

REAGENTES DE SELÊNIO EM SÍNTESE ORGÂNICA

João Valdir Comasseto e José Tercio B. Ferreira
 Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos,
 Via Washington Luiz, Km 235 - Caixa Postal - 676
 São Carlos - S.P. - Brasil

Marilene Marcuzzo do Canto
 Instituto de Química da Universidade de São Paulo,
 São Paulo - S.P. - Brasil
 (Recebido em 16/11/1978; 11/01/1979)

1. Introdução.
2. Dióxido de selênio.
3. Reação de fragmentação de selenóxidos.
4. Preparação de reagentes orgânicos contendo selênio.
 - 4.A - A partir de reagentes de Grignard e selênio elementar.
 - 4.B - A partir de sais de diazônio e selenocianato de potássio.
 - 4.C - A partir de disselenetos alcalinos e agentes alquilantes.
5. Espécies reativas contendo selênio.
 - 5.A - Selênio nucleófilo.
 - 5.B - Selênio eletrófilo.
 - 5.C - Carbânios estabilizados por selênio.
6. Funcionalização de moléculas orgânicas com espécies reativas contendo selênio.
 - 6.A - Reações de adição.
 - i - Adição de selenofenol a acetilenos.
 - ii - Adição de haletos de fenilselenenila e olefinas.
 - iii - Adição de trifluoroacetato de fenilselenenila a olefinas e acetilenos.
 - iv - Adição de selenóis a compostos carbonílicos.
 - 6.B - Reações de substituição nucleofílicas.
 - i - Reação de selenofenóxidos com haletos e sulfonatos de alquila.
 - ii - Reação de selenofenóxidos com epóxidos e lactonas.
 - iii - Transformação direta de álcoois em selenetos.
 - iv - Reação de selenetos com haletos de alquila.
 - 6.C - Reações de substituição eletrofílicas.
 - i - α -fenilselenilação de aldeídos e cetonas.
 - ii - α -fenilselenilação de ésteres.
 - 6.D - Reações de carbânions estabilizados por selênio.
 - i - Carbânions derivados de selenocetais.
 - ii - Carbânions derivados de sais de fenilselenofosfônio e fenilselenofosfanatos.
7. Conclusão.

1. INTRODUÇÃO

Desde os primeiros anos após a descoberta do elemento selênio, em 1817, são conhecidos derivados orgânicos do mesmo. No entanto, esse ramo da química foi negligenciado por mais de um século. Até a década de 20 toda a literatura química correlata se resumia a 200 publicações. No início da década de 30 algumas descobertas iriam despertar a atenção dos pesquisadores, tanto com relação às aplicações sintéticas do elemento, como com relação às suas propriedades biológicas.

Por volta de 1930 descobriu-se que o selênio, quando presente no solo, pode ser absorvido pelas plantas, causando sérios danos aos animais que delas se alimentarem. Certas plantas são capazes de acumular selênio em quantidades espetaculares, sendo que algumas só crescem em regiões seleníferas. Na mesma época descobriu-se que embriões de aves alimentadas com cereais contendo elevado teor de selênio sofriam deformações, sendo esse um dos primeiros casos observados em que um agente químico afetava o embrião sem causar dano aparente à mãe.

Ao lado desses efeitos negativos descobriu-se, na década de 50, que o selênio, em quantidades muito pequenas, é um elemento essencial na dieta animal. Em certos casos selênio e vitamina E podem se substituir mutuamente. Uma dieta totalmente isenta de selênio pode trazer sérios danos ao organismo de certos animais. Uma boa revisão sobre esse aspecto do selênio pode ser obtida no livro "Organic Selenium Compounds Their Chemistry and Biology"^{1b}.

Com relação à aplicação do selênio em síntese orgânica, até recentemente os progressos foram limitados. No entanto, nos últimos cinco anos esse ramo da química recebeu um grande impulso e pode-se prever para os próximos anos um desenvolvimento explosivo, à semelhança do que experimentou a química do enxofre em período recente.

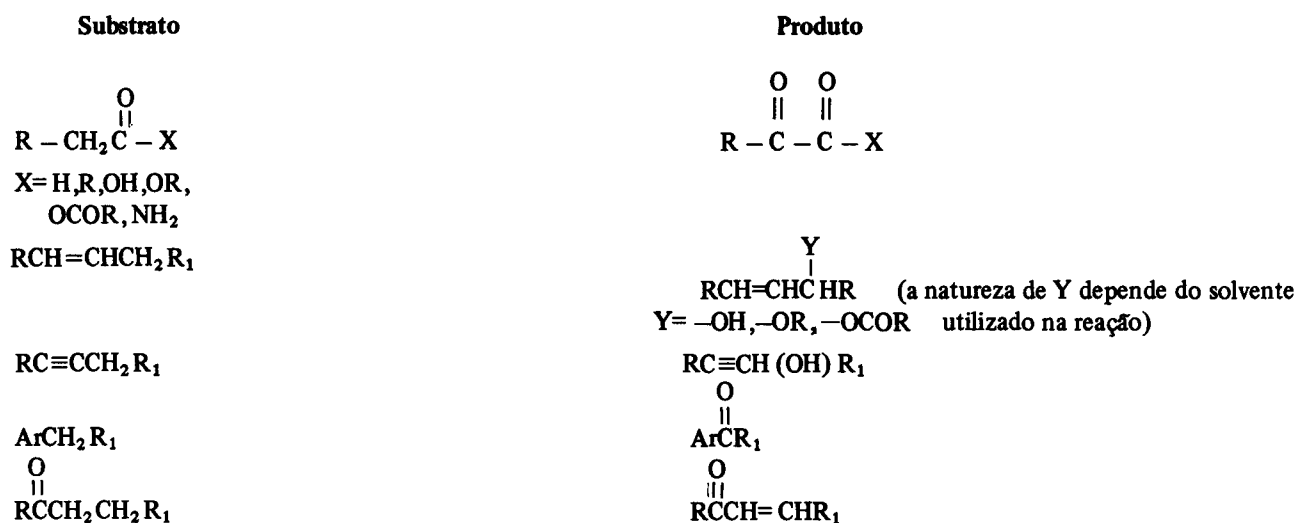
Esses e outros fatos transformaram a química do selênio num campo de grande interesse. Desde 1955 a "Selenium and Tellurium Development Association" vem editando o "Selenium and Tellurium Abstract", que apresenta um resumo dos trabalhos publicados nesta área.

No Brasil a química orgânica do selênio ocupa um lugar de destaque, pois foi nessa área que se desenvolveram os primeiros trabalhos sistemáticos em química no país. Na atualidade vários pesquisadores brasileiros continuam a se dedicar ao estudo da química desse elemento em seus vários ramos ^{1a,2}.

Tendo em vista nosso interesse pela química orgânica do selênio, pretendemos com este trabalho divulgar os princípios fundamentais da química orgânica desse elemento, bem como suas recentes aplicações em síntese.

2. DIÓXIDO DE SELÊNIO

Dióxido de selênio é reconhecido como um oxidante seletivo para compostos orgânicos desde 1932, quando foi realizado pela primeira vez um estudo sistemático de suas propriedades oxidantes ³. Entre essas propriedades podemos citar a oxidação de ligações carbono-hidrogênio em α a grupos ativantes tais como carbonilas, carboxilas e derivados, olefinas, acetilenos e outros sistemas insaturados, conforme apresentado a seguir:



Além das reações acima, são conhecidas várias outras, menos comuns ou de aplicação limitada, tais como conversão de olefinas a dióis, clivagem de ésteres alílicos ou propargílicos, oxidação de álcoois, alcanos, aminas, mercaptanas, nitrilas, fenóis, etc.

De todas as reações citadas anteriormente, a oxidação de olefinas na posição alílica e a oxidação de compostos carbonílicos a compostos 1,2-dicarbonílicos são as mais exploradas, em razão do grande valor sintético dos sistemas resultantes.

Recentemente a reação de oxidação com dióxido de selênio foi revisada em todos os seus aspectos num artigo com 634 referências bibliográficas ³.

Até 1973 esse era o único reagente de selênio de larga aplicação em síntese orgânica. No início da década de 70 uma descoberta acidental iria despertar o interesse dos químicos orgânicos sintéticos pela química desse elemento, resultando num grande desenvolvimento nessa área.

3. REAÇÃO DE FRAGMENTAÇÃO DE SELENÓXIDOS

A introdução de insaturação em moléculas orgânicas, principalmente em sistemas sensíveis, constituiu sempre um desafio ao químico orgânico sintético. Os métodos clássicos exigem condições pouco atraentes ⁴.

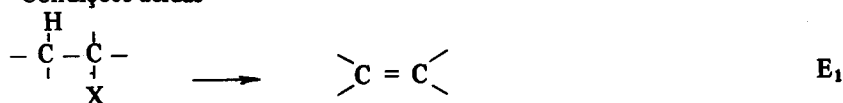
Condições básicas tipo de reação



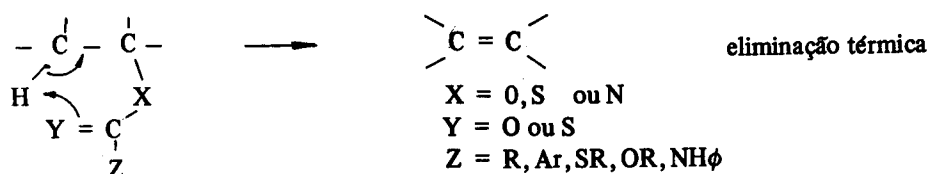
E₂

X = Cl, Br, I, OTs

Condições ácidas

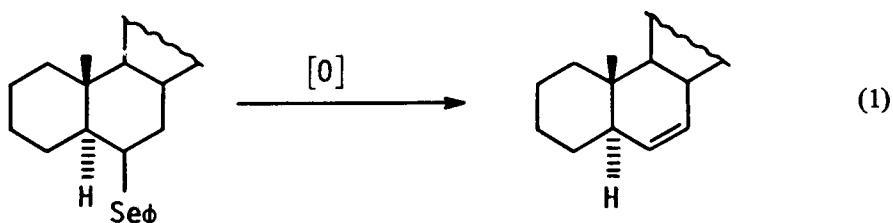


Temperaturas elevadas

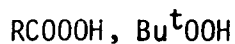
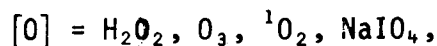
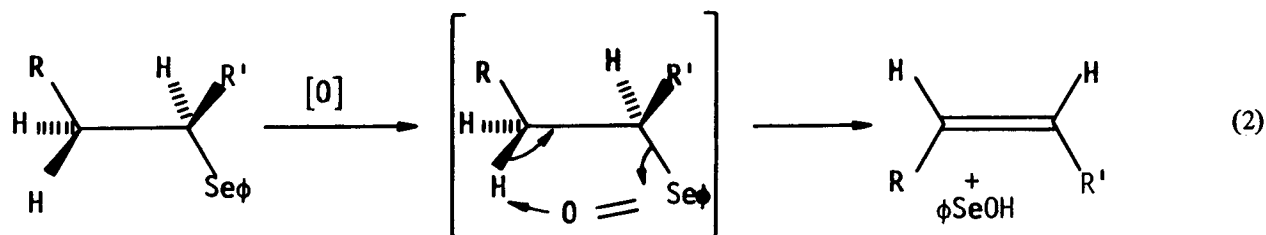


É conhecido que todos esses métodos apresentam sérias desvantagens, tais como: condensações promovidas por bases, competição com substituição e rearranjos do esqueleto de carbono.

Em 1970 uma descoberta totalmente acidental viria modificar esse quadro. Jones e colaboradores⁽⁵⁾, estudando as propriedades ópticas de selenóxidos esteroidais, observaram a formação de olefinas a partir daqueles compostos, Eq. 1.



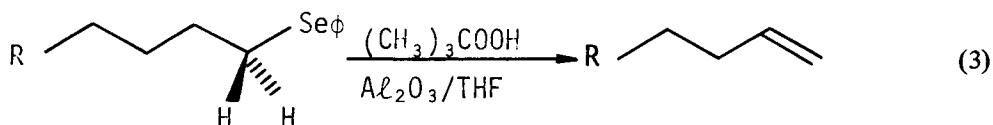
Após essa observação vários grupos passaram a investigar o potencial sintético da reação, tendo-se salientado desde os primeiros trabalhos as condições extremamente suaves utilizadas tanto na etapa de oxidação do seleneto a selenóxido, como na etapa de eliminação que dá origem à olefina correspondente, Eq. 2.



Esta reação é análoga às reações de eliminação térmica citadas anteriormente, com a vantagem de que, enquanto aquelas exigem temperaturas elevadas (até 450°), a fragmentação de selenóxidos ocorre à temperatura ambiente ou a temperaturas muito baixas, observando-se em alguns casos eliminação⁽⁶⁾ mesmo a -78°.

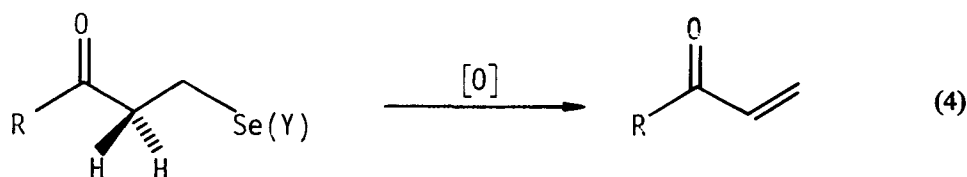
A reação de fragmentação de fenil-alkilselenóxidos ocorre facilmente quando os mesmos são secundários ou terciários, sendo suficiente o tratamento do seleneto com o agente oxidante adequado, Eq. 2. No entanto, fenil-alkilselenóxidos primários apresentam problemas na eliminação⁷. Mesmo após várias horas de aquecimento, os rendimentos de olefina a partir de fenilselenóxidos primários são pouco satisfatórios. Uma sensível melhoria nos rendimentos da reação pode ser conseguida utilizando-se arilselenóxidos contendo grupos atraentes de elétrons no anel, sendo o o-nitro e o p-cloro os mais utilizados⁷.

Recentemente foi descrito um método que utiliza o próprio fenilseleneto com bons resultados. Esse método⁷ consiste na oxidação do fenilseleneto primário com hidroperóxido de t-butila em presença de alumina básica, Eq. 3.



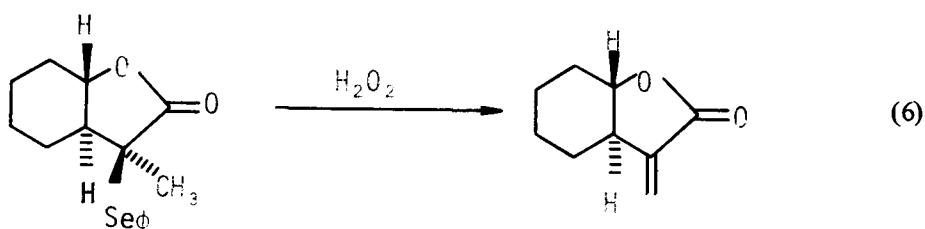
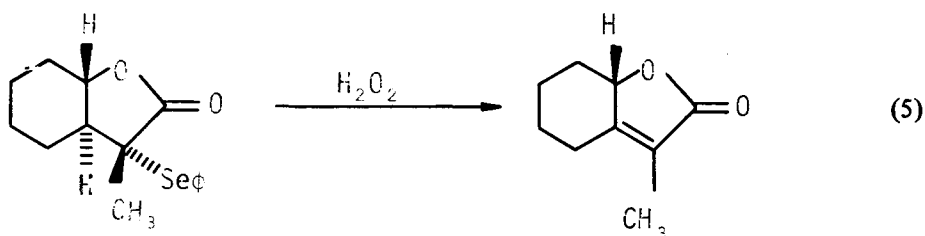
No entanto, quando a reação de fragmentação dá origem a sistemas carbonílicos α,β -insaturados, os rendimentos são bons, mesmo com fenilselenóxidos primários, não sendo exigidas condições especiais, Eq. 4.

Metil-alkil selenóxidos geralmente fornecem baixos rendimentos de olefinas, mesmo tratando-se de selenóxidos secundários ou terciários. Neste caso também, quando a eliminação dá origem a um sistema carbonílico α,β -insaturado, a reação ocorre satisfatoriamente Eq. 4.



Y = ϕ ou alkyl

Outro fato relevante é a estereoespecificidade desta reação. Apenas os hidrogênios em posição *cis* ao grupo selenóxido podem ser eliminados. Um exemplo ilustrativo é o formulado abaixo, onde a estereoespecificidade permite sintetizar α -metileno lactonas, compostos de interesse biológico⁸. Quando o grupo fenil-seleno se encontra em α obtém-se apenas a lactona com a dupla endocíclica, Eq. 15⁸. Quando o grupo fenil-seleno se encontra em β obtém-se apenas a lactona com a dupla exocíclica⁸, Eq. 6.



A esta altura surgem duas perguntas: a preparação de reagentes contendo selênio é difícil ou esses compostos são de fácil acesso? A sua introdução em substratos orgânicos é simples ou constitui um processo experimentalmente laborioso?

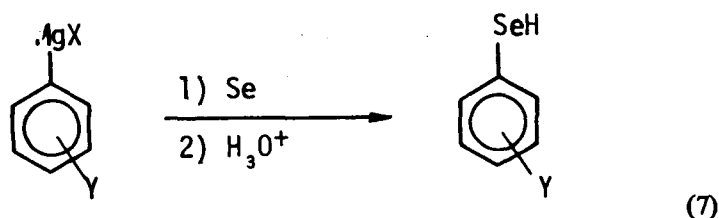
Esses problemas serão analisados a seguir.

4. PREPARAÇÃO DE REAGENTES ORGÂNICOS CONTENDO SELÊNIO

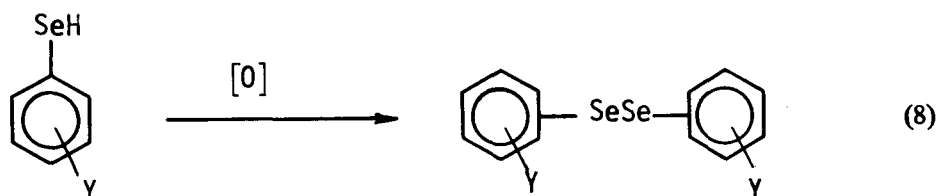
Conforme foi mencionado no item anterior, a fragmentação de metil-alkilselenóxidos não ocorre satisfatoriamente. Por outro lado, compostos alifáticos de selênio são voláteis, exalam um odor extremamente desagradável e são altamente tóxicos. Os compostos aromáticos correspondentes são menos voláteis, sendo por isso preferidos como reagentes sintéticos. Portanto a discussão a seguir será restrita aos métodos de introdução do átomo de selênio no anel aromático ou em moléculas que possuem grupamentos aromáticos.

4.A – A Partir de Reagentes de Grignard e Selênio Elementar

A reação de compostos de Grignard com selênio elementar ocorre facilmente e com ótimos rendimentos, fornecendo, após acidificação, o selenol correspondente^{1,6}, Eq. 7.



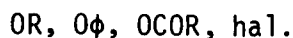
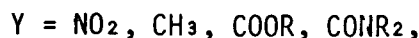
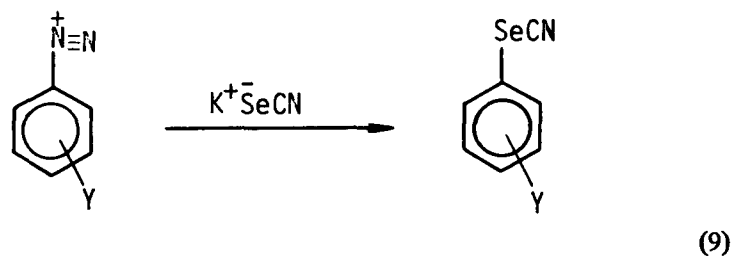
Os selenóis, mesmo aromáticos, são extremamente voláteis, tóxicos e exalam mau cheiro. Por isso prefere-se oxidá-los a disselenetos de diarila, que são sólidos e praticamente inodoros. Essa oxidação¹⁹ é efetuada usando-se vários reagentes, sendo o bromo e o oxigênio (ar) os mais comuns, Eq. 8.



4.B – A Partir de Sais de Diazônio e Selenocianato de Potássio

O sal de potássio do ácido selenocianico é um dos melhores agentes para se introduzir selênio em moléculas orgânicas. O reagente é preparado facilmente pela fusão de uma mistura de selênio em pó e cianeto de potássio⁽¹⁾.

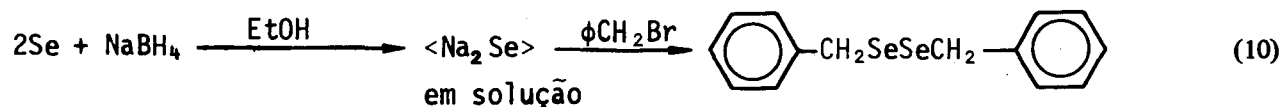
Sais de diazônio reagem facilmente com selenocianato de potássio, que é um excelente nucleófilo, fornecendo o selenocianato de arila^{1, 10} com bons rendimentos, Eq. 9.



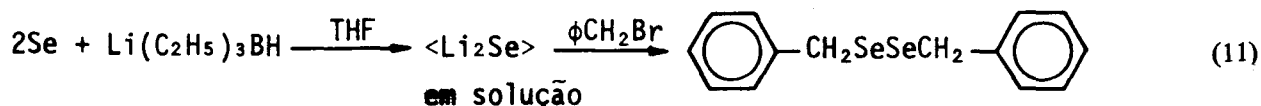
Geralmente a reação é efetuada adicionando-se lentamente uma solução aquosa de selenocianato de potássio sobre o sal de diazônio em água. Uma boa indicação de que a reação está se processando é o desprendimento de nitrogênio. Em alguns casos é necessário aquecer a mistura em banho de água a fim de que a reação se complete.

4.C – A Partir de Disselenetos Alcalinos e Agentes Alquilantes

Disseleneto de sódio pode ser gerado "in situ" adicionando-se etanol absoluto a uma mistura de hidreto de boro e sódio e selênio elementar. Por adição de um agente alquilante à solução resultante, forma-se o disseleneto^{1, 11a} correspondente, Eq. 10.



Um método semelhante consiste na formação "in situ" de disseleneto de lítio a partir de selênio elementar e trietilborohidreto de lítio. Reação com agentes alquilantes leva ao disseleneto orgânico, Eq. 11^a (11b).



Existem vários outros processos de introdução do átomo de selênio em moléculas orgânicas, no entanto estes são os mais comumente utilizados. Uma boa revisão sobre o assunto se encontra na referência 1.

5. ESPÉCIES REATIVAS CONTENDO SELÊNIO

Os disselenetos de diarila, cuja preparação foi descrita no ítem anterior, não são bons nucleófilos e agem como eletrófilos apenas em alguns casos. Portanto não servem para introduzir grupos contendo selênio em moléculas orgânicas. Entretanto existem várias maneiras de transformá-los em nucleófilos (ArSe^-) ou eletrófilos ArSeX ; $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{OCOCH}_3$) muito potentes, conforme descrito abaixo.

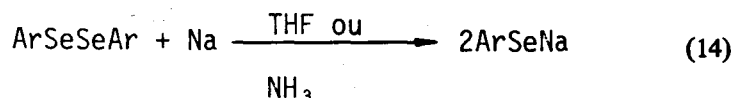
5.A – Selênio Nucleófilo

O íon selenofenóxido é um dos nucleófilos mais potentes conhecidos, existindo vários métodos descritos para sua preparação. A seguir apresentamos os mais importantes.

Selenofenóxidos alcalinos são facilmente preparados^{1a, 12} por reação dos respectivos selenóis com hidreto de sódio ou normal-butil-lítio, num solvente aprótico, Eq. 12 e 13.



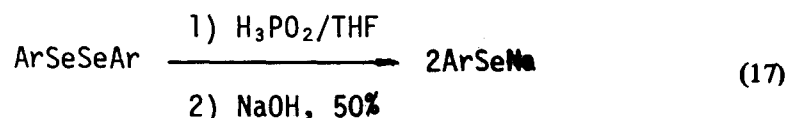
Outro caminho para obtenção de selenofenóxidos de sódio é a redução de disselenetos de diarila com sódio^{1, 13} metálico em THF ou amônia líquida, Eq. 14.



Disselenetos de diarila e selenocianatos de arila podem ainda ser reduzidos^{1, 13} a selenofenóxidos de sódio com hidreto de boro e sódio em solventes apropriados, Eq. 15 e 16.

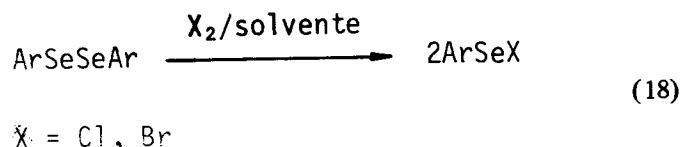


Redução de disselenetos¹⁴ de diarila com ácido hipofosforoso dá origem ao arilselenol correspondente, o qual pode ser transformado em selenofenóxido por tratamento com hidróxido de sódio a 50%, Eq. 17.



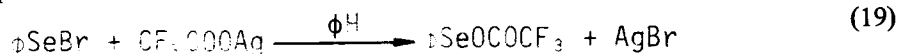
5.B – Selênio Eletrófilo

Os disselenetos de diarila, quando tratados com cloro ou bromo, num solvente inerte, dão origem aos cloretos ou brometos de arilselenenila^{1,6} correspondentes, Eq. 18.



Cloretos e brometos de arilselenenila são sólidos cristalinos estáveis, podendo ser armazenados. No entanto, por razões de ordem prática, os brometos geralmente são gerados "in situ".

Trifluoroacetato de arilselenenila pode ser preparado¹⁵ através da reação de cloreto ou brometo de arilselenenila com trifluoroacetato de prata, Eq. 19.

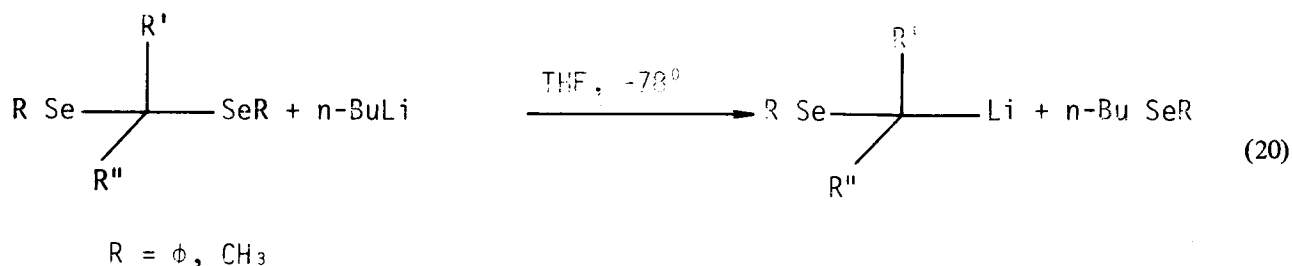


Selênio ligado a cloro, bromo ou grupo acetoxi torna-se extremamente suscetível ao ataque por parte de nucleófilos, devido à polarização da ligação Se-X (X = Cl, - Br, -OCOCF₃).

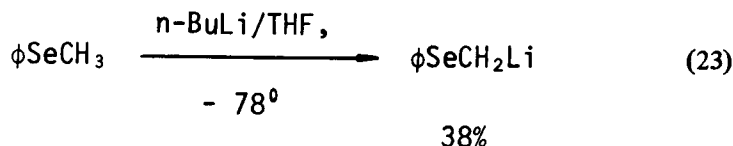
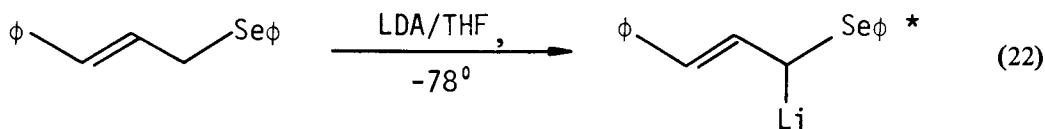
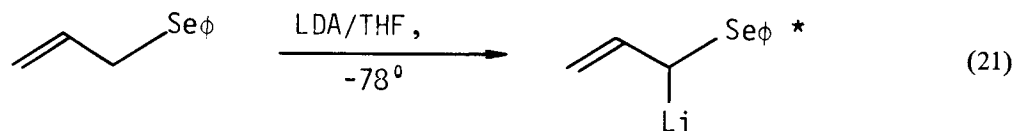
5.C – Carbânions Estabilizados por Selênio

Selênio, à semelhança do enxofre, é capaz de estabilizar carbânions aos quais se encontra ligado, constituindo assim um terceiro grupo de espécies reativas contendo selênio. Os principais métodos utilizados para gerar esses carbânions são:

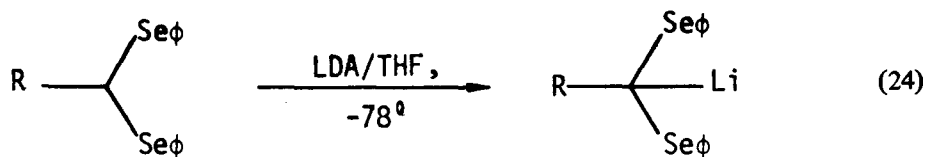
i – Ruptura^{16,17,18} da ligação carbono-selênio de selenocetais por ação de normal-butil-lítio, Eq. 20.



Alguns carbânions estabilizados por selênio (dependendo da natureza de R' e R'') podem ser gerados diretamente por desprotonação¹⁹ de selenetos com base forte, Eq. 21 e 22. No entanto, com fenil alquilselenetos esta reação¹⁶ é pouco satisfatória, Eq. 23.

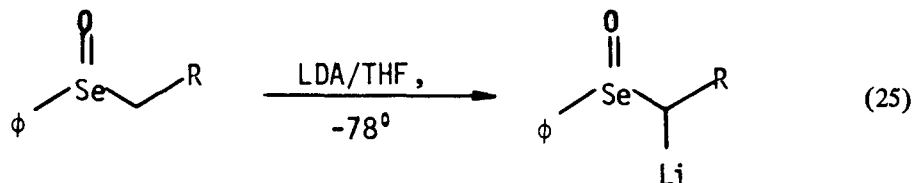


ii – Desprotonação^{16, 18} de selenocetais por ação de bases impedidas, tais como diisopropilamido de lítio (LDA), produzindo, 1,1-difenilselênio-álquillítio, Eq. 24.

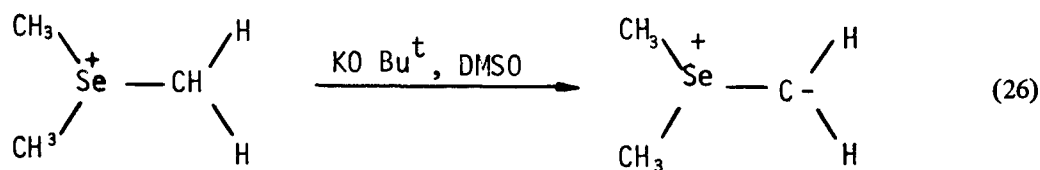


Em alguns casos (*), os rendimentos não são especificados. No entanto o tratamento desses carbânions com eletrófilos fornece rendimentos elevados de produtos.

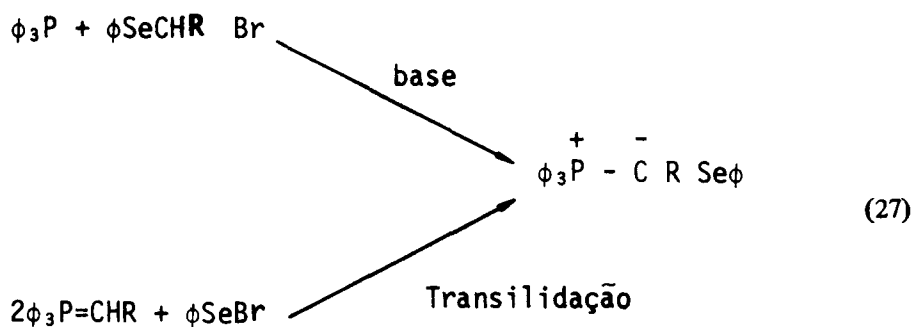
ii – Desprotonação¹⁸ de fenil alquilselenóxidos com bases fortes, originando os fenilselenóxidos-álquillítio correspondentes, Eq. 25.



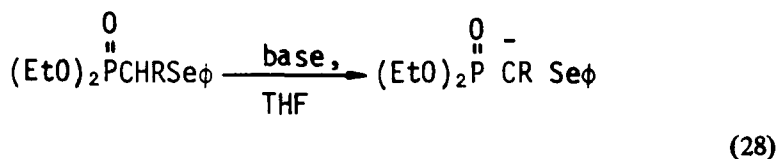
iv – Tratamento de sais de selênio com base, formando ilidas²⁰ de selênio. Eq. 26 .



v – Formação de fenilselenofosforanas e carbânions de fenilselenofosfonatos por reação de sais de fenilselenofosfônio^{12,21,22}, Eq. 27 e de fenilselenofosfonatos^{22,23}, Eq. 28, respectivamente, com bases.



base = n-BuLi ou NaOH em sistema bifásico²⁴.



base = n-BuLi, NaH^{22,23} ou NaOH + catalizador de transferência de fase²⁴.

6. FUNCIONALIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS COM ESPÉCIES REATIVAS CONTENDO SELÊNIO

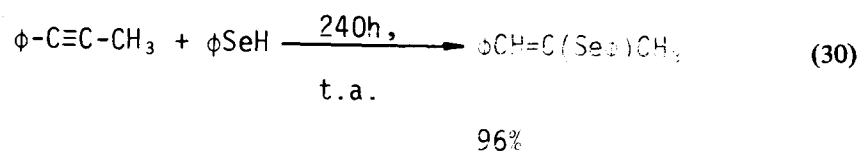
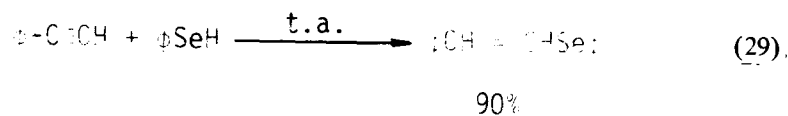
As espécies reativas descritas no ítem anterior podem se incorporar a moléculas orgânicas de várias maneiras. Com o intuito de facilitar a compreensão desses processos, os mesmos foram divididos em três grupos, a saber: reações de adição; reações de substituição e reações envolvendo carbânions estabilizados por selênio.

Uma vez introduzido na molécula orgânica, o grupo aril-(ou alquil-) selênio deve ser retirado, de modo a fornecer a função orgânica desejada. Embora a reação de fragmentação de selenóxidos seja o processo mais usado para retirar o grupo aril-(ou alquil-) selênio de uma molécula orgânica, dando origem a olefinas, várias outras reações de desselenilação estão sendo desenvolvidas, as quais levam às mais diversas funcionalidades. No decorrer dos próximos tópicos iremos introduzindo essas reações sem nos determos em suas implicações mecanísticas, o que foge aos objetivos deste artigo. Esse aspecto, muitas vezes, é discutido na literatura original citada.

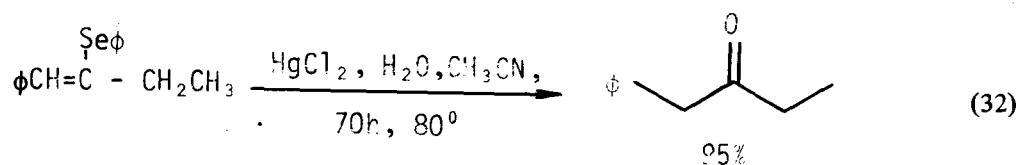
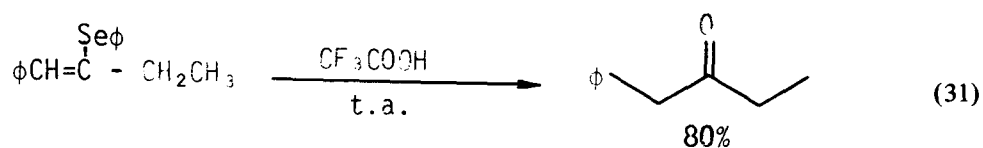
6.A – Reações de Adição

i – Adição de Selenofenol a Acetilenos

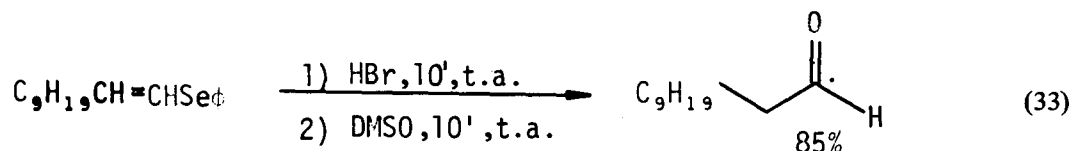
Selenofenol pode efetuar um ataque nucleofílico a acetilenos, levando aos selenetos vinílicos^{21,25} correspondentes, Eq. 29 e 30.



Selenetos vinílicos são facilmente hidrolisados^{22,23} a cetonas por tratamento com ácido trifluoroacético, Eq. 31 ou cloreto de mercúrio em mistura^{12,22,23} de acetonitrila e água, Eq. 32.

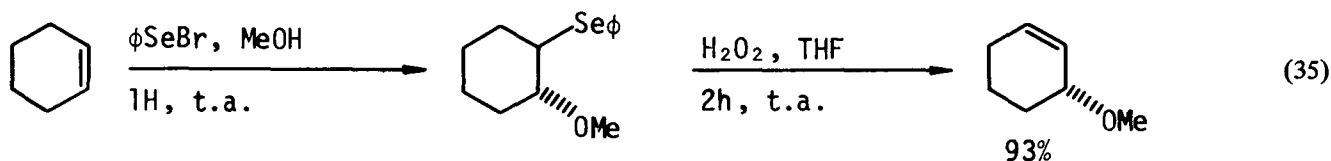
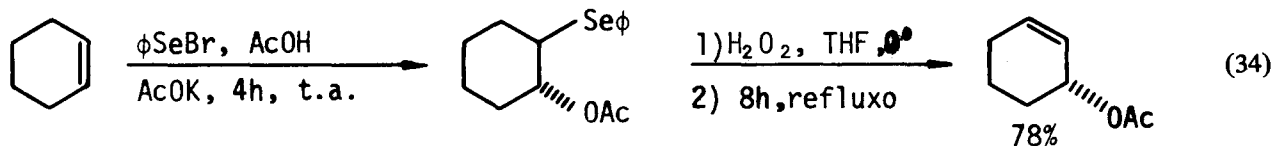


Reação com ácido bromídrico²⁶ seguida de dissolução em dimetilsulfóxido fornece os aldeídos correspondentes. Eq. 33.



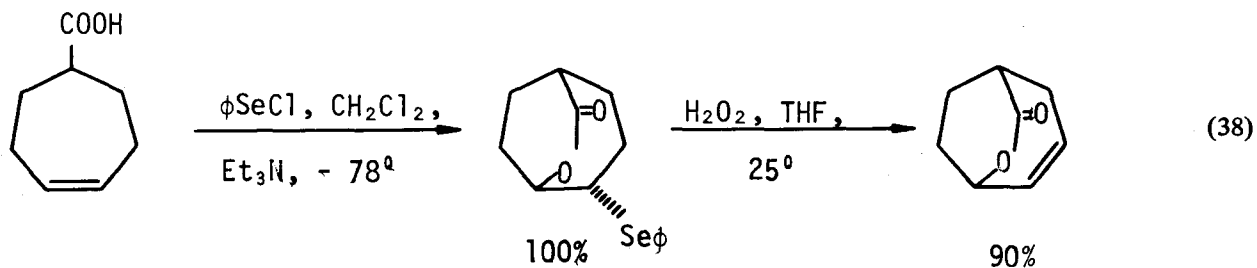
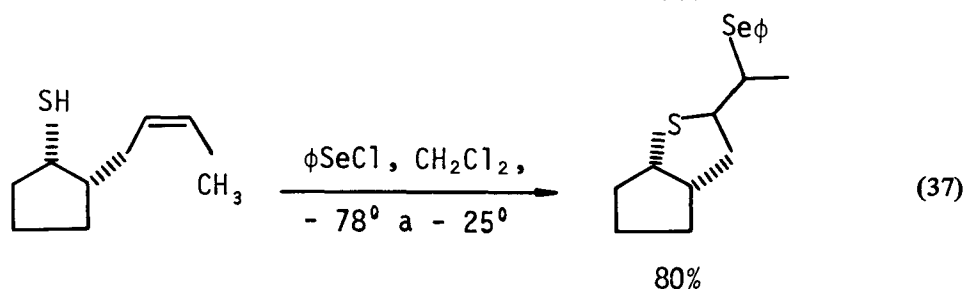
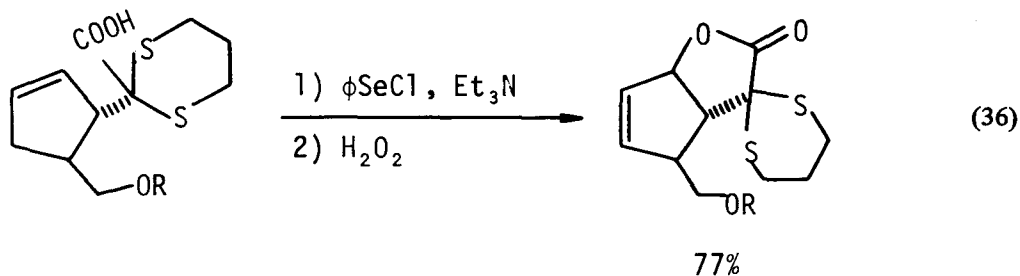
ii – Adição de Haletos de Fenilselenenila a Olefinas

Cloretos e brometos de fenilselenenila adicionam-se a olefinas, produzindo β -halogeno-selenetos. Os β -halogeno-selenetos são térmica e solvôlítica instáveis, sendo facilmente transformados em éteres ou acetatos por solvólise em álcool ou ácido acético. A posterior oxidação-eliminação do selenóxido fornece éteres ou ésteres alílicos, ao invés do esperado produto vinílico. De modo geral quando o grupo ligado na posição β , com relação ao selenóxido, é atraente de elétrons, a eliminação²⁷ se dá de modo a fornecer o derivado alílico, Eq. 34 e 35.

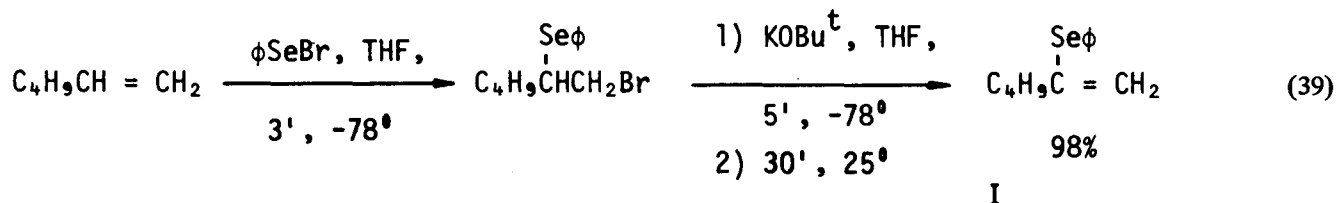


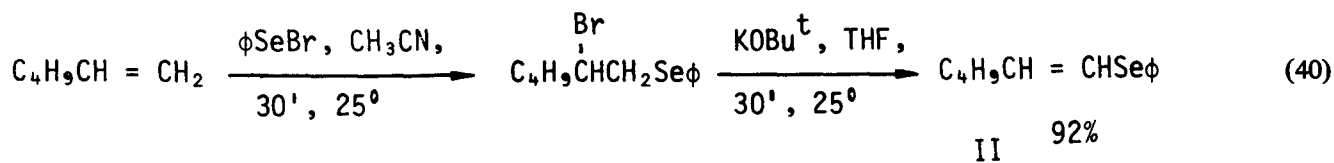
Exceção a essa regra são os β -cloro-selenetos, nos quais a eliminação pode ocorrer em ambas as direções²⁷.

Quando a molécula de olefina possui algum nucleófilo interno, a adição de haleto de fenilselenenila pode ser utilizada como método de preparação de éteres, lactonas e mercaptanas cíclicas, Eq. 36²⁸, 37²⁹ e 38²⁸.



O produto da adição de brometo de fenilselenenila a olefinas terminais depende das condições empregadas. Condições cinéticas levam ao seleneto secundário, ao passo que condições termodinâmicas levam ao seleneto primário. Reação entre os diferentes β -bromo-selenetos e t-butoxido de potássio fornece os selenetos vinílicos correspondentes, Eq. 39 e 40³⁰.

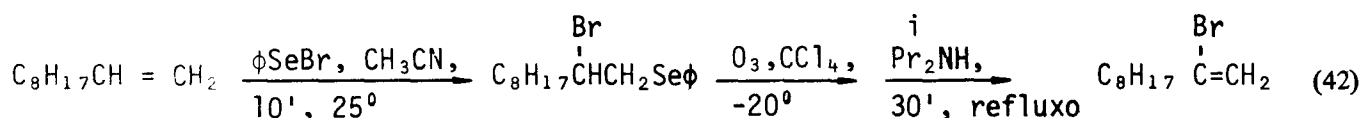
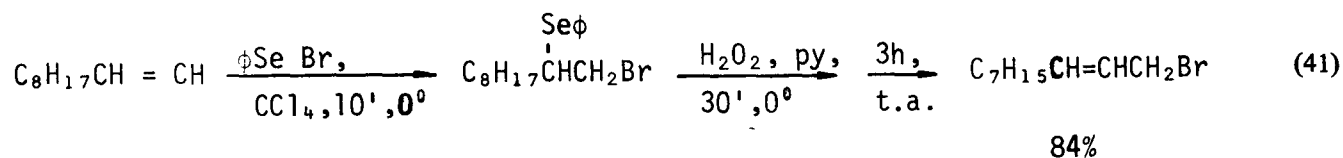




(39): condições cinéticas-relação I/II = 90:10

(40): condições termodinâmicas-relação I/II = 8,92

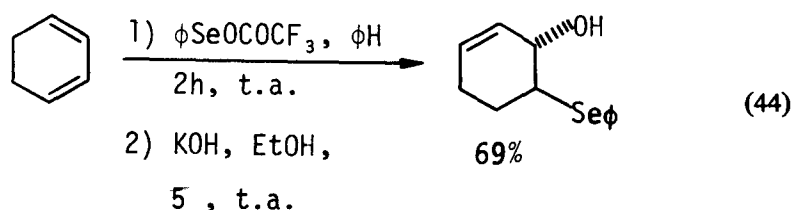
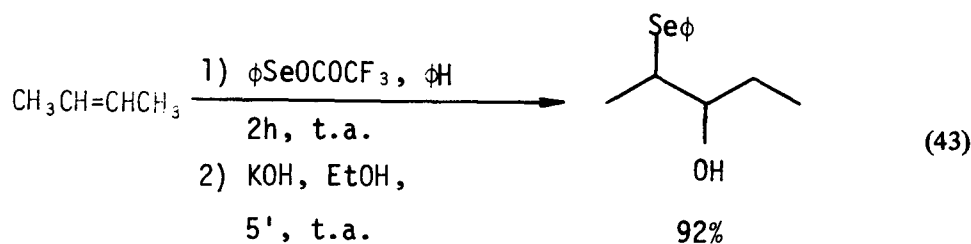
Por oxidação-eliminação dos β -bromo selenetos preparados dessa maneira podemos obter brometos alílicos ou vinílicos, Eq. 41 e 42³¹.



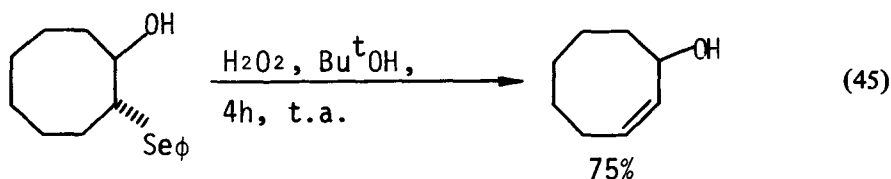
87%

iii - Adição de Trifluoroacetato de Fenilselenenila a Olefinas e Acetilenos.

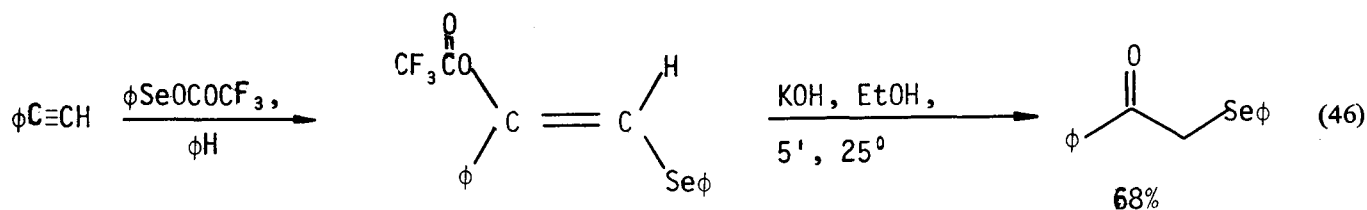
Adição de trifluoroacetato de fenilselenenila a olefinas, seguida de hidrólise, fornece β -hidroxi-selenetos: Eq. 43 e 44¹⁵.



Como já foi mencionado (item 6A-ii), a fragmentação de selenóxidos obtidos por oxidação-eliminação de β -hidroxi-selenetos não fornece o enol, mas o álcool alílico, Eq. 45.

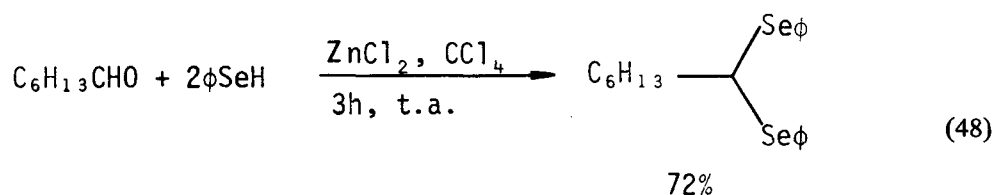
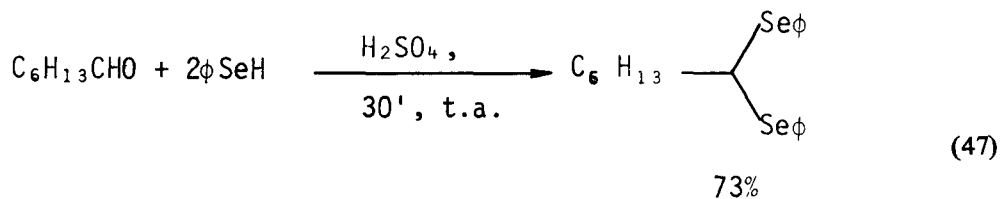


Adição de trifluoroacetato de fenilselenenila a acetilenos, seguida de hidrólise, fornece α -fenilselenocetonas¹⁵, Eq. 46.



iv – Adição de Selenóis a Compostos Carbonílicos

Selenóis, à semelhança de álcoois e tióis, podem efetuar adição catalisada por ácidos a aldeídos e cetonas, produzindo os selenocetais correspondentes, Eq. 47 e 48³³

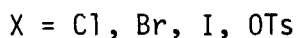


Selenocetais são intermediários sintéticos de grande utilidade (ver item 5C-i, 5C-ii e 6D-i).

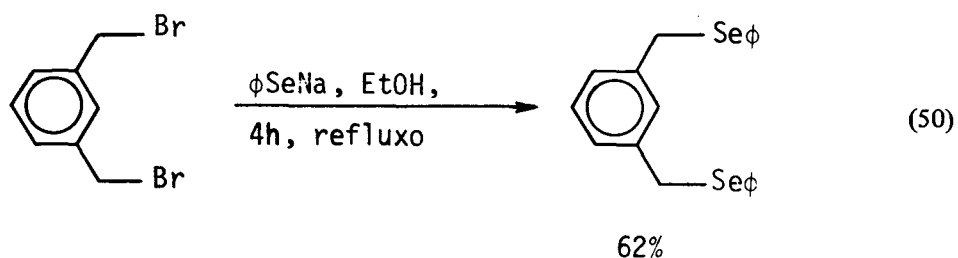
6.B – Reações de Substituição Nucleofílica

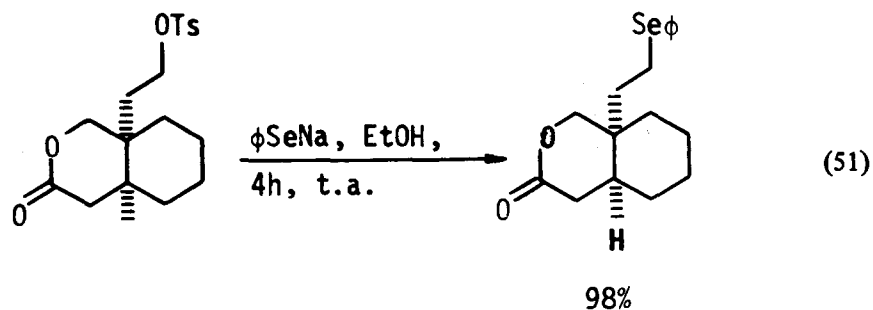
i – Reação de Selenofenóxidos com Haletos e Sulfonatos de Alquila.

O elevado caráter nucleofílico dos selenofenóxidos permite a preparação de selenetos a partir de haletos e sulfonatos de alquila, sendo um dos métodos mais utilizados na preparação de aril-alkilselenetos. A reação ocorre rapidamente e com ótimos rendimentos. Um grande número de selenetos preparados por esse método se encontra descrito na literatura¹ mais antiga, Eq. 49.

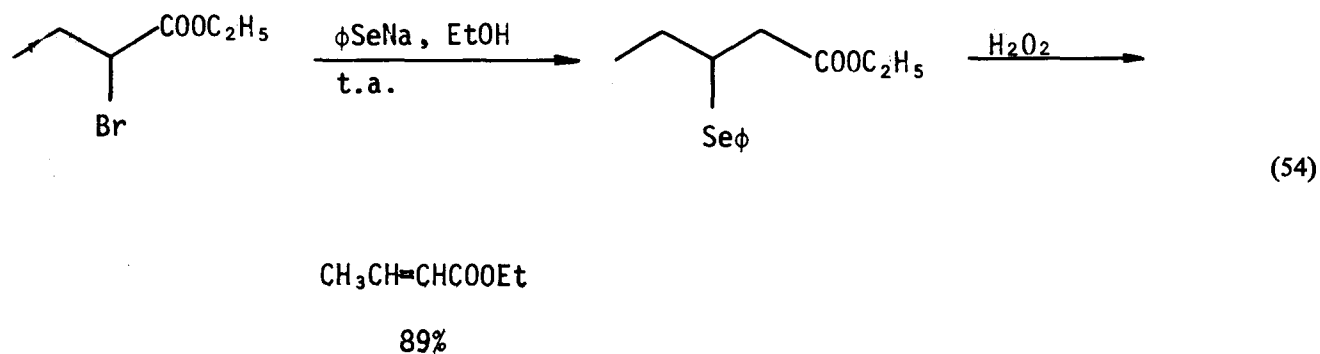
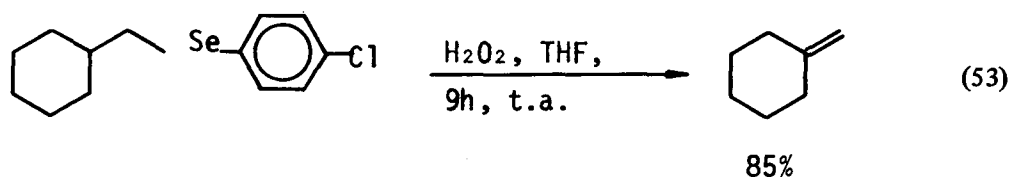
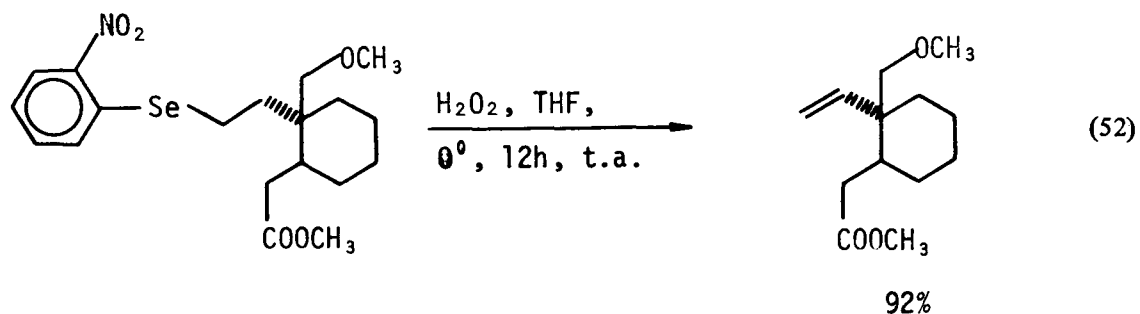


Em trabalhos recentes este método tem sido largamente utilizado na preparação de intermediários sintéticos, Eq. 50³⁴ e (51)³⁵.





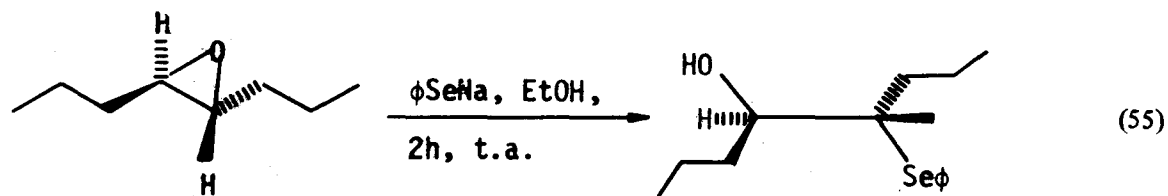
Os selenetos assim obtidos podem ser transformados em olefinas via oxidação-eliminação, Eq. (52)³⁶, (53)¹⁰ e (54)³⁷.

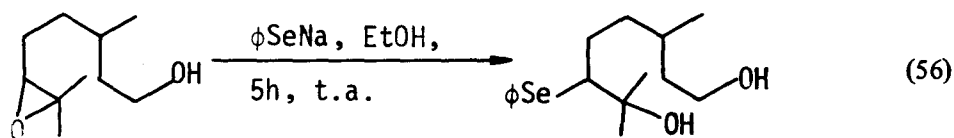


Conforme mencionado no ítem 3, a fragmentação de selenóxidos primários é mais difícil do que a fragmentação de selenóxidos secundários ou terciários, usando-se, por isso, selenetos com substituintes atraentes de elétrons no anel.

ii – Reação de Selenofenóxido com Epóxidos e Lactonas.

O íon selenofenóxido pode efetuar ataque nucleofílico a epóxidos, fornecendo β-hidroxi-selenetos. Os rendimentos de β-hidroxi-selenetos geralmente são elevados, devido à grande nucleofilicidade do íon selenofenóxido, Eq. 55 e (56)⁹.

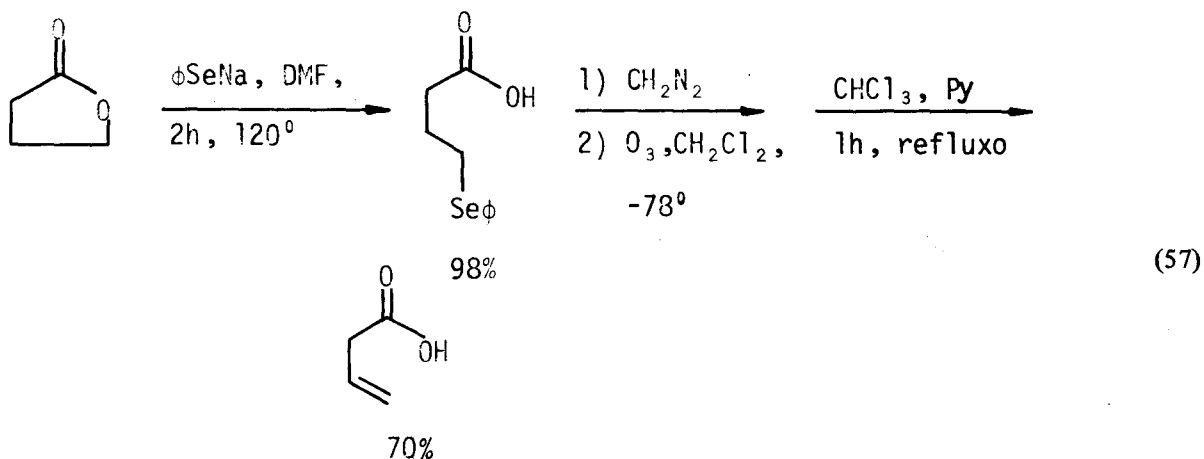




Foi também observada abertura de epóxidos por selenofenol em presença de quantidades catalíticas de selenofenóxido de sódio ³⁸.

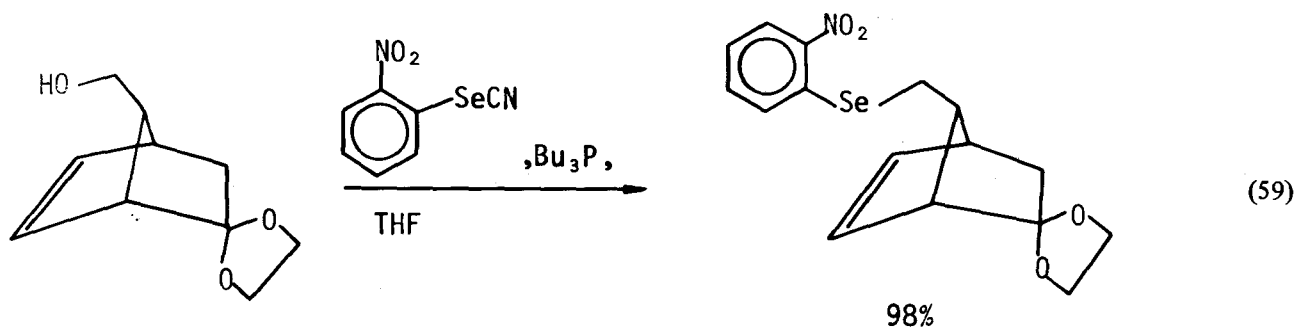
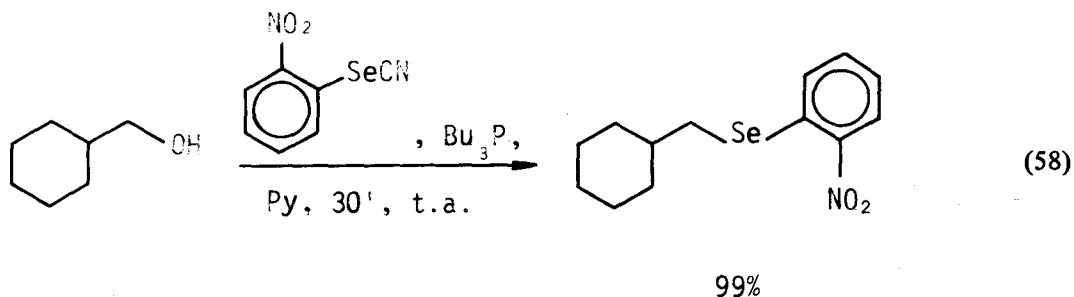
β -hidroxi-selenetos são intermediários de grande valor sintético (ver ítem 6.D-i).

Uma reação análoga é a abertura de lactonas usando-se o íon selenofenóxido. O produto é um ácido carboxílico ω -fenilseleno substituído, o qual pode ser transformado em éster, que por oxidação-eliminação do seleneto fornece o éster ω -insaturado, Eq. 57 ³⁹.

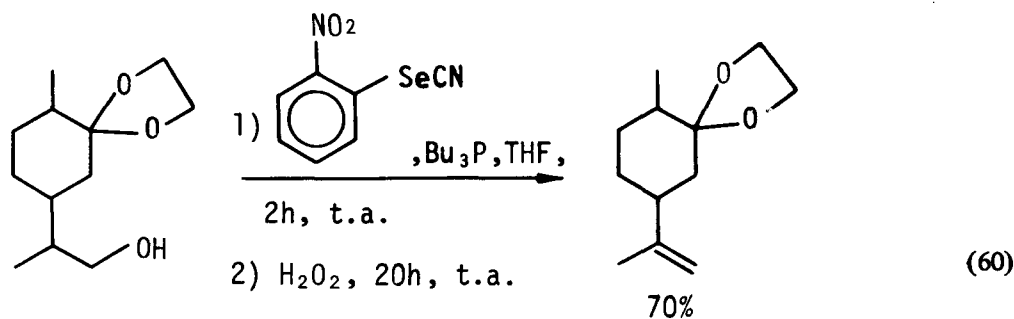


iii – Transformação Direta de Álcoois em Selenetos.

Recentemente foi descrito um novo método para eliminar álcoois primários. Esse método consiste na transformação direta de álcoois em selenetos, que são sinteticamente equivalentes a olefinas, usando-se arilselenocianatos e tributilfosfina, Eq. 58 e 59 ⁴⁰.

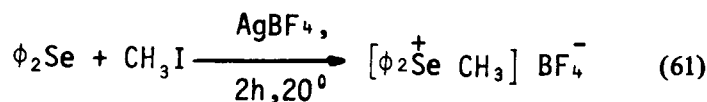


A reação pode ser efetuada sem se isolar o seleneto intermediário, efetuando-se a oxidação-eliminação no mesmo balão em que foi preparado o seleneto. Mesmo nesse caso os rendimentos de olefinas terminais são satisfatórios, Eq. 60⁴¹.

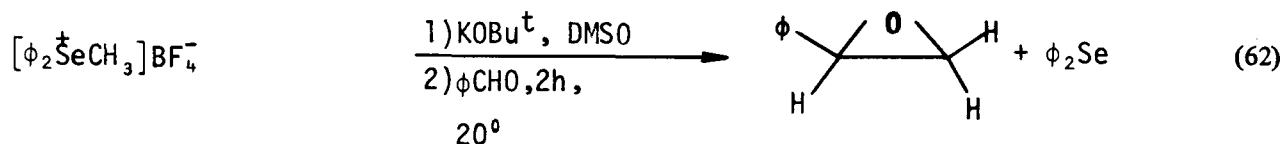


iv – Reação de Selenetos Orgânicos com Haletos de Alquila.

Selenetos orgânicos reagem com haletos de alquila, em presença de tetrafluoroborato de prata, produzindo sais de selênio, Eq. 61²⁰.



Esses sais, por tratamento com base, são transformados em ilidas de selênio (ver ítem 5C – iv), as quais, reagindo com aldeídos ou cetonas não enolizáveis, produzem epóxidos, Eq. 62²⁰.

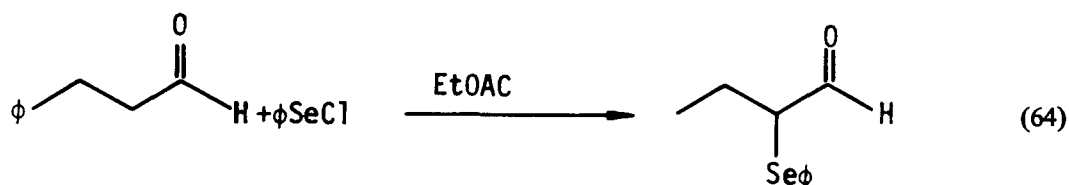
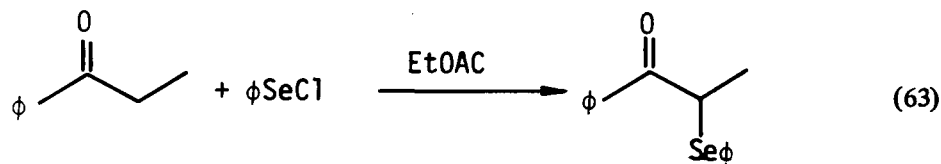


Esta reação é análoga à reação que ocorre com ilidas de enxofre⁴.

6.C – Reações de Substituição Eletrofilica

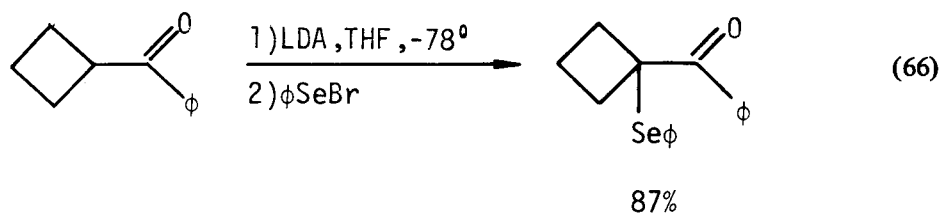
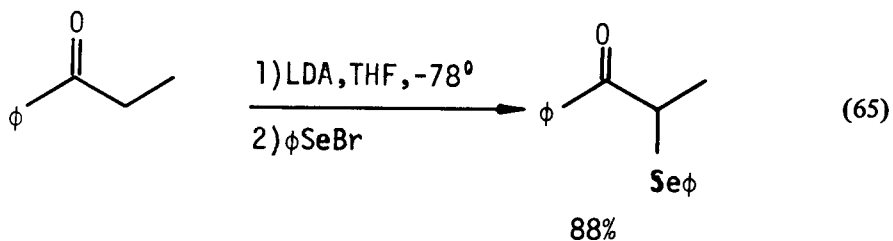
i – α -Fenilselenilação de Aldeídos e Cetonas

α -Fenilseleno cetonas podem ser obtidas diretamente a partir dos compostos carbonílicos correspondentes, por reação com cloreto de fenilselenenila em acetato de etila, Eq. 63 e (64)³⁷.

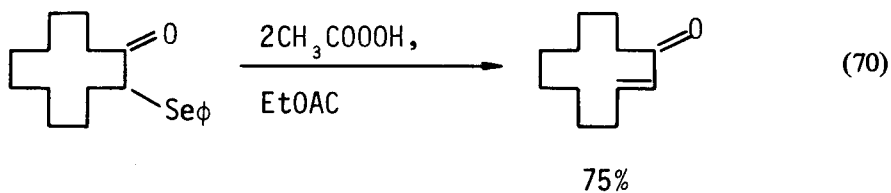
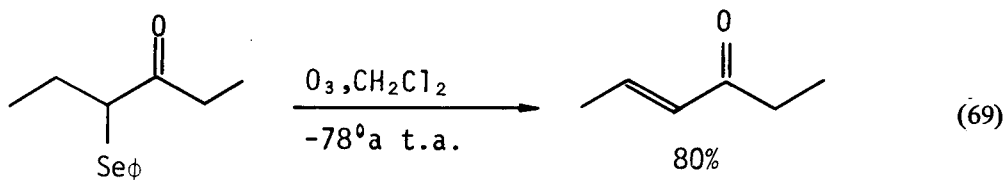
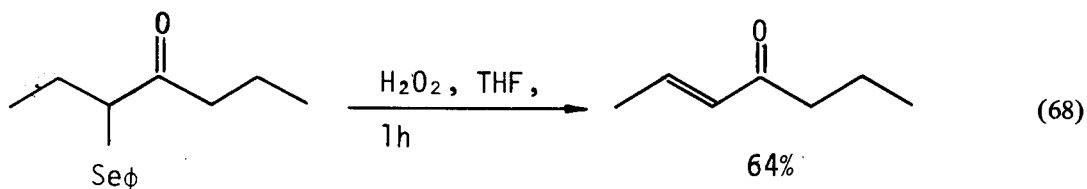
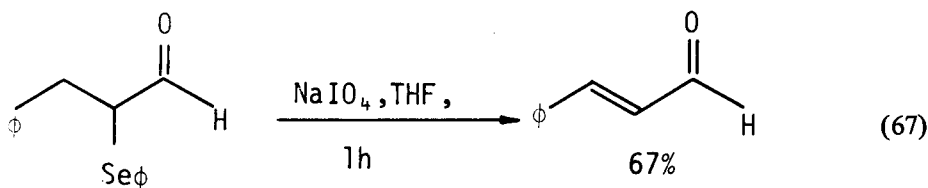


A reação se processa via enol, podendo ser acelerada por adição de ácido clorídrico. O catalizador ácido deve ser retirado do meio reacional quando se pretende oxidar o composto α -fenilseleno carbonílico resultante.

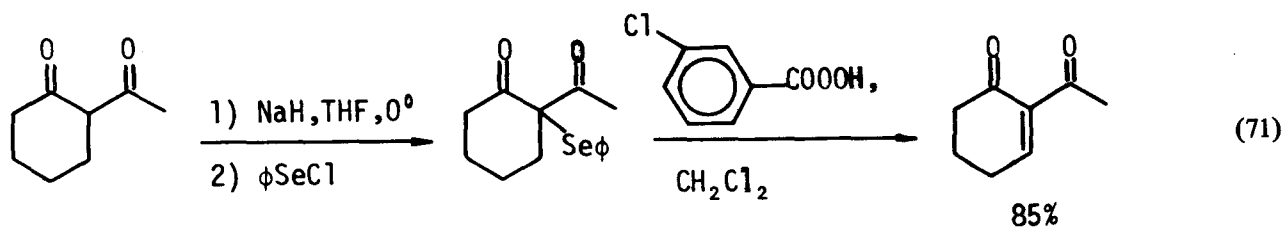
No entanto, o método mais comumente utilizado para a obtenção de α -fenilseleno cetonas é a reação do enolato correspondente com cloreto ou brometo de fenilselenenila a baixa temperatura, Eq. 65 e (66)⁶.



α -Fenilselenocetonas e aldeídos podem ser transformados, por oxidação-eliminação, em seus análogos α, β -insaturados. Os oxidantes mais utilizados para essa finalidade são os indicados nos exemplos abaixo. Cada um desses oxidantes têm suas vantagens e limitações. A escolha é feita levando-se em conta as peculiaridades de cada sistema⁶, Eq. 67 e (68)^{3,7}, (69)⁶, (70)^{3,9}.

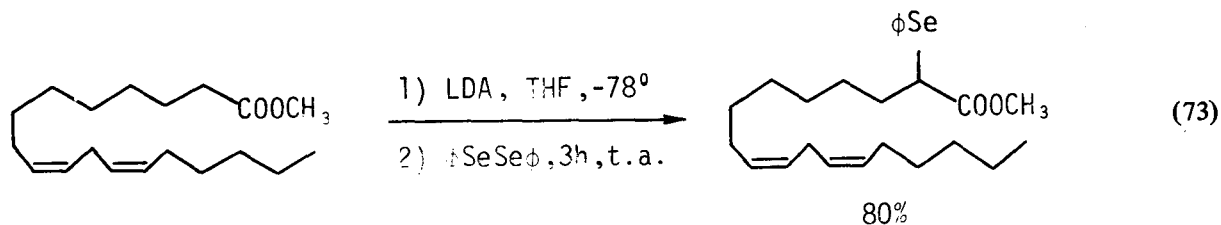
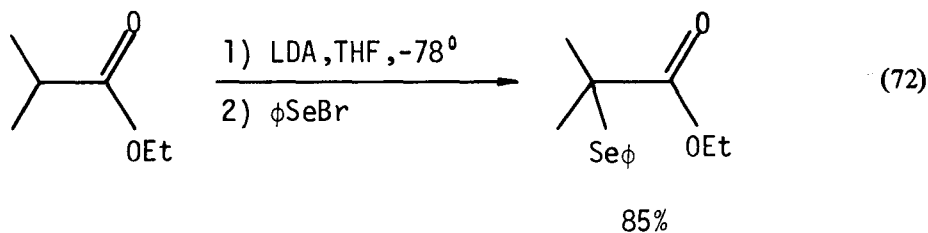


A fenilselenilação de β -dicetonas pode ser efetuada facilmente, formando-se o enolato por reação com hidreto de sódio a 0°C e adicionando-se a seguir cloreto ou brometo de fenilselenenila em pequeno excesso. A oxidação-eliminação do selênio resultante fornece a en-diona com alto rendimento, Eq. 71⁶.

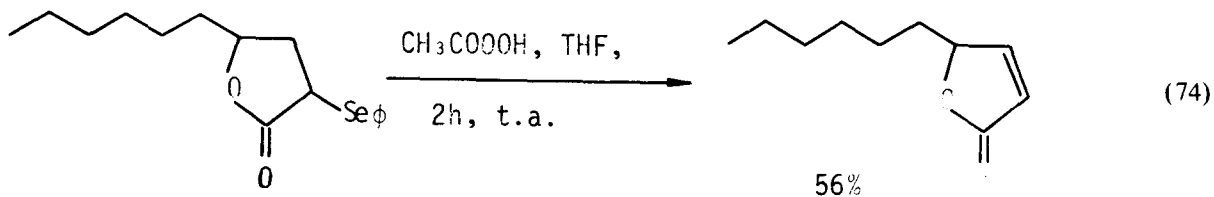


ii - α -Fenilselenilação de Ésteres.

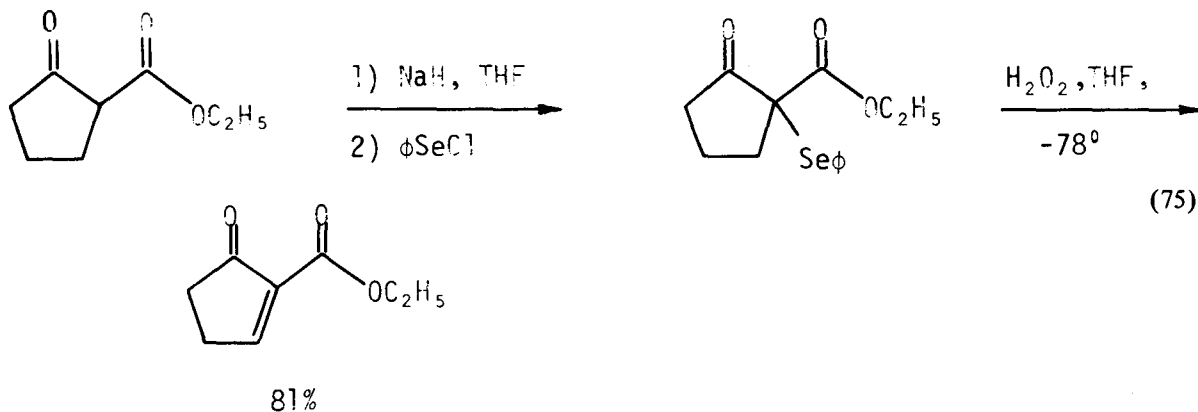
Enolatos de ésteres, obtidos por reação com bases fortes, a baixa temperatura, reagem com espécies eletrofílicas de selênio (ϕ SeBr, ϕ SeCl e até mesmo com ϕ SeSe ϕ) produzindo α -fenilseleno ésteres, Eq. 72⁴² e (73)³⁷.



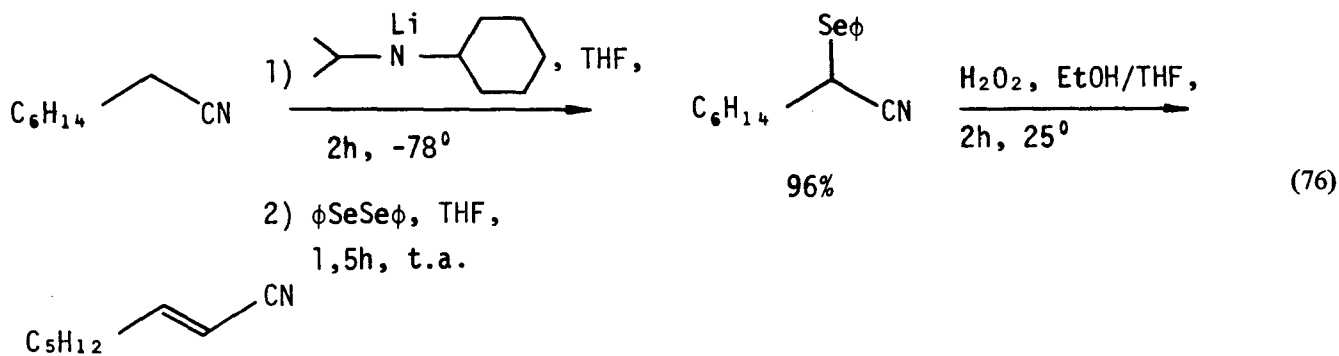
α -Fenilseleno ésteres, à semelhança dos derivados análogos de aldeídos e cetonas, sofrem oxidação-eliminação, fornecendo ésteres α, β -insaturados, Eq. 74³⁷.



Um exemplo interessante é a α -fenilselenilação e posterior oxidação-eliminação de β -ceto-ésteres. Nesses compostos a reação de fragmentação se processa a -78° , Eq. 75⁶.



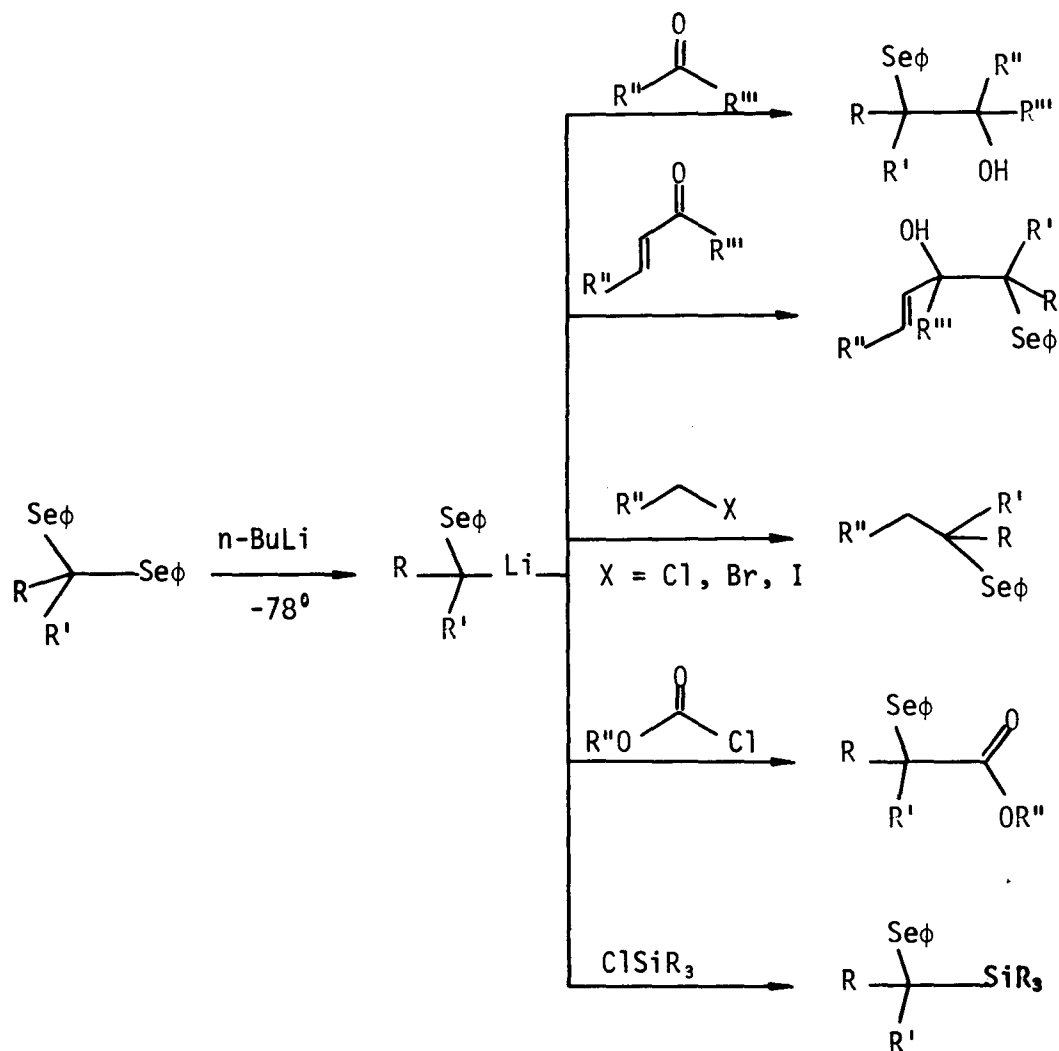
Analogamente às reações que ocorrem com aldeídos, cetonas, ésteres e lactonas, as nitrilas podem ser transformadas nas correspondentes nitrilas α - β insaturadas, por α -fenilselenilação e posterior fragmentação do selenóxido, Eq. 76⁴³.



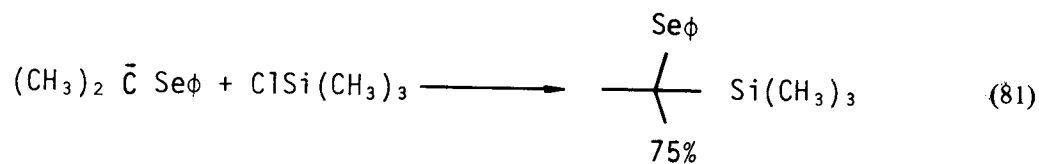
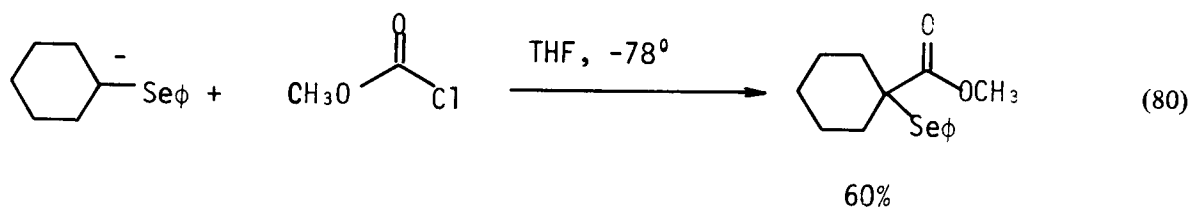
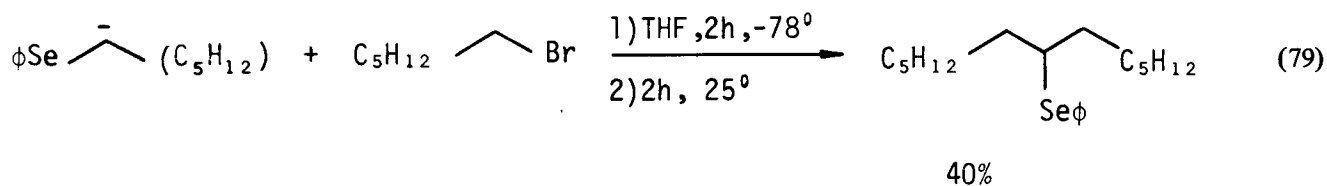
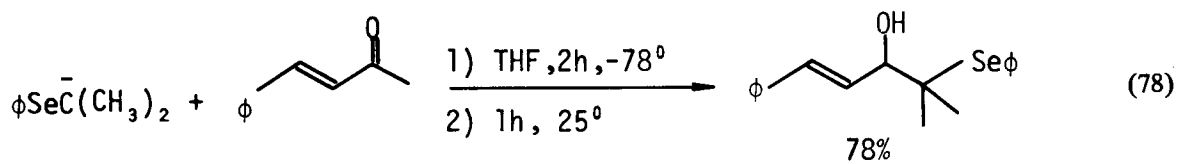
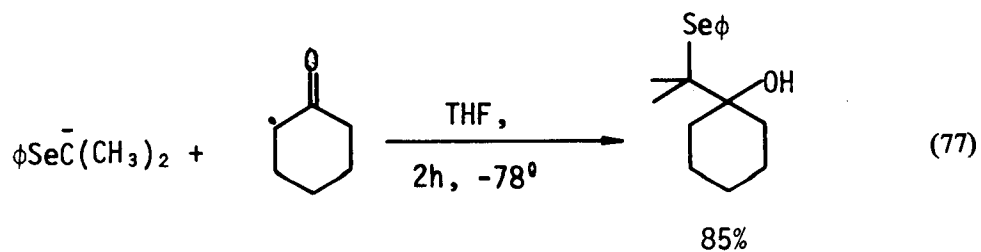
6.D – Reações de Carbânions Estabilizados por Selênio

i – Carbânions Derivados de Selenocetais.

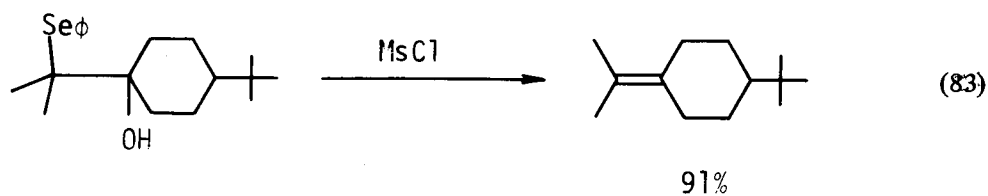
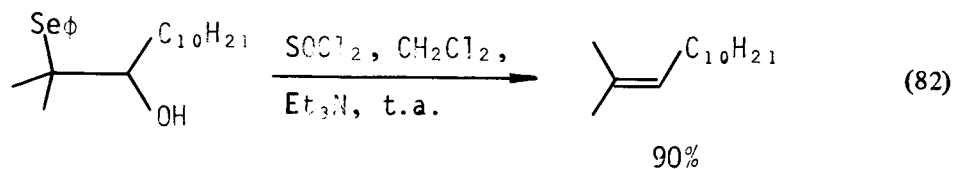
Conforme descrito anteriormente, selenocetais, quando tratados com normal butil lítio, produzem selênio alquil lítio, Eq. 20, os quais são intermediários de grande aplicabilidade sintética, como pode ser constatado no esquema abaixo.

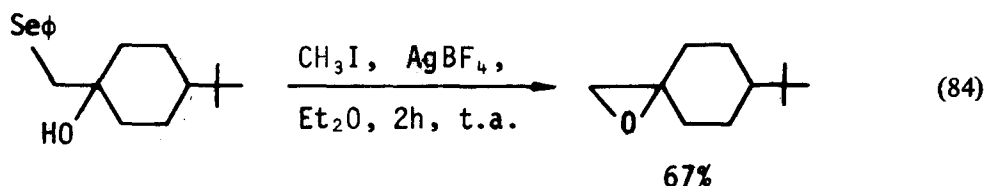


Alguns exemplos específicos dessas aplicações são mostrados a seguir, Eq. 77¹⁷, (78)⁴⁴, (79)⁴⁵, (80)⁴⁶, (81)⁴⁷.



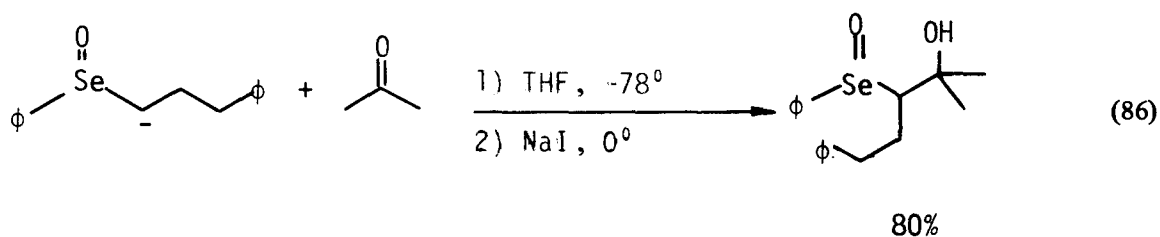
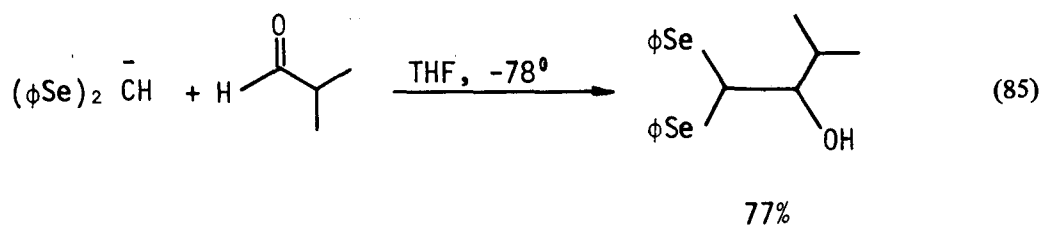
Dos intermediários obtidos nas reações acima, os β -hidroxi-selenetos, Eq. 77 e (78), são, sem dúvida, os que apresentam maiores potencialidades sintéticas, podendo originar álcoois alílicos, Eq. 45, olefinas, Eq. 82⁴⁹ e (83)¹⁸, epóxidos, Eq. 84^{44,50}, haletos de alquila⁴⁵, bromohidrinás⁴⁸, selenetos vinílicos¹⁸, etc.





Por uma observação mais atenta das equações (82) e (83), pode-se notar que o processo equivale a uma reação de Wittig (obtenção de olefinas a partir de compostos carbonílicos), sendo em alguns aspectos superior a esta, pois por esse processo é possível preparar olefinas tetrassubstituídas, que são de difícil acesso através da reação de Wittig. β -Silil álcoois sofrem reação análoga (reação de Petterson⁵¹).

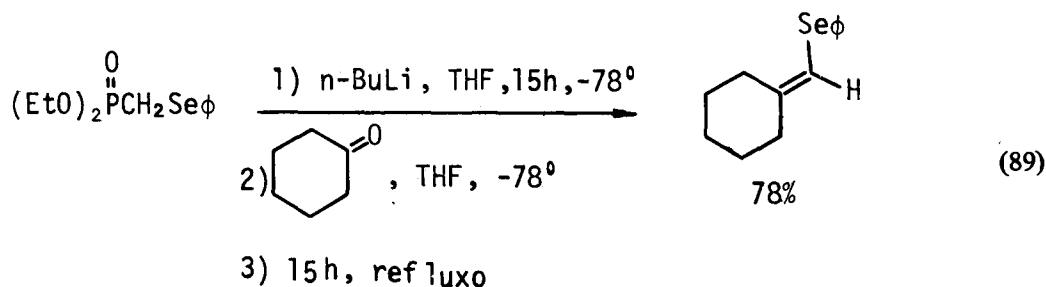
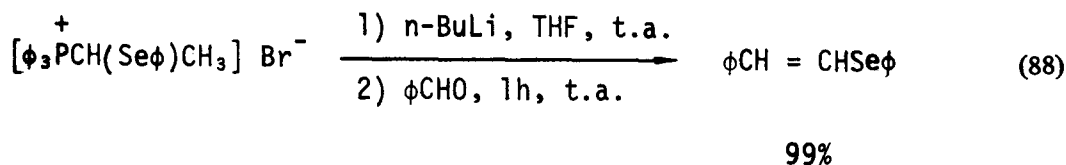
Ao lado desses carbânions gerados pela ruptura da ligação carbono-selênio, existem carbânions derivados de selenocetais, Eq. 24 e fenilalquil selenóxidos, Eq. 25, gerados por desprotonação com bases impedidas. Esses carbânions reagem com aldeídos, cetonas e cloretos de ácido de maneira análoga às vistas acima, Eq. 85¹⁶ e (86)¹⁸.



ii - Carbânions Derivados de Sais de Fenilselenofosfônio e Fenilselenofosfonatos.

Um tipo especial de carbânions utilizados para efetuar a fenilselenilação de substratos orgânicos são as fenilselenofosforanas (ilidas de fósforo estabilizadas por selênio), Eq. 88^{12,21,22} e carbânions derivados de fenilselenofosfonatos, Eq. 89^{22,23}.

Os produtos de ambas as reações são selenetos vinílicos, cuja aplicação sintética já foi apresentada no item 6.A-i.



CONCLUSÃO:

As reações que apresentamos nos ítems anteriores são as que até o presente foram mais exploradas. Existem, no entanto, inúmeras outras reações de selenilação e desselenilação que não mencionamos neste artigo, pois como falamos no início, não foi nossa intenção apresentar uma revisão bibliográfica. Enquanto preparávamos este artigo, foi publicada uma revisão bibliográfica sobre esse assunto (D.L.J. Clive, *Tetrahedron* **34**, 1049, (1978)) e outra revisão deverá aparecer em um dos próximos números da revista *Synthesis* *.

Esperamos que o que foi apresentado seja suficiente para dar uma idéia sobre a química orgânica básica do selênio, bem como sobre os recentes avanços na área dos reagentes de selênio, os quais vem substituindo de maneira extremamente vantajosa alguns reagentes e métodos clássicos usados em síntese orgânica.

CUIDADO!

Como foi mencionado no início deste artigo, compostos orgânicos e inorgânicos do selênio são altamente tóxicos, existindo evidências de que são teratogênicos e suspeitas de que são cancerígenos, devendo ser manuseados com cuidado, evitando-se o contato com a pele. Para isso devem-se usar luvas sempre que se trabalhar com os mesmos. Derivados voláteis devem ser manuseados em capelas com boa exaustão.

Alguns compostos contendo selênio causam irritação local quando entram em contato com a pele. Nesses casos recomenda-se o uso de um creme ou solução aguosa contendo 10% de tiossulfato de sódio.

* Comunicação pessoal do editor.

BIBLIOGRAFIA

- 1 a) H. Rheinboldt, *Methoden Org. Chem.*(Houben-Weyl), **9**, 949 (1955).
- b) D.L. Klaymann, e W.H.H. Günther, "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology", Wiley, New York, 1973.
- 2 S. Mathias, "Cem anos de Química no Brasil", Coleção da "Revista de História" sob a direção do Prof. Eurípides Simões de Paula - São Paulo, 1975.
- 3 N. Rabjohn, "Organic Reactions", **24**, 261 (1976).
- 4 J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", McGraw-Hill Kogakusha, 2nd. Ed., Tokyo, 1977.
- 5 D. N. Jones, D. Mundy, e R. D., Whitethouse, *Chem. Comm.* **86** (1970).
- 6 H.J. Reich, J.M. Regna e I.L. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 543 (1975).
- 7 D. Labar, L. Hevesi, W. Dumont, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 1141 (1978) e ref. citadas.
- 8 a) P.A. Grieco e M. Myashita, *J. Org. Chem.*, **39**, 120 (1974).
- b) N. Petragnani, e H.M.C. Ferraz, *Synthesis*, 476 (1978).
- 9 K.B. Sharpless, R.F. Lauer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2697 (1973).
- 10 K.B. Sharpless, e M.W. Young, *J. Org. Chem.*, **40**, 947 (1975).
- 11 a) D.L. Klayman, e T.S. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 197 (1973).
- b) J.A. Gladysz, J.L. Hornby, e J.E. Garbe, *J. Org. Chem.* **43**, 1204 (1978).
- 12 N. Petragnani, R. Rodrigues, e J.V. Comasseto, *J. Organometal. Chem.*, **114**, 281 (1976).
- 13 D. Liotta, W. Markiewicz, e H. Santiesteban, *Tetrahedron Lett.*, 4365 (1977).
- 14 W.G. Salmon, M.A. Barta, A.M. Cain, e M.C. Sobala, *Tetrahedron Lett.*, 1683 (1977).
- 15 H.J. Reich, *J. Org. Chem.*, **39**, 428 (1974).
- 16 D. Seebach, e N. Peleties, *Chem. Ber.*, **105**, 511 (1972).
- 17 D. Seebach, e A.K. Beck, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 806 (1974).
- 18 H.J. Reich, e F. Chow, *Chem. Comm.*, 790 (1975).
- 19 H.J. Reich, *J. Org. Chem.*, **40**, 2570 (1975).
- 20 W. Dumont, P. Bayet, e A. Krief, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **13**, 274 (1974).
- 21 N. Petragnani, J.V. Comasseto, R. Rodrigues, e T.J. Brocksom, *J. Organometal. Chem.* **124**, 1 (1977).
- 22 J.V. Comasseto, "Selenofosforanas e Selenofosfonatos: Preparação e Reatividade. Selenetos Vinílicos", Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Química da USP, 1978.
- 23 J.V. Comasseto, e N. Petragnani, *J. Organometal. Chem.*, **152**, 295 (1978).
- 24 Resultados não publicados obtidos em nosso laboratório.
- 25 N. Petragnani, e J.V. Comasseto, Comunicação ao XIII Congresso Latinoamericano de Química, Lima-Perú, 1978.
- 26 W. Dumont, M. Sevrin, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 183 (1978).
- 27 K.B. Sharpless, e R.F. Lauer, *J. Org. Chem.*, **39**, 429 (1974).
- 28 K.C. Nicolau, e Z. Lysenko, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 3185 (1977).
- 29 K.C. Nicolau, W.E. Barnette, e R.L. Magolda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 2569 (1978).
- 30 S. Raucher, *J. Org. Chem.*, **42**, 2950 (1977).
- 31 S. Raucher, *Tetrahedron Lett.*, 3909 (1977).
- 32 H.J. Reich, *J. Org. Chem.*, **39**, 428 (1974).
- 33 W. Dumont, e A. Krief, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **16**, 540 (1977).
- 34 R.H. Mitchell, *Chem. Comm.* 990 (1974).

- ³⁵ R.D. Clark, e C.H. Heathcok, *J. Org. Chem.*, **41**, 1396 (1976).
³⁶ P.A. Grieco, K. Hiroi, J.J. Reap, e J.A. Noguez, *J. Org. Chem. Soc.*, **40**, 1450 (1975).
³⁷ K.B. Sharpless, R.F. Lauer, e A.Y. Teranishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6137 (1973).
³⁸ L.A. Khazemova, e V.M. Al'bitakaya, *J. Org. Chem. (U.S.S.R)* **6**, 941 (1970).
³⁹ R.M. Scarborough, e A.B. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 4361 (1977).
⁴⁰ P.A. Grieco, S. Gilman, e M. Nishizawa, *J. Org. Chem.*, **41**, 1485 (1976).
⁴¹ Resultados não publicados obtidos em nosso laboratório.
⁴² T.J. Brocksom, N. Petragani, e R. Rodrigues, *J. Org. Chem.* **39**, 2114 (1974).
⁴³ D.N. Brattesani, e C.H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.*, 2279 (1974).
⁴⁴ D. Van Ende, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 457 (1976).
⁴⁵ M. Sevrin, D. Van Ende, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 2643 (1976).
⁴⁶ A. Krief, W. Dumont, e J.N. Denis, *Tetrahedron Lett.*, 453 (1976).
⁴⁷ W. Dumont, e A. Krief, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **15**, 161 (1976).
⁴⁸ M. Sevrin, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 2647 (1976).
⁴⁹ J. Rémon, e A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, 3743 (1976).
⁵⁰ D. Van Ende, W. Dumont, e A. Krief, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **14**, 700 (1975).
⁵¹ C. Trindle, J.T. Hwang, e F.A. Carey, *J. Org. Chem.* **38**, 2664 (1973).

ARTIGO

ANÁLOGO HIDRÁULICO PARA SIMULAÇÃO DE SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

C. H. WEIS

CTA, ITA, Departamento de Química, São José dos Campos, S. P., Brasil

(Recebido em 12/10/78)

INTRODUÇÃO

A variação da concentração de um participante de uma reação de eletrodo, na vizinhança do eletrodo, durante transitórios (degrau galvanostático ou potencioestático), no caso mais simples, corresponde à solução de equação de difusão: $\partial c/\partial t = D \text{ div. } c$. Por caso mais simples entendemos: excesso de eletrólito suporte, ausência de reações secundárias, coeficiente de difusão (D) independente do valor da concentração.

A finalidade deste trabalho é divulgar o uso de um análogo hidráulico barato e de fácil construção que permite uma visualização da evolução temporal destes perfis de concentração.

O uso deste análogo (demonstração ou prática em laboratório) facilitará ao principiante em eletroquímica entender o sentido físico de conceitos, tais como: condições iniciais, condições de contorno, transitório, regime estacionário, gradiente, divergente, etc...

O aparelho em questão é um verdadeiro computador analógico, capaz de fornecer informações quantitativas. Ao que nos consta, tal tipo de aplicação foi feito pela primeira vez por Moore¹ para estudo de problemas de condução de calor, análogos aos problemas de difusão. Dispositivos semelhantes foram desenvolvidos e aplicados, entre outros, por Leopold² e Scott³. Uma exposição didática e sistemática da fundamentação e aplicações da simulação analógica é apresentada por Karplus⁴.

A exposição que segue visa fundamentar a correlação quantitativa entre o problema difusional e análogo hidráulico. Esta discussão mostrará como o análogo precisa ser modificado para simular respectivamente a difusão perto de eletrodos planos, cilíndricos ou esféricos.

Antes de passar ao análogo hidráulico será abordado o análogo elétrico. Este análogo elétrico é útil não só para simular problemas de difusão, mas ele também é importante por representar uma parte do "circuito equivalente" da interface eletrodo-eletrólito. Estamos pensando na impedância da Warburg⁵⁻⁷. Além disso, desejamos realçar que os processos de difusão envolvem parcelas "capacitivas" e parcelas "resistivas". Nossa exposição é sub-dividida assim:

- a) formulação do problema difusional "discretizando" a variável posição;
- b) circuito elétrico análogo ao problema assim discretizado;
- c) quantificação da analogia existente;
- d) o análogo hidráulico;
- e) realização física de condições de contorno no análogo hidráulico.

FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DIFUSIONAL

Partindo da interface da solução com o eletrodo, vamos imaginar a solução dividida em "fatias" conforme esquema seguinte, onde l é a distância medida na direção da difusão, partindo do eletrodo ($l = 0$) para dentro da solução.