

- ⁷ L. do Amaral "A iodolactonização de ácidos alilacéticos", tese de doutoramento apresentada à Escola Politécnica da USP, 1964.
- ⁸ M. Moura Campos e L. do Amaral *Ark. Pharm., Weinheim*, 298, 92 (1965).
- ⁹ E. Hjelt *Chem. Ber.*, 16, 333 (1883).
- ¹⁰ R. T. Arnold e K. L. Lindsay *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1048 (1953).
- ¹¹ M. F. Ansell e S. S. Brown *J. Chem. Soc.*, 1958, 2955.
- ¹² M. F. Ansel e M. H. Palmer *J. Chem. Soc.*, 1963, 2640.
- ¹³ G. Berti, F. Bottari e B. Macchia *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1763 (1960).
- ¹⁴ M. J. Abercrombie, A. Rodgman, K. P. Barucha e G. F. White *Canad. J. Chem.*, 37, 1328 (1959).
- ¹⁵ R. L. Rowland, W. L. Perry e H. L. Friedman *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1040 (1951).
- ¹⁶ M. Moura Campos e N. Petragnani *Tetrahedron*, 18, 521 (1962).
- ¹⁷ J. V. Comasseto e N. Petragnani *Synth. Commun.*, 13, 889 (1983).
- ¹⁸ O. A. El Seoud "Mecanismo da adição de reagentes eletrófilos a ésteres de ácidos γ , δ -insaturados", tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Química da USP, 1972.
- ¹⁹ O. A. El Seoud, A. T. do Amaral, M. Moura Campos e L. do Amaral *J. Org. Chem.*, 39, 1915 (1974).
- ²⁰ S. C. Melo "Estudo do mecanismo da iodolactonização de ácidos alilacéticos usando iodo-131 como traçador isotópico", dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP, 1970.
- ²¹ L. do Amaral e S. C. Melo *J. Org. Chem.*, 38, 800 (1973).
- ²² A. T. do Amaral "Efeitos de substituintes em ésteres de ácidos γ , δ -insaturados sobre a polaridade da carbonila e a velocidade de lactonização", tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Química da USP, 1973.
- ²³ A. T. do Amaral, O. A. El Seoud e L. do Amaral *J. Org. Chem.*, 40, 2534 (1975).
- ²⁴ M. I. de Almeida "Efeitos dos substituintes na reação de cloromercuriolactonização de ésteres de ácidos γ , δ -insaturados", tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Química da USP, 1980.
- ²⁵ M. I. de Almeida, A. T. do Amaral e L. do Amaral *J. Chem. Soc., Perkin II*, aceito para publicação.
- ²⁶ H. van Bekkum, P. E. Verkade e B. M. Wepster *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 815 (1959).
- ²⁷ H. H. Jaffé *Chem. Rev.*, 53, 191 (1953).
- ²⁸ C. Hansch e A. J. Leo "Substituent constants for correlation analysis in Chemistry and Biology", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- ²⁹ M. Charton *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1552 (1975).
- ³⁰ A. S. Curvelo "Reações de ácidos alilbarbitúricos com reagentes eletrofílicos", tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Química da USP, 1983.

A QUÍMICA ORGÂNICA SINTÉTICA NO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

(Contribuição do Laboratório do Professor Nicola Petragnani)

Introdução

A química orgânica sintética no Instituto de Química da Universidade de São Paulo teve seu início com os estudos sobre a reatividade de compostos de enxofre com substratos orgânicos, iniciados em princípios da década de 50 por Marcelo de Moura Campos, o qual se dedicou ao estudo de reações de ciclização de compostos insaturados promovidos por halogênios e haletos de sulfenila. Posteriormente Nicola Petragnani estendeu esses estudos, utilizando compostos orgânicos e inorgânicos de selênio e telúrio para efetuar reações de ciclização. O mesmo pesquisador desenvolveu, até o final da década de 60, extensa metodologia visando a introdução de selênio e telúrio em moléculas orgânicas. No final da década de 60 e início da década de 70 teve início um programa de intercâmbio entre o laboratório de síntese orgânica do

IQ-USP e vários laboratórios americanos de renome internacional, programa esse patrocinado pela National Academy of Sciences (NAS) e o Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq). Os pesquisadores envolvidos foram, do lado brasileiro, M. de Moura Campos e N. Petragnani e do lado americano, R. Ireland, J. A. Marshall, W. Johnson e C. Djerassi, os quais fizeram visitas periódicas ao laboratório, proferindo palestras e discutindo projetos. Um grupo de químicos orgânicos sintéticos recém doutorados (a maioria dedicada à síntese de sesquiterpenos) se incumbiu de modernizar os laboratórios de síntese, introduzindo em nosso meio as técnicas e metodologias mais atualizadas na área da química orgânica sintética. Esses pesquisadores foram R. Ronald, S. Campbell, T. Metayer e T. J. Brocksom. Este último permaneceu no Brasil,

trabalhando atualmente na Universidade Federal de São Carlos.

Durante a vigência do programa e nos anos subsequentes, o laboratório de síntese orgânica produziu 16 Dissertações de Mestrado e 9 Teses de Doutorado, algumas na área de síntese de produtos naturais e outras na área de reagentes orgânicos de enxofre, selênio, telúrio e fósforo. Os mestres e doutores formados durante a década de 70 e início da década de 80 foram os seguintes:

Libardos Torres C. (D), Lumi Tsuchya (M), Maria A. Moro (M), Ursula Kamphausen (M), José R. Romero (D), (†) Rui Rodrigues (M), Alexandre R. Gato (M), Nelci H. Varela (M), Marilene M. do Canto (M), Walter Nakamura (M), Maurício G. Constantino (D), José T. B. Ferreira (D), João V. Comasseto (D), Angelo S. Rodrigues (M), Helena M. C. Ferraz (D), Massami Yonashiro (D), Paulo M. Donate (D), Gil V. J. da Silva (D) e Antonio L. Braga (M).

Atualmente, estudos em ambas as áreas continuam a ser desenvolvidos, com ênfase no desenvolvimento de novos métodos e reagentes sintéticos. Nas páginas que se seguem relataremos sucintamente as atividades de pesquisa realizadas no laboratório de síntese orgânica no período compreendido entre 1954 e 1984. Dividiremos esse trabalho em duas partes, a saber: "Reagentes de Selênio e Telúrio em Síntese Orgânica" e "Síntese de Produtos Naturais Sesquiterpênicos".

REAGENTES DE SELÊNIO E TELÚRIO EM SÍNTESE ORGÂNICA

João V. Comasseto

Instituto de Química da Universidade de
São Paulo – Caixa Postal, 20.780
São Paulo – SP

Introdução

Durante muito tempo reagentes orgânicos e inorgânicos de selênio e telúrio constituíram quase que uma curiosidade química. Excetuando-se o dióxido de selênio, praticamente nenhum reagente desses dois elementos encontraram aplicação sintética até o início da década de 70. Nessa época, uma descoberta acidental provocou um desenvolvimento explosivo dessa área da química orgânica. Antes de passarmos a relatar as contribuições do laboratório de síntese orgânica da Universidade de São Paulo a essa área, descreveremos brevemente as propriedades dos compostos orgânicos de selênio e telúrio, que chamaram a atenção dos químicos orgânicos sintéticos, provocando o desenvolvimento que observamos atualmente. Para maior clareza discutiremos separadamente

as reações envolvendo os reagentes de selênio e os de telúrio.

1. Reagentes de Selênio

Existem vários trabalhos de revisão sobre esse particular¹⁻⁸. A seguir discutiremos as propriedades do selênio que o tornaram um dos elementos mais utilizados em síntese orgânica nos últimos anos.

Em primeiro lugar cabe mencionar que reagentes orgânicos de selênio são facilmente obtidos a partir de selênio elementar^{1,2,5}. Esses reagentes podem ser facilmente manipulados, de modo a dar origem a espécies eletrofílicas e nucleofílicas.



Portanto, espécies contendo selênio podem ser introduzidas em substratos orgânicos como nucleófilos ou como eletrófilos, o que as torna extremamente versáteis. Essas transformações são efetuadas quase sempre com alto rendimento e sob condições extremamente brandas.

Uma vez incorporada num substrato orgânico a espécie contendo selênio pode ser manipulada de várias maneiras, para dar origem a intermediários reativos ou grupos funcionais³⁻⁸. Assim, por exemplo, o selênio é capaz de estabilizar tanto íons de carbônio como carbânions adjacentes. Esta última propriedade permite a preparação de carbânions estabilizados por selênio, espécies de larga aplicação sintética⁹; grupos contendo selênio podem ser facilmente removidos do substrato orgânico por métodos redutivos, envolvendo vários agentes redutores suaves. Remoção oxidativa constitui, no entanto, o método mais utilizado de manipulação de grupos contendo selênio^{5,8}. Embora espécies contendo Se (II) sejam extremamente resistentes à eliminação β , os selenóxidos correspondentes (facilmente obtidos por oxidação dos selenetos) sofrem eliminação "syn" com extrema facilidade à temperatura ambiente e, em alguns casos, até a -78°C^{3-8} . Essa reação descoberta acidentalmente por Jones em 1972, constitui atualmente o método mais suave e geral de formação de olefinas (Eq. 1).

