

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**Síntese Estereosseletiva de Bis-Calcogenetos  
Vinílicos Utilizando PEG-400**

ELTON DE LIMA BORGES

Pelotas, Fevereiro de 2013.

Elton de Lima Borges

**Síntese Estereosseletiva de Bis-Calcoenatos  
Vinílicos Utilizando PEG-400**

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Pelotas como  
requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestre em Ciências  
(área do conhecimento: Química)

Orientador: Prof. Dr. Gelson Perin

Pelotas, Fevereiro de 2013.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “**Síntese Estereosseletiva de Bis-Calcoenatos Vinílicos Utilizando PEG-400**”, de autoria de Elton de Lima Borges.

**Banca Examinadora:**

.....

Prof. Dr. Gelson Perin – Orientador – UFPel

.....

Prof. Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues – UFSM

.....

Prof. Dr. Diego da Silva Alves – UFPel

*À minha avó, pelo carinho e dedicação em todos os momentos desde que me conheço por gente. Por ter sido meu pai e mãe. Este trabalho é dedicado a ela que sempre me serviu de inspiração com sua força, determinação, amor e a vontade de me ver feliz.*

*Ao Prof. Perin, meus sinceros agradecimentos pela orientação desde a Iniciação Científica. Fica expressado meu reconhecimento pelos conhecimentos transmitidos e pela liberdade para a execução dos trabalhos durante esses anos.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Perin um agradecimento pela orientação, paciência, ensinamentos e pela oportunidade concedida de realizar este trabalho.

Ao Prof. Eder pela paciência, amizade, ensinamentos e empréstimo de livros.

À Prof.<sup>a</sup> Raquel, pelos ensinamentos, amizade, paciência e pela didática fora do comum na formação dos seus alunos.

Ao Prof. Diego pela amizade, pelos ensinamentos, pela ajuda em diversas vezes durante a realização deste trabalho. Valeu mesmo!

Aos profs. Cláudio da Cruz Silveira e Gilson Zeni, da UFSM, pelas análises de RMN <sup>1</sup>H.

Ao pessoal do laboratório Lasol-Eder: Angel, Maiarina-Poltergeist, Camilão, Vanessinha, Lórica e Alemãozinho-Samuel pela eterna amizade, grande parceria, churras, trago, pingo d'ouro infinito, etc.

Ao Alemãozinho-Samuel, mais uma vez, meu agradecimento pela dedicação e ajuda de grande valia neste trabalho, vindo aos fins de semana e pilotando o CGMS. Muito obrigado mesmo!!!!

Ao Ney (vulgo Patrick) pela amizade e ajuda indispensável no laboratório.

Ao Zé pela amizade, ajuda no laboratório e os cafés que são de grande importância na produção científica.

Ao alemóó (vulgo alemão) pela amizade e conversas no laboratório, fala muito o rapaz!

Ao Pé, pela amizade e as imitações perfeitas que ajudam na convivência dentro do laboratório (Tá uma...).

À Margiani e ao Letiere, da UFSM, pela competência e ajuda de última hora.

Aos demais colegas de laboratório que formam a família LASOL, pela amizade e ajuda.

Às agências financiadoras FAPERGS, CNPq e CAPES, pelas bolsas e auxílios concedidos.

***“Para aprender, é mais eficaz uma curiosidade espontânea do que um constrangimento ameaçador”.***

Santo Agostinho

## RESUMO

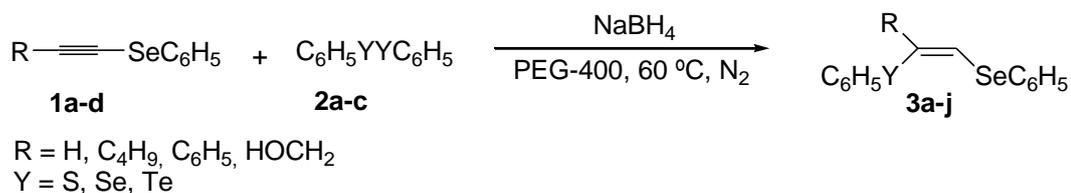
Título:

**Síntese Estereosseletiva de Bis-Calcogenetos Vinílicos Utilizando PEG-400.**

Autor: Elton de Lima Borges

Orientador: Prof. Dr. Gelson Perin

No presente trabalho, PEG-400 foi utilizado como solvente verde para a síntese de vários bis-calcogenetos vinílicos em rendimentos que variaram de moderados a bons (30 a 83%) e alta seletividade. Este método simples e geral, envolve a reação de dicalcogenetos de diorganoila com calcogenoalquinos, utilizando como agente redutor o NaBH<sub>4</sub> e fornecendo os bis-calcogenetos vinílicos preferencialmente com configuração Z (**Esquema 1**).



**Esquema 1**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Dissertação de Mestrado em Química  
Pelotas, Fevereiro de 2013

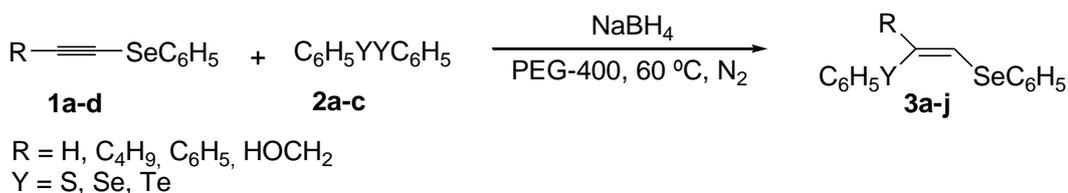
## ABSTRACT

Title: **Stereoselective Synthesis of Vinyl Bis-Chalcogenide Using PEG-400**

Author: Elton de Lima Borges

Academic Advisor: Prof. Dr. Gelson Perin

In this work, PEG-400 was successfully used as a green solvent to synthesize several vinyl bis-chalcogenide in moderate to good (30 to 83%) and has in high selectivity. This general, simple and quite method involves a reaction of diorganoyl dichalcogenides with chalcogenealkynes, using NaBH<sub>4</sub> resulting in the corresponding vinyl bis-chalcogenide preferentially with a *Z* configuration (**Scheme 1**).



**Scheme 1**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Master Dissertation in Chemistry  
Pelotas, February of 2013

## ÍNDICE

<i>Agradecimentos</i> .....	vi
<i>Resumo</i> .....	viii
<i>Abstract</i> .....	ix
<i>Lista de Tabelas</i> .....	xii
<i>Lista de Figuras</i> .....	xiii
<i>Introdução e Objetivos</i> .....	1
<b>Capítulo 1: Revisão da Literatura</b> .....	4
1. Síntese de Bis-Calcoenetos Vinílicos.....	5
1.1. Reações de Cloretos Vinílicos com Ânions Tiolato.....	5
1.2. Reações de Alquinos com espécies radicalares de calcogênio.....	8
1.3. Reações Utilizando Acetilenos com Dicalcoenetos Mediadas por Metais de Transição.....	11
1.4. Reações de Hidrosselenação de Alaquinos Utilizando NaBH <sub>4</sub> .....	16
1.5. Outros Métodos de Interesse para Síntese de Bis-Calcoenetos Vinílicos..	18
1.6. Algumas considerações sobre o PEG-400 e utilização como solvente em reações orgânicas.....	20
<b>Capítulo 2: Apresentação e Discussão dos Resultados</b> .....	22
<b>Considerações Finais</b> .....	33
<b>Capítulo 3: Parte Experimental</b> .....	35
3.1. <i>Materiais e Métodos</i> .....	36
3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	36
3.1.2. Espectrometria de Massas.....	36
3.1.3. Solventes e Reagentes .....	36
3.2. <i>Procedimentos Experimentais</i> .....	37
3.2.1. Procedimento geral para a preparação do disseleneto de difenila.....	37
3.2.2. Procedimento para a preparação do brometo de fenilselenenila.....	38
3.2.3. Procedimento para a preparação do fenil(2-feniletinil)seleno e hex- 1-inil(fenil)seleno.....	38
3.2.4. Procedimento para a preparação do etinil(fenil)seleno.....	38

3.2.5. Procedimento para a preparação do 3-(fenilselenil)prop-2-in-1-ol.....	39
3.2.6. Procedimento geral para a preparação do bis-calcogenetos vinílicos utilizando PEG-400.....	39
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>43</b>
<b>Capítulo 4: Espectros Seleccionados .....</b>	<b>48</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Otimização das condições reacionais de <b>3a</b> .....	24
<b>Tabela 2 -</b>	Síntese de bis-calcogenetos vinílicos utilizando PEG-400....	26

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3a</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz...	28
<b>Figura 2 -</b>	Ampliação do espectro do 1,2-bis-seleneto vinílico.....	29
<b>Figura 3 -</b>	Ampliação do espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3a</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz.....	30
<b>Figura 4 -</b>	Espectro de CGMS do composto <b>3a</b> .....	30
<b>Figura 5 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3a</b> .....	31
<b>Figura 6 -</b>	Espectro de CG do composto <b>3b</b> .....	31
<b>Figura 7 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3a</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz...	49
<b>Figura 8 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3a</b> .....	49
<b>Figura 9 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3b</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz..	50
<b>Figura 10 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3b</b> .....	50
<b>Figura 11 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3c</b> .....	51
<b>Figura 12 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3d</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz...	51
<b>Figura 13 -</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do composto <b>3d</b> em $\text{CDCl}_3$ a 100 MHz...	52
<b>Figura 14 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3d</b> .....	52
<b>Figura 15 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3e</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz...	53
<b>Figura 16 -</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do composto <b>3e</b> em $\text{CDCl}_3$ a 100 MHz..	53
<b>Figura 17 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3e</b> .....	54
<b>Figura 18 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3f</b> em $\text{CDCl}_3$ a 400 MHz...	54
<b>Figura 19 -</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do composto <b>3f</b> em $\text{CDCl}_3$ a 100 MHz..	55
<b>Figura 20 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3f</b> .....	55
<b>Figura 21 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3g</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz...	56
<b>Figura 22 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3g</b> .....	56
<b>Figura 23 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3h</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz...	57
<b>Figura 24 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3h</b> .....	57
<b>Figura 25 -</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3i</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz....	58
<b>Figura 26 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3i</b> .....	58
<b>Figura 27 -</b>	Espectro de massas do composto <b>3j</b> .....	59

---

Introdução e Objetivos

---

A química dos organocalcogênios vem despertando grande interesse na química orgânica, desde a descoberta de sua aplicabilidade como intermediário sintético em diversas reações.<sup>1,2</sup> O grupo organocalcogênio pode ser introduzido em alguns substratos orgânicos tanto na forma de nucleófilo quanto de eletrófilo,<sup>3</sup> uma vez incorporado, o átomo de calcogênio confere ao substrato orgânico uma série de propriedades específicas, como a estabilização de carbocátions<sup>4</sup> e carbânions<sup>5</sup> adjacentes.

Os calcogenetos vinílicos desempenham um papel importante na síntese de compostos de organocalcogênio, principalmente para o desenvolvimento de métodos convenientes para a preparação estereosseletiva de olefinas funcionalizadas.<sup>6</sup> Entre os calcogenetos vinílicos, em especial os 1,2-bis-calcogenetos vinílicos, são de grande importância, pois podem ser usados como precursores versáteis na obtenção enodinos e de olefinas altamente substituídas.<sup>7</sup>

Por outro lado, o nosso grupo de pesquisa tem descrito nos últimos anos, além de trabalhos baseados na obtenção de compostos organocalcogênios,<sup>8,9</sup> o estudo e a utilização de produtos de fontes renováveis de energia, bem como recicláveis e biodegradáveis em síntese orgânica, com base nos princípios da química verde e na química sustentável.<sup>10</sup> Nesta linha, o uso do polietilenoglicol

---

<sup>1</sup> Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. "Selenium in Natural Products Synthesis" CIS, Inc., Philadelphia, **1984**.

<sup>2</sup> Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131.

<sup>3</sup> Liotta, D. *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 28 e referências citadas.

<sup>4</sup> (a) Hevesi, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 697; (b) Silveira, C. C.; Larghi, E. L., *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 327.

<sup>5</sup> Paulmier, C. "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis" Pergamon, Oxford, **1986**.

<sup>6</sup> Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis*. **1997**, 373-403.

<sup>7</sup> (a) Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 731; (b) Alves, D.; Schumacher, R. F.; Brandão, R.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Synlett*. **2006**, 1035; (c) Zeni, G.; Perin, G.; Cella, R.; Jacob, R. G.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett*. **2002**, 975; (d) Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Pena, J. M.; Pilissão, C.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Rocha, J. B. T.; *Synlett*. **2003**, 579; (e) Alves, D.; Zeni, G.; Nogueira, C. W. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8761.

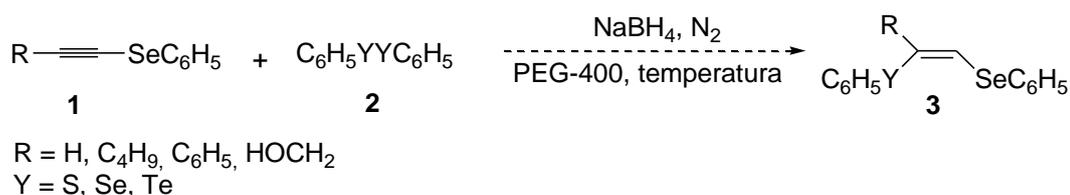
<sup>8</sup> Lenardão, E. J.; Gonçalves, L. C. C.; Mendes, S. R.; Saraiva, M. T.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Perin, G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2093.

<sup>9</sup> Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1277.

<sup>10</sup> (a) Silveira, C. C.; Mendes, S. R.; Líbero, F. M.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6060; (b) Lenardão, E. J.; Trecha, D. O.; Ferreira, P. C.; Jacob, R. G.; Perin, G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 93; (c) Lenardão, E. J.; Silva, M. S.; Sachini, M.; Lara, R. G.; Jacob, R. G.; Perin, G. *ARKIVOC* **2009**, xi, 221; (d) Perin, G.; Mello, L. G.; Radatz, C. S.; Savegnago, L.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4354; (e) Gonçalves, L. C.; Fiss, G. F.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6772; (f) Victoria,

(PEG) e glicerol como meio reacional tem sido tema de muitos de nossos trabalhos. O PEG-400 é um polímero líquido de baixo custo, não tóxico, termicamente estável e em alguns casos recuperável, que pode ser usado tanto como solvente ou como suporte para várias transformações orgânicas.<sup>11,12</sup>

Recentemente nosso grupo de pesquisa descreveu a adição de tióis à fenilselenoalquinos usando  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$  sob condições livre de solvente, obtendo compostos vinílicos bis-substituídos.<sup>13</sup> Assim, devido ao nosso interesse em compostos organocalcogênios e também baseados nos Princípios da Química Verde, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma nova metodologia mais limpa e eficiente para a síntese de 1,2-bis-calcogenetos vinílicos, utilizando hidreto de boro e sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e como solvente verde não tóxico o PEG-400 (**Esquema 2**). Foi realizado o estudo da reação, e a sistematização da metodologia desenvolvida através da utilização de diferentes compostos de dicalcogenetos de diorganoila bem como variação dos alquinos utilizados.



**Esquema 2**

F. N; Radatz, C. S.; Sachini, M.; Jacob, R. G.; Perin, G.; Silva, W. P.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6761.

<sup>11</sup> Vasudevan, V. N.; Rajender, S. V. *Green Chem.* **2001**, 3, 146.

<sup>12</sup> Kumar, R.; Chaudhary, P.; Nimesh, S. e Chandra, R. *Green Chem.* **2006**, 8, 356.

<sup>13</sup> Borges, E. L.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Lara, R. G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2125.

---

***Capítulo 1***

Revisão Bibliográfica

---

## 1. Síntese de *Bis-Calcogenetos Vinílicos*

Devido ao grande número de metodologias que fornecem espécies vinílicas de calcogênio, serão revisados alguns métodos de forma resumida pertinentes a preparação somente dos bis-calcogenetos vinílicos.

Dentre estas metodologias, dá síntese de compostos com dois ou três grupamentos de organocalcogênio serão descritos por reações de acetilenos com espécies radicalares de calcogênios, reações de cloretos vinílicos com ânions tiolato e reações de acetilenos com dicalcogenetos mediadas por metais de transição.

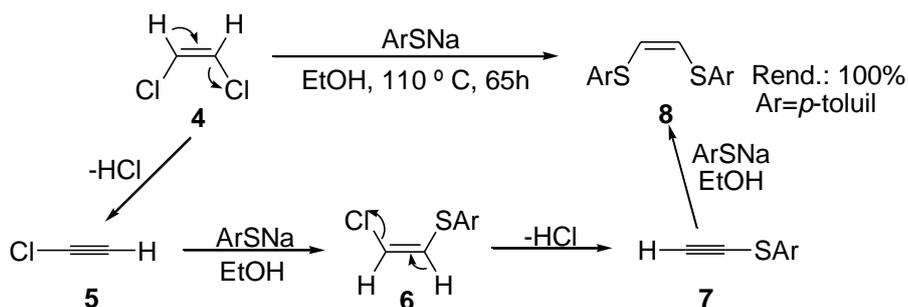
Neste capítulo também será abordado a utilização de NaBH<sub>4</sub> na síntese desses compostos, revisando de maneira sucinta alguns tópicos relacionados. Também será feito um breve relato sobre Química Limpa, com enfoque no uso de solvente verde como polietileno glicol.

### 1.1. Reações de Cloretos Vinílicos com Ânions Tiolato

Uma das primeiras sínteses de bis-calcogenetos que se tem relato foi realizada por Truce,<sup>14</sup> onde se reagiu o *p*-toluenotiol com o dicloreto vinílico **4** de configuração *Z*, na presença de sódio metálico e utilizando etanol como solvente. A reação foi realizada sob aquecimento em tubo selado a temperatura de 110 °C, por 65 h, fornecendo o bis-sulfeto vinílico de configuração *Z* em rendimento quantitativo, no mesmo artigo também foram descritos as reações passo a passo, a fim de elucidar o mecanismo reacional. Os autores propuseram um mecanismo Adição-Eliminação, onde a primeira etapa dessa conversão é a eliminação de HCl, levando ao cloroacetileno **5**, com posterior adição do ariltiolato gerando a espécie **6**, que por uma nova eliminação de HCl, forma o tioacetileno **7**, onde uma segunda adição de ariltiolato levando a formação do produto vinílico **8** de configuração *Z* (**Esquema 3**).

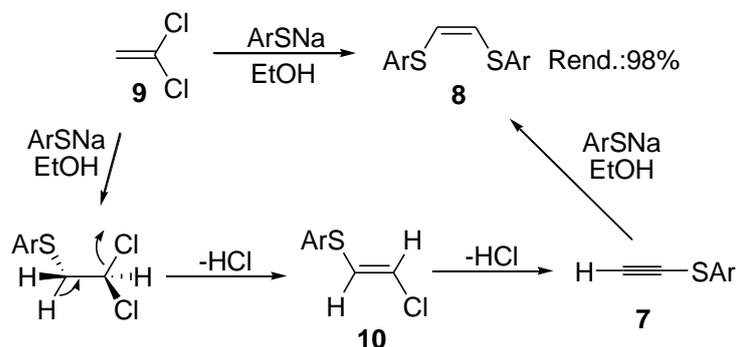
---

<sup>14</sup> Truce, W. E.; Boudakian, M. M.; Heine, R. F.; Mc-Manimie, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2743.



**Esquema 3**

Quando foi utilizado o dicloreto vinílico de configuração *E*, nas mesmas condições reacionais, nenhuma reação foi observada e o bis-sulfeto vinílico de configuração *E* não foi obtido. Porém quando o dicloreto vinílico **9**, onde os átomos de cloro de encontram na posição *gem*, nas mesmas condições reacionais, obteve-se novamente o bis-sulfeto vinílico de configuração *Z*, com rendimento de 98%. O mecanismo proposto foi baseado em reações sequenciais de Adição-Eliminação<sup>15</sup> (**Esquema 4**).

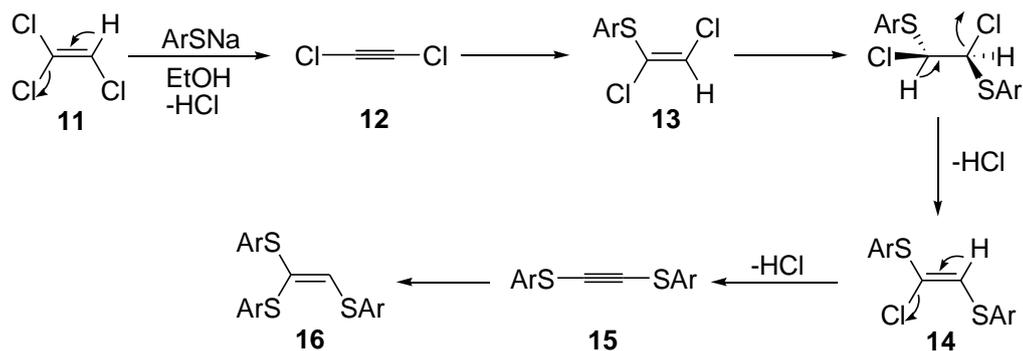


**Esquema 4**

Dois anos depois, utilizando a mesma metodologia, Truce e Kassinger<sup>16</sup> preparam o tris-sulfeto vinílico **16**, utilizando agora o tricloro etileno **11**. O mecanismo proposto, mostra que inicialmente ocorreria uma eliminação de HCl, formado o alquino **12**, seguida por duas reações de adições de tiol, e novamente, duas reações de eliminação de HCl, levam ao bis-tioacetileno **15**, que por fim sofre uma nova adição de tiol onde fornece o produto tris-substituído **16** com rendimento de 90% (**Esquema 5**).

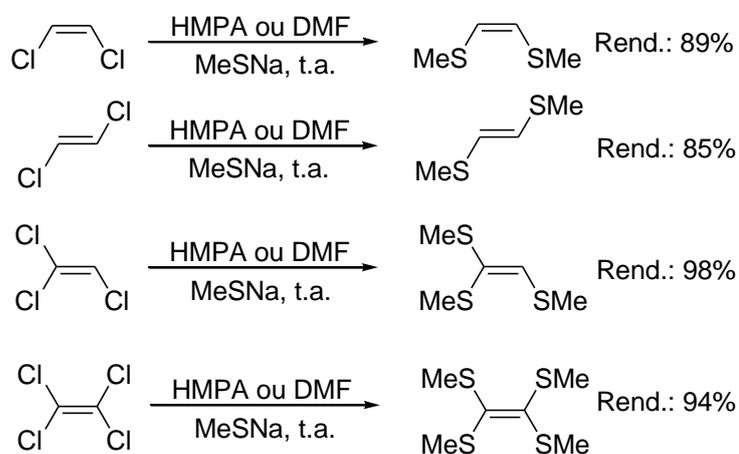
<sup>15</sup> Truce, W. E.; Boudakian, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2748.

<sup>16</sup> Truce, W. E.; Kassinger, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1916.



**Esquema 5**

Ainda, partindo de clorotos vinílicos, temos a síntese de bis-, tris- e tetrakis-sulfetos vinílicos<sup>17</sup> (**Esquema 6**). A reação foi realizada em hexametilfosforoamida (HMPA) ou *N,N*-dimetilformamida (DMF) como solvente, na presença de ânions tiolato, a temperatura ambiente com duração de 1h. Os produtos foram obtidos em altos rendimentos e em tempos reacionais bem menores do que já se tinha relatado, sob condições brandas e também com retenção de configuração. Outra particularidade com a utilização desta metodologia é que foi possível também sintetizar o bis-sulfeto vinílico *E*, que ainda não havia sido descrita pela metodologia anterior.

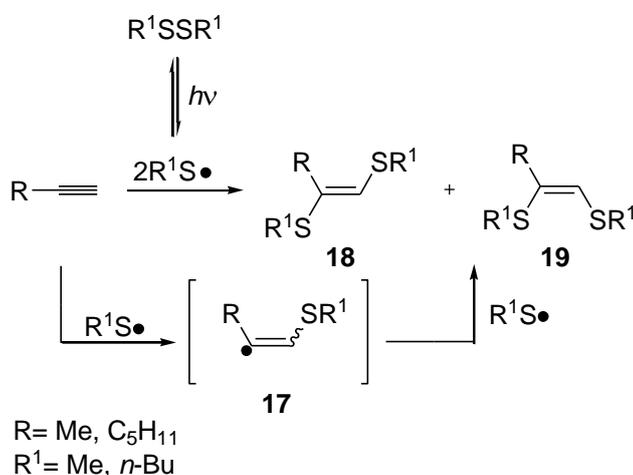


**Esquema 6**

<sup>17</sup> Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chiamelli, D.; Montanucci, M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4795.

## 1.2. Reações de Alquinos com Espécies Radicais de Calcogênio

A adição de calcogênios, partindo de alquinos terminais, utilizando a espécie radicalar de enxofre gerado por fotólise do dissulfeto, fornecendo os bis-sulfetos vinílicos em altos rendimentos, foi realizada por Heiba e Dessau.<sup>18</sup> Porém, nessa metodologia são formados os bis-sulfetos vinílicos em uma mistura dos isômeros *E* e *Z*. Neste caso, a adição do radical livre de enxofre ocorre na posição terminal da ligação tripla, formando um intermediário radicalar vinílico **17**, que posteriormente reage com o dissulfeto, presente em excesso, gerando assim os isômeros **18** e **19** (Esquema 7).

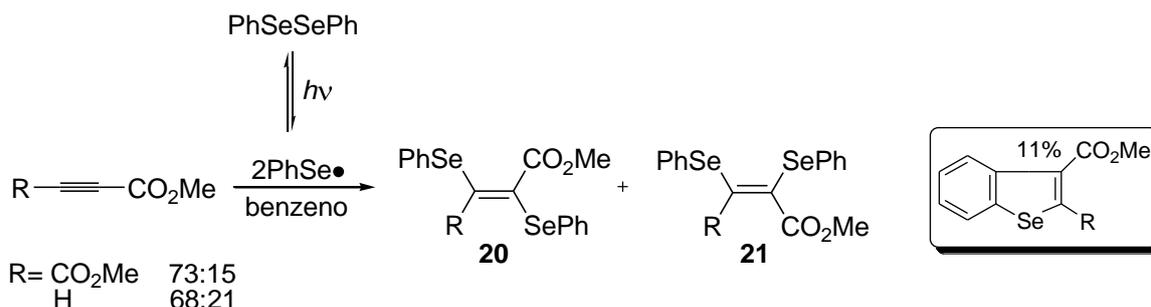


Esquema 7

Passados alguns anos, Back e Krishna<sup>19</sup> descreveram a reação fotoquímica de disselenetos de diarila com acetilenos funcionalizados com grupo éster, onde a espécie radicalar de selênio pode ser gerado facilmente, resultando na formação dos bis-selenetos vinílicos **20** e **21**. Esta reação fornece os produtos em altos rendimentos, com mistura de isômeros *E* e *Z*, sendo predominante em favor do isômero *E* (Esquema 8). Quando foi utilizado o alquino com R=CO<sub>2</sub>Me houve também a formação do benzoselenofeno (11%) e quando foi testado o alquino com grupo alquila, como o dec-1-ino, não houve formação do produto desejado.

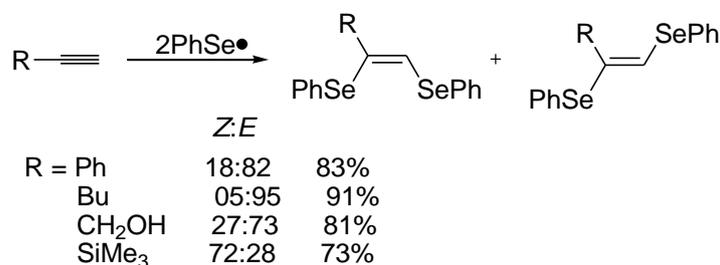
<sup>18</sup> Heiba, E. I.; Dessau, R. M. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3837.

<sup>19</sup> Back, T. G.; Krishna, M. V. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2533.



### Esquema 8

A dificuldade em realizar a reação de adição de disselenetos aos respectivos alquinos não funcionalizados com grupo retirador de elétrons, pode ser explicado segundo os autores pela menor reatividade da espécie radicalar de selênio comparado, por exemplo, a espécie radicalar de enxofre (**Esquema 7**). Para que seja realizada a adição da espécie radicalar de selênio com uma variedade de alquinos, houve a necessidade do aumento das concentrações dos reagentes, uso de irradiação com lâmpadas de tungstênio (500 W), sem o uso de solvente e com temperatura de 40 °C, para homogeneização do meio reacional. Neste caso, os produtos foram obtidos em altos rendimentos com mistura de isômeros *E* e *Z*, em proporções variadas, sendo que também na maioria dos casos obteve-se preferencialmente o isômero *E* (**Esquema 9**).<sup>20</sup>



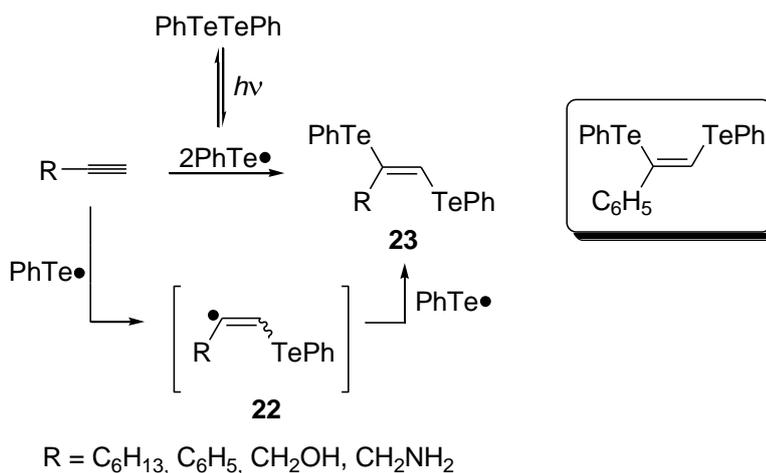
### Esquema 9

Já na reação fotoquímica de ditelureto de difenila com alquinos, desenvolvida por Ogawa e colaboradores,<sup>21</sup> foi possível realizar a preparação de bis-teluretos vinílicos **23** em altos rendimentos. Foi utilizado nesta reação irradiação de luz visível (>400 nm), onde alquinos terminais alifáticos e funcionalizados com hidroxilas e aminas foram empregados, ocorre à formação exclusiva dos produtos bis-teluretos vinílicos de configuração *E*, porém foi

<sup>20</sup> Ogawa, A.; Yokoyama, H.; Yokoyama, K.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5721.

<sup>21</sup> (a) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayashi, R.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1748; (b) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Obayashi, R.; Han, L. -B.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1177.

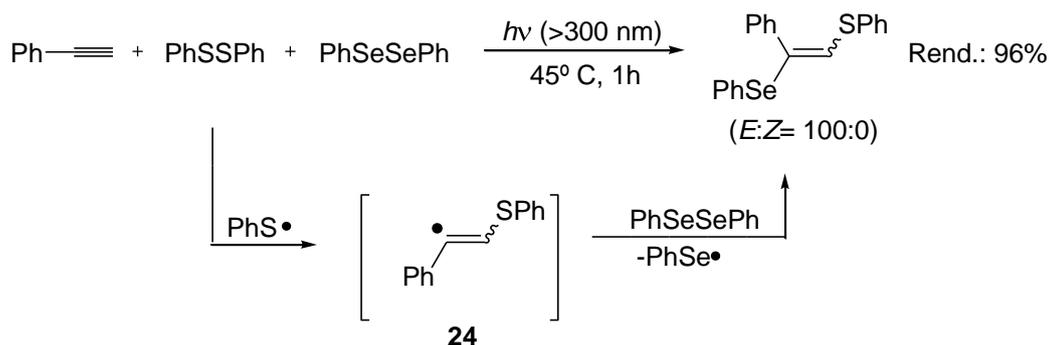
observado que há a formação do bis-telureto vinílico com configuração *Z* (10 %), quando  $R = C_6H_5$ . O mecanismo proposto pelo autor é semelhante ao descrito com a espécie radicalar de enxofre por Heiba e Dessau (**Esquema 7**),<sup>19</sup> neste caso ocorre a adição do radical organotelúrio no carbono terminal da ligação tripla, para formar o intermediário vinílico **22**, que reage novamente com o ditelureto de difenila levando ao produto desejado **23** (**Esquema 10**).



**Esquema 10**

Por fim, nesta mesma linha de reações fotoquímica, temos a síntese de bis-calcogenetos vinílicos mistos, que foi descrita novamente por Ogawa e colaboradores,<sup>22</sup> utilizando lâmpada de tungstênio (>300 nm). Os autores sugerem que ocorra inicialmente a formação do intermediário radicalar vinílico **24**, pois o radical livre de enxofre é inserido na posição terminal da ligação tripla, em seguida este radical vinílico reage com o disseleneto de diorganoila levando a formação do produto desejado em alto rendimento (**Esquema 11**). Foram empregados alquinos internos, alquinos contendo a função álcool e eninos conjugados, todos de maneira eficiente. Porém, quando foi realizada a reação com o oct-1-ino, foi necessário um tempo reacional maior e ocorreu uma diminuição na seletividade do produto formado (*E:Z*= 73/27).

<sup>22</sup> Ogawa, A.; Obayashi, R.; Ine, H.; Tsuboi, V.; Sonoda, N.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 881.

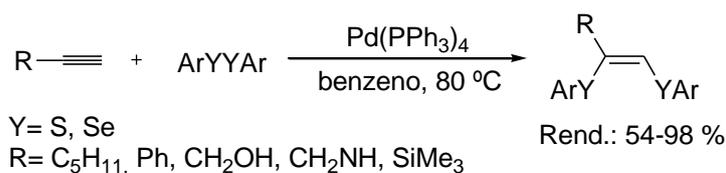


**Esquema 11**

Foi possível, por metodologia semelhante, a obtenção de bis-calcogenetos vinílicos contendo um átomo de enxofre ou selênio e um átomo de telúrio, com altos rendimentos e seletividade, utilizando irradiação por luz visível entre o fenilacetileno e quantidades equimolares de disseleneto ou dissulfeto e de ditelureto de difenila.<sup>23</sup> Da mesma forma que no método anterior (**Esquema 11**), a reação com o oct-1-ino gerou o produto contendo telúrio e enxofre em sua estrutura com rendimento inferior (60 %) bem como uma menor seletividade (E:Z= 55:45).

### 1.3. Reações Utilizando Alquinos com Dicalcogenetos Mediadas por Metais de Transição

Uma das primeiras reações de adição de dicalcogenetos a alquinos catalisados por metais de transição foi descrita por Ogawa e colaboradores.<sup>24</sup> Neste estudo, foi realizada a reação de dissulfetos e disselenetos com vários alquinos, na presença de catalisador de paládio [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], obtendo os bis-calcogenetos vinílicos em bons rendimentos e neste caso com alta estereosseletividade para o isômero Z. Foram testados também acetilenos alifáticos, arílicos, contendo uma função álcool, éter, amina e silano e, em todos os casos foram obtidos rendimentos satisfatórios (**Esquema 12**).



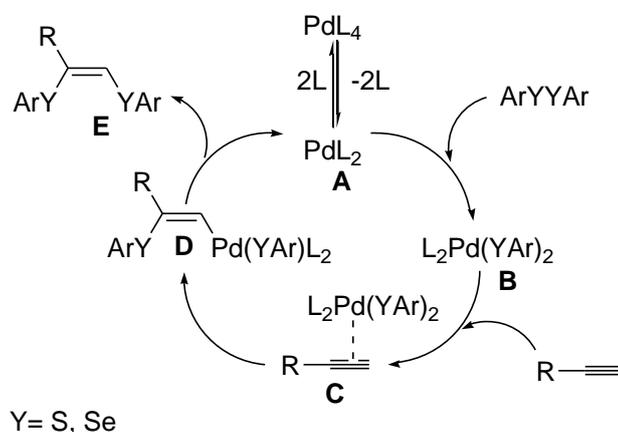
<sup>23</sup> Ogawa, A.; Ogawa, I.; Obayashi, R.; Umezue, K.; Doi, M.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 86.

<sup>24</sup> Ogawa, A.; Kuniyasu, H.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sodona, N. *J. Org. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796.

## Esquema 12

Porém quando foram testados disselenetos alifáticos, diteluretos diarílicos ou acetilenos internos, não foi observada a formação do produto esperado. Outros metais de transição foram empregados como catalisadores, Pd, Ni, Pt, etc., onde somente os catalisadores  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  e  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  tiveram resultado positivo na formação do produto esperado, porém em baixos rendimentos (21% e 24% respectivamente).

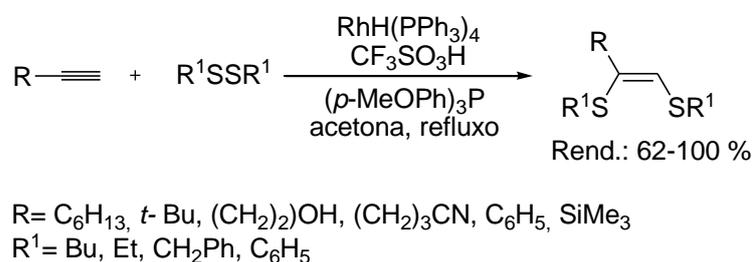
O esclarecimento do mecanismo dessas reações foi relatado em vários estudos,<sup>25</sup> como também estudos de reações livres de solventes,<sup>26</sup> ou usando suporte sólido,<sup>27</sup> ligantes<sup>28</sup> e novas espécies catalíticas de paládio.<sup>29</sup> Um mecanismo plausível seria dividido em algumas etapas, onde inicialmente ocorre uma adição do paládio na ligação Y-Y, fornecendo a espécie **B**, após ocorre a coordenação da ligação tripla com a espécie de paládio **B**, gerando o intermediário **C**. Na etapa seguinte ocorre uma inserção do alquino na ligação Pd-Y, formando a espécie vinil paládio **D**. Por fim, ocorre uma eliminação redutiva que leva a formação do produto **E** com regeneração da espécie de paládio **A** (**Esquema 13**).



**Esquema 13**

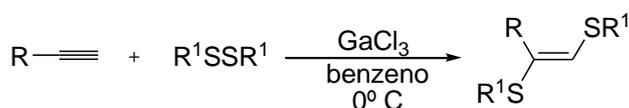
- <sup>25</sup> (a) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *Organometallics* **2003**, 22, 1414; (b) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Doklady Chem.* **2003**, 389, 81; (c) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Org. Chem.* **2003**, 678, 451; (d) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Doklady Chem.* **2003**, 390, 56; (e) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 811. (f) Ananikov, V. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162.
- <sup>26</sup> Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 284.
- <sup>27</sup> Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Synlett* **2005**, 1015.
- <sup>28</sup> Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 576.
- <sup>29</sup> Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, 24, 1275.

Arisawa e Yamaguchi,<sup>30</sup> utilizando catalisadores de ródio, desenvolveram outro método para síntese de bis-sulfetos vinílicos, permitindo a adição direta de dissulfetos alifáticos a diversos acetilenos. Neste caso, foi utilizado o complexo de ródio (RhH(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), ácido trifluorometanosulfônico e tri-(*p*-metoxifenil)fosfina para realizar a reação que fornece exclusivamente os produtos vinílicos de configuração *Z* em bons rendimentos. Neste estudo diversos grupos funcionais foram analisados e em todos os casos foram obtidos os produtos desejados (**Esquema 14**).



#### Esquema 14

Oshima e colaboradores,<sup>31</sup> descreveram a síntese estereosseletiva empregado tricloreto de gálio em quantidades estequiométricas, e neste caso ocorreu à formação exclusivamente dos produtos de configuração *E* (**Esquema 15**). Nesta reação foram testados vários dissulfetos e alquinos, fornecendo rendimentos bons dos bis-sulfetos vinílicos, mostrando-se somente intolerante a grupos funcionais que possam vir a se coordenar com o metal, tais como alcoóis e grupos carbonílicos. Foram observados também baixos rendimentos para alquinos internos e moderados para dissulfetos alifáticos.



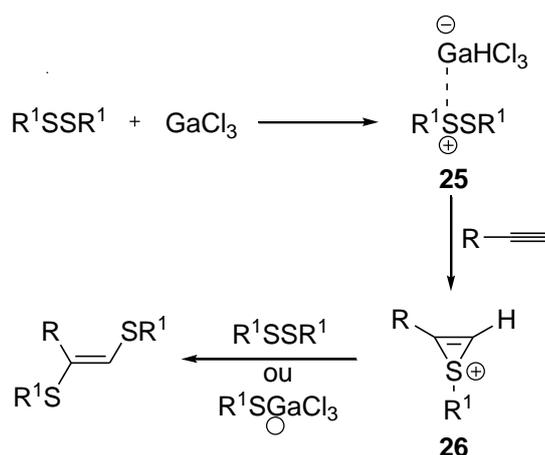
#	R	R <sup>1</sup>	Rend. (%)
1	<i>n</i> -Bu	Ph	83
2	Ph	Ph	87
3	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> Ph	Ph	69
4	<i>p</i> -MeOPh	Ph	40
5	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> -Bu	49
6	Ph	<i>n</i> -Bu	50

#### Esquema 15

<sup>30</sup> Arisawa, M.; Yamaguchi, M. *Org. Lett.* **2001**, 3, 763.

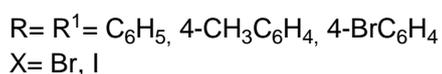
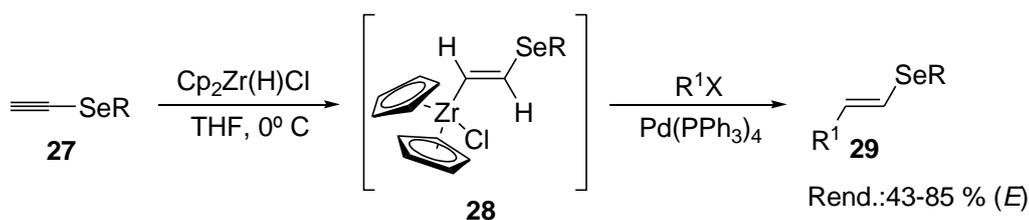
<sup>31</sup> Usugi, S.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, 6, 601.

Um possível mecanismo proposto seria que inicialmente ocorre a coordenação do tricloreto de gálio com o dissulfeto para formar a espécie **25**, que então reage com a ligação tripla gerando o intermediário catiônico cíclico **26**. Por fim, este sofre um ataque nucleofílico para gerar o produto vinílico de configuração *E* (**Esquema 16**).



**Esquema 16**

Outro método de grande importância é o descrito por Huang e Zhu,<sup>32</sup> onde foram realizados a hidrozirconização de selenoalquinos terminais **27**, utilizando reagente de Schwartz [Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl]. O composto vinílico formado **28**, reage com haletos de arila na presença de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> através de um acoplamento cruzado, gerando o seleneto vinílico **29** com formação exclusiva do isômero *E* (**Esquema 17**).

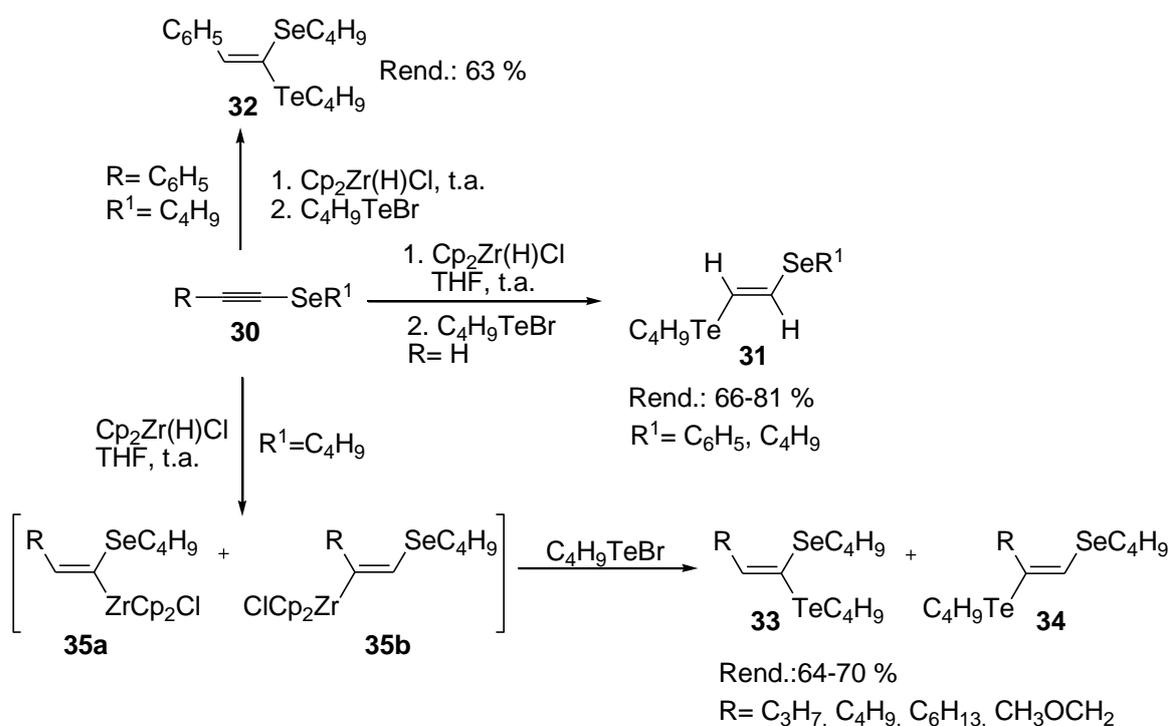


**Esquema 17**

Desde a publicação deste método,<sup>32</sup> diversos artigos são encontrados na literatura sobre novas rotas para síntese de selenetos vinílicos por hidrozirconação de selenoalquinos terminais e internos. Assim, Dabdoub e

<sup>32</sup> Huang, X.; Zhu, L.-S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 523, 9.

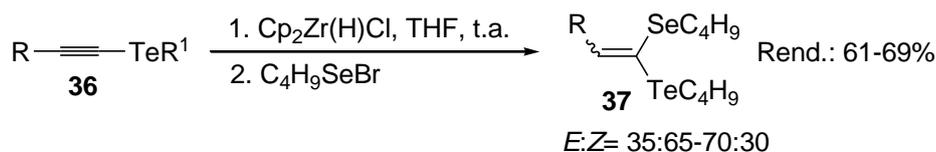
colaboradores<sup>33</sup> descreveram a síntese de diversos selenetos mono e bis-substituídos, em bons rendimentos, porém nos deteremos somente nos bis-calcogenetos (**Esquema 18**). Para a reação do selenoalquino **30**, com R=H e utilizando Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl em THF à temperatura ambiente seguido do uso de C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>TeBr com eletrófilo, foram obtidos os bis-calcogenetos vinílicos **31** em bons rendimentos (66-81%) com 100% de formação do isômero *E*. Porém quando o selenoalquino for interno, segundo os autores, houve a formação do intermediário **35a** e **35b** assim resultando na formação de uma mistura dos bis-calcogenetos **33** e **34**, também em bons rendimentos (64-70%). Por fim, quando foi utilizado o selenoalquino com o substituinte R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, teremos a formação somente do produto **32** em bom rendimento.



**Esquema 18**

De forma similar, os autores também realizaram estudos utilizando as mesmas condições, porém trocando os alquinos e o eletrófilo. Neste caso (**Esquema 19**) foi utilizado o teluroacetileno **36** e como eletrófilo o C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SeBr, fornecendo os bis-calcogenetos **37**, em bons rendimentos (61-69%) com misturas de isômeros (*E:Z*= 35:65 - 70:30).

<sup>33</sup> Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Guerreiro, P. G., Jr. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371.



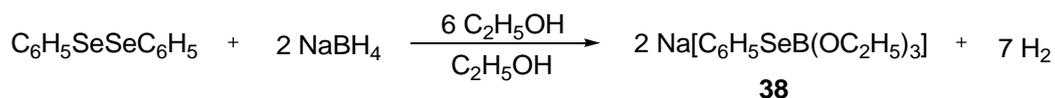
R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, alquenil, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>

### Esquema 19

#### 1.4. Reações de Hidrosselenação de Alquinos Utilizando NaBH<sub>4</sub>

São frequentes os métodos que empregam na preparação dos (Z)-selenetos vinílicos, o uso de ânions organo selenolatos, os quais podem ser gerados *in situ* partindo do calcogeneto de diorganoila na presença de uma agente redutor.<sup>6</sup>

A espécie nucleofílica de selênio foi primeiramente descrita por Sharpless e Laurer em 1973,<sup>34</sup> como sendo um ânion selenolato (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Se<sup>-</sup>), facilmente preparada pela redução do disseleneto de difenila (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Se)<sub>2</sub> utilizando NaBH<sub>4</sub> em etanol. É muito comum o uso espécies nucleofílicas de selênio para inserção de parte do nucleófilo de selênio em substratos orgânicos. Nos estudos de reatividade de espécies nucleofílicas de selênio com diferentes eletrófilos, Miyashita e colaboradores<sup>35</sup> mostraram que a estrutura real das espécies mais brandas de nucleofilos de selênio é o complexo **38**, o qual é menos nucleofílico do que o ânion selenolato C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Se<sup>-</sup> (**Esquema 20**).



### Esquema 20

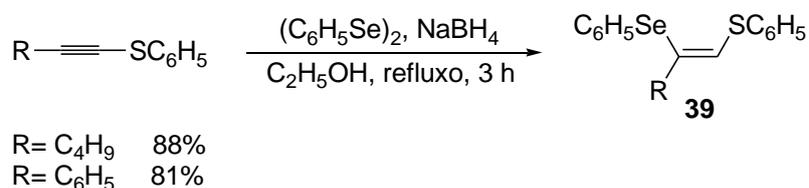
Dabdoub e colaboradores<sup>36</sup> descrevem a hidrosselenação de tioacetilenos, gerando os bis-calcogenetos vinílicos de forma seletiva do isômero de configuração Z. Neste método foi utilizado disseleneto de difenila e o tioacetileno, onde o complexo **38** foi gerado *in situ* sob refluxo em etanol (**Esquema 21**). Foi observado pelos autores que o grupo tiorganoil atua como dirigente e grupo ativador para a adição nucleofílica da espécie de selênio. Neste mesmo artigo os

<sup>34</sup> Sharpless, K. B.; Laurer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697.

<sup>35</sup> Miyashita, M.; Suzuki, T.; Hoshino, M.; Yoshikoshi, A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12469.

<sup>36</sup> Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Pereira, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1595.

autores prepararam os bis-calcogenetos, de enxofre e telúrio usando como espécies nucleofílicas o  $C_6H_5Te^-$  e  $C_4H_9Te^-$ .

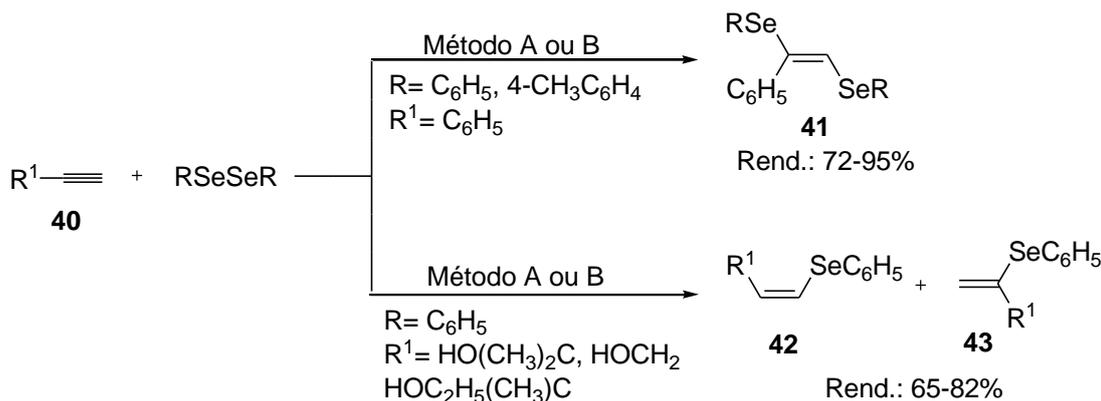


### Esquema 21

Recentemente, o nosso grupo descreveu um método limpo para hidroselenação de alquinos terminais usando disseleneto de difenila e NaBH<sub>4</sub> suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em condições livre de solvente (**Esquema 22**).<sup>37</sup> Nesta reação quando foi utilizado alquinóis **40** (R<sup>1</sup> ≠ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) reagindo sob as mesmas condições à temperatura ambiente, uma mistura dos adutos, Markovnikov **42** e *anti*-Markovnikov **43** foram obtidos em bons rendimentos após 48 h. O tempo reacional diminui consideravelmente quando o mesmo método foi repetido, porém agora utilizando irradiação de microondas, fornecendo os selenetos vinílicos com configuração *Z* preferencialmente (**42:43**= 70:30 à 93:07), com tempos reacionais que variam de 10-15 min. Quando foi utilizado o fenilacetileno, como material de partida, sob temperatura ambiente ou irradiação de microondas, foram obtidos os 1,2-bis-selenetos vinílicos **41** com configuração preferencial do isômero *E* (*E:Z*= 74:26 à 87:13). Outro estudo realizado pelo nosso grupo de pesquisa, foi a reação de disseleneto de difenila com alquinos terminais, utilizando líquido iônico BMIMBF<sub>4</sub> e NaBH<sub>4</sub> obtendo os respectivos bis-calcogenetos vinílicos com rendimentos de razoáveis a bons.<sup>38</sup>

<sup>37</sup> Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G. F. F.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935.

<sup>38</sup> Lenardão, E. J.; Dutra, L. G.; Saraiva, M. T.; Jacob, R. G.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8011.

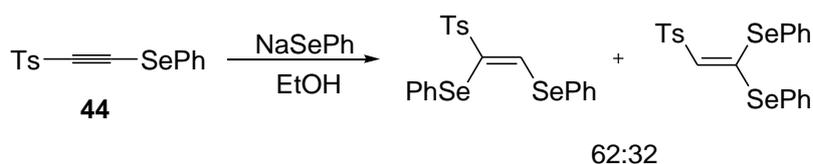


Método A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaBH<sub>4</sub> (50%), t.a., 3-48 h.  
 Método B: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaBH<sub>4</sub> (50%), MO (548W), 6-35 min.

**Esquema 22**

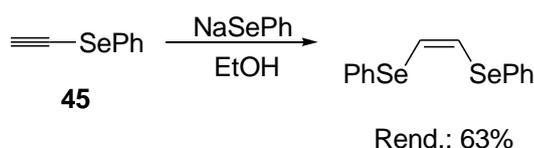
### 1.5. Outros Métodos de Interesse para Síntese de Bis-Calcogenetos Vinílicos

Back e colaboradores<sup>39</sup> descreveram a reação com diferente nucleófilos, utilizando o alquino **44**, foi possível utilizando este método preparar vários compostos vinílicos contendo selênio em sua estrutura. E quando esta reação foi realizada com nucleófilo de selênio (NaSePh), foi obtido os dois regioisômeros de bis-calcogenetos vinílicos em uma proporção um pouco maior para o isômeros *cis* em relação ao *gem* (**Esquema 23**).



**Esquema 23**

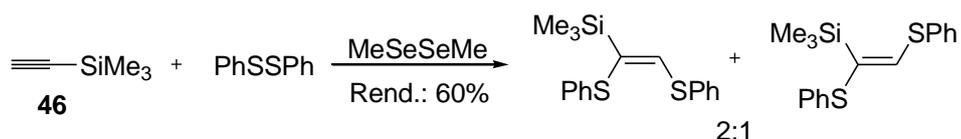
Esta metodologia também foi estendida para o selenoacetileno **45**, onde foram obtidos pela adição do ânion selenolato de sódio, o bis-seleneto vinílico de configuração *Z* como isômero exclusivo da reação, em um bom rendimento (**Esquema 24**).



**Esquema 24**

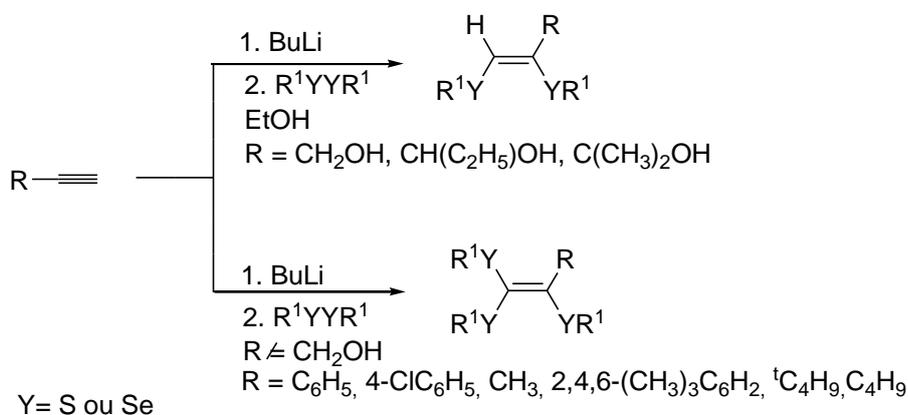
<sup>39</sup> Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Wehrli, D. J. *Org. Chem.* **1998**, 63, 7908.

Outra reação de adição descrita por Potapov e colaboradores<sup>40</sup> utilizou quantidades catalíticas de disseleneto de dimetila, altas temperaturas, onde foi possível realizar a adição de dissulfeto de difenila ao trimetilsililacetileno **46**, formando uma mistura de isômeros *E* e *Z*, em uma proporção de 1:2, respectivamente ( **Esquema 25**). Porém na ausência de disseleneto de dimetila, e nas mesmas condições, foi observado que não houve quase consumo dos materiais de partida, obtendo-se somente 7 % de rendimento.



**Esquema 25**

A síntese de uma série de compostos vinílicos altamente funcionalizados com grupamentos organocalcogênio, foram descritos por Zeni e colaboradores,<sup>41</sup> onde os bis-calcogenetos vinílicos de configuração *Z* foram obtidos pela reação de alcoóis propargílicos e disselenetos ou dissulfetos de diorganoila em rendimentos altos e de maneira estereosseletiva. Os autores observaram que para obtenção de tais compostos, era imprescindível a presença do grupamento hidroxila dos alcoóis propargílicos e a adição de etanol. Neste trabalho, além dos bis-calcogenetos vinílicos, foram também sintetizados exclusivamente os tris-calcogenetos vinílicos em altos rendimentos. Este resultado é observado quando foram utilizados alquinos não hidroxilados reagindo com dissulfetos ou disselenetos de diorganoila, sem o uso de etanol (**Esquema 26**).



**Esquema 26**

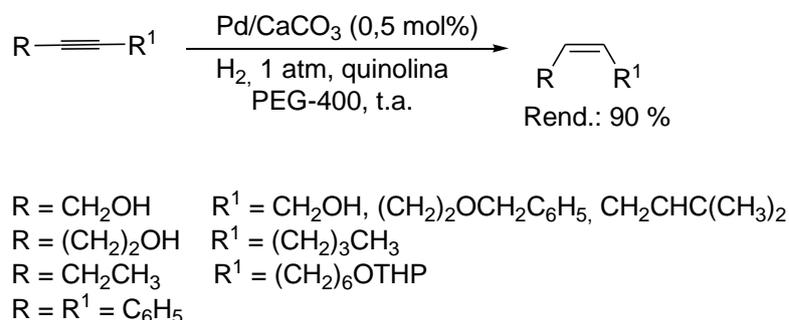
<sup>40</sup> Potapov, V. V.; Amosova, S. V.; Belozeroval, O. V.; Yarosh, O. G.; Gendin, D. V.; Voronkov, M. G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 1399.

<sup>41</sup> Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5257.

## 1.6. Algumas Considerações sobre o PEG-400 e Utilização como Solvente em Reações Orgânicas

O PEG-400 (polietileno glicol de massa molar igual a 400) é um polímero líquido, de aspecto viscoso e claro, solúvel em uma variedade de solventes orgânicos, inclusive em água. É um composto que apresenta baixo custo de mercado, não tóxico, de baixa volatilidade e um solvente não-iônico, termicamente estável, recuperável, e muito utilizado na formação de compostos bioconjugados, em composições farmacêuticas e como aditivo alimentar. Em síntese pode ser usado tanto como solvente ou como suporte para várias transformações orgânicas.<sup>42,43</sup>

O PEG-400 e o catalisador heterogêneo Lindlar, paládio suportado em carbonato de cálcio (Pd/CaCO<sub>3</sub>), foram utilizados como meio reciclável para a redução seletiva de alcinos a olefinas de configuração *cis*. Este meio reacional pode ser reciclado por até cinco vezes sem perda significativa de sua atividade (**Esquema 27**).<sup>44</sup>



### Esquema 27

Nesta reação foram adicionadas duas gotas de quinolina pois ela serve como uma espécie de controle, desativando o catalisador e aumentando assim a sua seletividade. Esta reação de hidrogenação mostrou-se seletiva perante alquinos que continham grupos sensíveis, como um grupo benziloxi e uma olefina.

<sup>42</sup> Vasudevan, V. N.; Rajender, S. V. *Green Chem.* **2001**, 3, 146.

<sup>43</sup> Kumar, R.; Chaudhary, P.; Nimesh, S.; Chandra, R. *Green Chem.* **2006**, 8, 356.

<sup>44</sup> Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. *Green Chem.* **2008**, 10, 13.

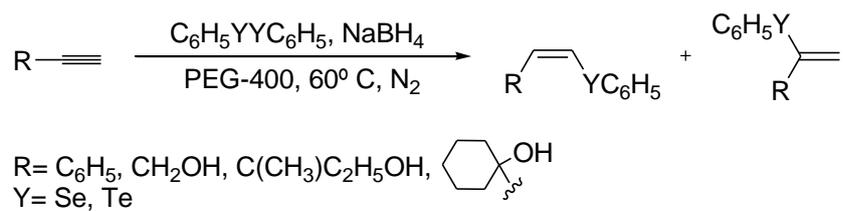
O reaproveitamento do meio reacional PEG/catalisador, foi feito após a extração do produto com éter etílico. Após agitação deste por 5 min, resfriou-se a reação em banho de gelo, e o PEG se solidificou retendo o catalisador no estado sólido. Por simples decantação do éter, pode-se separar e extrair completamente o produto, e a reutilização do meio reacional (PEG e catalisador solidificados) foi realizada após aquecido deste à temperatura ambiente até que acontecesse a sua liquefação. Para testar a efetividade deste método, sem a possível contaminação pelos produtos formados, fez-se um experimento utilizando, depois da quinta reutilização do meio reacional numa reação de redução de difenilacetileno a *cis*-estilbeno, um substrato diferente foi adicionado (3-octin-1-butanol). A reação foi novamente sujeita a hidrogenação, sem a alteração do catalisador e do solvente, e após 5h o produto reduzido correspondente (3*Z*)-octen-1-ol, foi obtido em rendimento de mais de 85% sem contaminação pelo *cis*-estilbeno.

Os autores acreditam que a eficiência da sequência pode ser atribuída à alta solubilidade do hidrogênio em PEG em relação a outros solventes utilizados convencionalmente, e pela conservação eficiente do catalisador pelo PEG durante a extração dos produtos com éter, devido à solidificação do meio.

Na síntese de organocalcogenetos vinílicos o PEG-400 foi utilizado como solvente para a síntese de vários selenetos e teluretos de alquenila, em bons rendimentos e alta seletividade, pela hidrocogenação de alcinos terminais (**Esquema 28**). As espécies nucleofílicas de selênio e telúrio foram gerados *in situ* a partir da reação dos respectivos dicalcogenetos de difenila com NaBH<sub>4</sub> a 60 °C. Este método simples forneceu os correspondentes calcogenetos de alquenila preferencialmente de configuração *Z*, com tempos reacionais um pouco menores do que os encontrados na literatura (~30 min). Neste caso foi possível reutilizar o meio reacional, realizando a extração dos produtos com éter etílico, e o PEG-400 pode ser reutilizado por até 4 vezes, sem que houvesse a necessidade de um tratamento prévio.<sup>45</sup>

---

<sup>45</sup> Lenardão, E. J.; Silva, M. S.; Sachini, M.; Lara, R. G.; Jacob, R. G.; Perin, G. *ARKIVOC* **2009**, xi, 221.



### Esquema 28

Este protocolo foi estendido também para a reação de alquinois com disseleneto de difenila e ditelureto de difenila. Para o álcool propargílico, uma mistura de produtos Markovnikov e *anti*-Markovnikov foram obtidos, com predominância do isômero de configuração *Z*. Os autores observaram que existe uma influência de fatores estéricos, devido ao fato da relação isomérica obtida na formação dos produtos, bem como o aumento do tempo reacional proporcionalmente ao tamanho do substituinte R.

---

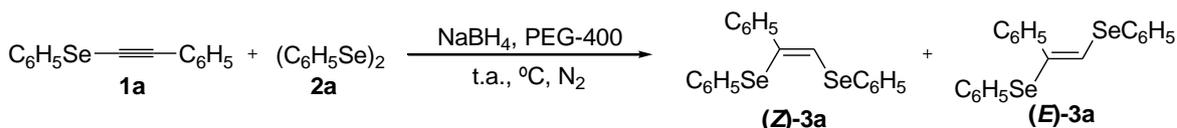
***Capítulo 2***

**Apresentação e Discussão dos Resultados**

---

Levando em consideração a linha de pesquisa adota pelo nosso grupo, que trabalha não somente com organocalcogênios, mas também priorizam o uso de metodologias menos agressivas ao meio ambiente, realizando experimentos em escala reduzida e o uso de solventes alternativos. Neste trabalho serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese de vários bis-calcogenetos vinílicos a partir da reação de dicalcogenetos de diorganoila com calcogenoalquinos, utilizando PEG-400 como solvente verde e NaBH<sub>4</sub> como agente redutor.

Nosso estudo inicial, após a síntese e purificação de alguns materiais de partida, foi à determinação das condições reacionais para a obtenção dos bis-calcogenetos vinílicos de forma geral e em bons rendimentos. Para isto, foi realizada a reação entre o fenil(2-feniletinil)seleno **1a** e o disseleneto de difenila **2a** (**Esquema 28**). Inicialmente, partindo do selenoalquino **1a** (1,0 mmol) e do disseleneto de difenila **2a** (0,50 mmol), foi realizado um estudo para determinar as melhores condições reacionais sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Foram variadas as quantidades do NaBH<sub>4</sub>, a temperatura, o tipo de solvente, bem como a proporção estequiométrica dos matérias de partida. Quando a espécie nucleofílica foi gerada utilizando etanol como solvente sob refluxo, obteve-se rendimento insatisfatório do produto, juntamente com disseleneto de difenila e material de partida **1a** (**Tabela 1, Linha 1**). Porém quando a mesma reação foi testada com PEG-400, foram obtidos resultados melhores (**Linhas 2-5**). Assim, a reação realizada a temperatura ambiente procedeu-se de forma mais lenta e com rendimento de 55% após 14 h sob agitação magnética (**Tabela 1, Linha 2**). Com um leve aquecimento (60 °C), foi possível observar um aumento de 51% para 64%, porém em um tempo reacional bem menor (**Tabela 1, Linha 3**). Porém um aumento da temperatura resultou na diminuição da formação de **3a**, obtendo somente 45% de rendimento (**Tabela 1, Linha 5**). O melhor rendimento (81%) foi obtido quando uma mistura contendo 1,0 mmol do selenoalquino **1a**, 0,6 mmol de disseleneto de difenila **2a** e 0,7 mmol de NaBH<sub>4</sub> em 3 mL de PEG-400, foi agitada sob aquecimento convencional mantido na temperatura de 60 °C, por 3 horas, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (**Tabela 1, linha 4**). Estes resultados apresentam indícios de que existe uma reatividade distinta entre o complexo formado pelo fenilselenoborato com o PEG-400, ao invés do etanol.



**Esquema 28**

**Tabela 1.** Otimização das condições reacionais de **3a**.

Linha	<b>2a</b> (mmol)	Temp. (°C)	Solvente	Tempo (h)	Rend. (%) <sup>b</sup>
1	0,5	78	Etanol	24	22
2	0,5	25	PEG-400	14	55
3	0,5	60	PEG-400	3	64
4	0,6	60	PEG-400	3	81
5	0,6	90	PEG-400	3	45
6	0,6	60	Glicerina	3	-
7	0,6	90	Glicerina	3	43
8	0,6	60	PEG-400	3	31 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Reação utilizando **1a** (1,0 mmol), **2a**, NaBH<sub>4</sub> (0,7 mmol) e solvente (3,0 mL) sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). <sup>b</sup> Rendimentos do produto puro isolado por coluna cromatográfica (hexano/AcEt). <sup>c</sup> Foi utilizado 1,2 mmol de NaBH<sub>4</sub>.

Além disso, a glicerina, outro solvente também hidroxilado, foi utilizado e obteve-se baixo rendimento (**Tabela 1, Linha 6**), somente quando foi aquecido até 90 °C, obteve-se o melhor rendimento de 43%, isso foi possível, pois nestas condições houve uma melhora na solubilidade dos materiais de partida (**Tabela 1, Linha 7**). Outro fator pelo qual houve uma diminuição da formação do produto, foi a utilizando de uma quantidade maior de NaBH<sub>4</sub>, obteve-se um rendimento de apenas 31% (**Tabela 1, Linha 8**).

Após otimizar as condições reacionais, o método foi estendido a outros fenilseleno alquinos e dicalcogenetos de diorganoila (**Tabela 2**).

**Tabela 2.** Síntese de bis-calcogenetos vinílicos utilizando PEG-400.

#	Alquino <b>1</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Y) <sub>2</sub> <b>2</b>	Produto <b>3</b>	Temp. (h)	Rel. (Z):(E) <sup>a</sup>	Rend. (%) <sup>b</sup>
1		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Se) <sub>2</sub> <b>2a</b>		3	97 : 3	81
2		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> <b>2b</b>		3	98 : 2	74
3		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>2</sub> <b>2c</b>		4	81:19	30
4		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Se) <sub>2</sub> <b>2a</b>		3	> 99 : 1	76
5		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> <b>2b</b>		3	98 : 2	76
6		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>2</sub> <b>2c</b>		4	97 : 3	55
7		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Se) <sub>2</sub> <b>2a</b>		3	100 : 0	78
8		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> <b>2b</b>		3	100 : 0	83
9		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>2</sub> <b>2c</b>		3	100 : 0	70
10		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Se) <sub>2</sub> <b>2a</b>		2	>99 : 1	20 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Determinação por CGMS da mistura reacional bruta e confirmado após isolado e purificado. <sup>b</sup> Rendimento após purificação por coluna cromatográfica. <sup>c</sup> O principal produto obtido nesta reação foi o tris-calcogeneto vinílico (Rend.: 62%).

Podemos observar, conforme os resultados obtidos (**Tabela 2**), que a metodologia foi estendida com sucesso para outros selenoalquinos variando os substituintes. Assim, por exemplo, o hex-1-ynil(fenil)seleno **1b**, reagindo com o ânion fenilselenolato forneceu o 1,2-bis(fenilseleno)-1-hexeno **3d**, com rendimento 76% e com predominância quase que exclusiva do isômero de configuração Z (**Tabela 2, Linha 4**). De forma similar, o selenoacetileno derivado do álcool

propargílico **1c** forneceu somente o (*Z*)-1,2-bis(fenilselena)prop-2-en-1-ol **3g** em bom rendimento de 78% após 3 horas de reação. A exceção, foi o fenilselenoacetileno terminal **1d**, o qual reagindo com o disseleneto de diorganoila forneceu o tris-seleneto vinílicos como produto principal (62%), com uma modesta quantidade do bis-calcogenetos vinílico esperado **3j**. Nós acreditamos que este caráter de seletividade que resulta na entrada de duas moléculas de organocalcogênio está relacionado a alta reatividade da ligação tripla terminal **1d**, fatores estéricos e eletrônicos também podem estar contribuindo para que isto ocorra.

Seguindo o estudo, quando foi utilizado na reação o dissulfeto de difenila com os fenilselena alquinos, foi possível observar que este método é muito seletivo na preparação também dos 1,2-bis-calcogenetos vinílicos mistos com configuração *Z* (**Tabela 2, Linhas 2, 5 e 8**).

Assim, quando **1a** (1,0 mmol) reage com C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SSC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> **2b** (0,6 mmol) na presença de NaBH<sub>4</sub>/PEG-400 na temperatura de 60 °C por 3 h, fornece o 1-fenilselena-2-feniltio estireno **3b** com rendimento de 74% e uma relação de isômero *Z* e *E* de 98:2 (**Tabela 2, Linha 2**). De forma similar da observada com selênio, à reação procede de forma simples sob condições reacionais brandas, e a adição do feniltiolato à ligação tripla ocorre de forma estereosseletiva, tendo quase que exclusivamente o isômero *Z* correspondente, tanto para fenilselena alquinos aromáticos ou alifáticos (**Tabela 2, Linhas 2 e 5**). Quando o fenilselenoacetileno derivado do álcool propargílico **1c** foi utilizado como material de partida, somente o respectivo bis-calcogeneto vinílico de configuração *Z* foi obtido com rendimento de 83% (**Tabela 2, Linha 8**).

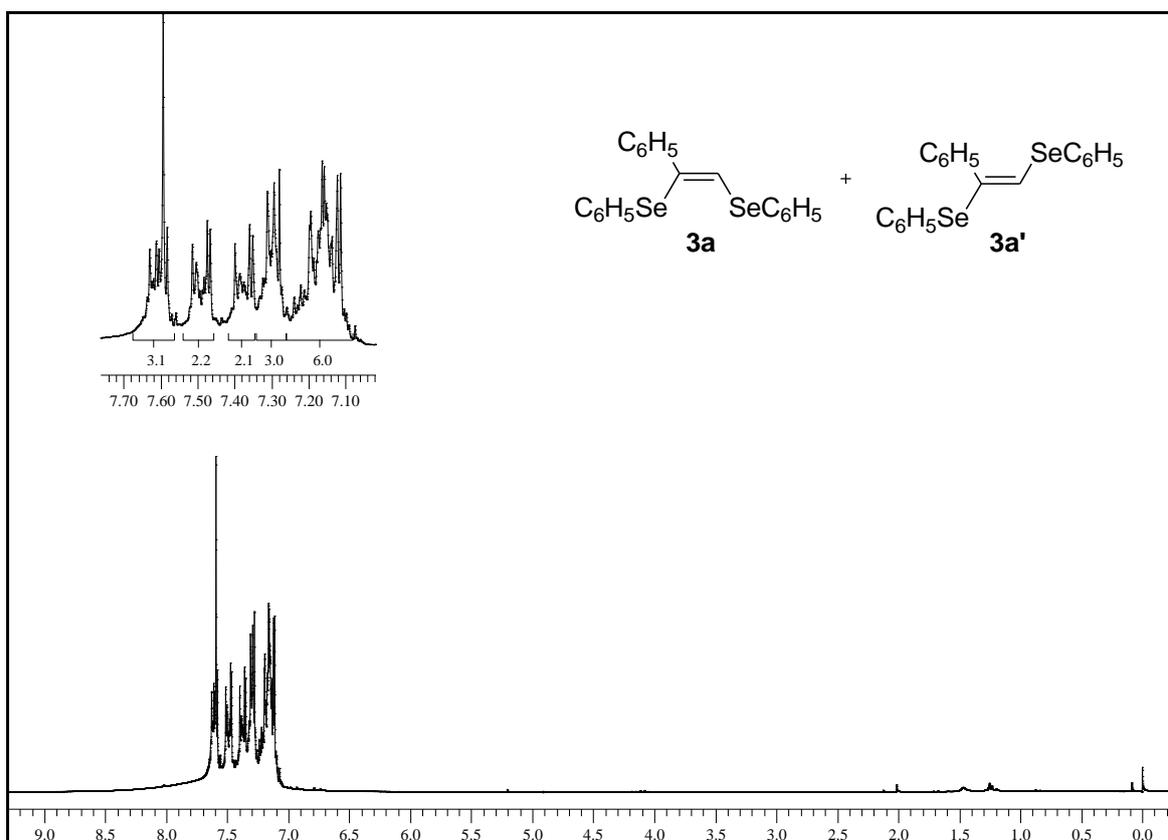
Por fim, foi possível também obter análogos de telúrio, usando as mesmas condições reacionais, obtendo os bis-calcogenetos vinílicos **3c**, **3f**, e **3i** com seletividade e rendimentos razoáveis (**Tabela 2, Linhas 3, 6 e 9**).

Apesar do baixo rendimento comparado com os análogos de Se e S, estes são resultados interessantes uma vez que é possível preparar bis-calcogenetos vinílicos mistos contendo telúrio por este simples protocolo de hidroteluração. Diferentemente do observado, por exemplo, quando se utilizou o BuLi e ditelureto de difenila para formar os bis-calcogenetos vinílicos,<sup>40</sup> neste trabalho, os autores descrevem que não houve a formação do produto esperado e que isto se deve ao

fato de haver um ataque do PhTeLi ao telúrio acetileno, regenerando as espécies, formando ao final da reação novamente ditelureto de difenila e o alquino.

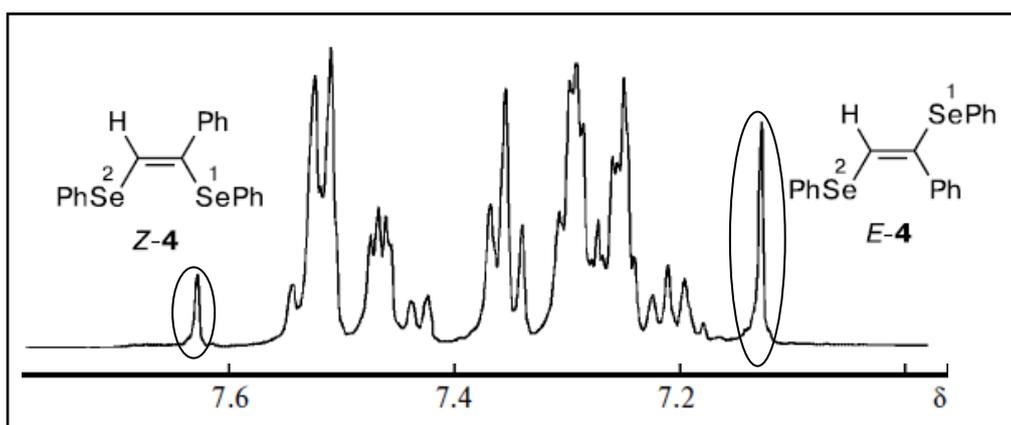
Todos os compostos foram purificados por coluna cromatográfica e caracterizados por meio de análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e Espectrometria de Massas (EM). A título de exemplo, discutiremos a atribuição dos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de massa para o composto **3a**.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 1**), observa-se nas faixas de 7,58-7,64 ppm, 7,46-7,51 ppm e 7,09-7,40 ppm multipletos referentes aos 15 hidrogênios, respectivamente, do grupamento fenila. Já em 7,59 ppm (**Figura 2**) temos um singlete característico do hidrogênio vinílico, que aparece inserido na mesma região do espectro do sistema aromático.

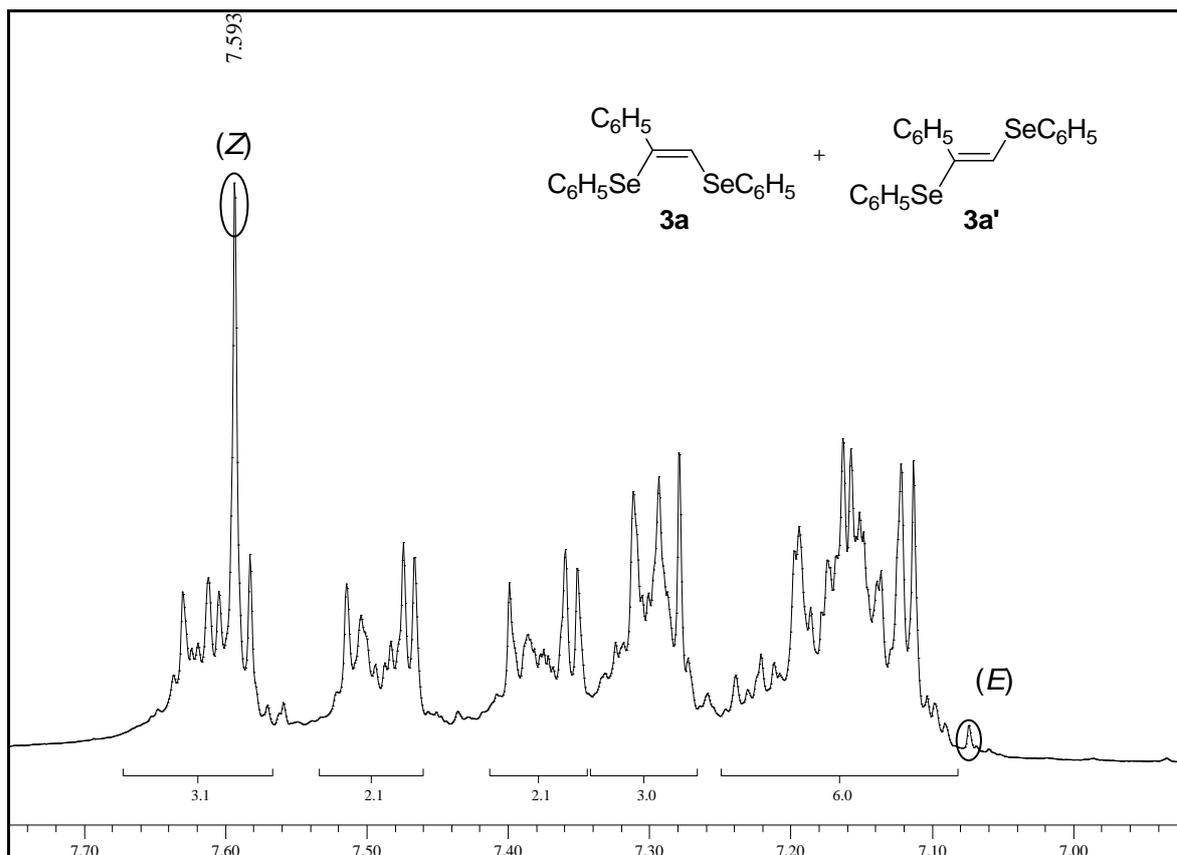


**Figura 1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.

Beletskaya e Ananikov<sup>25e</sup> realizaram um estudo sobre a identificação dos bis-selenetos vinílicos, como o composto **3a** que também está descrito neste trabalho. Assim foi possível fazer uma comparação dos deslocamentos observados, onde o hidrogênio vinílico para o composto de configuração *Z*, apresenta um sinal na forma de um singlete em 7,63 ppm (**Figura 2**), estando coerente com o observado no espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3a** (**Figura 3**). Foi possível também comparar os dados referentes ao isômero *E*, onde o sinal observado na forma de um singlete do hidrogênio vinílico apresenta um deslocamento em 7,12 ppm (**Figura 2**), o observado no espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3a** (**Figura 3**) está em 7,07 ppm, de baixa intensidade sendo coerente com resultado obtido (**Tabela 2, Linha 1**), e confirmando a predominância do isômero *Z*.

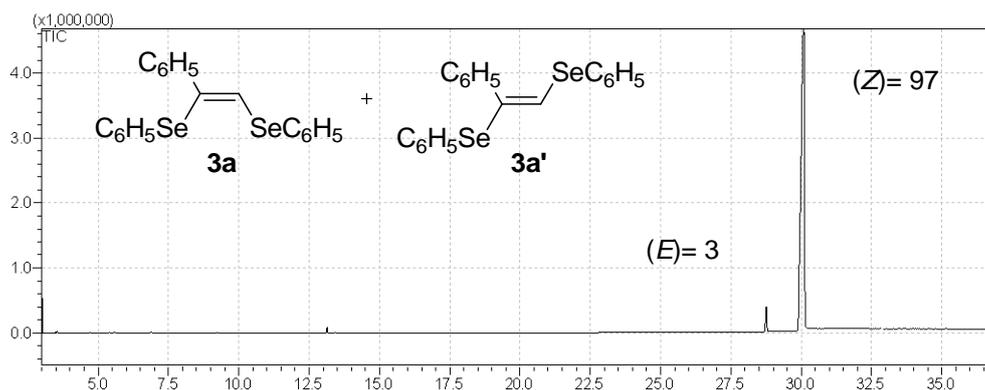


**Figura 2.** Ampliação do espectro do 1,2-bis-seleneto vinílico.<sup>25e</sup>



**Figura 3.** Ampliação do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.

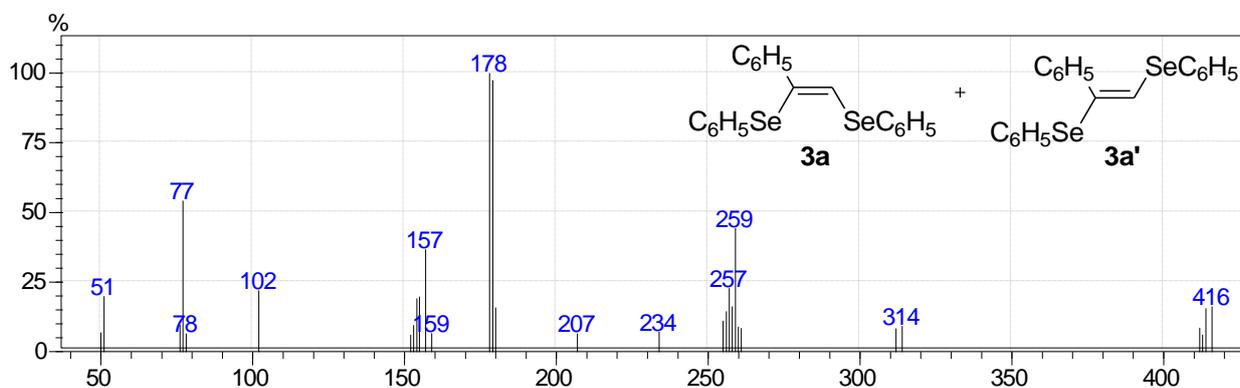
No espectro de CG, foram determinadas as proporções entre os isômeros *Z* e *E* (**Figura 4**), e confirmada por RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 1**).



**Figura 4.** Espectro de CG do composto **3a**.

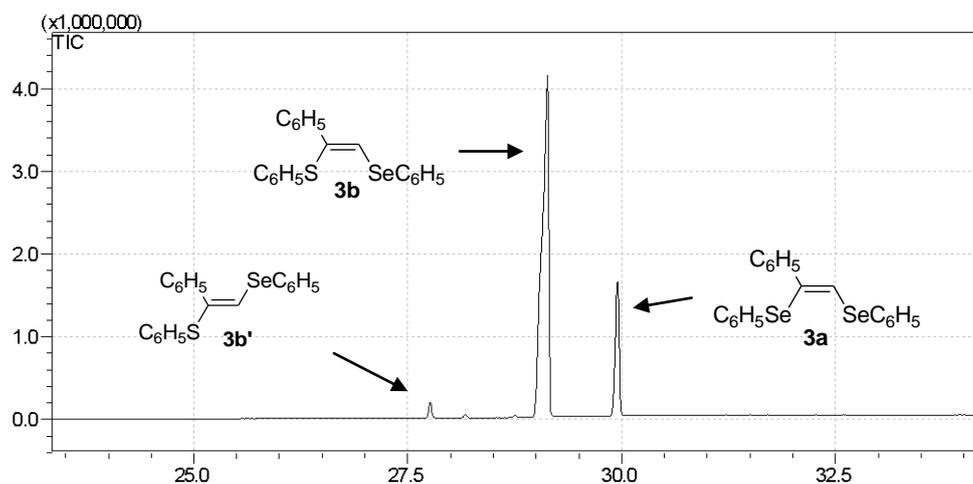
No espectro de massas do composto **3a** (**Figura 5**), observa-se o íon molecular  $\text{M}^+$  de 416. É observado em  $m/z$  259 o fragmento referente à saída de uma molécula de  $(\text{SeC}_6\text{H}_5)$ . O pico base que tem o fragmento  $m/z$  178 com

intensidade de 100,0%, referente à quebra da molécula com a saída dos fragmentos ( $C_6H_5$ ) e ( $SeC_6H_5$ ). O fragmento em  $m/z$  157 referente ao fragmento ( $SeC_6H_5$ ). Por fim, observa-se o fragmento  $m/z$  77 com 55% de intensidade mostrando a presença de anel aromático na molécula.



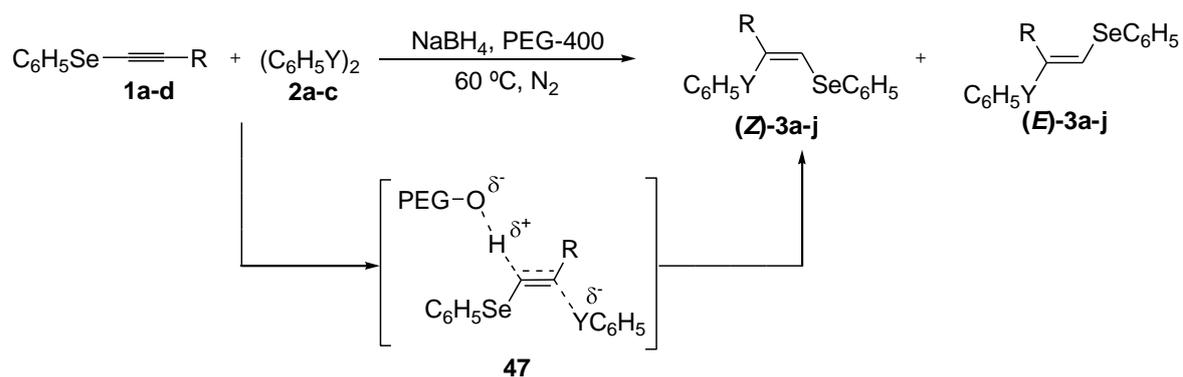
**Figura 5.** Espectro de massas do composto **3a**.

Utilizando dados dos espectros de massas (**Figura 6**) também foi possível observar que existia a formação de mais de um tipo de bis-calcogeneto vinílico, além do esperado, quando foi utilizado o fenilselenoacetileno **1a** e o dissulfeto de difenila **2b**, temos a formação do composto **3b** e **3b'** em maior quantidade, porém observamos também que existe a formação do composto **3a**, isso nos levou a utilizar um pequeno excesso do dissulfeto de difenila, obtendo um melhor rendimento e também garantindo a formação somente do bis-calcogeneto vinílico misto (**3b** e **3b'**).



**Figura 6.** Espectro de CG do composto **3b**.

Um possível mecanismo para explicar a formação dos 1,2-bis-calcogenetos vinílicos de configuração majoritária *Z*, para os selenoacetilenos é descrito no esquema 29, onde o mecanismo é semelhante à reação usando etanol, e o solvente pode estar envolvido na formação de um intermediário, para posterior formação dos produtos.



**Esquema 29**

---

Considerações Finais

---

Considerando-se os objetivos que foram propostos para o presente trabalho e analisando-se os resultados obtidos nos experimentos realizados, foi possível fazer algumas considerações pertinentes frente ao estudo realizado.

Desenvolveu-se uma nova metodologia de obtenção de 1,2-bis-selenetos vinílicos, pela adição de calcogenetos nucleofílicos gerados em PEG à fenilseleno acetilenos. Este método permite também a preparação seletiva de 1,2-bis-calcogenetos mistos (S, Te). A seletividade é estendida para seleno acetilenos aromáticos, alifáticos e propargílicos.

Cabe salientar que os resultados aqui apresentados para a defesa desta tese foram publicados na revista *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53, 2066 (Anexo).

---

***Capítulo 3***

Parte Experimental

---

## PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiais e Métodos

#### 3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX, que operam na frequência de 200 MHz e 400 MHz, (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN  $^1\text{H}$ ) e  $\text{CDCl}_3$  (para os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ ), colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = singleto largo, d = duplete, t = tripleto, quart = quarteto, quint = quinteto, sex = sexteto, m = multiplete, dd = duplo duplete, dt = duplo tripleto, td = triplo duplete), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento ( $J$ ) expressa em Hertz (Hz).

#### 3.1.2. Espectrometria de Massas.

Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos a partir de um aparelho de espectroscopia de massa por impacto eletrônico de marca Shimadzu – modelo QP 2010 da Central Analítica do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - Universidade Federal de Pelotas- UFPel - Pelotas - RS.

#### 3.1.3. Solventes e Reagentes

Os solventes hexano e acetato de etila (AcOEt) foram purificados por destilação fracionada. Os reagentes restantes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna (CC), utilizando-se gel de sílica 60 (230-400 mesh – MERCK) e, como eluente, um solvente ou mistura de solventes hexano/acetato de etila. As placas de cromatografia em camada delgada (CCD) foram obtidas de fontes comerciais;

Sílica G/UV<sub>254</sub> (0,20 mm). Utilizou-se, como método de revelação, cuba de iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

## **3.2. Procedimentos Experimentais**

### **3.2.1. Procedimento geral para a preparação do disseleneto de difenila**

Em um balão de 3 bocas de 2 litros, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética, funil de adição e atmosfera de nitrogênio, colocou-se magnésio (0,2 mol; 6,75 g) em aparas, lodo em seguida uma pequena quantidade de iodo e THF (150 mL). Em seguida adicionou-se bromobenzeno (0,26 mol; 27 mL) em 100 mL de THF. Após o consumo de todo o magnésio, adicionou-se em pequenas porções, selênio (0,26 mol; 20,37 g). Deixou-se em refluxo por uma hora com agitação. Em seguida resfriou-se a mistura reacional em um banho de gelo e adicionou-se, cuidadosamente, solução saturada de cloreto de amônio até a completa do meio reacional. Deixou-se a mistura em repouso durante aproximadamente 18 horas para que ocorresse a oxidação à disseleneto de difenila. Extraíram-se 5 vezes com porções de aproximadamente 100 mL de acetato de etila, secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por recristalização em hexano. Rendimento: 42 g (52%).

### **3.2.2. Procedimento geral para a preparação do brometo de fenilselenenila**

Em um balão de 100 mL de três bocas munidos de funil de adição, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e agitação magnética. Retirou-se a umidade do sistema, utilizando uma pistola de ar quente. Logo após, adicionou-se disseleneto de difenila (3,2 g; 10 mmol) e tetracloreto de carbono (30 mL). O balão foi envolto sob banho de gelo (0° C) e em seguida iniciou-se a adição gota-a-gota de uma solução de bromo (1,6 g; 10mmol) em tetracloreto de carbono (10 mL). Após o término da adição, deixou-se sob agitação magnética por mais 30 minutos, ainda sob banho de gelo. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida sem

aquecimento do banho, obteve-se um sólido de cor púrpura, o qual foi recristalizado em hexano. Rendimento: 1,85 g (80%).

### **3.2.3. Procedimento geral para a preparação do fenil(2-feniletinil)seleno e hex-1-ino(fenil)seleno.**

Em um balão de duas bocas de 50 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e agitação magnética, retirou-se a umidade utilizando uma pistola de ar quente. Logo em seguida adicionou-se 1-etinilbenzeno (1,02 g; 10 mmol) e THF (10 mL). Após, colocou-se o sistema sob banho de gelo (0 °C) e adicionou-se BuLi 1,6 M (6,25 mL; 10 mmol) gota a gota, com auxílio de uma seringa de 10 mL. Deixou-se reagir por 30 minutos e logo após adicionou-se o brometo de fenilselenenila (2,36 g; 10 mmol) em THF (5 mL), utilizou-se um funil de adição. Deixou-se reagir durante 3 horas e extraiu-se a reação com acetato de etila e água, utilizou-se um funil de separação. A fase orgânica foi evaporada em rotaevaporador e logo em seguida colocada na bomba de alto-vácuo. Foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano como eluente. Na preparação do segundo acetileno, adiciona-se hex-1-ino (0,82 g; 10mmol) ao invés do 1-etinilbenzeno, o procedimento é repetido da mesma forma. Rendimento: respectivamente 2,06 g (78%) e 1,54 g (65 %).

### **3.2.4. Procedimento geral para a preparação do etinil(fenil)seleno.**

Em um balão de três bocas de 50 mL, acoplado a um funil de adição de líquidos de 50 mL, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e agitação magnética. Retirou-se a umidade do sistema utilizando uma pistola de ar quente. Após, adicionou-se brometo de etinilmagnésio (30 mL; 15 mmol), utilizou-se uma seringa de 10 mL. Colocou-se o sistema sob banho de gelo (0 °C), logo em seguida adicionou-se aos poucos uma solução de brometo de fenilselenenila (2,36 g; 10mmol) em THF (10 mL), deixou-se sob agitação durante 2h. A reação foi extraída com dicloro. Foi purificado por coluna cromatográfica. Rendimento: 1,09 g (60%).

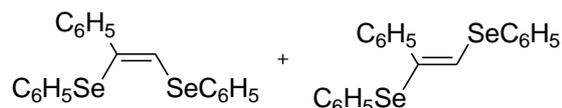
### **3.2.5. Procedimento geral para a preparação do 3-(fenilselenil)prop-2-in-1-ol.**

Em um balão de três bocas de 50 mL acoplado a um funil de adição de líquidos de 50 mL, previamente flambado, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e agitação magnética, adicionou-se álcool propargílico (0,58 mL; 10 mmol), utilizou-se uma seringa de 1,0 mL. Colocou-se o sistema sob banho de gelo (0 °C), após adicionou-se gota-a-gota BuLi 2,5 M (5,9 mL; 20 mmol), observou-se a formação de um precipitado branco. Ainda sob banho de gelo (0 °C), adicionou-se gota-a-gota, por um período de aproximadamente 30 minutos, uma solução de brometo de fenilselenenila (2,36 g; 10mmol) em THF (10 mL), deixou-se sob banho de gelo e agitação durante 2 h. A reação foi extraída utilizando uma solução saturada de NH<sub>4</sub>Cl e acetato de etila. Lavavou-se a fase orgânica com HCl 1 M e com água destilada. Secou-se com MgSO<sub>4</sub>, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida em rotaevaporador. Foi purificado por coluna cromatográfica hexano/acetato de etila (2%). Rendimento: 1,10 g (50%).

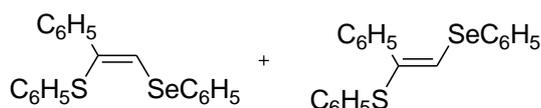
### **3.2.6. Procedimento geral para a preparação dos bis-calcogenetos vinílicos utilizando PEG-400.**

Em um balão de duas bocas de 10 mL, munido de agitação magnética e atmosfera de nitrogênio, colocou-se o solvente polietilenoglicol (PEG-400) (3 mL). Adicionou-se o dicalcogeneto de diorganoila (0,6 mmol), deixou-se agitando até homogeneizar a mistura, em seguida adicionou-se o hidreto de boro e sódio (0,7 mmol; 0,027 g) e deixou-se agitando a temperatura ambiente por 30 min. Após adicionou-se o fenilselênio alquino (1 mmol) e a mistura reacional foi aquecida até a temperatura de 60 °C, por períodos que variaram de 2-4 horas, dependendo dos materiais de partida utilizados. Extraíu-se a reação 3 vezes com acetato de etila (10 mL) e água destilada (10 mL), secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel e usando como eluente hexano ou uma mistura de hexano e acetato de etila.

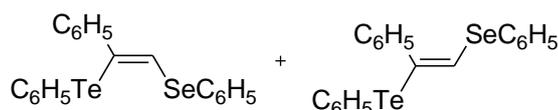
Todos os compostos tiveram suas estruturas comprovadas por análise de RMN <sup>1</sup>H e comparado com a literatura, conforme dados descritos abaixo:



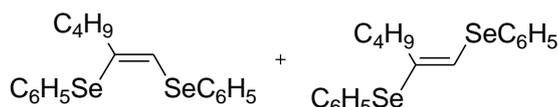
**(Z)-1,2-bis-(fenilseleno)estirene 3a:**<sup>25e</sup> Óleo amarelo; RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7,58-7,64 (m, 2H); 7,59 (s, 1H) 7,46-7,51 (m, 2H); 7,09-7,40 (m, 11H). MS *m/z* (int. rel., %) isômero *Z*: 416 (M<sup>+</sup>, 15,9), 259 (44,1), 178 (100,0), 77 (54,1); isômero *E*: 416 (M<sup>+</sup>, 4,4), 259 (28,6), 178 (100,0), 77 (53,5).



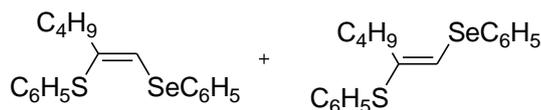
**(Z)-2-fenilseleno-1-feniltio-estireno 3b:**<sup>14</sup> Óleo amarelo; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7,62-7,64 (m, 2H); 7,52-7,55 (m, 2H); 7,51 (s, 1H); 7,06-7,34 (m, 11H). MS *m/z* (int. rel., %) isômero *Z*: 368 (M<sup>+</sup>, 19), 259 (24), 179 (100), 77 (33); isômero *E*: 368 (M<sup>+</sup>, 6), 259 (14), 179 (100), 77 (73).



**(Z)-2-fenilseleno-1-feniltelurio estireno 3c:**<sup>45</sup> Óleo amarelo escuro; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm); MS *m/z* (int. rel., %) isômero *Z*: 466 (M<sup>+</sup>, 10), 259 (19), 178 (61), 77 (100); isômero *E*: 466 (M<sup>+</sup>, 9), 259 (20), 178 (80), 77 (100).

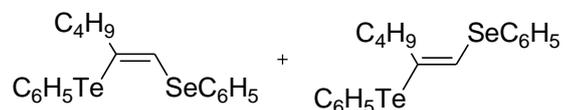


**(Z)-1,2-bis-(fenilseleno)hex-1-eno 3d:**<sup>46</sup> Óleo amarelo; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7,51-7,56 (m, 4H); 7,25-7,31 (m, 6H); 6,93 (s, 1H); 2,28 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H); 1,47 (qui, *J* = 7,2 Hz, 2H); 1,23 (sex, *J* = 7,2 Hz, 2H); 0,82 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). MS *m/z* (int. rel., %) isômero *Z*: 396 (M<sup>+</sup>, 30), 239 (15), 183 (53), 157 (51), 81 (100); *E* isomer: 396 (M<sup>+</sup>, 20), 239 (19), 183 (60), 157 (47), 81 (100).

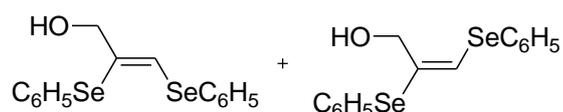


**(Z)-1-fenilseleno-2-feniltiohex-1-eno 3e:**<sup>25c</sup> Óleo amarelo; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7,54-7,57 (m, 2H); 7,35-7,38 (m, 2H); 7,26-7,30 (m, 5H); 7,18-7,22 (m, 1H); 6,81 (s, 1H); 2,23 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H); 1,48 (qui, *J* = 7,2 Hz, 2H); 1,24 (sex, *J* = 7,2 Hz, 2H); 0,83 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  135,9; 133,8;

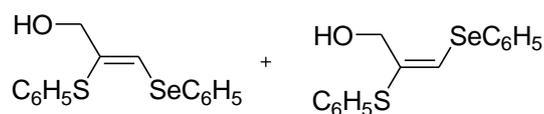
132,7; 131,1; 130,2; 129,2; 128,9; 128,4; 127,4; 126,6; 37,5; 30,6; 21,9; 13,7. MS  $m/z$  (int. rel., %) isômero *Z*: 348 ( $M^+$ , 80), 239 (25), 157 (40), 135 (100), 77 (95); isômero *E*: 348 ( $M^+$ , 6), 167 (100), 147 (89), 135 (69), 77 (27).



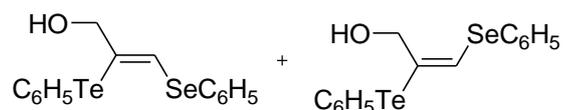
**(*Z*)-1-fenilseleno-2-feniltelurohex-1-eno 3f:**<sup>47</sup> Óleo amarelo escuro; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7,82-7,84 (m, 2H); 7,50-7,52 (m, 2H); 7,21-7,34 (m, 6H); 7,08 (s, 1H); 2,28 (t,  $J=7,2$  Hz, 2H); 1,42 (qui,  $J=7,2$  Hz, 2H); 1,17 (sex,  $J=7,2$  Hz, 2H); 0,77 (t,  $J=7,2$  Hz, 3H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  139,6; 132,8; 131,8; 131,5; 129,3; 129,2; 128,1; 127,1; 127,0; 114,1; 42,2; 32,0; 21,7; 13,7; MS  $m/z$  (int. rel., %) isômero *Z*: 446 ( $M^+$ , 12), 234 (47), 157 (15), 77 (100) isômero *E*: 446 ( $M^+$ , 11), 234 (39), 157 (17), 77 (100);



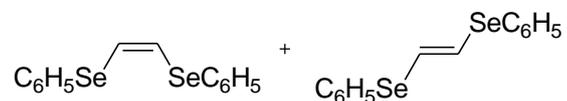
**(*Z*)-1,2-bis-(fenilseleno)prop-2-en-1-ol 3g:**<sup>46</sup> Óleo amarelo; RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7,50-7,61 (m, 4H); 7,38 (s, 1H); 7,24-7,34 (m, 6H); 4,13 (s, 2H); 1,99 (sl, 1H). MS  $m/z$  (int. rel., %) 370 ( $M^+$ , 21), 212 (26), 183 (61), 157 (50), 77 (100).



**(*Z*)-3-(fenilseleno)-2-(feniltio)prop-2-en-1-ol 3h:**<sup>47</sup> Óleo amarelo; RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7,56-7,62 (m, 2H); 7,20-7,43 (m, 9H); 4,12 (s, 2H); 1,82 (sl, 1H). MS  $m/z$  (int. rel., %) 322 ( $M^+$ , 50), 212 (44), 183 (87), 135 (96), 77 (100).



**(Z)-3-(fenilselena)-2-(fenilteluro)prop-2-en-1-ol 3i:**<sup>48</sup> Óleo amarelo escuro; RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,78-7,83 (m, 2H); 7,53-7,58 (m, 3H); 7,18-7,33 (m, 6H); 4,14 (s, 2H); 2,02 (sl, 1H). MS *m/z* (int. rel., %) 420 (M<sup>+</sup>, 6), 234 (22), 157 (15), 77 (100).



**(Z)-1,2-bis-(fenilselena)etileno 3j:**<sup>49</sup> Óleo amarelo. RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,42-7,53 (m, 4H); 7,24-7,32 (m, 6H); 7,17 (s, 2H). MS *m/z* (int. rel., %) isômero *Z*: 340 (M<sup>+</sup>, 22), 183 (94), 157 (65), 77 (100); isômero *E*: 340 (M<sup>+</sup>, 15), 183 (83), 157 (61), 77 (100).

---

Referências Bibliográficas

---

## Referências Bibliográficas

1. Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A., "Selenium in Natural Products Synthesis" CIS, Inc., Philadelphia, **1984**.
2. Comasseto, J. V., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131.
3. Liotta, D., *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 28 e referências citadas.
4. (a) Hevesi, L., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 697; (b) Silveira, C. C.; Larghi, E. L., *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 327.
5. Paulmier, C., "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis" Pergamon, Oxford, **1986**.
6. Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragani, N.; Stefani, H. A., *Synthesis*. **1997**, 373-403.
7. (a) Zeni, G.; Braga, A.L.; Stefani, H. A.; *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 731; (b) Alves, D.; Schumacher, R. F.; Brandão, R.; Nogueira, C. W.; Zeni, G.; *Synlett.* **2006**, 1035; (c) Zeni, G.; Perin, G.; Cella, R.; Jacob, R. G.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; *Synlett.* **2002**, 975; (d) Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Pena, J. M.; Pilissão, C.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Rocha, J. B. T.; *Synlett.* **2003**, 579; (e) Alves, D.; Zeni, G.; Nogueira, C. W.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8761.
8. Lenardão, E. J.; Gonçalves, L. C. C.; Mendes, S. R.; Saraiva, M. T.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Perin, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2093.
9. Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B.; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1277.
10. (a) Silveira, C. C.; Mendes, S. R.; Líbero, F. M.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6060; (b) Lenardão, E. J.; Trecha, D. O.; Ferreira, P. C.; Jacob, R. G.; Perin, G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 93; (c) Lenardão, E. J.; Silva, M. S.; Sachini, M.; Lara, R. G.; Jacob, R. G.; Perin, G. *ARKIVOC.* **2009**, xi, 221; (d) Perin, G.; Mello, L. G.; Radatz, C. S.; Savegnago, L.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4354; (e) Gonçalves, L. C.; Fiss, G. F.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6772; (f) Victoria, F. N.; Radatz, C. S.; Sachini, M.; Jacob, R. G.; Perin, G.; Silva, W. P.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6761.

11. Vasudevan, V. N.; Rajender, S. V. *Green Chem.* **2001**, 3, 146.
12. Kumar, R.; Chaudhary, P.; Nimesh, S. e Chandra, R. *Green Chem.* **2006**, 8, 356.
13. Borges, E. L.; Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Lara, R. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2125.
14. Truce, W. E.; Boudakian, M. M.; Heine, R. F.; Mc-Manimie, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2743.
15. Truce, W. E.; Boudakian, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2748.
16. Truce, W. E.; Kassinger, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1916.
17. Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chiamelli, D.; MONTANUCCI, M. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4795.
18. Heiba, E. I.; Dessau, R. M. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3837.
19. Back, T. G.; Krishna, M. V. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2533.
20. Ogawa, A.; Yokoyama, H.; Yokoyama, K.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5721.
21. (a) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayashi, R.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1748. (b) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Obayashi, R.; Han, L. –B.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron* **1993**, 49, 1177.
22. Ogawa, A.; Obayashi, R.; Ine, H.; Tsuboi, V.; Sonoda, N.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 881.
23. Ogawa, A.; Ogawa, I.; Obayashi, R.; Umezu, K.; Doi, M.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 86.
24. Ogawa, A.; Kuniyasu, H.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sodona, N. *J. Org. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9796.
25. (a) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I.P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *Organometallics* **2003**, 22, 1414. (b) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I.P. *Doklady Chem.* **2003**, 389, 81. (c) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Org. Chem.* **2003**, 678, 451. (d) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Doklady Chem.* **2003**, 390, 56. (e) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 811. (f) Ananikov, V. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162.

26. Ananikov, V. B.; Beletskaya, I. P. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 284.
27. Ananikov, V. B.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Synlett* **2005**, 1015.
28. Ananikov, V. B.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 576.
29. Ananikov, V. B.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 1275.
30. Arisawa, M.; Yamaguchi, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 763.
31. Usugi, S.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 601.
32. Huang, X.; Zhu, L. –S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *62*, 9.
33. Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Guerreiro, P. G., Jr. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371.
34. Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697.
35. Miyashita, M.; Suzuki, T.; Hoshino, M.; Yoshikoshi, A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12469.
36. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Pereira, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *41*, 1595.
37. Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G. F. F.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935.
38. Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Wehrli, D. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7908.
39. Potapov, V. V.; Amosova, S. V.; Belozeroва, O. V.; Yarosh, O. G.; Gendin, D. V.; Voronkov, M. G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 1399.
40. Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5257.
41. Vasudevan, V. N.; Rajender, S. V. *Green Chem.* **2001**, *3*, 146.
42. Kumar, R.; Chaudhary, P.; Nimesh, S.; Chandra, R. *Green Chem.* **2006**, *8*, 356.
43. Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. *Green Chem.* **2008**, *10*, 13.
44. Lenardão, E. J.; Silva, M. S.; Sachini, M.; Lara, R. G.; Jacob, R. G.; Perin, G. *ARKIVOC* **2009**, *xi*, 221.
45. Ogawa, A.; Ogawa, I.; Obayashi, R.; Umezū, K.; Doi, M.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 86.

46. Cai, M.; Wang, Y.; Hao, W. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1180.
47. Schneider, C. C.; Godoi, B.; Prigol, M.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 4252.
48. Barros, O. S. R.; Lang, E. S.;eppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.
49. Barros, Cristau, H. J.; Chabaud, B.; Labaudiniere, R.; Christol, H. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 875.

---

***Capítulo 4***

**Espectros Seleccionados**

---

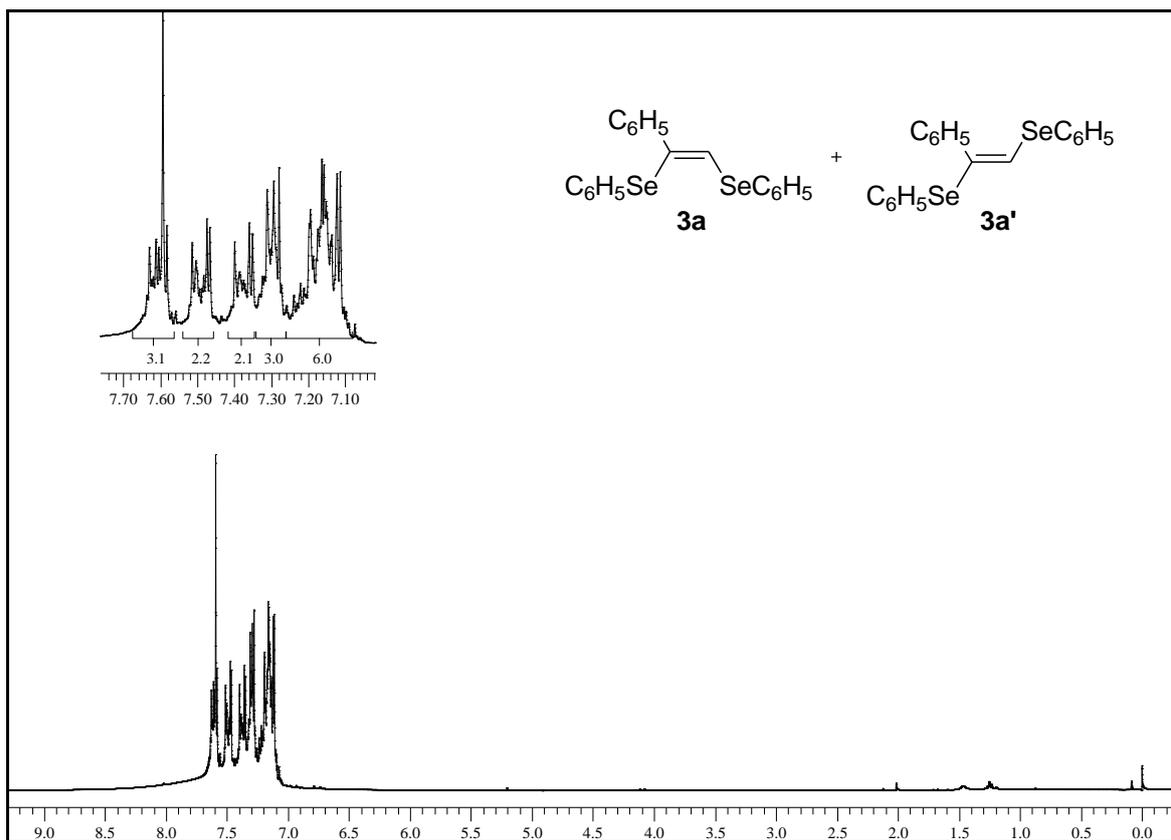


Figura 7: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

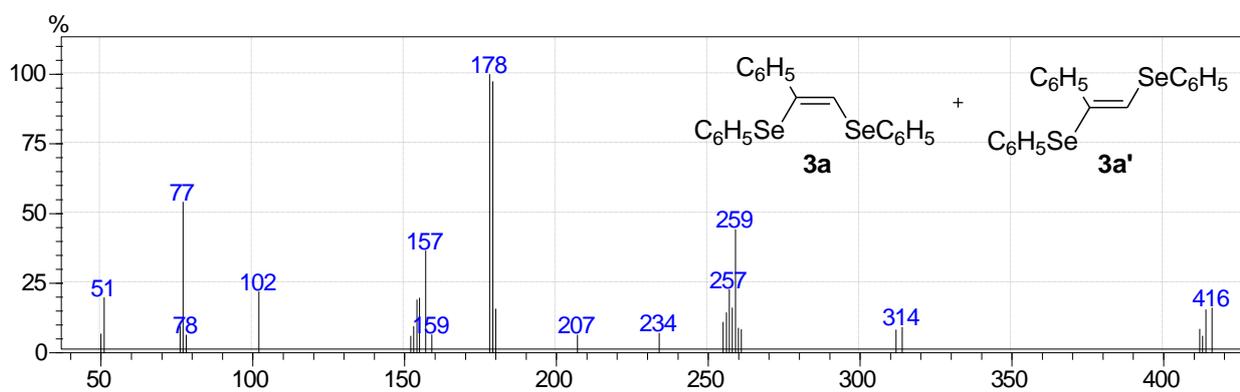


Figura 8: Espectro de massas do composto **3a**

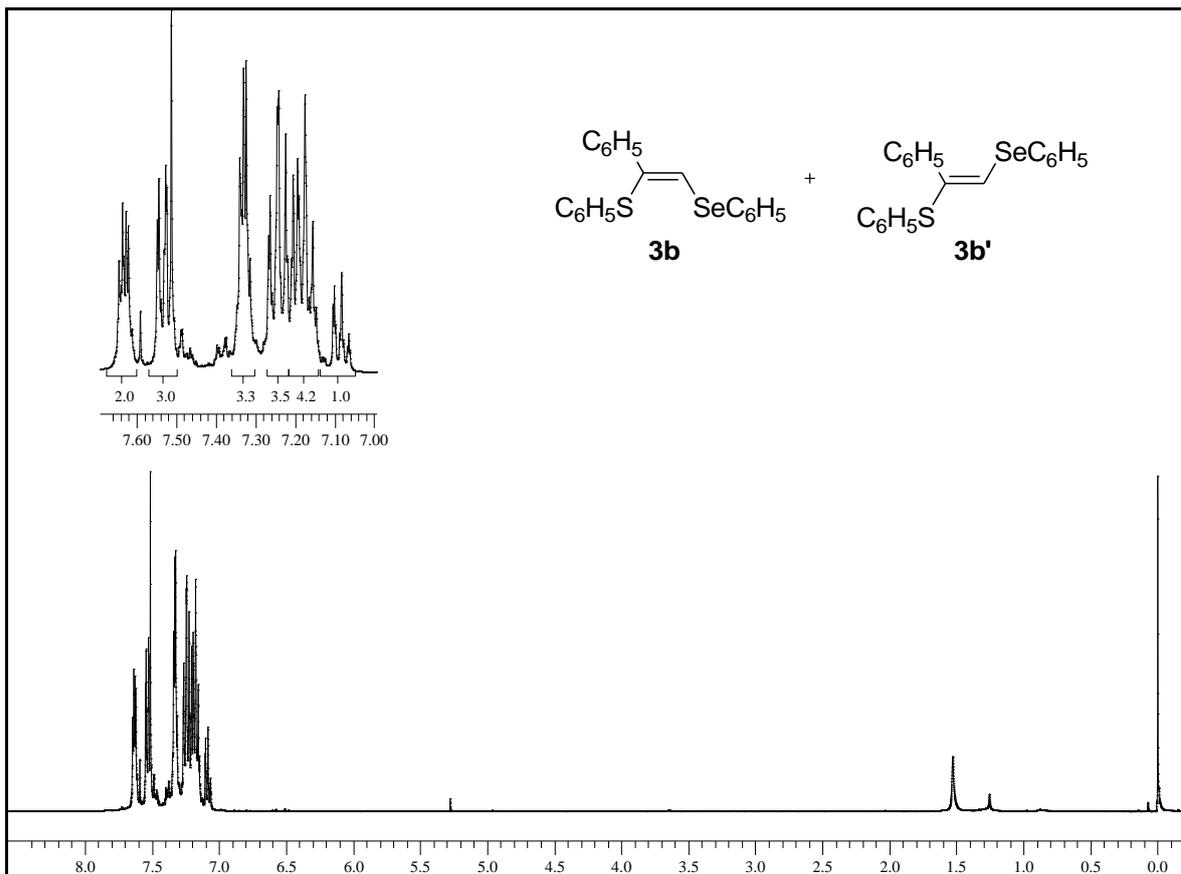


Figura 9: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3b** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

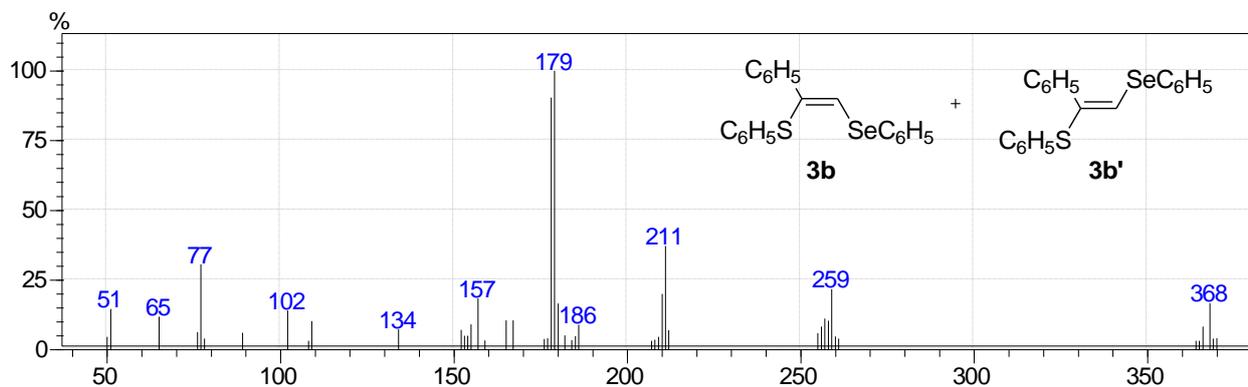
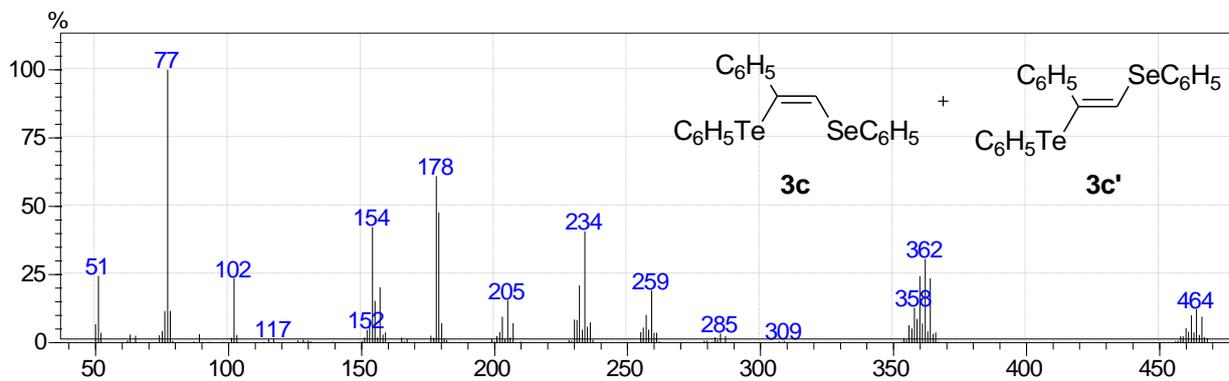
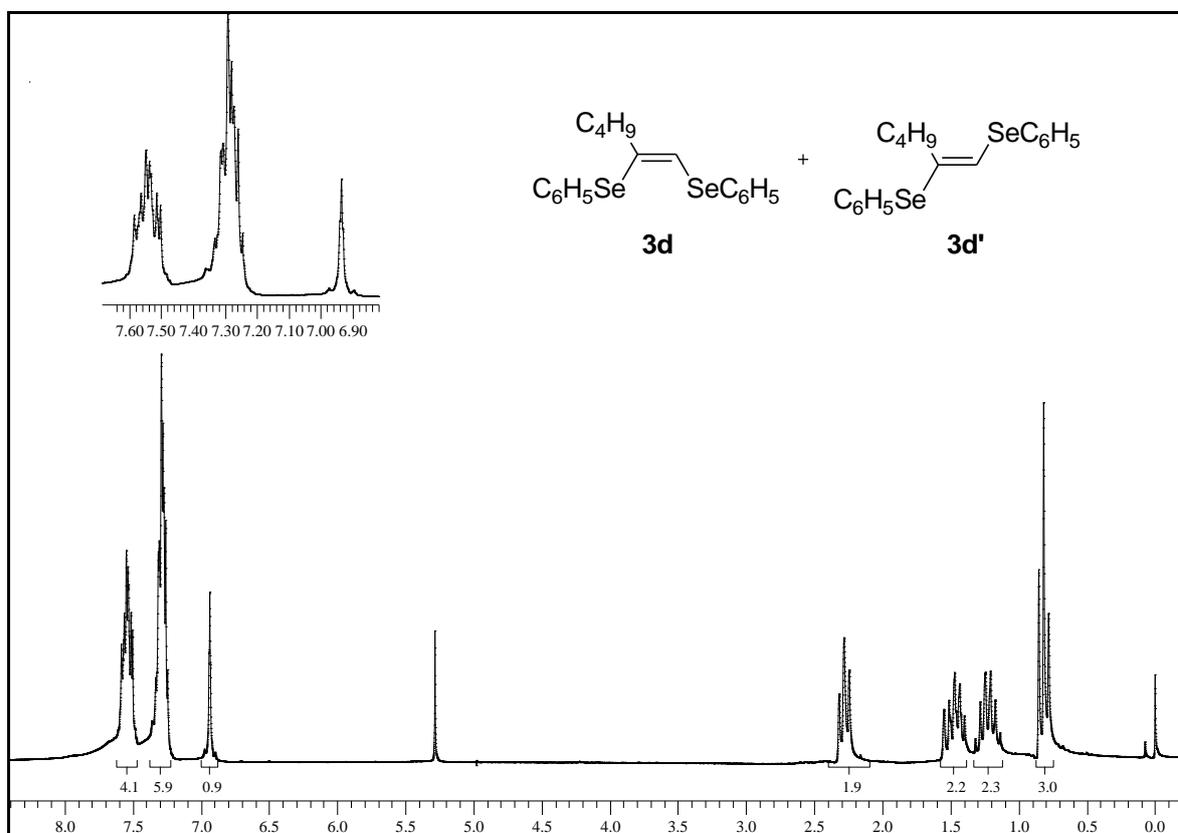


Figura 10: Espectro de massas do composto **3b**



**Figura 11:** Espectro de massa do composto **3c**



**Figura 12:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3d** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

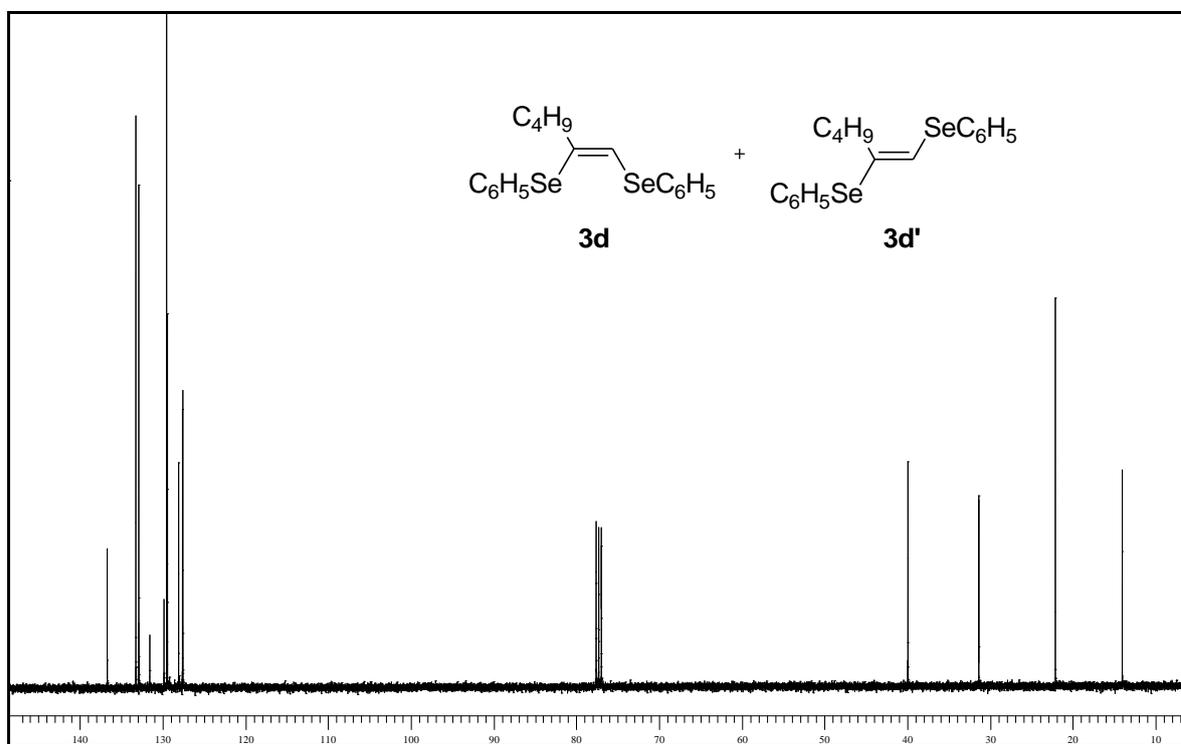


Figura 13: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3d** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

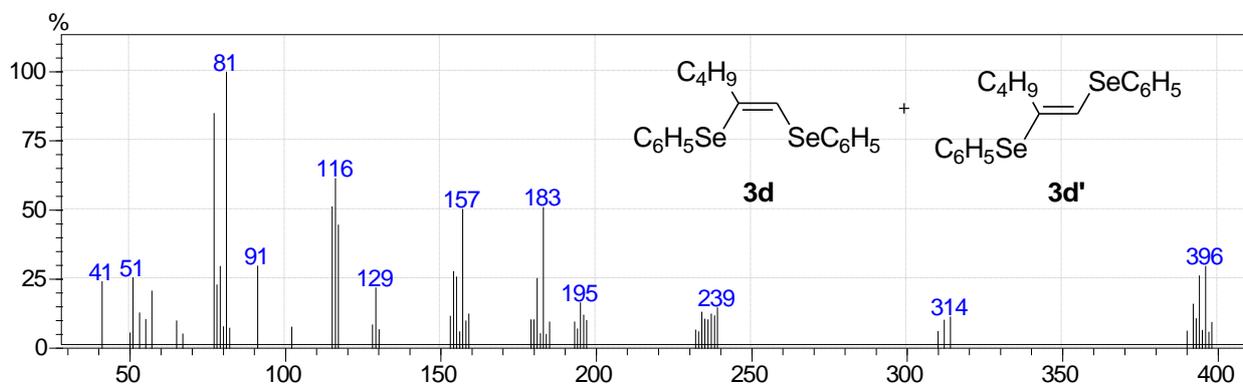


Figura 14: Espectro de massas do composto **3d**

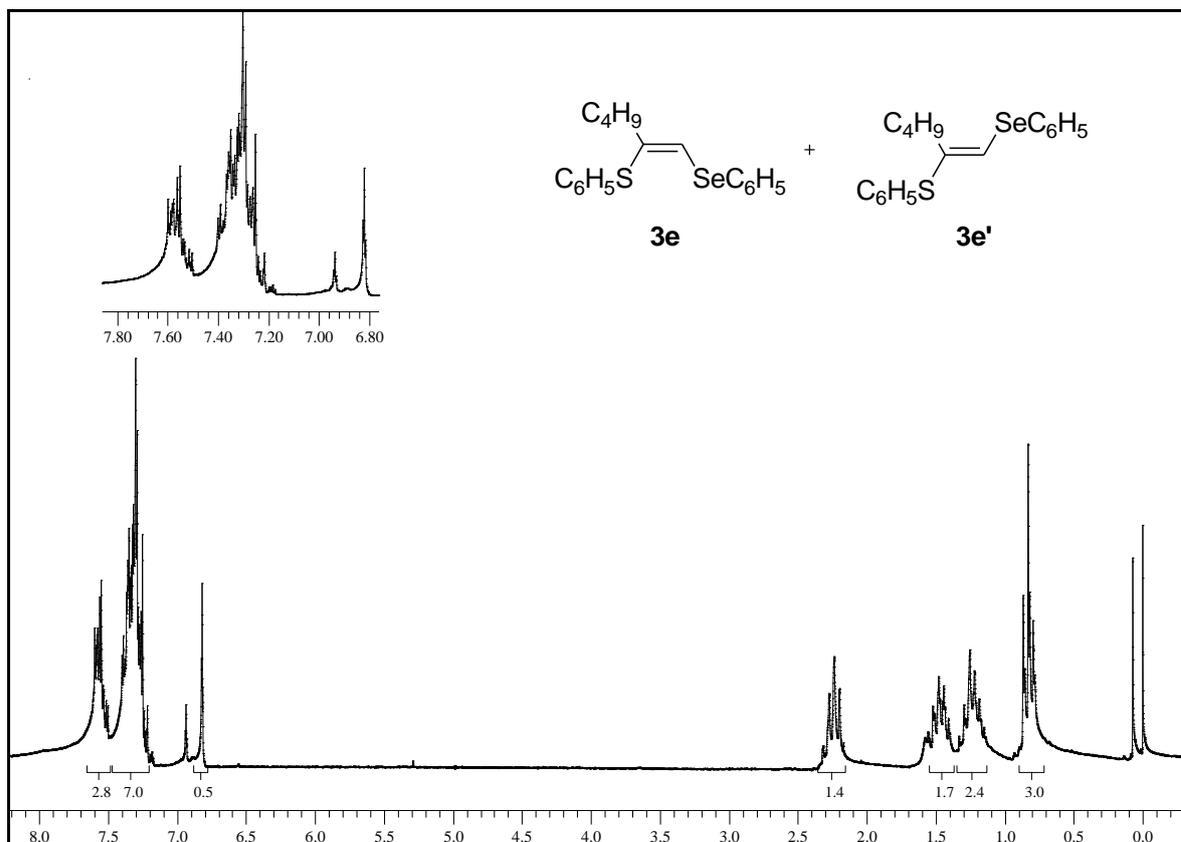


Figura 15: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3e** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

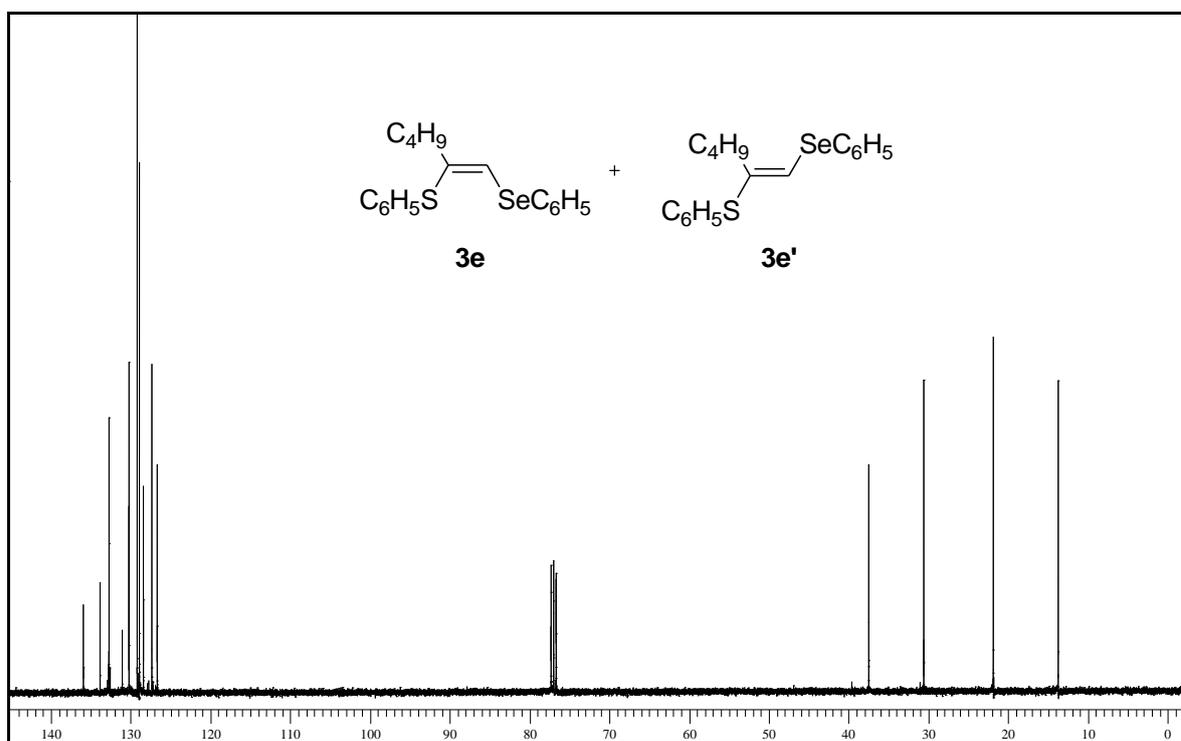


Figura 16: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3e** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

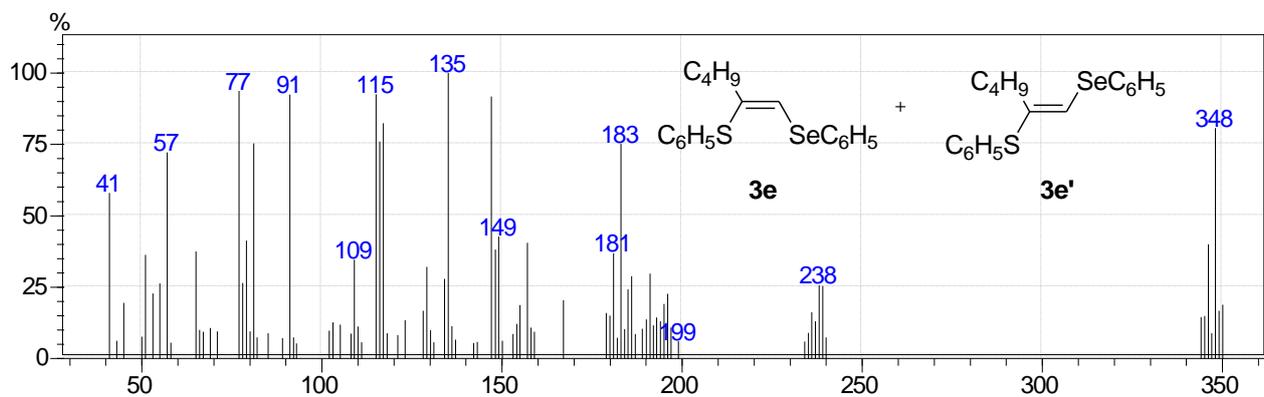


Figura 17: Espectro de massas do composto **3e**

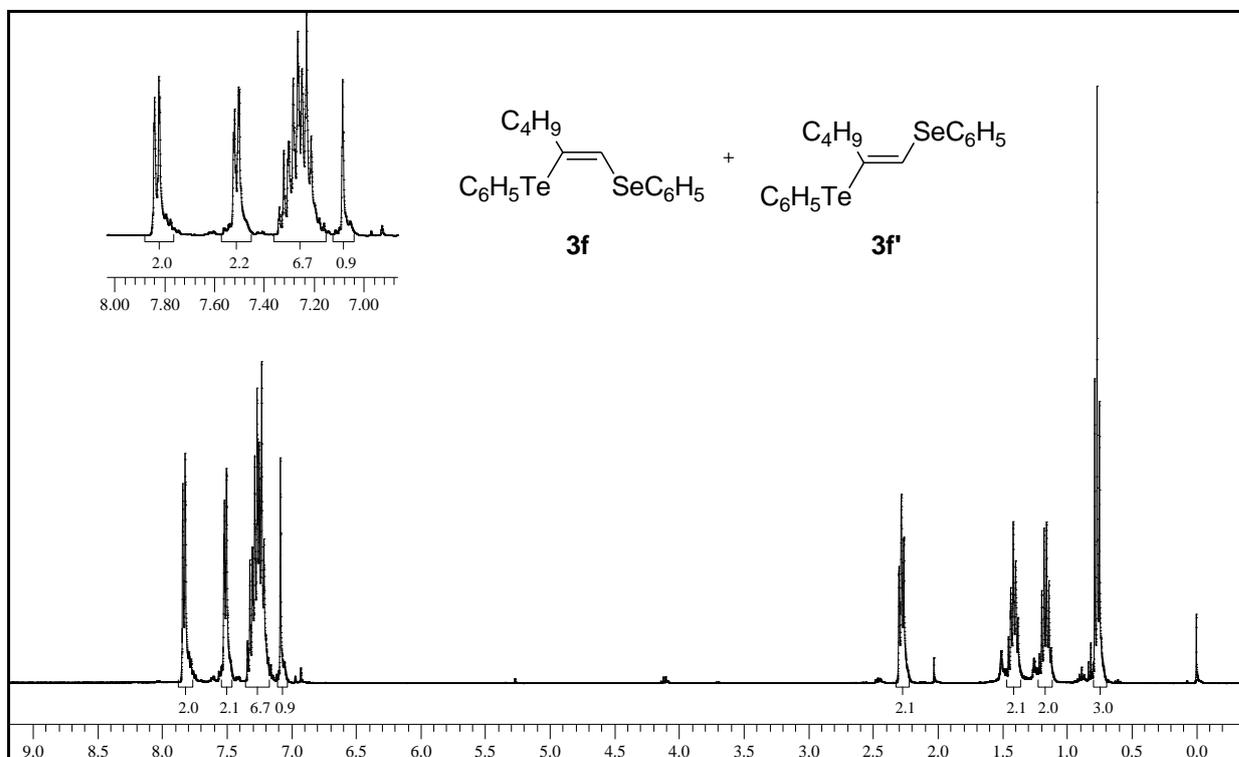


Figura 18: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3f** em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz

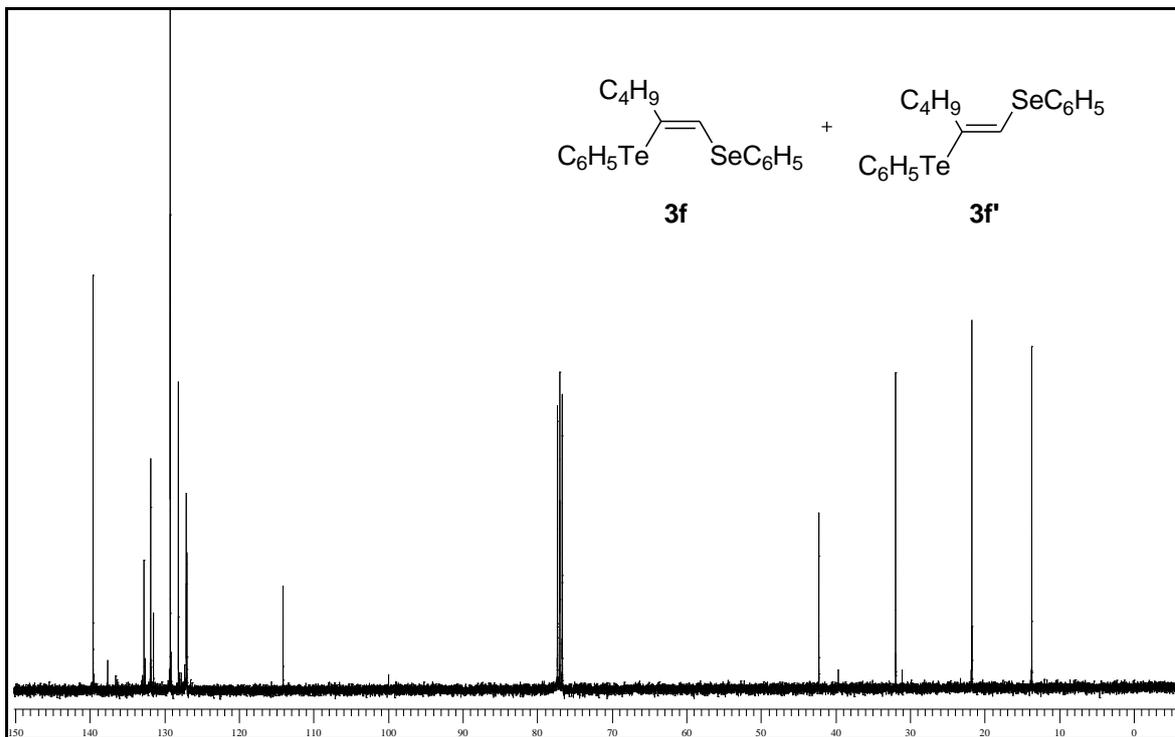


Figura 19: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3f** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

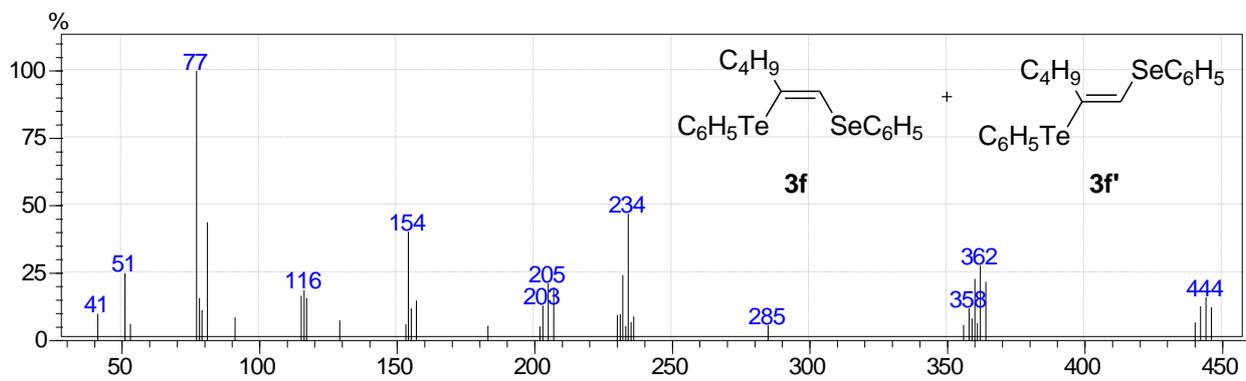
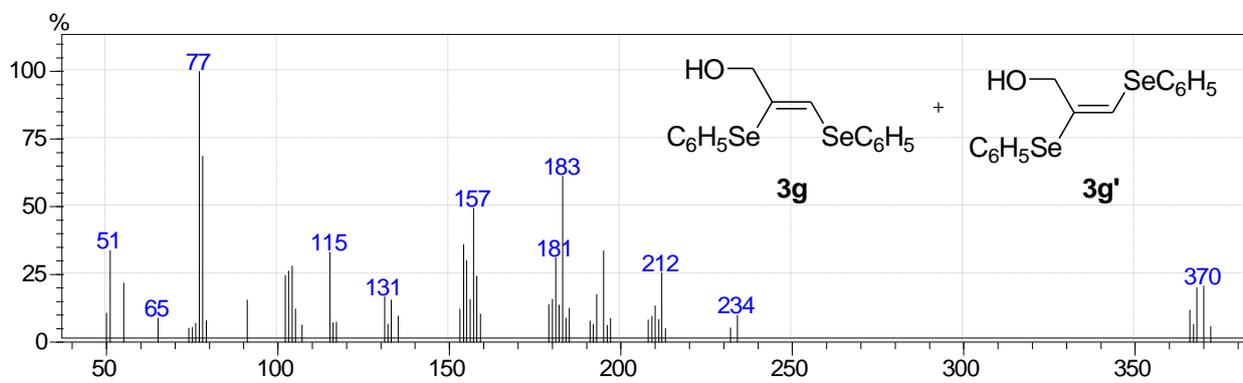
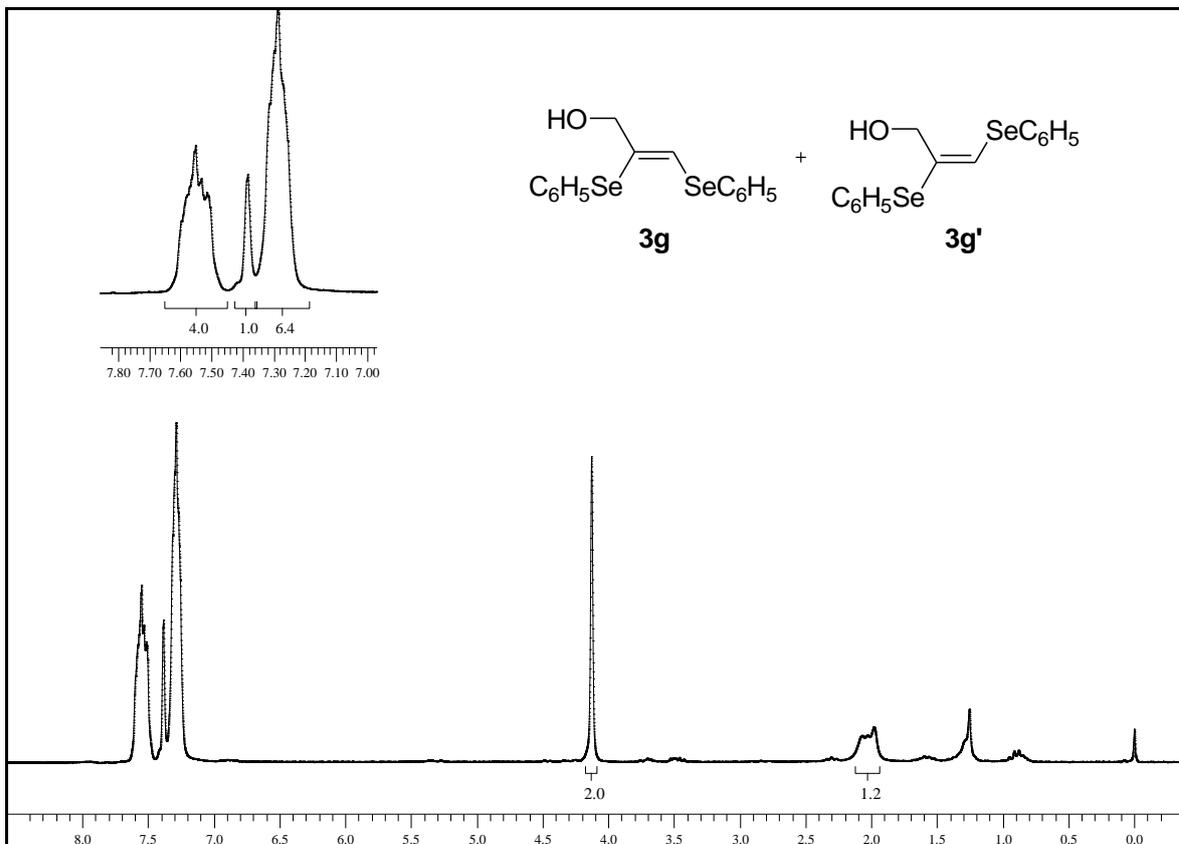


Figura 20: Espectro de massas do composto **3f**



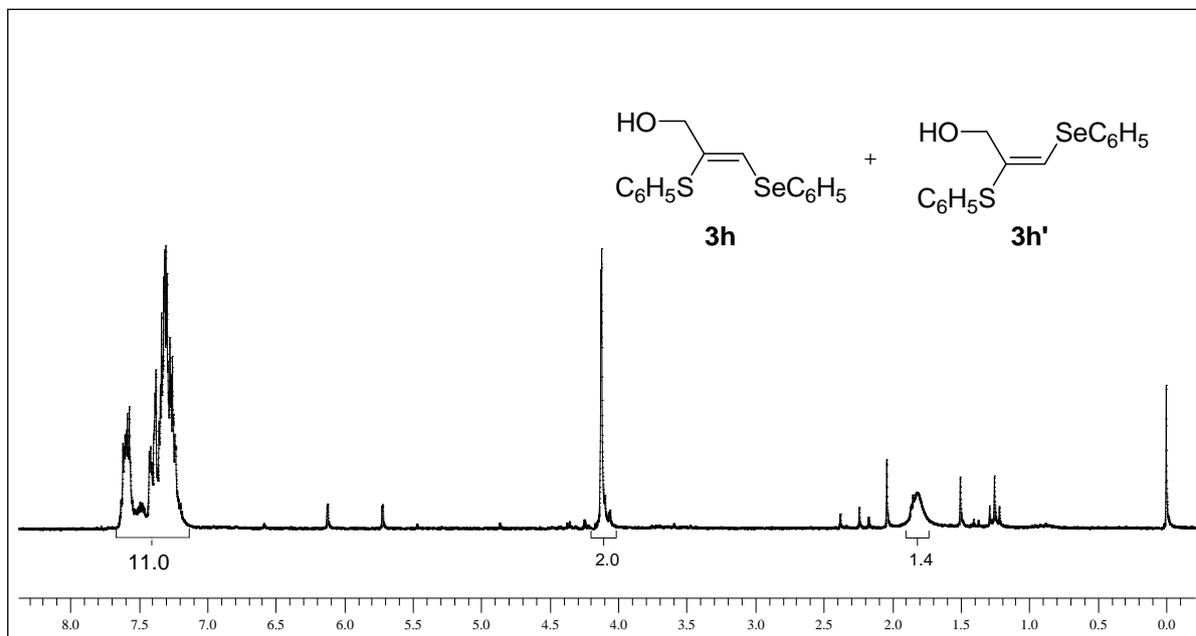


Figura 23: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3h** em CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz

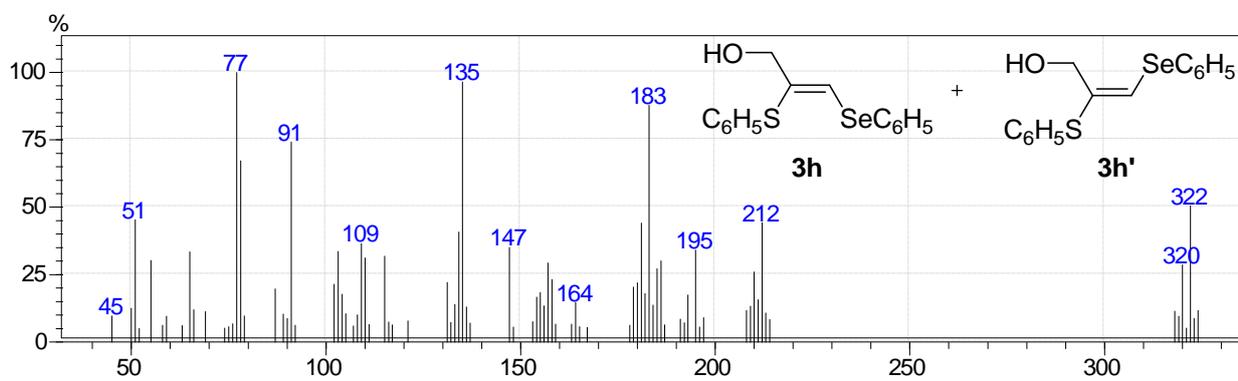


Figura 24: Espectro de massas do composto **3h**

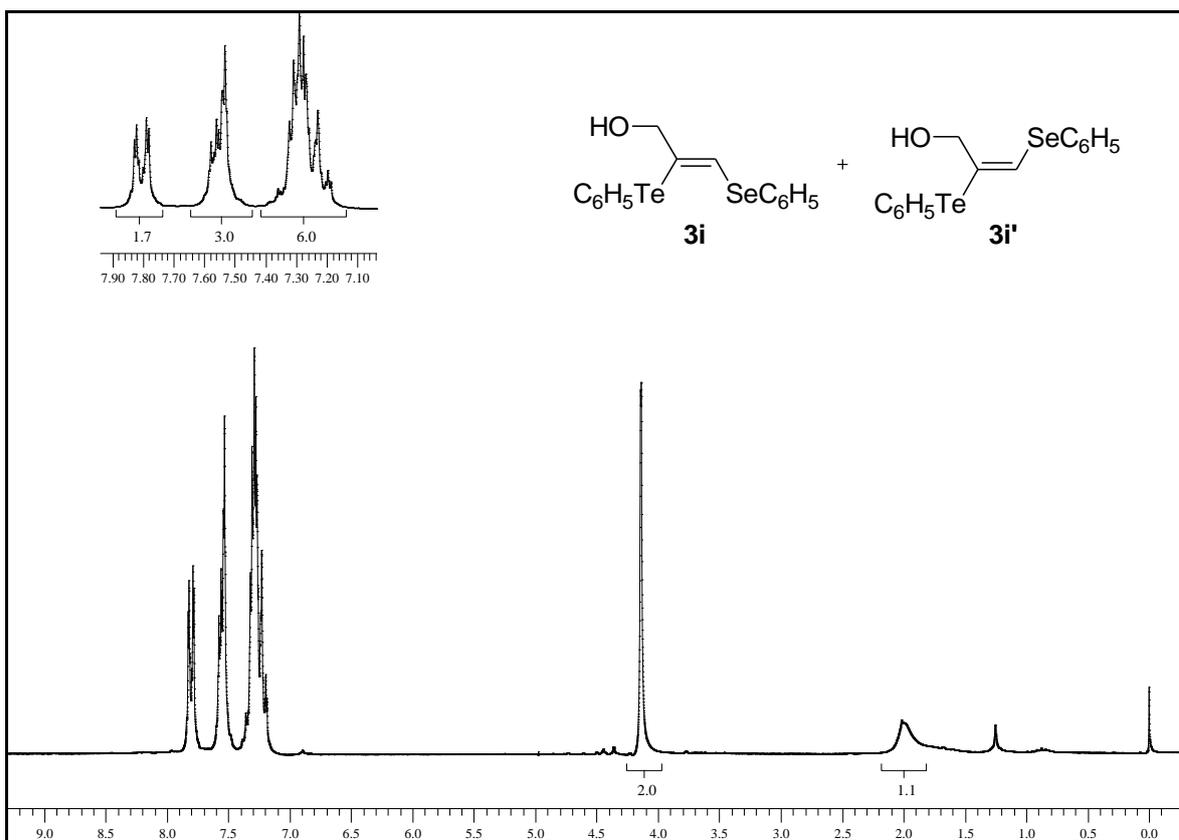


Figura 25: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3i** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

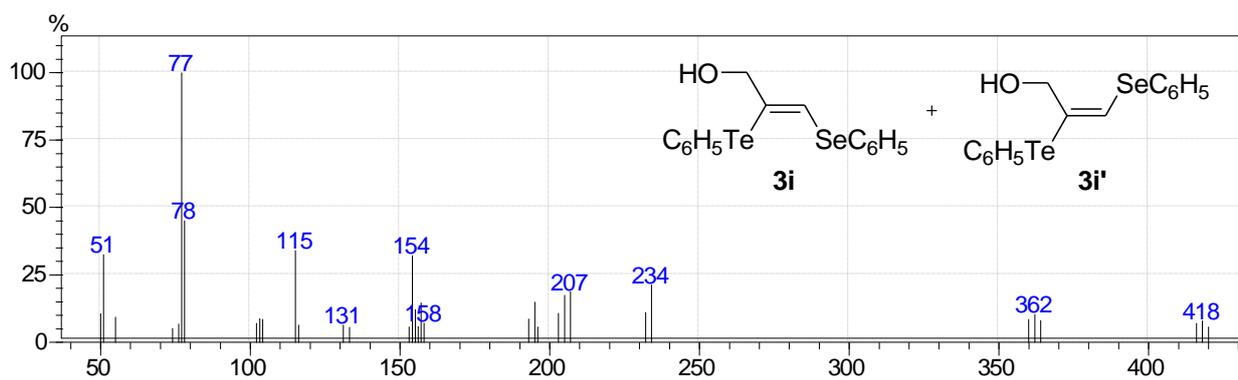


Figura 26: Espectro de massas do composto **3i**

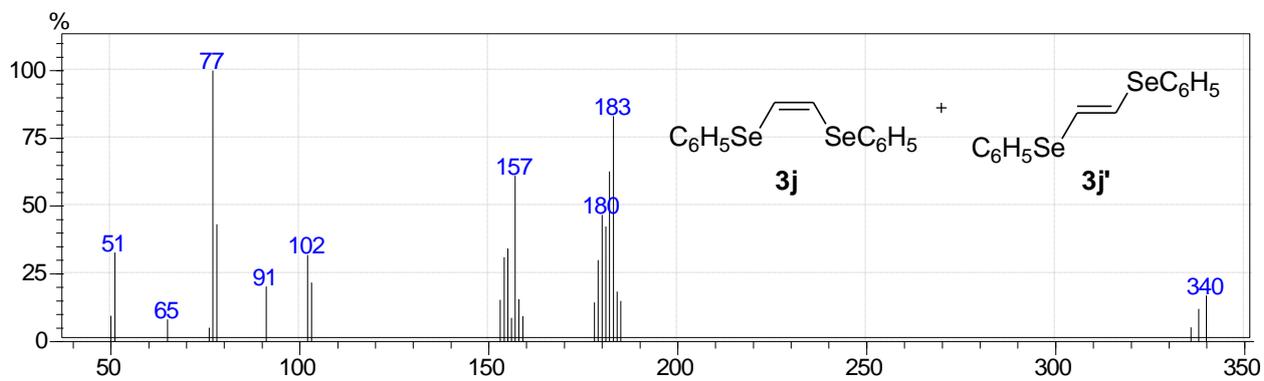


Figura 27: Espectro de massas do composto 3j