

SAIS DE ÍNDIO(III) PROMOVEDO REAÇÕES ORGÂNICAS: IIn(SePh)₂ como fonte de Fenil-Selenolato

M. A. Ceschi, C. Peppe*

Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba
Campus I, João Pessoa, PB, Brasil, 58059-900

Carlos Alberto F. de Oliveira

Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba
Av. 1º de Maio, 720 – Jaguaribe
58015-430 – João Pessoa – Paraíba – Brasil
e-mail: caf@openline.com.br

Resumo

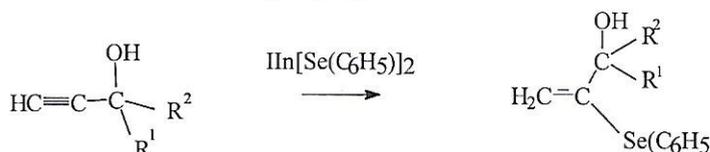
Compostos de índio no estado de oxidação +I são raros. Monohaletos de índio(I), InX (X= Cl, Br, I), são as espécies mais estáveis e, conseqüentemente, constituem-se em reagentes de partida quando compostos de índio(I) são requeridos. As reações de inserção oxidativa de InX em ligações carbono-halogênio¹ e compostos diméricos do tipo RE-ER² (E= O, S, Se, Mn, Co), fornecem compostos de índio(III). Bis(fenil-selenolato)-iodeto de índio(III) é obtido² através deste processo:



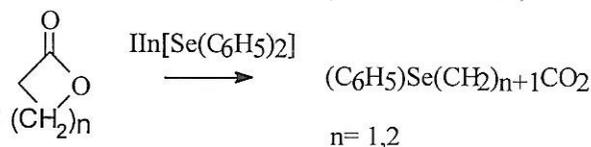
Palavras-chave: Índio(III) / Fenil-selenolato / Adição

1. Neste trabalho, apresenta-se a utilização deste reagente como promotor de algumas reações orgânicas importantes:

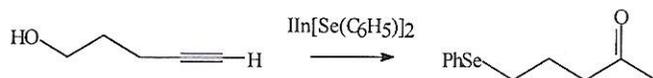
1.1 Adição de fenil-selenol em álcoois propargílicos.



1.2 Abertura de lactonas de anéis tensionados (4 e 5 membros).



1.3 Preparação de 5-fenil-selênio-2-pentanona:



As reações foram conduzidas sob atmosfera inerte. InI e (C₆H₅)₂Se₂ foram mantidos sob agitação, no respectivo solvente, (ver Tabela) até a completa dissolução de InI. Quantidade equimolar do substrato foi então adicionada e a reação mantida sob agitação pelo tempo requerido. Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna

e caracterizados por técnicas espectroscópicas (IV, RMN e espectrometria de massa). Demais detalhes são descritos na Tabela abaixo.

Enquanto os métodos usuais de obtenção de íons fenil-selenolato, a partir de difenildisseleneto, envolvem condições redutoras³, a metodologia apresentada neste trabalho permite a obtenção desta espécie em condições não redutoras.

Tabela. Condições das reações promovidas por $IIn[Se(C_6H_5)_2]$

Substrato	Produto	Solvente	Tempo (h)	Rend.(%)
2-propin-1-ol	$H_2CC(SePh)CH_2OH$	THF	12	80
3-butin-2-ol	$H_2CC(SePh)CH(CH_3)OH$	THF	12	85
1-etinil-ciclohexanol	a	CH_2Cl_2	24	-
4-pentin-1-ol	$PhSe(CH_2)_3COCH_3$	CH_2Cl_2	12	85
β -butirolactona	$PhSeCH(CH_3)CH_2CO_2H$	1,4-Dioxano	24	56
γ -butirolactona	$PhSe(CH_2)_3CO_2H$	1,4-Dioxano	12	20
ϵ -caprolactona	a	1,4-Dioxano	24	-

a. Não observou-se a formação do produto.

Observou-se que a obtenção de fenil-selenolato vinílico, a partir de álcoois propargílicos e $IIn[Se(C_6H_5)_2]$ envolve a regioquímica inversa dos produtos obtidos pela adição de selenol⁴. Os produtos de adição foram obtidos em altos rendimentos com álcoois primários e secundários; com álcoois terciários, nenhum produto identificável foi isolado.

A obtenção de 5-fenil-selênio-2-pentanona, à partir de 4-pentin-1-ol, sugere o ataque nucleofílico do ânion fenil-selenolato no intermediário cíclico (Figura 1). Como extensão deste comportamento, verificou-se o emprego de $IIn[Se(C_6H_5)_2]$ em reações de substituição nucleofílica sobre lactonas⁵ de anéis de quatro e cinco membros via processo SN_2 . Acreditamos que estes processos podem ser de uso geral para a obtenção de fenil-selenolatos vinílicos, bem como para outros processos envolvendo espécies nucleofílicas RE^- ($E=S, Se, Te$).

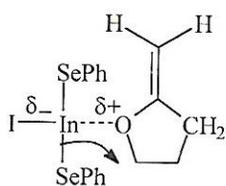


Figura 1

2. Referências Bibliográficas

- [1] PEPPE, C. et al.; *Organometallics*, 18, 99 (1999)
- [2] PEPPE, C. and Tuck, D. G.; *Can. J. Chem.*, 62, 2798 (1984).
- [3] LIOTTA, D.; *Acc. Chem. Res.* 17, 28 (1984). b) DOWD, P. and KENNEDY, P.; *Synth. Commun.*, 11, 935 (1981).
- [4] PAUMIER, C.; *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis* Pergamon Press, Oxford, p. 184 (1984).
- [5] LIOTTA, D., SUNAY, U., SANTIES-TEBAN, H. and MARKIEWIZ, W. J. *Org. Chem.*, 46, 13, (1981).

Agradecimentos: CNPq, CAPES, FAPESQ-PB, CEFET-PB