estireno, ora o disseleneto. Os produtos preparados via metoxiselenilação e seus rendimentos são apresentados na **Figura 2**.

Os alcenos e disselenetos utilizados na preparação da série de selenetos possuem grupos doadores e retiradores de elétrons e visam identificar o alcance da reação. Os rendimentos apresentados para essas reações variaram de 56-96%. A exceção foi o composto **4d** que foi obtido apenas traços do produto. Todos os compostos foram caracterizados por IV, RMN ¹H / ¹³C e MS.

Figura 2. Moléculas sintetizadas via selenilação.



Conclusões

Em resumo, foi desenvolvida com sucesso uma nova metodologia para realizar reações de metoxiselenilação usando iodo como catalisador. Essa metodologia se mostrou rápida, simples e eficiente, permitindo obter uma ampla variedade de selenetos de arila com elevados rendimentos.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPESC

¹ Wirth, T., *Eur. J. Org. Chem.* 7080, 2011. ² Spichty, M., *J. Am. Chem. Soc.* 120, 3376, 1998. ³ Wirth, T., *Tetrahedron*, 68, 10573, 2012.