



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE ESTEREOSELETIVA DE CALCOGENETOS
VINÍLICOS DE CONFIGURAÇÃO *E* A PARTIR DE
ORGANOTRIFLUOROBORATOS VINÍLICOS**

THIAGO BARCELLOS DA SILVA

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SÍNTESE ESTEREOSSELETIVA DE CALCOGENETOS
VINÍLICOS DE CONFIGURAÇÃO *E* A PARTIR DE
ORGANOTRIFLUOROBORATOS VINÍLICOS**

Por

Thiago Barcellos da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Luiz Braga

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

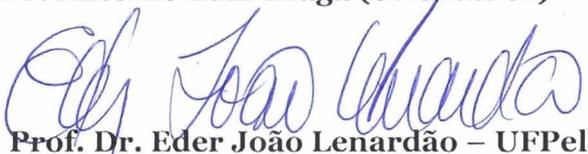
**SÍNTESE ESTEREOSELETIVA DE CALCOGENETOS VINÍLICOS DE
CONFIGURAÇÃO E A PARTIR DE ORGANOTRIFLUOROBORATOS
VINÍLICOS**

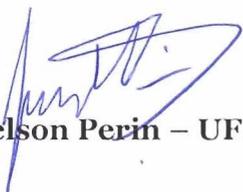
Elaborada por:
Thiago Barcellos da Silva

**Como Requisito Parcial para a Obtenção do Grau de
MESTRE EM QUÍMICA**

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Antonio Luiz Braga (orientador) – UFSM


Prof. Dr. Eder João Lenardão – UFPel


Prof. Dr. Gelson Perin – UFPel

Santa Maria, 28 de fevereiro de 2007

*Aos meus pais, Eduardo e Maristela,
minha eterna gratidão por tudo que
fizeram para que eu pudesse estudar.
Fica aqui o meu reconhecimento e minha
profunda admiração por vocês.*

*À Carine, minha namorada, amiga e
companheira, fonte de incentivo, que esteve
sempre ao meu lado, com seu amor e apoio
incondicional, mesmo nas horas mais difíceis.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Braga um agradecimento especial pela oportunidade e orientação durante o período do Mestrado.

Aos colegas e ex-colegas de laboratório: Wolmar, Paulo, Diogo, Diana, Rodolpho, Priscila, Jasquer, Márcio, Fabrício, Eduardo, Fábio, Graciane, Ricardo, Anna, Letiére, Marcelo, Paulo, Everton, Anderson e Vanessa; colegas e amigos que por mais de dois anos foram convivência diária, o meu muito obrigado pela amizade, parceria, conversas e apoio em todos os momentos deste período.

Aos Professores Eder J. Lenardão e Rogério Freitag, por terem me apresentado a Química Orgânica e incentivado os primeiros passos nesta direção, e principalmente pela amizade e pelos valiosos conselhos.

Ao Márcio, Anna e Marcelo, um agradecimento especial pela dedicação e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório do Prof. Gilson (GZ): Angélica, Diego, Jesus, Rodrigo, Olga, Flávia, Carol, Patrícia, Daniela, Joel, Ricardo, Juliano e Bem Hur, pela amizade e companherismo.

Aos colegas e amigos do Laboratório do Prof. Cláudio: Adriano, Lucas, Franciele e Samuel pela amizade e companherismo.

Aos funcionários, Ademir e Valéria pelo trabalho eficiente frente à Coordenação do PPGQ.

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

Resumo

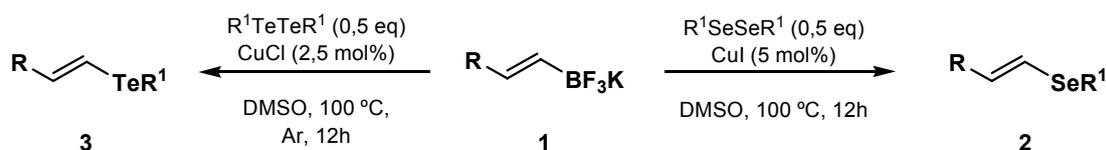
Título: Síntese Estereosseletiva de Calcogenetos Vinílicos de Configuração *E* a partir de Organotrifluoroboratos Vinílicos

Autor: Thiago Barcellos da Silva

Orientador: Prof. Dr. Antonio Luiz Braga

No presente trabalho desenvolveu-se uma nova metodologia sintética para a preparação de selenetos e teluretos vinílicos de configuração *E*.

Efetivamente, através desta metodologia, foi possível preparar os calcogenetos vinílicos com total controle da estereosseletividade, obtendo-se exclusivamente o isômero *E*, em uma única etapa reacional. A reação ocorreu facilmente, a partir de sais de potássio de organotrifluoroboratos vinílicos e o dicalcogeneto correspondente, utilizando sais de cobre(I) como catalisador.



3a	R = Ph; R ¹ = Ph	78%
3b	R = Ph; R ¹ = 4-MeOPh	43%
3c	R = Ph; R ¹ = 4-ClPh	49%
3d	R = Ph; R ¹ = 2-MePh	56%
3e	R = Ph; R ¹ = 2-ClPh	23%
3f	R = Ph; R ¹ = <i>n</i> -Bu	52%
3g	R = 4-BrPh; R ¹ = Ph	63%
3h	R = 4-MePh; R ¹ = Ph	64%
3i	R = 2-MeONaftila; R ¹ = Ph	81%
3j	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ; R ¹ = Ph	28%

1a	R = Ph
1b	R = 4-BrPh
1c	R = 4-MePh
1d	R = 2-MeONaftila
1e	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁

2a	R = Ph; R ¹ = Ph	90%
2b	R = Ph; R ¹ = 4-MeOPh	98%
2c	R = Ph; R ¹ = 4-ClPh	84%
2d	R = Ph; R ¹ = 2-MePh	72%
2e	R = Ph; R ¹ = 2-ClPh	44%
2f	R = Ph; R ¹ = CH ₂ Ph	48%
2g	R = Ph; R ¹ = <i>n</i> -Bu	53%
2h	R = Ph; R ¹ = <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	45%
2i	R = 4-BrPh; R ¹ = Ph	78%
2j	R = 4-MePh; R ¹ = Ph	80%
2l	R = 2-MeONaftila; R ¹ = Ph	70%
2m	R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ; R ¹ = Ph	80%

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Santa Maria, Janeiro de 2007

Abstract

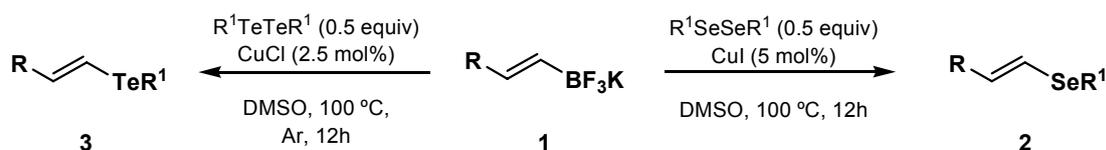
Title: **Stereoselective Synthesis of Vinyl Chalcogenides with *E* Configuration from Vinyl Organotrifluoroborates**

Author: Thiago Barcellos da Silva

Academic Advisor: Prof. Dr. Antonio Luiz Braga

In the work presented herein, a new methodology for the synthesis of vinyl selenides and tellurides with *E* configuration has been developed.

Indeed, the vinyl chalcogenides was obtained with total control of stereoselectivity by a simple one-pot procedure, providing exclusively the *E* isomers. The reaction proceeded very simple, from potassium vinyl(organo)trifluoroborate salts and the correspondent diorgano dichalcogenide, using copper(I) salts as catalyst.



3a R = Ph; R ¹ = Ph	78%
3b R = Ph; R ¹ = 4-MeOPh	43%
3c R = Ph; R ¹ = 4-ClPh	49%
3d R = Ph; R ¹ = 2-MePh	56%
3e R = Ph; R ¹ = 2-ClPh	23%
3f R = Ph; R ¹ = <i>n</i> -Bu	52%
3g R = 4-BrPh; R ¹ = Ph	63%
3h R = 4-MePh; R ¹ = Ph	64%
3i R = 2-MeONaphthyl; R ¹ = Ph	81%
3j R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ; R ¹ = Ph	28%

1a R = Ph
1b R = 4-BrPh
1c R = 4-MePh
1d R = 2-MeONaphthyl
1e R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁

2a R = Ph; R ¹ = Ph	90%
2b R = Ph; R ¹ = 4-MeOPh	98%
2c R = Ph; R ¹ = 4-ClPh	84%
2d R = Ph; R ¹ = 2-MePh	72%
2e R = Ph; R ¹ = 2-ClPh	44%
2f R = Ph; R ¹ = CH ₂ Ph	48%
2g R = Ph; R ¹ = <i>n</i> -Bu	53%
2h R = Ph; R ¹ = <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	45%
2i R = 4-BrPh; R ¹ = Ph	78%
2j R = 4-MePh; R ¹ = Ph	80%
2l R = 2-MeONaphthyl; R ¹ = Ph	70%
2m R = <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ; R ¹ = Ph	80%

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Master Dissertation in Chemistry
Santa Maria, February 2007

Índice

<i>Agradecimentos</i>	vi
<i>Resumo</i>	vii
<i>Abstract</i>	viii
<i>Lista de Tabelas</i>	xi
<i>Lista de Figuras</i>	xii
<i>Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos</i>	xiii

Introdução e Objetivos	2
-------------------------------------	---

Capítulo 1. Revisão da Literatura

1.1 Reatividade e aplicação sintética de selenetos e teluretos vinílicos.....	6
1.1.1 Desprotonação/alquilação de selenetos vinílicos	6
1.1.2 Selenetos vinílicos em reações de cicloadição	7
1.1.3 Teluretos vinílicos em reações de transmetalização telúrio-metal	8
1.1.4 Teluretos vinílicos em reações de acoplamento catalisadas por paládio ...	10
1.2 Preparação estereosseletiva de selenetos e teluretos vinílicos de configuração <i>E</i>	12
1.2.1 Preparação de selenetos e teluretos vinílicos de configuração <i>E</i> através de reações de Wittig-Horner	12
1.2.2 Preparação de selenetos e teluretos vinílicos através da substituição nucleofílica de haletos de vinila	14
1.2.3 Selenetos e teluretos vinílicos de configuração <i>E</i> preparados a partir de outros organometálicos vinílicos	16
1.2.3.1 <i>Transmetalização com reagentes de zircônio</i>	16
1.2.3.2 <i>Transmetalização com reagentes de alumínio</i>	18
1.2.3.3 <i>Selenetos e teluretos vinílicos via intermediários organometálicos de Pd e Cu</i>	19
1.2.4 Selenetos e teluretos vinílicos de configuração <i>E</i> via química de boro.....	21

Capítulo 2 . Apresentação e Discussão dos Resultados

2.1 Preparação dos Calcogenetos Vinílicos de Configuração <i>E</i>	24
2.1.1 <i>Estudo das melhores condições reacionais para a preparação dos calcogenetos vinílicos de configuração E</i>	25
2.1.2 <i>Síntese de diferentes exemplos de selenetos e teluretos vinílicos de configuração E, e discussão dos dados de RMN</i>	32

Considerações Finais, Conclusões e Perspectivas	43
--	----

Capítulo 3. Parte Experimental

3.1 Materiais e Métodos	46
3.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	46
3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho	46
3.1.3 Ponto de Fusão	47
3.1.4 Rota-evaporadores	47
3.1.5 Solventes e Reagentes	47
3.2 Procedimentos Experimentais	48
3.2.1 Procedimento geral para a preparação de disselenetos e diteluretos de diorganoila	48
3.2.2 Procedimento geral para a preparação dos trans-trifluoroboratos vinílicos de potássio	48
3.2.3 Procedimento geral para a preparação de selenetos vinílicos de configuração E (2a-m)	49
3.2.3.1 (E)-1-(selenofenil)-estireno (2a)	49
3.2.3.2 (E)-1-[seleno(4-metóxi)fenil] estireno (2b)	49
3.2.3.3 (E)-1-[seleno(4-cloro)fenil] estireno (2c)	50
3.2.3.4 (E)-1-[seleno(2-metil)fenil] estireno (2d)	50
3.2.3.5 (E)-1-[seleno(2-cloro)fenil] estireno (2e)	50
3.2.3.6 (E)-1-(selenobenzil) estireno (2f)	51
3.2.3.7 (E)-1-(selenobutil) estireno (2g)	51
3.2.3.8 (E)-1-(selenododecil) estireno (2h)	51
3.2.3.9 (E)-1-(selenofenil)-4-bromo-estireno (2i)	52
3.2.3.10 (E)-1-(selenofenil)-4-metil-estireno (2j)	52
3.2.3.11 (E)-1-(selenofenil, 2-(6-metóxi-naftil)-eteno (2l)	52
3.2.3.12 (E)-1-(selenofenil)-hept-1-eno (2m)	53
3.2.4 Procedimento geral para a preparação de teluretos vinílicos de configuração E (3a-j)	53
3.2.4.1 (E)-1-(telurofenil) estireno (3a)	53
3.2.4.2 (E)-1-[teluro(4-metóxi)fenil] estireno (3b)	54
3.2.4.3 (E)-1-[teluro(4-cloro)fenil] estireno (3c)	54
3.2.4.4 (E)-1-[teluro(2-metil)fenil] estireno (3d)	54
3.2.4.5 (E)-1-[teluro(2-cloro)fenil] estireno (3e)	55
3.2.4.6 (E)-1-(telurobutil) estireno (3f)	55
3.2.4.7 (E)-1-(telurofenil)-4-bromo-estireno (3g)	55
3.2.4.8 (E)-1-(telurofenil)-4-metil-estireno (3h)	56
3.2.4.9 (E)-1-(telurofenil)-2-(6-metóxinafitil)-estireno (3i)	56
3.2.4.10 (E)-1-(telurofenil)hept-1-eno (3j)	56

Referências Bibliográficas 58

Capítulo 4. Espectros Seleccionados..... 63

Lista de Tabelas

Tabela 1. Efeito do sistema catalisador/solvente na obtenção do seleneto vinílico 2a	27
Tabela 2. Efeito do sistema catalisador/solvente na obtenção do teluretos vinílico 3a	30
Tabela 3. Efeito do sistema catalisador/solvente na obtenção do sulfeto vinílico 4a	32
Tabela 4. Selenetos vinílicos (2a-m) preparados a partir de vinil trifluoroboratos de potássio e disselenetos de diorganoíla	34
Tabela 5. Teluretos vinílicos (3a-j) preparados a partir de vinil trifluoroboratos de potássio e diteluretos de diorganoíla	36

Lista de Figuras

Figura 1.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto 2a	28
Figura 2.	Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto 2a	29
Figura 3.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto 3a	31
Figura 4.	Espectro de RMN ^1H do seleneto vinílico 2b em CDCl_3 a 400 MHz	37
Figura 5.	Espectro de RMN ^1H do telureto vinílico 3b em CDCl_3 a 300 MHz	39
Figura 6.	Espectro de RMN ^{13}C do composto 2b em CDCl_3 a 100 MHz	40
Figura 7.	Espectro de RMN ^{13}C do composto 3b em CDCl_3 a 75,5 MHz	40
Figura 8.	Espectro de RMN COSY ^1H - ^1H do composto 2b em CDCl_3 a 400 MHz	41

Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos

Ar	grupo arila
DCM	dicloro metano
DIBAL-H	Hidreto de diisobutilalumínio
DMF	<i>N,N</i> - dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
Et	grupo etila
HMPA	hexametilfosforamida
Hz	Hertz
<i>J</i>	constante de acoplamento (Hz)
KDA	diisopropilamina de potássio
LDA	diisopropilamina de lítio
MeCN	acetonitrila
<i>n</i> -Bu	grupo <i>n</i> -butila
°C	graus Celsius
p.f.	ponto de fusão
Ph	grupo fenila
RMN ¹³ C	ressonância magnética nuclear de carbono - 13
RMN ¹ H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
t.a.	temperatura ambiente
THF	tetraidrofurano
δ	deslocamento químico (ppm)

Introdução e Objetivos

Introdução e Objetivos

Compostos orgânicos de sêlenio e telúrio vêm sendo extensivamente estudados e utilizados em síntese orgânica, e este fato pode ser observado pelo grande número de livros e artigos de revisão sobre o assunto.¹ Aliada a aplicabilidade sintética, estes compostos vêm despertando um grande interesse do ponto de vista farmacológico.²

Dentre as diversas classes de compostos organocalcogênicos estudados e preparados até hoje, os selenetos e teluretos vinílicos destacam-se pela sua versatilidade sintética, o que os tornam importantes intermediários na síntese orgânica. Este grande potencial sintético pode ser atribuído à combinação entre a reatividade do átomo de calcogênio (estabiliza tanto cargas positivas, quanto cargas negativas vizinhas a ele) e, particularmente, à reatividade associada à ligação dupla carbono-carbono. Estas propriedades os tornam particularmente interessantes na formação estereosseletiva de novas ligações carbono-carbono.

Os Selenetos vinílicos, por exemplo, são empregados na obtenção de compostos carbonílicos e principalmente na preparação estereosseletiva de olefinas altamente substituídas,³ sendo mais recentemente utilizados como

¹ (a) Patai, S.; Rappoport, Z. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* Vol. 1, Wiley: Chichester 1986. (b) Patai, S. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; Wiley: New York, 1987; Vol. 2. (c) Petragnani, N. In *Tellurium in Organic Synthesis*; Academic Press: London, 1994. (d) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, 33, 66. (e) Petragnani, N.; Lo, W-L. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 415. (f) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897. (g) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1.

² (a) Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. In *Selenium in Natural Products Synthesis*, CIS, Inc.: Pennsylvania 1984. (b) Krief, A.; Derock, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3083. (c) Klayman, D. L.; Günter, W. H. H. In *Organoselenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York, 1973. (d) Shamberger, R. J. *Biochemistry of Selenium*, Plenum Press: New York, 1983. (e) May, S. W.; Pollock, S. H. *Drugs* **1998**, 56, 959-964. (f) Mugeshe, G.; du Mont, W. -W; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2125-2179. (g) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255-6286.

³ (a) Comasseto, J. V.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131. (b) Comasseto, J. V. *Reviews on Heteroatom. Chem.* **1993**, 9, 61. (c) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373.

dienófilos na obtenção de heterocíclicos, como isoxazolidinas,⁴ pirrolidinas⁵ e isoxazóis.⁶

Entretanto, nos últimos anos, o interesse voltou-se aos teluretos vinílicos, uma vez que estes são intermediários sintéticos bastante versáteis, por permitirem reações de transmetalização e reações de acoplamento, catalisadas por paládio.⁷ Devido a grande aplicabilidade desses compostos, os mesmos foram empregados, com sucesso, na síntese total de produtos naturais como a Macrolactina A,⁸ Ácido Montipórico B,⁹ Gimnodimina¹⁰ e Ácidos Poliacetilênicos.¹¹

A grande aplicação de calcogenetos vinílicos em síntese orgânica fez com que surgissem vários métodos de preparação desta classe de compostos.^{3,7b,c} Estas metodologias envolvem espécies de selênio e telúrio eletrofílicas, nucleofílicas e radicalares, sendo que a maioria está baseada em reações de adição destas espécies a ligação C≡C de acetilenos. Além destas, as reações do tipo Wittig,¹² também têm sido muito utilizadas para a obtenção de calcogenetos vinílicos. Porém, essas reações levam à formação de misturas de estereoisômeros (**Z/E**) em diversas proporções ou exclusivamente ao isômero **Z**.

A preparação de calcogenetos vinílicos de configuração **E** foram muito menos estudadas em comparação ao isômero **Z**, e as metodologias mais usuais para a preparação estereosseletiva do isômero **E**, envolvem reações do tipo Wittig-Horner e a substituição nucleofílica de haletos vinílicos.

Aproveitando a experiência do nosso grupo de pesquisa na química de organocalcogênios e, em especial, calcogenetos vinílicos, objetivou-se durante

⁴ Samuilov, Y. D.; Soloveva, S. E.; Konovalov, A. I.; Mannafov, T. G. *Zh. Org. Khim.* **1979**, *15*, 243.

⁵ (a) Pearson, W. H.; Stevens, E. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9812. (b) Pearson, W. H.; Szura, D. P.; Postich, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1329. (c) Pearson, W. H.; Clark, R. B. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7669

⁶ Sheng, S.; Liu, X.; Xu, Q.; Song, C. *Synthesis* **2003**, 2763.

⁷ (d) Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731. (e) Lüttke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032. (f) Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1613.

⁸ Marino, J. P.; McClure, M. S.; Holub, D. P.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664.

⁹ Stefani, H. A.; Costa, I. M.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9215.

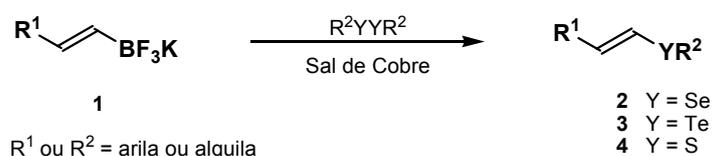
¹⁰ Yang, J.; Cohn, S. T.; Romo, D. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 763.

¹¹ (a) Zeni, G.; Panatieri, R. B.; Lissner, E.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 819. (b) Alves, D.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8761.

¹² Silveira, C. C.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Braga, A. L. *Phosphorus Sulfur Silicon* **2001**, *172*, 55.

este trabalho de Mestrado o desenvolvimento de uma nova metodologia, simples e eficaz, da qual pudéssemos obter os calcogenetos vinílicos em bons rendimentos e com o total controle da estereosseletividade, visando-se a obtenção exclusiva do isômero **E**.

Para tanto, utilizou-se como estratégia a reação entre sais de potássio de organotrifluoroboratos vinílicos de configuração **E**, e dicalcogenetos de diorganoíla, na presença de quantidade catalítica de sais de cobre, como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1

Os organotrifluoroboratos de potássio surgiram como uma alternativa aos correspondentes ácidos e ésteres borônicos, e apresentam como vantagens, um maior caráter nucleofílico ao carbono ligado ao átomo de boro, e são bastante estáveis ao ar e umidade. Estes compostos são facilmente preparados a partir de ácidos borônicos pela adição de KHF_2 , e são isolados em altos rendimentos e pureza.¹³

¹³ (a) Vedejs, E.; Chapman, R. W.; Fields, S. C.; Lin, S.; Schrimpf, M. R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020. (b) Petasis, N. A.; Yudin, A. K.; Zavialov, I. A.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *Synlett* **1997**, 606. (c) Molander, G. A.; Figueroa, R. *Aldrichimica Acta* **2005**, *38*, 49. (d) Darses, S.; Genet, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313.

CAPITULO 1

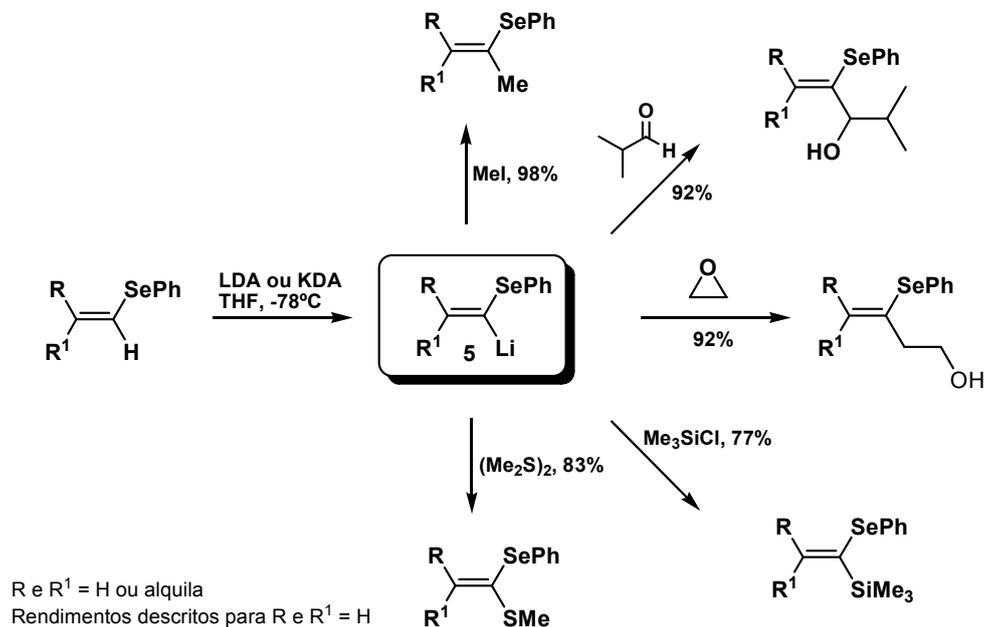
Revisão da Literatura

Neste capítulo, serão mostrados alguns exemplos da aplicação sintética dos selenetos e teluretos vinílicos e, devido ao grande número de metodologias que levam a formação de selenetos e teluretos vinílicos, sendo a maioria de configuração **Z**, serão revisados somente os métodos descritos para a obtenção de selenetos e teluretos vinílicos de configuração **E**.

1.1 Reatividade e aplicação sintética de selenetos e teluretos vinílicos

1.1.1 Desprotonação/alquilação de selenetos vinílicos

A capacidade que o átomo de selênio possui de estabilizar cargas negativas, possibilita que os selenetos vinílicos sejam desprotonados no carbono α ao selênio, por bases fortes e impedidas, como LDA e KDA. O carbânion vinílico **5** formado pode reagir com diferentes eletrófilos, como por exemplo, haletos alquílicos primários, epóxidos, aldeídos ou cetonas,¹⁴ como mostrado no Esquema 2.

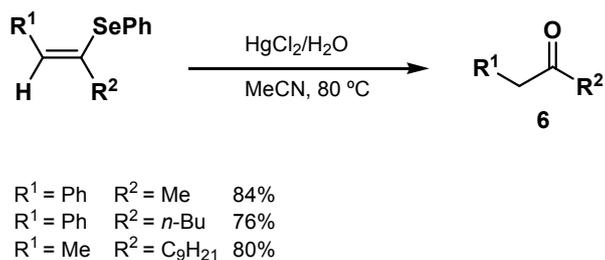


Esquema 2

¹⁴ Raucher, S.; Koolpe, G. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3794.

Os passos de desprotonação/alquilação ocorrem com retenção de configuração, quando KDA é utilizado como base, porém, em alguns casos misturas de isômeros *E/Z* são observados quando LDA é utilizado.

Os produtos formados são de grande potencial sintético, uma vez que os selenetos vinílicos podem ser hidrolisados ao composto carbonílico correspondente **6**¹⁵ na presença de sais de mercúrio¹⁶ (Esquema 3) ou ácidos fortes.¹⁷



Esquema 3

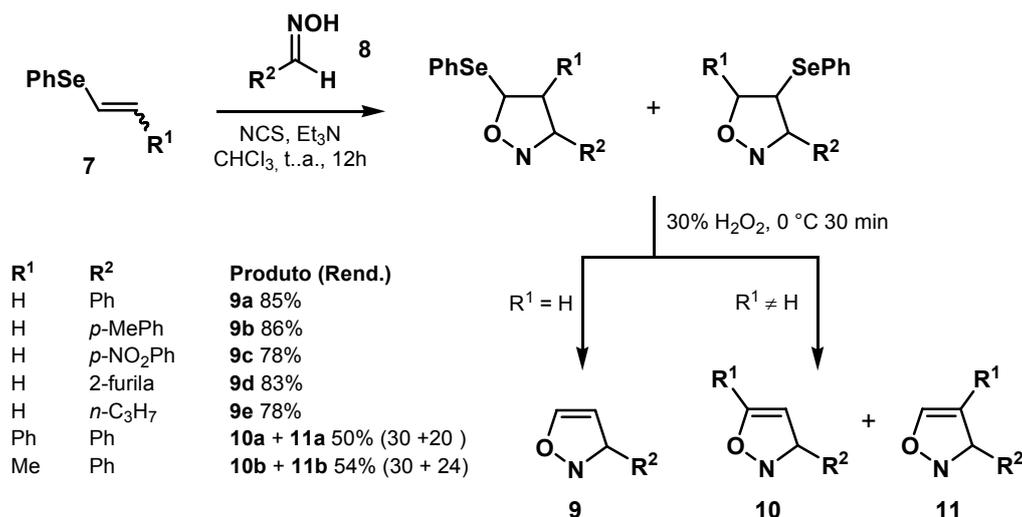
1.1.2 Selenetos vinílicos em reações de cicloadição

Selenetos vinílicos podem ser empregados em reações de cicloadição, proporcionando a síntese de heterocíclicos. Recentemente, foi descrita a síntese de isoxasois substituídos na posição 3, utilizando selenetos vinílicos como dienófilos.⁶ Neste trabalho, os selenetos vinílicos **7** reagem com diferentes hidróxilaminas **8** em uma reação 1,3-dipolar. Subseqüente oxidação – eliminação do grupamento PhSe, em uma única etapa reacional, leva a formação dos correspondentes isoxasois (Esquema 4).

¹⁵ (a) Hevesi, L.; Piquard, J.-L.; Wautier, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 870. (b) McClelland, R. A.; Leung, M. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 187.

¹⁶ Petraghani, N.; Rodrigues, R.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 281.

¹⁷ Piquard, J. L.; Hevesi, L. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1901



Esquema 4

1.1.3 Teluretos vinílicos em reações de transmetalização telúrio-metal

Uma das transformações mais atrativas atribuídas aos teluretos vinílicos é a habilidade com que estes compostos realizam reações de transmetalização telúrio – metal com diferentes reagentes organometálicos. A reação de transmetalização fornece o organometálico vinílico correspondente, que pode reagir com vários eletrófilos, tais como, compostos carbonílicos,¹⁸ sistemas α,β -insaturados¹⁹ ou epóxidos,²⁰ levando a formação de alquenos funcionalizados, mantendo a estereoquímica do telureto vinílico inicial.

Uma das reações mais empregadas e estudadas é a troca telúrio-lítio. O potencial desta reação pode ser exemplificado na obtenção de ácidos e ésteres α,β -insaturados.²¹ Os ácidos carboxílicos são obtidos pela captura de CO₂ pelo ânion vinílico e, após extração em meio ácido, os correspondentes ácidos são obtidos entre 55 e 79% de rendimento. Já os ésteres são obtidos em rendimento comparáveis aos dos ácidos (60-80%), através de procedimento

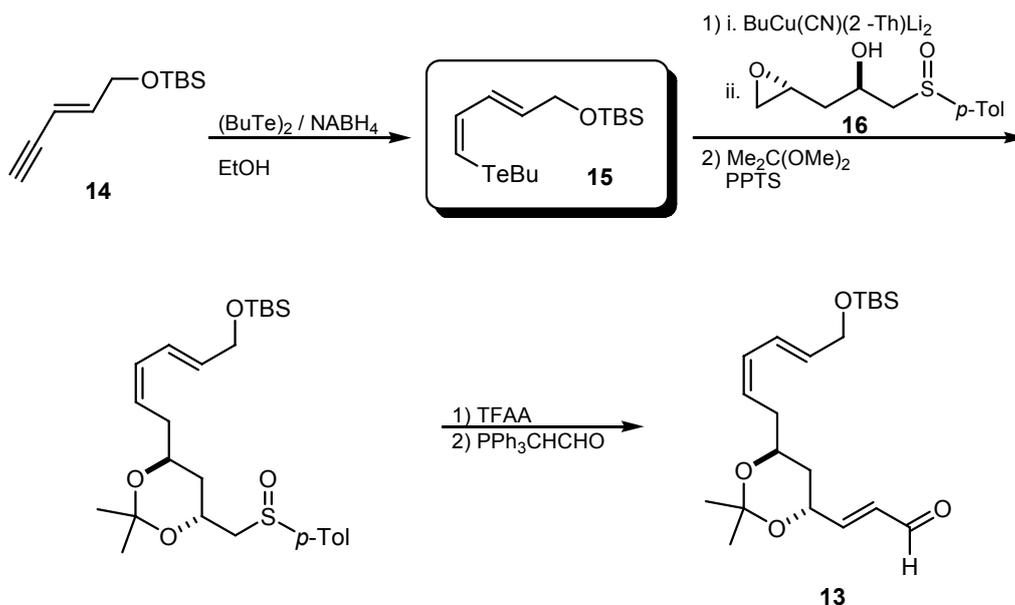
¹⁸ Barros, S. M.; Comasseto, J. V.; Barriol, J. N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7353.

¹⁹ Hirro, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Miyoshi, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 11, 1187.

²⁰ Marino, J. P.; Tucci, F. C.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1993**, 761.

²¹ Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, P. G., Jr.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7623.

configuração **Z/Z**. Inicialmente, o telureto vinílico **15** de configuração **Z**, obtido por hidroteluração do acetileno **14**, foi transmetalado com um cianocuprato de ordem superior, levando a formação do cuprato vinílico **Z**, o qual reage com o epóxido quiral **16**. Após subseqüentes transformações o fragmento **13** é obtido como um único isômero (Esquema 7).



1.1.4 Teluretos vinílicos em reações de acoplamento catalisadas por paládio

Os teluretos vinílicos podem ainda atuar em reações de acoplamento, de maneira similar aos haletos e triflatos vinílicos, em reações do tipo Sonogashira,²³ Heck,²⁴ Suzuki²⁵ e Stille.²⁶

Existem algumas vantagens de se utilizar teluretos vinílicos, como fácil acessibilidade através de reações estereosseletivas, não há isomerização da dupla ligação durante a reação, e principalmente por estas reações de

²³ (a) Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4619. (b) Zeni, G.; Menezes, P. H.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2001**, *9*, 1473.

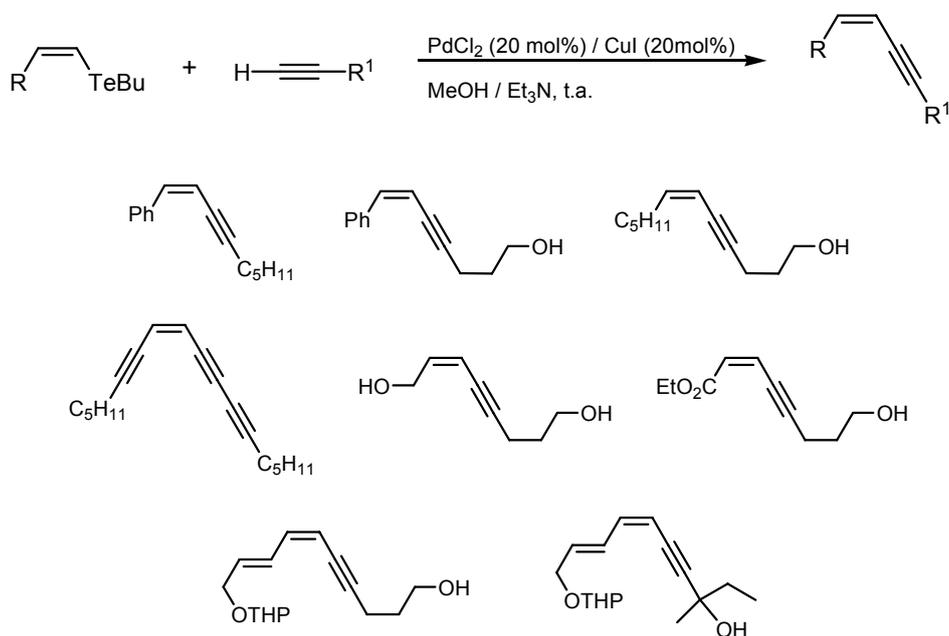
²⁴ Nishibayashi, Y.; Cho, S. C.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 197.

²⁵ Kang, S.-K.; Hong, Y.-T.; Kim, D.-H.; Lee, S.-H. *J. Chem. Res.* **2001**, 283.

²⁶ Kang, S.-K.; Lee, S.-W.; Ryu, H.-C. *Chem. Commun.* **1999**, 2117.

acoplamento quando utilizados teluretos vinílicos suportarem grupos funcionais sensíveis e condições reacionais mais brandas.^{7a,b}

A síntese de eninos e enediínicos pode ser obtida através da reação de acoplamento entre teluretos vinílicos e acetilenos em uma reação tipo-Sonogashira (Esquema 8).²⁷ Os produtos são obtidos em bons rendimentos e com retenção de configuração. Esta aplicação sintética é de grande valor, uma vez que, a unidade enediíno encontra-se presente em um grande número de antibióticos naturais, tais como Espermicina, Calichemicina, Dinemicina, entre outros.²⁸



Esquema 8

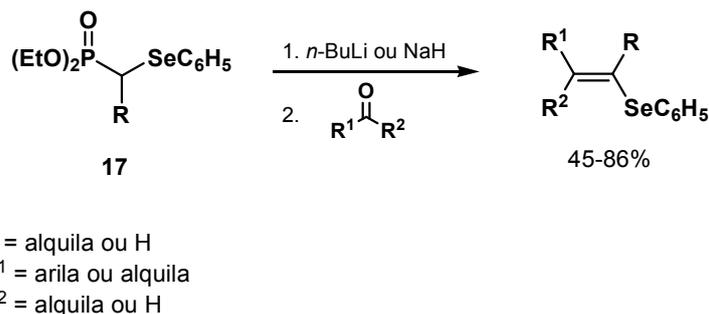
²⁷ (a) Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40,4619. (b) Raminelli, C.; Prechtel, M. H. G.; Santos, L. S.; Eberlin, M. N.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **2004**, 23, 3990.

²⁸ Lee, M. D.; Ellestad, G. A.; Borders, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 235.

1.2 Preparação estereosseletiva de selenetos e teluretos vinílicos de configuração *E*

1.2.1 Preparação de selenetos e teluretos vinílicos de configuração *E* através de reações de Wittig-Horner

Em 1978, Petragrani e Comasseto²⁹ desenvolveram uma metodologia para a síntese de selenetos vinílicos, reagindo selenofosfonatos **17** e compostos carbonílicos na presença de bases como *n*-BuLi ou NaH (Esquema 9). Quando foi utilizado *n*-BuLi, a reação com aldeídos aromáticos, alifáticos e cetonas levou a formação dos produtos em bons rendimentos. Entretanto, quando foi utilizado NaH, ocorreu reação apenas com aldeídos aromáticos. Os dois métodos levaram à formação dos produtos, preferencialmente de configuração *E*.

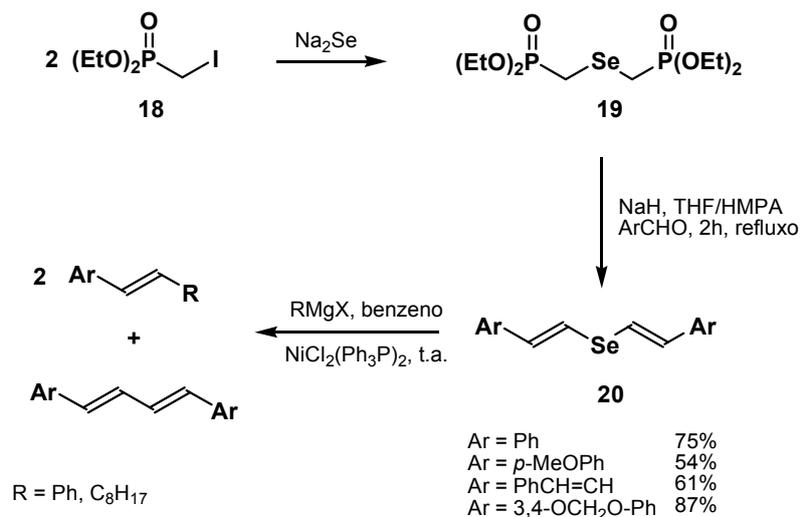


Esquema 9

Utilizando-se de metodologia semelhante, Silveira e colaboradores³⁰ obtiveram selenetos *bis*-vinílicos **20** de configuração *E/E*, através da reação entre seleno de *bis*-metilfosfonato **19** e aldeídos aromáticos. O intermediário **7** é obtido pela reação de substituição do iodometilfosfonato **18** com Na₂Se, gerado *in situ* (Esquema 10). O composto **19** reage bem com aldeídos aromáticos, no entanto, não reage com aldeídos alifáticos e cetonas.

²⁹ Comasseto, J. V.; Petragrani, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 295.

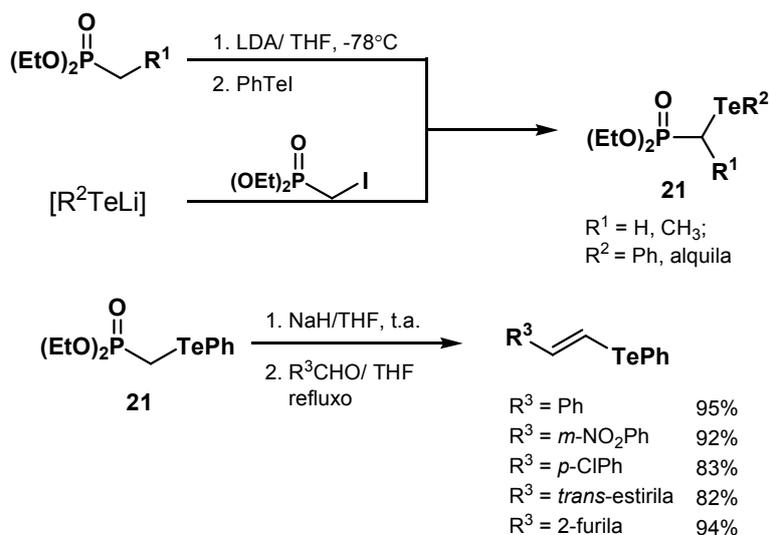
³⁰ Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517.



Esquema 10

Posteriormente, os selenetos de *bis*-vinila **20** preparados foram empregados em reações de acoplamento cruzado com reagentes de Grignard, catalisadas por complexos de níquel (Esquema 10).

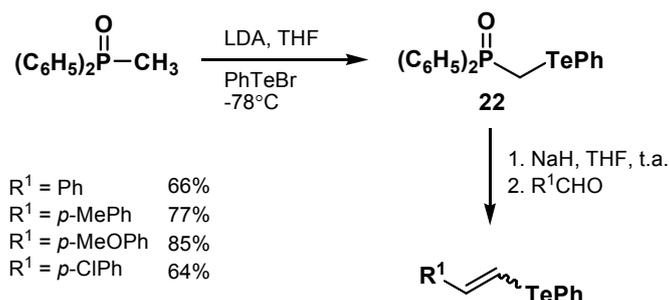
Teluretos vinílicos de configuração *E* podem ser preparados a partir de telurofosfonatos **21**. O composto **21** pode ser obtido através de duas metodologias diferentes (Esquema 11),³¹ e após ser desprotonado o ânion formado é adicionado a aldeídos, levando aos teluretos vinílicos de configuração *E*.



Esquema 11

³¹ Lee, C. W.; Koh, Y. J.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 717.

Recentemente, o intermediário fenilteluroalquilfosfinóxido **22** foi aplicado na preparação de teluretos vinílicos através da reação com aldeídos e cetonas (Esquema 12).³² Quando aldeídos aromáticos foram empregados, houve a formação principalmente de isômeros de configuração **E**. No entanto, com aldeídos alifáticos o produto favorecido foi o isômero de configuração **Z**.



Esquema 12

1.2.2 Preparação de selenetos e teluretos vinílicos através da substituição nucleofílica de haletos de vinila

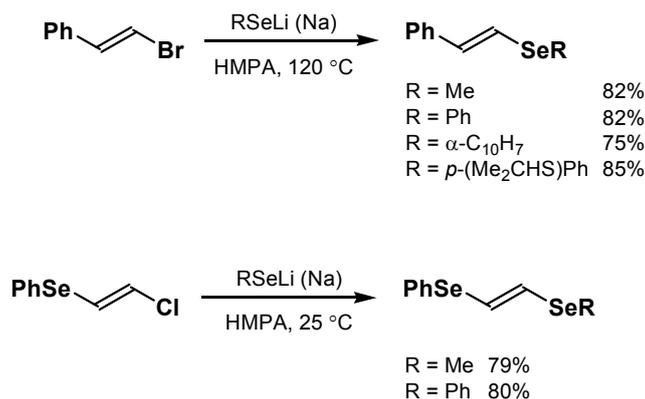
Os ânions selenolatos e telurolatos reagem com haletos vinílicos em solventes polares apróticos levando aos calcogenetos vinílicos correspondentes em bons rendimentos e com retenção de configuração.

Tiecco e colaboradores³³ empregaram ânions selenolatos gerados por agentes redutores para a obtenção de selenetos vinílicos de configuração **E** como mostrado no Esquema 13. A reação ocorre através de uma substituição nucleofílica vinílica (S_NV),³⁴ envolvendo o ataque nucleofílico ao carbono víniculo.

³² Silveira, C. C.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5703.

³³ Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingole, M.; Chianelli, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4975.

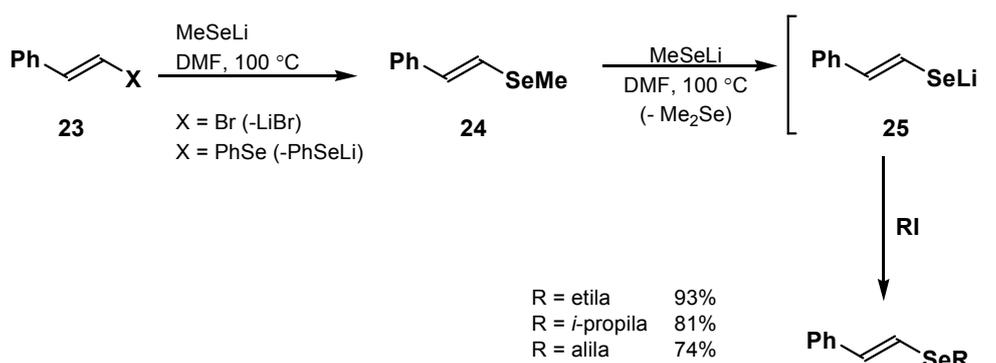
³⁴ Rappoport, Z. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 7.



Esquema 13

A reação é estereoespecífica e ocorre com retenção de configuração. Neste trabalho, os melhores resultados foram obtidos quando foi utilizado HMPA como solvente.

Os mesmos autores³⁵ propuseram uma metodologia semelhante, porém, utilizando condições reacionais mais severas, como altas temperaturas e excesso de nucleófilo (4 equivalentes). A reação entre metilselenolato de lítio e *trans*- β -bromoestireno **23**, leva ao intermediário **24**, que na mesma etapa reacional sofre demetilação, levando a formação do ânion vinilselenolato **25**, o qual reage com iodetos alquílicos (Esquema 14).

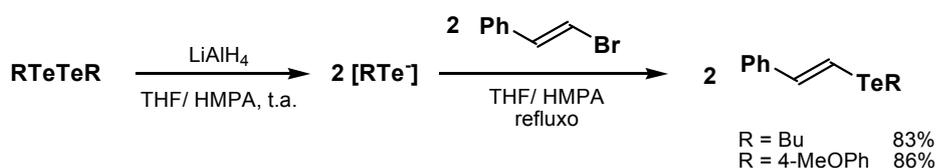


Esquema 14

³⁵ (a) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2225. (b) Testaferri, L.; Tiecco, M.; Tingoli, M.; Chianelli, D. *Tetrahedron* **1985**, 41, 1401.

Teluretos vinílicos de configuração **E** também foram obtidos quando o *trans*- β -bromoestireno foi tratado com telurolato de arila (ou alquila), gerado pela redução do ditelureto apropriado com LiAlH_4 em THF/ HMPA (Esquema 15).³⁶

A reação com butil telurolato de lítio processa-se mais rapidamente (15 min) que o seu análogo aromático (3h), demonstrando o maior caráter nucleofílico do telurolato alquílico. Entretanto, em ambos os casos, a reação ocorreu com retenção de configuração.



Esquema 15

1.2.3 Selenetos e teluretos vinílicos de configuração **E** preparados a partir de outros organometálicos vinílicos

1.2.3.1 Transmetalção com reagentes de zircônio

Vinilzircocenos podem ser utilizados como intermediários para a síntese estereosseletiva de selenetos e teluretos vinílicos através de reações de transmetalção.

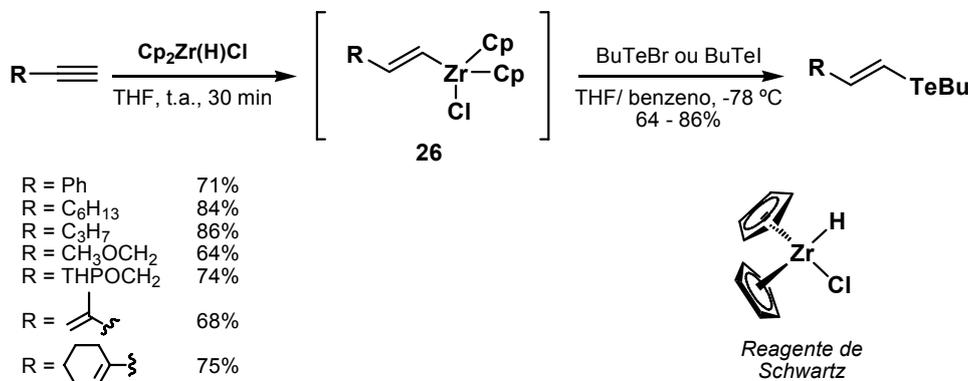
Em 1995, dois grupos de pesquisa, independentemente, publicaram a reação de transmetalção zircônio-telúrio para a obtenção de teluretos vinílicos.³⁷ A reação ocorre através do tratamento de um alquino com o reagente de Schwartz ($\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$),³⁸ onde o intermediário, cloreto de vinilzircoceno **26**, realiza uma reação de transmetalção com brometo ou iodeto

³⁶ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 211.

³⁷ (a) Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, P. G., Jr.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623. (b) Sung, J. W.; Lee, C. W.; Oh D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1503.

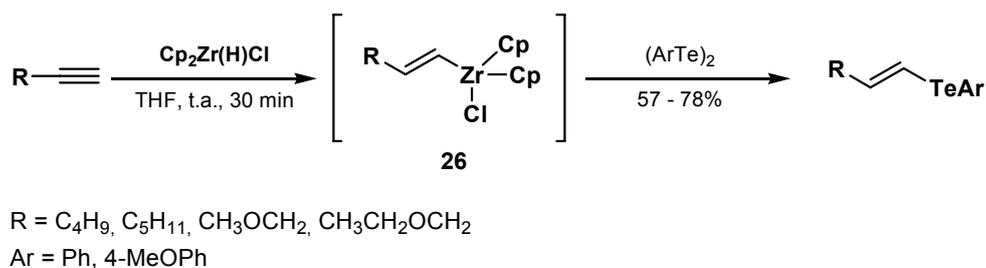
³⁸ (a) Wailes, P. C.; Weigold, H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 405. (b) Buchwald, S. L.; La Maire, S. J.; Nielsen, R. B.; Watson, B. T.; King, S. M. *Org. Synth.* **1993**, *71*, 77. (c) Negishi, E.; Takahashi, T. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 124. (d) Wipf, P.; Jahn, H. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12853.

de butilteluronila levando exclusivamente ao telureto vinílico de configuração **E** (Esquema 16).



Esquema 16

Variações do procedimento descrito acima foram relatadas nos últimos anos. Huang e colaboradores,³⁹ empregaram diteluretos de diarila como fonte de telúrio eletrofílico (Esquema 17). A vantagem deste procedimento é que a preparação do haleto de teluronila é evitada, por outro lado, metade do ditelureto de diarila é perdido na reação.



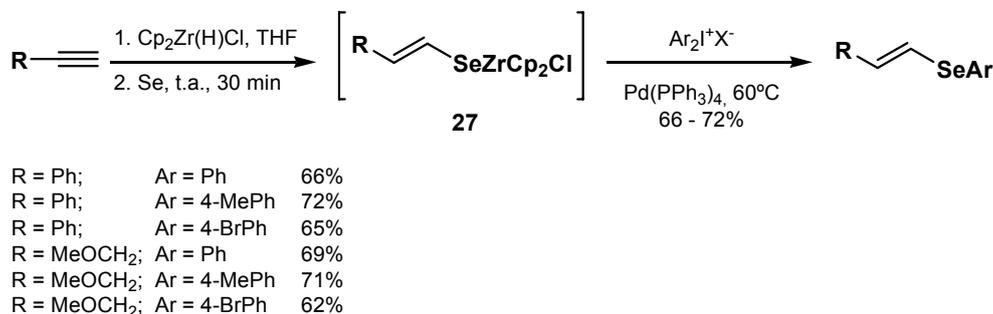
Esquema 17

Outra variação desta metodologia consiste na inserção de selênio elementar entre a ligação C(sp²)–Zr do intermediário **26**, derivado da reação de hidrozirconização do acetileno.⁴⁰ A reação de acoplamento do vinilselenozircoceno **27** formado com sais de diaril-iodônio leva a formação de

³⁹ Huang, X.; Liang, C.-G. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1737.

⁴⁰ (a) Wang, J. H.; Xu, Q.; Huang, X. *J. Chem. Research (S)* **1999**, 660. (b) Wang, J. H.; Huang, X. *Chinese chem. Lett.* **1999**, *10*, 437.

selenetos vinílicos com total controle da estereosseletividade, porém em rendimentos moderados (Esquema 18).



Esquema 18

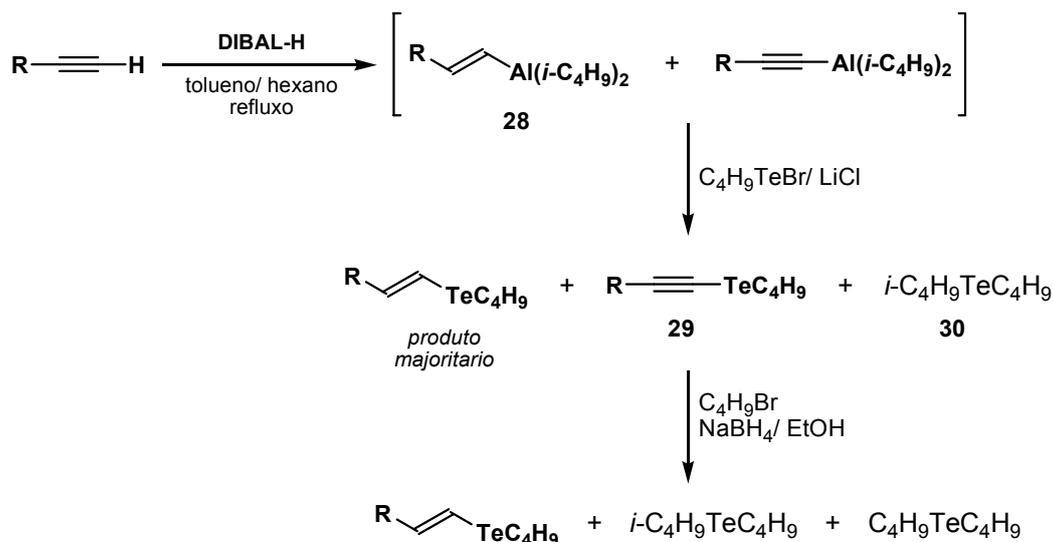
1.2.3.2 Transmetalização com reagentes de alumínio

De forma análoga aos derivados vinílicos de zircônio, alanas vinílicas **28**, que podem ser facilmente obtidas a partir da reação entre alcinos com hidreto de diisobutil alumínio (DIBAL-H), também podem ser empregadas na preparação de calcogenetos vinílicos.⁴¹

Apesar dos rendimentos moderados, teluretos vinílicos de configuração *E* podem ser obtidos com alta régio e estereosseletividade a partir deste método (Esquema 19). A régio e estereosseletividade é definida na etapa de redução do alcino com DIBAL-H e a transmetalização com brometo de butilteluranila ocorre com retenção de configuração.

Juntamente com o telureto vinílico, obtido como produto majoritário, duas reações laterais são observadas. Os correspondentes butilteluro acetileno **29** e *iso*-butilteluro butil **30** são formados durante a reação. A presença de LiCl na solução de brometo de butilteluronila é essencial, uma vez que na ausência deste sal não ocorre a transmetalização Al/Te.

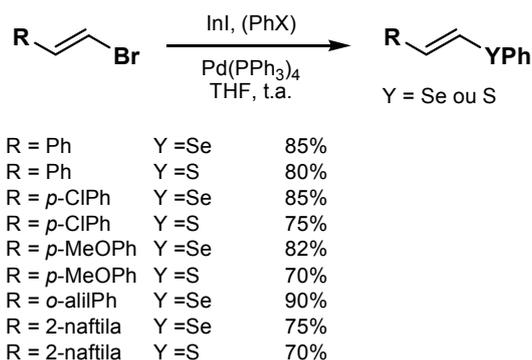
⁴¹ Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12971.



Esquema 19

1.2.3.3 Selenetos e teluretos vinílicos via intermediários organometálicos de Pd e Cu

Ranu e colaboradores⁴² descreveram recentemente a síntese estereosseletiva de selenetos e sulfetos vinílicos em uma única etapa de reação, utilizando InI e Pd(0) como catalisadores (Esquema 20).

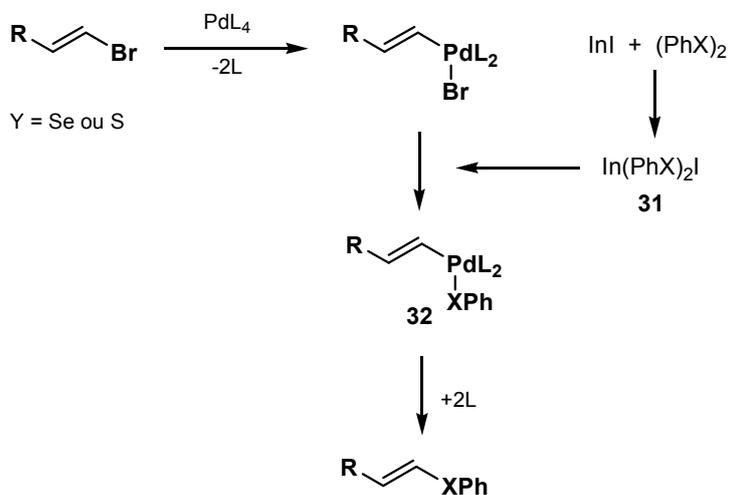


Esquema 20

No mecanismo reacional proposto pelos autores (Esquema 21), inicialmente o InI se insere entre a ligação Se-Se do disseleneto de difenila,

⁴² Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 423.

gerando o intermediário *bis*-(selenofenil)iodo-indio(III) **31**. Este interage com o complexo de paládio **32** formado a partir do brometo vinílico, levando a formação dos produtos.



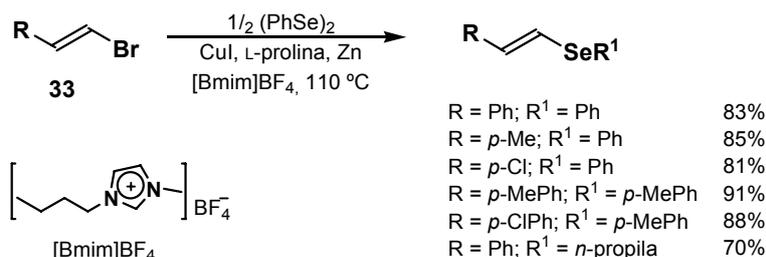
Esquema 21

A reação ocorre com retenção de configuração quando são utilizados brometos vinílicos de configuração *E*, e os produtos obtidos em bons rendimentos. Porém, quando são utilizados brometos vinílicos de configuração *Z*, os selenetos e sulfetos formados apresentam-se como uma mistura de isômeros.

Recentemente foi descrita a preparação estereoesletiva de selenetos vinílicos *E* através do acoplamento entre brometos vinílicos **33** e disselenetos catalizada por sais de cobre, utilizando líquidos iônicos como solvente (Esquema 22).⁴³

Através desta metodologia os produtos são obtidos com bons rendimentos e total estereossletividade, porém se faz necessário o uso de aditivos e ligantes, como zinco e L-prolina

⁴³ Chang, D.; Bao, W. *Synlett* **2006**, 1786.

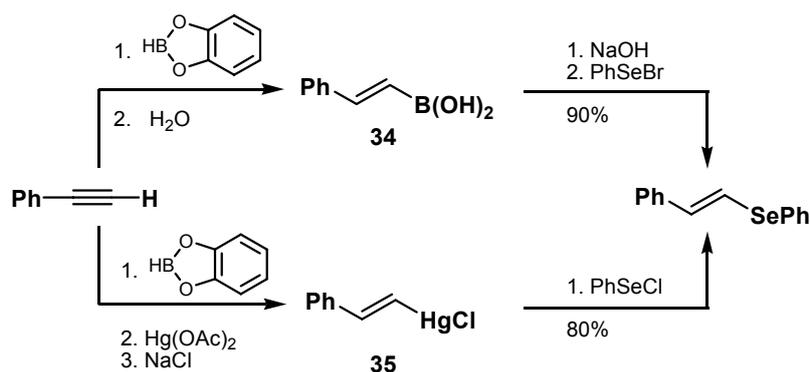


Esquema 22

1.2.4 Preparação de selenetos e teluretos vinílicos de configuração *E* a partir de compostos de boro

A primeira metodologia, o qual utiliza compostos vinílicos de boro para a preparação de selenetos vinílicos foi descrita em 1978, por Raucher e colaboradores.⁴⁴

Acetilenos terminais são convertidos a ácidos *trans*-alquenilboronicos **34** estereosseletivamente. A reação entre a borana **35** e PhSeBr, na presença de NaOH, leva a formação do seleneto vinílico de configuração *E* com 90% de rendimento. No mesmo trabalho, os autores empregaram cloreto de *trans*-alquenilmercúrio **23**, preparado de maneira análoga ao correspondente ácido, para a reação com PhSeCl (Esquema 23).

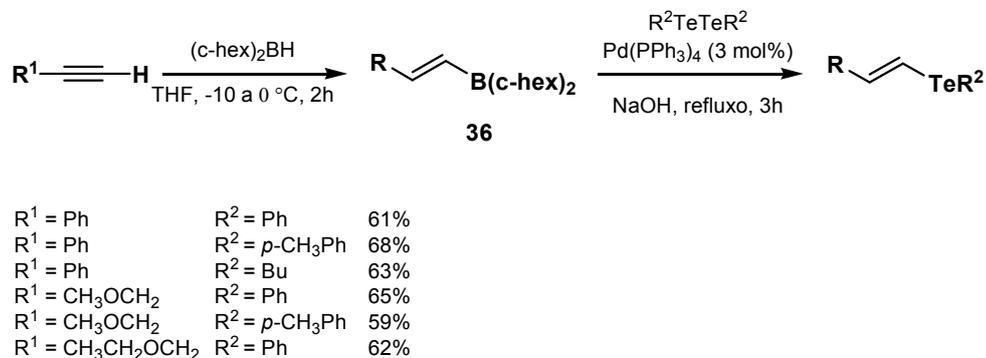


Esquema 23

Dicalcogenetos de diorganoíla podem ser utilizados em reações de acoplamento com boranas vinílicas **36** na presença de quantidades catalíticas

⁴⁴ Raucher, S.; Hansen, M. R.; Colter, M. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4885.

de complexos de paládio. Assim, teluretos vinílicos de configuração **E** podem ser preparados através desta metodologia, conforme descrito por Huang e Liang⁴⁵ (Esquema 24).

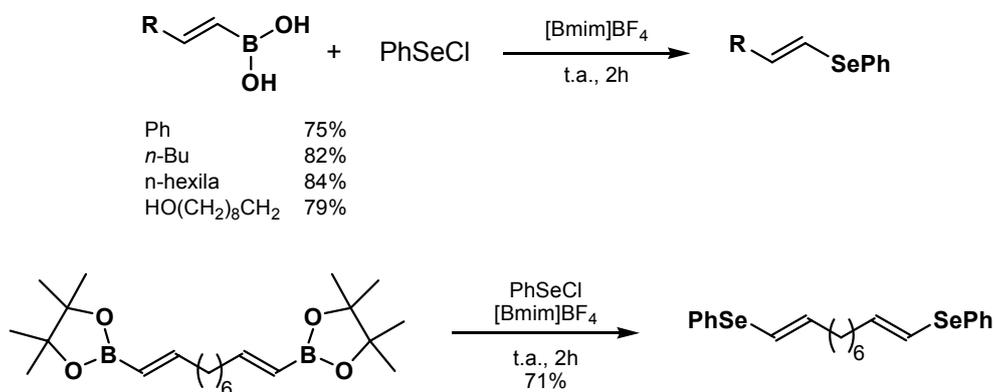


Esquema 24

Através desta metodologia, os teluretos vinílicos são formados em rendimentos moderados, e somente o isômero de configuração **E** foi observado, indicando que a transmetalização boro – telúrio ocorre com retenção de configuração. A reação não ocorre na ausência de Pd(PPh₃)₄.

Recentemente, Kabalka e Venkataiah⁴⁶ utilizaram ácidos e ésteres borônicos vinílicos para a preparação dos respectivos selenetos (Esquema 25).

Neste trabalho os autores utilizaram líquidos iônicos como meio reacional, e os melhores resultados foram obtidos quando utilizou-se [Bmim]BF₄.



Esquema 25

⁴⁵ Huang, X.; Liang, C-G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2625.

⁴⁶ Kabalka, G. W.; Venkataiah, B. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3703.

CAPITULO 2

Apresentação e Discussão dos Resultados

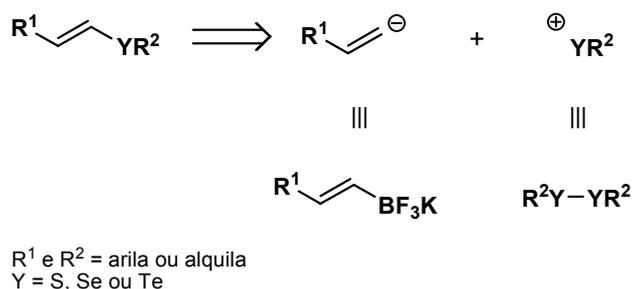
2 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização deste trabalho. Serão discutidos os estudos de otimização das reações, e a preparação estereosseletiva de uma série de selenetos e teluretos vinílicos de configuração *E*.

2.1 Preparação dos Calcogenetos Vinílicos de Configuração *E*

Como descrito na Introdução e Objetivos (Esquema 1, pág. 4), os calcogenetos vinílicos de configuração *E* desejados deveriam ser obtidos através de uma metodologia simples e eficaz, e que utilizasse reagentes disponíveis comercialmente ou de fácil obtenção.

Desta forma, fazendo uma análise retrossintética dos calcogenetos vinílicos propostos, pode-se inferir que os compostos desejados poderiam provir do acoplamento entre um grupamento organovinílico nucleofílico e um grupamento organocalcogeno eletrofílico, através de uma única etapa reacional, como mostrado no Esquema 26.



Esquema 26

2.1.1 Estudo das melhores condições reacionais para a preparação dos calcogenetos vinílicos de configuração *E*

Para a preparação dos selenetos vinílicos, poderíamos utilizar como grupo nucleofílico sais de organotrifluoroboratos vinílicos, os quais apresentam uma nucleofilicidade superior à dos ácidos ou ésteres borônicos correspondentes. Assim, estes poderiam acoplar com espécies eletrofílicas de selênio provenientes de disselenetos de diorganoíla. Entretanto, estes não são suficientemente nucleofílicos para que a reação ocorra facilmente. Para isso, as reações envolvendo sais de organotrifluoroboratos, geralmente são catalisadas por metais de transição como Pd, Rh ou Cu.¹³

A escolha de sais de cobre como catalisador para esta reação deve-se ao fato de que, durante os últimos anos, sais de cobre têm sido utilizados como uma interessante alternativa ao uso de catalisadores de paládio na formação de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo. Buchwald e colaboradores,⁴⁷ entre outros grupos de pesquisa,⁴⁸ reportaram diferentes metodologias, baseadas em catálise por cobre, na formação de ligações arila-carbono, arila-nitrogênio, arila-oxigênio, arila-enxofre e arila-selênio. Além disso, o uso de metodologias sintéticas baseadas em catálise por cobre torna-se mais interessante do ponto de vista econômico, especialmente quando empregadas em larga escala.⁴⁹

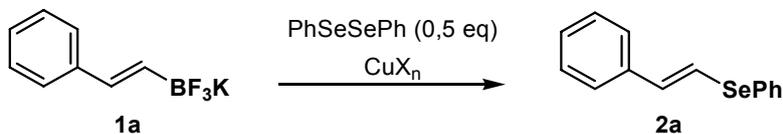
Dessa forma, como modelo de reação, para a otimização das condições reacionais, foi conduzido o acoplamento entre o *trans*- β -estirenotrifluoroborato de potássio **1a**, obtido comercialmente, e disseleneto de difenila (0,5

⁴⁷ (a) Marcoux, J. F.; Doye, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10539. (b) Kiyomori, A.; Marcoux, J. F.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657. (c) Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727. (d) Wolter, M.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3803. (e) Kwong, F. Y.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 581. (f) Wolter, M.; Nordmann, G.; Job, G. E.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 973. (g) Hennessy, E. J.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 269.

⁴⁸ (a) Bates, C. G.; Gujadhur, R. K.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2803. (b) Gujadhur, R.; Venkataraman, D. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2865. (c) Gujadhur, R.; Venkataraman, D.; Kintigh, J. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4791. (d) Gujadhur, R. K.; Bates, C. G.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4315.

⁴⁹ (a) Fagan, P. J.; Hauptman, E.; Shapiro, R.; Casalnuovo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5043–5051; (b) Goodbrand, H. B.; Hu, N.-X. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670.

equivalente), na presença de quantidade catalítica de sais de cobre (Esquema 27).

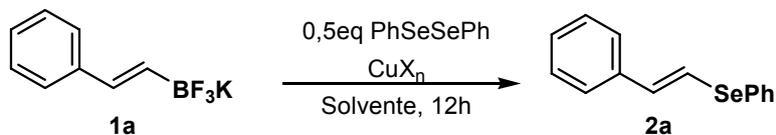


Esquema 27

Inicialmente, conduziu-se a reação em DMSO a 100 °C, utilizando sais de cobre (I) e (II) em uma proporção estequiométrica de 5 mol%. Na Tabela 1 pode-se observar que o CuI foi o sal que mostrou-se como o melhor catalisador, levando à obtenção do produto com 90% de rendimento (Tabela 1, linha 1). Outros sais de cobre avaliados, como CuCl, CuCl₂ e CuCN apresentaram uma eficiência bem inferior ao CuI, quando utilizados na mesma proporção catalítica (Tabela 1, linhas 2-4).

Quando aumentou-se a quantidade catalítica do CuI para 10 mol%, não foi observado um aumento expressivo no rendimento da reação (Tabela 1, linha 5). Porém, quando a quantidade catalítica de CuI foi inferior a 5 mol%, houve um decréscimo significativo no rendimento do produto **2a**. É importante ressaltar que, na ausência de sal de cobre não foi observada formação do produto (Tabela 1, linha 16).

De posse do melhor catalisador de cobre para a reação, foram avaliados outros solventes, bem como diferentes proporções entre DMSO-H₂O (Tabela 1, linhas 8-15). Dos solventes testados, somente DMF forneceu o produto final em um rendimento satisfatório de 83% (Tabela 1, linha 8). O emprego de solventes menos polares que DMSO, como por exemplo THF, MeCN, 1,4-dioxano e diclorometano (DCM), levou a um significativo decréscimo no rendimento. DCM mostrou-se o solvente menos eficiente para esta reação (Tabela 1, linha 12), e ao final de 24h não foi observada a formação do produto, e todo o trifluoroborato vinílico **1a** pode ser recuperado.

Tabela 1. Efeito do sistema catalisador/solvente na obtenção do seleneto vinílico **2a**.


#	Sal de Cobre (quantidade)	Solvente	Rendimento (%) ^a
1	CuI (5 mol%)	DMSO	90
2	CuCl (5 mol%)	DMSO	32
3	CuCl ₂ (5 mol%)	DMSO	66
4	CuCN (5 mol%)	DMSO	68
5	CuI (10 mol%)	DMSO	92
6	CuI (2,5 mol%)	DMSO	76
7	CuI (1 mol%)	DMSO	54
8	CuI (5mol%)	DMF	83
9	CuI (5mol%)	THF	65
10	CuI (5mol%)	MeCN	58
11	CuI (5mol%)	1,4-dioxano	15
12	CuI (5mol%)	CH ₂ Cl ₂	-
13	CuI (5mol%)	H ₂ O	15
14	CuI (5mol%)	DMSO/ H ₂ O (1:1)	35
15	CuI (5mol%)	DMSO/ H ₂ O (8:2)	72
16	Nenhum	DMSO	-

^a Rendimentos após purificação por cromatografia *flash*, utilizando hexano como eluente.

O uso de água como solvente também foi avaliado. Embora a água facilite a solubilização do sal de boro, esta diminui a solubilidade do disseleneto no sistema reacional, reduzindo consideravelmente o rendimento da reação (Tabela 1, linha 13). O uso de H₂O como co-solvente na reação juntamente com DMSO, em proporções de 1:1 e 8:2, também não favoreceu a reação. Desta forma, DMSO mostrou-se como o melhor solvente para esta reação.

O produto obtido **2a** teve sua estrutura confirmada por análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13. Através do espectro de RMN ¹H (Figura 1) observa-se que a reação ocorreu com retenção da configuração, fornecendo exclusivamente o isômero **E**.

No espectro, pode-se observar os dois dubletos referentes aos hidrogênios vinílicos (6,90 e 7,21 ppm) que apresentam uma constante de acoplamento (J) de 15,7 Hz, típica de acoplamento entre hidrogênios alquênílicos *trans*. Para os compostos vinílicos com estereoquímica **Z** a constante de acoplamento esperada seria de aproximadamente 10 Hz.⁵⁰

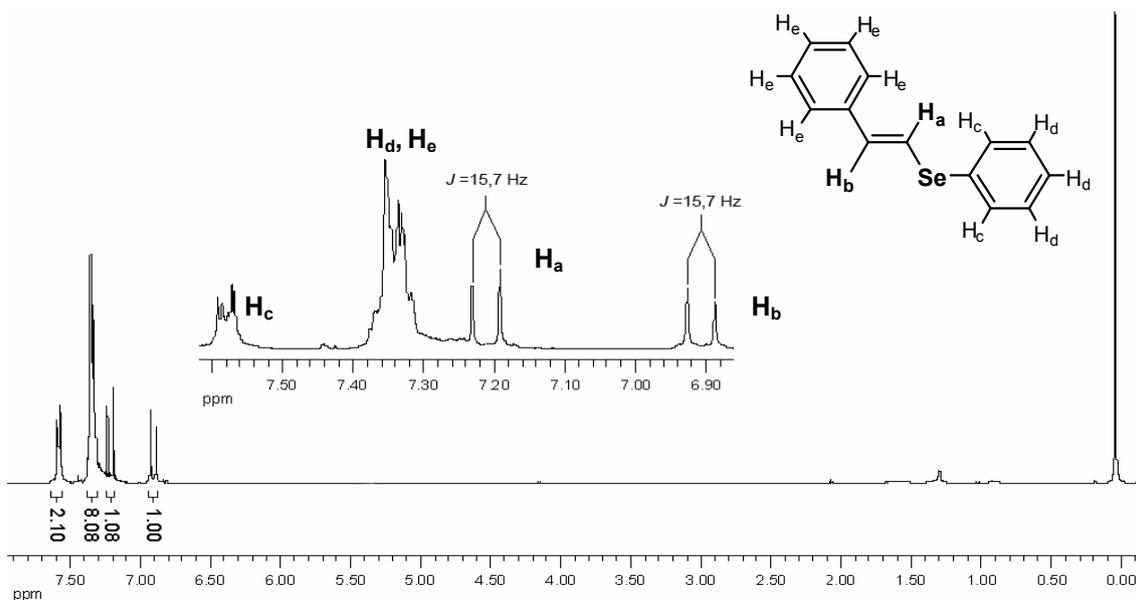


Figura 1. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **2a**.

Na região compreendida entre 7,56 e 7,59 ppm encontra-se um multipletto referente aos hidrogênios do anel aromático, ligados aos carbonos β em relação ao átomo de selênio. Adicionalmente, na faixa entre 7,31 e 7,37 ppm encontra-se o restante dos sinais referentes aos hidrogênios dos dois anéis aromáticos da molécula. As integrais somadas para esses dois sinais correspondem a 10 hidrogênios.

As atribuições dos sinais no espectro de RMN ^1H do composto **2a** são concordantes com os dados encontrados na literatura.^{51,52}

⁵⁰ Silverstain, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2000; Capítulo 4.

⁵¹ Comasseto, J. V.; Petraghani, N. J. *Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 295.

⁵² Ferraz, H. M. C.; Comasseto, J. V.; Brandt, C. A. *Mag. Ress. Chem.* **1987**, *25*, 42.

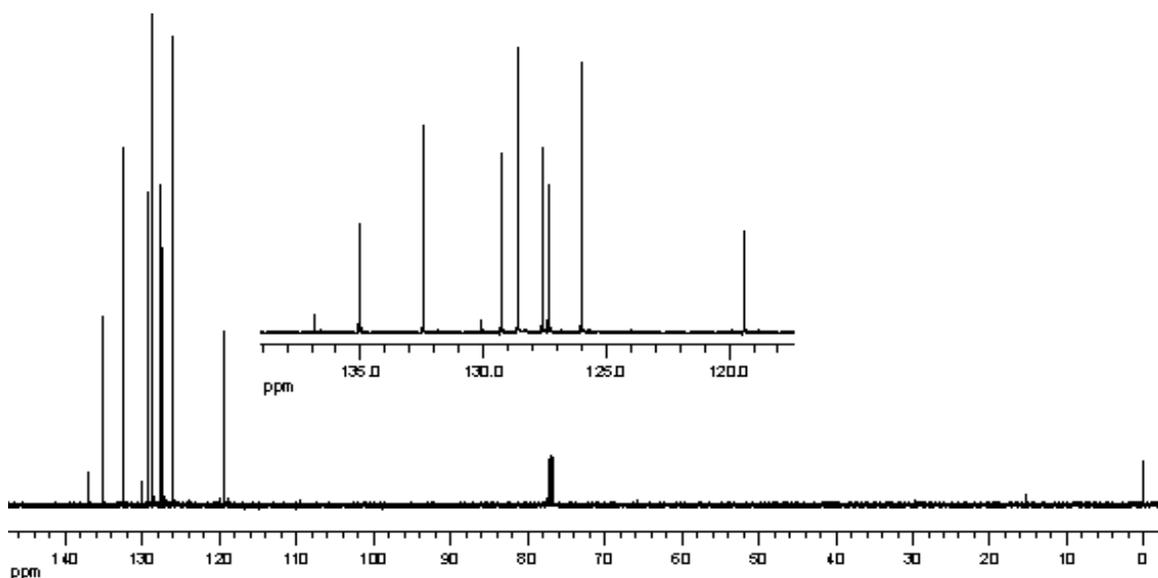


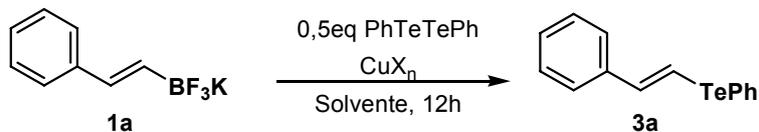
Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **2a**.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 2), por sua vez, observa-se os sinais referentes a todos os carbonos da molécula, totalizando 10 sinais, conforme esperado.

Com base nos resultados obtidos para o seleneto vinílico **2a**, na seqüência, passou-se a estudar a obtenção de teluretos vinílicos utilizando a condição reacional desenvolvida para a obtenção do seleneto vinílico **2a**. Porém, quando utilizou-se a mesma condição reacional empregada anteriormente, o respectivo telureto vinílico **3a** foi obtido em um rendimento de apenas 56%.

Considerando-se o fato de que a presença de oxigênio poderia desfavorecer a formação da espécie eletrofílica de telúrio, a reação foi conduzida sob atmosfera inerte, e desta forma, o produto **3a** foi obtido com 76% de rendimento (Tabela 2, linha 2).

Com a intenção de melhorar o rendimento desta reação, aumentou-se a quantidade do catalisador. Porém, o aumento de CuI para 10 mol%, não elevou o rendimento da reação (Tabela 2, linha 1). Diferentemente dos resultados observados na preparação do seleneto vinílico **2a**, os melhores rendimentos do telureto vinílico **3a** foram obtidos com apenas 2,5 mol% de CuI (Tabela 2, linha 3). Quando foram testados outros sais de cobre, notou-se que o CuCl (2,5 mol%) levou ao produto desejado com rendimento semelhante ao obtido com CuI (Tabela 2, linha 6).

Tabela 2. Efeito do sistema catalisador/solvente na obtenção do telureto vinílico **3a**.


#	Sal de Cobre (quantidade)	Solvente	Rendimento (%) ^a
1	CuI(10 mol%)	DMSO	77
2	CuI(5 mol%)	DMSO	76
3	CuI(2,5 mol%)	DMSO	77
4	CuI(1 mol%)	DMSO	70
5	CuCN(2,5 mol%)	DMSO	66
6	CuCl(2,5 mol%)	DMSO	78
7	CuCl ₂ (2,5 mol%)	DMSO	59
8	CuCl(2,5 mol%)	CH ₂ Cl ₂	12
9	CuCl(2,5 mol%)	THF	50
10	CuCl(2,5 mol%)	DMF	41

^a Rendimentos após purificação por cromatografia *flash*, utilizando hexano como eluente.

Devido à maior facilidade de se obter CuCl frente ao CuI, adotou-se este sal de cobre como o catalisador ideal para a obtenção dos teluretos vinílicos.

Diferentes solventes para esta reação também foram avaliados (Linhas 8 a 10), mas assim como já observado para a reação entre o trifluoroborato **1a** e disseleneto de difenila, o DMSO mostrou-se ser o melhor meio para a reação.

De maneira análoga ao seleneto vinílico **2a**, o telureto vinílico **3a** teve sua estrutura e consequentemente a estereosseletividade da reação confirmada por RMN ¹H. Observando o espectro abaixo (Figura 3), notamos que o telureto vinílico **3a** foi obtido com total controle da estereosseletividade, formando exclusivamente o isômero **E**.

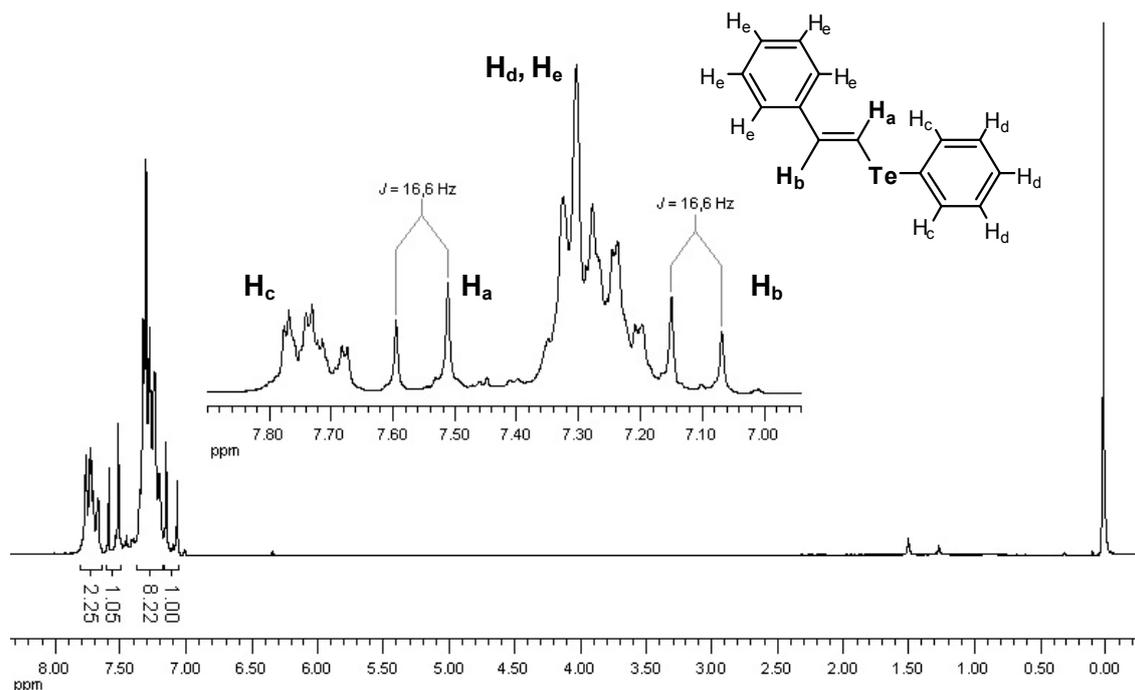


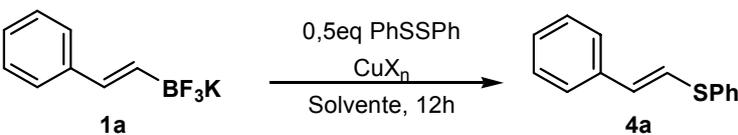
Figura 3. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **3a**.

No espectro acima, pode-se observar os dois dubletos referentes aos hidrogênios vinílicos (7,10 e 7,55 ppm), que apresentam uma constante de acoplamento (J) de 16,6 Hz, confirmando a estereoquímica *E* do composto. Podemos observar também, que os hidrogênios vinílicos do composto com telúrio estão mais desblindados em relação ao análogo de selênio. Ocorre um aumento nos valores do deslocamento químico dos hidrogênios vinílicos (α e β), dependendo do átomo de calcogênio presente na estrutura. Quanto mais volumoso for o átomo de calcogênio, maior o deslocamento químico.

Na região compreendida entre 7,66 e 7,72 ppm, encontra-se um multipletto referente aos 2 hidrogênios do anel aromático, ligados aos carbonos β em relação ao átomo de telúrio. Adicionalmente, na faixa entre 7,18 e 7,37 ppm, encontra-se o restante dos sinais referentes aos hidrogênios dos dois anéis aromáticos da molécula, com integral relativa a 8 hidrogênios.

De posse das condições reacionais ideais para a preparação de selenetos e teluretos vinílicos de configuração *E*, o passo seguinte de nosso estudo foi a preparação de sulfetos vinílicos **4**. Porém, o rendimento do acoplamento entre o *trans*-trifluoroborato vinílico **1a** e o dissulfeto de difenila não foi satisfatório, variando entre 15 e 23%, conforme mostrado na Tabela 3.

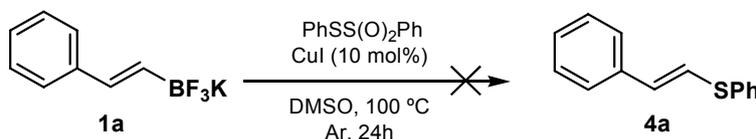
Tabela 3. Efeito do sistema catalisador/solvente na obtenção do sulfeto vinílico **4a**.



#	Sal de cobre (quant.)	Solvente	Rend. (%) ^a
1	CuI (10 mol%)	DMSO	23
2	CuCl (10 mol%)	DMSO	15
3	CuCl ₂ (10 mol%)	DMSO	-
4	CuI (10 mol%)	DMF	18

^a Rendimentos após purificação por cromatografia flash, utilizando hexano como eluente.

Os baixos rendimentos para a obtenção do sulfeto vinílico **4a**, podem ser devido à alta energia da ligação S-S, o que torna o disulfeto de difenila um eletrófilo fraco. Na tentativa de aumentar o rendimento do produto, utilizou-se PhSS(O)₂Ph como fonte de enxofre eletrofílico, utilizando-se a mesma condição reacional estabelecida nas reações anteriores, porém, não foi observado a formação do sulfeto vinílico **4a** (Esquema 28).

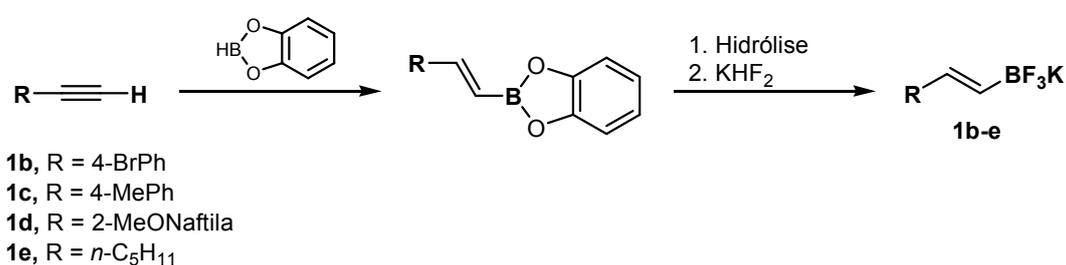

Esquema 28

2.1.2 Síntese de diferentes exemplos de selenetos e teluretos vinílicos de configuração E, e discussão dos dados de RMN

De posse das melhores condições reacionais para a formação do seleneto vinílico **2a** e do telureto vinílico **3a**, estendeu-se a metodologia para a obtenção de diferentes exemplos de calcogenetos vinílicos. Para tanto, foram utilizados diferentes disselenetos e diteluretos de diorganoíla, bem como diferentes sais de *trans*-organotrifluoroboratos vinílicos.

O organotrifluoroborato vinílico **1a** foi obtido comercialmente, já os demais exemplos de organotrifluoroboratos vinílicos **1b-e** foram preparados de acordo com o procedimento descrito por Vedejs e colaboradores.^{13a}

Diferentes *trans*-organotrifluoroboratos vinílicos podem ser facilmente obtidos através da hidroboração de acetilenos, hidrólise, e adição de KHF_2 (Esquema 29). Através dessa metodologia, obtêm-se os *trans*-organotrifluoroboratos vinílicos desejados como sólidos cristalinos em bons rendimentos. Além disso, são facilmente purificados e bastante estáveis.



Esquema 29

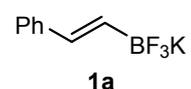
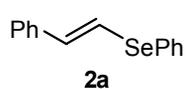
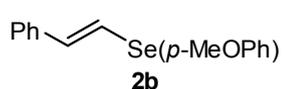
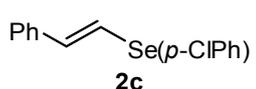
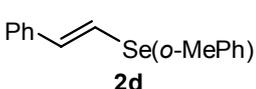
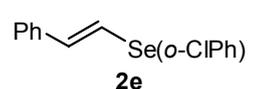
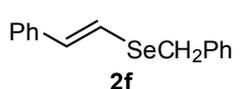
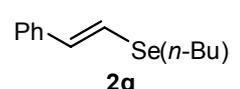
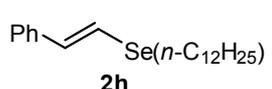
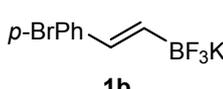
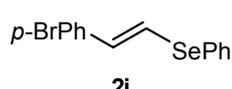
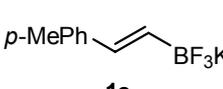
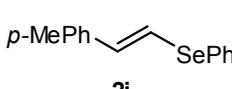
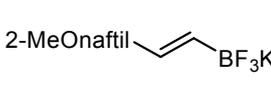
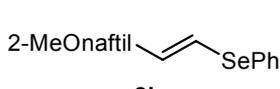
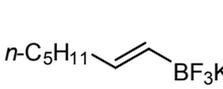
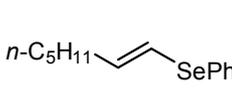
De posse dos sais de potássio de trifluoroboratos vinílicos descritos acima, e diferentes disselenetos de diorganoíla, foram preparados 12 exemplos de selenetos vinílicos. Os selenetos vinílicos obtidos, juntamente com seus respectivos rendimentos, são mostrados na Tabela 4.

Analisando-se a Tabela 4, observa-se que a reação ocorreu satisfatoriamente entre o trifluoroborato vinílico **1a** e diferentes disselenetos aromáticos substituídos, com grupos doadores e retiradores de elétrons. Os produtos destas reações foram obtidos em bons rendimentos, entre 72 a 98% (Tabela 4, linhas 1-4), com exceção do produto **2e**, que foi obtido com apenas 44% de rendimento (linha 5).

O baixo rendimento do seleneto vinílico **2e** pode ser explicado pela instabilidade do disseleneto de partida, uma vez que foi observado um grande número de subprodutos, tanto por cromatografia em camada delgada, como por RMN ¹H.

Assim, a natureza do substituinte ligado ao anel aromático parece não influenciar significativamente a reação.

Tabela 4. Selenetos vinílicos (**2a-m**) preparados a partir de vinil trifluoroboratos de potássio e disselenetos de diorganoila.

#	Trifluoroborato	Disseleneto	Seleneto vinílico	Rend. (%) ^a
1		(PhSe) ₂		90
2	1a	(<i>p</i> -MeOPhSe) ₂		98
3	1a	(<i>p</i> -ClPhSe) ₂		84
4	1a	(<i>o</i> -MePhSe) ₂		72
5	1a	(<i>o</i> -ClPhSe) ₂		44
6	1a	(PhCH ₂ Se) ₂		48 ^b
7	1a	(<i>n</i> -BuSe) ₂		53 ^b
8	1a	(<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ Se) ₂		45 ^b
9		(PhSe) ₂		78
10		(PhSe) ₂		80
11		(PhSe) ₂		70
12		(PhSe) ₂		80

^a Rendimentos após purificação por cromatografia *flash*, utilizando hexano como eluente.

^b Tempo de reação: 24h.

Quando foram empregados disselenetos alifáticos (linhas 6-8), os produtos destas reações foram obtidos em baixos rendimentos 45-53%,

mesmo com um tempo reacional maior, devido à baixa reatividade destes substratos.

Por outro lado, o desempenho da reação não é afetado significativamente pelo efeito do substituinte no trifluoroborato vinílico, independente se este for um grupamento alquílico ou arílico.

Todos os compostos preparados e mostrados na tabela acima foram isolados, purificados por coluna cromatográfica, utilizando hexano como eluente. São estáveis, e podem ser manuseados com facilidade e armazenados por longos períodos de tempo sob refrigeração.

De maneira análoga, porém, com modificações na condição reacional, como comentado anteriormente, uma variedade de exemplos de teluretos vinílicos de configuração **E** foram preparados. Os compostos obtidos, juntamente com seus respectivos rendimentos, são mostrados na tabela abaixo (Tabela 5).

Os rendimentos para a reação entre sais de trifluoroboratos vinílicos e diteluretos de diorganoíla não foram comparáveis aos produtos obtidos quando foram utilizados disselenetos de diorganoíla, apresentando rendimentos bastante inferiores na maioria dos casos.

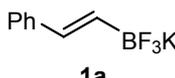
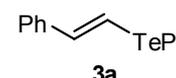
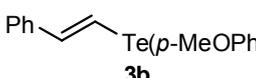
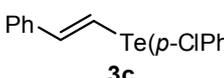
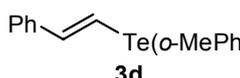
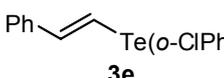
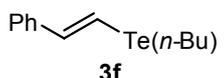
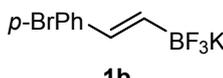
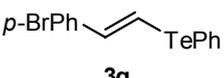
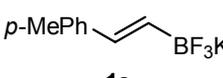
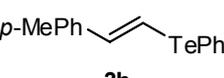
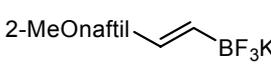
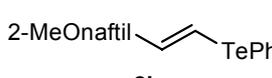
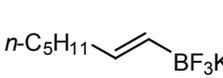
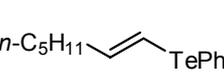
Os produtos obtidos da reação entre o trifluoroborato vinílico **1a** e diteluretos aromáticos, substituídos tanto por grupos doadores e retiradores de elétrons, apresentaram rendimentos entre 23 a 78% (Tabela 5, linhas 1-5). O composto **3b** (linha 2) derivado do ditelureto de di-*p*-metóxfenila apresentou um rendimento bastante inferior ao composto **3a** (linha 1), somente 43%. Esta observação contrasta com o análogo de selênio **2b** (Tabela 4, linha 2), em que obteve-se um rendimento superior e bastante elevado em relação ao composto **2a** (Tabela 4, linha 1), com 98%.

Quando utilizou-se o ditelureto de di-*n*-butila como exemplo de ditelureto alifático, foi obtido o produto **3f** (Tabela 5, linha 6) com 52% de rendimento, comparável ao análogo de selênio **2g**, que foi obtido com 53 % de rendimento (linha 7).

Os produtos obtidos a partir da reação entre diferentes trifluoroboratos vinílicos **1b-e** e diteluretos de difenila (linhas 7-10) apresentaram rendimentos inferiores aos seus análogos de selênio (linhas 9-12), entre 28 e 81% de

rendimento, sendo para o produto **3j** derivado do trifluoroborato vinílico com cadeia alifática **1e**, o menor rendimento obtido, 28% (linha 10).

Tabela 5. Teluretos vinílicos (**3a-j**) preparados a partir de vinil trifluoroboratos de potássio e diteluretos de diorganoíla.

#	Trifluoroborato	Ditelureto	Telureto vinílico	Rend. (%) ^a
1	 1a	(PhTe) ₂	 3a	78
2	1a	(<i>p</i> -MeOPhTe) ₂	 3b	43
3	1a	(<i>p</i> -ClPhTe) ₂	 3c	49
4	1a	(<i>o</i> -MePhTe) ₂	 3d	56
5	1a	(<i>o</i> -ClPhTe) ₂	 3e	23
6	1a	(<i>n</i> -BuTe) ₂	 3f	52
7	 1b	(PhTe) ₂	 3g	63
8	 1c	(PhTe) ₂	 3h	64
9	 1d	(PhTe) ₂	 2i	81
10	 1e	(PhTe) ₂	 3j	28

^a Rendimentos após purificação por cromatografia *flash*, utilizando hexano como eluente.

Todos os compostos preparados e mostrados na tabela acima foram isolados e purificados em coluna cromatográfica, utilizando hexano como eluente. Porém, diferentemente dos selenetos vinílicos, os exemplos contendo

telúrio são instáveis, e sua degradação já pode ser observada após algumas semanas, com o escurecimento da amostra.

Como comentado anteriormente, a estereoseletividade dos calcogenetos vinílicos obtidos foi facilmente determinada através da análise da constante de acoplamento dos hidrogênios vinílicos por RMN ^1H . A constante de acoplamento (J) para os selenetos vinílicos ficou em torno de 15,7 Hz, enquanto que para os teluretos vinílicos o valor da constante foi de 16,6 Hz. Os dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos selenetos e teluretos vinílicos obtidos estão descritos no Capítulo 3 – Parte Experimental.

Para elucidar e melhor caracterizar os compostos vinílicos preparados, discutiremos, a título de exemplo, a atribuição dos sinais nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear do seleneto vinílico (*E*)-1-[seleno(4-metóxfenil)]-estireno **2b** e do telureto vinílico (*E*)-1-[teluro(4-metóxfenil)]-estireno **3b**. Experimentos de RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN-bidimensional COSY ^1H - ^1H foram realizados.

No espectro de RMN ^1H do composto **2b** (Figura 4), podemos observar um dubleto em 6,68 ppm, referente ao sinal do hidrogênio H_b (β ao átomo de selênio) com uma constante de acoplamento (J) de 15,7 Hz. Em 7,12 ppm encontra-se o sinal do outro hidrogênio vinílico, H_a (α ao átomo de selênio), também com $J = 15,7$ Hz. Este sinal aparece em campo mais baixo devido ao maior efeito de desblindagem que o átomo de selênio exerce sobre H_a .

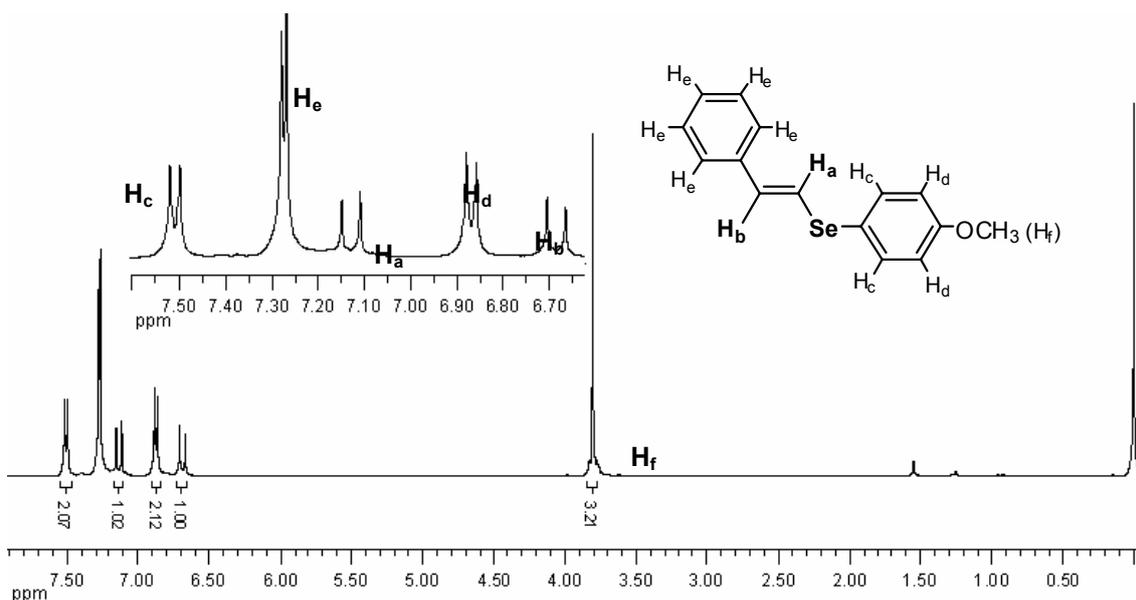


Figura 4. Espectro de RMN ^1H do seleneto vinílico **2b** em CDCl_3 a 400 MHz.

Os sinais referentes aos 4 hidrogênios aromáticos do grupo *p*-MeOC₆H₄, encontram-se na forma de dois dubletos em 6,87 e 7,50 ppm. Os hidrogênios H_c estão em campo mais baixo (7,50 ppm) devido aos efeitos de desblindagem do átomo de selênio e do grupo metoxila. Já os hidrogênios H_d sofrem um pequeno efeito de blindagem do grupo metoxila, apresentando seu sinal em um campo mais alto. Os dois sinais referentes aos hidrogênios H_c e H_d possuem uma constante de acoplamento de $J = 8,6$ Hz. Na região compreendida entre 7,24 e 7,32 ppm, observa-se o sinal referente aos 5 hidrogênios (H_e) do anel aromático da porção vinílica.

Por fim, em 3,80 ppm encontram-se os hidrogênios do grupamento metoxila (H_f), que se apresentam na forma de um singleto com integral relativa a 3H.

Já no espectro de RMN ¹H do telureto vinílico **3b** (Figura 5), os hidrogênios vinílicos (α e β) apresentam-se mais desblindados, sendo 7,48 ppm para H_a e 6,94 ppm para H_b, ambos com $J = 16,6$ Hz. Este efeito, conhecido como anisotropia paramagnética, está relacionado ao átomo de calcogênio. Quanto mais volumoso for o átomo de calcogênio, maior o deslocamento químico.⁵³

Adicionalmente, podemos observar os sinais para os hidrogênios do grupamento arila, H_c e H_d em 7,70 e 6,80 ppm respectivamente com integrais relativas a dois hidrogênios cada. E por fim, os hidrogênios do grupamento fenila (H_e) entre 7,24-7,29 ppm e os hidrogênios do grupamento metoxila em 3,77 ppm.

⁵³ Dabdoub, Miguel J. Espécies acetilênicas, vinílicas e alquilicas contendo telúrio. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1989.

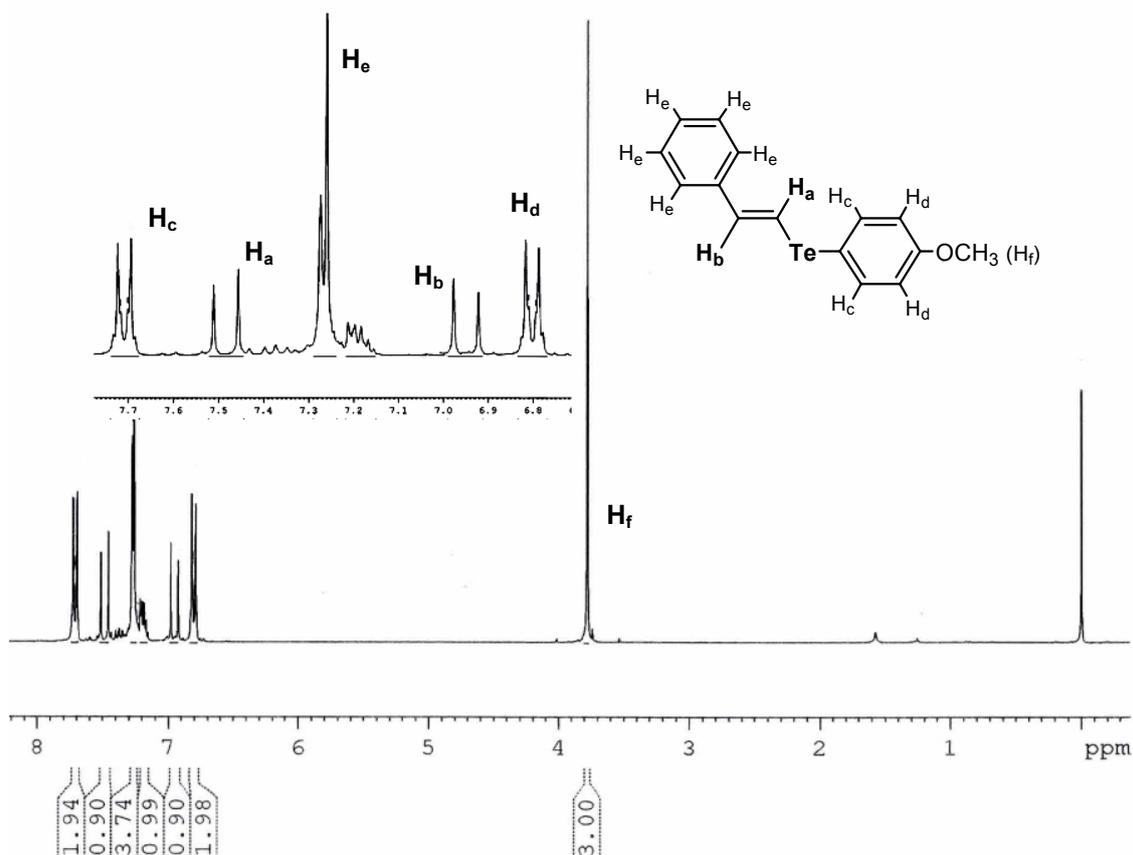


Figura 5. Espectro de RMN ^1H do telureto vinílico **3b** em CDCl_3 a 300 MHz.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **2b** (Figura 6), e do composto **3b** (Figura 7), por sua vez, observa-se os sinais referentes a todos os carbonos da molécula, totalizando 11 sinais, conforme o esperado.

Os átomos de selênio e telúrio exercem efeitos diferentes aos deslocamentos químicos dos carbonos da dupla ligação α e β ao heteroátomo.

O espectro de RMN ^{13}C do seleneto vinílico **2b** (Figura 6), apresenta um sinal em 121,12 ppm referente ao C1 em posição α ao selênio, e um outro sinal em 132,77 referente ao C2 em posição β ao selênio.

Já no espectro de RMN ^{13}C do telureto vinílico **3b** (Figura 7), o sinal do C1, em posição α ao átomo de telúrio encontra-se em 102,70 ppm, enquanto o sinal do C2, em posição β encontra-se em 141,28 ppm.

Desta forma, observa-se que o átomo de telúrio blinda o carbono em posição α , enquanto que o carbono α em relação ao átomo de selênio encontra-se em campo mais baixo.

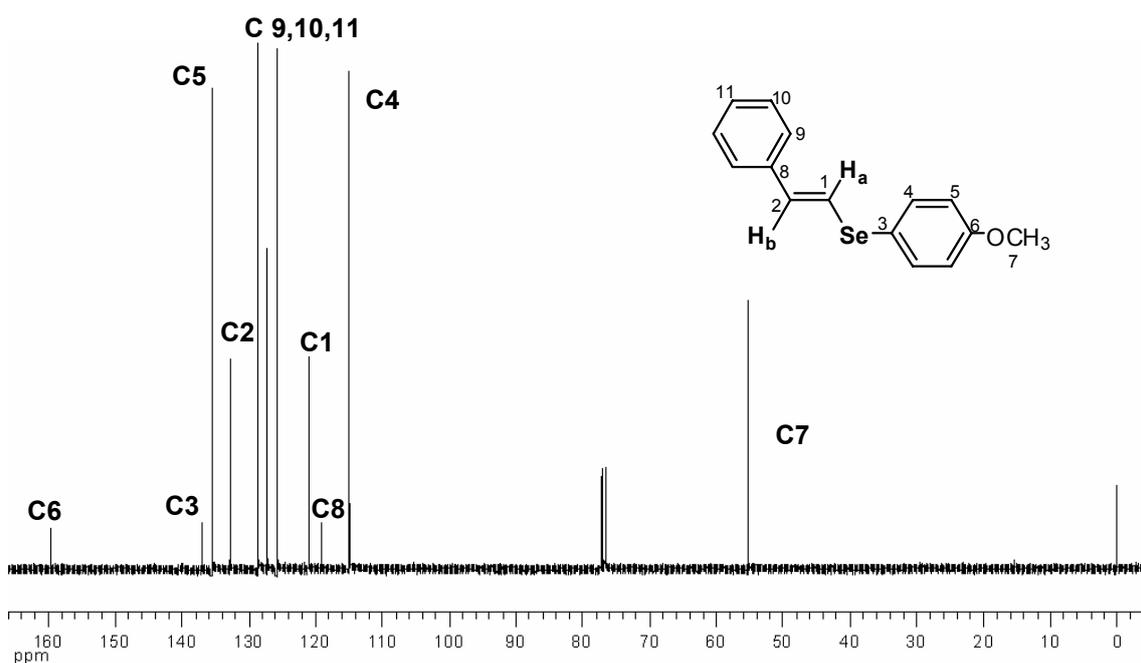


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C do composto **2b** em CDCl_3 a 100 MHz.

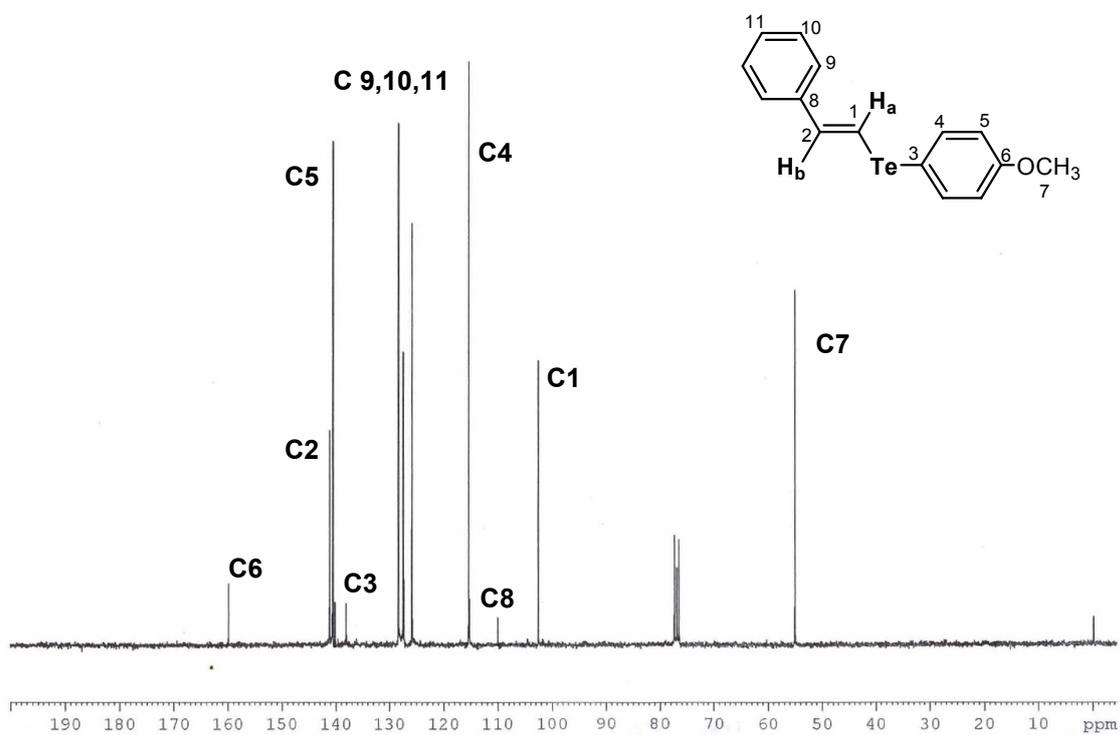


Figura 7. Espectro de RMN ^{13}C do composto **3b** em CDCl_3 a 75,5 MHz.

No experimento de RMN-2D COSY homonuclear ^1H - ^1H , por sua vez, podemos observar as correlações entre os hidrogênios ligados a carbonos vizinhos. No espectro resultante, observa-se a formação de uma diagonal, que representa o espectro em uma dimensão e sinais fora da diagonal, sob a forma de pares simétricos, que representam os sistemas de acoplamentos dos hidrogênios.

Na análise do espectro de RMN COSY ^1H - ^1H do seleneto vinílico **2b** (Figura 8) podemos observar as correlações entre os hidrogênios vinílicos com deslocamentos químicos de 7,12 ppm (H_a) e 6,68 ppm (H_b), mostrando que os mesmos estão acoplando entre si. Outro sistema de acoplamentos que podemos observar é o que envolve os hidrogênios aromáticos do grupo $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, onde os hidrogênios H_c (7,50 ppm) e H_d (6,87 ppm) estão correlacionados.

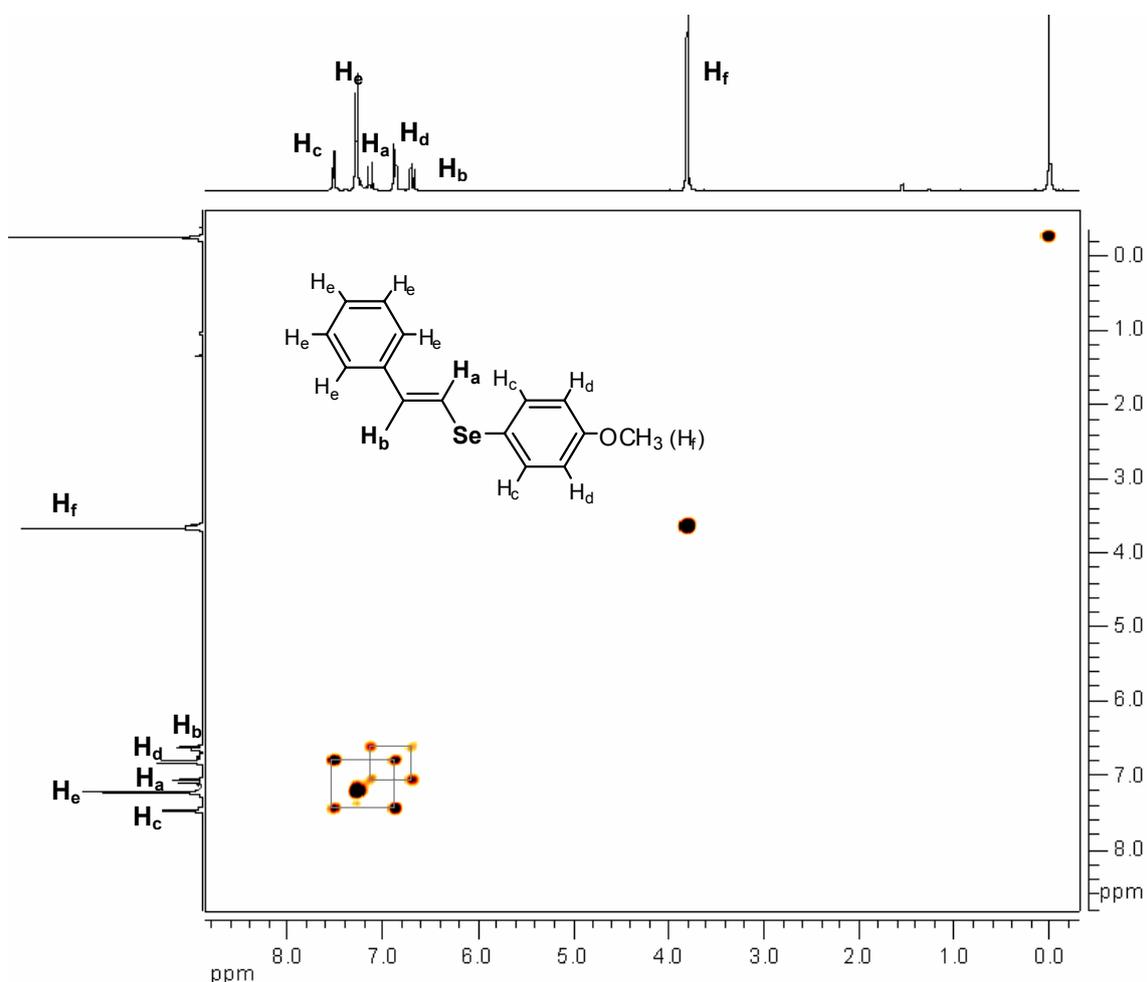


Figura 8. Espectro de RMN COSY ^1H - ^1H do composto **2b** em CDCl_3 a 400 MHz

***Considerações Finais,
Conclusões e Perspectivas***

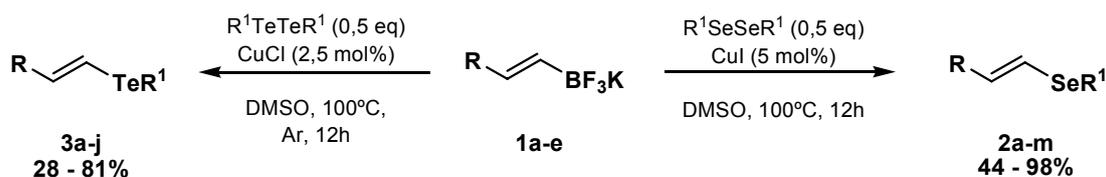
Considerações Finais, Conclusões e Perspectivas

Considerando-se os objetivos propostos para o presente trabalho, e analisando-se os resultados obtidos, podemos concluir que:

A metodologia sintética desenvolvida durante o curso de mestrado, permitiu a preparação de calcogenetos vinílicos, de configuração **E**, utilizando-se de materiais de partida de fácil aquisição e através de condições reacionais simples. Cabe destacar que existe descrito na literatura um pequeno número de metodologias para a obtenção de selenetos e teluretos vinílicos de configuração **E**.

Portanto, a metodologia desenvolvida neste trabalho torna-se bastante interessante, por utilizar como material de partida sais de potássio de organotrifluoroboratos vinílicos. Estes sais, têm sido extensivamente utilizados como uma alternativa a compostos de boro em reações de acoplamento devido a sua estabilidade e facilidade de obtenção. Outro fator que enriquece a metodologia é o uso de pequenas quantidades catalíticas de sais de cobre (I), sem o uso de aditivos ou ligantes.

Assim, foi possível preparar 22 compostos, entre selenetos e teluretos vinílicos, em uma única etapa reacional, utilizando condições reacionais simples (Esquema 30).



Esquema 30

Contrariando nossas expectativas, a preparação de sulfetos vinílicos de configuração **E**, tornou-se inviável através da metodologia proposta devido aos baixos rendimentos obtidos.

É importante salientar que calcogenetos vinílicos são importantes precursores em síntese total e na obtenção de produtos naturais e/ou farmacologicamente ativos. Assim, utilizando-se desta metodologia é possível preparar uma gama de produtos vinílicos de configuração **E**, variando o sal de

potássio de organotrifluoroborato vinílico e/ou o dicalcogeneto, que podem ser empregados em reações de acoplamento e transmetalção, tornando-se interessantes blocos sintéticos para síntese orgânica.

Futuramente, dando continuidade ao desenvolvimento deste trabalho, poderão ser realizadas algumas mudanças nas condições reacionais, como a utilização de outras fontes de energia, como microondas ou ultrassom, visando aumentar rendimentos e/ou diminuir o tempo reacional.

Outra interessante perspectiva seria a utilização de compostos eletrofílicos de silício e fósforo, na tentativa de se obter silanas e fosfinas vinílicas de configuração **E**, ampliando ainda mais a abrangência da metodologia desenvolvida.

CAPITULO 3

Parte Experimental

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será apresentada a descrição dos equipamentos e dos métodos utilizados para a caracterização dos compostos obtidos neste trabalho. Também serão descritas as metodologias empregadas para a obtenção de reagentes que não foram obtidos comercialmente.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C , foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX, que operam na frequência de 200MHz e 400 MHz, (50 e 100 MHz para RMN ^{13}C) do Departamento de Química da UFSM, e espectrometro Bruker DPX-300 que opera na frequência de 300MHz (75,5 MHz para RMN ^{13}C), do Instituto de Química da USP.

Todos os espectros foram obtidos em CDCl_3 e os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm), com relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como referência interna. Entre parênteses encontra-se a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, dt = dubleto de tripletos, t = tripleto, q = quarteto, quint. = quinteto, sext. = sexteto, m = multipletto, sl = singleto largo), a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa.

3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados em um intervalo de $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, na forma de filme líquido ou pastilha de KBr. Foram calibrados com filme de poliestireno de 0,05 mm de espessura, na absorção a 1601 cm^{-1} , utilizando o espectrofotômetro Nicollet-Magna 440 (CA-UNISC).

3.1.3 Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (p.f.) foram determinados em aparelho MQAPF-301, aferido com ácido benzóico P. A. Synth (p.f.: 122,6 a 123,1 °C).

3.1.4 Rota-evaporadores

Para remoção dos solventes das soluções orgânicas, foram utilizados:

- Rota-evaporador Heidolph VV 2000;
- Rota-evaporador - M Büchi HB -140;
- Linha de vácuo equipada com uma bomba de alto-vácuo Vacuumbrand modelo RD 4, 4,3 m³/ h.

3.1.5 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.⁵⁴ Os reagentes restantes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

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

Para os produtos purificados utilizando cromatografia em coluna, o material usado foi uma coluna de vidro, gel de sílica 60 (230-400 mesh – MERCK) e, como eluente, hexano ou mistura de hexano e acetato de etila em proporções adequadas.

⁵⁴ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. Em Purification of Laboratory Chemicals, 4th ed. Pergamon Press, New York, 1996.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Procedimento geral para a preparação de disselenetos e diteluretos de diorganoíla ^{55, 56}

Em um balão equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, previamente flambado sob argônio e contendo magnésio elementar (50 mmol; 1,2 g), foram adicionados alguns cristais de iodo e 50 ml de THF. Em seguida, adicionou-se lentamente o haleto desejado (50 mmol) com o auxílio de uma seringa. Após todo o magnésio ser consumido, adicionou-se selênio ou telúrio elementar (50 mmol), em pequenas porções utilizando-se um funil de adição de sólidos. A reação foi agitada sob refluxo por 1 h e depois à temperatura ambiente por 12h. O balão foi envolto em um banho de gelo e adicionou-se, cuidadosamente, solução saturada de cloreto de amônio. Deixou-se a mistura reacional sob oxidação ao ar por 4 horas. Extraiu-se com acetato de etila (5 x 20ml), secou-se com MgSO₄, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por recristalização em etanol.

Rendimento: 65-80%.

3.2.2 Procedimento geral para a preparação dos *trans*-trifluoroboratos vinílicos de potássio ^{13a,b}

Em um balão de duas bocas, previamente flambado, sob atmosfera de argônio e contendo uma solução 1,0 molL⁻¹ de catecolborana (11 mmol,) é adicionando lentamente o acetileno correspondente (10 mmol). A mistura é agitada a temperatura ambiente por 1 hora, evitando que a temperatura reacional exceda 70°C.

Após 1 hora, o frasco reacional é selado, e aquecido a 75°C por 4 horas. A mistura reacional é resfriada a temperatura ambiente, e uma solução aquosa, saturada de KHF₂ (10 mL, 4,4 molL⁻¹) é adicionada lentamente (reação exotérmica). Após 15 minutos, foi observada a formação de um precipitado, que foi coletado por filtração e lavado com etanol gelado.

⁵⁵ Reich, H. J.; Renga, J. M.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434.

⁵⁶ Kohne, B; Cohner, W.; Praefcke, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 373.

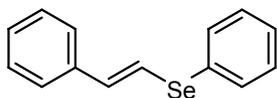
O produto puro é obtido por recristalização com acetonitrila a quente.

Rendimento: 75 – 85%

3.2.3 Procedimento geral para a preparação de selenetos vinílicos de configuração E (2a-m)

Em um balão de duas bocas de 25mL, equipado com condensador de refluxo, e sob agitação magnética, foi adicionado o sal de potássio do trifluoroborato vinílico (0,5 mmol), disseleneto de diorganoíla (0,25 mmol), CuI (0,025 mmol; 4,76 mg) e 3mL de DMSO. A solução resultante foi agitada por 12 horas a 100°C. Transcorrido este tempo, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada. O filtrado foi lavado com diclorometano. Os solventes da solução resultante foram removidos sob vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, eluindo-se com hexano.

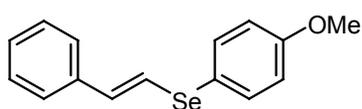
3.2.3.1 (E)-1-(selenofenil)-estireno (2a)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.2.3.

Óleo amarelado; Rendimento: 92%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6,90 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,21 (d, J = 15,7, 1H); 7,31-7,37 (m, 8H); 7,56-7,59 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 119,36; 126,01; 127,35; 127,60; 128,62; 129,29; 130,07; 132,46; 135,05; 136,91; IV (Filme): 3060, 1602, 1474, 945, 735, 692 cm^{-1} .

3.2.3.2 (E)-1-[seleno(4-metóxi)fenil] estireno (2b)

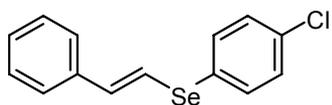


Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.2.3.

Sólido branco (p.f.: 63-65°C); Rendimento: 98%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 3,80 (s, 3H); 6,68 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 6,87 (d, J = 8,6 Hz, 2H); 7,12 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,24-7,32 (m, 5H); 7,50 (d, J = 8,6 Hz, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 55,28; 115,05; 119,08; 121,12;

125,84; 127,27; 128,56; 132,77; 135,55; 137,08; 159,84; IV (KBr): 3062, 2996, 2975, 2832, 1587, 1490, 1244, 1029, 953, 732, 685 cm^{-1} .

3.2.3.3 (*E*)-1-[seleno(4-cloro)fenil] estireno (2c)

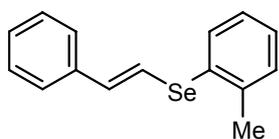


Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.2.3.

Sólido branco (p.f.: 51-52,5°C); Rendimento: 84%;

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6,87 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,11 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,27 (d, J = 8,6 Hz, 2H); 7,30-7,32 (m, 5H); 7,45 (d, J = 8,6 Hz, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 118,60; 126,12; 127,86; 128,37; 128,70; 129,47; 133,60; 133,73; 135,93; 136,72; IV (KBr): 3072, 3021, 2934, 2852, 1598, 1480, 1091, 809, 732 cm^{-1} .

3.2.3.4 (*E*)-1-[seleno(2-metil)fenil] estireno (2d)

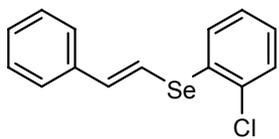


Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.2.3.

Óleo amarelado; Rendimento: 72%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2,42 (s, 3H); 6,80 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,11 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,20-1,24 (m, 3H); 7,27-7,36 (m, 5H); 7,51 (d, J = 7,4 Hz, 1H);

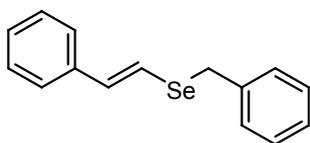
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 22,23; 118,75; 126,00; 126,74; 127,56; 127,69; 128,61; 130,18; 130,79; 132,85; 135,08; 137,03; 139,57.

3.2.3.5 (*E*)-1-[seleno(2-cloro)fenil] estireno (2e)



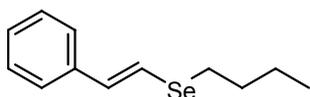
Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.2.3.

Óleo amarelado; Rendimento: 44%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6,82 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,08 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,21-7,48 (m, 9H).

3.2.3.6 (E)-1-(selenobenzil) estireno (2f)

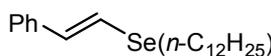
Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.3.**

Sólido branco (p.f.: 42-44°C); Rendimento: 48%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4,03 (s, 2H); 6,77 (d, J = 15,8 Hz, 1H); 7,02 (d, J = 15,8 Hz, 1H); 7,18-7,38 (m, 10H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29,84; 118,92; 125,74; 125,98; 126,98; 127,25; 128,56; 128,57; 128,84; 133,44; 137,18; 138,25; IV (KBr): 3062, 2939, 1598, 1500, 937, 758, 727 cm^{-1} .

3.2.3.7 (E)-1-(selenobutil) estireno (2g)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.3.**

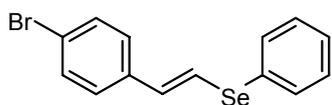
Óleo amarelo; Rendimento: 55%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0,93 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,44 (sext., J = 7,4 Hz, 2H); 1,74 (quint., J = 7,4 Hz, 2H); 2,81 (t, J = 4,4 Hz, 2H); 6,72 (d, J = 15,9 Hz, 1H); 7,04 (d, J = 15,9 Hz, 1H); 7,26-7,33 (m, 5H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 13,56; 22,91; 25,84; 32,38; 119,44; 125,57; 126,99; 128,55; 131,98; 137,41; IV (Filme): 3013, 2951, 2927, 1602, 1445, 940, 726 cm^{-1} .

3.2.3.8 (E)-1-(selenododecil) estireno (2h)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao

3.2.3.

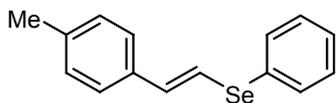
Óleo amarelo; Rendimento: 45%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0,87 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,25 (sl, 16H); 1,38-1,46 (m, 2H); 1,75 (quint., J = 7,4 Hz, 2H); 2,81 (t, J = 7,4 Hz, 2H); 6,72 (d, J = 17,9 Hz, 1H); 7,04 (d, J = 17,9 Hz, 1H); 7,28-7,30 (m, 5H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 14,11; 22,67; 26,18; 29,10; 29,33; 29,50; 29,58; 29,61; 29,63; 29,82; 30,31; 31,89; 119,46; 125,58; 126,99; 128,56; 131,99; 137,43.

3.2.3.9 (E)-1-(selenofenil)-4-bromo-estireno (2i)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.3**.

Sólido amarelo (p.f.: 55,5-57,3°C); Rendimento: 78%;

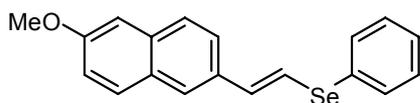
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6,70 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,11 (d, J = 8,2 Hz, 2H); 7,14 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,26-7,32 (m, 3H); 7,37 (d, J = 8,4 Hz, 2H); 7,50-7,54 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 120,88; 121,22; 127,36; 127,57; 129,33; 129,53; 131,64; 132,79; 132,91; 135,81.

3.2.3.10 (E)-1-(selenofenil)-4-metil-estireno (2j)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.3**.

Sólido branco (p.f.: 37-38°C); Rendimento: 80%; RMN

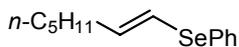
^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2,31 (s, 3H); 6,86 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,06-7,14 (m, 3H); 7,19-7,32 (m, 5H); 7,50-7,55 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 21,20; 117,74; 125,96; 127,18; 129,24; 129,31; 130,42; 132,20; 134,19; 135,60; 137,56; IV (KBr): 3047, 2919, 1577, 1511, 1019, 737, 696 cm^{-1} .

3.2.3.11 (E)-1-(selenofenil, 2-(6-metóxi-naftil)-eteno (2l)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.3**.

Sólido branco (p.f.: 112-113°C); Rendimento:

70%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 3,90 (s, 3H); 6,99 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,06-7,15 (m, 2H); 7,23 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,28-7,35 (m, 3H); 7,47-7,72 (m, 6H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 55,23; 105,83; 118,24; 119,07; 123,75; 125,72; 127,10; 127,28; 128,88; 129,28; 129,47; 132,37; 134,06; 135,56; 157,78; IV (KBr): 3067, 2996, 2842, 1608, 1480, 1239, 1034, 855, 727 cm^{-1} .

3.2.3.12 (E)-1-(selenofenil)-hept-1-eno (2m)

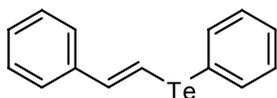
Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao

3.2.3.

Óleo incolor; Rendimento: 80%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0,87-0,91 (m, 3H); 1,25-1,36 (m, 4H); 1,43 (sext. J = 7,0 Hz, 2H); 2,16 (sext. J = 7,1 Hz, 1,1 Hz, 2H); 6,01-6,14 (m, 1H); 6,35-6,43 (m, 1H); 7,17-7,28 (m, 3H); 7,41-7,48 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 14,0; 22,43; 28,51; 31,25; 34,22; 115,90; 126,68; 129,04; 131,63; 135,37; 140,61; IV (Filme): 3070, 2922, 2851, 1574, 1479, 1021, 726 cm^{-1} .

3.2.4 Procedimento geral para a preparação de teluretos vinílicos de configuração E (3a-j)

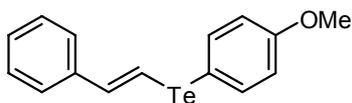
Em um balão de duas bocas de 25mL, previamente flambado e sob atmosfera inerte de argônio, equipado com condensador de refluxo, e sobre agitação magnética, foi adicionado o sal de potássio do trifluoroborato vinílico (0,5 mmol), ditelureto de diorganoíla (0,25 mmol), CuCl (0,012 mmol; 1,25 mg) e 3mL de DMSO. A solução resultante foi agitada por 12 horas a 100°C. Transcorrido este tempo, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada. O filtrado foi lavado com diclorometano. Os solventes da solução resultante foram removidos sob vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, eluindo-se com hexano.

3.2.4.1 (E)-1-(telurofenil) estireno (3a)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao

3.2.4.

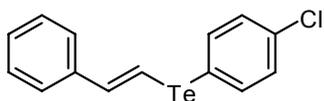
Óleo amarelado; Rendimento: 78%; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,10 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,18-7,37 (m, 8H); 7,55 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,66-7,82 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 101,45; 126,09; 127,83; 128,56; 129,26; 129,49; 137,81; 143, 25; IV (Filme): 3051, 1569, 1469, 721, 688 cm^{-1} .

3.2.4.2 (E)-1-[teluro(4-metóxi)fenil] estireno (3b)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

Sólido branco (p.f.: 61-63°C); Rendimento: 43%;

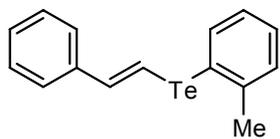
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 3,77 (s, 3H); 6,80 (d, J = 8,6 Hz, 2H); 6,94 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,24-7,29 (m, 5H); 7,48 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,70 (d, J = 8,6 Hz, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 55,14; 102,70; 110,15; 115,50; 125,95; 127,55; 128,48; 140,67; 140,81; 141,28; 159,98; IV (KBr): 3056, 2999, 2839, 1565, 1485, 1249, 1022, 956, 729, 682 cm^{-1} .

3.2.4.3 (E)-1-[teluro(4-cloro)fenil] estireno (3c)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

Sólido branco (p.f.: 64-65,5°C); Rendimento: 49%;

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,11 (d, J = 16,5 Hz, 1H); 7,27 (d, J = 8,6 Hz, 2H); 7,30-7,32 (m, 5H); 7,50 (d, J = 16,5 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8,6 Hz, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 100,82; 111,06; 126,15; 128,07; 128,54; 129,85; 134,45; 137,91; 139,07; 143,99; IV (KBr): 3048, 3003, 1563, 1469, 1091, 1007, 811, 727 cm^{-1} .

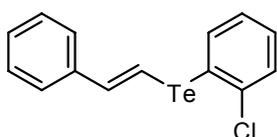
3.2.4.4 (E)-1-[teluro(2-metil)fenil] estireno (3d)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao

3.2.4.

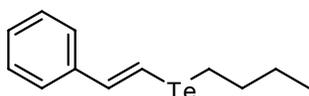
Óleo amarelado; Rendimento: 56%; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2,45 (s, 3H); 7,14 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,19-

7,42 (m, 8H); 7,50 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,72 (d, J = 7,7 Hz, 1H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 26,02; 100,69; 117,89; 126,04; 126,74; 127,52; 127,89; 128,54; 129,35; 137,20; 138,10; 142,07; 144,09; IV (Filme): 3061, 3017, 1591, 1499, 1020, 953, 740, 687 cm^{-1} .

3.2.4.5 (E)-1-[teluro(2-cloro)fenil] estireno (3e)

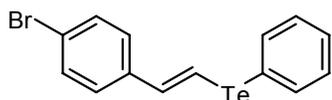
Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

Óleo amarelado; Rendimento: 23%; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 6,66 (d, J = 14,7 Hz, 1H); 6,95 (d, J = 14,7 Hz, 1H); 7,08-7,50 (m, 9H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 126,08; 126,23; 126,37; 127,44; 127,68; 128,64; 129,23; 137,12; 132,80; 137,55; 137,34; 143,20; IV (Filme): 3056, 3018, 1598, 1488, 1445, 1074, 993, 740, 688 cm^{-1} .

3.2.4.6 (E)-1-(telurobutil) estireno (3f)

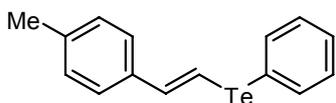
Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

Óleo amarelado; Rendimento: 52%; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,93 (t, J = 7,3 Hz 3H); 1,36-1,46 (m, 2H); 1,75-1,95 (m, 2H); 2,82 (t, J = 7,4 Hz 2H); 7,04 (d, J = 16,7 Hz, 1H); 7,10-7,55 (m, 6H); IV (Filme): 3056, 2955, 1591, 1494, 1320, 1170, 948, 730, 691 cm^{-1} .

3.2.4.7 (E)-1-(telurofenil)-4-bromo-estireno (3g)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

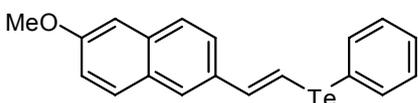
Sólido amarelado (p.f.: 76-79°C); Rendimento: 63%; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 6,9 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,12-7,36 (m, 5H); 7,42 (d, J = 8,4 Hz, 2H); 7,55 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,73-7,82 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 103,05; 113,03; 127,52; 128,16; 129,59; 131,68; 137,03; 137,61; 138,20; 141,10; IV (KBr): 3062, 2924, 1577, 1485, 1173, 958, 727, 492 cm^{-1} .

3.2.4.8 (E)-1-(telurofenil)-4-metil-estireno (3h)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

Sólido amarelado (p.f.: 65-67°C); Rendimento: 64%;

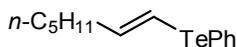
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2,32 (s, 3H); 7,08-7,14 (m, 3H); 7,16-7,30 (m, 5H); 7,47 (d, J = 16,6 Hz, 1H); 7,67-7,70 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 21,21; 99,70; 113,66; 126,05; 127,77; 129,25; 129,45; 135,47; 137,57; 137,95; 143,77; IV (KBr): 3037, 2915, 1571, 1506, 1171, 958, 727, 692 cm^{-1} .

3.2.4.9 (E)-1-(telurofenil)-2-(6-metóxinafitil)-estireno (3i)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

Sólido amarelado (p.f.: 118,5-123,5°C);

Rendimento: 81%; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 3,88 (s, 3H); 7,06-7,15 (m, 2H); 7,19-7,32 (m, 4H); 7,5 (dd, J = 8,5 e 1,5 Hz, 1H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 55,28; 100,21; 105,84; 113,64; 119,11; 123,73; 125,97; 127,08; 127,86; 128,82; 129,49; 129,64; 133,57; 134,26; 137,75; 143,70; 157,92; IV (KBr): 3048, 2998, 2841, 1602, 1479, 1243, 1037, 865, 732 cm^{-1} .

3.2.4.10 (E)-1-(telurofenil) hept-1-eno (3j)

Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.2.4.**

Óleo amarelado; Rendimento: 28%; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H); 1,22-1,33 (m, 4H); 1,42 (quint., J = 7,1 Hz, 2H); 2,19 (quart., J = 7,0 Hz, 2H); 6,37 (dt, J = 15,9 e 6,8 Hz, 1H); 6,72 (d, J = 15,9 Hz, 1H); 7,17-7,30 (m, 3H); 7,62-7,72 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 14,01; 22,43; 28,38; 31,42; 36,71; 97,95; 114,13; 127,31; 129,26; 136,79; 149,21; IV (Filme): 3066, 2926, 2853, 1572, 1475, 1015, 948, 687, 725 cm^{-1} .

Referências Bibliográficas

1. Patai, S.; Rappoport, Z. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* Vol. 1, Wiley: Chichester 1986. (b) Patai, S. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; Wiley: New York, 1987; Vol. 2. (c) Petragnani, N. In *Tellurium in Organic Synthesis*; Academic Press: London, 1994. (d) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, *33*, 66. (e) Petragnani, N.; Lo, W-L. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 415. (f) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897. (g) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1.
2. (a) Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. In *Selenium in Natural Products Synthesis*, CIS, Inc.: Pennsylvania 1984. (b) Krief, A.; Derock, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3083. (c) Klayman, D. L.; Günter, W. H. H. In *Organoselenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York, 1973. (d) Shamberger, R. J. *Biochemistry of Selenium*, Plenum Press: New York, 1983. (e) May, S. W.; Pollock, S. H. *Drugs* **1998**, *56*, 959-964. (f) Mugesh, G.; du Mont, W. -W; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125-2179. (g) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255-6286.
3. (a) Comasseto, J. V.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 131. (b) Comasseto, J. V. *Reviews on Heteroatom. Chem.* **1993**, *9*, 61. (c) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373.
4. Samuilov, Y. D.; Soloveva, S. E.; Konovalov, A. I.; Mannafov, T. G. *Zh. Org. Khim.* **1979**, *15*, 243.
5. (a) Pearson, W. H.; Stevens, E. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9812. (b) Pearson, W. H.; Szura, D. P.; Postich, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1329. (c) Pearson, W. H.; Clark, R. B. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7669.
6. Sheng, S.; Liu, X.; Xu, Q.; Song, C. *Synthesis* **2003**, 2763.
7. (d) Zeni, G; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731. (e) Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032. (f) Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1613.
8. Marino, J. P.; McClure, M. S.; Holub, D. P.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664.
9. Stefani, H. A.; Costa, I. M.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9215.

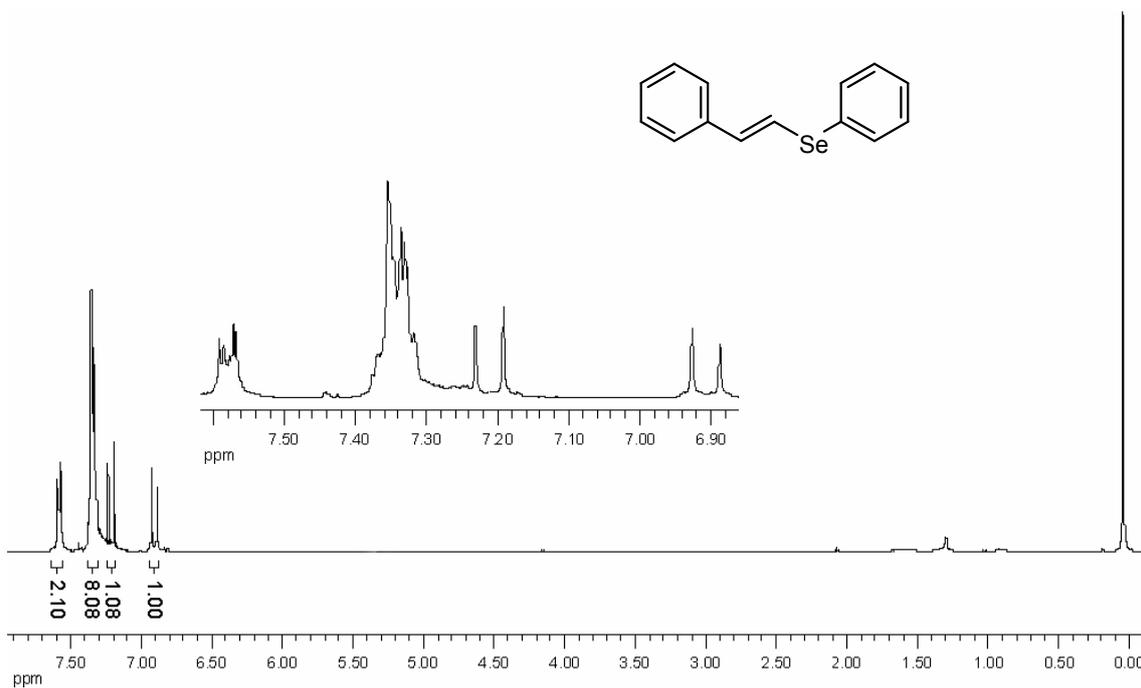
10. Yang, J.; Cohn, S. T.; Romo, D. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 763.
11. (a) Zeni, G.; Panatieri, R. B.; Lissner, E.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 819. (b) Alves, D.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8761.
12. Silveira, C. C.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Braga, A. L. *Phosphorus Sulfur Silicon* **2001**, *172*, 55.
13. (a) Vedejs, E.; Chapman, R. W.; Fields, S. C.; Lin, S.; Schrimpf, M. R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020. (b) Petasis, N. A.; Yudin, A. K.; Zavialov, I. A.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *Synlett* **1997**, 606. (c) Molander, G. A.; Figueroa, R. *Aldrichimica Acta* **2005**, *38*, 49. (d) Darses, S.; Genet, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313.
14. Raucher, S.; Koolpe, G. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3794.
15. (a) Hevesi, L.; Piquard, J.-L.; Wautier, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 870. (b) McClelland, R. A.; Leung, M. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 187.
16. Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 281.
17. Piquard, J. L.; Hevesi, L. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1901.
18. Barros, S. M.; Comasseto, J. V.; Barriol, J. N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7353.
19. Hirro, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Miyoshi, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *11*, 1187.
20. Marino, J. P.; Tucci, F. C.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1993**, 761.
21. Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, P. G., Jr.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623.
22. Gustafson, K.; Roman, M.; Fenical, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7519.
23. (a) Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4619. (b) Zeni, G.; Menezes, P. H.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2001**, *9*, 1473.
24. Nishibayashi, Y.; Cho, S. C.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 197.
25. Kang, S.-K.; Hong, Y.-T.; Kim, D.-H.; Lee, S.-H. *J. Chem. Res.* **2001**, 283.
26. Kang, S.-K.; Lee, S.-W.; Ryu, H.-C. *Chem. Commun.* **1999**, 2117.

27. (a) Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4619. (b) Raminelli, C.; Pechtl, M. H. G.; Santos, L. S.; Eberlin, M. N.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **2004**, *23*, 3990.
28. Lee, M. D.; Ellestad, G. A.; Borders, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 235.
29. Comasseto, J. V.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 295.
30. Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517.
31. Lee, C. W.; Koh, Y. J.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 717.
32. Silveira, C. C.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5703.
33. Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingole, M.; Chianelli, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4975.
34. Rappoport, Z. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 7.
35. (a) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2225. (b) Testaferri, L.; Tiecco, M.; Tingoli, M.; Chianelli, D. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1401.
36. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 211.
37. (a) Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, P. G., Jr.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623. (b) Sung, J. W.; Lee, C. W.; Oh D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1503.
38. (a) Wailes, P. C.; Weigold, H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 405. (b) Buchwald, S. L.; La Maire, S. J.; Nielsen, R. B.; Watson, B. T.; King, S. M. *Org. Synth.* **1993**, *71*, 77. (c) Negishi, E.; Takahashi, T. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 124. (d) Wipf, P.; Jahn, H. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12853.
39. Huang, X.; Liang, C.-G. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1737.
40. (a) Wang, J. H.; Xu, Q.; Huang, X. *J. Chem. Research (S)* **1999**, 660. (b) Wang, J. H.; Huang, X. *Chinese chem. Lett.* **1999**, *10*, 437.
41. Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12971.
42. Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 423.
43. Chang, D.; Bao, W. *Synlett* **2006**, 1786.
44. Raucher, S.; Hansen, M. R.; Colter, M. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4885.
45. Huang, X.; Liang, C.-G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2625.

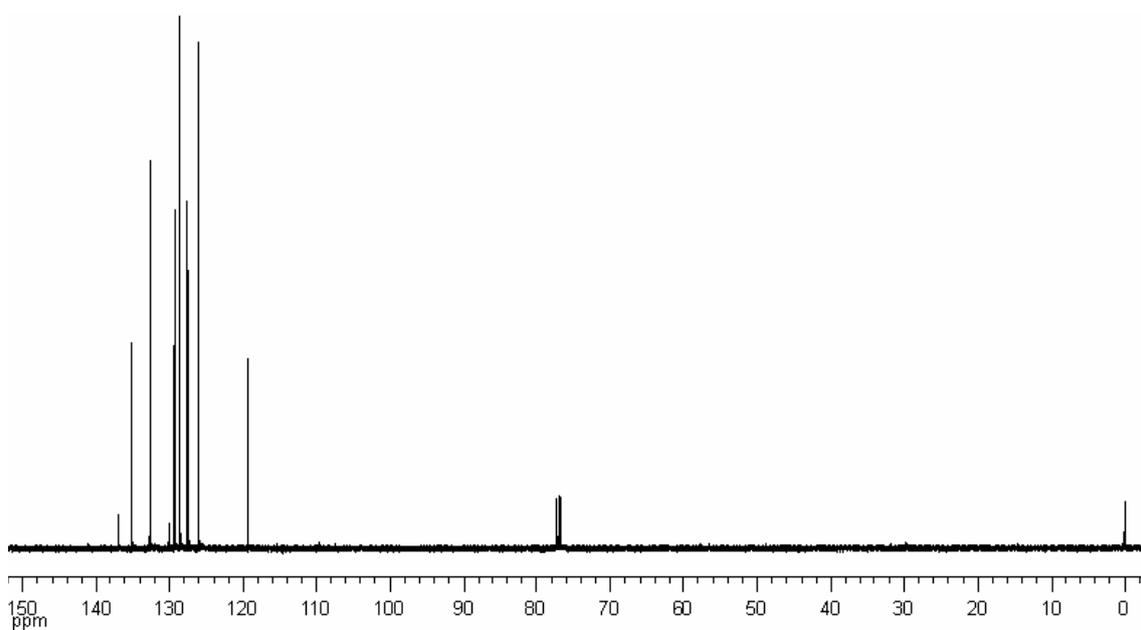
46. Kabalka, G. W.; Venkataiah, B. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3703.
47. (a) Marcoux, J. F.; Doye, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10539. (b) Kiyomori, A.; Marcoux, J. F.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657. (c) Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727. (d) Wolter, M.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3803. (e) Kwong, F. Y.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 581. (f) Wolter, M.; Nordmann, G.; Job, G. E.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 973. (g) Hennessy, E. J.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 269.
48. (a) Bates, C. G.; Gujadhur, R. K.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2803. (b) Gujadhur, R.; Venkataraman, D. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2865. (c) Gujadhur, R.; Venkataraman, D.; Kintigh, J. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4791. (d) Gujadhur, R. K.; Bates, C. G.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4315.
49. Fagan, P. J.; Hauptman, E.; Shapiro, R.; Casalnuovo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5043–5051; (b) Goodbrand, H. B.; Hu, N.-X. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670.
50. Silverstain, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2000; Capítulo 4.
51. Comasseto, J. V.; Petragani, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 295.
52. Ferraz, H. M. C.; Comasseto, J. V.; Brandt, C. A. *Mag. Ress. Chem.* **1987**, *25*, 42.
53. Dabdoub, Miguel J. Espécies acetilênicas, vinílicas e alquilícas contendo telúrio. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1989.
54. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed. Pergamon Press, New York, 1996.
55. Reich, H. J.; Renga, J. M.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434.
56. Kohne, B.; Cohner, W.; Praefcke, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 373.

CAPITULO 4

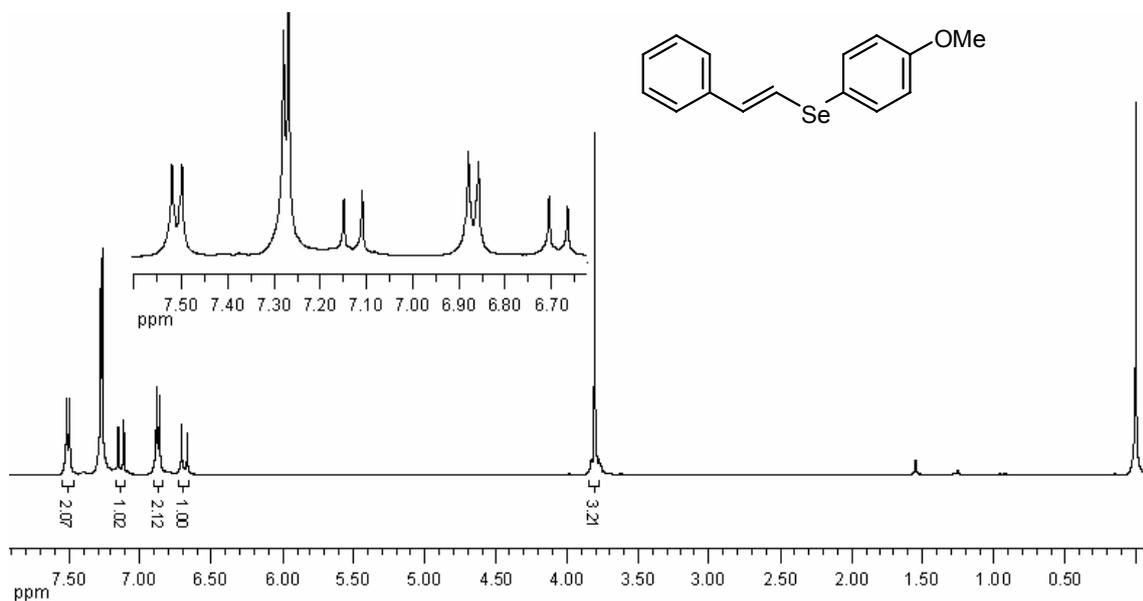
Espectros Seleccionados



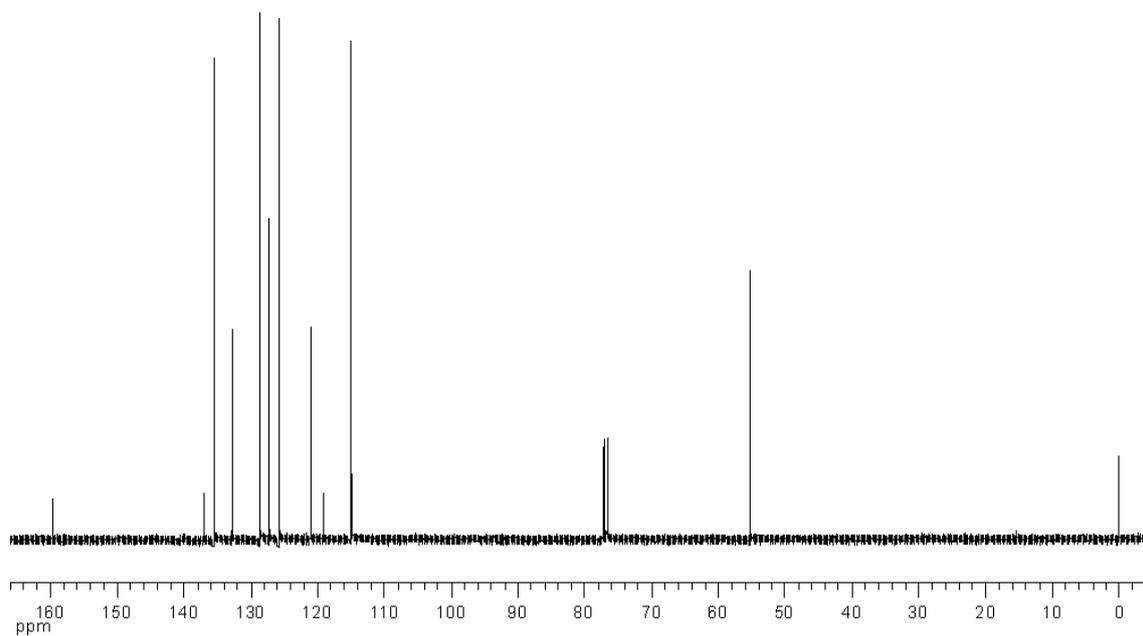
Espectro de RMN ^1H do composto **2a** em CDCl_3 a 400 MHz



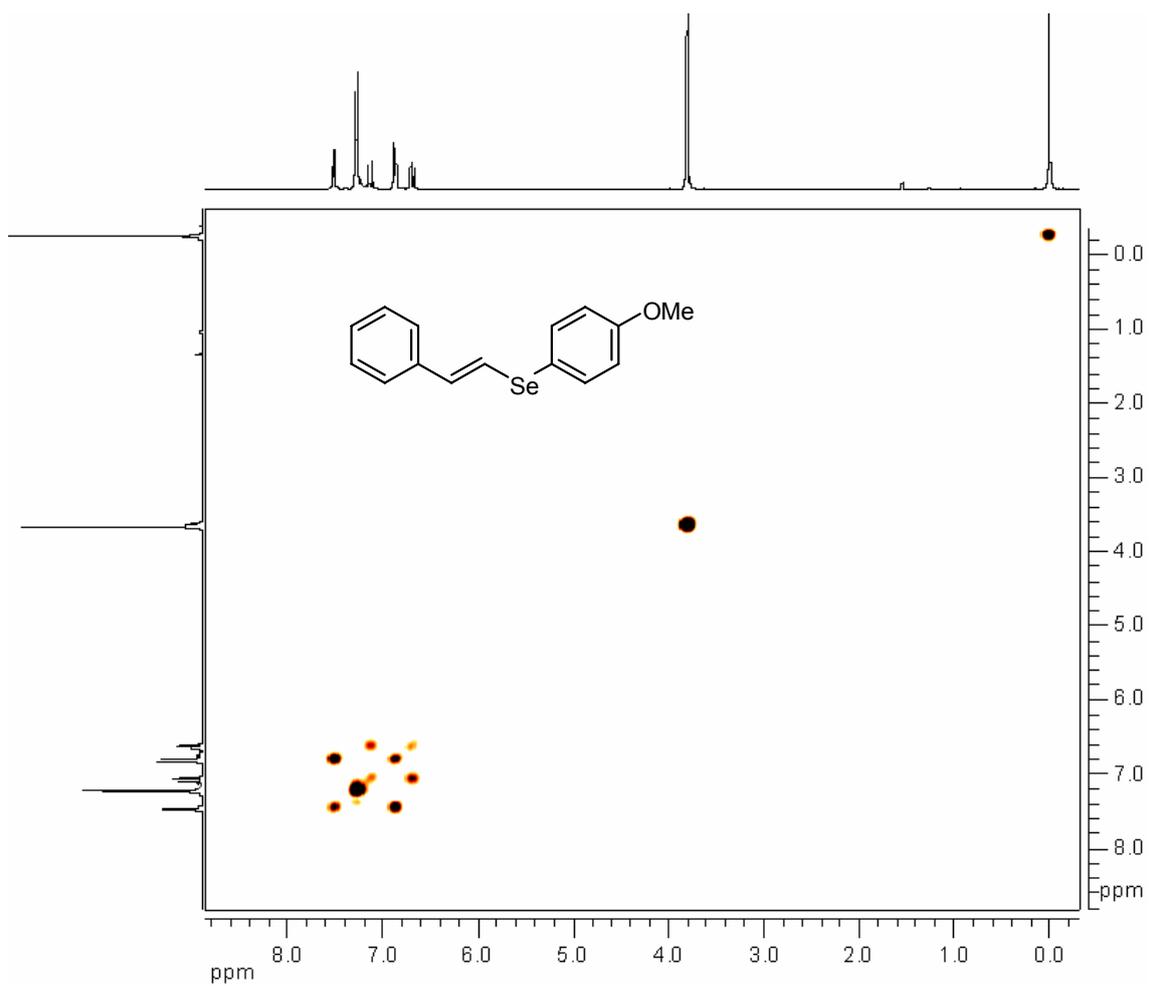
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2a** em CDCl_3 a 100 MHz



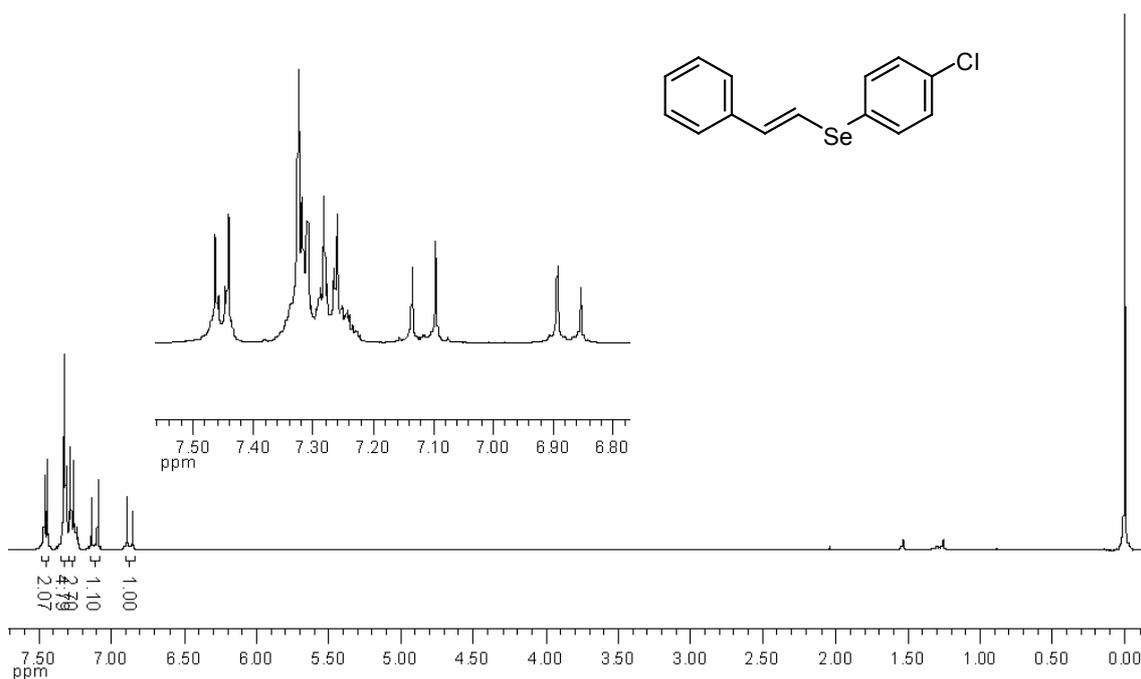
Espectro de RMN ^1H do composto **2b** em CDCl_3 a 400 MHz



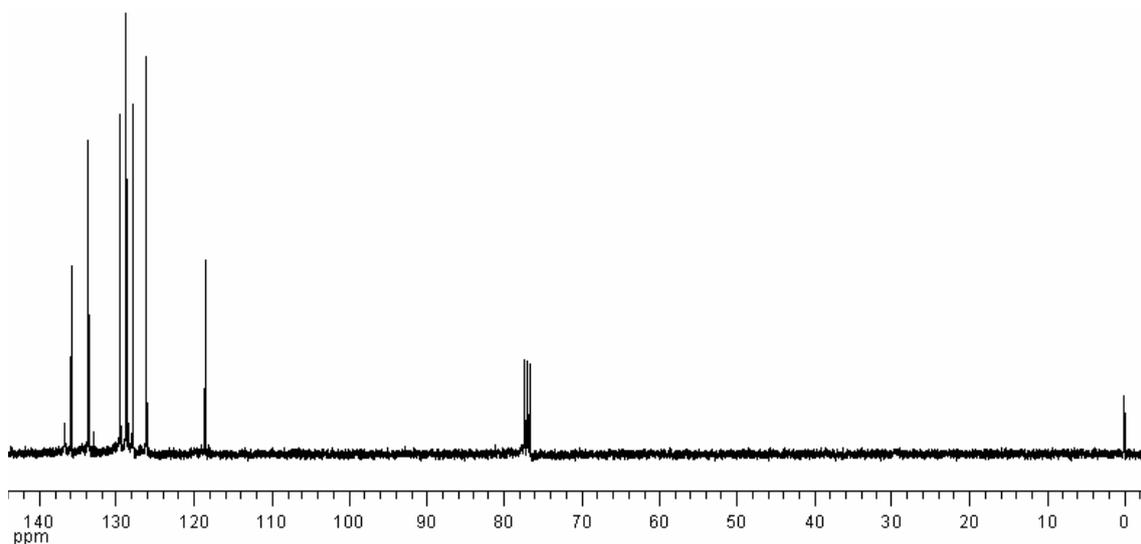
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2b** em CDCl_3 a 100 MHz



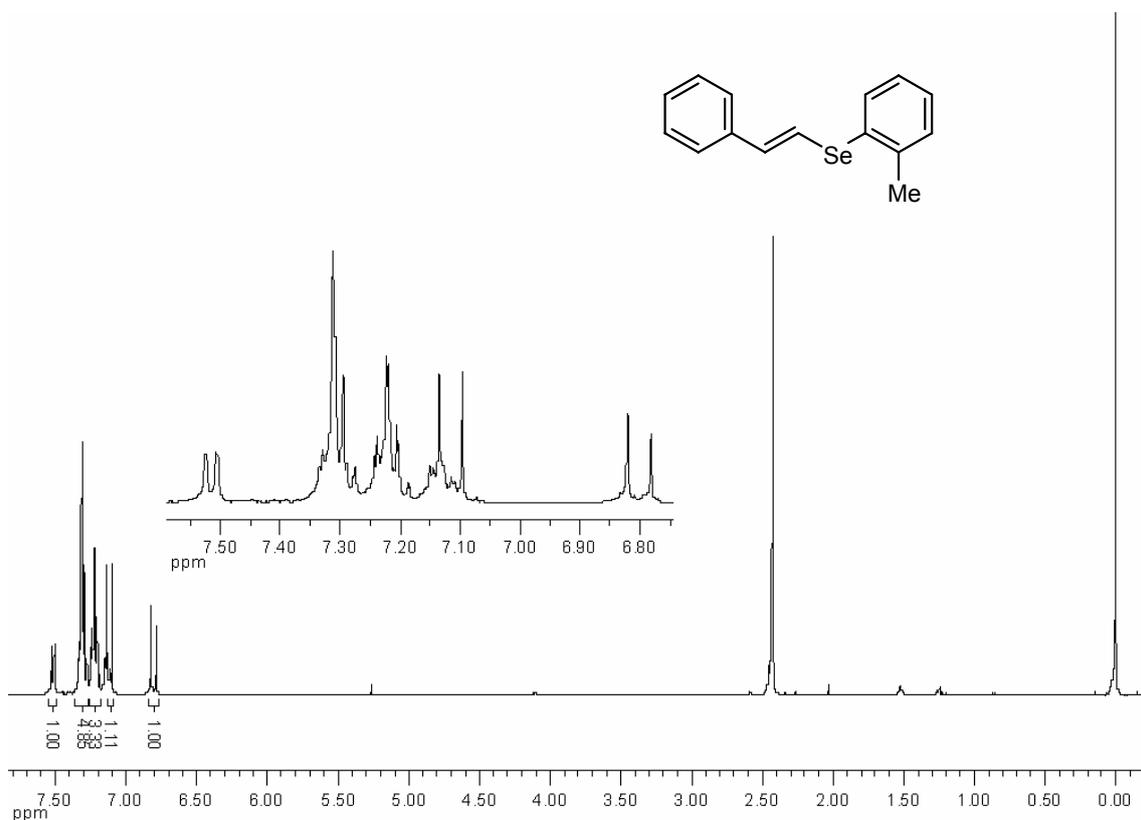
Espectro de RMN 2D COSY ^1H - ^1H do composto **2b** em CDCl_3 a 400 MHz



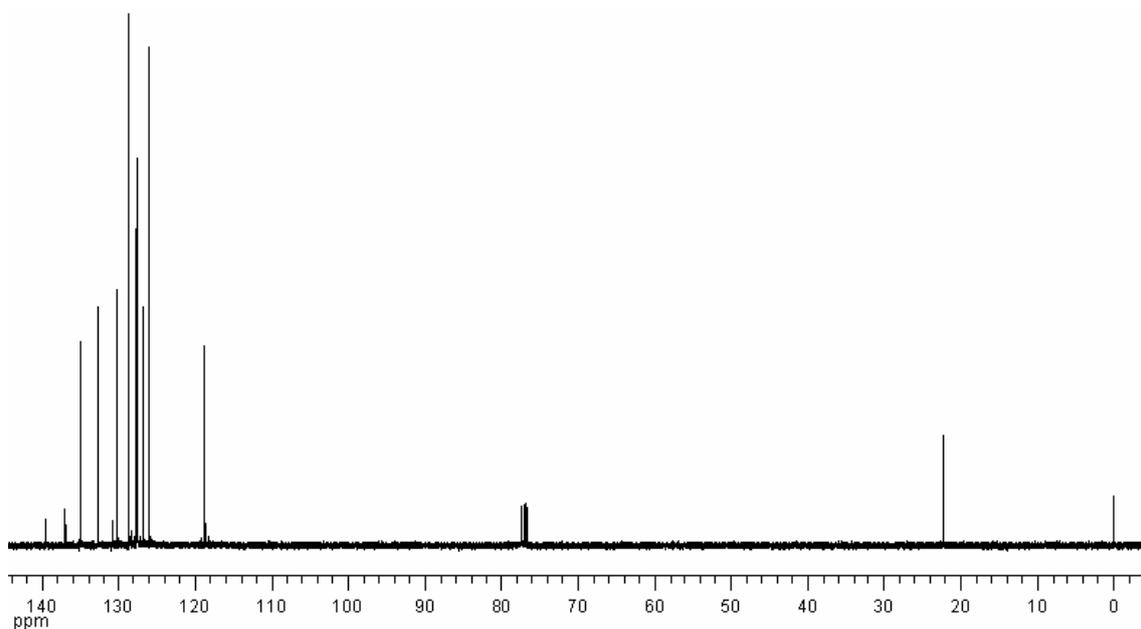
Espectro de RMN ^1H do composto **2c** em CDCl_3 a 400 MHz



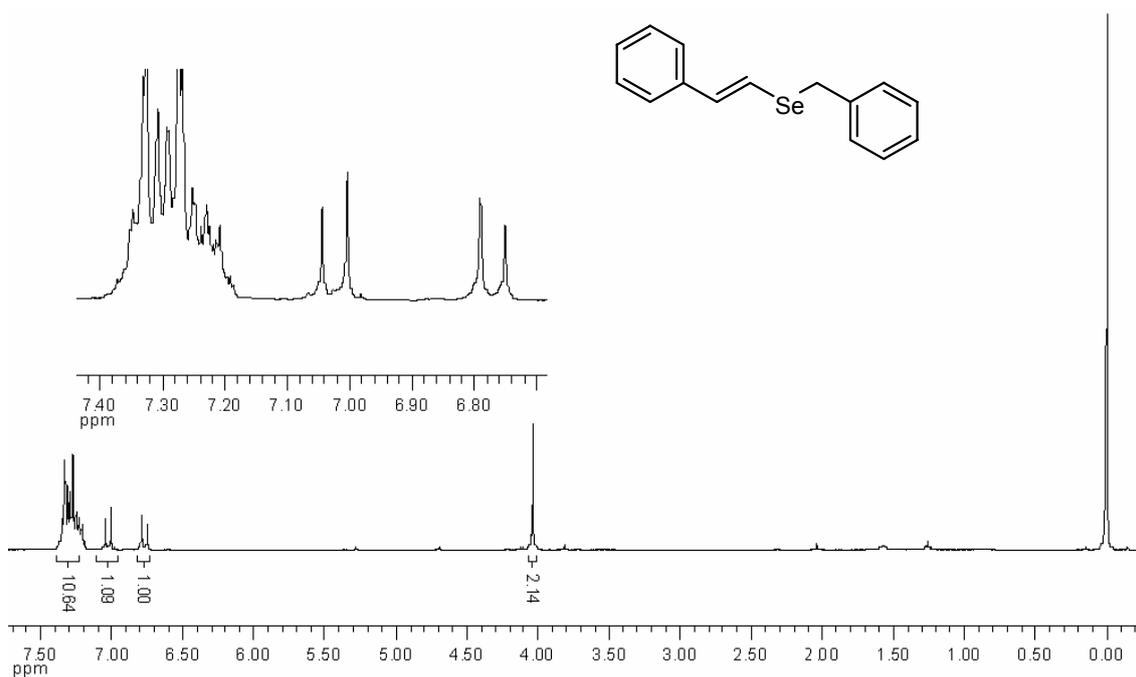
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2c** em CDCl_3 a 100 MHz



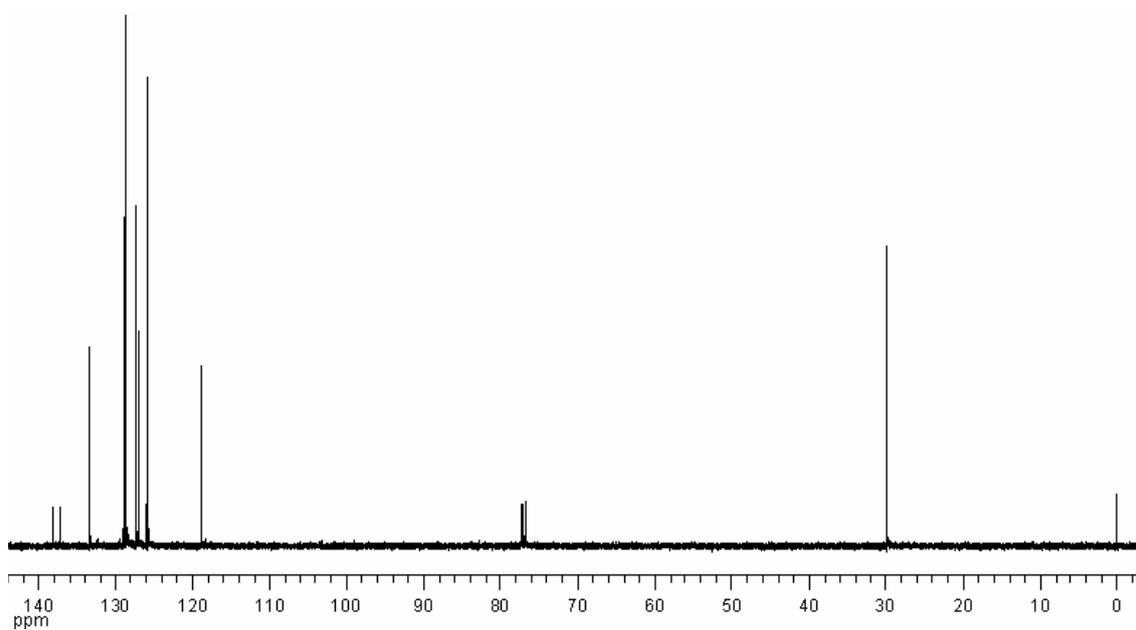
Espectro de RMN ^1H do composto **2d** em CDCl_3 a 400 MHz



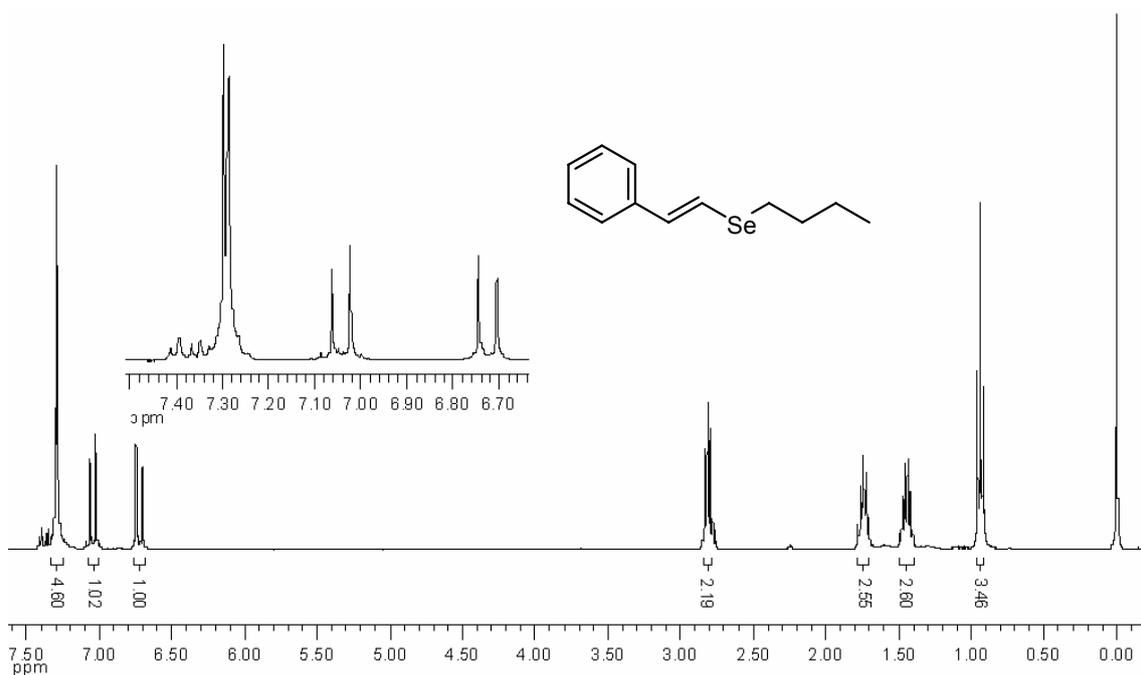
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2d** em CDCl_3 a 100 MHz



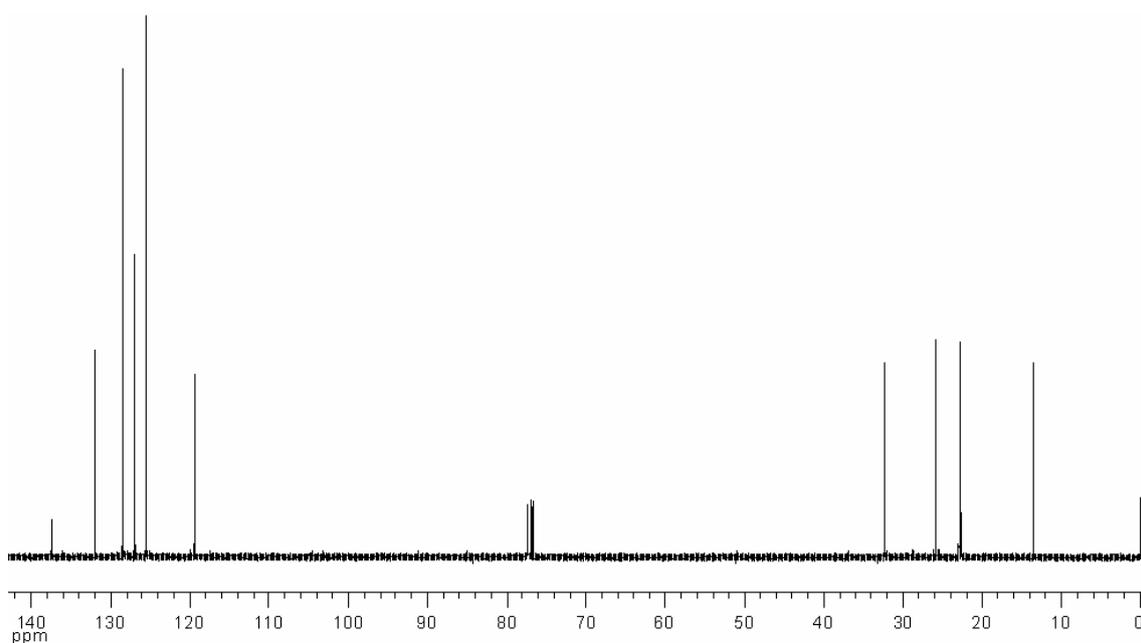
Espectro de RMN ^1H do composto **2f** em CDCl_3 a 400 MHz



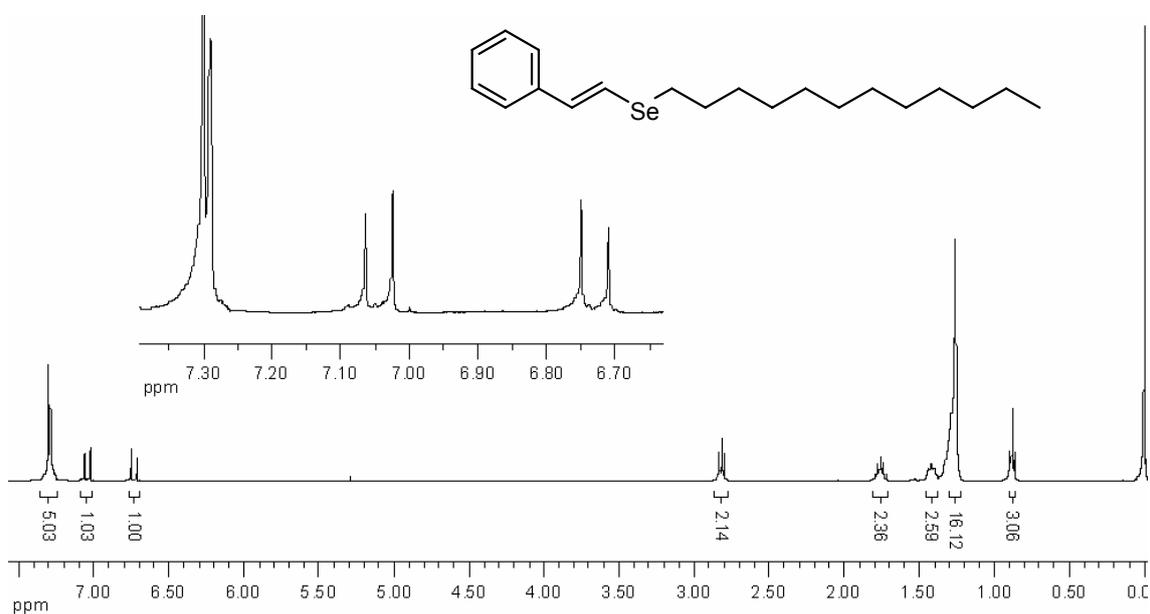
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2f** em CDCl_3 a 100 MHz



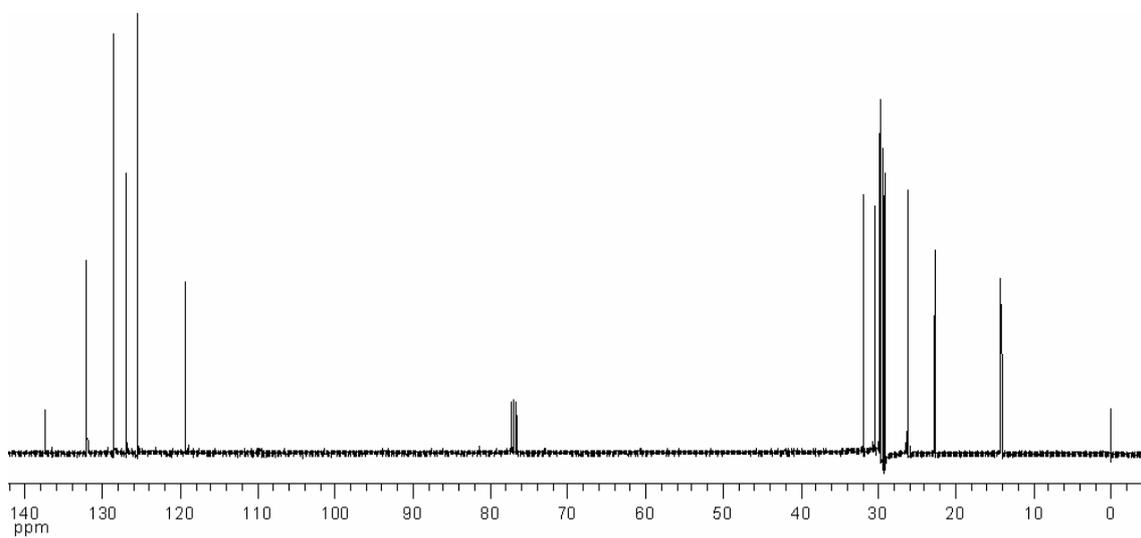
Espectro de RMN ^1H do composto **2g** em CDCl_3 a 400 MHz



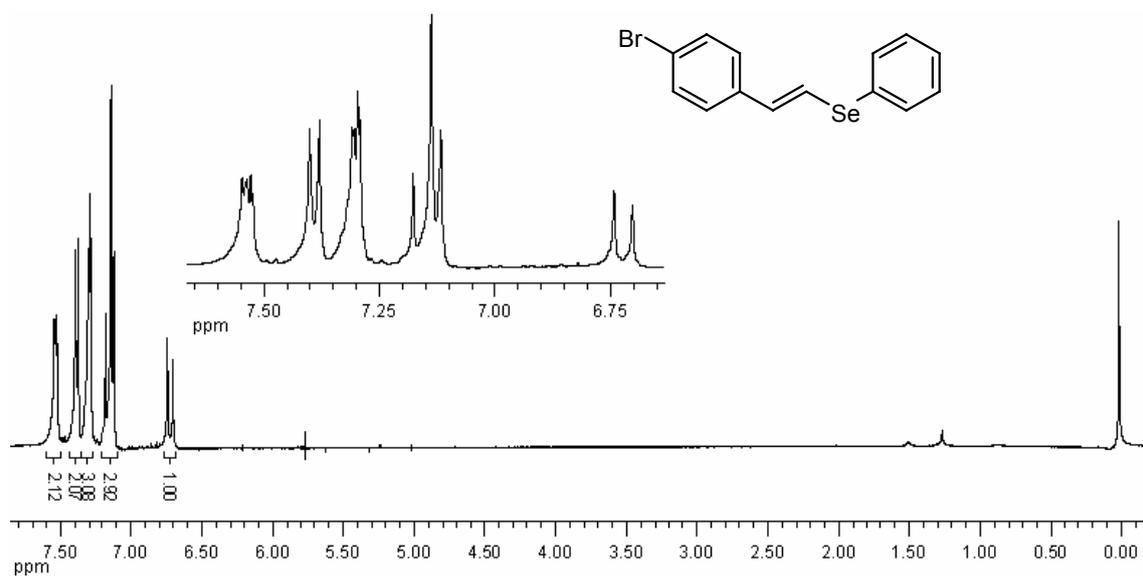
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2g** em CDCl_3 a 100 MHz



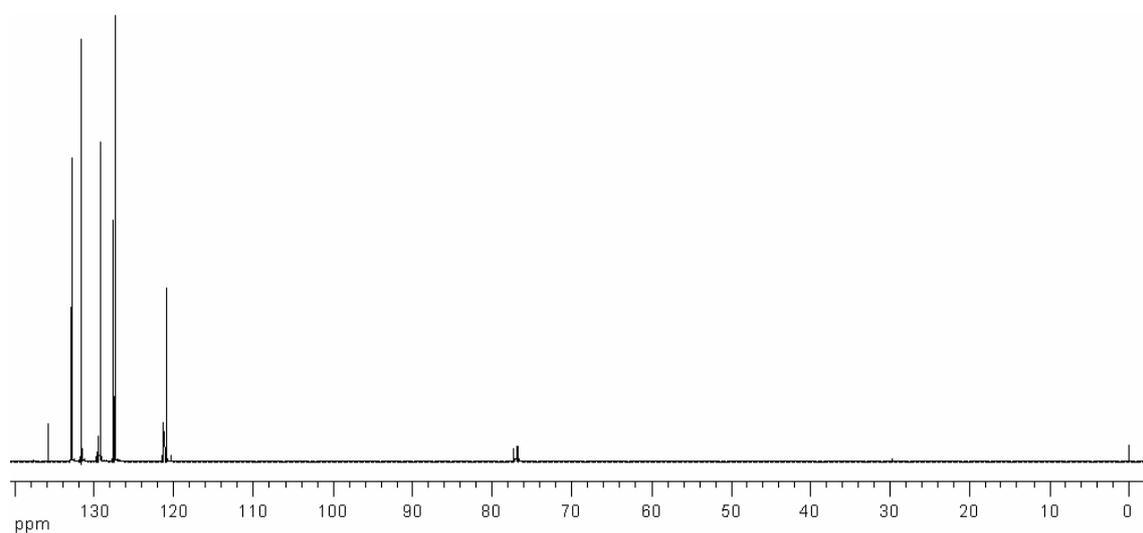
Espectro de RMN ^1H do composto **2h** em CDCl_3 a 400 MHz



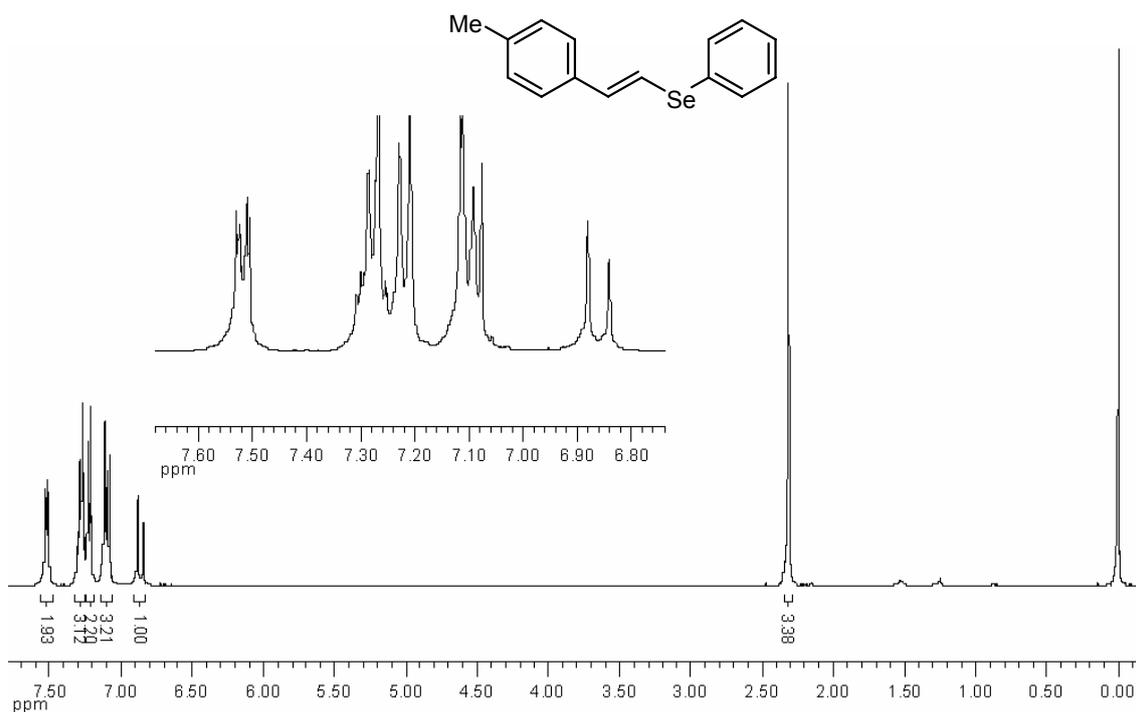
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2h** em CDCl_3 a 100 MHz



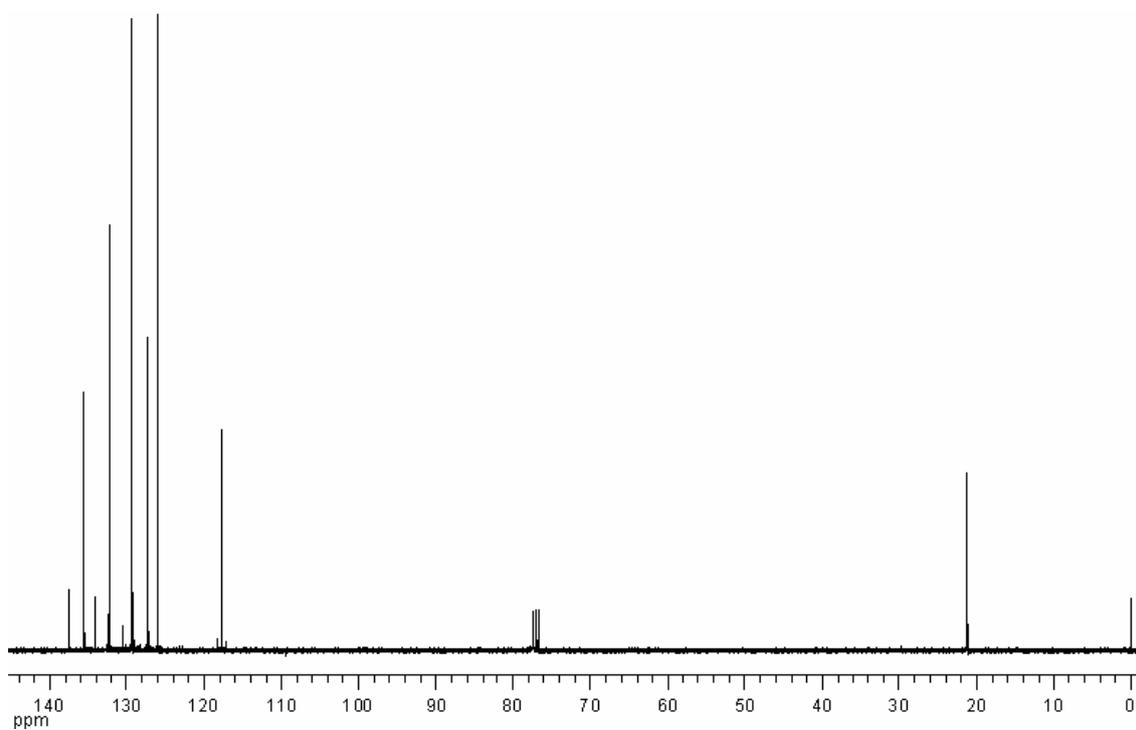
Espectro de RMN ^1H do composto **2i** em CDCl_3 a 400 MHz



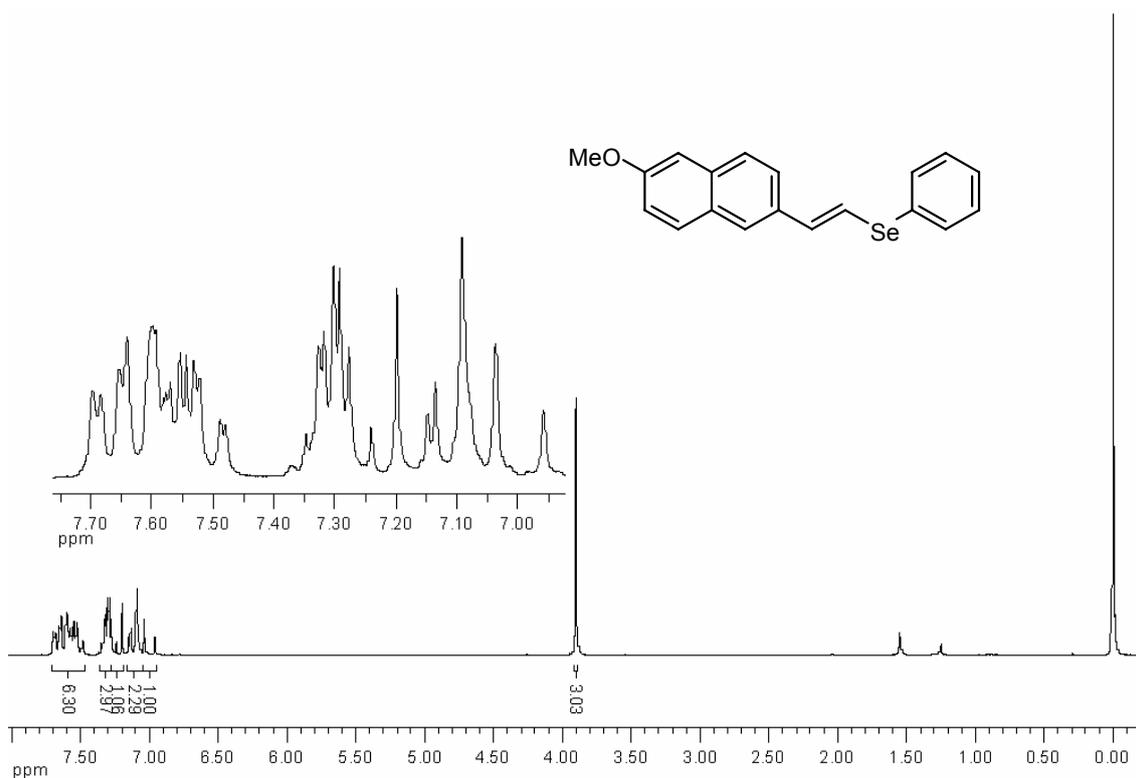
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2i** em CDCl_3 a 100 MHz



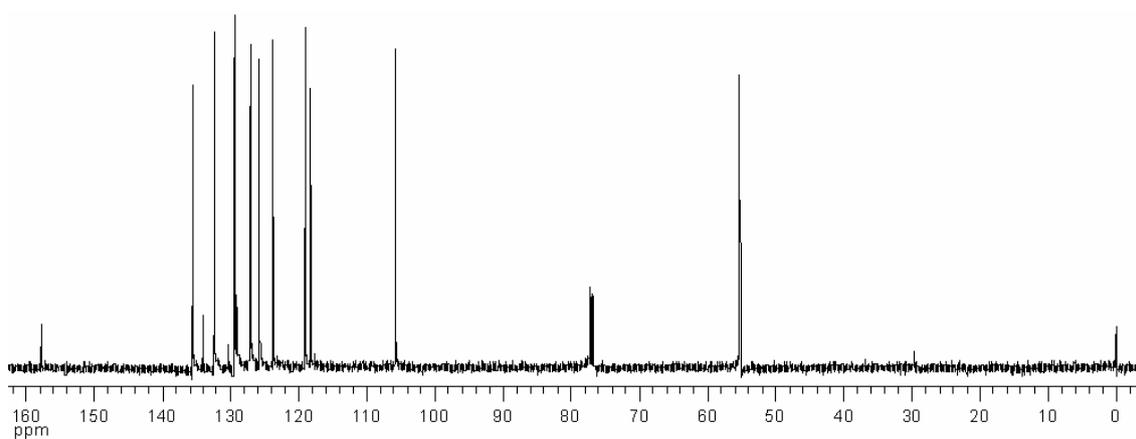
Espectro de RMN ^1H do composto **2j** em CDCl_3 a 400 MHz



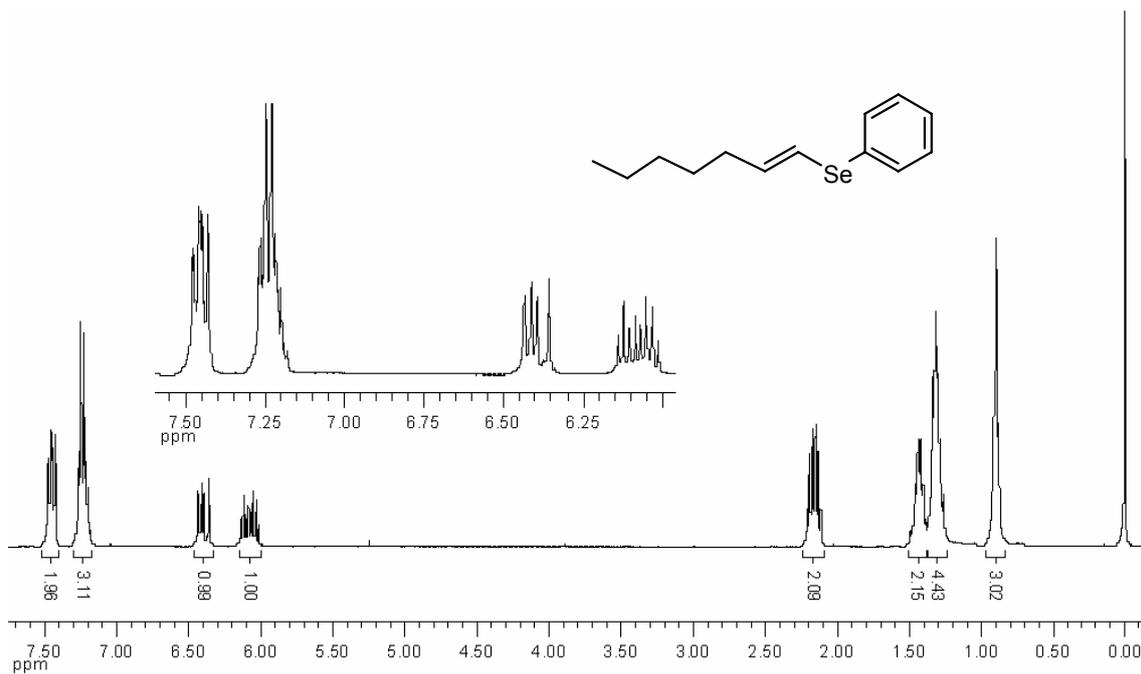
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2j** em CDCl_3 a 100 MHz



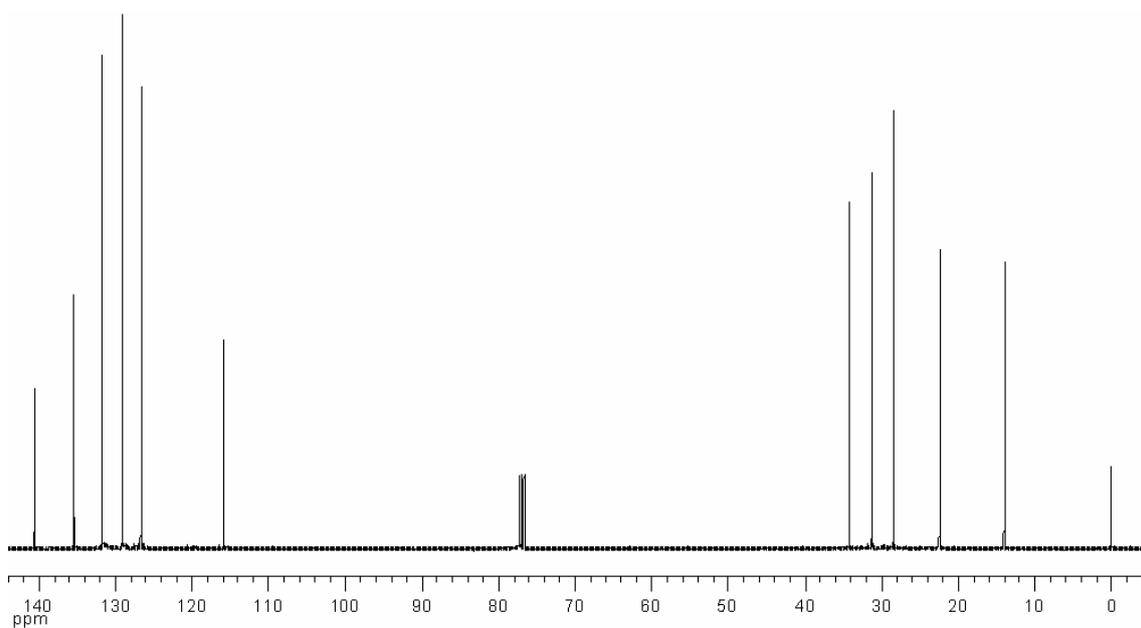
Espectro de RMN ^1H do composto **2I** em CDCl_3 a 400 MHz



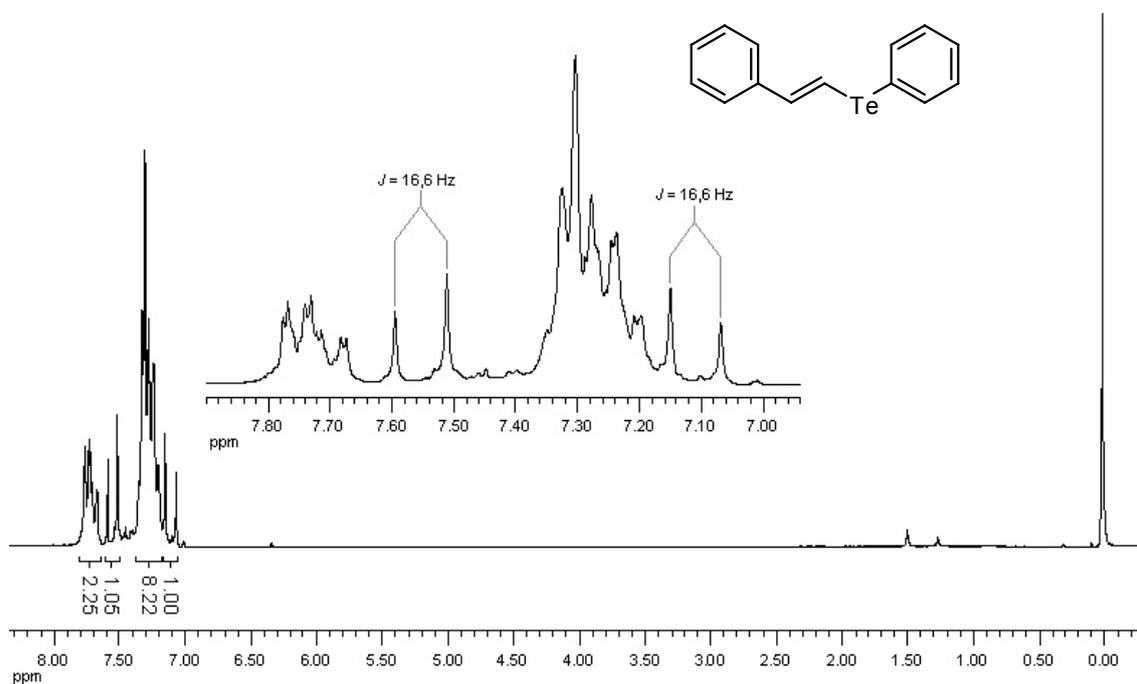
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2I** em CDCl_3 a 100 MHz



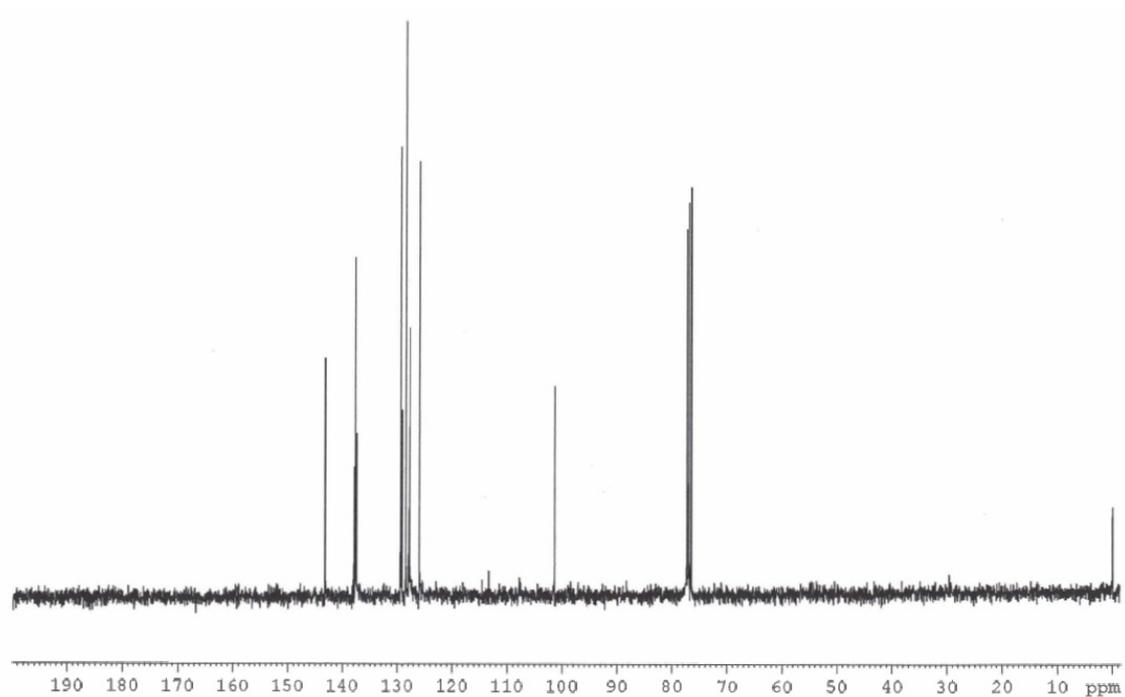
Espectro de RMN ^1H do composto **2m** em CDCl_3 a 400 MHz



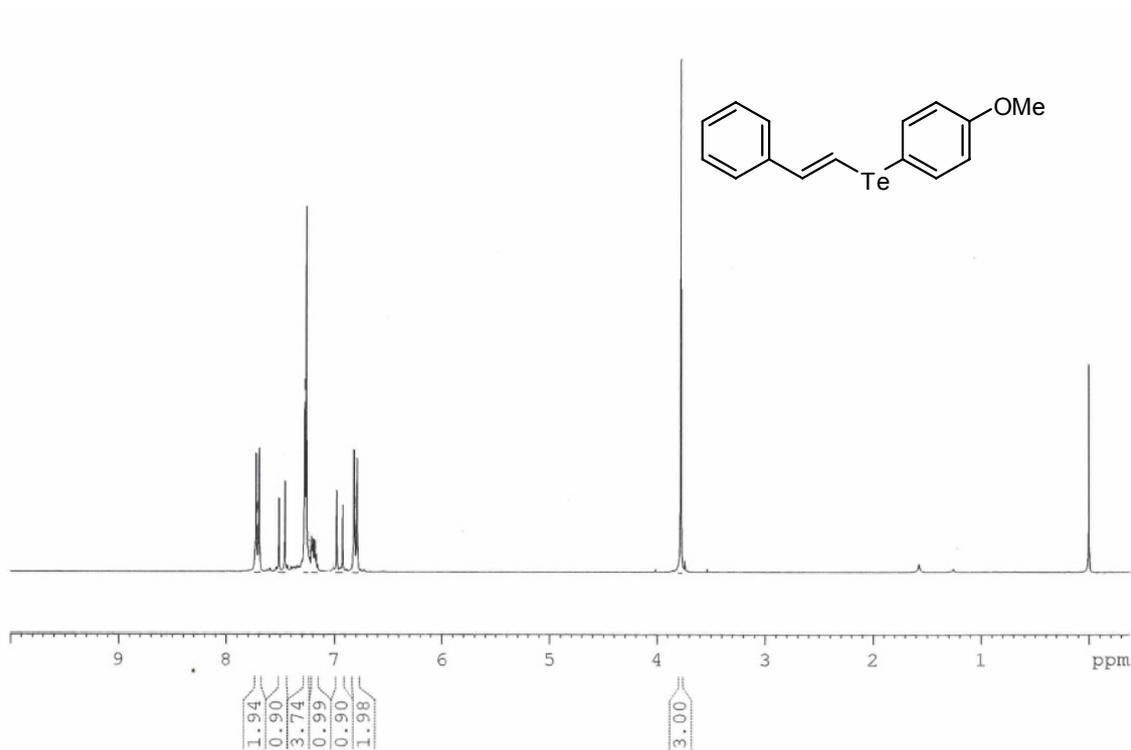
Espectro de RMN ^{13}C do composto **2m** em CDCl_3 a 100 MHz



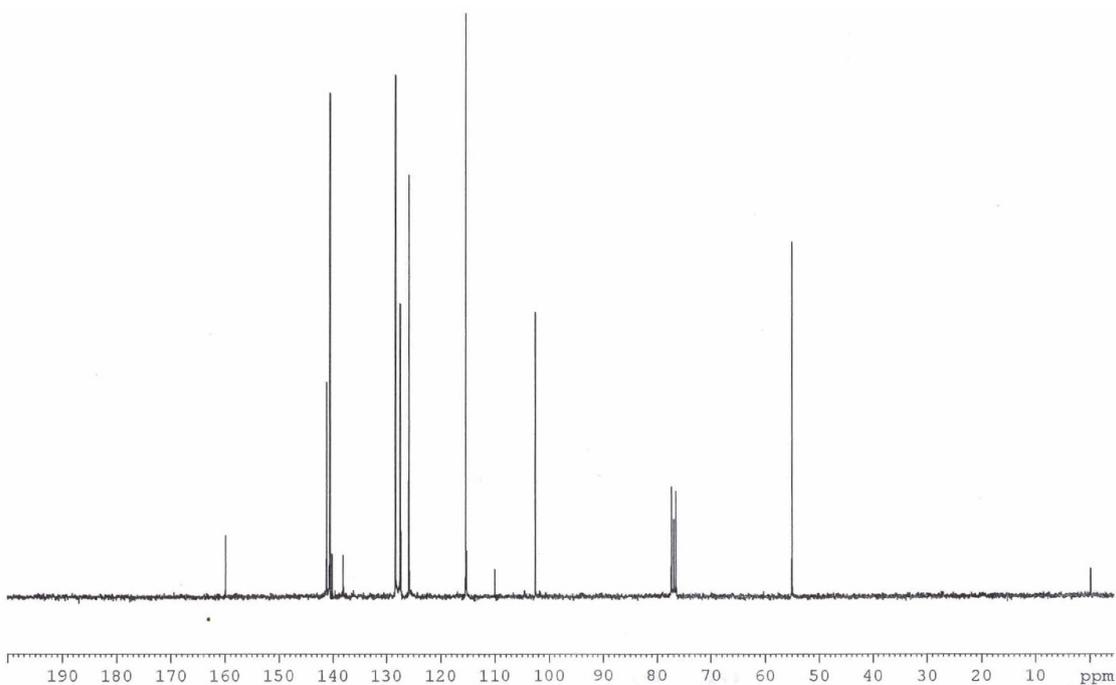
Espectro de RMN ^1H do composto **3a** em CDCl_3 a 400 MHz



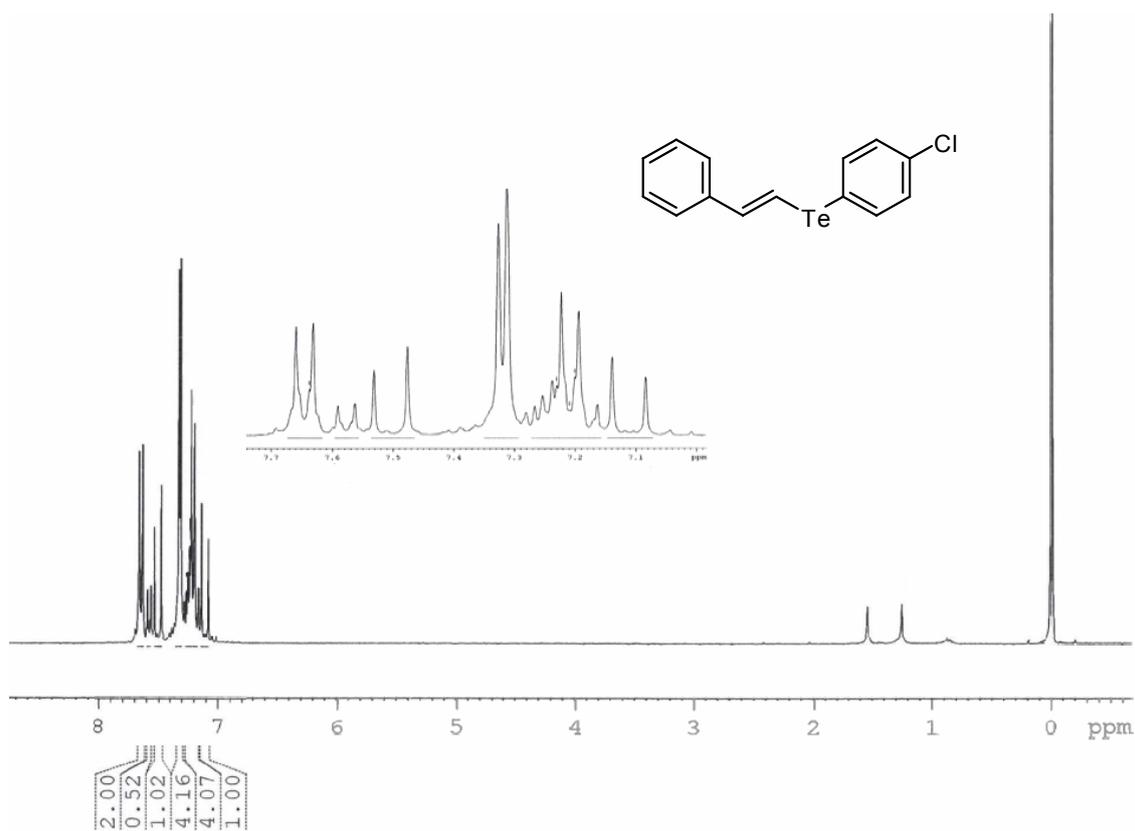
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3a** em CDCl_3 a 75,5 MHz



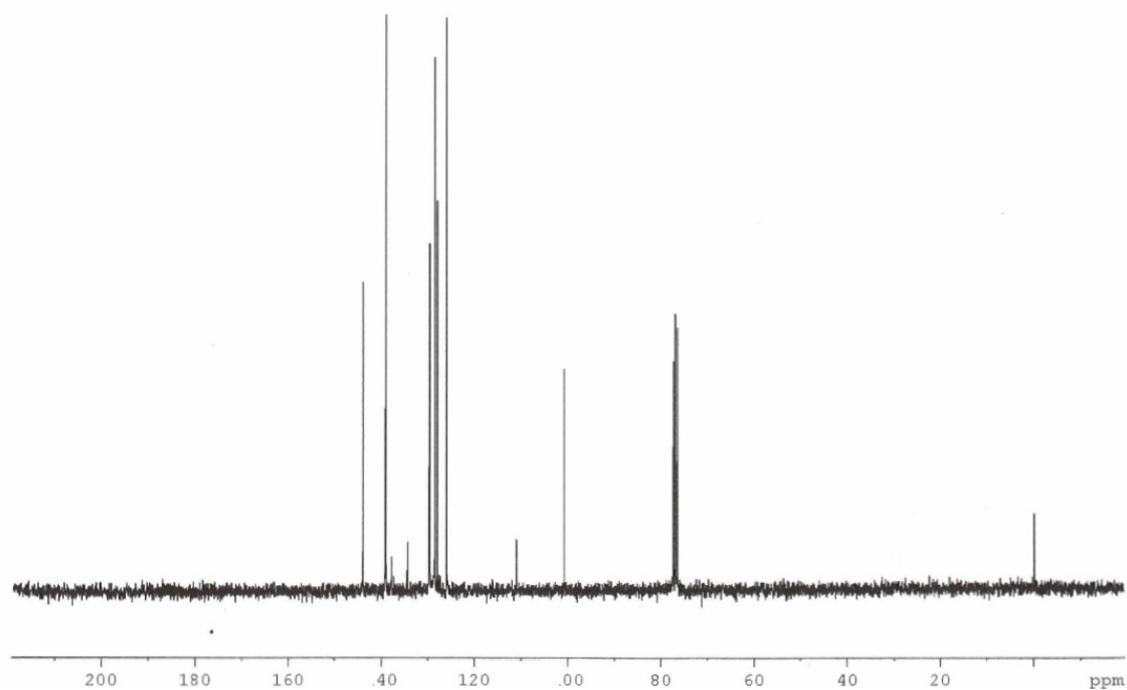
Espectro de RMN ¹H do composto **3b** em CDCl₃ a 300 MHz



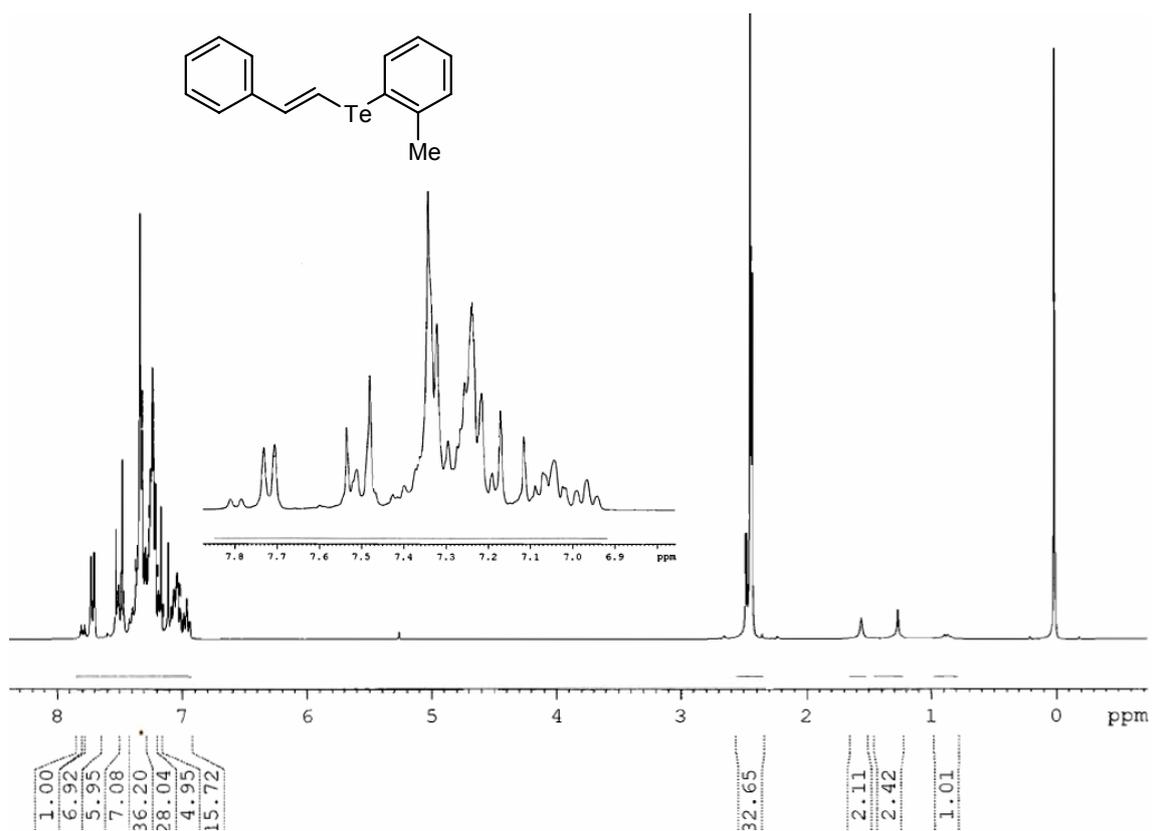
Espectro de RMN ¹³C do composto **3b** em CDCl₃ a 75,5 MHz



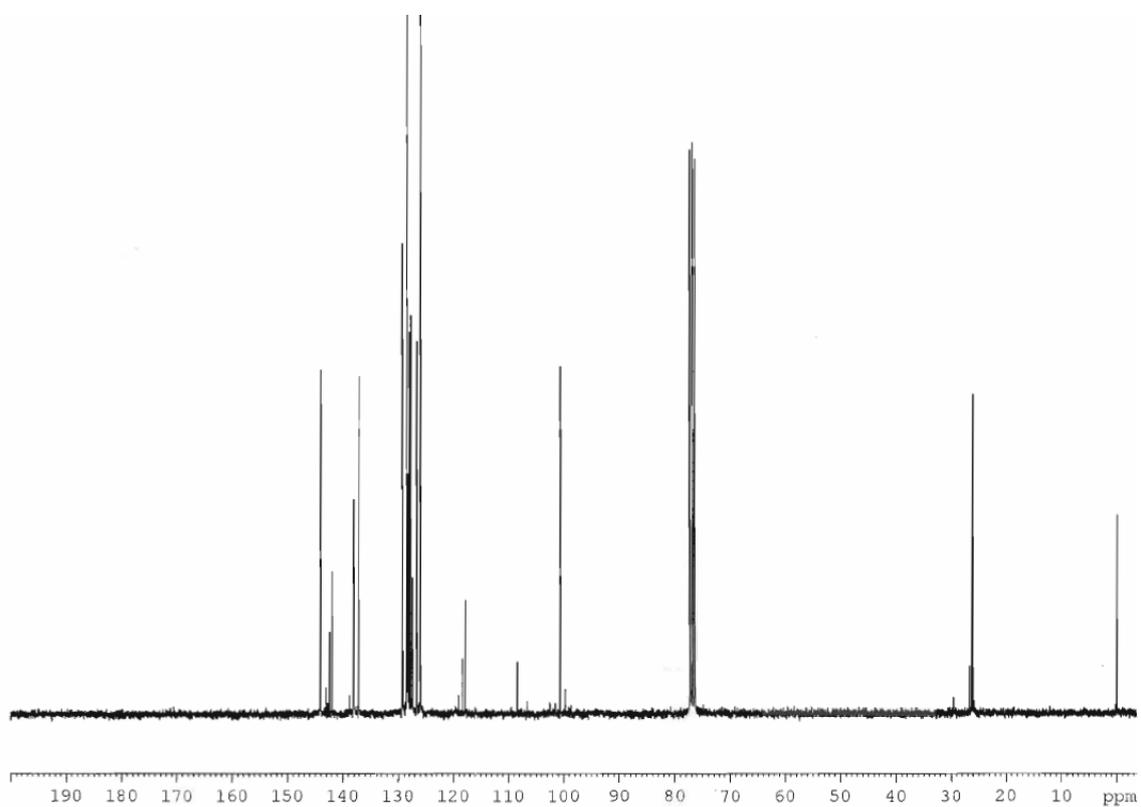
Espectro de RMN ^1H do composto **3c** em CDCl_3 a 300 MHz



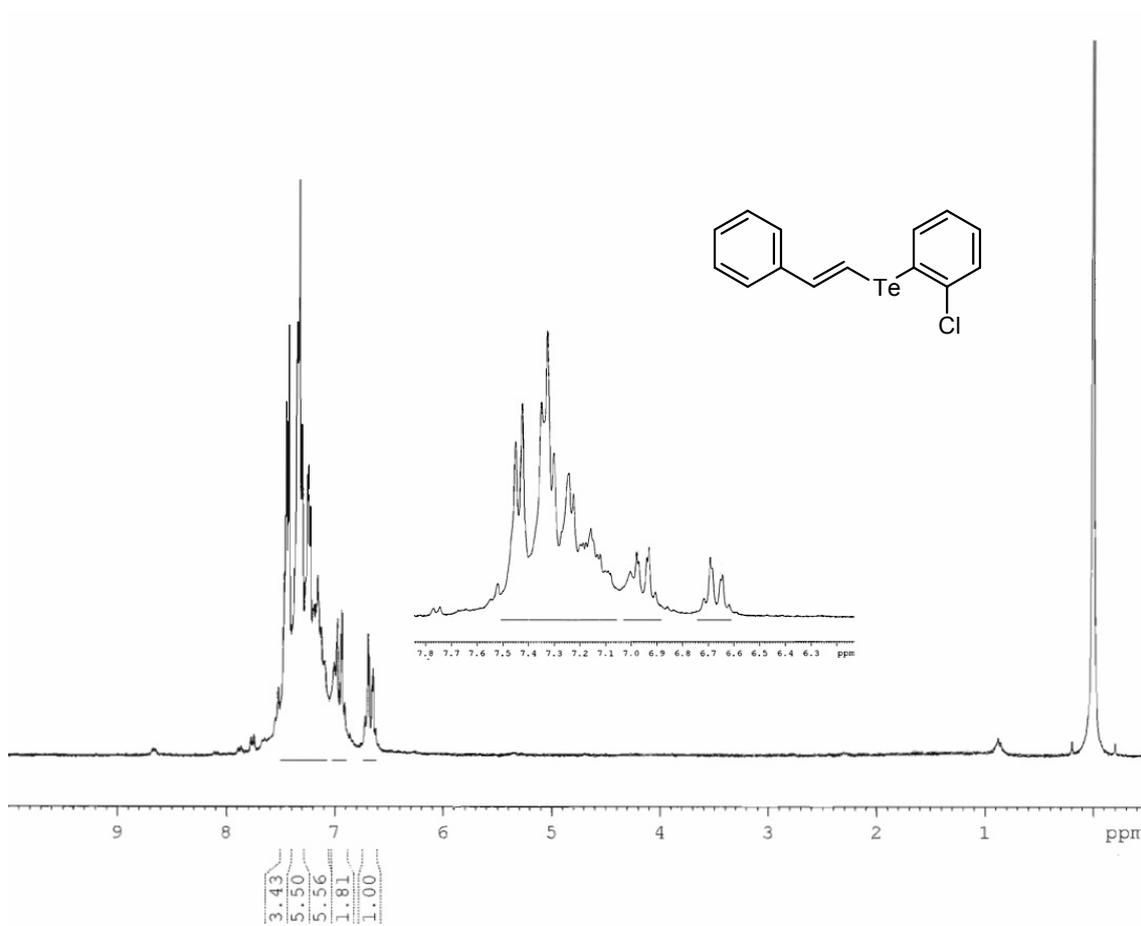
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3c** em CDCl_3 a 75,5 MHz



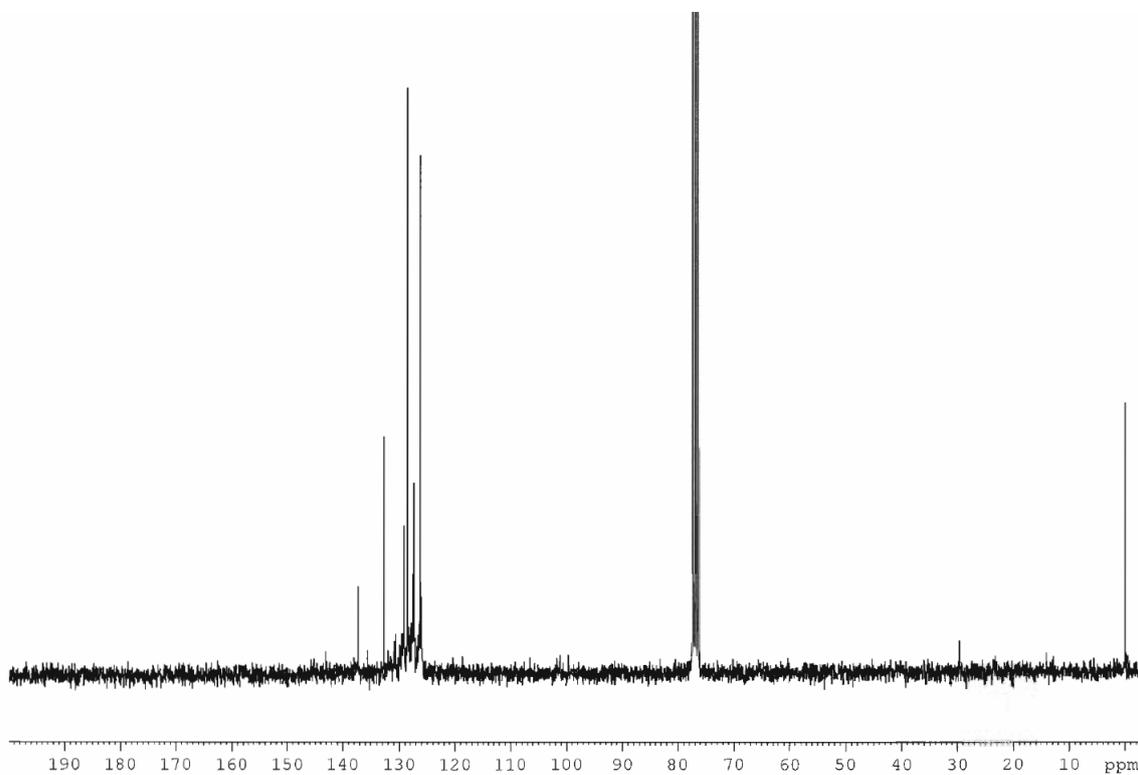
Espectro de RMN ^1H do composto **3d** em CDCl_3 a 300 MHz



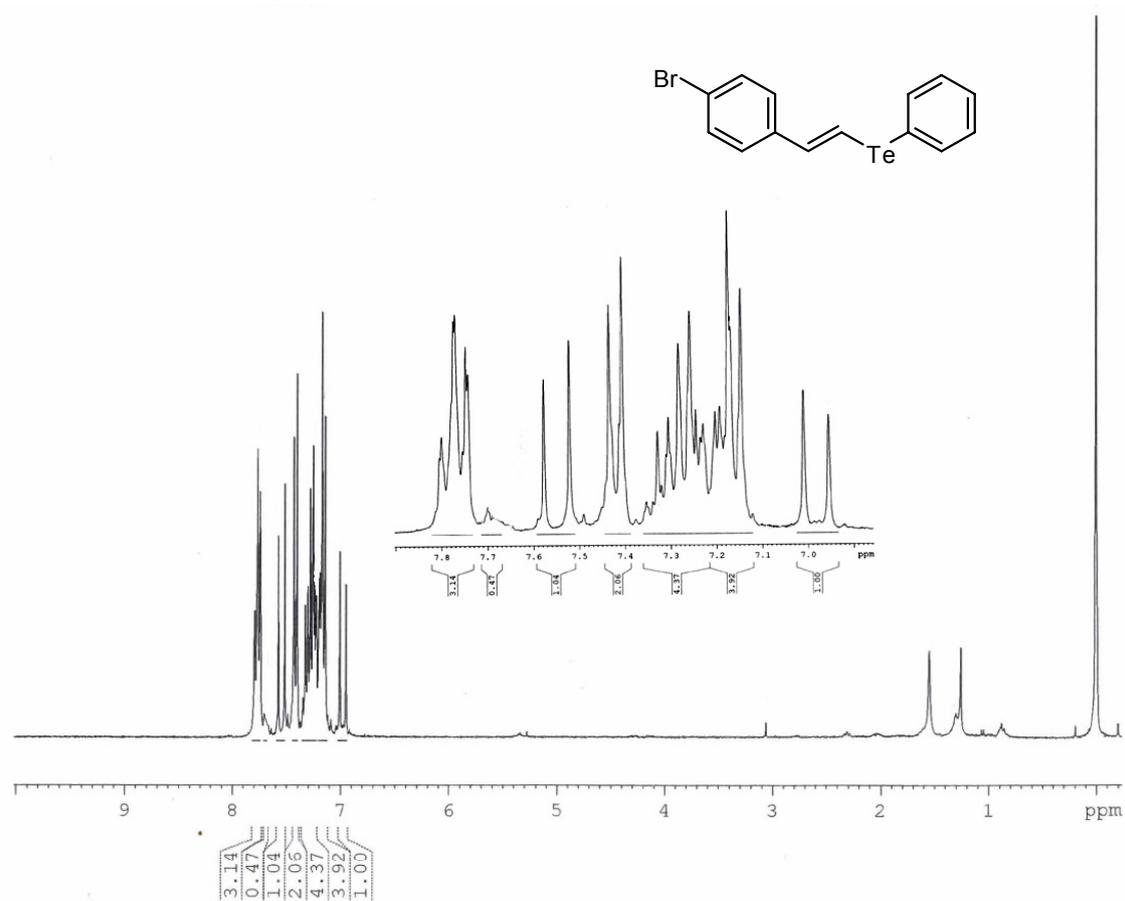
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3d** em CDCl_3 a 75,5 MHz



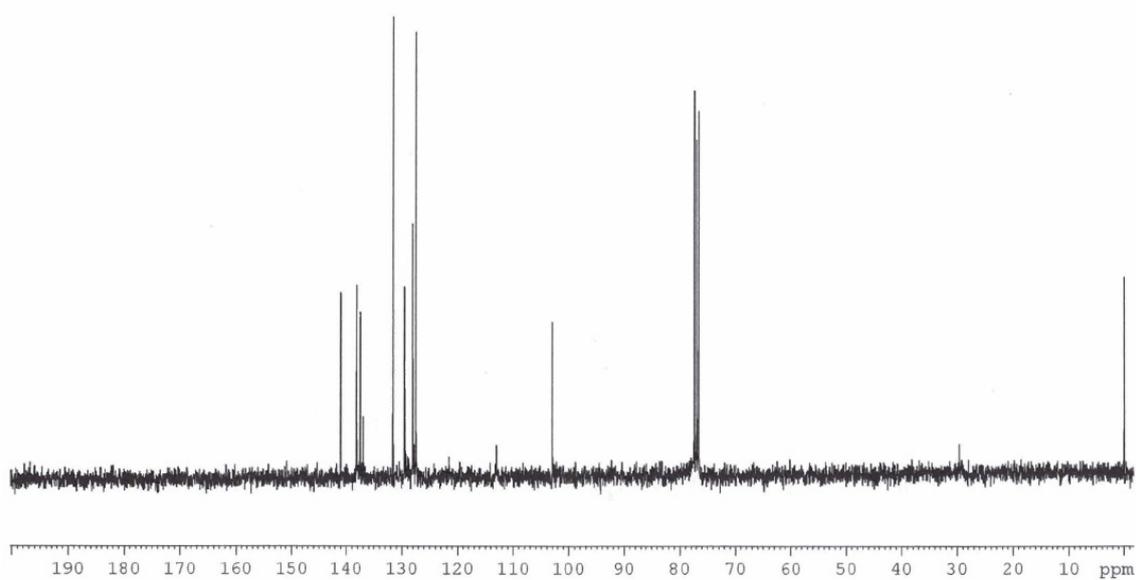
Espectro de RMN ¹H do composto **3e** em CDCl₃ a 300 MHz



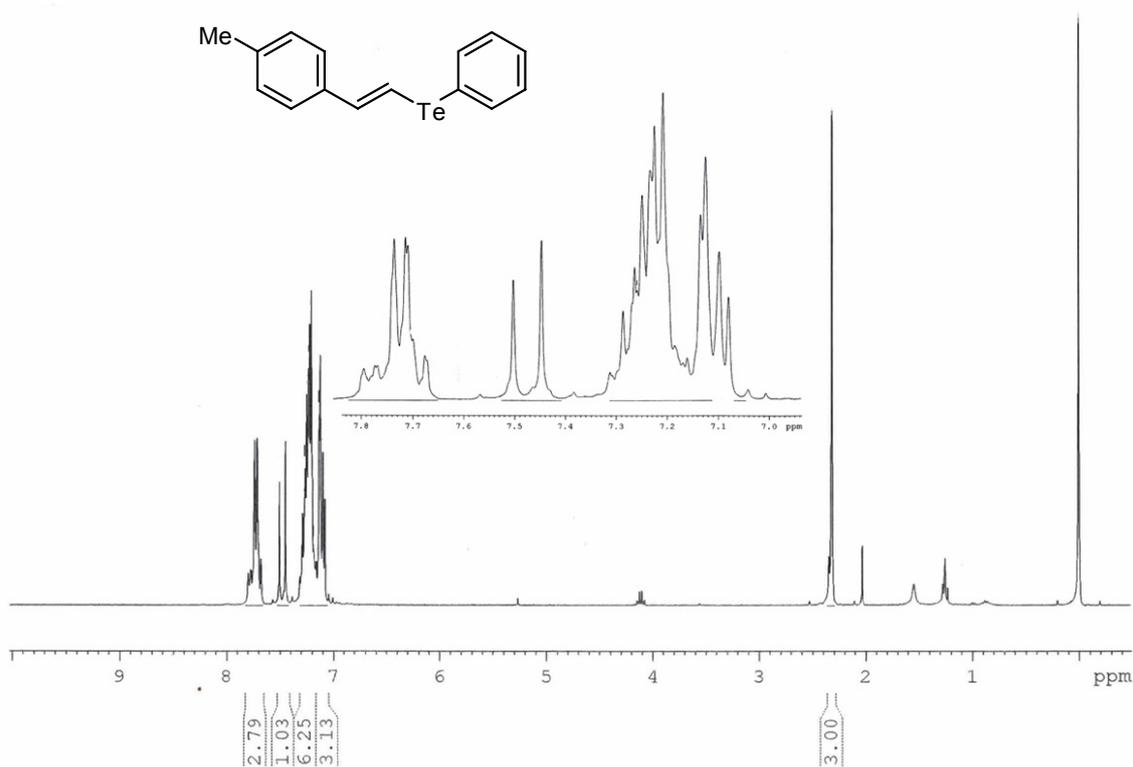
Espectro de RMN ¹³C do composto **3e** em CDCl₃ a 75,5 MHz



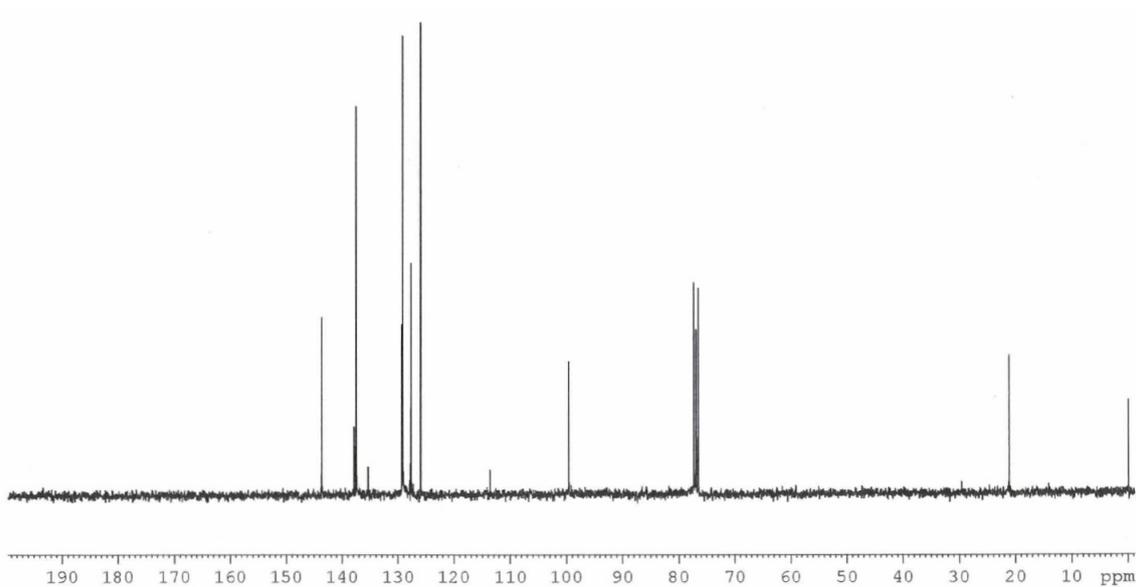
Espectro de RMN ¹H do composto **3g** em CDCl₃ a 300 MHz



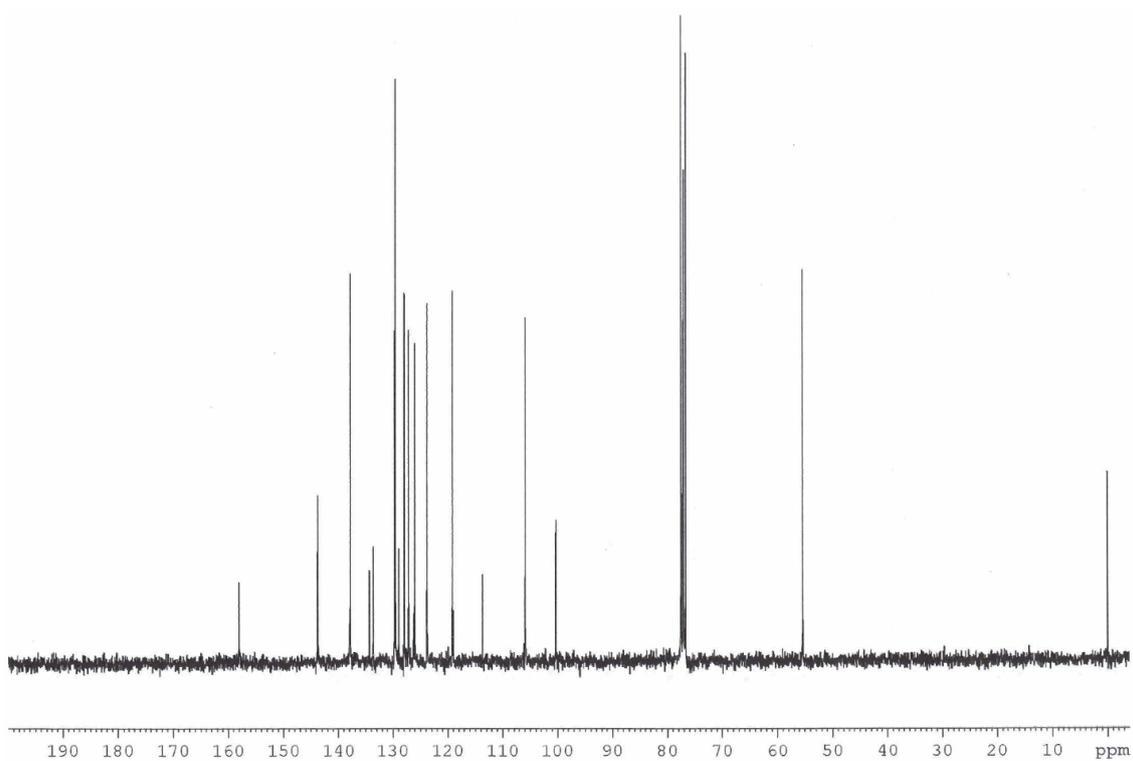
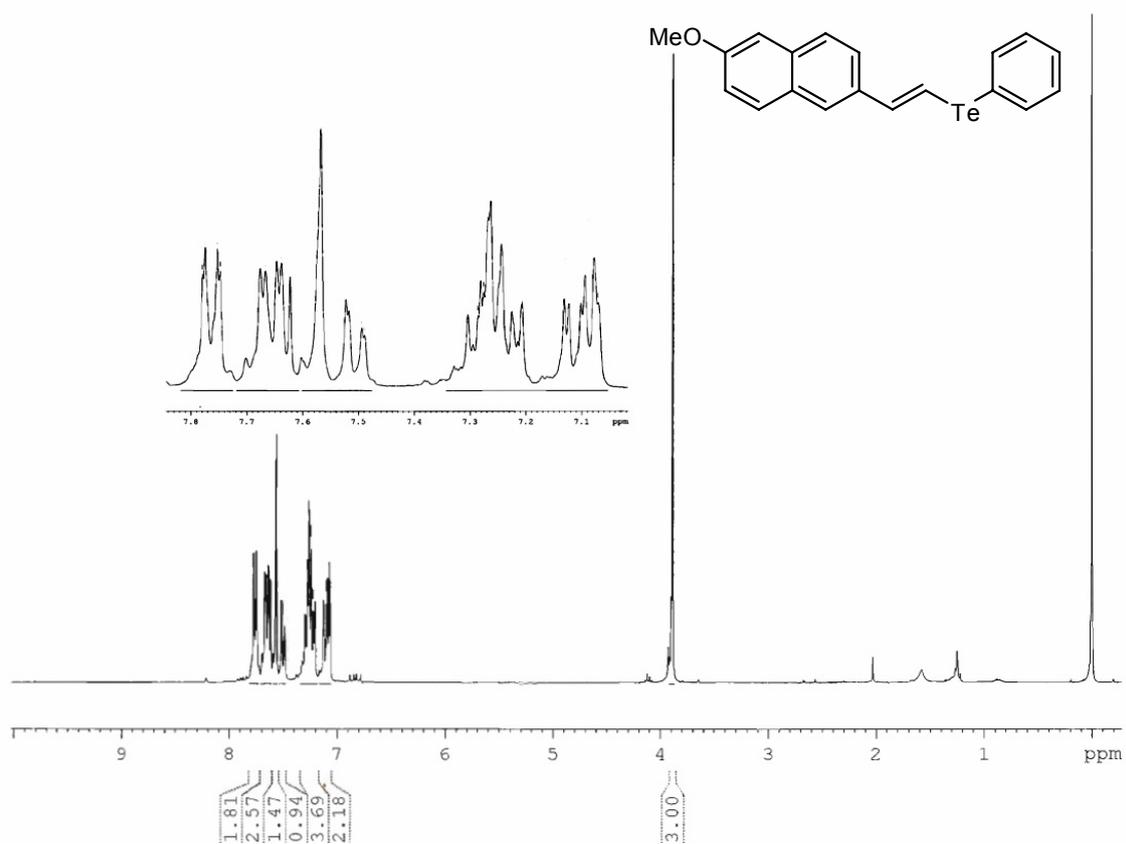
Espectro de RMN ¹³C do composto **3g** em CDCl₃ a 75,5 MHz



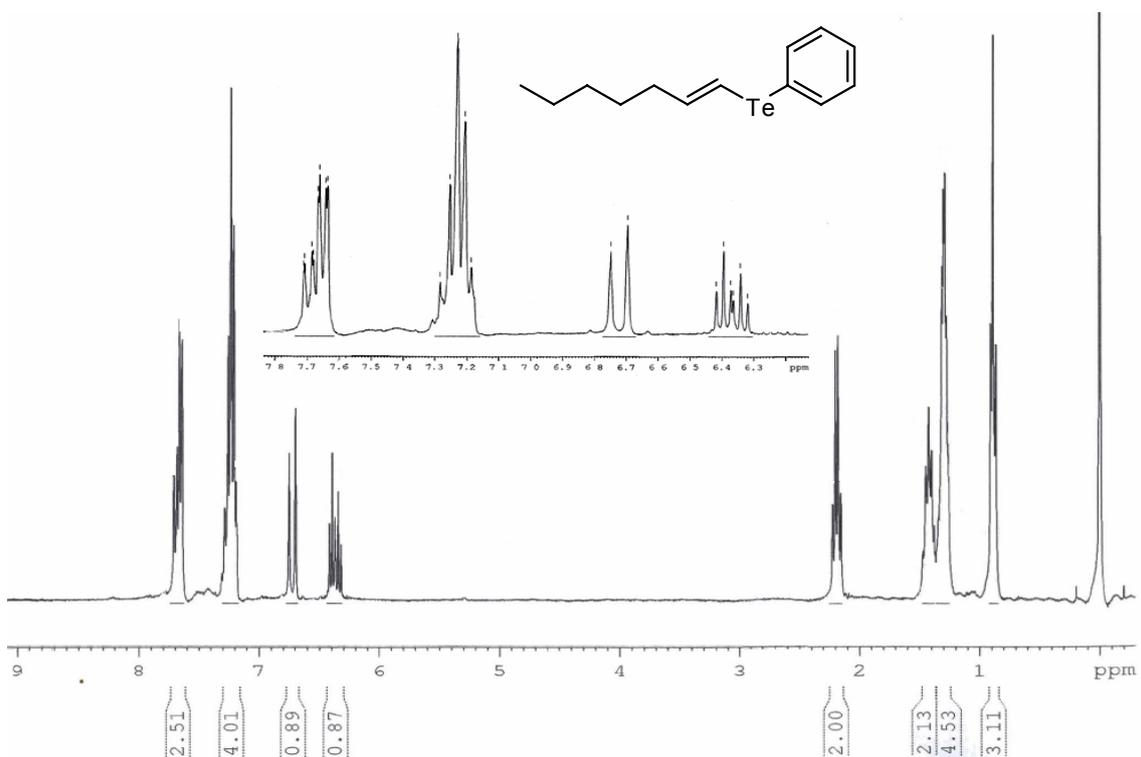
Espectro de RMN ^1H do composto **3h** em CDCl_3 a 300 MHz



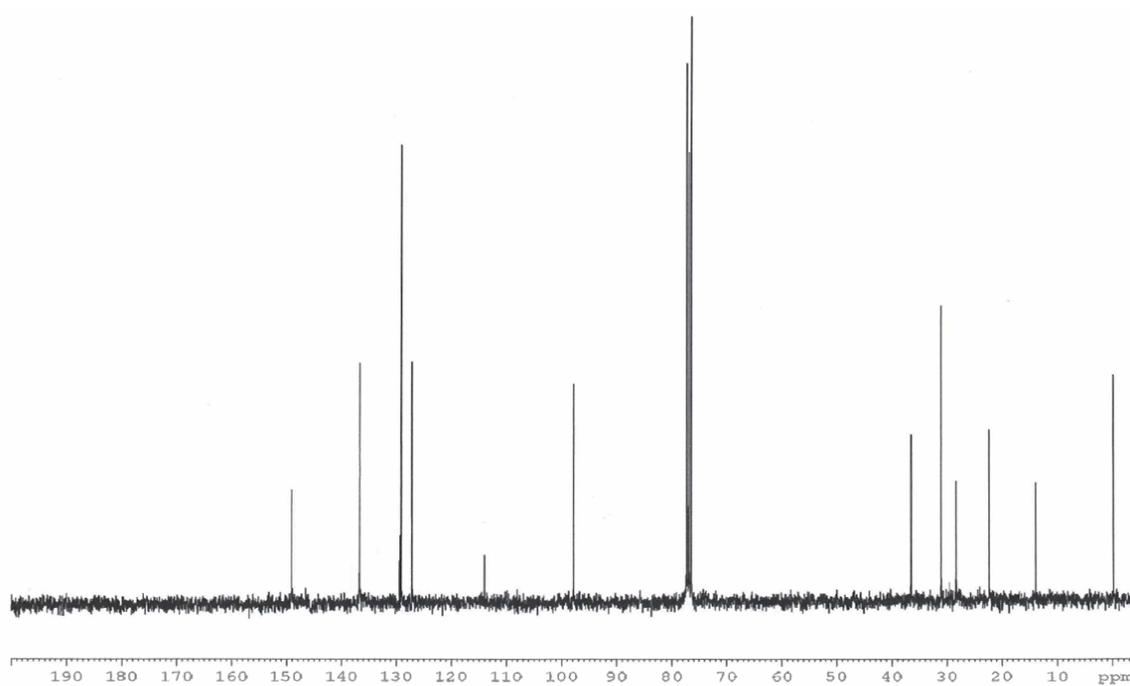
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3h** em CDCl_3 a 75,5 MHz



Espectro de RMN ¹³C do composto **3i** em CDCl₃ a 75,5 MHz



Espectro de RMN ^1H do composto **3j** em CDCl_3 a 300 MHz



Espectro de RMN ^{13}C do composto **3j** em CDCl_3 a 75,5 MHz

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)