



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Síntese de Arilselanilalquil-1,2,3-triazóis via
Cicloadição 1,3-dipolar entre Arilselanilalquinos e
Benzilazidas Catalisada por Sais de Cobre**

Maiara Torchelsen Saraiva

Pelotas, Fevereiro de 2014.

Maiara Torchelsen Saraiva

Síntese de Arilselanilalquil-1,2,3-triazóis via Cicloadição 1,3-dipolar entre Arilselanilalquinos e Benzilazidas Catalisada por Sais de Cobre

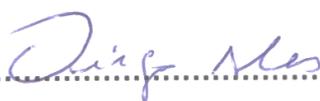
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Ciências (área do conhecimento: Química)

Orientador: Prof. Dr. Diego da Silva Alves

Pelotas, Fevereiro de 2014.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada "Síntese de Arilselanilalquil-1,2,3-triazóis via Cicloadição 1,3-dipolar entre Arilselanilalquinos e Benzilazidas Catalisada por Sais de Cobre" de autoria de Maiara Torchelsen Saraiva.

Banca Examinadora:


.....

Prof. Dr. Diego da Silva Alves – UFPel


.....

Prof. Dr. Ricardo Frederico Schumacher – UFPel


.....

Prof. Dr. Diogo Seibert Lütke – UFRGS

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S243s Saraiva, Maiara Torchelsen

Síntese de arilselanilalquil-1,2,3-triazóis via cicloadição 1,3-dipolar entre arilselanilalquinos e benzilazidas catalisada por sais de cobre / Maiara Torchelsen Saraiva ; Diego da Silva Alves, orientador. — Pelotas, 2014.

81 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

1. Selênio. 2. Azidas. 3. Cicloadição. I. Alves, Diego da Silva, orient. II. Título.

CDD : 547

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

***Aos meus pais, Ubirajara e Marlene,
e a minha irmã Juliane, que
me forneceram amor, força, amizade, auxílio,
compreensão e paciência. Sempre o meu eterno
agradecimento pelos esforços realizados.***

***Ao meu namorado Lucas por todo o carinho, amor,
companheirismo, compreensão
e apoio (emprestando o netbook).***

***“Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade através
de muito trabalho.”***

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Diego Alves pela confiança, paciência, orientação, amizade e entusiasmo compartilhado.

Aos Profs. Drs. Eder João Lenardão, Gelson Perin, Raquel Guimarães Jacob e Ricardo Schumacher pelos ensinamentos, confiança, oportunidades e orientação dedicados no período do mestrado.

À Angelita pela amizade de mais de 10 anos, por todo o apoio durante o colégio, a faculdade e mestrado, pelo chimarrão, sorvetes, risadas, borrachas, estudos e incentivos nos momentos de dificuldade.

À minha grande família, por estar presente em todos os momentos da minha vida.

À Natalia, pela ajuda constante na realização do trabalho.

Aos colegas de laboratório Vanessa, Lóren, Beatriz, Bruna, Camilo, Pedro, Samuel, Renata, Roberta, Elton, Eric, Filipe, David, Nelson, Manuela, Sérgio e Gabriel por fazerem do laboratório um local de trabalho divertido (as vezes nem tanto), e por toda ajuda e cooperação.

A todos os integrantes do grupo LASOL.

A todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram pra que eu realizasse o mestrado.

RESUMO

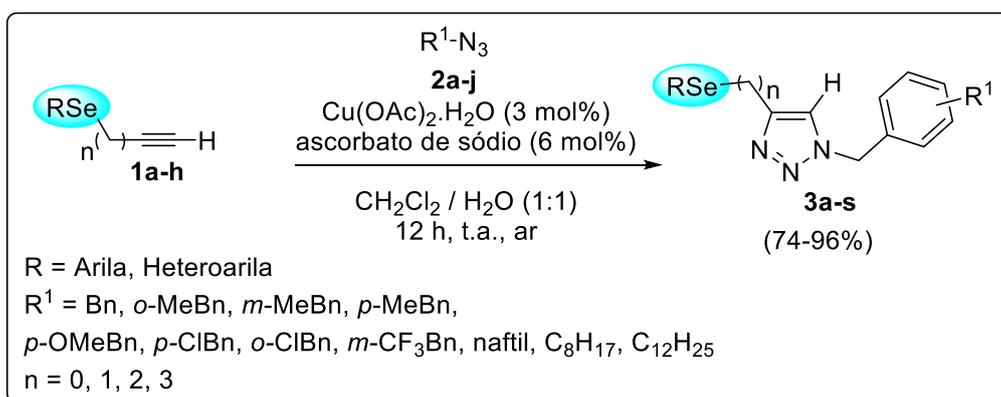
Titulo: Síntese de Arilselanilalquil-1,2,3-triazóis via Cicloadição 1,3-dipolar entre Arilselanilalquinos e Benzilazidas Catalisada por Sais de Cobre

Autora: Maiara Torchelsen Saraiva

Orientador: Diego da Silva Alves

No presente trabalho, descreve-se o uso de compostos orgânicos de selênio em reações “*Click Chemistry*” através da cicloadição 1,3-dipolar entre uma série de arilselanilalquinos e benzilazidas substituídas, sendo estas reações catalisadas por sais de cobre.

Desta forma, com a melhor condição reacional estabelecida, foram realizadas diversas reações para analisar a versatilidade do método, no qual reagiu-se o (prop-2-in-1-ilselanil)benzeno **1a** com variadas azidas orgânicas **2a-j**, obtendo os produtos arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3a-j** com ótimos rendimentos, que variaram de 74 a 96%. Estendendo-se este protocolo para a síntese dos arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3m-s**, utilizando a benzilazida **2a** com diferentes arilselanilalquinos **1b-h**, fornecendo os produtos desejados em excelentes rendimentos (81 a 90 %).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Pelotas, Fevereiro de 2014

ABSTRACT

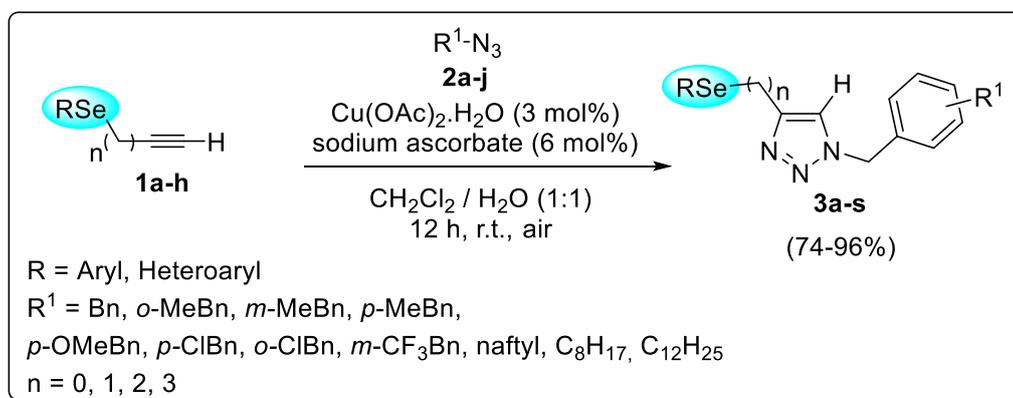
Title: **Synthesis of [(Arylselanyl)alkyl]-1,2,3-triazoles by Copper-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloaddition of (Arylselanyl)alkynes with Benzyl Azides**

Author: Maiara Torchelsen Saraiva

Academic Advisor: Prof. Dr. Diego da Silva Alves

In this work, we describe the use of organic selenium compounds in "Click Chemistry" reactions the copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition between arylselanylalkynes and substituted benzyl azides.

Under optimized reaction conditions, a variety of benzyl azides **2a-j** were converted to arylselanylalkyl-1,2,3-triazoles **3a-j** by reaction with (prop-2-yn-1-ylselanyl)benzene **1a**. The corresponding products **3a-j** were obtained in yields ranging 74-96%. Extending this protocol, the synthesis of arylselanylalkyl-1,2,3-triazoles **3m-s** was performed, starting from the benzyl azide **2a** and varying the arylselanylalkynes **1b-h**, furnishing the desired products in high yields (81 to 90%).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Master Dissertation in Chemistry
Pelotas, February 2014

Índice

RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
1. Introdução e objetivos	2
2. Revisão Bibliográfica	9
2.1. <i>Aplicação de selenetos de alquinila</i>	10
2.2. <i>Reações de cicloadição 1,3-dipolar</i>	13
3. Apresentação e Discussão dos Resultados	20
3.1. <i>Síntese de Arilselanilalquil-1,2,3-triazóis</i>	21
4. Considerações Finais	30
5. Parte Experimental	32
5.1. <i>Materiais e Métodos</i>	33
5.1.1. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....</i>	33
5.1.2. <i>Espectrometria de Massas</i>	33
5.1.3. <i>Solventes e Reagentes.....</i>	33
5.2. <i>Procedimentos Experimentais</i>	34
5.2.1. <i>Procedimento Geral para a Síntese dos arilselanil-1,2,3-triazóis</i> 3a-s	34
5.2.2. <i>Dados espectrais de RMN ¹H, RMN ¹³C e EM</i>	34
6. Referências Bibliográficas	43
7. Espectros Seleccionados	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Otimização das condições reacionais.....	22
Tabela 2: Síntese dos arilselanilalquil-1,2,3-triazóis 3a-l	24
Tabela 3: Síntese dos arilselanilalquil-1,2,3-triazóis 3m-s	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fármacos mundialmente consumidos	2
Figura 2. Estrutura dos selenotriazóis desenvolvidos por Tiecco e Back	6
Figura 3. Estrutura dos selenotriazóis desenvolvidos por Alves e Braga	7
Figura 4. Estrutura do Ebselen	10
Figura 5. Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ a 400 MHz do composto 3a	28
Figura 6. Espectro de RMN ¹³ C em CDCl ₃ a 100 MHz do composto 3a	29
Figura 7. Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do 1-benzil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3a)	49
Figura 8. Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do 1-benzil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3a)	49
Figura 9. Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do 1-(4-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3b)	50
Figura 10: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do 1-(4-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3b)	50
Figura 11: Espectro RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do 1-(3-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3c)	51
Figura 12: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do 1-(3-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3c)	51
Figura 13: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do 1-(2-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3d)	52
Figura 14: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do 1-(2-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3d)	52
Figura 15: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do 1-(4-metoxibenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3e)	53
Figura 16: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do 1-(4-metoxibenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3e)	53
Figura 17: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do 1-(4-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3f)	54
Figura 18: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do 1-(4-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3f)	54
Figura 19: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do 1-(2-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3g)	55

Figura 20: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-(2-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3g)	55
Figura 21: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 4-(fenilselanilmetil)-1-(3-(trifluorometil)benzil)-1H-1,2,3-triazol (3h)	56
Figura 22: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 4-(fenilselanilmetil)-1-(3-(trifluorometil)benzil)-1H-1,2,3-triazol (3h)	56
Figura 23: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-(naftalen-2-ilmetil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3i)	57
Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-(naftalen-2-ilmetil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3i)	57
Figura 25: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1,4-bis(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3j)	58
Figura 26: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1,4-bis(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3j)	58
Figura 27: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-octil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3k)	59
Figura 28: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-octil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3k)	59
Figura 29: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-dodecil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3l)	60
Figura 30: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-dodecil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3l)	60
Figura 31: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-benzil-4-(fenilselanil)-1H-1,2,3-triazol (3m)	61
Figura 32: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-benzil-4-(fenilselanil)-1H-1,2,3-triazol (3m)	61
Figura 33: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-benzil-4-(2-(fenilselanil)etil)-1H-1,2,3-triazol (3n)	62
Figura 34: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-benzil-4-(2-(fenilselanil)etil)-1H-1,2,3-triazol (3n)	62
Figura 35: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-benzil-4-(3-(fenilselanil)propil)-1H-1,2,3-triazol (3o)	63
Figura 36: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-benzil-4-(3-	63

<i>(fenilselanil)propil)-1H-1,2,3-triazol (3o)</i>	
Figura 37: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-(p-tolilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3p)</i>	64
Figura 38: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-(p-toluilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3p)</i>	64
Figura 39: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-((4-metoxifenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3q)</i>	65
Figura 40: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-((4-metoxifenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3q)</i>	65
Figura 41: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-((4-clorofenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3r)</i>	66
Figura 42: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-((4-clorofenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3r)</i>	66
Figura 43: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-((tiofen-2-ilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3s)</i>	67
Figura 44: Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) do <i>1-benzil-4-((tiofen-2-ilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3s)</i>	67

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo
Bu₄NHSO₄	Bissulfato de tetrabutilamônio
CuAAC	Cicloadição Azido-Alquino Catalisada por sais de Cobre
DMA	Dimetilacetoamida
DMF	Dimetilformamida
DMAP	4- Dimetilaminopiridina
DSDOP	2,2–dibutil-2-estano-1,3-dioxepano
EB	3-(metilbutiril)-
EM	Espectrometria de massa
GP	Grupo funcional
MeNO₂	Nitrometano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Ph	Fenila
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetraidrofurano
TMS	Trimetilsilano
Tr	Trifenilmetil
Ts	Tosila

1. Introdução e objetivo

1. Introdução e objetivos

Os compostos classificados como heterocíclicos são constituídos por um ciclo com no mínimo dois elementos diferentes e provavelmente constituem a maior e mais variada família de compostos orgânicos.¹

A utilização de moléculas heterocíclicas em medicamentos é um dos fatores que torna a obtenção destes de extrema importância.² Como exemplo de fármacos que são mundialmente consumidos e que apresentam uma diversidade de atividades biológicas podemos destacar, a ribavirina **4** que é um antiviral; o carbamato de fluorouracila **5** que apresenta atividade antitumoral; o fluconazol **6** possui propriedades antifúngicas; a dipirona **7** é um anti-inflamatório e analgésico; o metronidazol **8** é um antiprotozoário; a tazobactama sódica **9** inibe a β -lactamase e a benzilpenicilina **10** que é antibiótica. Todos estes compostos apresentam em sua estrutura heterocíclis contendo átomos de nitrogênio, denominados como azóis (Figura 1).³

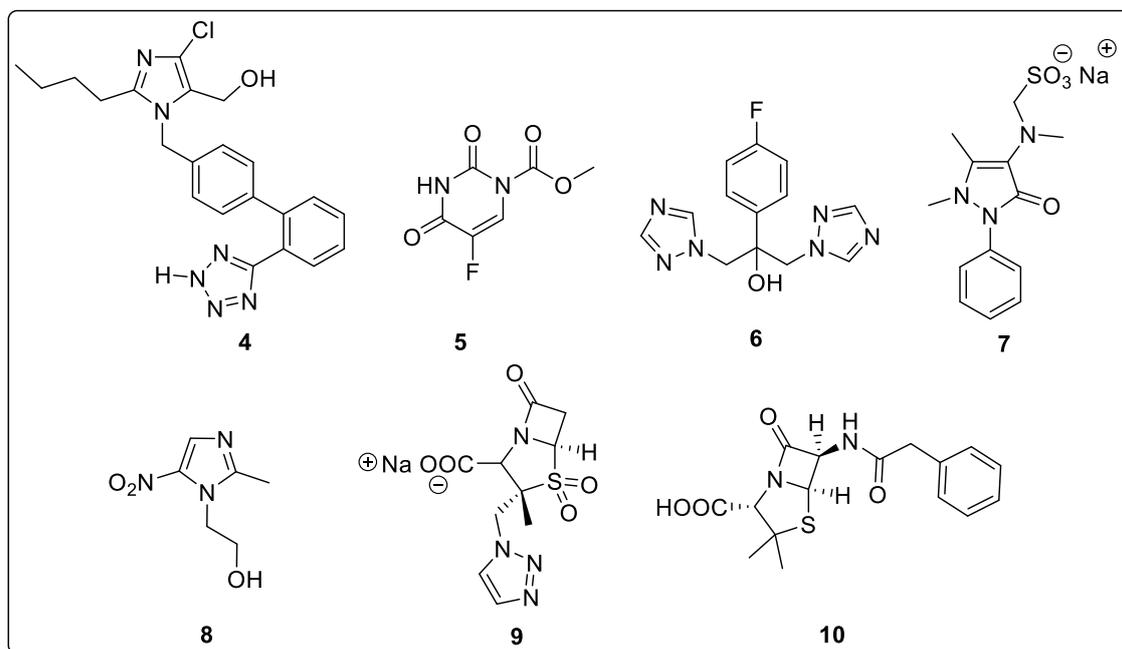


Figura 1. Fármacos mundialmente consumidos que contem heterocíclis.

¹ (a) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V. *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Third Edition*; Elsevier: Oxford, 2010.

² (a) Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. F. Em *Química Medicinal: As Bases Moleculares de ação de Fármacos*, Artmed: Porto Alegre, 2001, 53. (b) Gilman, A. G.; Rall, T. W.; Nies, A. S.; Taylor, P. Em *Goodman & Gilman - As Bases Farmacológicas da Terapêutica*, 8a ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, RJ, 1991.

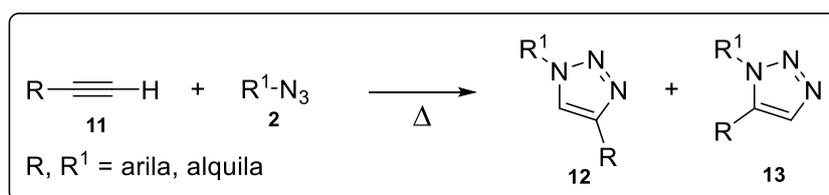
³ Dua, R.; Shrivastava, S.; Sonwane, S.K.; Srivastava, S.K.; *Advan. Biol. Res.* **2011**, *5*, 120.

1. Introdução e objetivos

Azóis são heterocíclicos aromáticos contendo um ou mais átomos de nitrogênio e átomos de carbono e também pode ter a presença de heteroátomos, estão dispostos em um anel de cinco membros, sendo que o mais simples deles é o pirrol. Uma das classes de compostos heterocíclicos mais estudadas são os 1,2,3-triazóis, pois estes têm despertado muito interesse pelo fato de possuírem um vasto campo de aplicações, que vão desde usos como explosivos, até como agroquímicos, e o grande destaque se deve à utilização em fármacos.⁴

Os 1,2,3-triazóis são substâncias heteroaromáticas, que possuem seis elétrons π , sendo que, aqueles que não apresentam substituintes no átomo de nitrogênio, podem se apresentar como três estruturas tautoméricas.⁵

Dentre algumas metodologias existentes para a síntese de 1,2,3-triazóis, destaca-se a cicloadição 1,3-dipolar entre alquinos terminais e azidas orgânicas, conhecida como cicloadição [3+2] de Huisgen.⁶ Entretanto, esta metodologia apresenta algumas desvantagens. Apesar desta reação pericíclica ser termicamente permitida, ocorre somente em altas temperaturas na ausência de catalisadores, formando uma mistura regioisomérica de 1,2,3-triazóis (1,4 e 1,5-substituídos) (Esquema 1).



Esquema 1

Os estudos desenvolvidos por Sharpless^{7a} e Meldal^{7b}, separadamente, popularizaram este tipo de reação por causa da utilização de sais de cobre

⁴ Grimett, M. R. Em *Comprehensive Organic Chemistry*; Barton, D.; Ollis, D., eds.; Pergamon Press: Reino Unido, 1979.

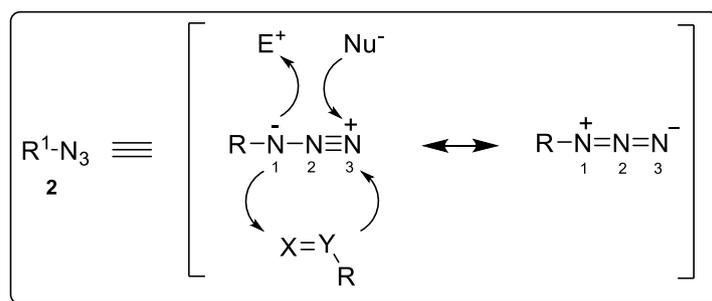
⁵ (a) Katritzky, A. R.; Pozharskii, A. F. Em *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Second Edition*; Pergamon: Oxford, 2000. (b) Eicher, T.; Hauptmann, S. Em *The Chemistry of Heterocycles, Second Edition*; Wiley-VCH, 2003.

⁶ Huisgen, R. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604.

⁷ (a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596. (b) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.

1. Introdução e objetivos

O progresso na obtenção e aplicação de 1,2,3-triazóis através de cicloadição 1,3 dipolar catalisadas por cobre estimulou o crescimento na síntese de uma classe de compostos de grande versatilidade do ponto de vista sintético: as azidas orgânicas. Dependendo das condições de reação, estas podem reagir conforme os substituintes ligados, podendo então reagirem tanto com eletrófilos no átomo de nitrogênio 1, quanto com nucleófilos no átomo de nitrogênio 3 (Esquema 3).¹⁵



Esquema 3

Na mesma linha, dentre várias classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo estudados, os compostos contendo grupos orgânicos de selênio ou telúrio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos ou farmacológicos.¹⁶ A inserção de átomos de selênio ou telúrio em moléculas orgânicas permite a obtenção de vários compostos, com propriedades já reconhecidas.¹⁷

¹⁵ (a) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188. (b) Scriven, E. F. V.; Tumbull, K. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297. (c) L'Abbé, G. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 345.

¹⁶ (a) Parnham, M. J.; Graf, E. *Prog. Drug. Res.* **1991**, *36*, 9. (b) Mugesh, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125. (c) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255. (d) Alberto, E. E.; Nascimento, V.; Braga, A. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2032. (e) Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. T. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2055.

¹⁷ (a) Wirth, T. *Organoselenium Chemistry*. Em *Topics in Current Chemistry*; p 208; Ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 2000. (b) Paulmier, C. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*; Em *Organic Chemistry Series 4*; Baldwin, J. E., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1986. (c) Liotta, D. Em *Organoselenium Chemistry*; Wiley: NewYork, 1987. (d) Devillanova, F. A. Em *Handbook Of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in S, Se and Te*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2006. (e) Alberto, E. E.; Braga, A. L. Em *Selenium and Tellurium Chemistry - From Small Molecules to Biomolecules and Materials*; Derek, W. J.; Risto, L., Eds.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2011. (f) Petragnani, N.; Stefani, H. A. Em *Tellurium in Organic Synthesis*, 2nd ed.; Academic Press: London, 2007. (g) Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277. (h) Freudendahl, D. M.; Santoro, S.; Shahzad, S. A.; Santi, C.; Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409. (i) Zeni, G.; Ludtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.

1. Introdução e objetivos

Compostos orgânicos de selênio contendo átomos de nitrogênio formam uma classe particular de moléculas que têm sido utilizados em várias transformações orgânicas, mais especificamente em síntese assimétrica.¹⁸

Conseqüentemente, a busca por novas e eficientes metodologias para a síntese de compostos heterocíclicos contendo selênio, especialmente contendo átomos de nitrogênio em sua estrutura, continua sendo um interessante desafio na química orgânica. Nesta linha, em estudos independentes Tiecco¹⁹ e Back,²⁰ respectivamente, realizaram a síntese de diferentes organosselenotriazóis através de reações de cicloadição 1,3-dipolar entre azidas orgânicas com alquinos funcionalizados (Figura 2). Contudo, nessas metodologias não faziam uso de sais de cobre, acarretando a não ser uma reação seletiva.

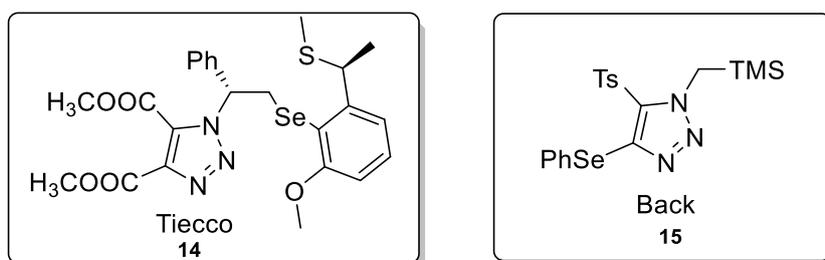


Figura 2. Estrutura dos selenotriazóis desenvolvidos por Tiecco e Back.

Recentemente, Alves e Braga descreveram a síntese de arilseleno-1,2,3-triazóis catalisadas por sais de cobre através de reações de cicloadição 1,3-dipolar de azidas orgânicas contendo selênio em sua estrutura com alquinos terminais. Neste trabalho foram obtidos os arilseleno triazóis regioespecificamente, em excelentes rendimentos, sob condições reacionais brandas (Figura 3).²¹

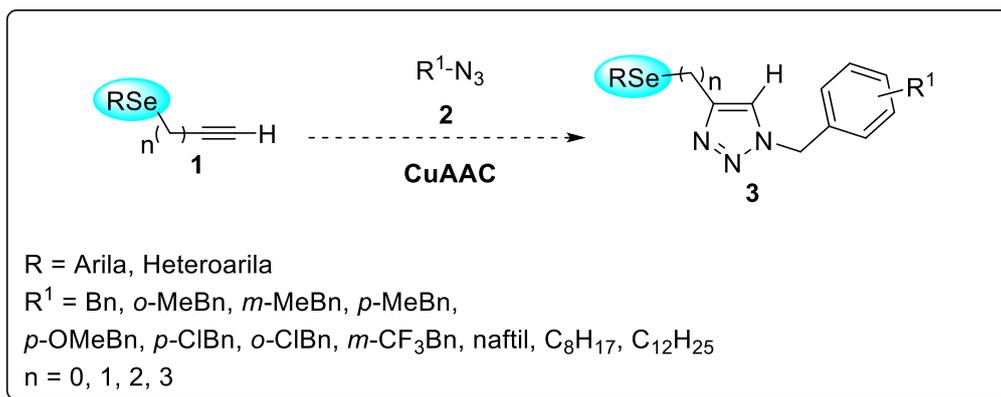
¹⁸ (a) Freudendahl, D. M.; Shahzad, S. A.; Wirth, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649. (b) Braga, A. L.; Ludtke, D. S.; Vargas, F.; Braga, R. C. *Synlett* **2006**, 1453. (c) Braga, A. L.; Vargas, F.; Sehnem, J. A.; Braga, R. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9021. (d) Braga, A. L.; Paixão, M. W.; Ludtke, D. S.; Silveira, C. C.; Rodrigues, O. E. D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2635. (e) Braga, A. L.; Paixão, M. W.; Marin, G. *Synlett* **2005**, 1975. (f) Braga, A. L.; Rodrigues, O. E. D.; Paixão, M. W.; Appelt, H. R.; Silveira, C. C.; Bottega, D. P. *Synthesis* **2002**, 2338.

¹⁹ Tiecco, M.; Testaferri, L.; Santi, C.; Tomassini, C.; Marini, F.; Bagnoli, L.; Temperini, A. *Angew Chem. Int., Ed.* **2003**, *42*, 3131.

²⁰ Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Taylor, J. A.; Wehrli, D. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7426.

²¹ Deobald, A. M.; Camargo, L. R. S.; Hörner, M.; Rodrigues, O. E. D.; Alves, D.; Braga, A. L. *Synthesis* **2011**, 2397.

1. Introdução e objetivos



Esquema 4

2. Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Aplicação de selenetos de alquinila

Os compostos orgânicos de selênio vem recebendo considerável atenção por suas aplicações sintéticas altamente úteis. Como por exemplo em reações para a formação de novas ligações carbono-carbono,²⁵ e ainda a maioria das metodologias que utilizam compostos orgânicos de selênio são estéreo e regiosseletivas com excelentes rendimentos.²⁶ Outro aspecto importante dos compostos orgânicos de selênio são as atividades biológicas que estes possuem,^{16c} como por exemplo o ebselen (Figura 4) é um candidato a fármaco seleno-orgânico, não-tóxico com propriedades anti-inflamatórias, antiateroscleróticos, citoprotetoras e recentemente foi descoberto que o ebselen atua como o lítio para o tratamento do transtorno bipolar.²⁷

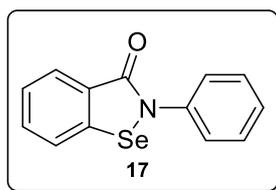


Figura 4: Estrutura do Ebselen

Em vista da importância dos compostos orgânicos de selênio, uma nova classe de compostos vem sendo estudada, os selenetos de alquinila, estes são intermediários valiosos para a preparação seletiva de diversos compostos orgânicos, como por exemplo, para a funcionalização de compostos heterocíclicos.

No trabalho realizado por Dudnik e colaboradores^{23a} onde foi relatada a síntese eficiente de 3-arilselanil-furanos e pirróis, é descrito que ocorre a migração 1,2 de calcogênios e halogênios e prossegue predominantemente através da formação de intermediários aleno α,β -insaturado. A utilização do catalisador cloreto de cobre como (CuCl) ácido de Lewis mostrou-se eficiente

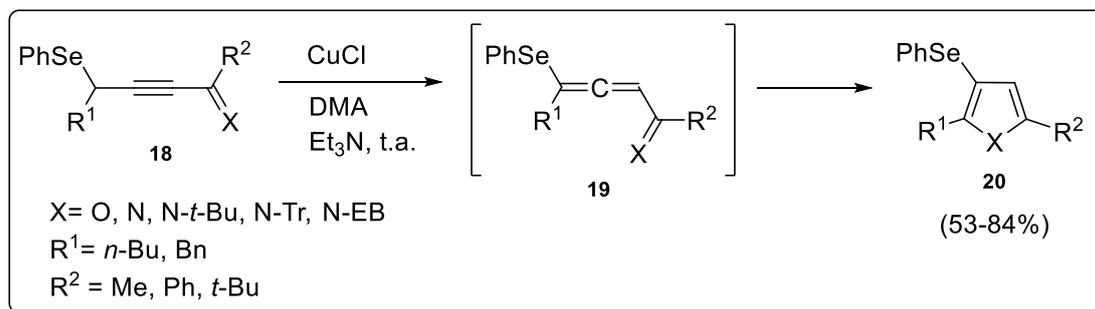
²⁵ Nicolaou, K. C.; Petasi, N. A. *Selenium in Natural Products Synthesis*; CIS: Philadelphia, PA, **1984**.

²⁶ (a)Wohler, F.; Siemens, C. *Ann. Chem.* **1847**, *61*, 360. (b)Godoi, M.; Paixão, M. W., Braga, A. L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11347.

²⁷ Singh, N.; Halliday, A. C.; Thomas, J. M.; Kuznetsova, O. V.; Baldwin, R.; Woon, C. Y. E.; Aley, P. K.; Antoniadou, I.; Sharp, T.; Vasudevan, S. R.; Churchill, G. C. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1332.

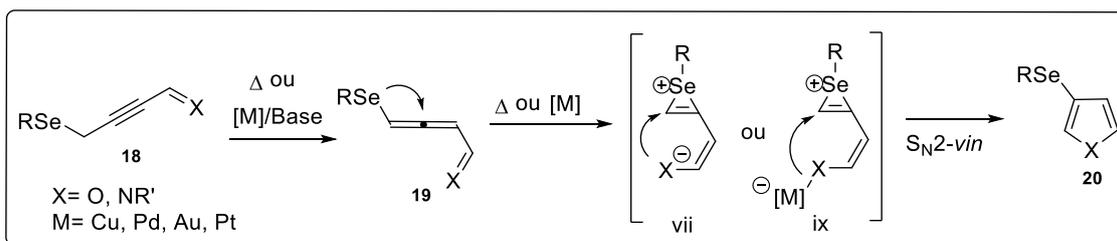
2. Revisão Bibliográfica

para a cicloisomerização do intermediário aleno para a formação 3-aryl-selenil-furanos e pirróis com rendimentos que variaram de 54 a 84 % (Esquema 5).



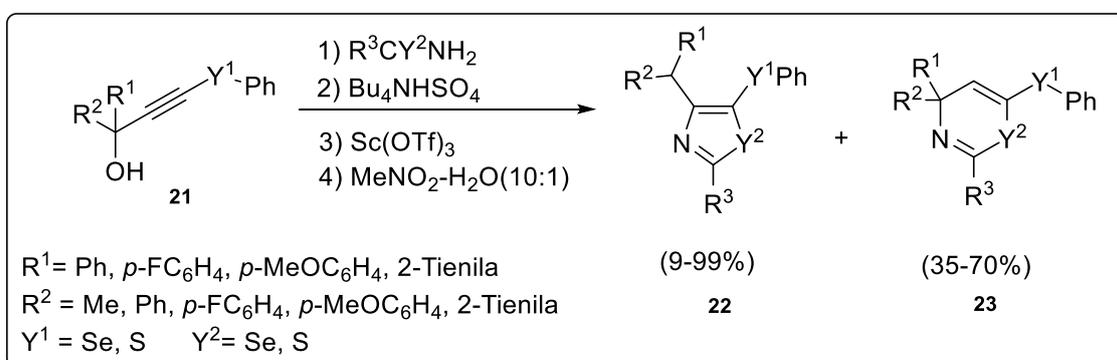
Esquema 5

O emprego de catalisadores de metais de transição, tais como Cu, Au, Pd, Pt e, em cicloisomerização semelhantes facilitou a isomerização propargila-alenila e potencialmente, também estabilizou o íon enolato **vii** ou aza-enolato **ix** formado nas espécies de aleno, ocorrendo a ciclização em 3-calcogenil-furanos (Esquema 6).



Esquema 6

Em outro trabalho, Yoshimatsu e colaboradores²⁸ descrevem a síntese de 4-arylmetil e 4-heteroarylmetil 1,3-tiazóis a partir de reações de cicloadição de álcoois selenil- e tio-propargílicos catalisadas com Triflato de escândio ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) (Esquema 7).



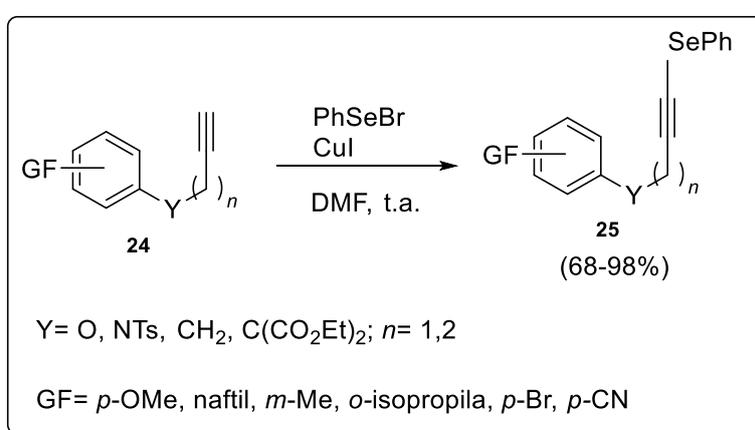
Esquema 7

²⁸ Yoshimatsu, M.; Matsui, M.; Yamamoto, T.; Sawa A. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 7975.

2. Revisão Bibliográfica

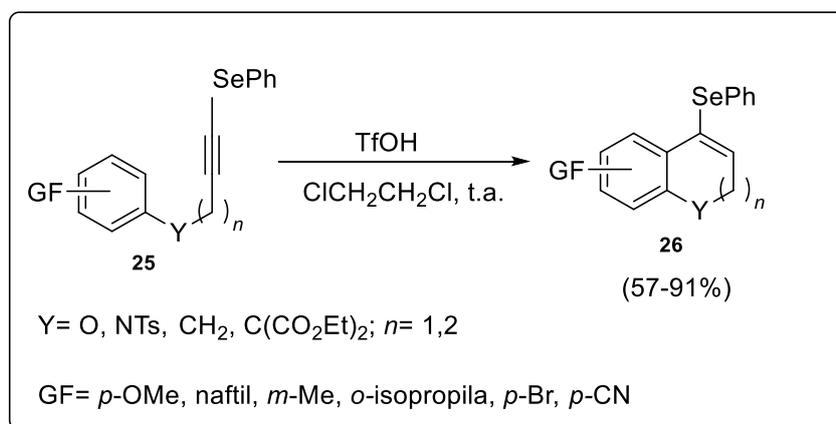
Os tiazóis obtidos tiveram de moderados a excelentes rendimentos. Quando foi utilizado o álcool bis-(*p*-metoxifenil)-propargílico resultou em uma mistura de dois compostos, o esperado produto tiazol e um cicloaduto inesperado denominado tiazina obtido com bons rendimentos.

Eom e colaboradores²⁹ descreveram a síntese de selenetos cicloalquenos através da hidroarilação intramolecular de selenetos de alquinila catalisados com ácido trifílico (TfOH). Na primeira etapa ocorre a formação dos selenetos de alquinila com bons rendimentos (Esquema 8).



Esquema 8

Na segunda etapa ocorreu a hidroarilação com o ácido de Bronsted (TfOH), formando os produtos selenetos cicloalquenos **26** com ótimos rendimentos (Esquema 9).



Esquema 9

²⁹ Eom, D.; Park, S.; Park, Y.; Lee, K.; Hong, G.; Lee, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 13, 2672.

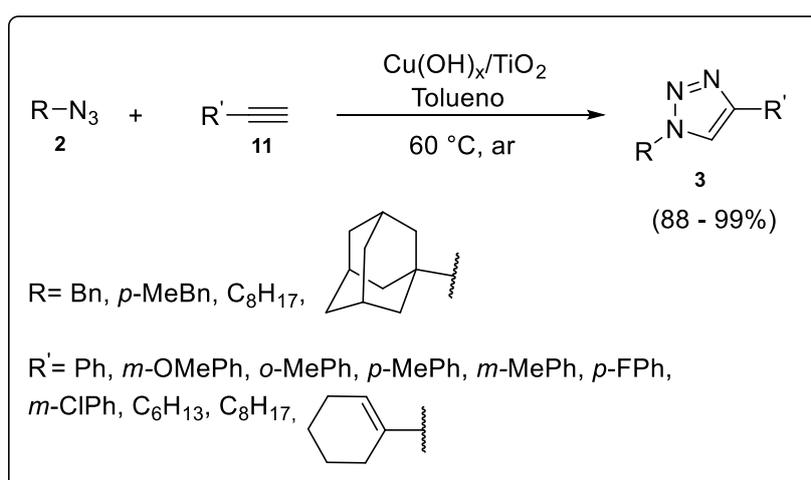
2. Revisão Bibliográfica

2.2. Reações de cicloadição 1,3-dipolar

O conceito de “reação click” foi concebido em 2001 por K. Barry Sharpless e colaboradores^{5a} para descrever diversas reações seletivas e eficientes que se encaixam nessa definição. Um exemplo de reação compreendida nesse universo “click” é a cicloadição 1,3-dipolar entre um alcino terminal e uma azida orgânica catalisada por um sal de cobre com formação regioespecífica de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.

Esse tipo de reação caracteriza-se por serem realizadas em condições brandas e processos de extração e purificação simples, além de produzirem diversidade estrutural rapidamente, através do uso de materiais de partidas reativos e com caráter modular.^{7a}

O trabalho descrito na literatura por Yamaguchi e colaboradores³⁰ descreve a reação a partir da catálise heterogênea utilizando como catalisador o hidróxido de cobre suportado em óxido de titânio ($\text{Cu(OH)}_x/\text{TiO}_2$) com alta eficiência para a cicloadição 1,3 dipolar entre azidas orgânicas e alcinos terminais sob condições anaeróbias (Esquema 10). As várias combinações de reações entre azidas orgânicas e alcinos terminais resultou exclusivamente os correspondentes derivados 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos de maneira regioesletiva. Após a reação o catalisador foi recuperado e pode ser reutilizado por pelo menos três vezes sem perder sua eficiência.



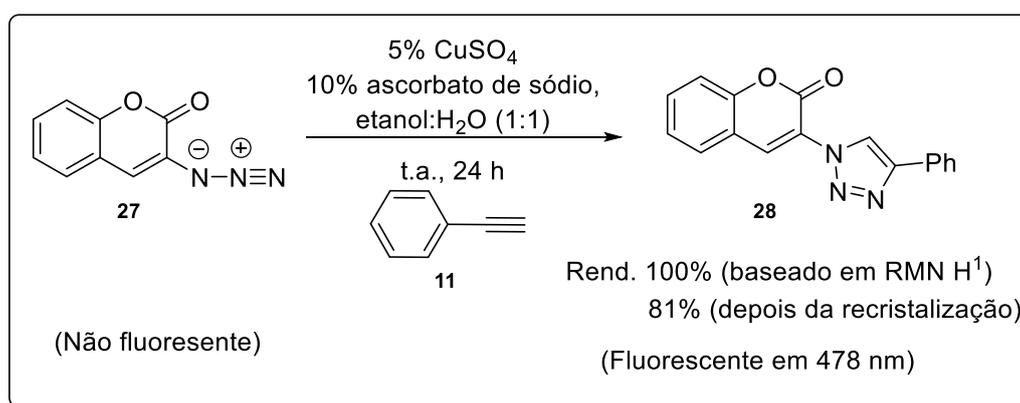
Esquema 10

³⁰ Yamaguchi, K.; Oishi, T.; Katayama, T.; Mizuno, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10464.

2. Revisão Bibliográfica

Através da reação de variados substratos foi possível obter os desejados produtos 1,4-disubstituído-1,2,3-triazóis com excelentes rendimentos de 88 a 99%.

Na metodologia descrita por Sivakumar e colaboradores³¹ relata a obtenção de 1,2,3-triazol **28** com propriedades fluorescentes a partir da reação de cicloadição 1,3-dipolar entre 3-azidocumarinas não fluorescentes e alcinos terminais catalisados por Cobre (I). A Cumarina foi escolhida como composto profluorofóro pelo seu pequeno tamanho, por ser biocompatível e fácil de manipular sinteticamente. Derivados da cumarina substituídos nas posições 3 e 7 são compostos que possuem propriedades de fluorescência.³² O composto **27** foi sintetizado pela primeira vez com a azida ligada na posição 3 da cumarina (Esquema 11), este não possui fluorescência devido ao fato do α -nitrogênio da azida ser rico em elétrons.



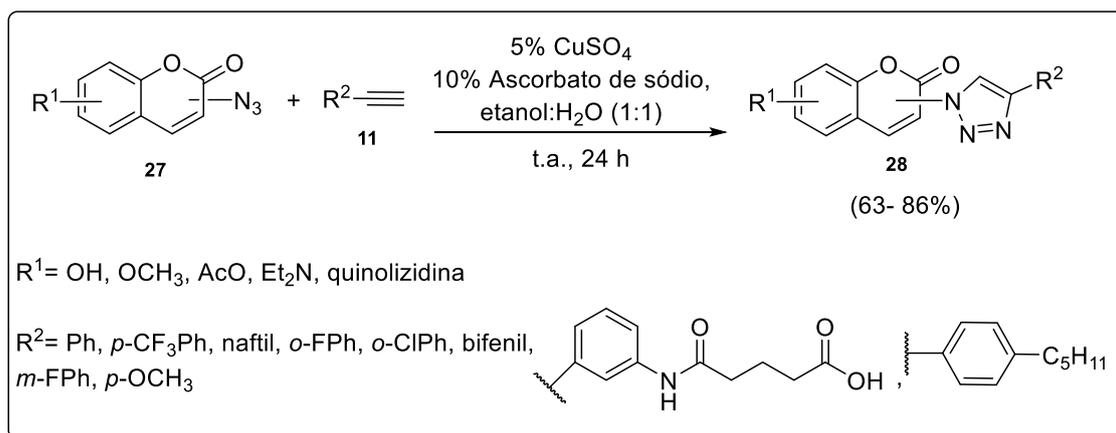
Esquema 11

Foram variados os substituintes tanto na 3-azidocumarina quanto no alquino terminal (Esquema 12).

³¹ Sivakumar, K.; Xie, F.; Cash, B. M.; Long, S.; Barnhill, H. N.; Wang, Q. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4603.

³² Schiedel, M.-S.; Briehn, C. A.; Bauerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4677.

2. Revisão Bibliográfica



Esquema 12

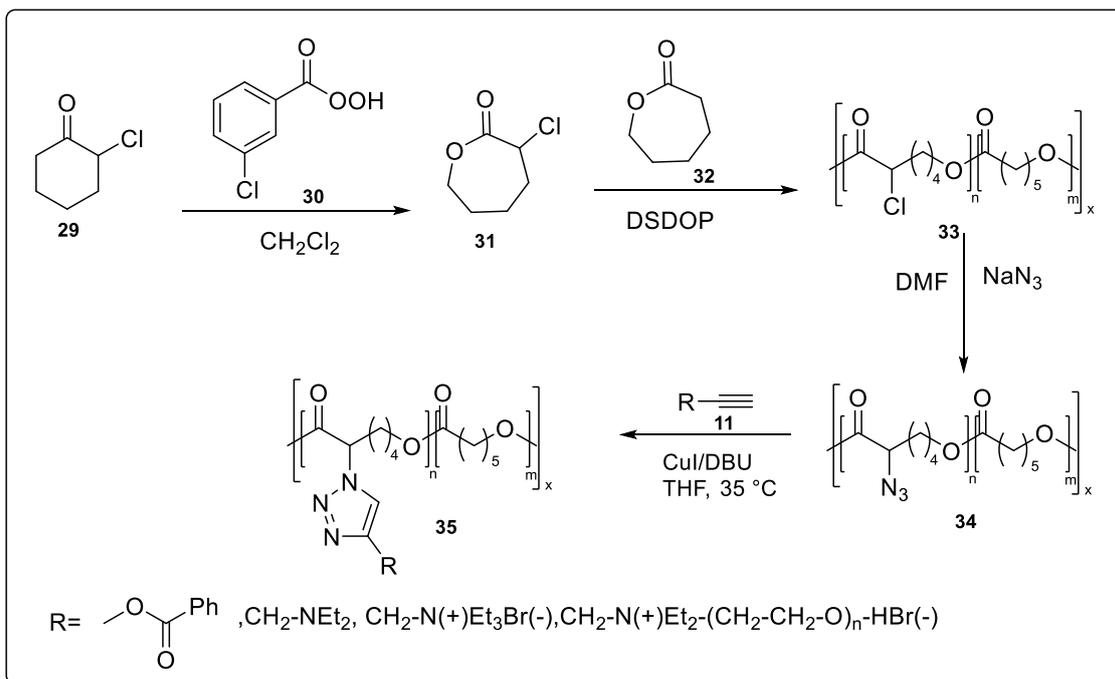
Os produtos foram obtidos de rendimentos bons a excelentes. Os compostos com grupos doadores elétrons na posição 7 das 3-azidocumarinas (tais como OH, Et₂N e a quinolizidina) mostraram um forte aumento da fluorescência.

Uma estratégia simples foi proposta por Riva e colaboradores³³ para a derivatização do poli-(ϵ -caprolactona) (PCL). Primeiramente ocorreu a copolimerização estatística da α -cloro- ϵ -caprolactona com ϵ -caprolactona (ϵ CL) ocorrendo à abertura do anel com o 2,2-dibutil-2-estano-1,3-dioxepano (DSDOP). Na segunda etapa, ocorreu a reação da azida de sódio em dimetilformamida (DMF) formando azida orgânica **34**. Por fim, ocorre a cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen entre os alcinos terminais substituídos com as azidas obtidas **34**, utilizando iodeto de cobre como catalisador (Esquema 13). De acordo com esta estratégia, ocorreu a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) de grupos acrilatos e hidroxilas a partir do PCL.

Uma grande variedade de poliésteres alifáticos foram facilmente sintetizados a partir de um único precursor, facilmente preparados a partir de compostos comercialmente disponíveis, alterando o alcino envolvido em cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen. A reação de "click" pode ser finalizada pelo processo "one-pot".

³³ Riva, R.; Schmeits, S.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Lecomte, P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 796.

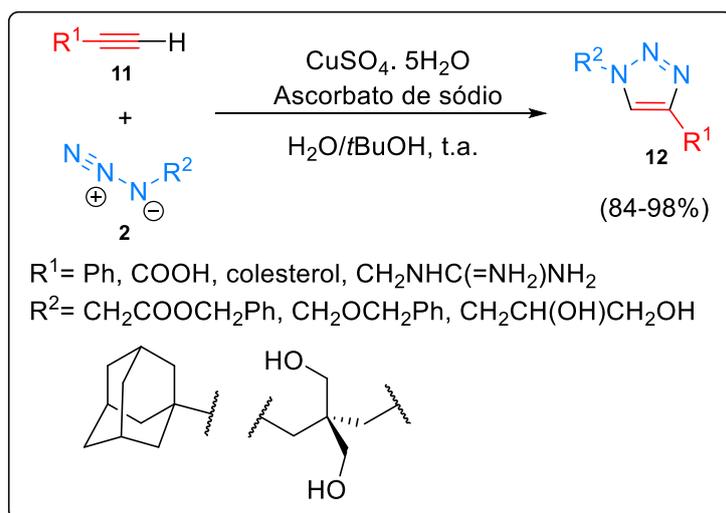
2. Revisão Bibliográfica



Esquema 13

A metodologia desenvolvida por Sharpless e colaboradores,^{8b} fez o uso de sais estáveis de Cu(II) , como o sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou o acetato de Cu(II) , na presença de um agente redutor fraco como o ascorbato de sódio, resultando em algumas vantagens importantes como por exemplo, sofre menor interferência do oxigênio atmosférico, podendo até mesmo ser realizada em frasco aberto, além de não haver necessidade de serem utilizados ligantes ou aditivos. Pode ser desenvolvido em meio aquoso, uma vez que o sulfato de cobre e o agente redutor são hidrossolúveis, obtendo os correspondentes triazóis com rendimentos que variaram de 84 a 98% (Esquema 14).

2. Revisão Bibliográfica

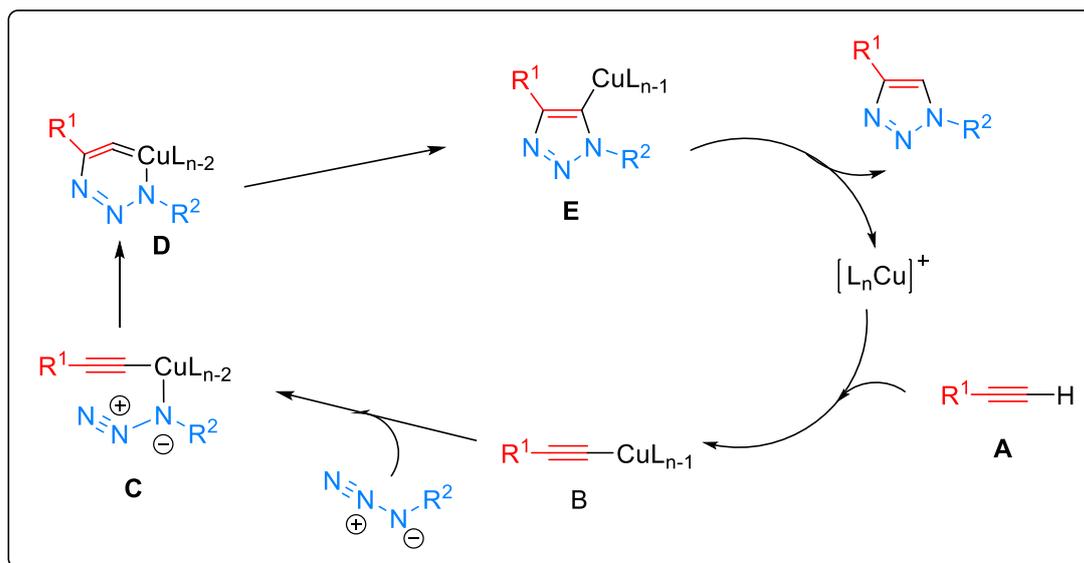


Esquema 14

A proposta de mecanismo aceitável atualmente é a de formação ciclo catalítico para a obtenção dos triazóis, através de cálculos teóricos foi possível demonstrar que complexação π entre o Cu(I) e o alcino terminal diminui o pKa do hidrogênio para 9,8 unidades, o que possibilita a desprotonação em um sistema aquoso sem a necessidade de se adicionar base,^{8b} facilitando a formação do acetilato de cobre (**B**).

Na próxima etapa ocorre a complexação com a azida, gerando o complexo azida-acetilato (**C**). Neste intermediário o cobre tem um efeito sinérgico nos sítios reativos, tornando o nitrogênio terminal da azida mais eletrofílico e o carbono do tipo β -vinilidênico mais nucleofílico, o que favorece o ataque para formação do metalociclo (**D**). Esta etapa, que é endotérmica e define a regioespecificidade da reação. Em seguida, ocorre a contração do anel por uma associação transanular do par de elétrons não ligantes do N-1 com o orbital antiligante de C-5 fornecendo o triazolila de cobre (**E**). Na última etapa do mecanismo ocorre a protonação do intermediário triazolila de cobre (**E**) com a formação do produto final e regeneração do catalisador (Esquema 15).^{8b}

2. Revisão Bibliográfica



Esquema 15

Diversas metodologias para síntese de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos catalisada por sais de Cu tem sido descritas na literatura. Estas têm abordado estratégias como a síntese das azidas e *in situ* a ciclização com alquinos,³⁴ síntese intramolecular,³⁵ síntese ativada por micro-ondas^{32,36} ou ultrassom,³⁷ fornecendo uma grande variedade de derivados triazólicos contendo diferentes átomos em suas estruturas.

Neste contexto, recentemente nosso grupo de pesquisa descreveu a síntese de arilselênio-1,2,3-triazóis **16** através de reações de cicloadição 1,3-dipolar de arilselênio azidas **36** catalisadas por cobre (Esquema 16).²¹ Através das condições reacionais utilizadas, uma variedade de triazóis contendo selênio em sua estrutura pôde ser sintetizada em rendimentos que variaram de bons a excelentes.

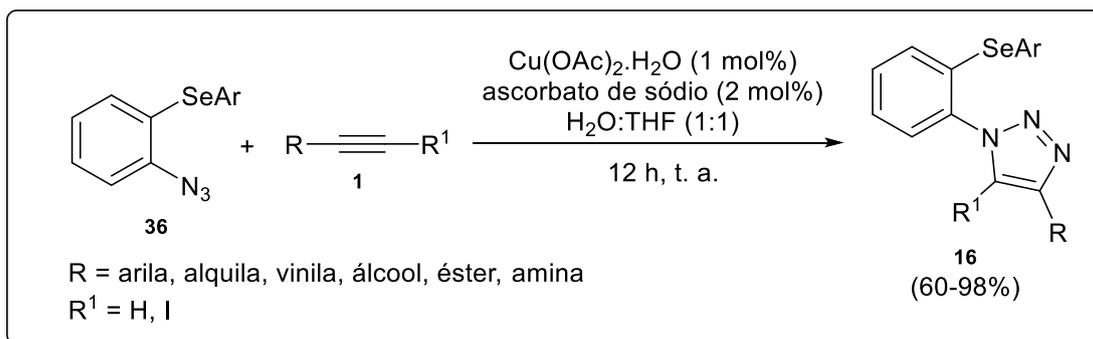
³⁴ (a) Appukkuttan, P.; Dehaen, W.; Fokin, V. V.; Eycken, E. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4223. (b) Zhang, F.; Moses, J. E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1587.

³⁵ Li, R.; Jansen, D. J.; Datta, A. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1921.

³⁶ (a) Appukkuttan, P.; Mehta, V. P.; Van der Eycken, E. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1467. (b) Kappe, C. O.; Van der Eycken, E. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1280.

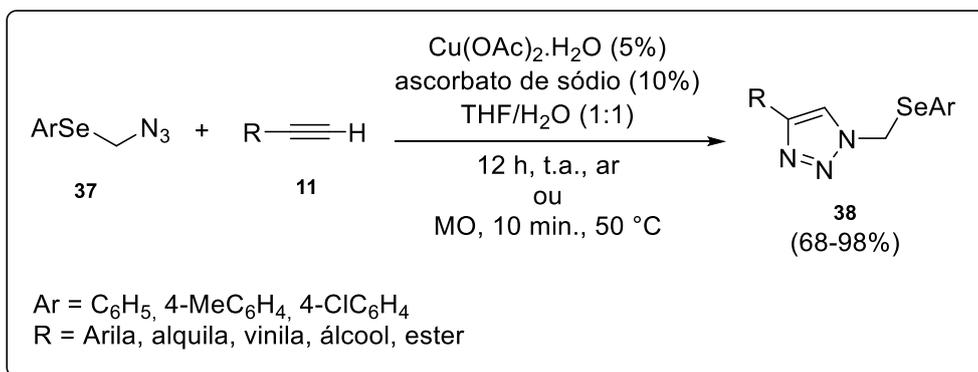
³⁷ Cravotto, G.; Fokin, V. V.; Garella, D.; Binello, A.; Boffa, L.; Barge, A. *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 13.

2. Revisão Bibliográfica



Esquema 16

Recentemente Seus e colaboradores³⁸ descreveram o uso de compostos orgânicos de selênio em *Click Chemistry* através de reações de cicloadição 1,3-dipolar entre alquinos terminais e arilselanilmetilazidas catalisadas por sais de cobre (Esquema 17).



Esquema 17

Os 1-arylselanilmetil-1,2,3-triazóis foram obtidos sob condições de reações brandas, sendo os produtos das reações obtidos em bons rendimentos, utilizando-se uma rota sintética simples.

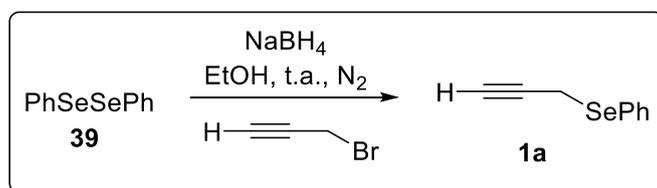
³⁸ Seus, N.; Saraiva, M. T.; Alberto, E. E.; Savegnago, L.; Alves, D. *Tetrahedron*, **2012**, 68, 10419.

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

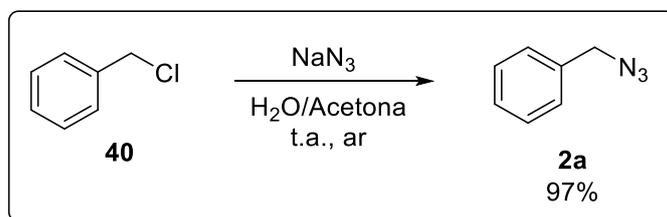
3.1. Síntese de Arilselanilalquil-1,2,3-triazóis

Inicialmente, foi realizada a síntese do arilselenoalquino **1a** conforme relatado na literatura,³⁹ a partir da clivagem do disseleneto de diarila **39** com borohdreto de sódio (NaBH₄) em etanol, formando o íon calcogenolato, que reage com o brometo de propargílico em tetraidrofurano (THF) como solvente. A reação foi confinada sob atmosfera inerte, após acompanhamento com cromatográfica de camada delgada (TLC), observou-se o consumo das matérias de partida, obtendo o arilselanilalquino **1a** com rendimento de 98% após 4 horas de reação (Esquema 18).



Esquema 18

Adicionalmente, foi realizada a síntese da benzilazida **2a** através de reação de substituição nucleofílica entre o cloreto de benzila **40** e a azida de sódio na presença da solução de acetona e água. Através deste protocolo a benzilazida **2a** foi obtida em 97% de rendimento após 24 horas de reação à temperatura ambiente (Esquema 19).^{15a}



Esquema 19

³⁹ (a) Reich, H. J.; Shah, S. K.; Gold, P. M.; Olson, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3112. (b) Donkervoort, J. G.; Gordon, A. R.; Johnstone, C.; Kerr, W. J.; Lange, U. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7391.

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

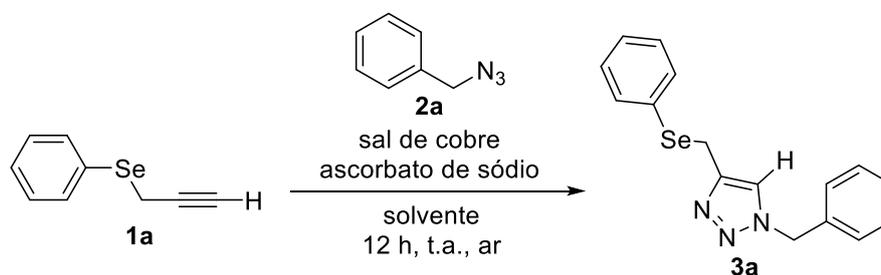
A partir da síntese do arilselanalquino **1a** e da benzilazida **2a** foram estudadas as melhores condições para as reações de cicloadição 1,3-dipolar, na tentativa de síntese de uma nova classe de compostos, os arilselanalquil-1,2,3-triazóis.

Os procedimentos experimentais já descritos para reações deste tipo requerem a geração *in situ* das espécies de cobre (I) na presença de ascorbato de sódio como agente redutor, utilizando como catalisador o sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), em uma mistura 1:2 de *t*-butanol e água.^{7a} Sendo assim, alguns experimentos foram realizados e os resultados estão expostos na Tabela 1.

Analisando os resultados obtidos das condições de reação, podemos observar que com 1 ou 3 mol% do sal de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ e $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bem como, com 2 ou 6 mol% de ascorbato de sódio, levaram a formação do triazol **3a** desejado em rendimentos de moderados a bons (Tabela 1, exemplos 1-8).

Inicialmente, foi estudado a reação do arilselanoalquino **1a** (0,3 mmol) com benzilazida **2a** (0,3 mmol) na presença de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 mol%) e ascorbato de sódio (2 mol%) em uma mistura de solventes 1:2 do *t*-butanol e água à temperatura ambiente. Nestas condições, o produto **3a** foi obtido após 12 horas com rendimento de 35% (Tabela 1, exemplo 1). Quando a proporção do solvente *t*-butanol em água foi equivalente, ocorreu um acréscimo no rendimento para 55% (Tabela 1, exemplo 2).

Tabela 1: Otimização das condições reacionais.^a



Exemplo	Catalisador (mol%)	Solvente	Rendimento (%)
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1%)	<i>t</i> -BuOH- H_2O (1:2)	35
2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1%)	<i>t</i> -BuOH- H_2O (1:1)	55

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

Exemplo	Catalisador (mol%)	Solvente	Rendimento (%)
3 ^b	CuSO ₄ .5H ₂ O (3%)	<i>t</i> - BuOH-H ₂ O (1:1)	64
4 ^b	Cu(OTf) ₂ (3%)	<i>t</i> - BuOH-H ₂ O (1:1)	51
5 ^b	Cu(OAc) ₂ .H ₂ O (3%)	<i>t</i> - BuOH-H ₂ O (1:1)	89
6 ^b	Cu(OAc) ₂ .H ₂ O (3%)	THF-H ₂ O (1:1)	70
7 ^b	Cu(OAc) ₂ .H ₂ O (3%)	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O (1:1)	94
8	Cu(OAc) ₂ .H ₂ O (1%)	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O (1:1)	75

^a Condições reacionais: alcino **1a** (0,3 mmol), BnN₃ (**2a**; 0,3 mmol), ascorbato de sódio (2 mol%), mistura de solventes (2 mL), temperatura ambiente, ao ar, 12 h. ^b Foi usado 6 mol% de ascorbato de sódio.

Sendo assim, na tentativa de aumentar o rendimento do produto **3a**, foram investigados os efeitos de outros sais de cobre e de alguns solventes no sistema reacional. Quando foi utilizado o catalisador triflato de cobre (II), houve um decréscimo no rendimento para 51% (Tabela 1, exemplo 4).

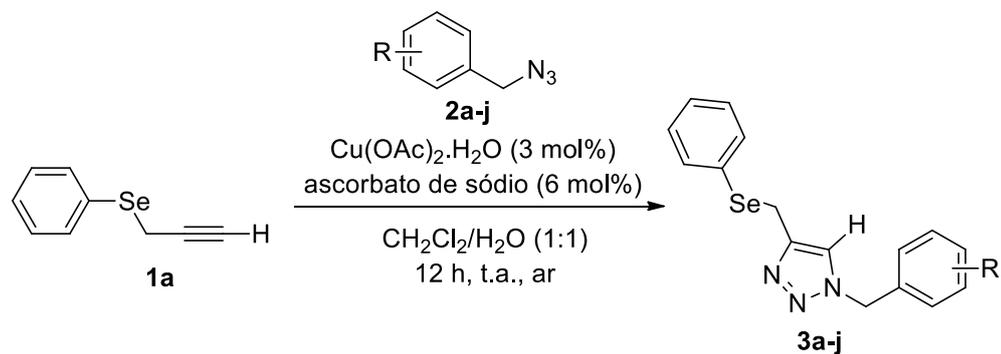
Obteve-se o triazol **3a** com rendimento de 89%, utilizando 3 mol% de acetato de cobre (II) monohidratado em uma mistura de 1:1 de *t*-butanol e água (Tabela 1, exemplo 5).

Analisando os resultados obtidos, verificou-se que ao substituir o solvente da reação para diclorometano e água, na mesma proporção (1:1), foi possível obter o triazol desejado com rendimento de 94% (Tabela 1, exemplo 7). Diminuindo a quantidade do sal de cobre para 1 mol% o rendimento baixou consideravelmente (Tabela 1, exemplo 8).

Analisando-se estes resultados, determinou-se que a melhor condição para a obtenção do 1,2,3-triazol **3a** foi utilizando-se Cu(OAc)₂.H₂O (3 mol%), ascorbato de sódio (6 mol%), em uma mistura de diclorometano e água (1:1). Após fixar esta condição e considerá-la satisfatória, estendeu-se a mesma para a reação de cicloadição 1,3-dipolar do arilselenoalquino **1a**, com diversas azidas benzílicas substituídas para a formação dos triazóis (Tabela 2).

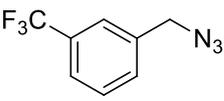
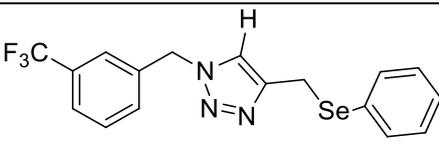
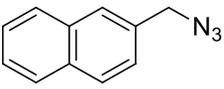
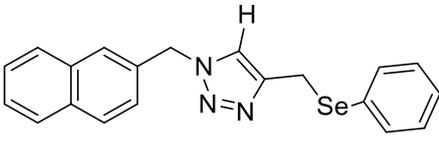
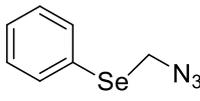
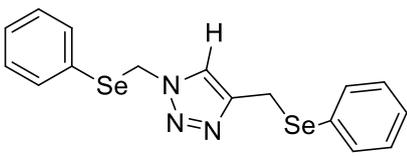
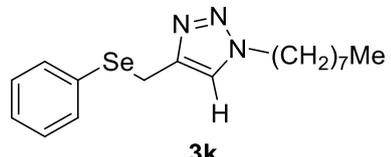
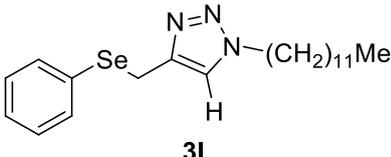
3. Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 2: Síntese dos arselanilalquil-1,2,3-triazóis **3a-l**.^a



Exemplo	Azida	Produto	Rend. (%)
1 ^b			94
2			96
3			94
4			91
5			95
6			92
7			91

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

Exemplo	Azida	Produto	Rend. (%)
8	 2h	 3h	85
9	 2i	 3i	86
10	 2j	 3j	80
11	$\text{Me}(\text{CH}_2)_7\text{N}_3$ 2k	 3k	77
12	$\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}_3$ 2l	 3l	74

^a Condições reacionais: arilselanalquino **1a** (0,3 mmol), azidas orgânicas **2a-l** (0,3 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 mol%), ascorbato de sódio (6 mol%), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) (2 mL), temperatura ambiente, frasco aberto durante 12 h. ^b Na escala de 5 mmol, produto **3a** foi obtido em 90% de rendimento.

Através dos experimentos realizados foi possível avaliar a tolerância da metodologia descrita para uma vasta variedade de azidas benzílicas substituídas, bem como azidas alquílicas, sendo obtidos em excelentes rendimentos dos 1,2,3-triazóis desejados. Em geral, as reações não sofreram influência relacionada os efeitos eletrônicos do anel aromático das azidas benzílicas.

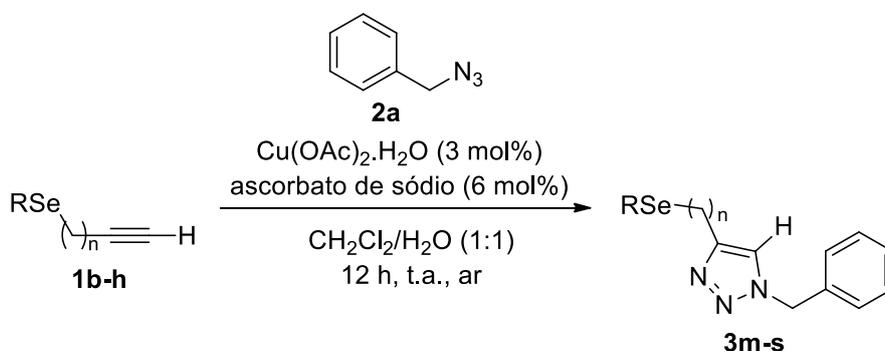
As azidas benzílicas contendo grupos doadores de elétrons (Me ou OMe) ou grupos retiradores de elétrons (Cl ou CF_3) no anel aromático, proporcionaram excelentes rendimentos para os correspondentes 1,2,3-triazóis **3b-h** (Tabela 2, exemplos 2-8). Quando a reação foi feita na presença de um grupo mais volumoso o 2-(azidometil)-naftaleno **2i**, o produto correspondente **3i** foi formado com rendimento de 86% (Tabela 2, exemplo 9). Além disso, o

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

arilselanilalquino **1a** reagiu bem com arilselenometilazida **2j** no qual foi obtido o 1,4-bis[(fenilselanil)metil]-1*H*-1,2,3-triazol **3j** com 80% de rendimento (Tabela 2, exemplo 10). As azidas alquílicas **2k-l** (octil e dodecilazida) também reagiram eficientemente com o arilselanilalquino **1a** no qual se obteve bons rendimentos para os triazóis correspondentes **3k** e **3l** (Tabela 2, exemplos 11 e 12).

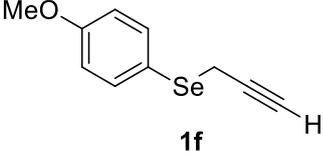
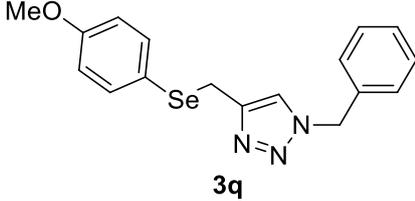
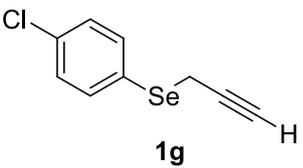
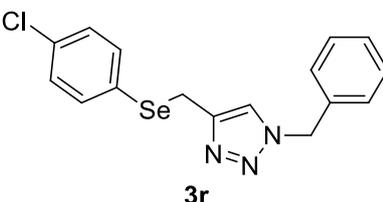
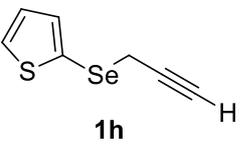
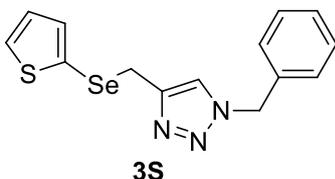
Para ampliar a metodologia, foi realizada a reação com a benzilazida **2a** variando apenas os arilselanilalquinos **1b-h**, os respectivos produtos de cicloadição foram obtidos em altos rendimentos, sendo possível assim a obtenção de arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3m-s** com diferentes funcionalizações na porção orgânica de selênio (Tabela 3).

Tabela 3: Síntese dos arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3m-s**.^a



Exemplo	Alquino	Produto	Rend. (%)
1			84
2			90
3			90
4			88

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

Exemplo	Alquino	Produto	Rend. (%)
5	 <p>1f</p>	 <p>3q</p>	89
6	 <p>1g</p>	 <p>3r</p>	85
7	 <p>1h</p>	 <p>3s</p>	81

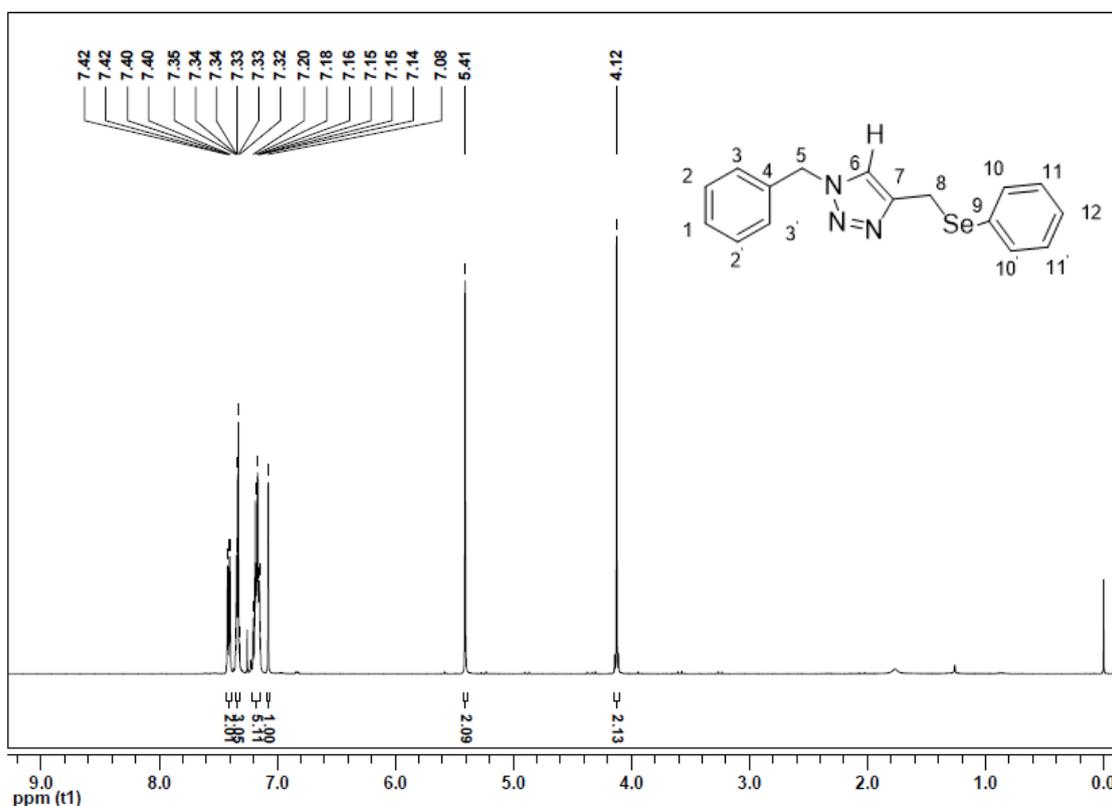
^a Condições reacionais: arilselanilalquinos **1a-h** (0,3 mmol), benzilazida **2a** (0,3 mmol), Cu(OAc)₂.H₂O (3 mol%), ascorbato de sódio (6 mol%), CH₂Cl₂/H₂O (1:1) (2 mL), temperatura ambiente, ao ar durante 12 h.

O seleneto de feniletinila **1b** reagiu de forma eficiente com a benzilazida **2a** formando o 1,2,3-triazol **3m** com rendimento de 84% (Tabela 3; exemplo 1). Quando a reação foi realizada com o seleneto homopropargílico **1c** ou o seu homólogo **1d**, gerou os correspondentes produtos **3n** e **3o** com rendimentos de 90% em ambos os casos (Tabela 3, exemplos 2 e 3). Foram obtidos os produtos **3p-s** a partir dos arilselanilalquinos substituídos **1e-h** com rendimentos elevados (Tabela 3, exemplos 4-7). Um rendimento satisfatório de 81% foi obtido para o produto 1-benzil-4-((tiofen-2-il-selanil)metil)-1*H*-1,2,3-triazol **3s** a partir do heteroarilselanilalquino contendo o tiofeno (Tabela 3, exemplo 7).

Após serem isolados, os arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3a-s** obtidos tiveram suas estruturas comprovadas por análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13, e, adicionalmente, foram realizadas análises de espectrometria de massas, cujos dados confirmaram as estruturas propostas. A título de exemplo, discutir-se-á a atribuição dos sinais nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) e Ressonância Magnética Nuclear de (RMN ¹³C) para o composto **3a**.

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

No espectro de RMN ^1H do composto **3a** (Figura 5), pode-se observar no deslocamento químico de 4,12 ppm, um singlete relativo aos hidrogênios metilênicos de C-8. No deslocamento químico de 5,41 ppm, é possível observar um singlete referente aos hidrogênios benzílicos C-5. No deslocamento químico de 7,08 ppm, é possível observar um singlete referente ao hidrogênio do núcleo triazólico localizado no C-6. Observa-se também, um multiplete na região compreendida entre 7,14-7,20 ppm, referente aos hidrogênios ligados ao anel aromático da benzila de C-1, C-2, C-2', C-3, C-3'. A integral relativa somada para esse sinal corresponde aos 5 hidrogênios. Adicionalmente, na região compreendida entre 7,36 e 7,32 ppm, observa-se um multiplete relativo aos hidrogênios do anel aromático da porção fenilselanila de C-11, C-11' e C-12. Os demais hidrogênios do anel aromático da porção fenilselanila de C-10 e C-10' estão dispostos em um deslocamento químico na região entre 7,42-7,40 ppm.



3. Apresentação e Discussão dos Resultados

No espectro de RMN ^{13}C do composto **3a** (Figura 6), por sua vez, observa-se os 12 sinais referentes aos carbonos da molécula. Entretanto um destes sinais encontra-se sobreposto em um deslocamento químico de 128,9 ppm. Em um deslocamento químico de 145,8 ppm encontra-se o carbono C-7 correspondente ao carbono quaternário do núcleo triazólico. Nos deslocamentos de 134,6; 133,4; 129,6; 128,9 (2C); 128,5; 127,8 e 127,3 ppm podem-se observar os sinais referentes aos carbonos presentes nos anéis aromáticos da molécula. O carbono do núcleo triazólico C-6, por sua vez, encontra-se em um deslocamento químico de 121,6 ppm. O deslocamento químico em 53,9 ppm é referente ao carbono benzílico C-5. Já em campo mais alto, no deslocamento químico de 20,6 ppm, encontra-se o sinal relativo carbono metilênico vizinho ao átomo de selênio C-8.

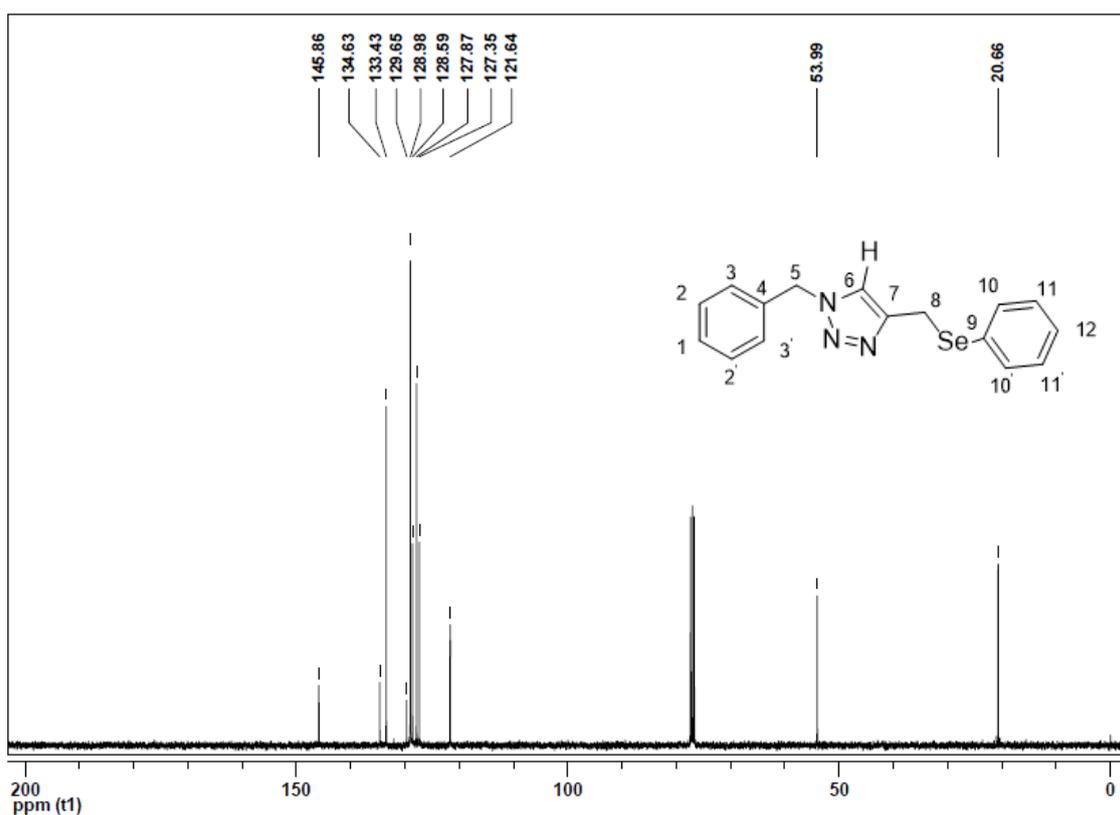


Figura 6: Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 a 100 MHz do composto **3a**.

4. Considerações Finais

4. Considerações Finais

Considerando-se os objetivos propostos para o presente trabalho e analisando os resultados obtidos, pode-se fazer algumas considerações finais frente ao estudo realizado. Descreveu-se o uso de compostos orgânicos de selênio em “Click Chemistry” através de reações de cicloadição 1,3-dipolar catalisadas por sais de cobre entre arilselanilalquinos **1** e azidas orgânicas substituídas com variados grupos benzílicos, quanto substituídas com grupos alquílicos **2a-l**.

De posse das azidas **2a-l**, estas foram convertidas aos correspondentes arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3a-l** através de reações com diversas benzilazidas **2a-l** utilizando quantidades catalíticas de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 mol%) e ascorbato de sódio (6 mol%), em uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) ao ar a temperatura ambiente, em rendimentos de bons à excelentes. Adicionalmente, foi estendida a metodologia para a reação entre a benzilazida **2a** variando-se apenas os arilselanilalquinos **1b-h**, onde obtiveram-se os arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3m-s** com diferentes funcionalizações na porção orgânica de selênio em altos rendimentos.

Do ponto de vista sintético, foram obtidos novos compostos triazólicos contendo átomos de selênio em sua estrutura sob condições brandas, em bons rendimentos, utilizando-se uma rota sintética simples. Esta metodologia é eficiente para a síntese de novos compostos orgânicos de selênio contendo átomos de nitrogênio em sua estrutura com uma aplicação potencial em estudos biológicos. Cabe salientar que os resultados aqui apresentados para a dissertação de mestrado resultaram na produção de um artigo científico, publicado em um periódico de nível internacional de boa qualidade (*Synthesis* **2012**, *44*, 1997–2004)

5. Parte Experimental

5.1. Materiais e Métodos

5.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro de RMN Bruker DPX-400 (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão interno (Tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ^1H e CDCl_3 para os espectros de RMN ^{13}C), colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, quint = quinteto, m = multiplete), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

5.1.2. Espectrometria de Massas

Os espectros de massa (EM) foram medidos no espectrômetro de massa Shimadzu GCMS-QP2010. (Central Analítica – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - Universidade Federal de Pelotas - UFPel - Pelotas - RS).

5.1.3. Solventes e Reagentes

Os solventes Hexano e Acetato de Etila (AcOEt) foram purificados através de destilação fracionada. Os demais reagentes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação. Os materiais de partida arilselanilalquinos⁴⁰ **1** e as azidas orgânica^{15a} **2** foram preparados de acordo com a literatura.

Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna (CC), utilizando-se gel de sílica 60 (230-400 mesh – MERCK) e, como eluente hexano ou uma mistura de hexano/acetato de etila, de acordo com a polaridade

⁴⁰ Shumacher, R. F.; Rosário A. R.; Souza, A. C. G.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1952.

5. Parte Experimental

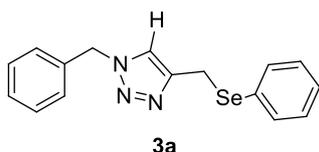
do produto obtido. As placas de cromatografia em camada delgada (CCD) foram obtidas de fontes comerciais, Sílica G/UV₂₅₄ (0,20 mm). Utilizou-se, como método de revelação, luz ultravioleta, cuba de iodo, e solução ácida de vanilina.

5.2. Procedimentos Experimentais

5.2.1. Procedimento Geral para a Síntese dos arilselanil-1,2,3-triazóis **3a-s**:

Em tubo de ensaio, contendo uma mistura do arilselanilalquino **1a-h** (0,3 mmol), azida benzílica apropriada **2a-l** (0,3 mmol), em CH₂Cl₂ (1,0 mL) e H₂O destilada (0,5 mL), adicionou-se uma mistura previamente preparada contendo Cu(OAc)₂.H₂O (3 mol%) e ascorbato de sódio (6 mol%) em H₂O destilada (0,5 mL). A mistura reacional resultante ficou sob agitação magnética em atmosfera aberta por 12 horas à temperatura ambiente. Após este tempo, adicionou-se na mistura reacional solução saturada de NaCl (10 mL) e lavou-se a fase aquosa com CH₂Cl₂ (3x 10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio (MgSO₄) e concentrada sob vácuo. Os arilselanilalquil-1,2,3-triazóis **3a-s** obtidos foram purificados por cromatografia em coluna de gel de sílica utilizando-se uma mistura de hexano/acetato de etila (70:30) como eluente.

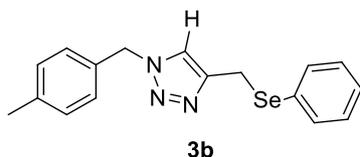
5.2.2. Dados espectrais de RMN ¹H, RMN ¹³C e EM



1-benzil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (**3a**)

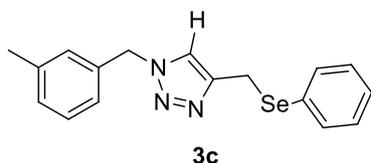
Rendimento: 0,093 g (94%); sólido amarelo claro; P. F. 35-36 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,42-7,40 (m, 2H); 7,36-7,32 (m, 3H); 7,20-7,14 (m, 5H); 7,08 (s, 1H); 5,41 (s, 2H); 4,12 (s, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145,88; 134,63; 133,43; 129,65; 128,98 (2C); 128,59; 127,87; 127,35; 121,64; 53,99; 20,66. EM (intensidade relativa) m/z: 329 (7), 157 (3), 144 (38), 117 (8), 104 (10), 91 (100), 77 (10), 65 (13). AE Calculada para C₁₆H₁₅N₃Se: C 58,54; H 4,61; N 12,80. Encontrada: C 58,94; H 4,59; N 12,54.

5. Parte Experimental



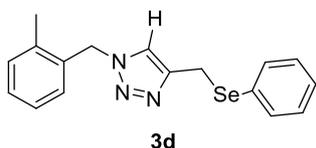
1-(4-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3b)

Rendimento: 0,099 g (96%); sólido branco; P.F. 43-44 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,42-7,40 (m, 2H); 7,19-7,12 (m, 5H); 7,07-7,05 (m, 3H); 5,35 (s, 2H); 4,11 (s, 2H); 2,33 (s, 3H). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145,82; 138,51; 133,43; 131,75; 129,65; 129,67; 128,97; 127,96; 127,29; 121,53; 53,85; 20,99; 20,74. EM (Intensidade relativa) m/z: 343 (10), 341 (5), 158 (35), 105 (100), 79 (9), 77 (13), 51 (3), 43 (2). AE Calculada para C₁₇H₁₇N₃Se: C 59,65; H 5,01; N 12,28. Encontrada: C 59,90; H 5,03; N 12,17.



1-(3-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3 triazol (3c)

Rendimento: 0,097 g (94%); sólido branco; P. F. 41-43 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,42-7,40 (m, 2H); 7,26-7,14 (m, 5H); 7,08 (s, 1H); 7,00 (s, 1H); 6,97 (d, J = 7,5 Hz, 1H); 5,37 (s, 2H); 4,13 (s, 2H); 2,33 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145,79; 138,79; 134,49; 133,36; 129,69; 129,33; 128,96; 128,86; 128,61; 127,31; 124,96; 121,62; 53,99; 21,23; 20,67. MS (Intensidade relativa) m/z: 343 (11), 341 (6), 158 (46), 143 (7), 131 (6), 106 (9), 105 (100), 91 (9), 79 (12), 77 (16). AE Calculada C₁₇H₁₇N₃Se: C 59,65; H 5,01; N 12,28. Encontrado: C 59,54; H 5,18; N 12,58.

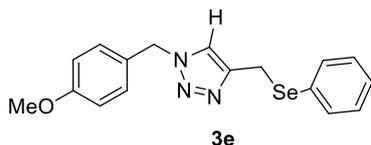


1-(2-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3d)

Rendimento: 0,094 g (91%); sólido branco; 32-34 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,41-7,39 (m, 2H); 7,28-7,25 (m, 1H); 7,20-7,14 (m, 5H); 7,02 (d, J = 7,6 Hz, 1H); 6,95 (s, 1H); 5,41 (s, 2H); 4,11 (s, 2H); 2,20 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145,61; 136,73; 133,39; 132,45; 130,89; 129,62; 129,20;

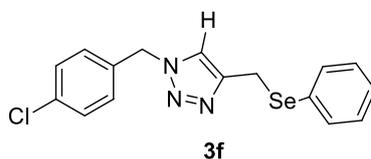
5. Parte Experimental

128,95; 127,32; 126,52; 121,44; 52,17; 20,66; 18,81. MS (intensidade relativa) m/z: 343 (10); 341 (5); 158 (39), 118 (8), 105 (100), 91 (7), 79 (12), 77 (16), 65 (3), 51 (4). AE Calculada para C₁₇H₁₇N₃Se: C 59,65; H 5,01; N 12,28. Encontrado: C 59,62; H 5,21; N 12,34.



1-(4-metoxibenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3e)

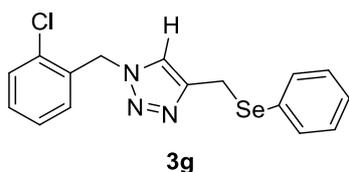
Rendimento: 0,102 g (95%); sólido branco; P. F. 61-63 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,42-7,40 (m, 2H); 7,21-7,15 (m, 3H); 7,13 (d, J = 8,6 Hz, 2H); 7,05 (s, 1H); 6,87 (d, J = 8.6 Hz, 2H); 5,35 (s, 2H); 4,12 (s, 2H); 3,80 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 159,88; 145,75; 133,37; 129,76; 129,46; 128,99; 127,32; 126,62; 121,42; 114,42; 55,30; 53,56; 20,69. MS (Intensidade relativa) m/z: 359 (4), 174 (11), 121 (100), 91 (5), 78 (6), 77 (9), 65 (2), 57 (3), 43 (4). AE Calculada para C₁₇H₁₇N₃OSe: C 56,99; H 4,78; N 11,73. Encontrado: C 56,98; H 5,18; N 11,79.



1-(4-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3f)

Rendimento: 0,100 g (92%); sólido cinza claro; P. F. 43-44 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,41-7,40 (m, 2H); 7,29 (d, J = 8,2 Hz, 2H); 7,20-7,15 (m, 3H); 7,09-7,07 (m, 3H); 5,36 (s, 2H); 4,12 (s, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 146,00; 134,60; 133,32; 133,17; 129,61; 129,13 (2C); 128,94; 127,31; 121,60; 53,15; 20,49. MS (Intensidade relativa) m/z: 365 (6), 363 (13), 180 (12), 178 (34), 157 (5), 143 (16), 127 (33), 125 (100), 115 (9), 89 (16), 85 (9), 77 (10), 57 (17). AE Calculada para C₁₆H₁₄ClN₃Se: C 52,98; H 3,89; N 11,58. Encontrado: C 52,36; H 3,96; N 11,80.

5. Parte Experimental



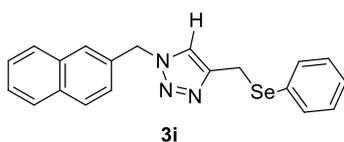
1-(2-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (**3g**)

Rendimento: 0,099 g (91%); sólido cinza claro P. F. 41-43 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,44-7,39 (m, 3H); 7,30-7,17 (m, 6H); 7,06 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); 5,55 (s, 2H); 4,14 (s, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145,90; 133,53; 133,43; 132,59; 130,17; 130,06; 129,85; 129,76; 129,00; 127,50; 127,39; 121,96; 51,26; 20,67. MS (Intensidade relativa) *m/z*: 365 (6), 363 (14), 180 (15), 178 (45), 157 (6), 143 (18), 127 (32), 125 (100), 115 (12), 89 (19), 77 (11). AE Calculada para C₁₆H₁₄ClN₃Se: C 52,98; H 3,89; N 11,58. Encontrado: C 52,96; H 3,69; N 11,52.



4-(fenilselanilmetil)-1-(3-(trifluorometil)benzil)-1H-1,2,3-triazol (**3h**)

Rendimento: 0,101 g (85%); sólido branco; P. F. 58-60 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,62 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H); 7,52-7,32 (m, 5H); 7,22-7,13 (m, 3H); 7,10 (s, 1H); 5,48 (s, 2H); 4,15 (s, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 146,33, 135,71, 133,48, 131,49 (q, *J* = 32,5 Hz); 131,15; 129,67; 129,51; 129,01; 127,46; 125,53 (q, *J* = 3,7 Hz); 124,57 (q, *J* = 3,7 Hz); 123,66 (q, *J* = 272,5 Hz); 53,37; 20,54. MS (Intensidade relativa) *m/z*: 397 (19), 395 (10), 212 (62), 172 (22), 159 (100), 119 (6), 109 (19), 77 (13), 66 (1), 51 (5), 41 (3). AE Calculada para C₁₇H₁₄F₃N₃Se: C 51,53; H 3,56; N 10,60. Encontrado: C 51,49; H 3,97; N 11,32.

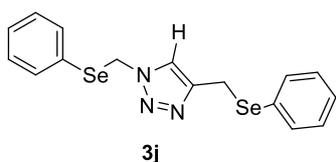


1-(naftalen-2-ilmetil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (**3i**)

Rendimento: 0,098 g (86%); sólido amarelo claro; P. F. 82-84 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,91-7,86 (m, 3H); 7,53-7,47 (m, 2H); 7,42 (dd, *J* = 8,2,

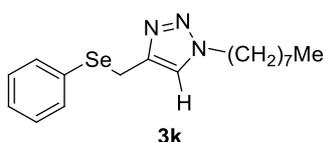
5. Parte Experimental

7,1 Hz, 1H); 7,30-7,28 (m, 3H); 7,11-7,07 (m, 1H); 7,03-7,01 (m, 2H); 6,91 (s, 1H); 5,85 (s, 2H); 4,05 (s, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 145,73; 133,98; 133,53; 131,21; 129,93, 129,86; 129,59; 128,86; 128,84; 127,62; 127,28; 127,20; 126,34; 125,26; 122,83; 121,58; 52,14; 20,74. MS (Intensidade reativa) m/z: 380 (3), 379 (11), 377 (6), 194 (29), 141 (100), 115 (19), 77 (4), 66 (2), 51 (2). AE Calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Se}$: C 63,49; H 4,53; N 11,11. Encontrado: C 63,07; H 4,51; N 10,85.



1,4-bis(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3j)

Rendimento: 0,098 g (80%); sólido amarelo claro; P. F. 45-47 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 7,46-7,43 (m, 2H); 7,41-7,38 (m, 2H); 7,33-7,29 (m, 1H); 7,26-7,21 (m, 5H); 7,19 (s, 1H); 5,57 (s, 2H); 4,11 (s, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 146,24; 134,57; 133,10; 129,95; 129,51; 129,09; 128,80; 127,47; 127,32; 121,55; 44,50; 20,50. MS (Intensidade relativa) m/z: 410 (7), 409 (22), 408 (5), 407 (21), 224 (16), 197 (12), 195 (40), 171 (15), 157 (88), 155 (46), 144 (28), 143 (28), 116 (30), 115 (33), 91 (69), 77 (61), 67 (66), 66 (100), 65 (12), 51 (23), 41 (29). AE Calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Se}_2$: C 47,19; H 3,71; N 10,32. Encontrado: C 46,83; H 3,57; N 10,48.

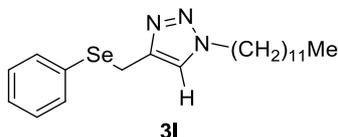


1-octil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3k)

Rendimento: 0,081 g (77%); sólido branco; P. F. 40-42 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 7,49-7,46 (m, 2H); 7,26-7,24 (m, 3H); 7,17 (s, 1H); 4,24 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 4,17 (s, 2H); 1,81 (qui, J = 7,2 Hz, 2H); 1,31-1,26 (m, 10H); 0,88 (t, J = 7,2 Hz, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 145,14; 132,97; 129,63; 128,75; 127,04; 121,18; 49,95; 31,36; 29,90; 28,68; 28,60; 26,09; 22,25; 20,37; 13,69. MS (Intensidade relativa) m/z: 352 (28), 351 (62), 349 (35), 166 (100), 157 (22),

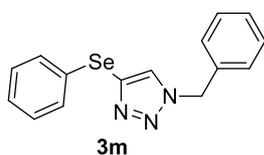
5. Parte Experimental

155 (12), 126 (11), 110 (10). AE Calculada para $C_{11}H_{12}N_3Se$: C 58,28; H 7,19; N 11,99. Encontrado: C 58,93; H 7,55; N 12,19.



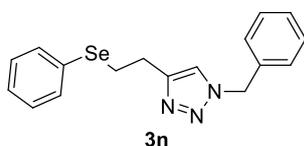
1-dodecil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3l)

Rendimento: 0,091 g (74%); sólido branco; P. F. 52-53 °C. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ = 7,49-7,46 (m, 2H); 7,26-7,24 (m, 3H); 7,17 (s, 1H); 4,24 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 4,17 (s, 2H); 1,81 (qui, J = 7,2 Hz, 2H); 1,32-1,26 (m, 18H); 0,88 (t, J = 7,2 Hz, 3H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ = 145,46; 133,30; 129,96; 129,08; 127,36; 121,51; 50,28; 31,89; 30,23; 29,58 (2C); 29,50; 29,36; 29,31; 28,97; 26,43; 22,66; 20,70; 14,07. MS (Intensidade relativa) m/z: 407 (39), 406 (16), 405 (24), 182 (6), 223 (17), 222 (100), 158 (10), 157 (16), 110 (12). AE Calculada para $C_{11}H_{12}N_3Se$: C 62,05; H 8,18; N 10,34. Encontrado: C 62,22; H 8,27; N 10,34.



1-benzil-4-(fenilselanil)-1H-1,2,3-triazol (3m)

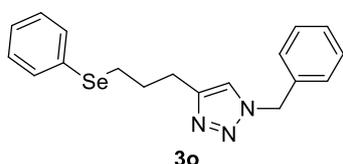
Rendimento: 0,079 g (84%) sólido amarelo; P. F. 56-58 °C. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ = 7,52 (s, 1H); 7,44-7,41 (m, 2H); 7,36-7,32 (m, 3H); 7,25-7,22 (m, 2H); 7,20-7,17 (m, 3H); 5,50 (s, 2H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ = 134,39; 132,71; 131,59; 130,70; 129,22; 129,17; 128,86; 128,26; 128,09; 127,21; 54,34. MS (Intensidade relativa) m/z: 315 (8), 286 (23), 284 (13), 206 (14), 169 (13), 130 (29), 103 (20), 91 (100), 77 (21), 65(27), 51(13). AE Calculada para $C_{15}H_{13}N_3Se$: C 57,33; H 4,17; N 13,37. Encontrado: C 57,58; H 4,26; N 13,19.



5. Parte Experimental

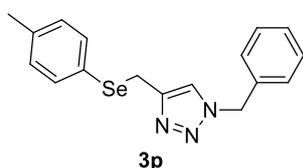
1-benzil-4-(2-(fenilselanyl)etil)-1H-1,2,3-triazol (3n)

Rendimento: 0,093 g (90%). Sólido branco; P. F. 64-65 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,46-7,44 (m, 2H); 7,37-7,32 (m, 3H); 7,23-7,20 (m, 6H); 5,45 (s, 2H); 3,18 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 3,08 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 146,97; 134,78; 132,70; 129,69; 128,9; 128,97; 128,54; 127,87; 126,88; 121,01; 53,91; 26,72; 26,63. MS (Intensidade relativa) *m/z*: 343 (6), 263 (8), 262 (38), 91 (100), 83 (6), 83 (6), 71 (11), 65 (11), 57 (8), 43 (9). AE Calculada para C₁₇H₁₇N₃Se: C 59,65; H 5,01; N 12,28. Encontrado: C 58,96; H 4,60; N 12,68.



1-benzil-4-(3-(fenilselanyl)propil)-1H-1,2,3-triazol (3o)

Rendimento: 0,096 g (90%); sólido branco; P. F. 69-70 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,48-7,43 (m, 2H); 7,40-7,33 (m, 3H); 7,26-7,20 (m, 5H); 7,12 (s, 1H); 5,47 (s, 2H); 2,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,81 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,05 (qui, *J* = 7,4 Hz, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 147,41; 134,81; 132,52; 130,09; 129,03; 128,99; 128,61; 127,92; 126,74; 120,76; 53,95; 29,61; 27,04; 25,46. MS (Intensidade relativa) *m/z*: 357 (5), 200 (25), 173 (21), 91 (100), 77 (5), 65 (9), 53 (3). AE Calculada para C₁₈H₁₉N₃Se: C 60,67; H 5,37; N 11,79. Encontrado: C 60,99; H 5,73; N 11,95.

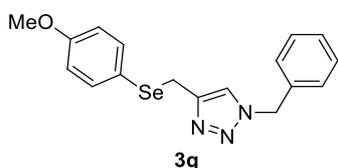


1-benzil-4-(p-toluilselanylmetil)-1H-1,2,3-triazol (3p)

Rendimento: 0,091 g (88%); sólido amarelo claro; P. F. 65-67 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,35-7,16 (m, 7H); 7,04-6,95 (m, 3H); 5,42 (s, 2H); 4,08 (s, 2H); 2,29 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145,97; 137,47; 134,63; 133,93; 129,77; 128,95; 128,56; 127,86; 125,72; 121,60; 53,95; 21,02; 20,91. MS (Intensidade relativa) *m/z*: 343 (9), 172 (5), 144 (37), 117 (9), 92 (11), 91

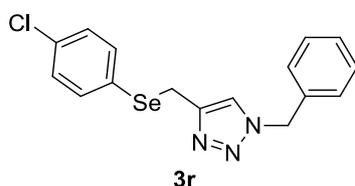
5. Parte Experimental

(100), 85 (13), 71(20), 57 (27). AE Calculada para $C_{17}H_{17}N_3Se$: C 59,65; H 5,01; N 12,28. Encontrado: C 59,31; H 5,65; N 12,40.



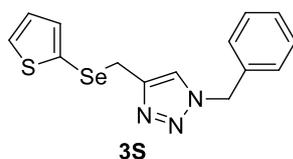
1-benzil-4-((4-metoxifenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3q)

Rendimento: 0,096 g (89%); sólido branco; P. F. 70-72 °C. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ = 7,37-7,29 (m, 5H); 7,19-7,15 (m, 2H); 7,00 (s, 1H); 6,69 (dd, J = 8,7 Hz, 2H); 5,42 (s, 2H); 4,03 (s, 2H); 3,75 (s, 3H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ = 159,54; 145,90; 136,30; 134,63; 128,90; 128,50; 127,79; 121,52; 119,31; 114,61; 55,11; 53,87; 21,43. MS (Intensidade relativa) m/z : 359 (15), 149 (17), 144 (46), 127 (10), 108 (13), 97 (15), 91 (100), 83 (16), 77 (6), 57 (66). AE Calculada para $C_{17}H_{17}N_3OSe$: C 56,99; H 4,78; N 11,73. Encontrado: C 56,56; H 5,69; N 11,69.



1-benzil-4-((4-clorofenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3r)

Rendimento: 0,0925 g (85%); sólido branco. P. F. 68-70 °C. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ = 7,39-7,30 (m, 5H); 7,21-7,10 (m, 4H); 7,07 (s, 1H); 5,44 (s, 2H); 4,11 (s, 2H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ = 145,57; 135,01; 134,49; 133,77; 129,16; 129,08; 128,75; 127,94; 127,52; 121,60; 54,08; 20,92. MS (Intensidade relativa) m/z : 365 (3), 363 (8), 144 (54), 117 (9), 104 (10), 91 (100), 77 (4), 65 (11). AE Calculada para $C_{16}H_{14}ClN_3Se$: C 52,98; H 3,89; N 11,58. Encontrado: C 53,50; H 3,94; N 11,81.



1-benzil-4-((2-tiofenoselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3s)

5. Parte Experimental

Rendimento: 0,081 g (81%). Sólido amarelo claro; P. F. 63-65 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7,38-7,34 (m, 3H); 7,29-7,18 (m, 3H); 6,98-6,94 (m, 2H); 6,82 (dd, *J* = 5,3 e 3,5 Hz, 1H); 5,43 (s, 2H); 4,01 (s, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145,05; 136,35; 134,54; 131,25; 128,88; 128,51; 127,88; 127,85; 122,84; 121,62; 53,88; 23,87. MS (intensidade relativa) *m/z*: 335 (5), 256 (3), 172 (13), 144 (48), 117 (9), 104 (9), 99 (12), 91(100), 85 (27), 71 (85), 69 (17), 57 (58). AE Calculada para C₁₄H₁₃N₃SSe: C 50,30; H 3,92; N 12,57; S 9,59. Encontrado: C 49,84; H 3,65; N 12,87; S 9,98.

6. Referências Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

1. (a) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V. *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Third Edition*; Elsevier: Oxford, 2010.
2. (a) Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. F. Em *Química Medicinal: As Bases Moleculares de ação de Fármacos*, Artmed Editora, Porto Alegre, RS, 2001, 53. (b) Gilman, A. G.; Rall, T. W.; Nies, A. S.; Taylor, P. Em *Goodman & Gilman - As Bases Farmacológicas da Terapêutica*, 8a ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, RJ, 1991.
3. Dua, R.; Shrivastava, S.; Sonwane, S.K.; Srivastava, S.K. *Advan. Biol. Res.* **2011**, *5*, 120.
4. Grimmett, M. R. Em *Comprehensive Organic Chemistry*; Barton, D.; Ollis, D., eds.; Pergamon Press: Reino Unido, 1979.
5. (a) Katritzky, A. R.; Pozharskii, A. F. Em *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Second Edition*; Pergamon: Oxford, 2000. (b) Eicher, T.; Hauptmann, S. Em *The Chemistry of Heterocycles, Second Edition*; Wiley-VCH, 2003.
6. Huisgen, R. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604.
7. (a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596. (b) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
8. (a) Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug. Disc. Today* **2008**, *8*, 1128. (b) Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B., Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210. (c) Krasinski, A.; Radic, Z.; Manetsch, R.; Raushel, J.; Taylor, P.; Sharpless, K. B.; Kolb, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6686. (d) Lee, L. V.; Mitchell, M. L.; Huang, S.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Wong, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9588.
9. (a) Xie, J.; Seto, C. T. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 458. (b) Al-Masoudi, N. A.; Al-Soud, Y. A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4021. (c) Lee, T.; Cho, M.; Ko, S. Y.; Youn, H. J.; Baek, D. J.; Cho, W. J.; Kang, C. Y.; Kirn, S. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 585.
10. Parrish, B.; Emrick, T. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 263.
11. Lee, B. S.; Lee, J. K.; Kim, W. J.; Jung, Y. H.; Sim, S. J.; Lee, J.; Choi, I. *S. Biomacromolecules* **2007**, *8*, 744.

6. Referências Bibliográficas

12. (a) Bastero, A.; Font, D.; Pericàs, M. A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2460.
(b) Chassaing, S.; Kumarraja, M.; Sido, A. S. S.; Paie, P.; Sommer, J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 883.
13. Carlqvist, P.; Maseras, F. *Chem. Comm.* **2007**, 748.
14. Nepogodiev, S. A.; Dedola, S.; Marmuse, L.; Oliveira, M. T.; Field, R. A. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 529.
15. (a) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188. (b) Scriven, E. F. V.; Tumbull, K. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297. (c) L'Abbé, G. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 345.
16. (a) Parnham, M. J.; Graf, E. *Prog. Drug. Res.* **1991**, *36*, 9. (b) Mugesh, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125. (c) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255. (d) Alberto, E. E.; Nascimento, V.; Braga, A. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2032. (e) Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. T. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2055.
17. (a) Wirth, T. *Organoselenium Chemistry*. Em *Topics in Current Chemistry*; p 208; Ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 2000. (b) Paulmier, C. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*; Em *Organic Chemistry Series 4*; Baldwin, J. E., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1986. (c) Liotta, D. Em *Organoselenium Chemistry*; Wiley: New York, 1987. (d) Devillanova, F. A. Em *Handbook Of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in S, Se and Te*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2006. (e) Alberto, E. E.; Braga, A. L. Em *Selenium and Tellurium Chemistry - From Small Molecules to Biomolecules and Materials*; Derek, W. J.; Risto, L., Eds.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2011. (f) Petraghani, N.; Stefani, H. A. Em *Tellurium in Organic Synthesis*, 2nd ed.; Academic Press: London, 2007. (g) Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277. (h) Freudendahl, D. M.; Santoro, S.; Shahzad, S. A.; Santi, C.; Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409. (i) Zeni, G.; Ludtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.
18. (a) Freudendahl, D. M.; Shahzad, S. A.; Wirth, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649. (b) Braga, A. L.; Ludtke, D. S.; Vargas, F.; Braga, R. C. *Synlett* **2006**, 1453. (c) Braga, A. L.; Vargas, F.; Sehnem, J. A.; Braga, R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9021. (d) Braga, A. L.; Paixão, M. W.; Ludtke,

6. Referências Bibliográficas

- D. S.; Silveira, C. C.; Rodrigues, O. E. D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2635. (e) Braga, A. L.; Paixão, M. W.; Marin, G. *Synlett* **2005**, 1975. (f) Braga, A. L.; Rodrigues, O. E. D.; Paixão, M. W.; Appelt, H. R.; Silveira, C. C.; Bottega, D. P. *Synthesis* **2002**, 2338.
19. Tiecco, M.; Testaferri, L.; Santi, C.; Tomassini, C.; Marini, F.; Bagnoli, L.; Temperini, A. *Angew Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3131.
20. Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Taylor, J. A.; Wehrli, D. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7426.
21. Deobald, A. M.; Camargo, L. R. S.; Hörner, M.; Rodrigues, O. E. D.; Alves, D.; Braga, A. L. *Synthesis* **2011**, 2397.
22. (a) Qvortrup, K.; Nielsen, T. *Chem. Commun. (Cambridge)* **2011**, *47*, 3278. (b) Cohrt, A.M.; Jensen, J. F.; Nielsen, T. E. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5414. (c) Mishra, J. K.; Wipf, P.; Sinha, S. C. *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 609. (d) Özçubukçu, S.; Ozkal, E.; Jimeno, C.; Pericàs, M. A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4680. (e) Chan, T. R.; Fokin, V. V. *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1274. (f) Molander, G. A.; Ham, J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2767.
23. (a) Dudnik, A. S.; Sromek, A. W.; Rubina, M.; Kim, J. T.; Kel'in, A. V.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1440. (b) Capella, L.; Montevecchi, P. C.; Nanni, D. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3368. (c) Yoshimatsu, M.; Matsui, M.; Yamamoto, T.; Sawa, A. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7975. (d) Schumacher, R. F.; Rosário, A. R.; Souza, A. C. G.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1952.
24. (a) Duclos, J.-F.; Outurquin, F.; Paulmier, C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2627. (b) Reich, H. J.; Shah, S. K.; Chow, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6648. (c) Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Wehrli, D. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7908. (d) Huang, X.; Zhu, L.-S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *523*, 9.
25. Nicolaou, K. C.; Petasi, N. A. *Selenium in Natural Products Synthesis*; CIS: Philadelphia, PA, 1984.
26. (a) Wohler, F.; Siemens, C. *Ann. Chem.* **1847**, *61*, 360. (b) Godoi, M.; Paixão, M. W., Braga, A. L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11347.
27. Singh, N.; Halliday, A. C.; Thomas, J. M.; Kuznetsova, O. V.; Baldwin, R.; Woon, C. Y. E.; Aley, P. K.; Antoniadou, I.; Sharp, T.; Vasudevan, S. R.; Churchill, G. C. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1332.

6. Referências Bibliográficas

28. Yoshimatsu, M.; Matsui, M.; Yamamoto, T.; Sawa A. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7975.
29. Eom, D.; Park, S.; Park, Y.; Lee, K.; Hong, G.; Lee, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *13*, 2672.
30. Yamaguchi, K.; Oishi, T.; Katayama, T.; Mizuno, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10464.
31. Sivakumar, K.; Xie, F.; Cash, B. M.; Long, S.; Barnhill, H. N.; Wang, Q. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4603.
32. Schiedel, M.-S.; Briehn, C. A.; Bauerle, P. *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 4677.
33. Riva, R.; Schmeits, S.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Lecomte, P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 796.
34. (a) Appukkuttan, P.; Dehaen, W.; Fokin, V. V.; Eycken, E. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4223. (b) Zhang, F.; Moses, J. E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1587.
35. Li, R.; Jansen, D. J.; Datta, A. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1921.
36. (a) Appukkuttan, P.; Mehta, V. P.; Van der Eycken, E. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1467. (b) Kappe, C. O.; Van der Eycken, E. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1280.
37. Cravotto, G.; Fokin, V. V.; Garella, D.; Binello, A.; Boffa, L.; Barge, A. *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 13.
38. Seus, N.; Saraiva, M. T.; Alberto, E. E.; Savegnago, L.; Alves, D. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10419.
39. (a) Reich, H. J.; Shah, S. K.; Gold, P. M.; Olson, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3112. (b) Donkervoort, J. G.; Gordon, A. R.; Johnstone, C.; Kerr, W. J.; Lange, U. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7391.
40. Shumacher, R. F.; Rosário A. R.; Souza, A. C. G.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1952.

7. Espectros Seleccionados

7. Espectros Seleccionados

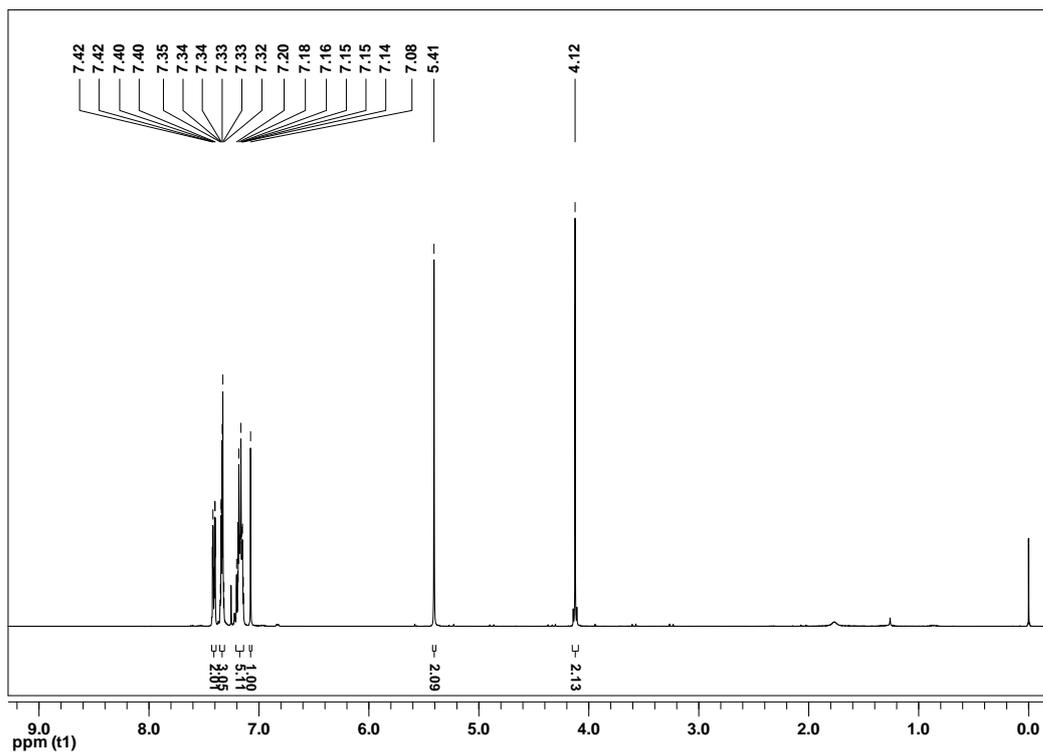


Figura 7: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do **1-benzil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3a)**

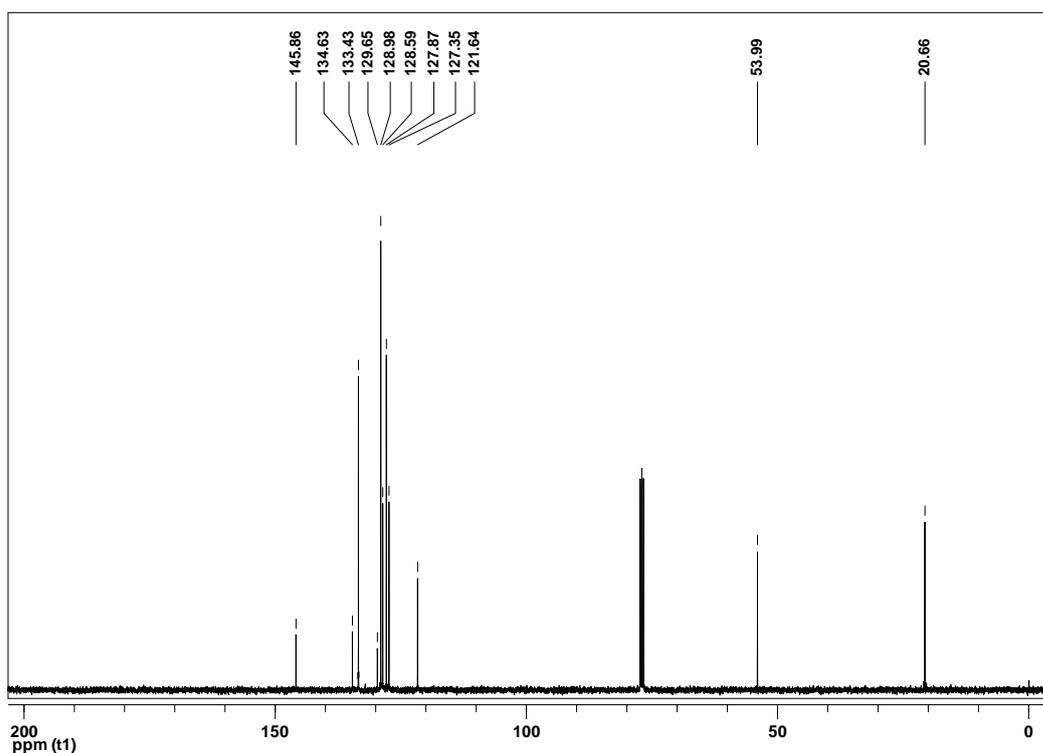


Figura 8: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do **1-benzil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3a)**

7. Espectros Seleccionados

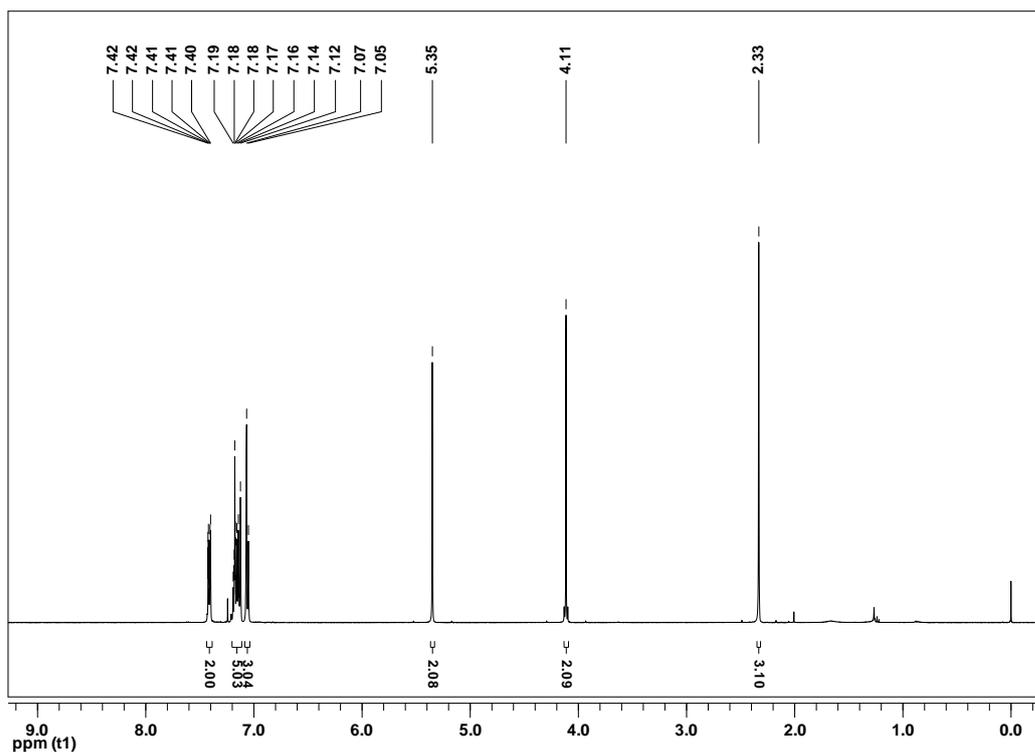


Figura 9: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-(4-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3b)**

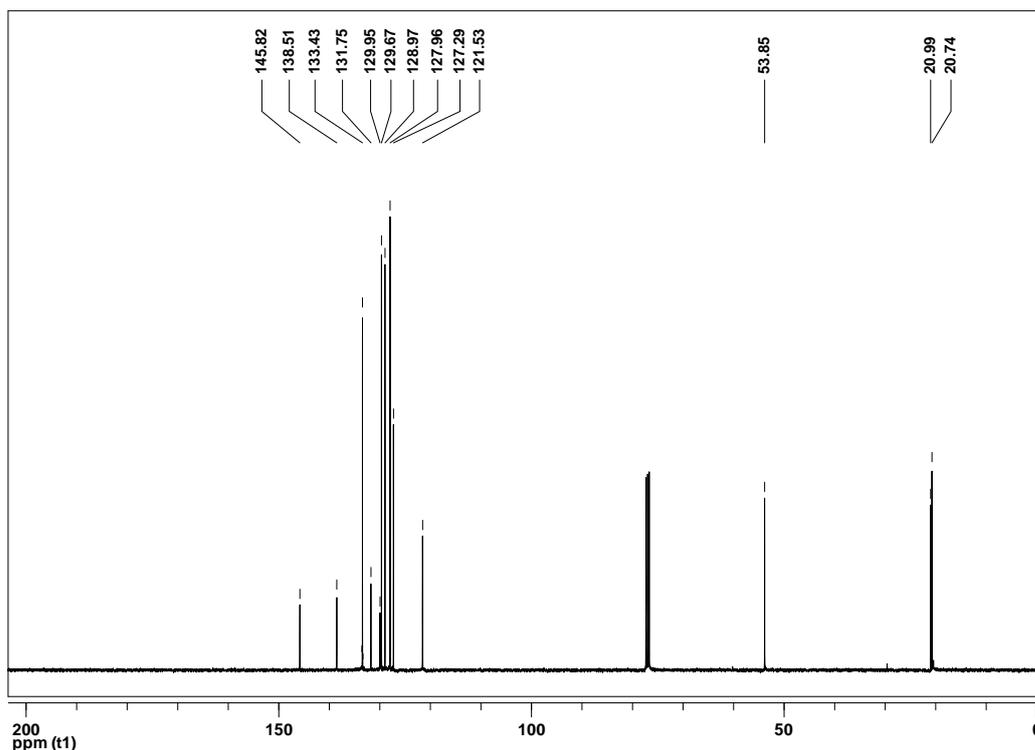


Figura 10: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-(4-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3b)**

7. Espectros Seleccionados

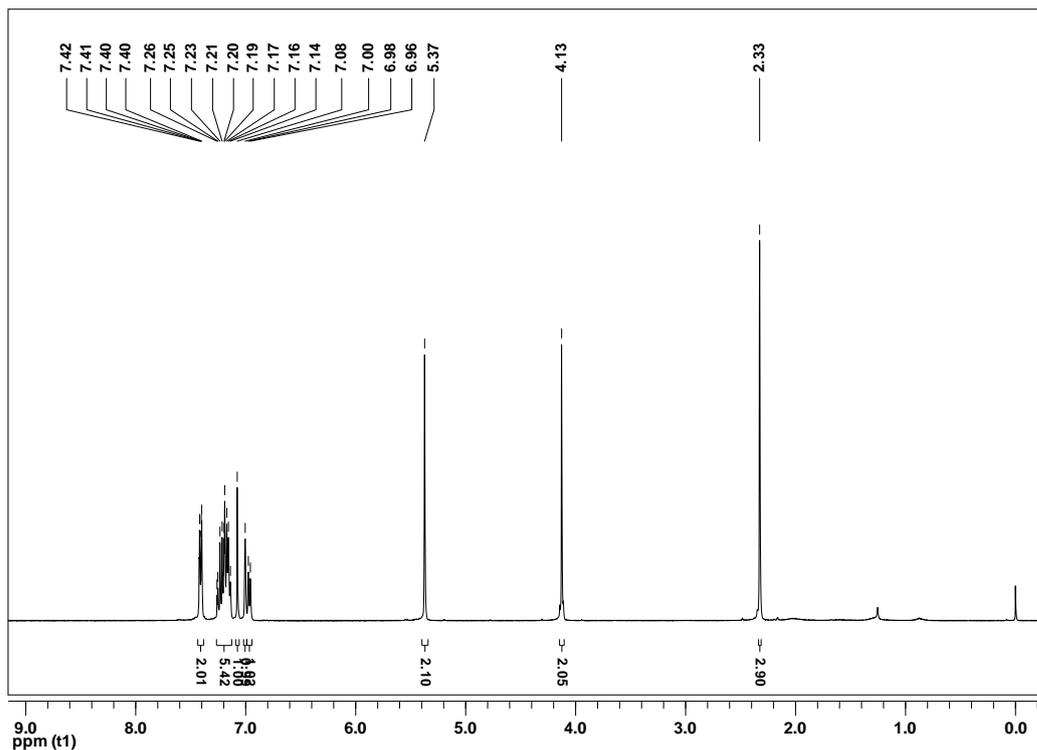


Figura 11: Espectro RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-(3-metilbenzil)-4 (fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3c)**

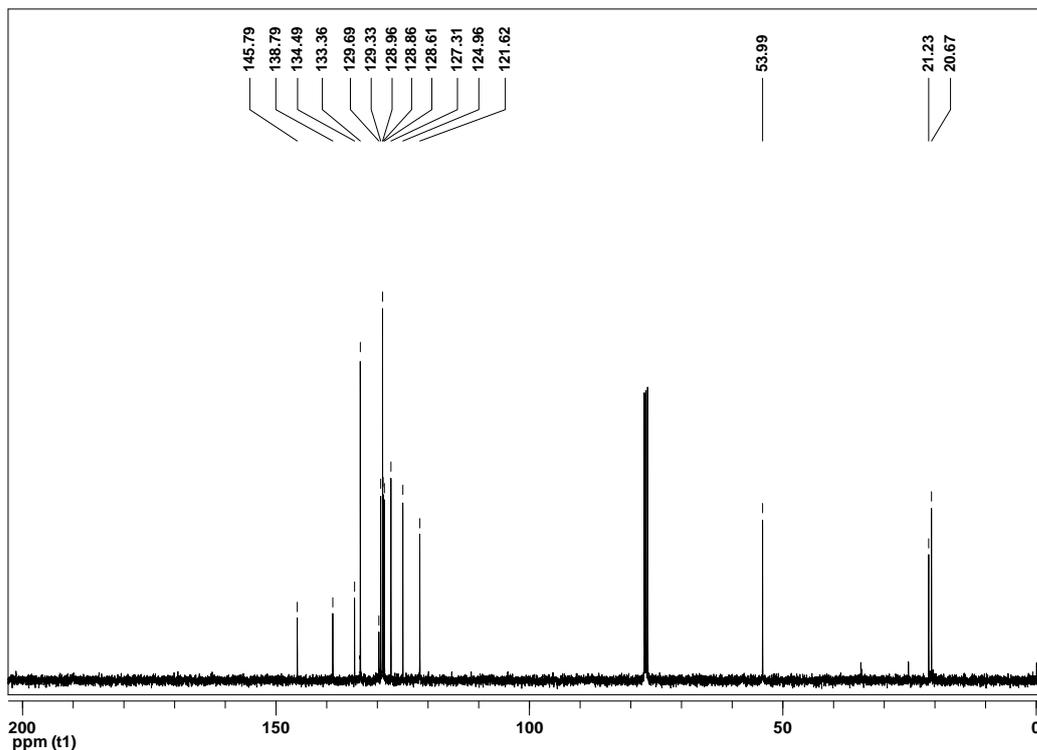


Figura 12: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-(3-metilbenzil)-4 (fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3c)**

7. Espectros Seleccionados

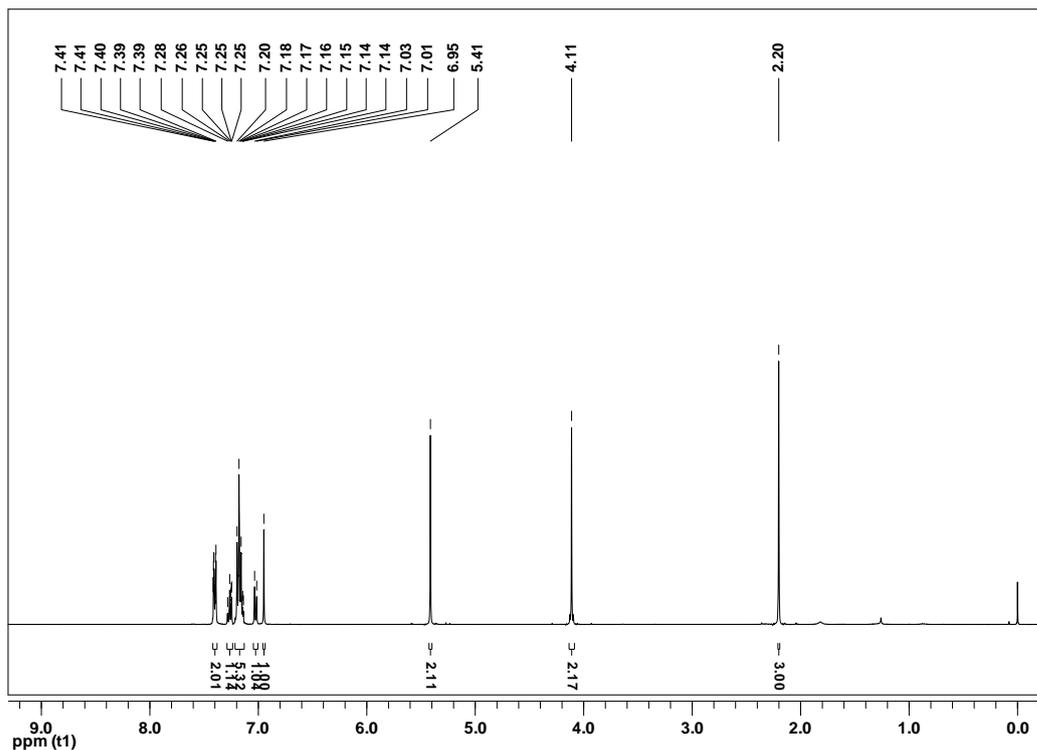


Figura 13: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do 1-(2-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3d)

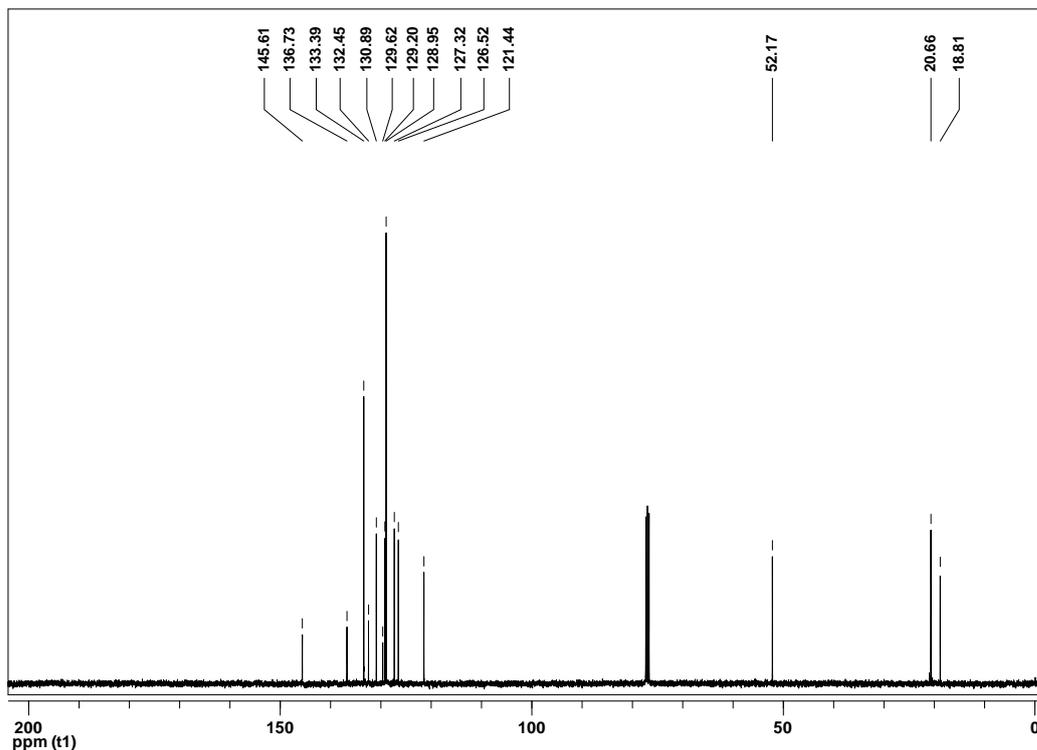


Figura 14: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do 1-(2-metilbenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3d)

7. Espectros Seleccionados

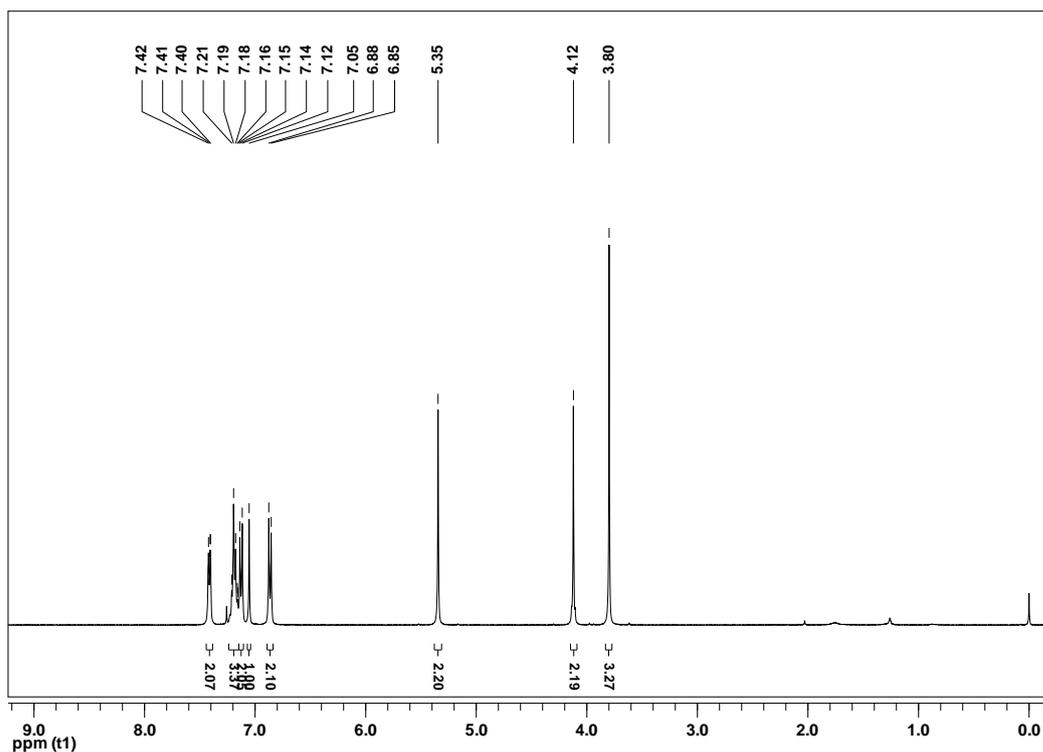


Figura 15: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do 1-(4-metoxibenzil)-4 (fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3e)

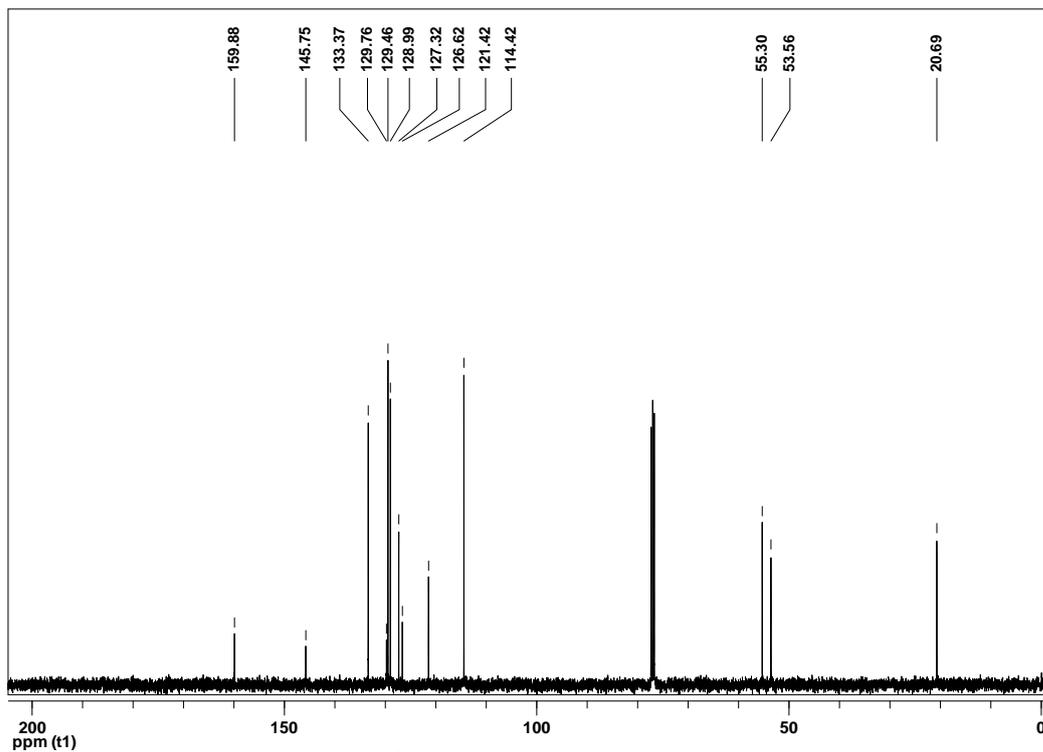


Figura 16: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do 1-(4-metoxibenzil)-4 (fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3e)

7. Espectros Seleccionados

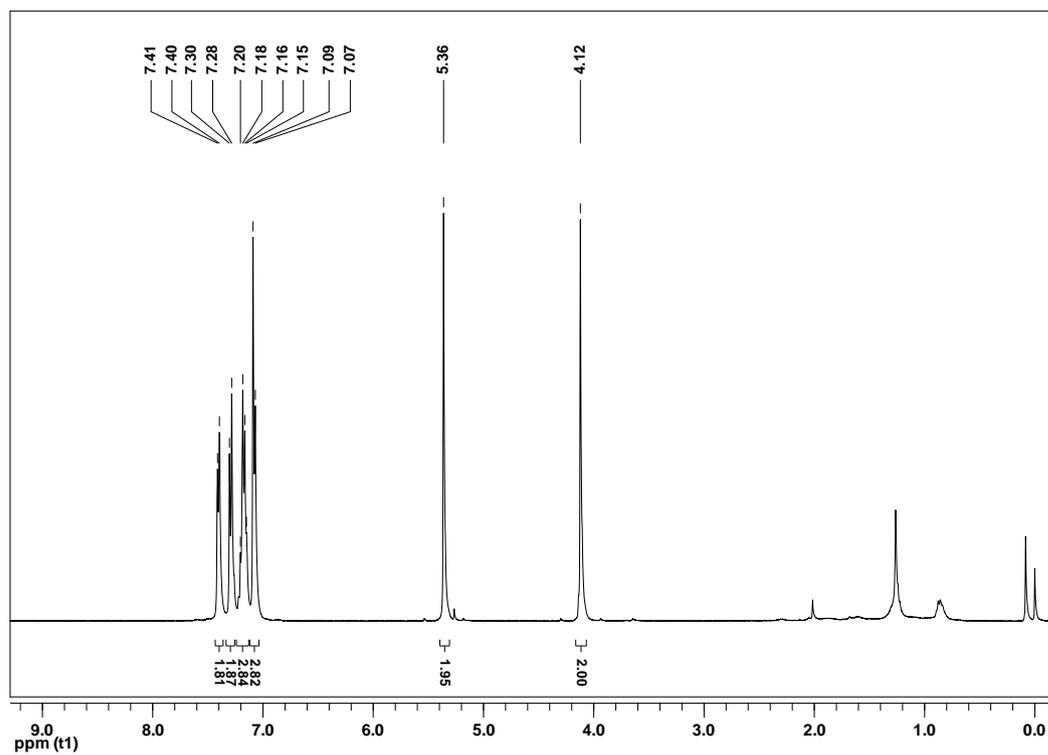


Figura 17: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-(4-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3f)

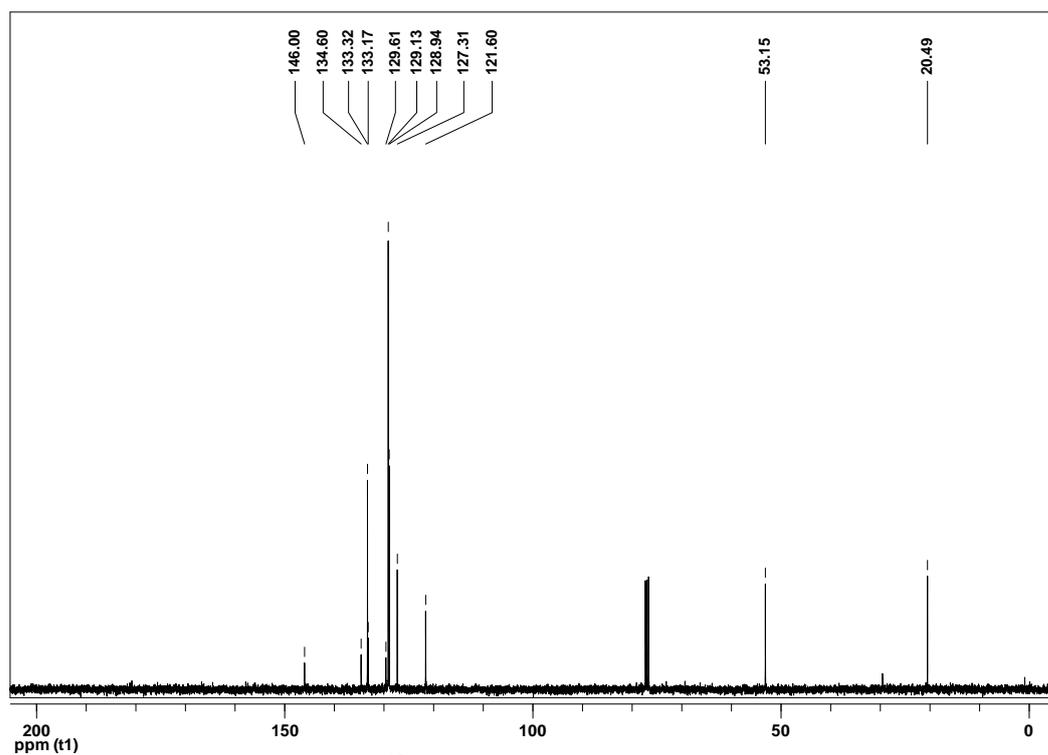


Figura 18: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-(4-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3f)

7. Espectros Seleccionados

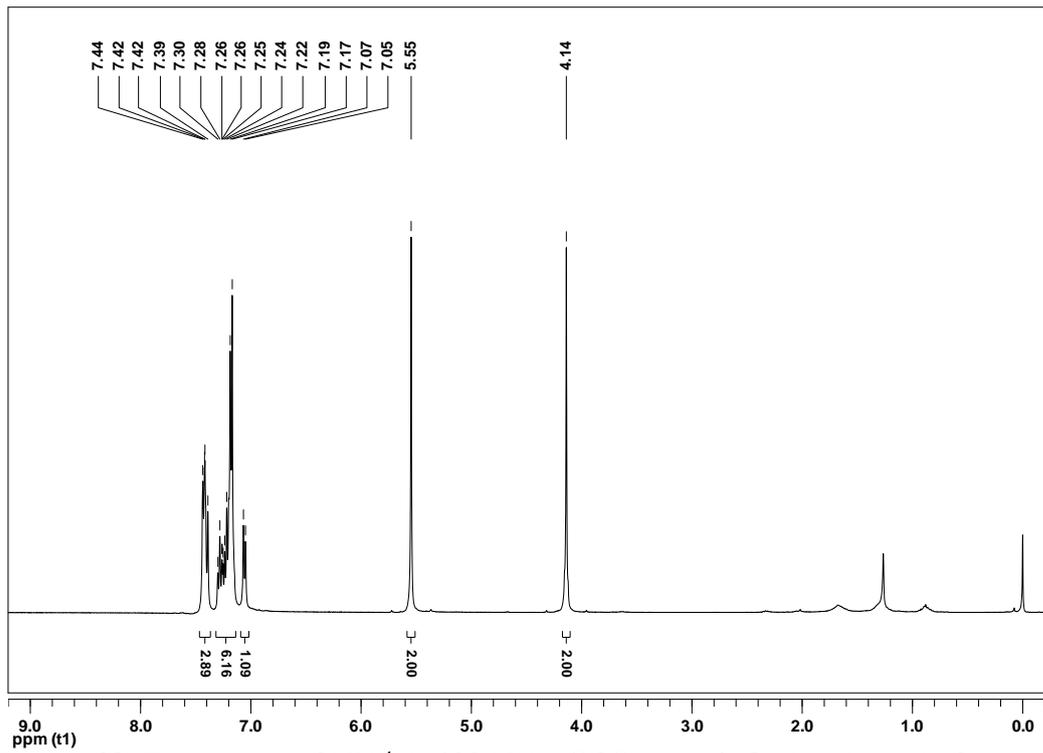


Figura 19: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-(2-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3g)**

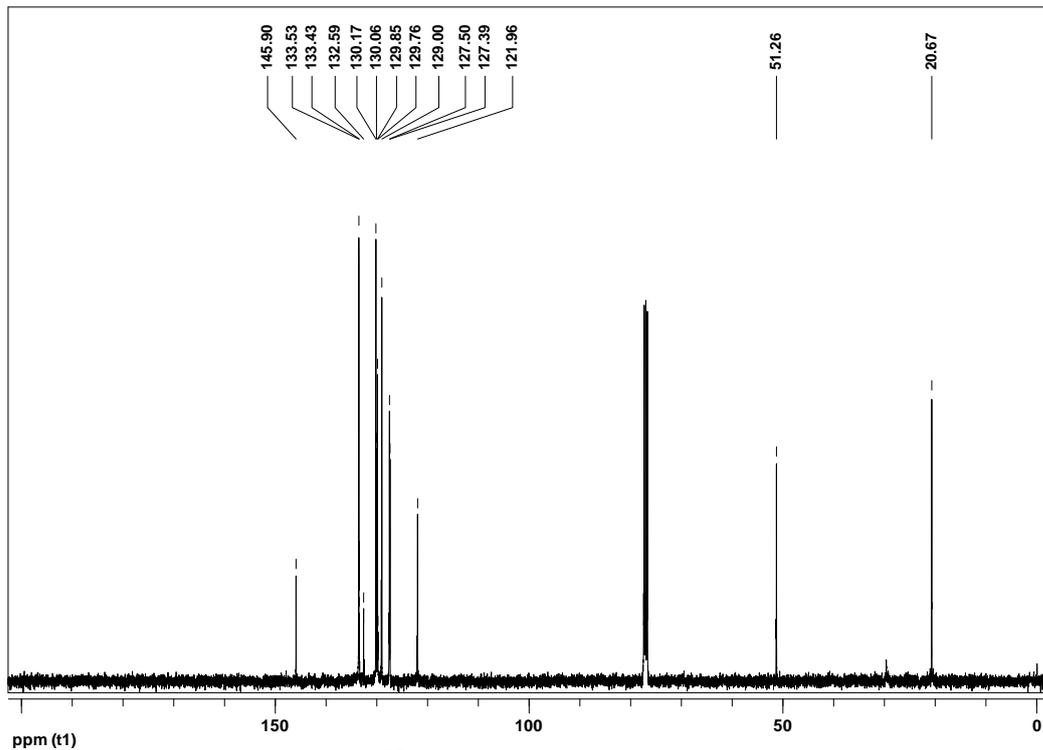


Figura 20: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-(2-clorobenzil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3g)**

7. Espectros Seleccionados

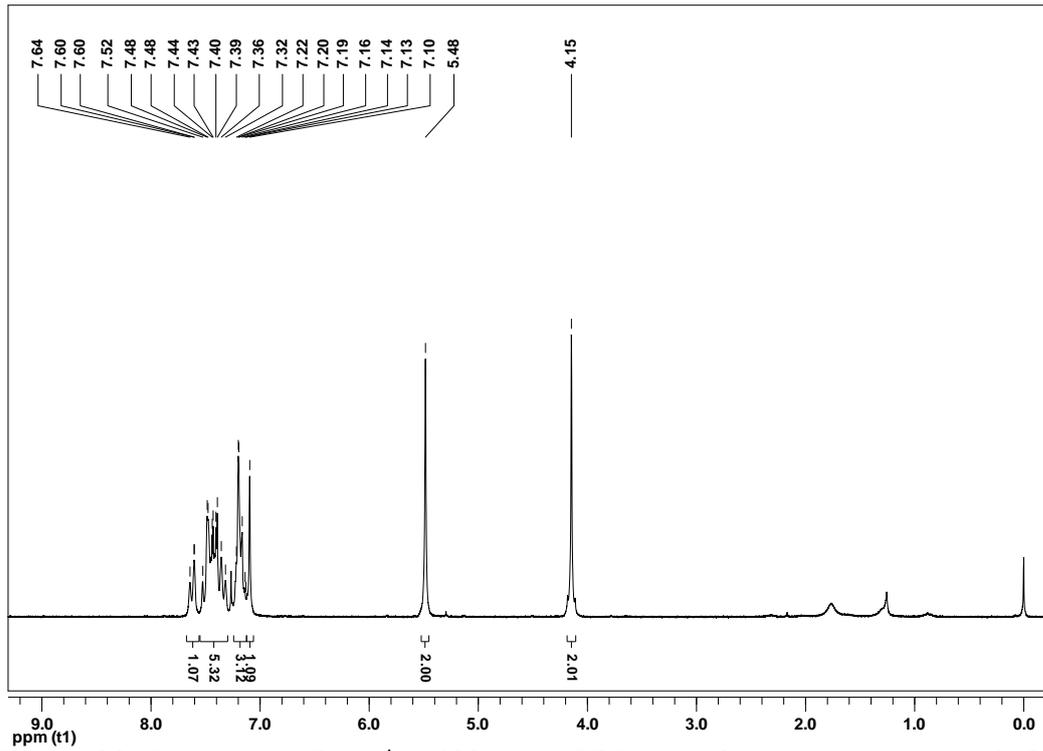


Figura 21: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **4-(fenilselanilmetil)-1-(3-(trifluorometil)benzil)-1H-1,2,3- triazol (3h)**

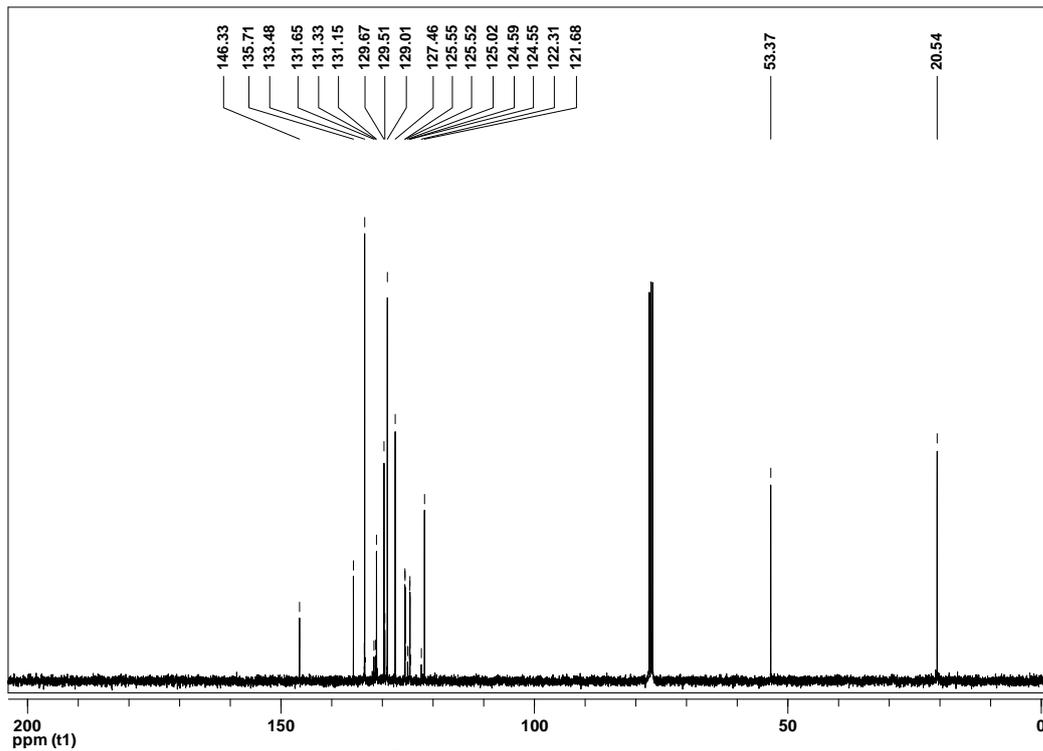


Figura 22: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **4-(fenilselanilmetil)-1-(3-(trifluorometil)benzil)-1H-1,2,3- triazol (3h)**

7. Espectros Seleccionados

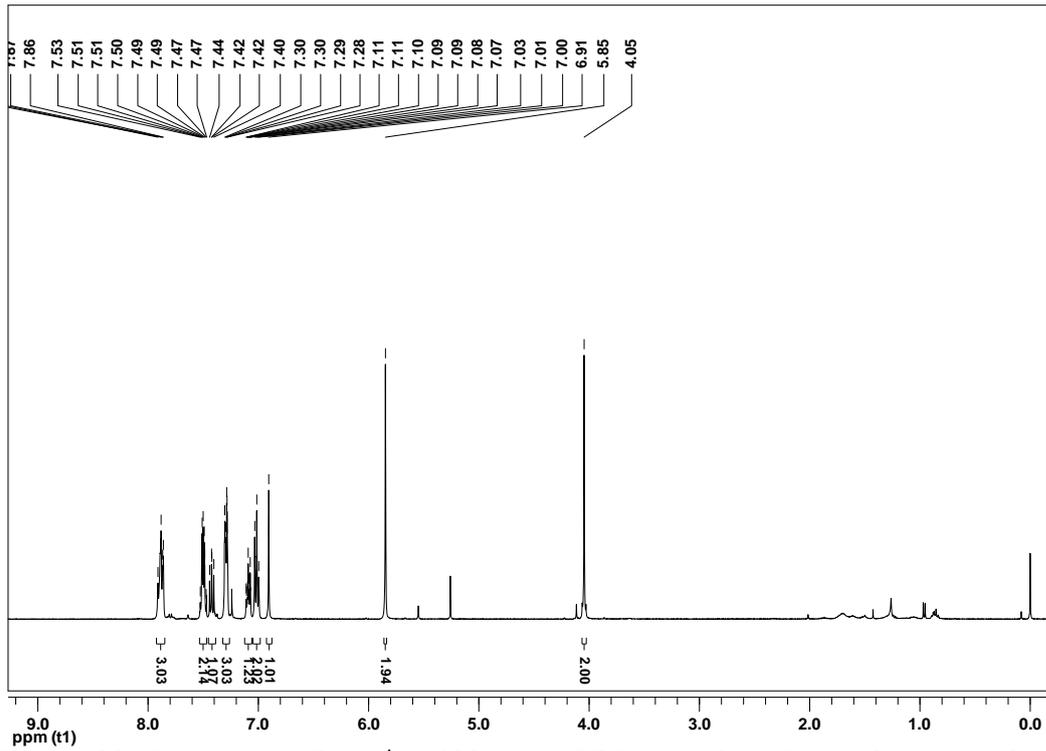


Figura 23: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do 1-(naftalen-2-ilmetil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3i)

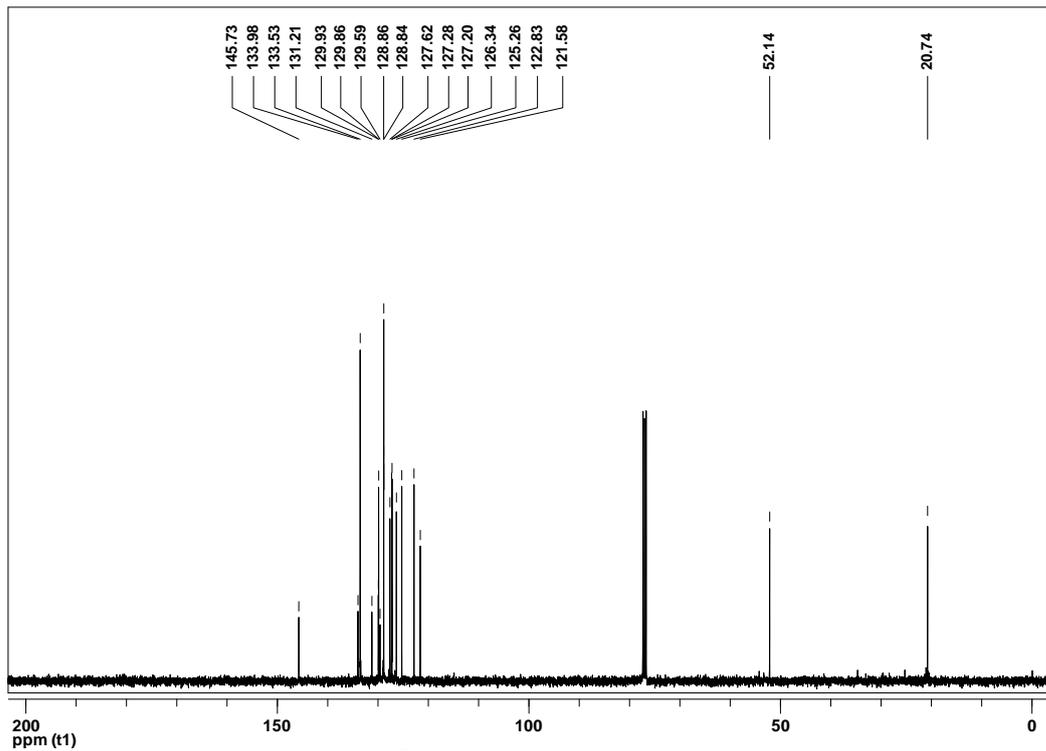


Figura 24: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do 1-(naftalen-2-ilmetil)-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3i)

7. Espectros Seleccionados

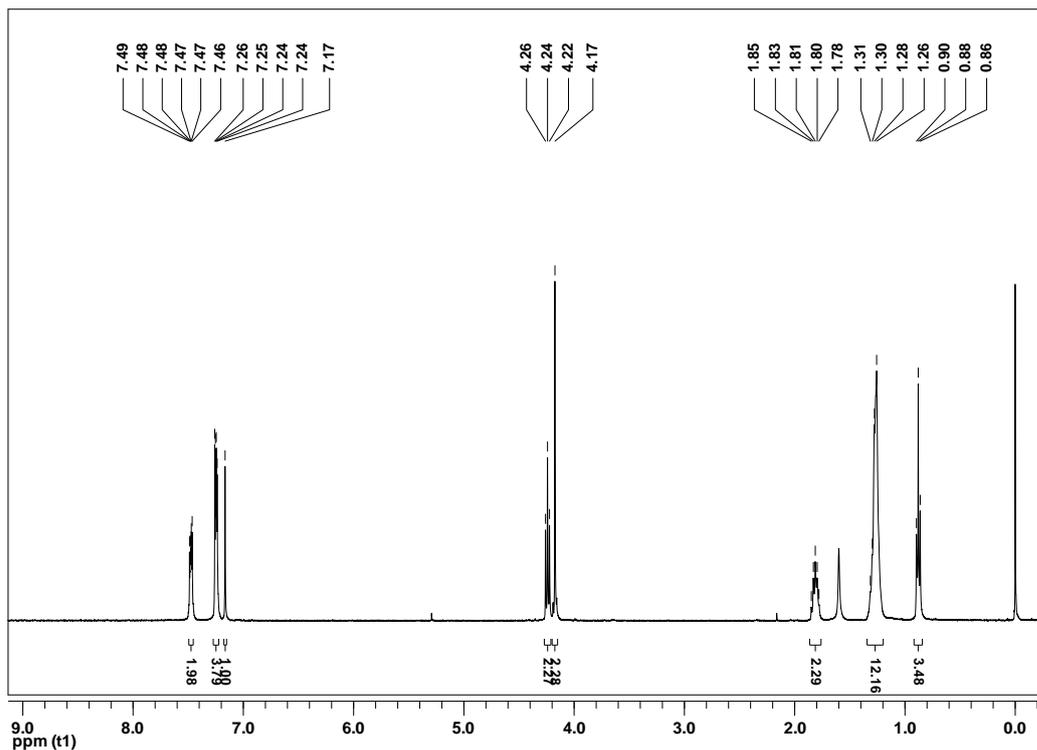


Figura 27: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-octil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3k)**

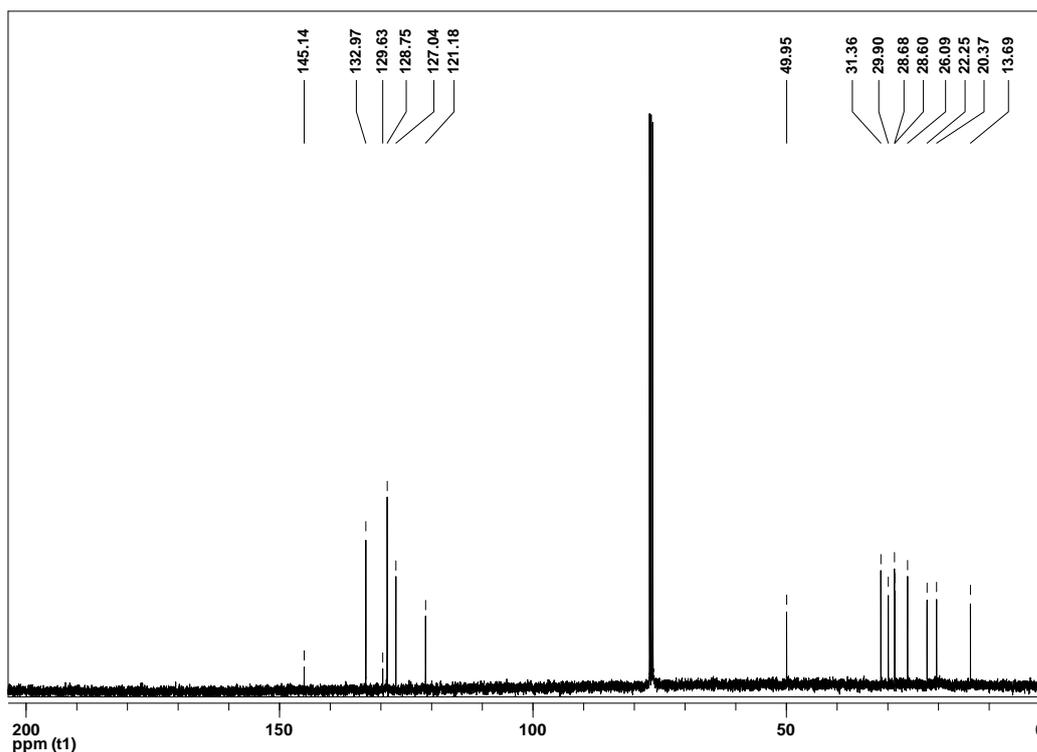


Figura 28: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-octil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3k)**

7. Espectros Seleccionados

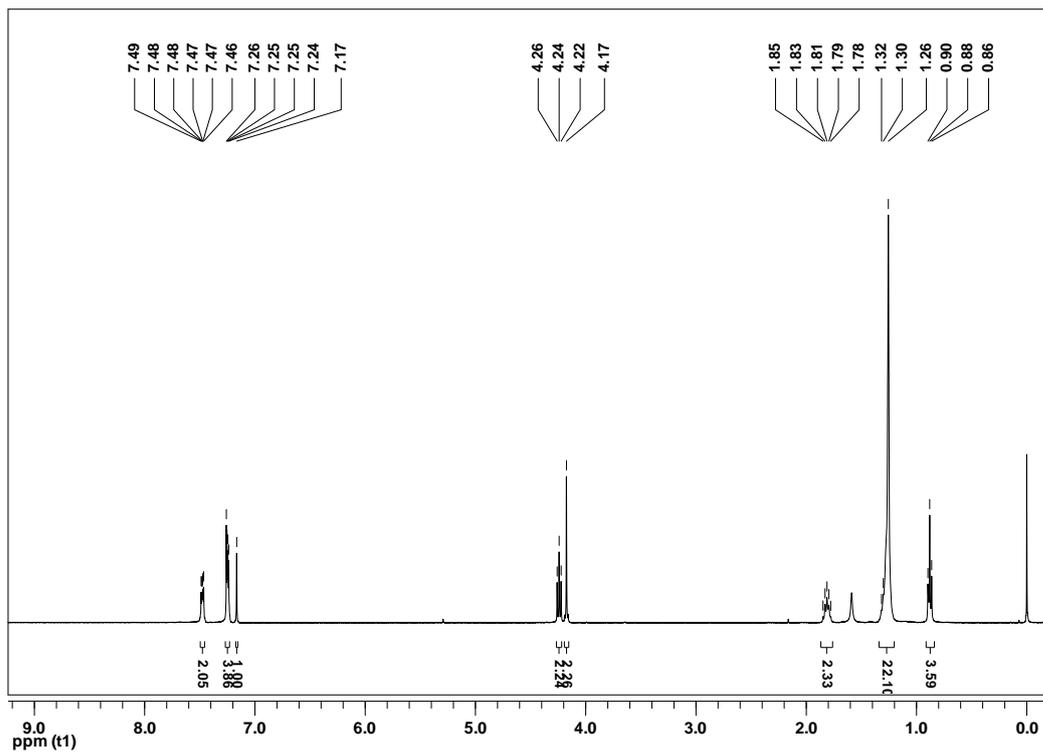


Figura 29: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-dodecil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3I)**

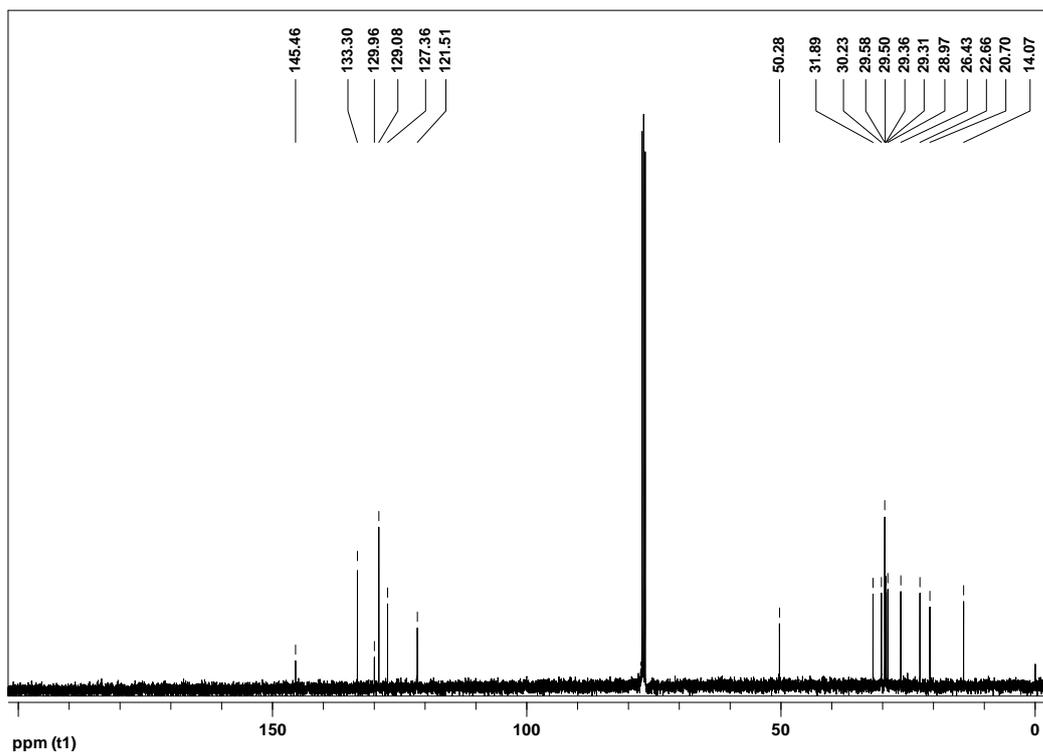


Figura 30: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-dodecil-4-(fenilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3I)**

7. Espectros Seleccionados

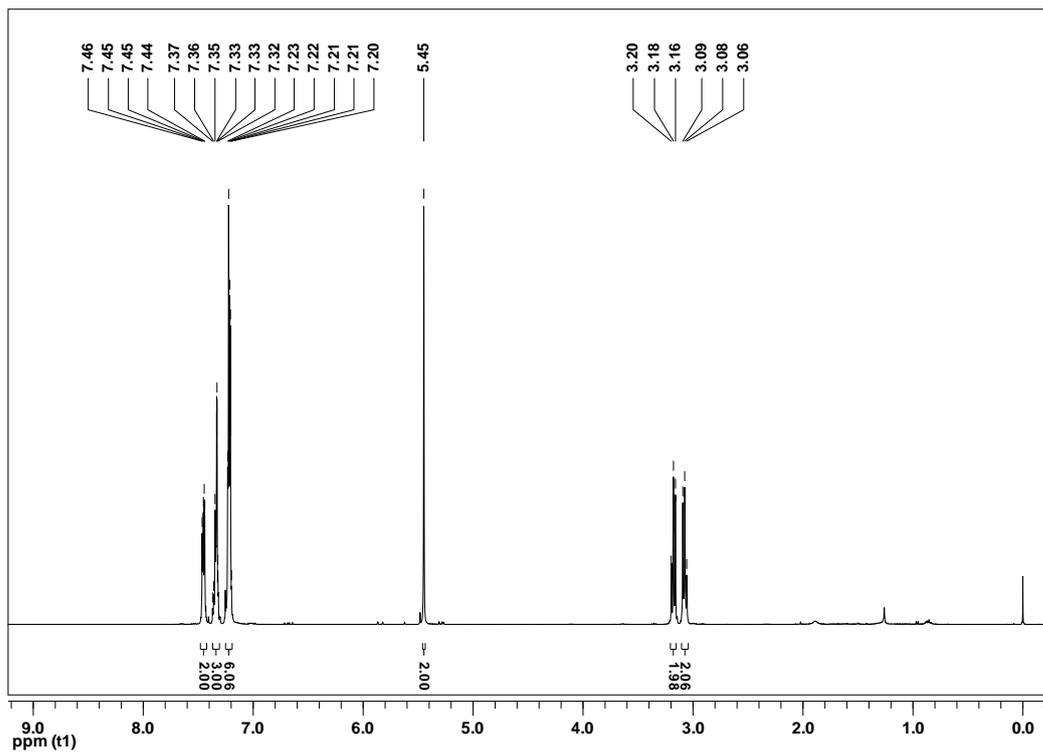


Figura 33: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-(2-(fenilselanil)etil)-1H-1,2,3-triazol (3n)**

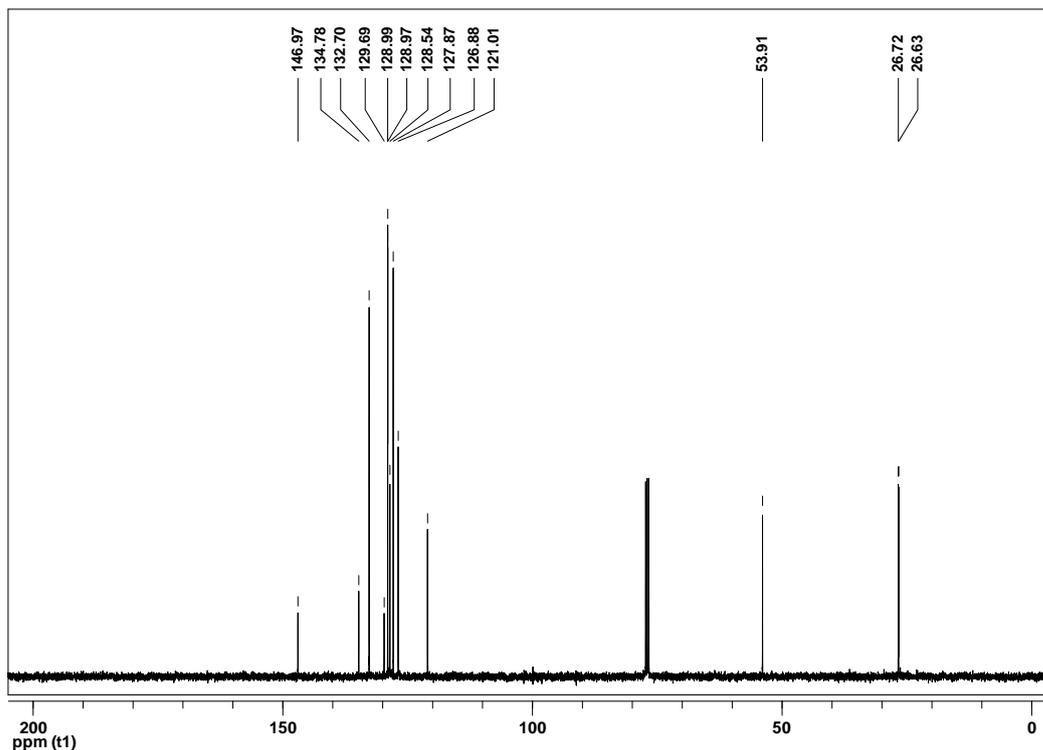


Figura 34: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-(2-(fenilselanil)etil)-1H-1,2,3-triazol (3n)**

7. Espectros Seleccionados

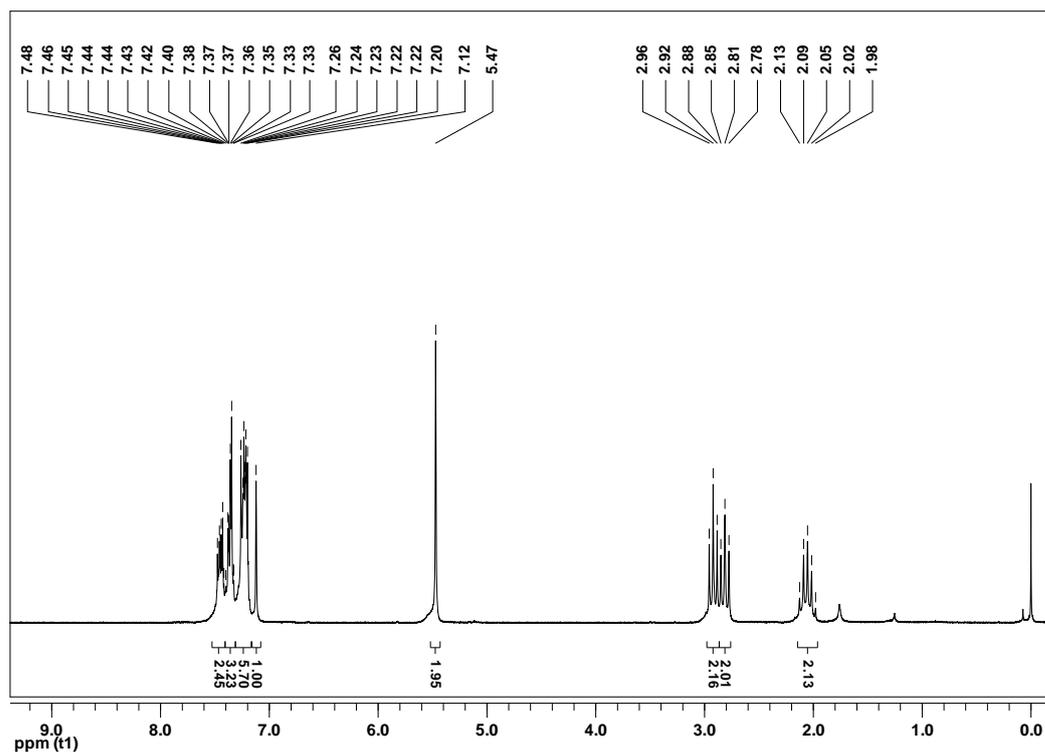


Figura 35: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-(3-(fenilselanil)propil)-1H-1,2,3-triazol (3o)**

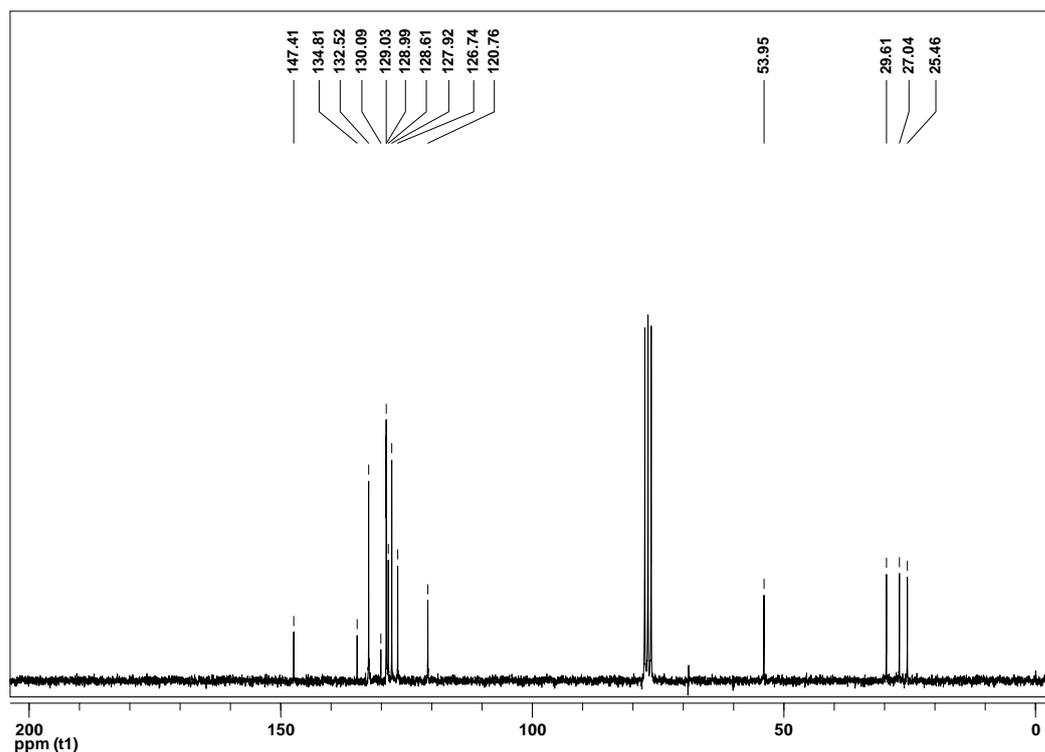


Figura 36: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-(3-(fenilselanil)propil)-1H-1,2,3-triazol (3o)**

7. Espectros Seleccionados

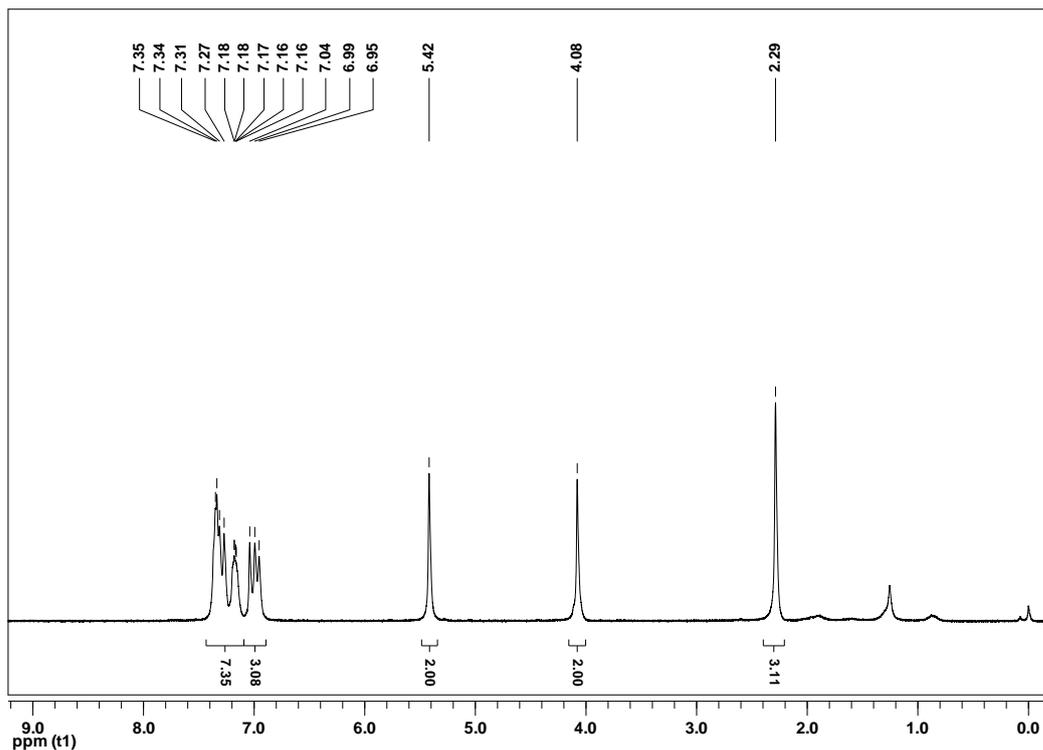


Figura 37: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do **1-benzil-4-(p-tolilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3p)**

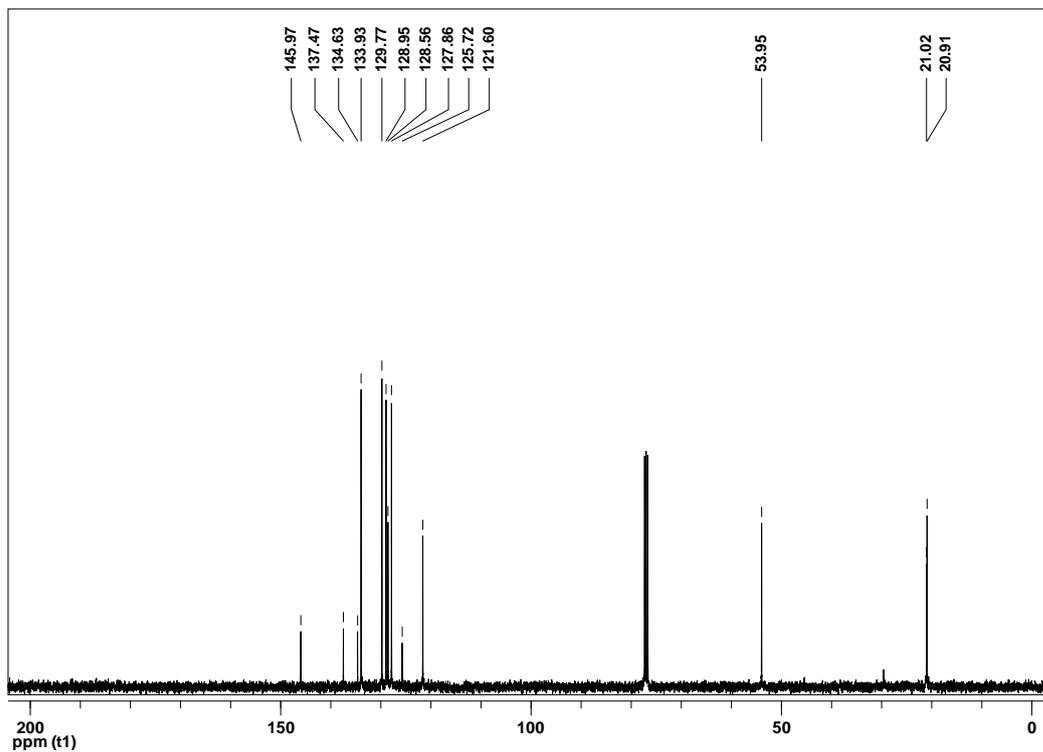


Figura 38: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do **1-benzil-4-(p-tolilselanilmetil)-1H-1,2,3-triazol (3p)**

7. Espectros Seleccionados

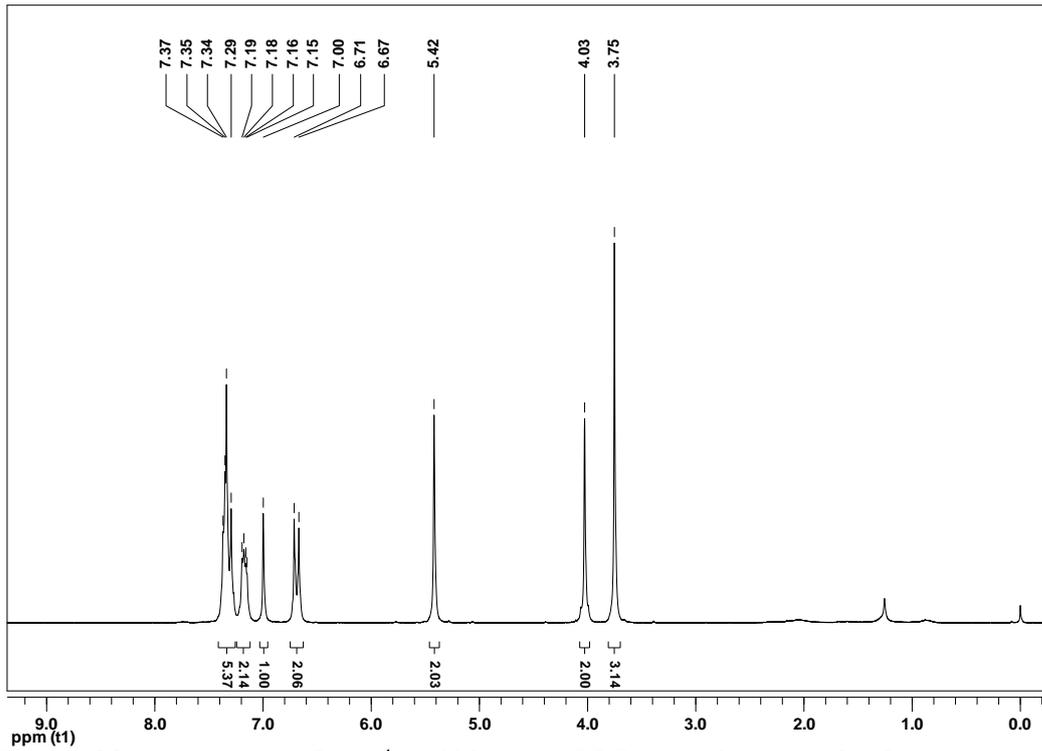


Figura 39: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-((4-metoxifenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3q)**

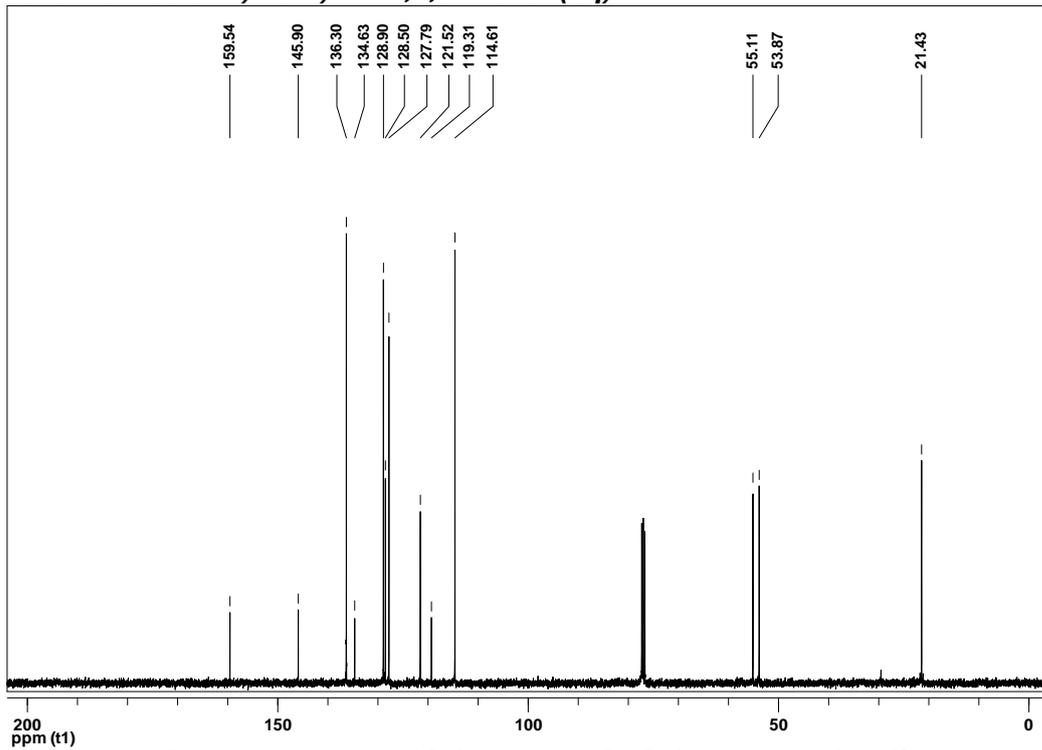


Figura 40: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-((4-metoxifenilselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3q)**

7. Espectros Seleccionados

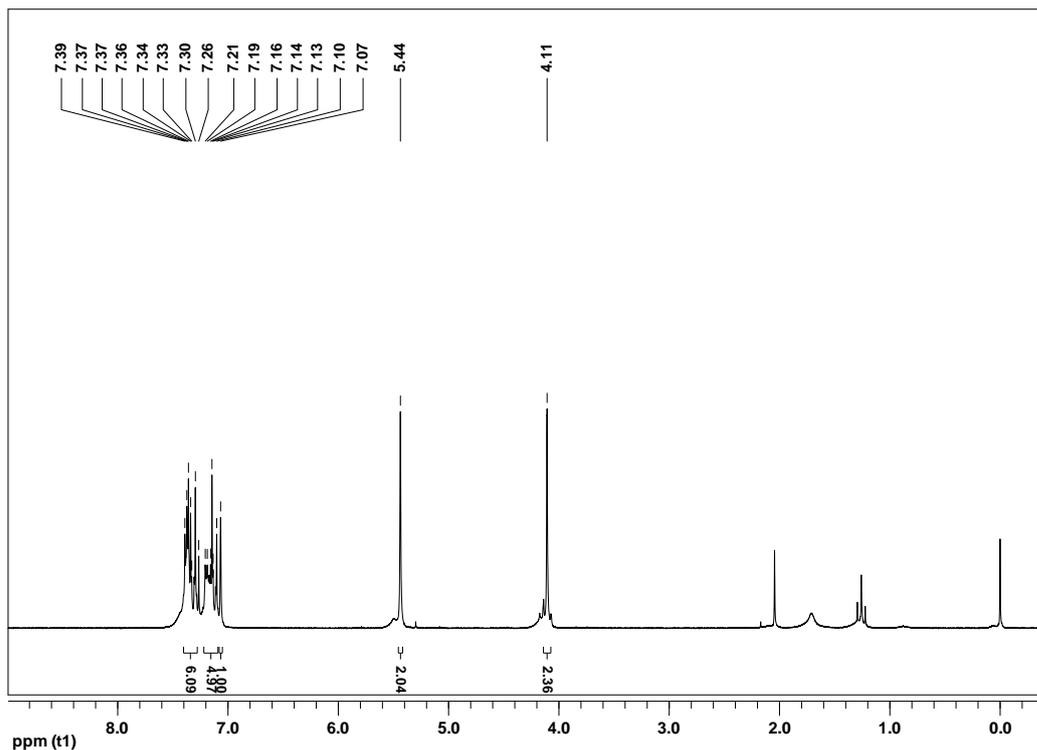


Figura 41: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-((4-clorofenilselanyl)metil)-1H-1,2,3-triazol (3r)**

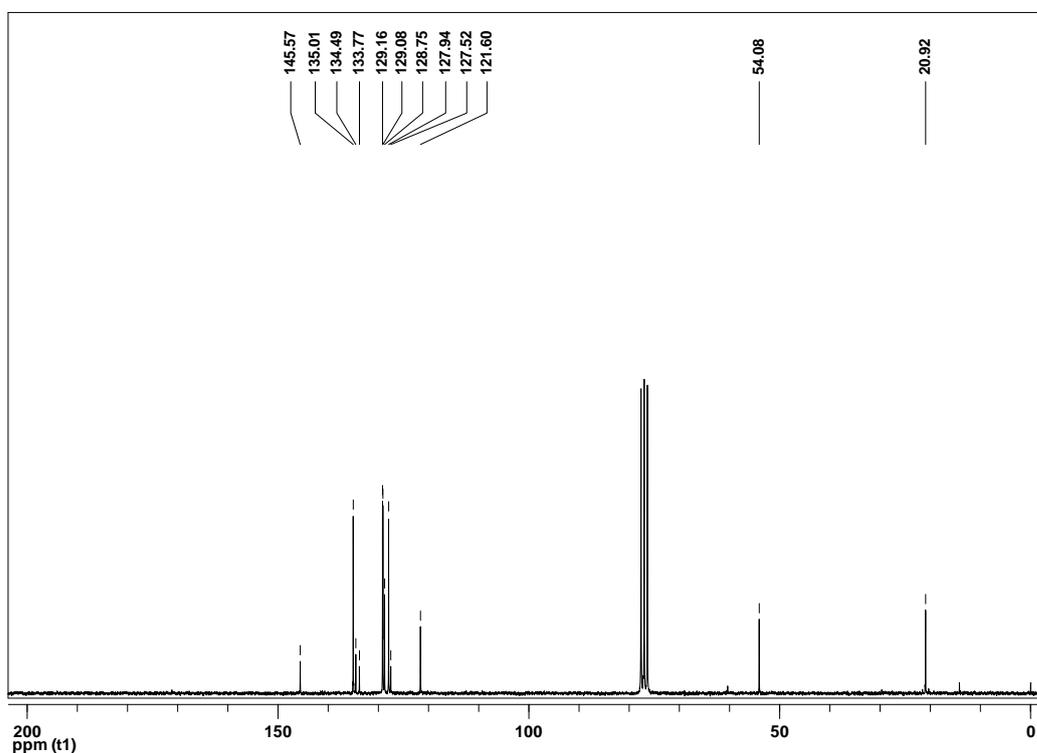


Figura 42: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do **1-benzil-4-((4-clorofenilselanyl)metil)-1H-1,2,3-triazol (3r)**

7. Espectros Seleccionados

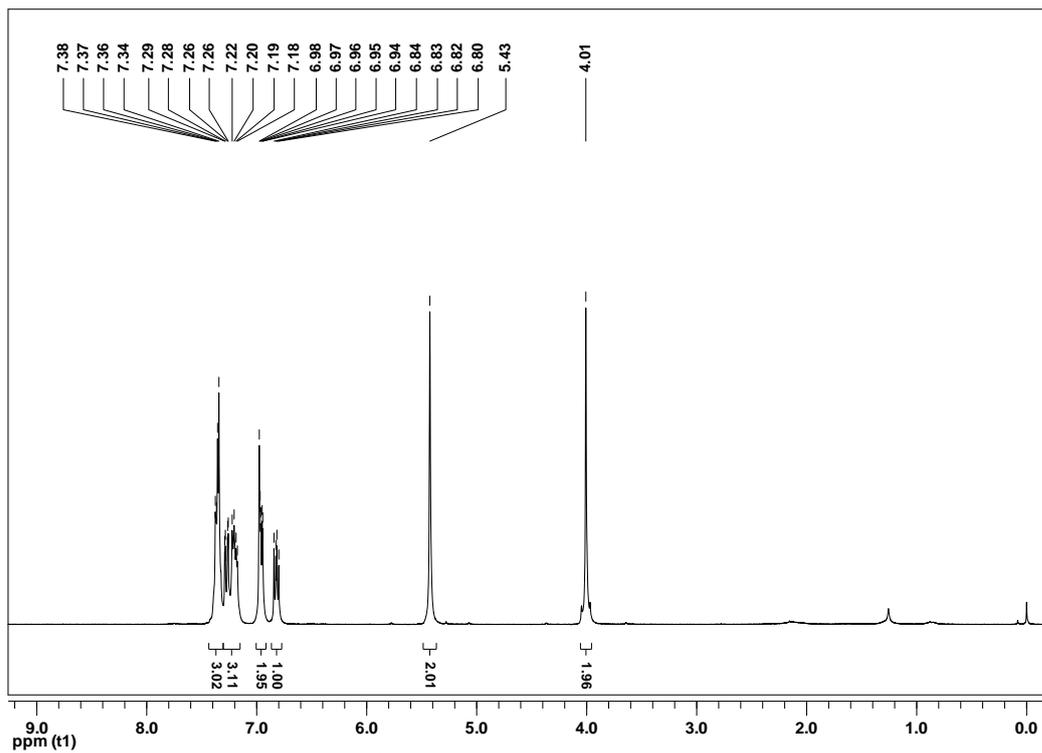


Figura 43: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do 1-benzil-4-((2-tiofenoselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3s)

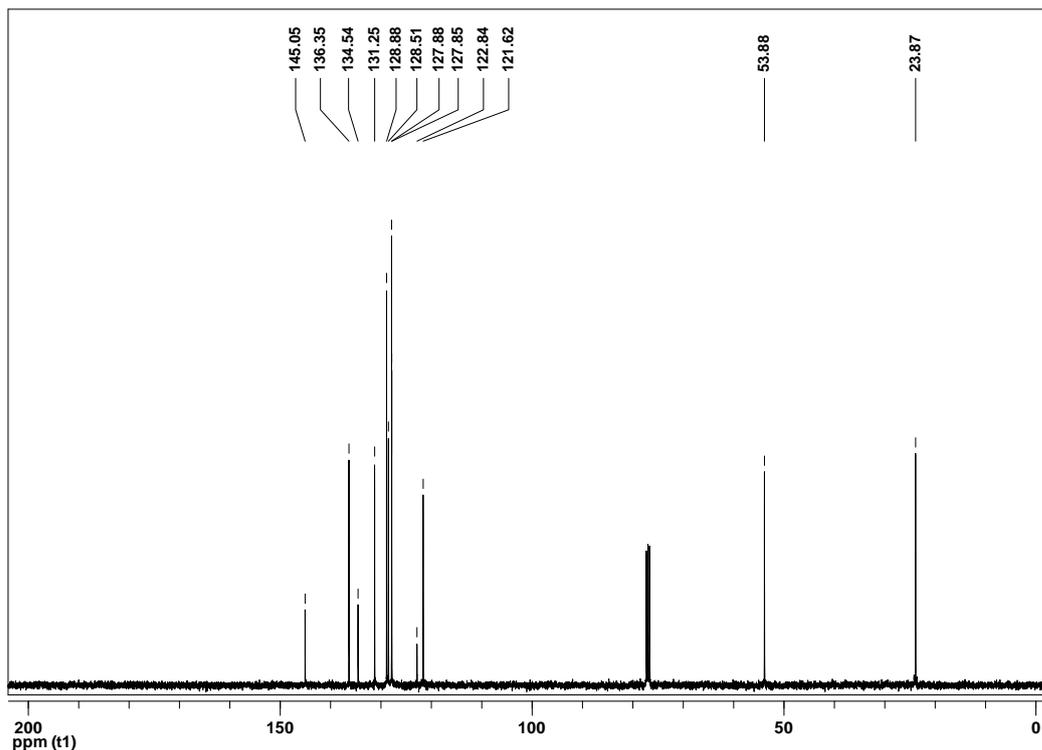


Figura 44: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do 1-benzil-4-((2-tiofenoselanil)metil)-1H-1,2,3-triazol (3s)