

Iodação biomimética de compostos aromáticos catalisada por selênio(IV)

Beatriz C. O. Rocha (IC) e Cristiano Raminelli (PQ)*

Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, Brasil
*raminelli@unifesp.br

Palavras Chave: iodação biomimética, iodofuncionalização, compostos aromáticos iodados

Abstract

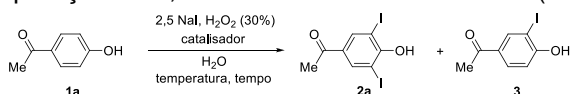
Biomimetic iodination of aromatic compounds catalyzed by selenium(IV)

Iodination of aromatic compounds using NaI and H₂O₂ (30%) has been catalyzed by SeCl₄ which mimics haloperoxidases.

Introdução

Compostos orgânicos iodados podem ser considerados blocos de construção versáteis em síntese orgânica, com aplicação na síntese de produtos naturais,¹ preparação de polímeros² e produção de fármacos.³ Em conformidade, decidimos estudar a reação de iodação de compostos aromáticos, empregando NaI e H₂O₂ (30%), na presença de SeCl₄ como um catalisador comercialmente disponível e economicamente viável, que mimetiza haloperoxidases.⁴

Resultados e Discussão

Inicialmente, submetemos 4-hidroxiacetofenona (**1a**) à reação de iodação, na presença de NaI e H₂O₂ (30%), empregando calcogênio como catalisador, variando as condições reacionais, na tentativa de obter 2,6-diiodo-4-hidroxiacetofenona (**2a**) em um rendimento considerável (Tabela 1).Tabela 1. Otimização das condições para a preparação de 2,6-diiodo-4-hidroxiacetofenona (**2a**).

Exp.	Proc.	Cat. (mol%)	H ₂ O ₂ (equiv.)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend. isolado 2a	Rend. isolado 3
1	A	-	5	t.a.	24	0	10
2	A	Se (5)	5	t.a.	24	0	<5
3	A	Te (5)	5	t.a.	24	0	<5
4	A	SeCl ₄ (5)	5	t.a.	24	0	20
5	A	TeCl ₄ (5)	5	t.a.	24	0	21
6	A	SeCl ₄ (5)	-	t.a.	24	0	0
7	A	SeCl ₄ (10)	5	t.a.	24	13	24
8	A	SeCl ₄ (20)	5	t.a.	24	34	23
9	A	SeCl ₄ (20)	5	t.a.	48	38	23
10	A	SeCl ₄ (20)	5	50	24	37	26
11	B	SeCl ₄ (20)	5	t.a.	24	59	27
12	B	SeCl ₄ (20)	5	50	24	62	26

Procedimento A: Em um balão foram adicionados 4-hidroxiacetofenona (**1a**) (2 mmol), NaI (5 mmol), a quantidade indicada do catalisador apropriado, água destilada (10 mL) e a quantidade indicada de H₂O₂ (30%). A mistura foi submetida à agitação a temperatura ambiente ou 50 °C por 24 ou 48 h. Procedimento B: Em um balão contendo 4-hidroxiacetofenona (**1a**) (2 mmol) e SeCl₄ (20 mol%) em água destilada (7,5 mL) sob agitação foram adicionadas pequenas alíquotas de soluções de NaI (5 mmol em 2,5 mL de água destilada) e de H₂O₂ (30%) (10 mmol em 5 mL de água destilada), a cada 5 min, ao longo de 50 min. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente ou 50 °C por 24 h.

Fazendo uso das condições otimizadas para a reação de iodação de compostos aromáticos, Tabela 1, Exp. 12, iniciamos a avaliação do alcance e das limitações da transformação, empregando diversos compostos fenólicos (**1a-f**) (Tabela 2).

39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Criar e Empreender

Tabela 2. Reação de iodação de compostos aromáticos (**1a-f**).^a

Experimento	Fenol (1)	Iodofenol (2)	Rend. isolado (%)
1			62
2			54
3			93
4			70 ^b
5			57 ^b
6			55 ^b

^aProcedimento reacional: Em um balão contendo o fenol apropriado (**1**) (2 mmol) e SeCl₄ (20 mol%) em água destilada (7,5 mL) sob agitação foram adicionadas pequenas alíquotas de soluções de NaI (5 mmol em 2,5 mL de água destilada) e de H₂O₂ (30%) (10 mmol em 5 mL de água destilada), a cada 5 min, ao longo de 50 min. A mistura foi mantida sob agitação a 50 °C por 24 h. ^bForam empregadas as seguintes soluções: NaI (2,5 mmol em 1,25 mL de água destilada) e H₂O₂ (30%) (5 mmol em 2,5 mL de água destilada).

Para ampliar o escopo da reação de iodação desenvolvida (Tabelas 1 e 2) pretendemos empregar outras classes de compostos aromáticos, a saber: anisóis, anilinas e halobenzenos.

Conclusões

Otimizamos as condições para a preparação de 2,6-diiodo-4-hidroxiacetofenona (**2a**), na presença de NaI e H₂O₂ (30%), empregando SeCl₄ como catalisador, que mimetiza haloperoxidases. Compostos fenólicos iodados (**2**) foram obtidos em rendimentos de 54 a 93%. Posteriormente, anisóis, anilinas e halobenzenos serão submetidos à transformação desenvolvida.

Agradecimentos

À FAPESP pelo suporte financeiro. Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida para B.C.O.R.

¹ Paterson, I.; Davies, R. D. M.; Marquez, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 603.

² Traina, C. A.; Bakus II, R. C.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12600.

³ Hedfors, Å.; Appelqvist, T.; Carlsson, B.; Bladh, L.-G.; Litten, C.; Agback, P.; Grynfarb, M.; Koehler, K. F.; Malm, J. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 3114.

⁴ Higgs, D. E.; Nelen, M. I.; Detty, M. R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 349.