



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

**SÍNTESE ESTEREOSELETIVA DE BIS- E TRIS-  
CALCOGENETOS VINÍLICOS MISTOS**

---

**Caroline Cassalha Schneider**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS - Brasil**

**2007**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**SÍNTESE ESTEREOSELETIVA DE BIS- E TRIS-CALCOGENETOS  
VINÍLICOS MISTOS**

Por

**CAROLINE CASSALHA SCHNEIDER**

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

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO

**SÍNTESE ESTEREOSELETIVA DE BIS- E TRIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS  
MISTOS**

ELABORADA POR:

**Caroline Cassalha Schneider**

COM REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilson Zeni – Orientador – UFSM

Prof. Dr. Alcindo Aparecido dos Santos – UFScar

Prof. Dr. Gelson Perin – UFPEL

Santa Maria, 27 de Fevereiro de 2007.

*Um agradecimento especial aos meus pais,  
João e Fátima, e meu irmão, Felipe, fontes de amor,  
força, carinho, amizade, paciência e incentivo.  
Meu eterno agradecimento pelos esforços  
realizados para que eu pudesse estudar.  
Esta conquista é nossa.*

*Aos meus avós, Ney e Lony, pelo apoio,  
força e carinho .Obrigada por fazerem parte  
da minha vida e sempre estarem ao meu lado.*

*Ao GZ, pelos conhecimentos transmitidos,  
pela orientação e incentivo durante esses dois anos  
e pela oportunidade concedida, o meu agradecimento.*

## AGRADECIMENTOS

*Aos colegas e amigos do laboratório: Rodrigo, Jesus, Diego, Olga, Angélica, Joel, Ricardo, Patrícia, Flávia, Daniela, André, Benhur, Adri, Juliano, Twany e Alison pela ajuda nesses anos de trabalho, pelo incentivo que muitas vezes foi importante em momentos difíceis.*

*Aos meus tios e primos que sempre estiveram do meu lado me apoiando nas minhas decisões, obrigada pela força!*

*A Adri e ao Cléber, pelo constante apoio, incentivo e amizade.*

*À Maria Angélica, pela amizade, ensinamentos e conversas durante esses seis meses de convívio.*

*À Graciela, pela paciência e disponibilidade para realizar os experimentos de RMN.*

*Ao meu filho Benhur ou “Carudo”, pela amizade, parceria forte e colaboração no desenvolvimento desse trabalho.*

*À Graci, pela amizade, pelas conversas entre uma cerveja e outra e pelos conselhos. Valeu!*

*À Twany ou “Tsunami”, o bebê do laboratório, sempre com bom humor e pronta pra fazer coluna ou colocar reação. Valeu por tudo “de menor”!*

*A minha “irmã”, amiga e colega, Flávia, “Beijudinha da Estrela”, “Frávia” ou “Guilsinha do Mamãe” como queiram... Um agradecimento especial pela amizade, incentivo, por estar sempre ao meu lado, pelos dias e dias que passamos escrevendo, pela parceria forte de trago e pelas vezes que tive que busca-la quando saia da casinha. Muito Obrigada!*

*Ao Diego, pelas valiosas contribuições, sugestões e correções desse trabalho.*

*Aos colegas e amigos do laboratório do Prof. Braga: Diogo, Negão, Jasquer, Amarelo, Wolmar, Diana, Graci, Pri, Eduardo, Thiago, Galetto, Anna, André, Letière, Cabelo, Paulo, Ricardo e Anderson pela amizade e companheirismo.*

*À Prof. Cristina, pela amizade, apoio e companheirismo.*

*À Vanessa, Lysandro, Lucielli, Fran, Elusa, Simone, Alexandre, Cristiano, Ricardo, Marina, Ethel, Simone P., Larissa e Cristiane pela amizade, incentivo e parceria.*

*Aos colegas do laboratório do Prof. Cláudio.*



*Aos professores: Hélio e Peppe pelas sugestões e contribuições nesse trabalho.*

*Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSM.*

*Aos funcionários Ademir e Valéria pelo trabalho eficiente frente a coordenação do PPGQ.*

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

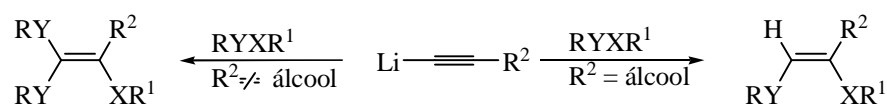
## RESUMO

Título: **Síntese Estereosseletiva de Bis- e Tris-calcogenetos Vinílicos Mistos**

Autor: Caroline Cassalha Schneider

Orientador: Prof. Dr. Gilson Zeni

No presente trabalho desenvolveu-se a reação de dicalcogenetos de diorganoila mistos com alquinos terminais, na ausência de catalisador, para a preparação seletiva de bis- e tris-calcogenetos vinílicos mistos, através de um procedimento “one-pot”, evitando a preparação prévia de calcogenoacetilenos. A reação ocorreu facilmente sob condições reacionais brandas e a adição dos dicalcogenetos de diorganoila mistos a acetilenos ocorreu de maneira estereosseletiva fornecendo exclusivamente o isômero *Z*. O controle estereosseletivo foi governado pela participação efetiva do grupamento hidroxila, proveniente dos álcoois propargílicos. Efetivamente, os bis-calcogenetos vinílicos mistos foram obtidos a partir de álcoois propargílicos, que possuem grupamento hidroxila com hidrogênio ácido. Por outro lado, os tris-calcogenetos vinílicos mistos foram obtidos exclusivamente a partir de acetilenos não hidroxilados.



R = Ph, Bu

R<sup>1</sup> = Ph, Et, Pr, *p*-ClCH<sub>2</sub>Ph, *m*-ClPh, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Y = Se

X = S

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Santa Maria, Fevereiro de 2007.

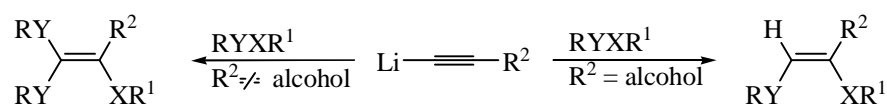
## ABSTRACT

Title: **Stereoselective Synthesis of Unsymmetrical Bis- and Tris-chalcogenide Alkenes**

Author: Caroline Cassalha Schneider

Academic Advisor: Prof. Dr. Gilson Zeni

In the work presented herein we describe the reaction of diorganoyl dichalcogenides with terminal alkynes under catalyst free conditions, by one pot procedure, to prepare unsymmetrical bis- and tris-chalcogenide alkenes selectively, avoiding the previous preparation of chalcogenealkynes. The reaction proceeded cleanly under mild reaction conditions and the addition of dichalcogenides to alkynes occurred stereoselectively to give exclusively the corresponding *Z* isomers. The selectivity control of reaction was governed by the effective participation of the hydroxyl group from propargyl alcohols. Indeed, unsymmetrical bis-chalcogenide alkenes were obtained with propargyl alcohol having the acidic hydroxyl group hydrogen. On the other hand, unsymmetrical tris-chalcogenide alkenes were exclusively obtained from alkynes with no potentially acidic hydroxyl group hydrogen.



R = Ph, Bu

R<sup>1</sup> = Ph, Et, Pr, *p*-ClCH<sub>2</sub>Ph, *m*-ClPh, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Y = Se

X = S

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Master Dissertation in Chemistry

Santa Maria, February, 2007.

## ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| Agradecimentos.....   | iv        |
| Resumo.....   | ix        |
| Abstract.....   | x         |
| Lista de Tabelas.....   | xiii      |
| Lista de Figuras.....   | xiv       |
| Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos.....                                       | xv        |
| Introdução e Objetivos.....   | 2         |
| <b>Capítulo 1: Revisão da Literatura.....</b>                                       | <b>6</b>  |
| Síntese de Bis e Tris-calcogenetos Vinílicos Mistos.....                            | 6         |
| 1.1. Reações de Cloretos Vinílicos com Ânions Tiolato.....                          | 6         |
| 1.2. Reações de Acetilenos com Espécies Radicais de Calcogênio.....                 | 9         |
| 1.3. Reações de Acetilenos com Dicalcogenetos mediadas por Metais de Transição..... | 13        |
| 1.4. Outros Métodos para a Síntese de Bis-calcogenetos Vinílicos.....               | 19        |
| <b>Capítulo 2: Apresentação e Discussão dos Resultados.....</b>                     | <b>23</b> |
| 2.1. Preparação de Dicalcogenetos de Diorganoila Mistos.....                        | 23        |
| 2.2. Preparação de Bis-calcogenetos Vinílicos Mistos.....                           | 29        |
| 2.3. Preparação de Tris-calcogenetos Vinílicos Mistos.....                          | 36        |
| <b>Considerações Finais.....</b>  | <b>42</b> |
| <b>Capítulo 3: Parte Experimental.....</b>  | <b>44</b> |
| 3.1. Materiais e Métodos.....   | 44        |
| 3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....                         | 44        |
| 3.1.2. Espectrometria de Massas.....  | 44        |
| 3.1.3. Rota-evaporadores.....   | 44        |
| 3.1.4. Solventes e Reagentes.....   | 44        |
| 3.2. Procedimentos Experimentais.....   | 45        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2.1. Procedimento geral para a preparação de brometo de organoilselenenila.....        | 45        |
| 3.2.2. Procedimento geral para a preparação de disselenetos de diorganoila.....          | 45        |
| 3.2.3. Procedimento geral para a preparação de dicalcogenetos de diorganoila mistos..... | 46        |
| 3.2.4. Procedimento geral para a preparação do éter propargílico.....                    | 46        |
| 3.2.5. Procedimento geral para a preparação de Bis-calcogenetos vinílicos mistos.        | 46        |
| (Z)-3-fenilselenil-2-fenilsulfenil-prop-2-en-1-ol ( <b>3a</b> ).....                     | 47        |
| (Z)-2-etilsulfenil-3-fenilselenil-prop-2-en-1-ol ( <b>3b</b> ).....                      | 47        |
| (Z)-3-fenilselenil-2-propilsulfenil-prop-2-en-1-ol ( <b>3c</b> ).....                    | 48        |
| (Z)-2-(4-cloro-benzilsulfenil)-3-fenilselenil-prop-2-en-1-ol ( <b>3d</b> ).....          | 48        |
| (Z)-3butilselenil-2-fenilsulfenil-prop-2-en-1-ol ( <b>3e</b> ).....                      | 49        |
| (Z)-2-dodecilsulfenil-3-fenilselenil-prop-2-en-1-ol ( <b>3f</b> ).....                   | 49        |
| (Z)-2-metil-4-fenilselenil-3-propilsulfenil-but-3-en-2-ol ( <b>3g</b> ).....             | 50        |
| (Z)-3-(3-cloro-fenilsulfenil)-2-metil-4-fenilselenil-but-3-en-2-ol ( <b>3h</b> ).....    | 50        |
| (Z)-etilsulfenil-2-metil-4-fenilselenil-but-3-en-2-ol ( <b>3i</b> ).....                 | 51        |
| (Z)-2-metil-4-fenilselenil-3-fenilsulfenil-but-3-en-2-ol ( <b>3j</b> ).....              | 51        |
| (Z)-3-metil-1-fenilselenil-2-fenilsulfenil-pent-1-em-3-ol ( <b>3k</b> ).....             | 52        |
| (Z)-1-(2-fenilselenil-1-fenilsulfenil-vinil)-cicloexanol ( <b>3l</b> ).....              | 52        |
| (Z)-1-fenilselenil-2-fenilsulfenil-pent-1-en-3-ol ( <b>3m</b> ).....                     | 53        |
| (Z)-2-(4-cloro-benzilsulfenil)-1-fenilselenil-pent-1-em-3-ol ( <b>3n</b> ).....          | 53        |
| 3.2.6. Procedimento geral para a preparação de Tris-calcogenetos vinílicos mistos        | 54        |
| (3-etoxi-1,1-bis(fenilselenil) prop-1-em-2-il) (fenil) sulfeno ( <b>4a</b> ).....        | 54        |
| (3-etoxi-1,1-bis(fenilselenil) prop-1-em-2-il) (propil) sulfeno ( <b>4b</b> ).....       | 55        |
| Etil (1-fenil-2,2-bis(fenilselenil)vinil) sulfeno ( <b>4c</b> ).....                     | 55        |
| <b>Capítulo 4: Espectros Seleccionados.....</b>  | <b>57</b> |

## LISTA DE TABELAS

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Tabela 1</b> - | Preparação de dicalcogenetos de diorganoila mistos.....   | 24 |
| <b>Tabela 2</b> - | Bis-calcogenetos Vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e dicalcogenetos de diorganoila mistos..... | 30 |
| <b>Tabela 3</b> - | Tris-calcogenetos Vinílicos preparados a partir de acetilenos não hidroxilados.....                                 | 36 |

## LISTA DE FIGURAS

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Figura 1-</b> | Espectro de RMN $^1\text{H}$ do bis-calcogeneto vinílico <b>3b</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz.....     | 34 |
| <b>Figura 2-</b> | Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do bis-calcogeneto vinílico <b>3b</b> em $\text{CDCl}_3$ a 50 MHz.....   | 35 |
| <b>Figura 3-</b> | Espectro de Noesy do composto <b>3c</b> .....  | 36 |
| <b>Figura 4-</b> | Espectro de RMN $^1\text{H}$ do tris-calcogeneto vinílico <b>4a</b> em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz.....    | 39 |
| <b>Figura 5-</b> | Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do tris-calcogeneto vinílico <b>4a</b> em $\text{CDCl}_3$ a 100 MHz..... | 40 |

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                   |                               |
|-------------------|-------------------------------|
| HMPA              | Hexametilfosforoamida         |
| DMF               | N, N – dimetilformamida       |
| THF               | Tetraidrofurano               |
| L                 | Ligante                       |
| TBAF              | Fluoreto de tetrabutil amônio |
| Cp                | Ciclopentadienila             |
| Ts                | Tosila                        |
| LDA               | Diisopropilamideto de lítio   |
| CDCl <sub>3</sub> | Clorofórmio deuterado         |
| TMS               | Tetrametilsilano              |



---

---

## *Introdução e Objetivos*

---

---

A síntese estereosseletiva de alcenos altamente funcionalizados é um importante alvo em Química Orgânica, sendo altamente explorada pelo fato que muitos compostos biologicamente ativos possuem duplas ligações carbono-carbono em sua estrutura. Nos últimos anos, houve um crescente interesse na síntese de calcogenetos vinílicos e suas aplicações sintéticas no desenvolvimento de metodologias eficientes para a síntese de alcenos multifuncionalizados. Os calcogenetos vinílicos vêm se destacando pelo seu largo potencial sintético e pela capacidade do átomo de calcogênio de estabilizar tanto cargas positivas, quanto cargas negativas vizinhas a ele. O grupo organocalcogênio pode ser introduzido em um substrato orgânico pelo uso de reagentes nucleofílicos, eletrofílicos e radicalares.

Sulfetos vinílicos apresentam importante papel como intermediários sintéticos em Química Orgânica, sendo usados como equivalentes de íons enolato<sup>1</sup> e aceptores de Michael.<sup>2</sup> Eles são importantes intermediários na síntese de oxetanas,<sup>3</sup> ciclopentanonas<sup>4</sup> e ciclopentanos.<sup>5</sup> Muitos compostos e produtos naturais que exibem propriedades biológicas apresentam sulfetos vinílicos em sua estrutura,<sup>6</sup> sendo que alguns são candidatos a atuarem como pesticidas e bactericidas.<sup>7</sup> Devido a importância dos sulfetos vinílicos há numerosos métodos relatados para sua síntese.<sup>8</sup>

Selenetos vinílicos têm se tornado alvo sintético atrativo por causa de suas reações quimio-, régio- e estereosseletivas e suas atividades biológicas. O selênio foi durante muito tempo considerado unicamente como tóxico, até a descoberta de que o mesmo atuava como micronutriente para bactérias, mamíferos e pássaros.<sup>9</sup> Após cerca de 15 anos de estudos empíricos em síndromes de deficiência de selênio em cobaias, a bioquímica do selênio emergiu em 1973 quando se descobriu que duas enzimas bacterianas, formato

---

<sup>1</sup> Trost, B. M.; Lavoie, A. C. *J Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5075-5090.

<sup>2</sup> Miller, R. D.; Hassig, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2395-2398.

<sup>3</sup> Morris, T. H.; Smith, E. H.; Walsh, R. *Chem. Commun.* **1987**, 964-965.

<sup>4</sup> Magnus, P.; Quagliato, D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1621-1626.

<sup>5</sup> Mizuno, H.; Dumon, K.; Tanino, K.; Kuwajima, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2648-2656.

<sup>6</sup> (a) Sader, H. S.; Johnson, D. M.; Jones, R. N. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2004**, *48*, 53-62. (b) Johannesson, P.; Lindeberg, G.; Johansson, A.; Nikiforovich, G. V.; Gogoll, A.; Synnergren, B.; Le Greves, M.; Nyberg, F.; Karlen, A. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1767-1777. (c) Ceruti, M.; Balliano, G.; Rocco, F.; Milla, P.; Arpicco, S.; Cattel, L.; Viola, F. *Lipids* **2001**, *36*, 629-638. (d) Morimoto, K.; Tsuji, K.; Lio, T.; Miyata, N.; Uchida, A.; Osawa, R.; kitsutaka, H.; Takahashi, A. *Carcinogenesis* **1991**, *12*, 703-708.

<sup>7</sup> Busi, E.; Capozzi, G.; Menichelli, S.; Nativi, C. *Synthesis* **1992**, 643-645.

<sup>8</sup> Zyk, N. V.; Beloglazkina, E. K.; Belova, M. A.; Dubinina, N. S. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 769-786.

<sup>9</sup> Schwartz, K.; Foltz, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3292-3293.

desidrogenase<sup>10</sup> e glicina redutase<sup>11</sup> continham selênio em suas estruturas. Concomitantemente, o papel bioquímico do selênio em mamíferos foi claramente estabelecido pelo descobrimento de que ele faz parte do sítio ativo da enzima antioxidante glutathiona peroxidase.<sup>12</sup>

Após esse período, inúmeros relatos têm surgido na literatura onde diversas funções biológicas de compostos orgânicos de selênio têm sido descritas, desempenhando funções importantes na prevenção do câncer, imunologia, envelhecimento, reprodução humana bem como em outros processos fisiológicos.<sup>13</sup> Esses compostos também têm surgido como importantes agentes terapêuticos, que variam de agentes anti-virais e anti-câncer a suplementos alimentares naturais.<sup>14</sup>

Adicionalmente, compostos orgânicos de selênio têm atraído considerável atenção devido ao seu papel central na síntese de um grande número de compostos biologicamente ativos, tais como selenocarboidratos, selenoaminoácidos e selenopeptídeos.

O nosso grupo de pesquisa vem atuando nos últimos anos na síntese,<sup>15</sup> aplicação sintética,<sup>16</sup> avaliação toxicológica e farmacológica<sup>17</sup> de compostos contendo átomos de

---

<sup>10</sup> Andreesen, J. R.; Ljungdahl, L. J. *Bacteriol.* **1973**, *116*, 867-873.

<sup>11</sup> Turner, D. C.; Stadtman, T. C. *Arch. Biochem. Biophys.* **1973**, *154*, 366-381.

<sup>12</sup> (a) Flohé, L.; Günzler, E. A.; Schock, H. H. *FEBS Lett.* **1973**, *32*, 132-134. (b) Rotruck, J. T.; Pope, A. L.; Ganther, H. E.; Swanson, A. B.; Hafeman, D. G.; Hoekstra, W. G. *Science* **1973**, *179*, 588-590.

<sup>13</sup> (a) Kryukov, G. V.; Castello, S.; Novoselov, S. V.; Lobanov, A. V.; Zehtab, O.; Guigó, R.; Gladyshev, V. N. *Science* **2003**, *300*, 1439-1443. (b) Clark, L. C.; Combs, G. F.; Turnbull, B. W.; Slate, E. H.; Chalker, D. K.; Chow, J.; Davis, L. S.; Glover, R. A.; Graham, G. F.; Gross, E. G.; Krongrad, A.; Leshner, J. L.; Park, H. K.; Sanders, B. B.; Smith, C. L.; Taylor, J. R. *J. Am. Med. Assoc.* **1996**, *276*, 1957-1996.

<sup>14</sup> Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. *In Selenium in Natural Products Synthesis*, CIS, Inc.: Pennsylvania **1984**; e referências citadas. (b) Krief, A.; Derok, 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.

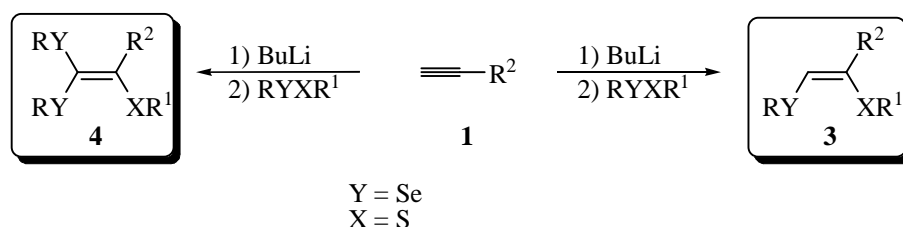
<sup>15</sup> (a) Zeni, G.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2647-2651. (b) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1135-1138. (c) Zeni, G.; Barros, O. S. D.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Peppe, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1258-1259. (d) Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725-1727. (e) Braga, A. L.; Vargas, F.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4399-4402.

<sup>16</sup> (a) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255-6285. (b) Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731-738.

<sup>17</sup> (a) Borges, L. P.; Borges, V. C.; Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *Toxicology* **2005**, *210*, 1-8. (b) Gonçalves, C. E. P.; Araldi, D.; Panatieri, P. B.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G.; Nogueira, C. W. *Life Sciences* **2005**, *76*, 2221-2234. (c) Santos, F. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; Weis, S. N.; Fachinetto, J. M.; Fáreo, A. M.; Nogueira, C. W. *Chem. Bio. Interactions* **2005**, *151*, 159-165. (d) Stangherlin, E. C.; Fáreo, A. M.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. *Toxicology* **2005**, *207*, 231-239. (e) Folmer, V.; Bolzan, R. C.; Farina, M.; Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Emanuelli, T.; Rocha, J. B. T. *Toxicology* **2005**, *206*, 403-411. (f) Santos, F. W.; Oro, T.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; do Nascimento, P. C.; Nogueira, C. W. *Toxicol. Lett.* **2004**,

calcogênio. Recentemente nosso grupo de pesquisa descreveu a síntese de bis- e tris-calcogenetos vinílicos, com altos rendimentos e estereosseletividade, a partir de acetilenos terminais e dicalcogenetos de diorganoila.<sup>18</sup> Devido ao nosso contínuo interesse nessa área,<sup>16</sup> planejou-se a preparação de uma série de sistemas vinílicos altamente funcionalizados com grupamentos organocalcogênio, os bis-calcogenetos vinílicos mistos **3** e os tris-calcogenetos vinílicos mistos **4**.

Para tanto, planejou-se a preparação de tais compostos através de materiais de partida de fácil acesso como acetilenos terminais e dicalcogenetos de diorganoila mistos (Esquema 1).



**Esquema 1**

152, 255-263. (g) Borges, V. C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Neurochem. Res.* **2004**, *29*, 1505-1509. (h) Nogueira, C. W.; Santos, F. W.; Soares, F. A.; Rocha, J. B. T. *Eviron. Res.* **2004**, *94*, 254-261. (i) Nogueira, C. W.; Borges, V. C.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Toxicology* **2003**, *191*, 169-178. (j) Nogueira, C. W.; Quinhones, E. B.; Jung, E. A. C.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Inflammation Res.* **2003**, *52*, 56-63. (k) Nogueira, C. W.; Meotti, F. C.; Curte, E.; Pelissão, C.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Toxicology* **2003**, *183*, 29-37.

<sup>18</sup> Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5257-5268.

---

---

*Capítulo 1*  
*Revisão da Literatura*

---

---

## SÍNTESE DE BIS- E TRIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS

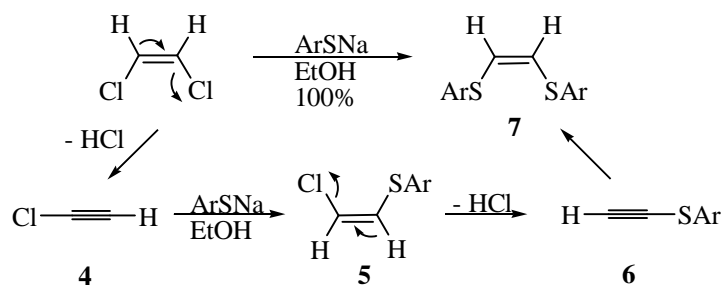
Os calcogenetos vinílicos tem sido extensivamente estudados e utilizados em Síntese Orgânica, principalmente por permitirem a formação de uma nova ligação carbono-carbono, e, conseqüentemente, a obtenção de olefinas altamente substituídas. Existem vários métodos para a síntese de compostos vinílicos contendo um átomo de enxofre, selênio e telúrio. Entretanto, a síntese de bis- e tris-calcogenetos vinílicos, que são compostos vinílicos contendo dois ou três grupamentos organocalcogênio, vem sendo descrita ao longo dos anos, principalmente, através de três diferentes métodos: reações de cloretos vinílicos com ânions tiolato, reações de acetilenos com espécies radicalares de calcogênio e reações de acetilenos com dicalcogenetos mediada por metais de transição, entre outros. Dado ao grande número de metodologias que levam a formação de espécies vinílicas de calcogênio, serão revisados somente os métodos descritos para a preparação de bis- e tris- calcogenetos vinílicos.

### 1.1. REAÇÃO DE DICLORETOS VINÍLICOS COM ÂNIONS TIOLATO

A primeira síntese de um bis calcogeneto vinílico foi realizada por Truce, em 1956,<sup>19</sup> onde reagiu-se o dicloreto vinílico de configuração *Z* com benzenotiol, na presença de sódio metálico e etanol. Após aquecimento em tubo selado a 110 °C por 65 h, o bis-sulfeto vinílico *Z* foi obtido com rendimento quantitativo. Segundo proposta apresentada pelos autores, a reação passa por um mecanismo de Adição-Eliminação, onde a primeira etapa dessa conversão é a eliminação de HCl, levando ao cloroacetileno **4**, posterior adição de benzenotiol gerando a espécie **5**, seguida de uma nova eliminação de HCl, para formar o tioacetileno **6**. Uma segunda adição de benzenotiol leva ao produto **7** com configuração *Z* (Esquema 2).

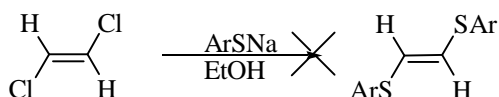
---

<sup>19</sup> Truce, W. E.; Boudakian, M. M.; Heine, R. F.; Mc-Manimie, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2743-2748.



**Esquema 2**

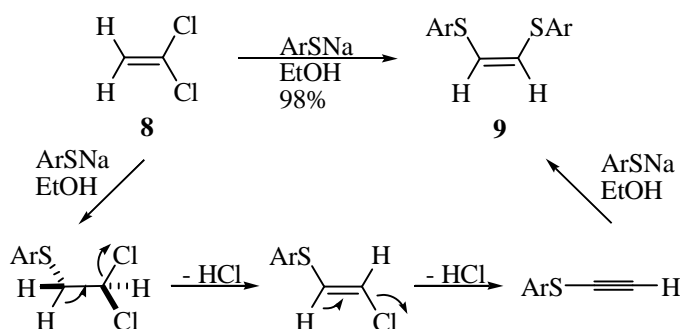
Quando o dicloreto vinílico de configuração *E* foi empregado sob as mesmas condições reacionais, nenhuma reação foi observada e o bis-sulfeto vinílico de configuração *E* não foi obtido (Esquema 3).



**Esquema 3**

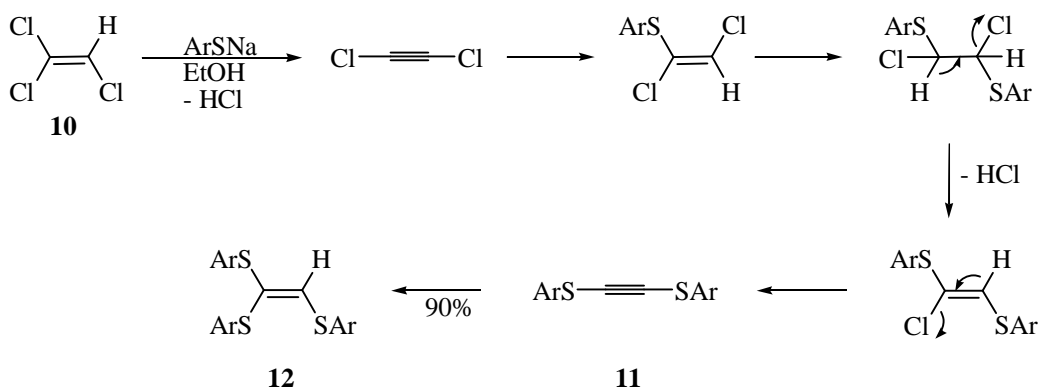
Entretanto, quando o dicloreto vinílico **8**, que possui os átomos de cloro com relação *gem*, foi empregado obteve-se o bis-sulfeto vinílico *Z* com 98% de rendimento. O mecanismo proposto para a formação do composto **9** está apresentado no Esquema 4, baseando-se em reações sequenciais de Adição-Eliminação.<sup>20</sup>

<sup>20</sup> Truce, W. E.; Boudakian, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2748-2751.



**Esquema 4**

Por essa metodologia também foi possível preparar o tris-sulfeto vinílico **12**, partindo-se do tricloro etileno **10**.<sup>21</sup> A proposta mecanística está mostrada no Esquema 5. Inicialmente ocorreria eliminação de HCl, seguida por duas reações de adições de tiol. Novamente, duas reações de eliminação de HCl levariam ao bis-tioacetileno **11**, que após sofrer uma nova reação de adição de tiol forneceriam o produto desejado em 90% de rendimento.



**Esquema 5**

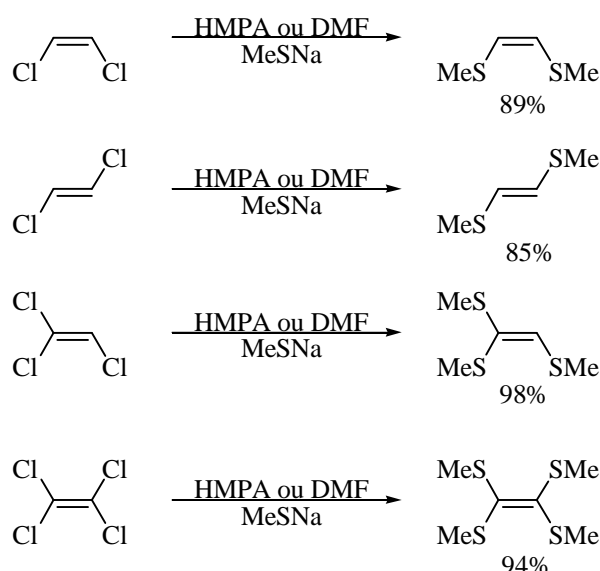
Em 1983, Tiecco e colaboradores descreveram a síntese de bis-, tris- e tetrakis-sulfetos vinílicos a partir dos correspondentes cloretos vinílicos (Esquema 6).<sup>22</sup> A reação é realizada em HMPA ou DMF como solvente, na presença de ânions tiolato, a temperatura ambiente por 1 h. Os produtos desejados são obtidos em altos rendimentos, em tempo

<sup>21</sup> Truce, W. E.; Kassinger, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1916-1919.

<sup>22</sup> Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chiamelli, D.; Montanucci, M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4795-4800.



reacional curto, sob condições brandas e retenção de configuração. Pode-se observar que por essa metodologia foi possível sintetizar o bis-sulfeto vinílico *E*, o que não foi possível nas condições descritas no Esquema 3.

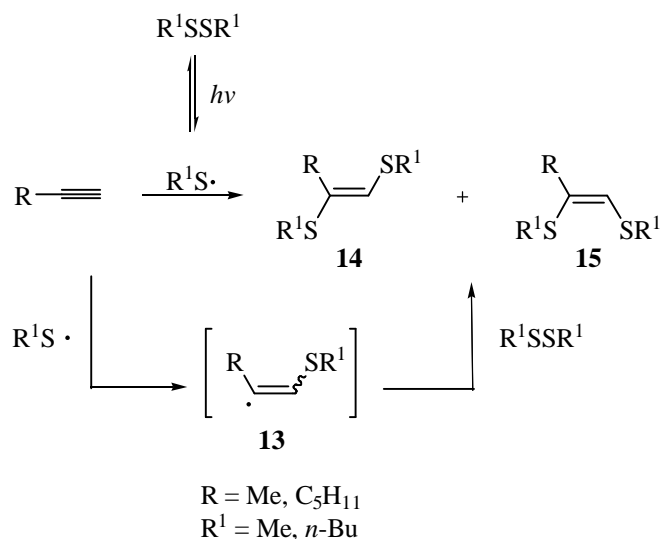


Esquema 6

## 1.2. REAÇÕES DE ACETILENOS COM ESPÉCIES RADICALARES DE CALCOGÊNIO

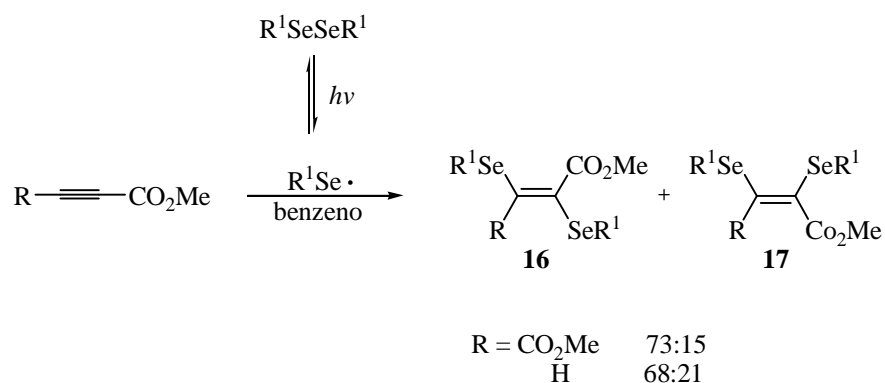
O radical organo enxofre pode ser convenientemente gerado pela fotólise do dissulfeto correspondente e se adicionar a acetilenos, fornecendo altos rendimentos dos bis-sulfetos vinílicos. Apesar de altos rendimentos obtidos por essa metodologia, os bis-sulfetos vinílicos são formados como uma mistura dos isômeros *E* e *Z*. Inicialmente, a adição do radical livre de enxofre ocorre na posição terminal da tripla ligação, formando um intermediário radicalar vinílico **13**, que reage então com o dissulfeto, presente em excesso, gerando os isômeros **14** e **15** (Esquema 7).<sup>23</sup>

<sup>23</sup> Heiba, E. I.; Dessau, R. M. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3837-3840.



### Esquema 7

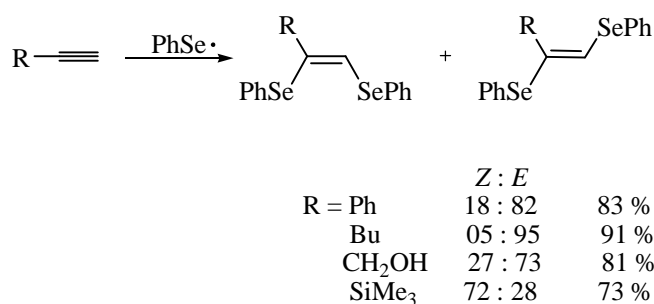
O radical organoselênio pode ser gerado facilmente pela fotólise do disseleneto correspondente, com irradiação de luz UV. A reação fotoquímica de disselenetos de diarila com acetilenos funcionalizados com grupos éster, resulta na formação dos bis-selenetos vinílicos **16** e **17**. A reação fornece os produtos em altos rendimentos, com mistura de isômeros *E* e *Z*, sendo predominante em favor do isômero *E* (Esquema 8). Quando acetilenos substituídos somente com grupos alquila, tais como 1-decino, foram submetidos as mesmas condições, não houve formação do produto desejado.<sup>24</sup>



### Esquema 8

<sup>24</sup> Back, T. G.; Krishna, M. V. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2533-2536.

A dificuldade de realizar a reação de adição de disselenetos a acetilenos, não funcionalizados com grupo retirador de elétrons, é explicada pela menor reatividade do radical organoselênio, comparado ao radical organo enxofre. Para se efetuar a adição de radicais organoselênio a uma série de acetilenos, foi necessário aumentar as concentrações dos reagentes e o uso de irradiação com lâmpadas de tungstênio (500 W). A reação foi conduzida na ausência de solvente e com temperatura de 40 °C, para tornar o meio reacional homogêneo. Os produtos foram obtidos com alto rendimento e com mistura de isômeros *E* e *Z*, em diferentes proporções, sendo que a maioria dos casos obteve-se preferencialmente o isômero *E* (Esquema 9).<sup>25</sup>

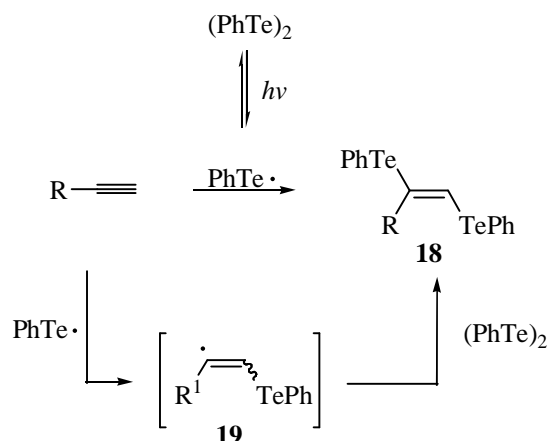


### Esquema 9

A reação fotoquímica de ditelureto de difenila com acetilenos, desenvolvida por Ogawa e colaboradores,<sup>26</sup> permite a preparação de bis-teluretos vinílicos **18** em altos rendimentos. A reação é realizada com irradiação de luz visível (> 400 nm) e quando acetilenos terminais alifáticos e funcionalizados com álcoois e aminas são empregados, há formação exclusiva dos produtos vinílicos de configuração *E*. Quando acetilenos internos são utilizados, mistura de isômeros é obtida, com preferencial formação do isômero *E*. O mecanismo proposto pelos autores inclui a adição do radical organotelúrio no carbono terminal da tripla ligação, para formar o intermediário vinílico **19**, que reage com ditelureto de difenila levando ao produto desejado (Esquema 10).

<sup>25</sup> Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Massawaki, T.; Kambe, N.; Sodona, N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5721-5723.

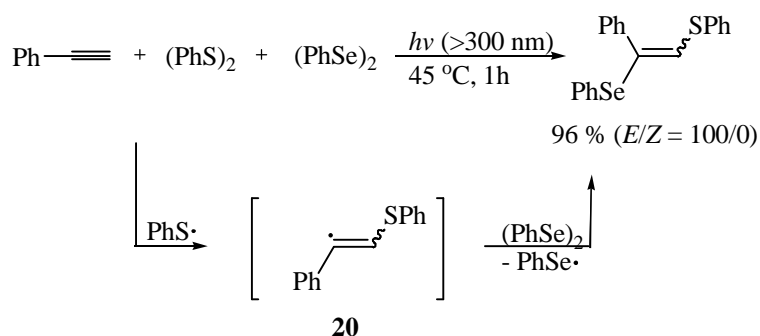
<sup>26</sup> (a) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayashi, R.; Kambe, N.; Sodona, N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1748-1750. (b) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Obayashi, R.; Han, L. -B.; Kambe, N.; Sodona, N. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1177-1188.



**Esquema 10**

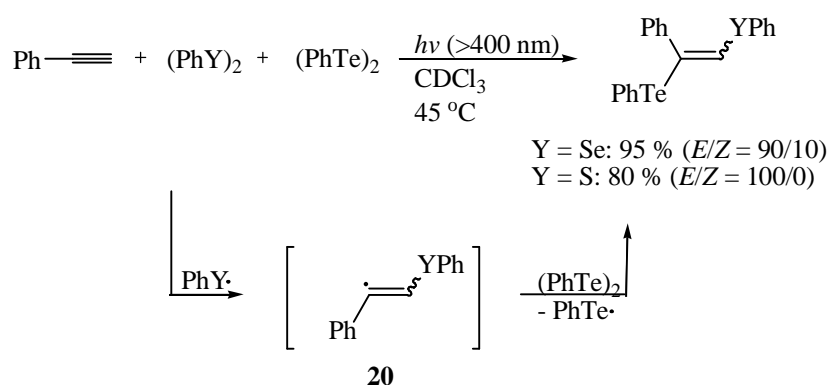
A síntese de bis-calcogenetos vinílicos mistos contendo um átomo de enxofre e um átomo de selênio em sua estrutura foi descrita por Ogawa e colaboradores,<sup>27</sup> em 1998. A reação é realizada com irradiação com lâmpada de tungstênio (>300 nm), onde, inicialmente, ocorre a formação do intermediário radicalar vinílico **20**, formado pela adição do radical livre de enxofre na posição terminal da tripla ligação. Posteriormente, este radical vinílico reage com disseleneto de diorganoila levando ao produto desejado em 96 % de rendimento (Esquema 11). Quando a reação foi realizada usando 1-octino, foi necessário um tempo de reação maior e o produto foi obtido em bom rendimento, porém houve uma diminuição na seletividade da reação ( $E/Z = 73/27$ ). Também foram empregados acetilenos internos, acetilenos contendo a função álcool e eninos conjugados de maneira eficiente.

<sup>27</sup> Ogawa, A.; Obayashi, R.; Ine, H.; Tsuboi, V.; Sonoda, N.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 881-884.



**Esquema 11**

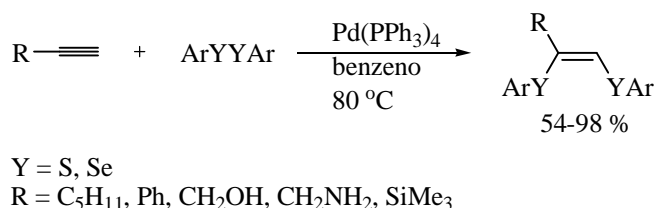
Por esta metodologia também foi possível a obtenção de bis-calcogenetos vinílicos contendo um átomo de enxofre ou de selênio e um átomo de telúrio. Os autores examinaram a reação irradiada por luz visível entre o fenilacetileno e quantidade equimolar de disseleneto ou dissulfeto e de ditelureto de difenila, fornecendo os produtos em altos rendimento e seletividade (Esquema 12). Da mesma maneira que no método anterior, a reação com 1-octino forneceu o produto contendo um átomo de telúrio e um de enxofre em sua estrutura com rendimento e seletividade inferior, 60 % (*E/Z* = 55/45).



**Esquema 12**

### 1.3. REAÇÕES DE ACETILENOS COM DICALCOGENETOS MEDIADAS POR METAIS DE TRANSIÇÃO

Metais de transição catalisando reações de adição de dicalcogenetos a acetilenos foi primeiramente descrita por Ogawa, em 1991.<sup>28</sup> Mediante reação de dissulfetos e disselenetos aromáticos com vários acetilenos, na presença de um catalisador de paládio [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] foi possível obter-se os bis-calcogenetos vinílicos em altos rendimentos e alta estereosseletividade em favor do isômero Z. Acetilenos alifáticos, arílicos, contendo uma função álcool, éter, amina e silano foram empregados de maneira eficiente (Esquema 13).



Esquema 13

Quando disselenetos alifáticos, diteluretos diarílicos ou acetilenos internos foram testados como substratos nessa reação, não se obtiveram os produtos desejados. O emprego de outros metais de transição como catalisadores de Pd, Ni, Pt, Rh e Ru foram testados e somente os catalisadores Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> e Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl levaram aos produtos desejados, entretanto em rendimentos baixos, de 21% e 24%, respectivamente.

Vários estudos na busca do esclarecimento do mecanismo dessas reações vem sendo realizados,<sup>29</sup> bem como, estudos de reações em sistemas livres de solventes,<sup>30</sup> utilizando ligantes,<sup>31</sup> suporte sólido<sup>32</sup> e novas espécies catalíticas de paládio.<sup>33</sup> O

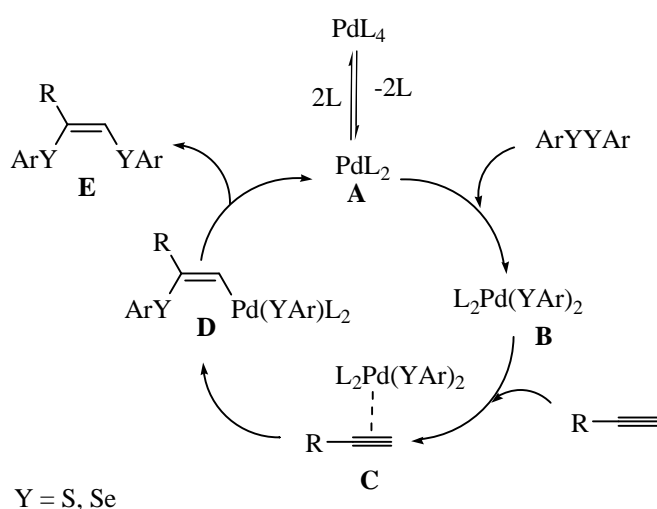
<sup>28</sup> Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sodona, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796-9803.

<sup>29</sup> (a) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 1414-1421. (b) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Doklady Chem.* **2003**, *389*, 81-86. (c) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 451-461. (d) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Doklady Chem.* **2003**, *390*, 56-58. (e) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 811-816. (f) Ananikov, V. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 162-172.

<sup>30</sup> Ananikov, V. B.; Beletskaya, I. P. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 284-287.

<sup>31</sup> Ananikov, V. B.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 576-587.

mecanismo aceito inclui as seguintes etapas: (i) adição oxidativa do paládio na ligação Y-Y, fornece a espécie **B**; (ii) coordenação da tripla ligação com a espécie de paládio **B**, gera o intermediário **C**; (iii) inserção do acetileno na ligação Pd-Y, forma o vinil paládio **D**; (iv) eliminação redutiva leva então a formação do produto **E** e regeneração da espécie de paládio **A** (Esquema 14).



**Esquema 14**

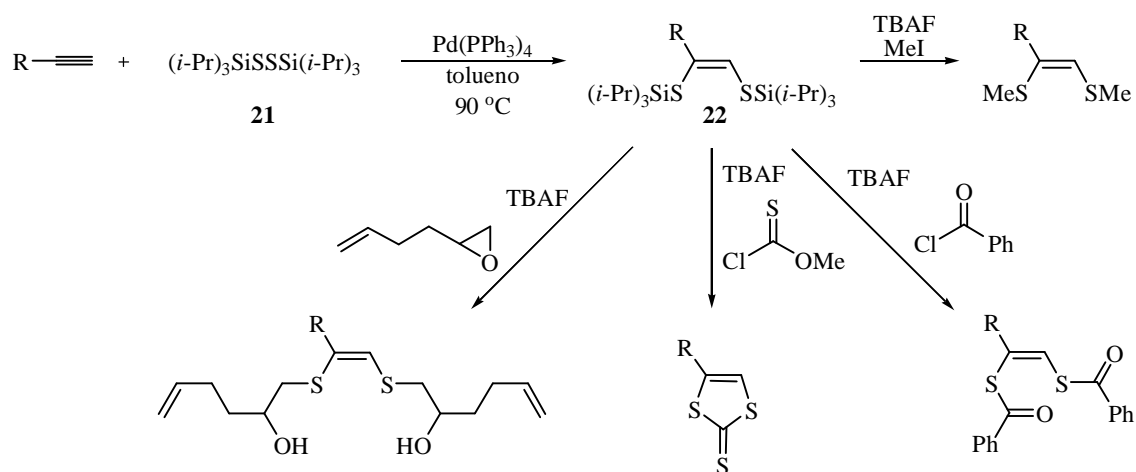
Uma metodologia desenvolvida por Gareau e colaboradores,<sup>34</sup> tornou possível a preparação de bis-sulfetos vinílicos com substituintes alifáticos, além de uma série de outros compostos vinílicos altamente funcionalizados. Para tanto realizou-se a reação entre o dissulfeto de tri-isopropilsilano **21** e acetilenos terminais. O produto **22** foi obtido em altos rendimentos para acetilenos contendo substituintes alifáticos, benzílicos, haletos, álcoois e ésteres. A metodologia também foi efetiva para acetilenos internos, onde os produtos foram obtidos em rendimentos moderados (42-72 %). De posse desses bis-sulfetos vinílicos **22**, os autores trataram os mesmos com fluoreto de tebrabutílica amônio (TBAF), para remoção do grupo tri-isopropilsilila, e os intermediários foram capturados com vários eletrófilos. Por essa metodologia foi possível preparar 33 diferentes espécies de

<sup>32</sup> Ananikov, V. B.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Synlett* **2005**, 1015-1017.

<sup>33</sup> Ananikov, V. B.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 1275-1283.

<sup>34</sup> Gareau, Y.; Tremblay, M.; Gauvreau, D.; Juteau, H. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5739-5750.

bis-sulfetos acíclicos e cíclicos contendo as mais diversas funções em altos rendimentos (Esquema 15).

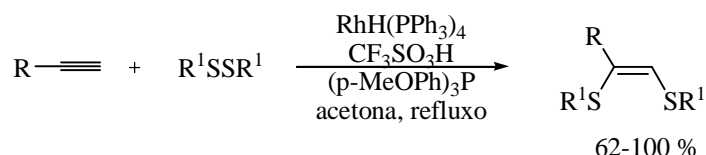


**Esquema 15**

Um outro método desenvolvido para a síntese de bis-sulfetos vinílicos envolve a utilização de catalisadores de ródio, permitindo a adição direta de dissulfetos alifáticos a acetilenos.<sup>35</sup> Para tanto, utilizou-se o complexo de ródio,  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ , tri-(*p*-metoxifenil)fosfina e ácido trifluormetanosulfônico, que em reação com dissulfetos e acetilenos forneceram exclusivamente os produtos vinílicos *Z*, em bons rendimentos (Esquema 16). Os grupos funcionais ligados ao acetileno, tais como álcool, silano, éster e nitrila, foram empregados nessa reação e forneceram os produtos desejados em rendimentos que variaram de 62 a 100%.

<sup>35</sup> Arisawa, M.; Yamaguchi, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 763-764.

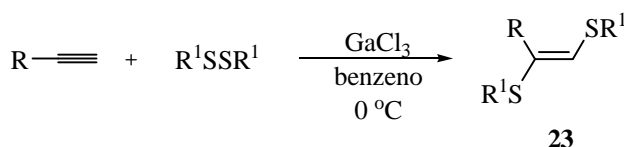




R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, *t*-Bu, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN, Ph, SiMe<sub>3</sub>  
 R<sup>1</sup> = Bu, Et, CH<sub>2</sub>Ph, Ph

### Esquema 16

Embora o processo radicalar de adição de dicalcogenetos a acetilenos resulta principalmente em produtos de estereoquímica *E*, uma mistura de isômeros *E* e *Z* foi obtida para alguns substratos. A síntese estereosseletiva do isômero *E*, **23** foi realizada por Oshima, empregando tricloreto de gálio em quantidade estequiométrica (Esquema 17).<sup>36</sup> A reação de dissulfetos aromáticos com vários acetilenos foi examinada, fornecendo bons rendimentos dos bis-sulfetos vinílicos, no entanto, a reação se mostrou intolerante a grupos funcionais que coordenem-se ao metal, tais como álcoois e grupos carbonílicos. Baixos rendimentos foram obtidos com acetilenos internos e rendimentos moderados foram obtidos com dissulfetos alifáticos.

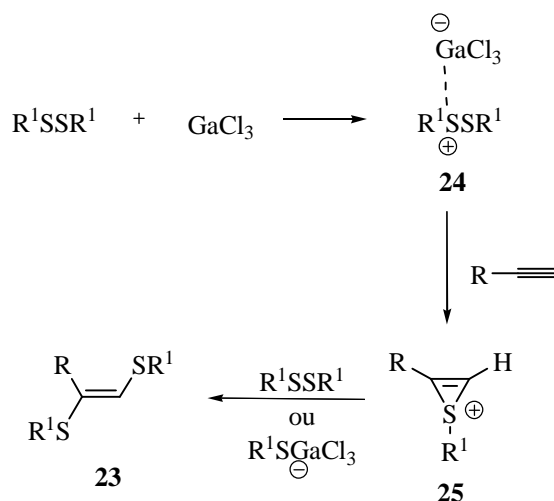


| # | R                              | R <sup>1</sup> | Rend. (%) |
|---|--------------------------------|----------------|-----------|
| 1 | <i>n</i> -Bu                   | Ph             | 83        |
| 2 | Ph                             | Ph             | 87        |
| 3 | <i>p</i> -CF <sub>3</sub>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

### Esquema 17

<sup>36</sup> Usugi, S.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 601-603.

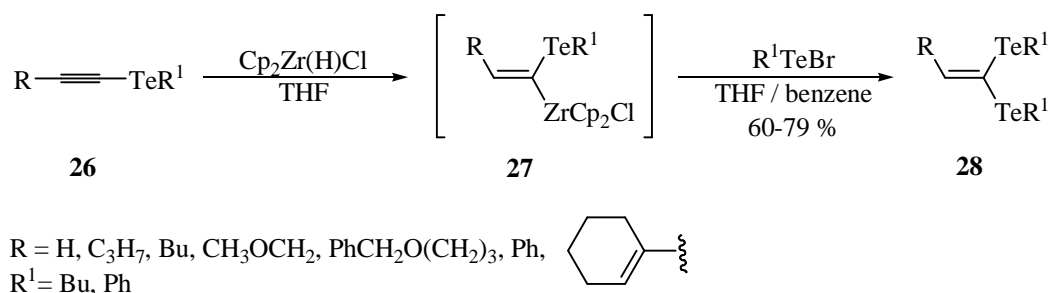
O mecanismo proposto para a reação está mostrado no Esquema 18, onde inicialmente ocorre a coordenação do tricloreto de gálio com o dissulfeto para formar a espécie **24**, que então reage com a tripla ligação gerando o intermediário catiônico cíclico **25** que sofre ataque nucleofílico, gerando o produto vinílico de configuração *E* **23**.



**Esquema 18**

Os bis-teluretos vinílicos geminais **28** foram obtidos em bons rendimentos, pelo uso do teluroacetileno **26** mediante reações seqüenciais de hidrozirconação e troca Zr/Te (Esquema 19). Pela reação de hidrozirconação do teluroacetileno **26**, somente foi obtido o intermediário **27**, independentemente da natureza do substituinte do material de partida.<sup>37</sup>

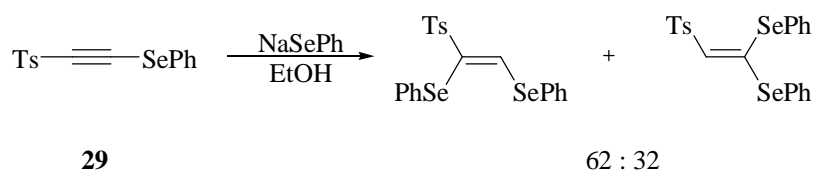
<sup>37</sup> (a) Sing, J. W.; Park, C. P.; Gil, J. M.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 591-592. (b) Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Guerrero, Jr. P. G. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371-2400.



Esquema 19

#### 1.4. OUTROS MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE BIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS

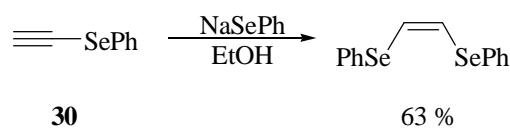
Utilizando o substrato **29** em reação com diferentes nucleófilos, tais como aminas e alcóxidos, foi possível preparar vários compostos vinílicos contendo selênio na estrutura. Quando a reação foi realizada com nucleófilo de selênio, PhSeNa, obteve-se após purificação os dois regioisômeros de bis-selenetos vinílicos numa proporção de 62:32, em favor do isômero *cis* em relação ao *gem* (Esquema 20).<sup>38</sup>



Esquema 20

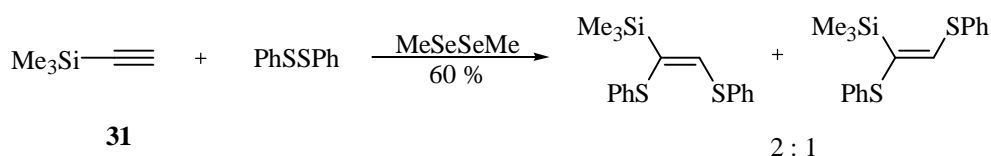
Estendendo-se a metodologia para o selenoacetileno **30**, obteve-se, pela adição do ânion selenolato de sódio, o bis-seleneto vinílico *Z* como único isômero da reação, com 63 % de rendimento (Esquema 21).

<sup>38</sup> Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Wehrli, D. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7908-7919.



### Esquema 21

Pelo uso de quantidades catalíticas de disseleneto de dimetila, juntamente com utilização de altas temperaturas, foi possível realizar a adição de dissulfeto de difenila ao trimetilsililacetileno **31**, gerando a mistura de isômeros *E:Z*, numa proporção de 1:2, respectivamente (Esquema 22). Utilizando condições similares, com ausência de disseleneto de dimetila, obteve-se o produto em apenas 7 % de rendimento.<sup>39</sup>

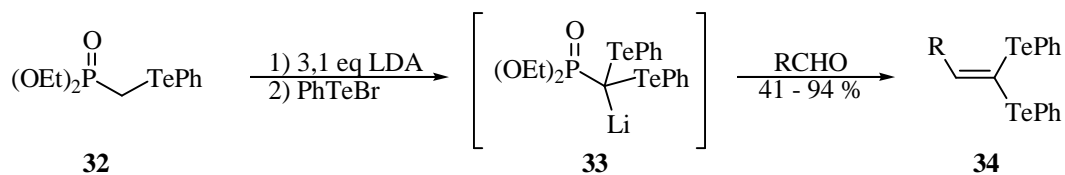


### Esquema 22

Os bis-teluretos vinílicos **34** podem ser preparados pela reação do teluro fosfonato **32** com LDA e subsequente adição de PhTeBr. Pelo tratamento do intermediário resultante **33** com compostos carbonílicos, obtém-se os produtos vinílicos desejados em bons rendimentos (Esquema 23).<sup>40</sup>

<sup>39</sup> Potapov, V. V.; Amosova, S. V.; Belozeroval, O. V.; Yarosh, O. G.; Gendin, D. V.; Voronkov, M. G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 1399.

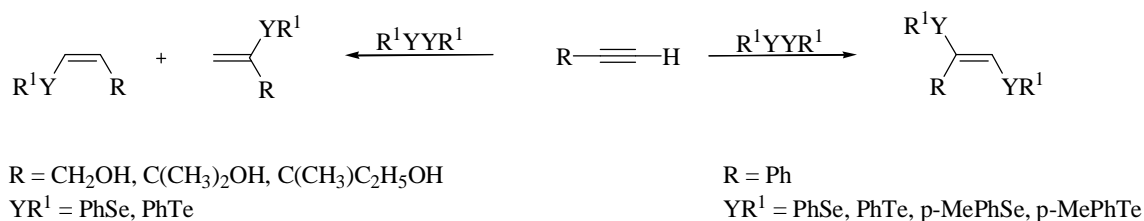
<sup>40</sup> (a) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7361-7362. (b) Silveira, C. C.; Cella, R.; Braga, A. L.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7712-7718.



R = Ph, 2-furyl, 4-NO<sub>2</sub>Ph, Me<sub>2</sub>CH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH

### Esquema 23

Calcogenetos vinílicos podem ser preparados a partir da reação entre álcoois propargílicos e dicalcogenetos orgânicos, na presença de alumina e boroidreto de sódio. Nessa metodologia não é necessário a presença de solvente e o uso de irradiação por microondas facilita o procedimento e acelera a reação.<sup>41</sup> Também foi observado que usando fenilacetileno, sob essas condições de reação, o isômero *E* é obtido em bom rendimento e alta seletividade (Esquema 24).

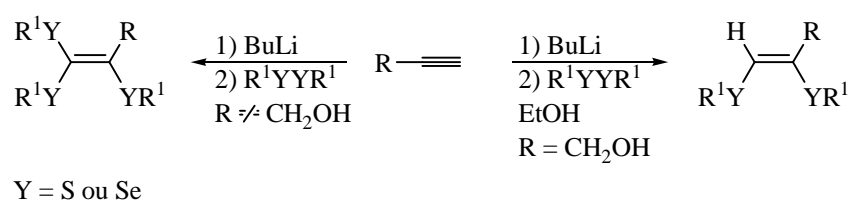


### Esquema 24

Em 2005, Zeni e colaboradores<sup>18</sup> descreveram a síntese de uma série de sistemas vinílicos altamente funcionalizados com grupamentos organocalcogênio, de maneira estereosseletiva e em altos rendimentos. Os bis-calcogenetos vinílicos *Z* são obtidos pela reação de álcoois propargílicos e disselenetos ou dissulfetos de diorganoila. Observou-se que para a obtenção de tais compostos, faz-se necessário a presença do grupamento hidroxila dos álcoois propargílicos e a adição de etanol. Por essa metodologia também foi

<sup>41</sup> Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G. F. F.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935-938.

possível obter sistemas vinílicos funcionalizados com três grupamentos organocalcogênio, os tris-calcogenetos vinílicos. Contrariamente aos bis-calcogenetos vinílicos, acetilenos não hidroxilados em reação com dissulfetos ou disselenetos de diorganoila, na ausência de etanol, forneceram exclusivamente os tris-calcogenetos vinílicos em altos rendimentos (Esquema 25).



**Esquema 25**

---

---

*Capítulo 2*  
*Apresentação e Discussão dos Resultados*

---

---

## APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho. Em um primeiro momento, será apresentada a preparação de dicalcogenetos de diorganoila mistos, os quais são necessários para a preparação dos bis- e tris-calcogenetos vinílicos. Em um segundo momento, será discutida a síntese de bis-calcogenetos vinílicos, via adição de dicalcogenetos de diorganoila mistos a álcoois propargílicos. E, em um terceiro momento, a síntese de tris-calcogenetos vinílicos, via a adição de dicalcogenetos de diorganoila mistos a alquinos terminais não hidroxilados, será apresentada e discutida.

### 2.1. PREPARAÇÃO DE DICALCOGENETOS DE DIORGANOILA MISTOS

De acordo com nossos objetivos, iniciou-se estudos focados na preparação de uma série de dicalcogenetos de diorganoila mistos contendo um átomo de enxofre e um de selênio. Para tanto, utilizou-se materiais de partida de fácil acesso como os brometos de organoilselenenila e organotiois.

Com o objetivo de ampliar a aplicação da metodologia, para a preparação de outros compostos, tentou-se também sintetizar outras espécies contendo dois heteroátomos, como telúrio e silício, ligados.

#### 2.1.1. Preparação de Dicalcogenetos de Diorganoila Mistos contendo um átomo de Selênio e um de Enxofre<sup>42</sup>

A obtenção de dicalcogenetos de diorganoila mistos contendo um átomo de selênio e um de enxofre constituiu em adicionar um organotiol a uma solução de brometo de organoilselenenila em tolueno, seguido da adição de trietilamina. A reação é mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por 1 h e purificada em coluna cromatográfica em sílica gel. Esta reação consiste em uma substituição nucleofílica onde o organotiol atua como nucleófilo e o brometo de organoilselenenila como eletrófilo. Por esta metodologia,

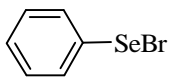
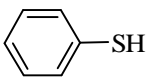
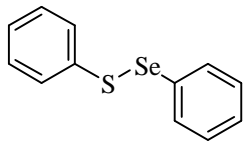
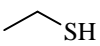
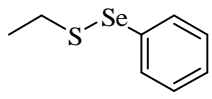
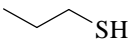
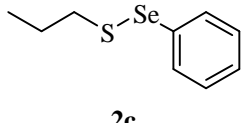
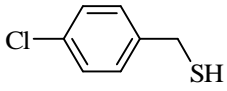
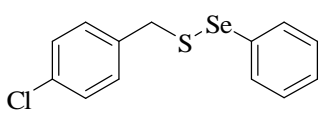
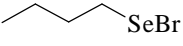
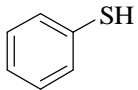
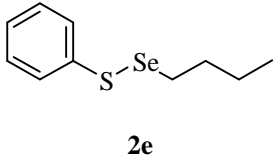
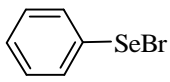
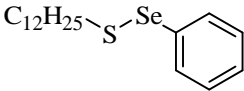
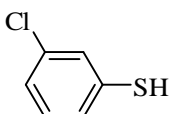
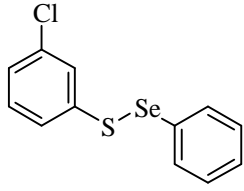
---

<sup>42</sup> Iwaoka, M.; Komatsu, H.; Katsuda, T.; Tomoda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5309-5317.



os dicalcogenetos de diorganoila mistos foram obtidos em bons rendimentos (50 - 80%) (Tabela 1).

**Tabela 1:** Preparação de dicalcogenetos de diorganoila mistos.

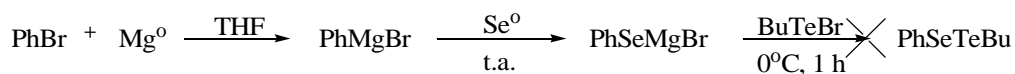
| # | Brometo de organoilselenenila  | Organitiol  | Dicalcogeneto de diorganoila misto   | Rend. (%)        |
|---|--|---|--|------------------|
|   | $\text{RSH} + \text{R}^1\text{SeBr} \xrightarrow[\text{t.a., 1h}]{\text{Tolueno, Et}_3\text{N}} \text{R}^1\text{SeSR}$ |   |  |                  |
| 1 |                                       |    | <br><b>2a</b>   | 70 <sup>42</sup> |
| 2 |  |    | <br><b>2b</b>  | 80               |
| 3 |  |  | <br><b>2c</b> | 74               |
| 4 |  |  | <br><b>2d</b>  | 54               |
| 5 |                                     |  | <br><b>2e</b>  | 72               |
| 6 |                                     | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$   | <br><b>2f</b> | 60               |
| 7 |  |  | <br><b>2g</b> | 50               |

Satisfatoriamente, foram obtidos bons rendimentos com grupos alquila e arila como substituintes no organotiol (exemplos 1, 2, 3 e 6). Por outro lado, com substituinte retirador de elétrons no anel do organotiol, obteve-se rendimentos moderados dos produtos **2d** e **2g** (exemplos 4 e 7).

Também preparou-se dicalcogenetos de diorganoila mistos a partir do brometo de butilselenenila, onde o produto **2e** foi obtido em 72% de rendimento (exemplo 5).

### 2.1.2. Preparação de Dicalcogenetos de Diorganoila Mistos contendo um átomo de Selênio e um de Telúrio

Devido ao nosso interesse na preparação de outros dicalcogenetos de diorganoila mistos contendo um átomo de telúrio, foram empregados três métodos distintos na tentativa de preparação desses compostos. O primeiro consiste em preparar o reagente de Grignard a partir do bromobenzeno e magnésio, seguido da adição de selênio elementar, formando uma espécie nucleofílica de selênio (PhSeMgBr). Concomitantemente, preparou-se o brometo de butiltelurenila, o qual foi obtido a partir da adição de bromo a uma solução de ditelureto de dibutila e THF. Posteriormente, canulou-se o reagente de Grignard sobre o brometo de butiltelurenila a 0 °C, a fim de obter-se o dicalcogeneto de diorganoila misto desejado (Esquema 26).<sup>43</sup>

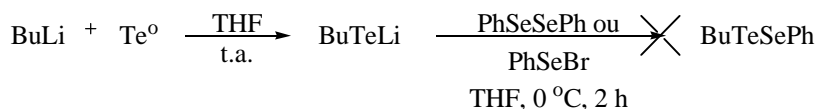


**Esquema 26**

Em oposição a metodologia anterior, o segundo método consiste na preparação de uma espécie nucleofílica de telúrio (BuTeLi), seguida da adição de disseleneto de difenila ou brometo de fenilselenenila a 0 °C. A reação foi mantida sob agitação magnética e a temperatura ambiente por 2 h (Esquema 27).<sup>44</sup>

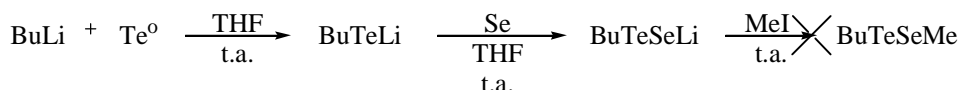
<sup>43</sup> Liotta, D.; Paty, P. B.; Johnston, J.; Zima, G. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 51, 5091-5094.

<sup>44</sup> Sasaki, K.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 453-456.



### Esquema 27

E, em mais uma tentativa de preparação do dicalcogeneto de diorganoila misto contendo um átomo de selênio e um de telúrio, preparou-se uma espécie nucleofílica de telúrio (BuTeLi), seguido da adição de selênio elementar formando o intermediário BuTeSeLi. E, a esse intermediário, adicionou-se iodeto de metila a temperatura ambiente. Desta forma, seria esperado a formação do dicalcogeneto correspondente (Esquema 28).<sup>45</sup>



### Esquema 28

Em nenhum dos métodos descritos acima foi possível obter o dicalcogeneto de diorganoila misto contendo um átomo de selênio e um de telúrio, obteve-se apenas disseleneto ou ditelureto de diorganoila.

#### 2.1.3. Preparação de Calcogenetos contendo um átomo de Selênio e um de Silício

Na tentativa de obtenção de calcogeneto que contenha um átomo de enxofre e um de silício, fez-se a preparação de uma espécie nucleofílica de selênio (PhSeMgBr), na qual foi adicionado uma espécie eletrofílica de silício (Me<sub>3</sub>SiCl). A reação foi mantida sob refluxo por 1 h com o intuito de formação do produto desejado, contudo não houve formação do produto (Esquema 29).<sup>43</sup>

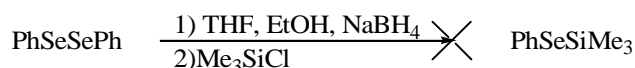


### Esquema 29

A segunda metodologia consiste na adição de boroidreto de sódio a uma solução de disseleneto de difenila, THF e etanol, com o objetivo de gerar uma espécie nucleofílica de

<sup>45</sup> Köllemann, C.; Obendorf, D.; Sladry, F. *Phosphorus and Sulfur* **1988**, 38, 69-77.

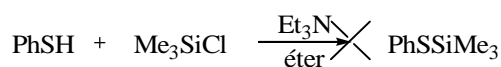
selênio a partir de clivagem da ligação Se-Se com NaBH<sub>4</sub>. Posteriormente adicionou-se uma espécie eletrofílica de silício (Me<sub>3</sub>SiCl) (Esquema 30).<sup>46</sup> Entretanto, em nenhum dos métodos acima citados foi possível preparar os substratos contendo dois heteroátomos diferentes ligados.



**Esquema 30**

#### 2.1.4. Preparação de Calcogeneto contendo um átomo de Enxofre e um de Silício

Na tentativa de obter-se o calcogeneto contendo um átomo de enxofre e um de silício, tentou-se preparar estes compostos via reação entre o benzenotiol com uma espécie eletrofílica de silício (Me<sub>3</sub>SiCl), na presença de base, trielilamina, e éter etílico (Esquema 31).<sup>47</sup> Porém, por essa metodologia não foi possível obter o produto desejado.



**Esquema 31**

#### 2.1.5. Preparação de Calcogeneto contendo um átomo de Telúrio e um de Silício

Na tentativa de obtenção deste calcogeneto contendo um átomo de telúrio e um de silício, adicionou-se boroidreto de sódio a uma solução de ditelureto de difenila, THF e etanol para formar a espécie nucleofílica de telúrio através da clivagem da ligação Te-Te com boroidreto de sódio. Posteriormente adicionou-se a espécie eletrofílica de silício (Me<sub>3</sub>SiCl) (Esquema 32).<sup>46</sup> Por este método, não foi possível a preparação do composto contendo um átomo de telúrio e um de silício ligados.



**Esquema 32**

<sup>46</sup> Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4528-4531.

<sup>47</sup> Davis, F. A.; Rizvi, S. Q. A.; Gosciniak, D. J.; Friedman, A. J.; Yocklovich, S. G. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1650-1653.

### 2.1.6. Preparação de Dicalcogenetos de Diorganoila Mistos contendo um átomo de Telúrio e um de Enxofre

O método utilizado para a obtenção de dicalcogenetos de diorganoila mistos contendo um átomo de telúrio e um de enxofre foi a preparação de uma espécie eletrofílica de telúrio (PhTeBr), com posterior adição de uma solução do etanotiol em tolueno e de trietilamina, como base. Porém, por essa metodologia também não tivemos sucesso na preparação do dicalcogeneto de diorganoila misto (Esquema 33).<sup>42</sup>

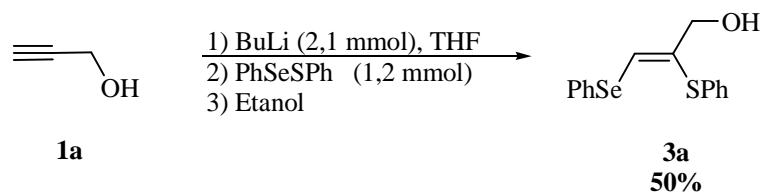


Esquema 33

## 2.2. PREPARAÇÃO DE BIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS

Devido ao contínuo interesse do nosso grupo de pesquisa na síntese,<sup>15</sup> aplicação sintética,<sup>16</sup> avaliação toxicológica e farmacológica<sup>17</sup> de calcogenetos vinílicos, o presente trabalho propôs-se a examinar uma nova metodologia para preparação de uma série calcogenetos vinílicos, que contivessem dois ou três grupamentos organocalcogênio em sua estrutura.

Desta forma iniciou-se estudos baseados na condição reacional pré-estabelecida em um trabalho recentemente publicado por nosso grupo de pesquisa.<sup>18</sup> Para tanto, utilizou-se como reagentes iniciais o álcool propargílico **1a** e o dicalcogeneto de diorganoila misto **2a**. Inicialmente, *n*-BuLi (2,1 mmol) foi adicionado a uma solução do álcool propargílico **1a** (1 mmol) em THF (2 mL) a 0 °C. Após 30 minutos, adicionou-se o dicalcogeneto de diorganoila misto **2a** (1,2 mmol) em THF (1 mL). A reação foi mantida a temperatura ambiente por 3 horas e adicionou-se EtOH (0,5 mL). Refluxou-se por 12 horas e o produto **3a** foi obtido em 50% de rendimento (Esquema 34).



### Esquema 34

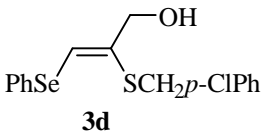
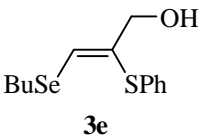
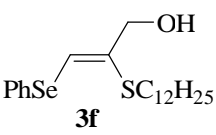
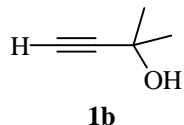
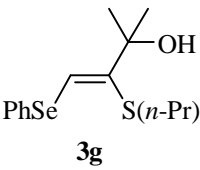
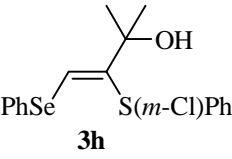
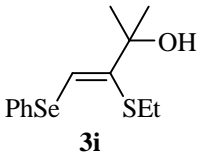
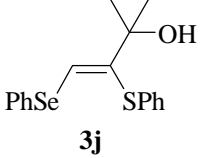
Com o intuito de melhorar o rendimento da reação aumentou-se a quantidade de *n*-BuLi para 3 equivalentes e então, o bis-calogeno vinílico 3a foi obtido em 80% de rendimento.

Obtida a melhor condição reacional para a formação do bis-calogeno vinílico 3a, estendeu-se esta metodologia para diferentes álcoois propargílicos, bem como para uma série de dicalcogenetos mistos arílicos e alifáticos (Tabela 2).

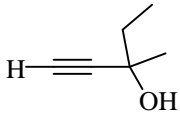
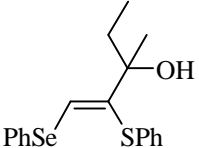
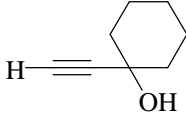
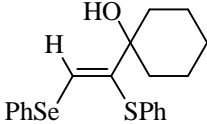
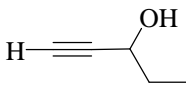
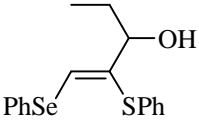
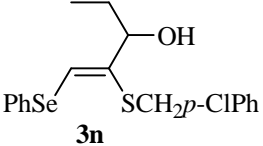
**Tabela 2:** Bis-calcogenetos Vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e dicalcogenetos de diorganoila mistos.

| # | Alquino   | Dicalcogeneto de diorganoila Misto | Bis-calcogeneto Vinílico | Rend. (%) |
|---|-----------|------------------------------------|--------------------------|-----------|
| 1 |           | PhSSePh<br><b>2a</b>               |                          | <b>80</b> |
| 2 | <b>1a</b> | EtSSePh<br><b>2b</b>               |                          | <b>75</b> |
| 3 | <b>1a</b> | ( <i>n</i> -Pr)SSePh<br><b>2c</b>  |                          | <b>80</b> |

Continuação da Tabela 2

|    |    |  |  |   |    |
|----|----|--|--|---|----|
| 4  | 1a | $p\text{-ClPhCH}_2\text{SSePh}$<br>2d  |    | 60  |    |
| 5  | 1a | PhSSeBu<br>2e  |    | 82  |    |
| 6  | 1a | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SSePh}$<br>2f   |    | 64  |    |
| 7  | 1b | <br>1b | $(n\text{-Pr})\text{SSePh}$<br>2c  |  | 62 |
| 8  | 1b | $(m\text{-Cl})\text{PhSSePh}$<br>2g  |  | 59  |    |
| 9  | 1b | EtSSePh<br>2b  |  | 75  |    |
| 10 | 1b | PhSSePh<br>2a  |  | 55  |    |

Continuação da Tabela 2

|    |   |                                     |  |    |
|----|---|-------------------------------------|--|----|
| 11 |  | PhSSePh                             |    | 79 |
|    | <b>1c</b>   | <b>2a</b>                           | <b>3k</b>  |    |
| 12 |  | PhSSePh                             |    | 87 |
|    | <b>1d</b>   | <b>2a</b>                           | <b>3l</b>  |    |
| 13 |  | PhSSePh                             |    | 95 |
|    | <b>1e</b>   | <b>2a</b>                           | <b>3m</b>  |    |
| 14 | <b>1e</b>   | <i>p</i> -ClPhCH <sub>2</sub> SSePh |  | 82 |
|    |   | <b>2d</b>                           | <b>3n</b>  |    |

Analisando-se a Tabela 2, observa-se que a reação ocorre, satisfatoriamente, com uma série de álcoois propargílicos impedidos e não impedidos (Exemplos 1, 10-13)

A reação do álcool propargílico 1a com os dicalcogenetos de diorganoila mistos **2b**, **2c** e **2f**, com substituinte alquila ligado ao enxofre forneceu os produtos **3b**, **3c** e **3f** em 75%, 80% e 64% respectivamente (Exemplos 2, 3 e 6).

Também foi testado o dicalcogeneto de diorganoila misto com substituinte arila ligado ao enxofre, onde foi obtido 80% de rendimento do produto **3a** (Exemplo 1).

O dicalcogeneto de diorganoila misto contendo uma butila ligada ao selênio forneceu o produto **3e** em 82% de rendimento (Exemplo 5).



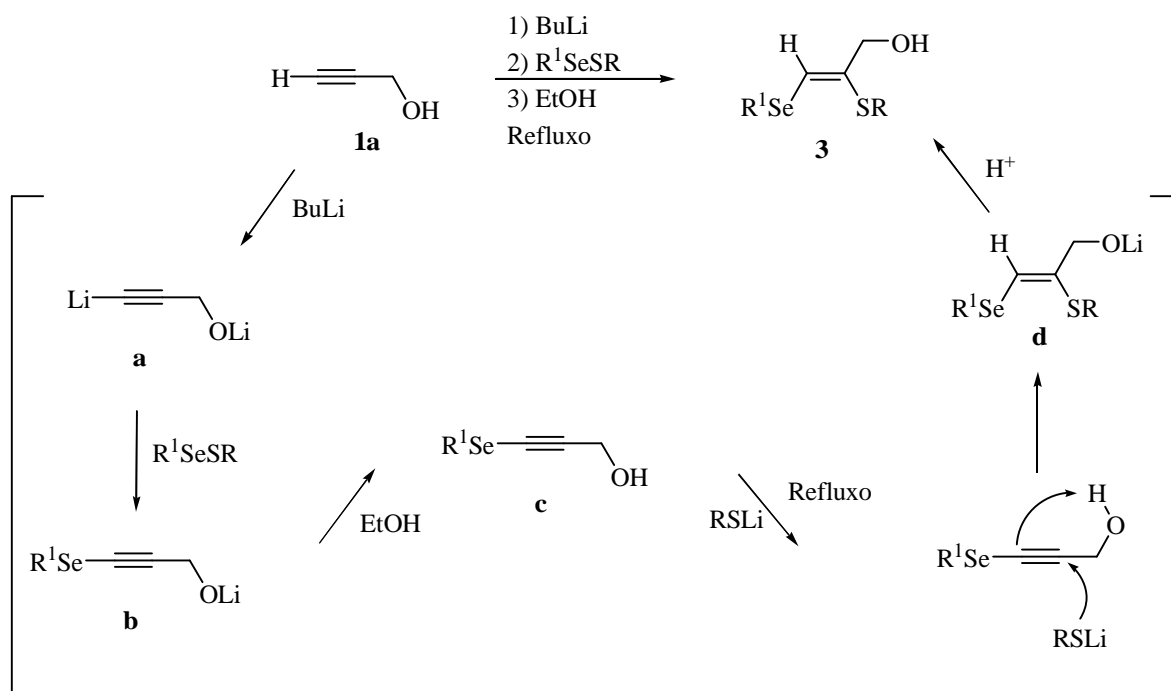
Já as reações do álcool propargílico **1b** com diferentes dicalcogenetos de diorganoila mistos forneceram os produtos esperados com rendimentos iguais (compare exemplos 2 e 9) ou menores (compare exemplos 3 e 7; 1 e 10) do que os obtidos com o álcool **1a**.

Também foram testados álcoois mais volumosos como o **1c**, **1d**, e **1e** com o dicalcogeneto de diorganoila misto **2a** e foram obtidos os produtos **2k**, **2l** e **2m** em bons rendimentos 79%, 87% e 95% respectivamente.

Todos os bis-calcogenetos vinílicos obtidos são compostos estáveis e podem ser manuseados com facilidade e armazenados sob refrigeração.

Todos os compostos foram isolados, purificados em coluna cromatográfica em sílica gel e caracterizados por meio de análises de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e Espectrometria de Massas.

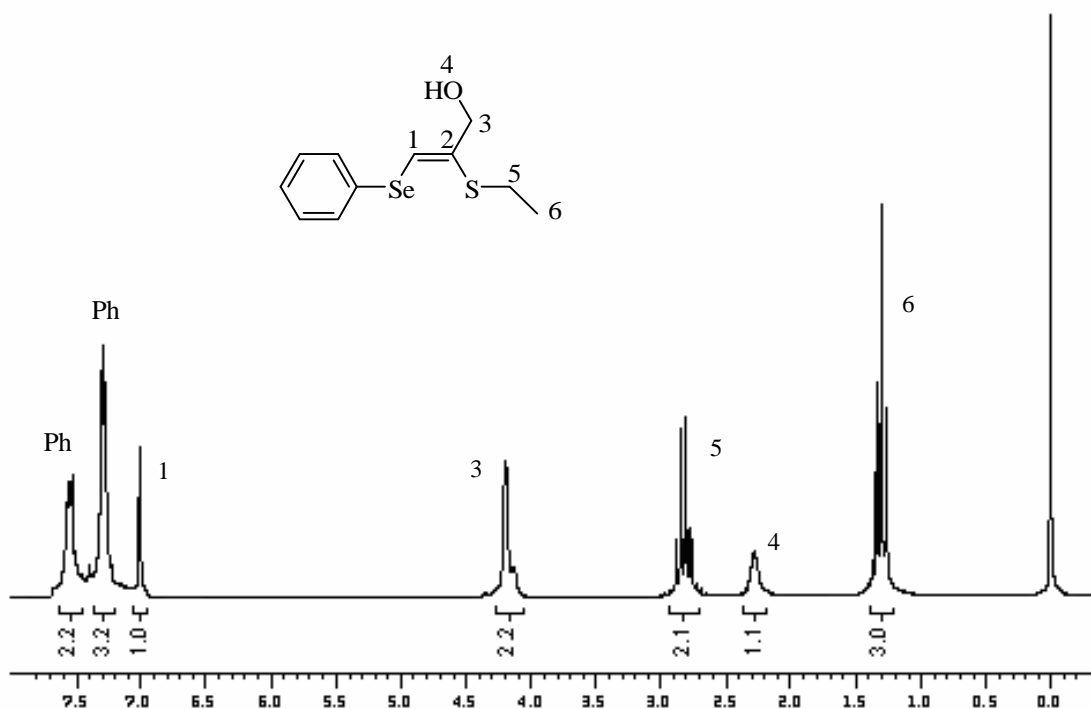
Com base no trabalho já publicado pelo nosso grupo de pesquisa<sup>18</sup> a proposta de mecanismo para a formação dos bis-calcogenetos vinílicos **3** está apresentada no Esquema 35. Acredita-se que ocorra inicialmente a remoção dos hidrogênios ácidos do álcool propargílico, pelo tratamento com *n*-BuLi, gerando o intermediário dilítido **a**, que em reação com o dicalcogeneto misto fornece a espécie **b**. A adição de etanol leva a protonação do intermediário **b**, gerando o selenoacetileno **c**. Pelo aquecimento da reação ocorre a adição do calcogenolato de lítio a ligação tripla do selenoacetileno **c**, com seqüencial captura do hidrogênio intramolecular. O ataque do calcogenolato de lítio ocorre no carbono  $\beta$  ao grupo organocalcogênio da ligação tripla, uma vez que o mesmo pode estabilizar uma parcial carga negativa formada em  $\alpha$ . Subseqüente tratamento do intermediário **d** com fonte prótica, durante a neutralização da reação com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , leva ao composto vinílico desejado **2**.



**Esquema 35**

A proposta mecanística apresentada baseia-se nas seguintes observações experimentais. Quando a reação é isolada 5 minutos após a adição do dicalcogeneto misto 2b, o selenoacetileno c é obtido como produto majoritário da reação. Este intermediário foi identificado por Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$ , pois os grupamentos orgânicos ligados ao enxofre e ao selênio são diferentes.

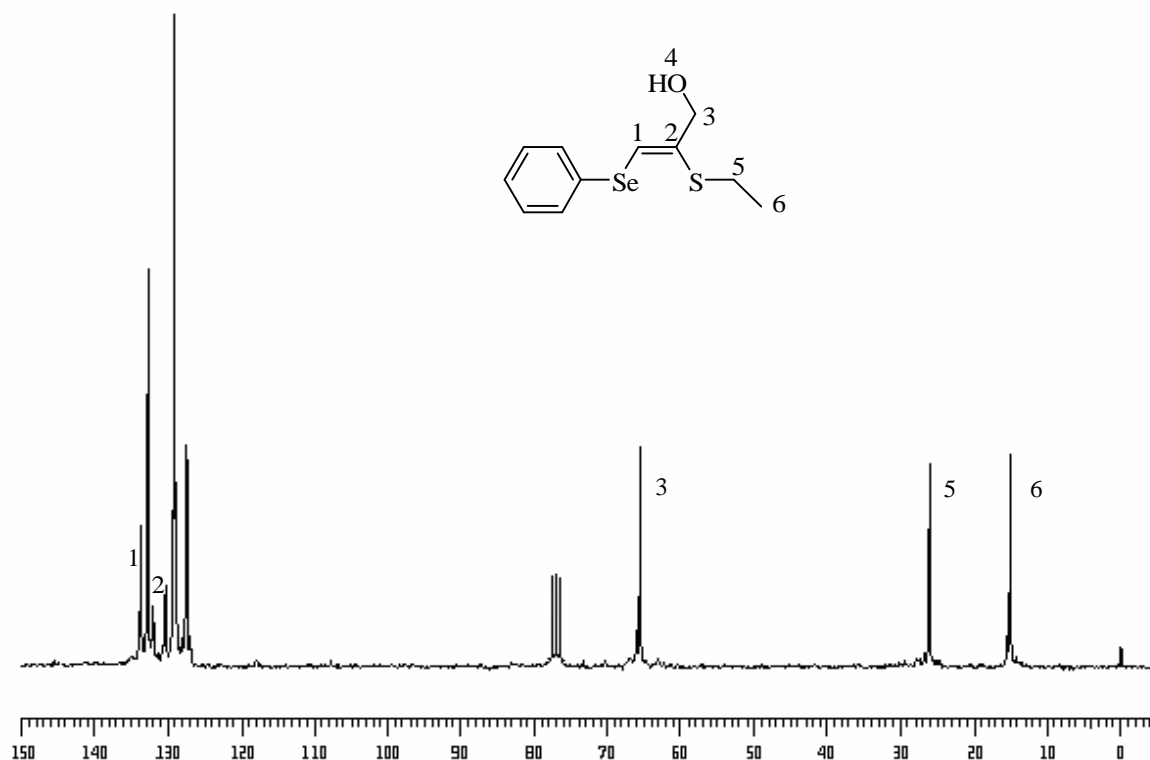
A título de exemplo, discutir-se-á a atribuição nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear para o composto 3b. Experimentos de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram realizados.



**Figura 1.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do bis-calcogeneto vinílico **3b** em CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz

No espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 1), observa-se nas faixas de 7,57-7,52 ppm e 7,30-7,27 ppm multipletos referentes a 2 e 3 hidrogênios, respectivamente, do grupamento fenila. Em 7,00 ppm encontra-se um singlete, referente ao hidrogênio vinílico. Em 4,20 ppm observa-se um singlete com integral relativa a 2 hidrogênios, correspondente aos hidrogênios ligados ao C-3. Na região de 2,82 ppm, encontra-se um quarteto com constante de acoplamento  $J = 7,35$  Hz, referente aos hidrogênios ligados ao C-5. Em 2,28 ppm observa-se um singlete alargado correspondente ao hidrogênio ligado ao O-4. Na região de 1,30 ppm encontra-se um tripleto com constante de acoplamento de  $J = 7,35$  Hz, referente aos hidrogênios ligados ao C-6.

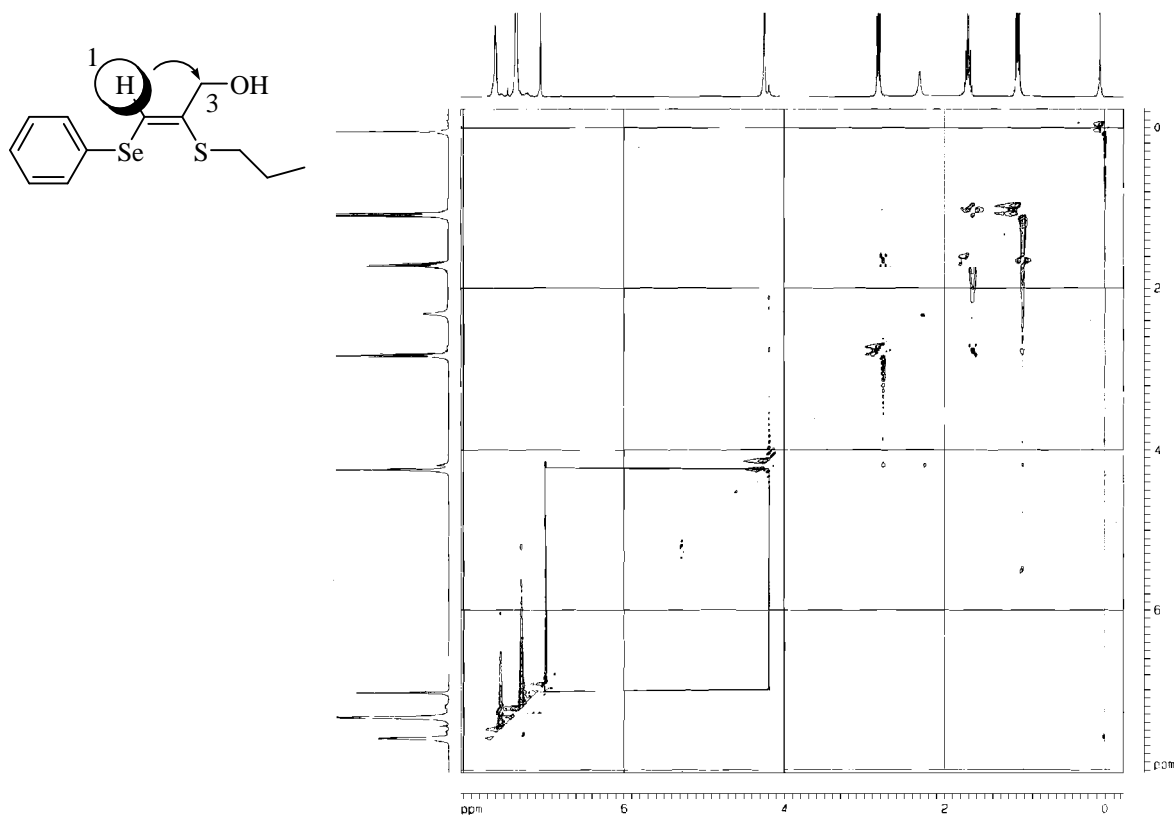
No espectro de <sup>13</sup>C (Figura 2), por sua vez, observa-se os sinais referentes aos carbonos da molécula, totalizando 9 sinais, conforme esperado.



**Figura 2.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do bis-calcogeneto vinílico **3b** em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz

Em um deslocamento químico de 133,60 ppm encontra-se o carbono C-1 correspondente ao carbono mono-hidrogenado da dupla ligação. O outro carbono quaternário da dupla ligação C-2, encontra-se em um deslocamento de 131,99 ppm. Em 132,62 ppm, 130,25 ppm, 129,03 ppm e 127,34 ppm encontram-se os carbonos aromáticos. O C-3, que possui um grupo hidroxila ligado, encontra-se na região de 65,46 ppm. Os dois carbonos ligados ao átomo de enxofre C-5 e C-6, encontram-se em 25,95 e 14,94 ppm.

No espectro de Noesy (Figura 3), observou-se uma figura quadrada relativa a correlação entre os hidrogênios no espaço. Pode-se constatar que o hidrogênio vinílico H-1 possui correlação com os sinais dos hidrogênios 3. Porém, não observa-se correlação do hidrogênio vinílico com os hidrogênios do grupamento  $S(n\text{-Pr})$ , desta maneira, o hidrogênio vinílico encontra-se *trans* em relação ao grupamento  $S(n\text{-Pr})$ .

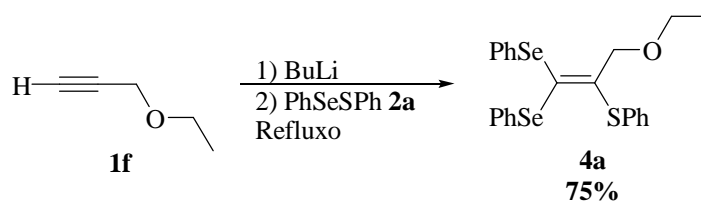


**Figura 3:** Espectro de Noesy do composto **3c**.

### 2.3. PREPARAÇÃO DE TRIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS

De acordo com nossos objetivos, iniciou-se estudos focados no desenvolvimento da síntese que levasse aos compostos contendo três átomos de calcogênio em sua estrutura, via reação de adição de dicalcogenetos de diorganoila mistos a alquinos terminais.

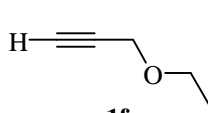
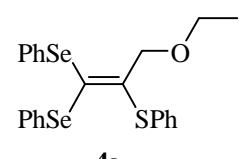
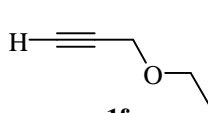
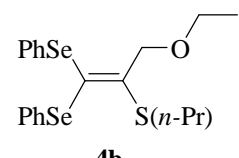
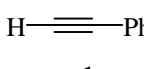
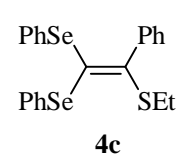
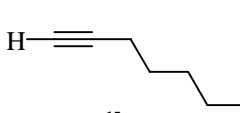
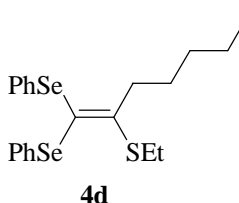
Para tanto, adicionou-se *n*-BuLi (1,1 mmol) a uma solução do éter propargílico **1f** (1 mmol) em THF (2 mL). Após 30 minutos, adicionou-se o dicalcogeneto de diorganoila misto **2a** (3 mmol) e a reação foi mantida sob refluxo por 12 horas. Conforme o esperado, o tris-calcogeneto vinílico **4a** foi obtido com rendimento de 75% (Esquema 36).



### Esquema 36

Em posse de melhor condição para a preparação de tri-calcogenetos vinílicos estendeu-se esta metodologia para diferentes alquinos terminais, bem como para uma série de dicalcogenetos de diorganoila mistos (Tabela 3).

**Tabela 3:** Tris-calcogenetos Vinílicos preparados a partir de acetilenos não hidroxilados.

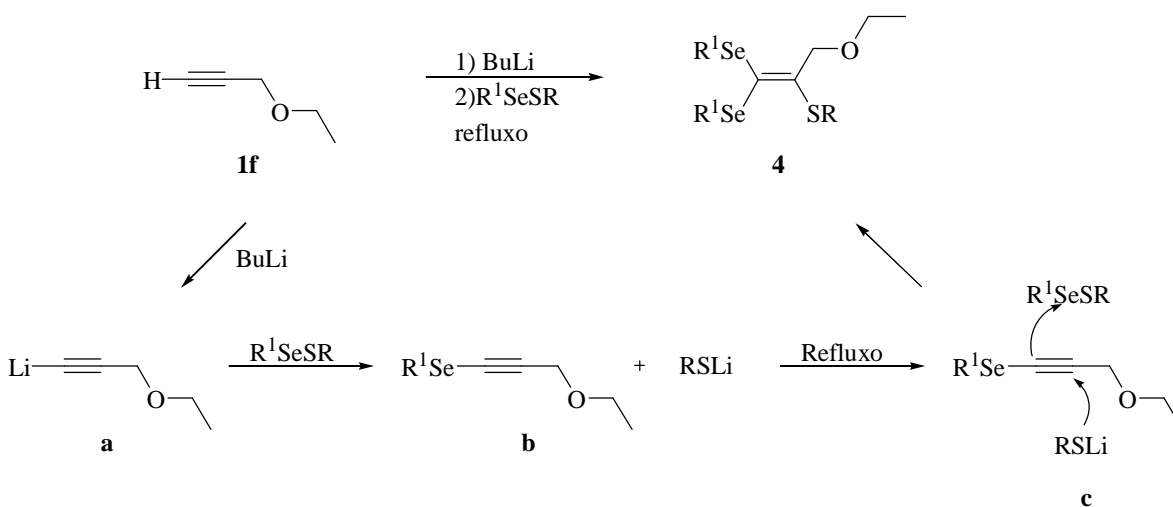
| #        | Alquino  | Dicalcogeneto de diorganoila Misto | Tris-calcogeneto vinílico   | Rend. (%)   |
|----------|--|------------------------------------|---|-------------|
| <b>1</b> | <br><b>1f</b> | PhSSePh<br><b>2a</b>               | <br><b>4a</b> | <b>75</b>   |
| <b>2</b> | <br><b>1f</b> | ( <i>n</i> -Pr)SSePh<br><b>2c</b>  | <br><b>4b</b> | <b>74</b>   |
| <b>3</b> | <br><b>1g</b> | EtSSePh<br><b>2b</b>               | <br><b>4c</b> | <b>70</b>   |
| <b>4</b> | <br><b>1h</b> | EtSSePh<br><b>2b</b>               | <br><b>4d</b> | <b>N.R.</b> |

Analisando a Tabela 3, observa-se que bons rendimentos foram obtidos usando-se fenilacetileno e éter propargílico em combinação com dicalcogenetos mistos com diferentes substituintes (exemplos 1 – 3).

No entanto, uma limitação na metodologia foi observada quando o acetileno alquílico foi testado, pois o produto vinílico desejado **4d** não foi obtido (exemplo 4).

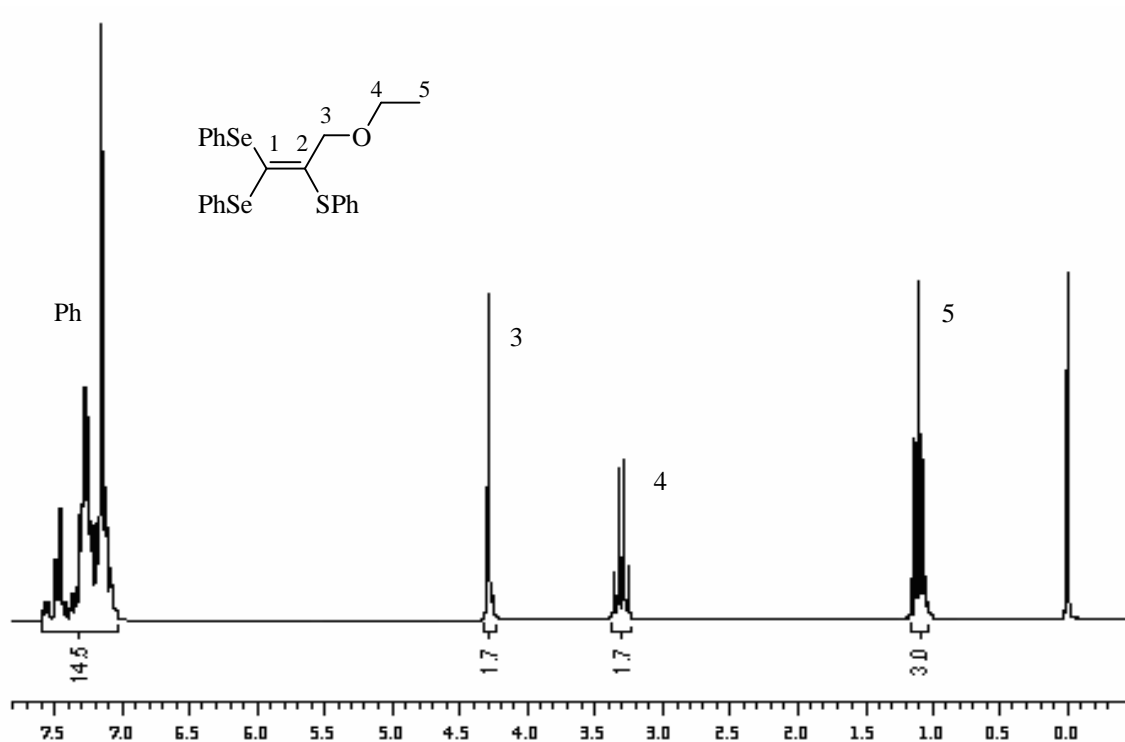
Os tris-calcogenetos vinílicos obtidos foram isolados, purificados em coluna cromatográfica em sílica gel e caracterizados por meio de análises de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e Espectrometria de Massas.

Uma proposta de mecanismo para a formação dos tris-calcogenetos vinílicos está apresentada no Esquema 37. Observa-se que a formação do composto, substituído com três átomos de calcogênio, ocorre devido a ausência de grupamento hidroxila no acetileno. Então, através de remoção do hidrogênio ácido da tripla ligação, pelo uso de *n*-BuLi, obtém-se o intermediário de lítio **a**, que em reação com dicalcogenetos mistos fornece o selênio acetileno **b** juntamente com o calcogenolato de lítio. Iniciando-se o aquecimento da reação, fornece-se energia para o sistema possibilitando o ataque do calcogenolato de lítio, presente no meio reacional, a ligação tripla do selênio acetileno **b**, concomitantemente com o ataque do par de elétrons  $\pi$  da ligação tripla ao átomo de selênio do calcogeneto de diorganoila misto, usado em excesso, conforme intermediário **c**, levando ao produto desejado **4**.



Esquema 37

A título de exemplo, discutir-se-á a atribuição nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear para o composto **4a**. Experimentos de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram realizados.

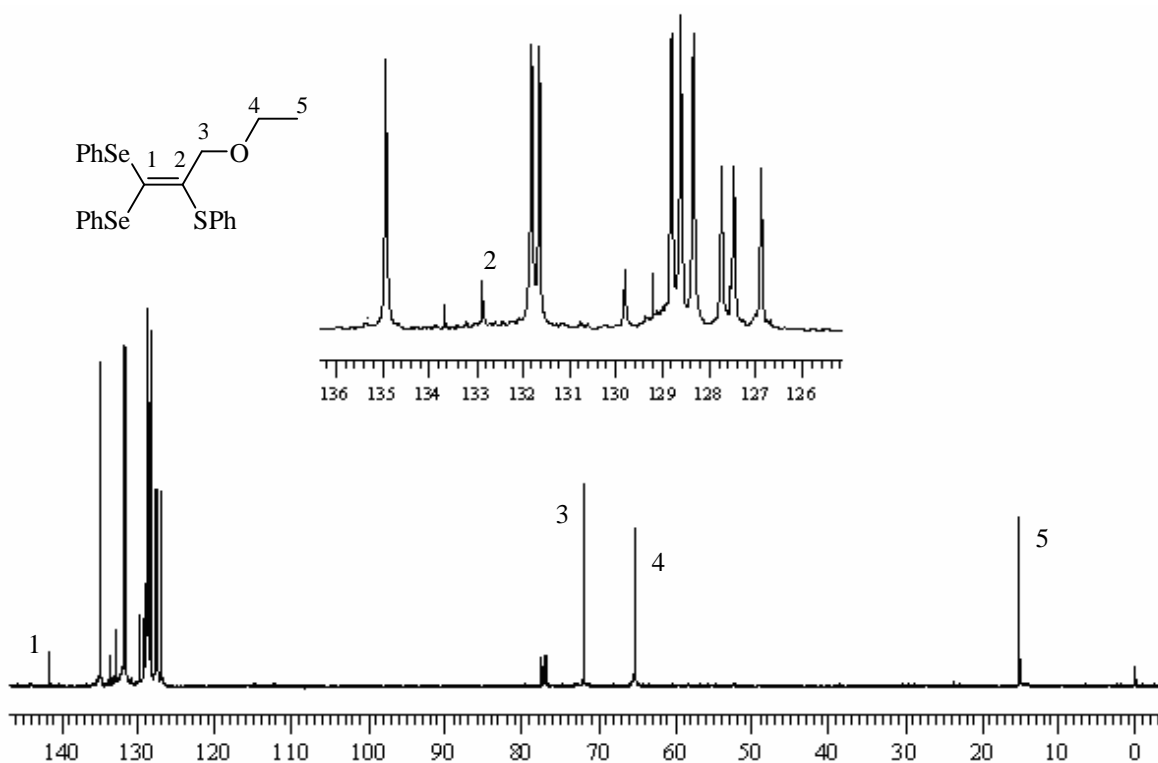


**Figura 4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do tris-calcogeneto vinílico **4a** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4), observa-se na faixa de 7,56-7,07 ppm um multipletto referente a 15 hidrogênios dos grupamentos fenila. Em 4,28 ppm encontra-se um singletto referente aos 2 hidrogênios ligados ao C-3. Na região de 3,30 ppm observa-se um quarteto com constante de acoplamento  $J = 7,00$  Hz, referente aos hidrogênios ligados ao C-4. Em 1,09 ppm encontra-se um triplete com constante de acoplamento  $J = 7,00$  Hz e com integral relativa a 3 hidrogênios, correspondente aos hidrogênios ligados ao C-5.

No espectro de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5), por sua vez, observa-se os sinais referentes aos carbonos da molécula, totalizando 17 sinais, conforme esperado.





**Figura 5.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do tris-calcogeneto vinílico **4a** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

Em um deslocamento químico de 141,42 ppm encontra-se o C-1, correspondente ao carbono quaternário da dupla ligação que está ligado a dois átomos de selênio. Em 132,86 ppm observa-se o C-2, referente ao outro carbono quaternário da dupla ligação. No deslocamento químico de 133,68 ppm encontra-se o carbono quaternário aromático ligado ao enxofre. Já os carbonos quaternários aromáticos ligados ao selênio aparecem em 129,79 ppm e 129,17 ppm. Em 134,91; 131,79; 131,63; 128,79; 128,60; 128,33; 127,72; 127,46 e 126,88 ppm encontram-se os demais carbonos aromáticos. Em um deslocamento químico de 71,92 ppm observa-se o C-3. Os carbonos C-4 e C-5 encontram-se em 65,26 ppm e 15,01 ppm, respectivamente.

---

---

## *Considerações Finais*

---

---

Considerando-se os objetivos propostos para o presente trabalho e analisando-se os resultados obtidos, é possível fazer algumas considerações frente às reações estudadas.

A metodologia desenvolvida para a síntese de bis-calcogenetos vinílicos mistos mostra-se vantajosa, em relação aos demais métodos descritos na literatura, por não utilizar reagentes ou catalisadores de valores elevados e não fazer uso de reações radicalares, que na maioria dos casos, não fornece boa estereosseletividade.

Além disso, esta metodologia permite a preparação de uma série de bis-calcogenetos vinílicos mistos, de maneira estereosseletiva, em altos rendimentos. Os bis-calcogenetos vinílicos *Z* podem ser obtidos pela reação de álcoois propargílicos com dicalcogenetos de diorganoila mistos. Para a obtenção de tais compostos, faz-se necessário a presença do grupamento hidroxila dos álcoois propargílicos e a adição de etanol. Acetilenos não-hidroxilados não forneceram os produtos vinílicos contendo dois átomos de calcogênio.

Através de um método similar foi possível também a síntese de tris-calcogenetos vinílicos mistos em bons rendimentos. Contrariamente, aos bis-calcogenetos vinílicos mistos, acetilenos não hidroxilados em reação com dicalcogenetos de diorganoila mistos, na ausência de etanol, forneceram exclusivamente os tris-calcogenetos vinílicos mistos.

Por fim, convém destacar que os compostos sintetizados nesse trabalho apresentam estruturas bastante interessantes para futuras avaliações toxicológicas e farmacológicas. Estudos nesse sentido já estão sendo realizados em nosso laboratório.

---

---

***Capítulo 3***  
***Parte Experimental***

---

---

### **3.1. MATERIAS E MÉTODOS**

#### **3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética**

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-NMR, que operam na frequências 200 MHz / 400 MHz e 50 MHz / 100 MHz, respectivamente (Departamento de Química - UFSM). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm), em relação ao pico residual do tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de prótons) em  $\text{CDCl}_3$ , colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singlete, d = dubleto, t = tripleto, quart = quarteto, quint = quinteto, sex = sexteto, m = multiplete), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento ( $J$ ) em Hertz (Hz).

#### **3.1.2. Espectrometria de Massas**

Os espectros de massas de baixa e alta resolução foram feitos na Iowa State University, Ames, EUA.

#### **3.1.3. Rota – evaporadores**

Para remoção dos solventes das soluções orgânicas foram utilizados:

- Rota-evaporador Heidolph VV 2000.
- Linha de vácuo equipada com uma bomba de alto-vácuo Vacuumbrand, modelo RD 4, 4,3 m<sup>3</sup>/h.

#### **3.1.4. Solventes e Reagentes**

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.<sup>48</sup> Os reagentes restantes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

O THF foi refluxado sob sódio metálico, utilizando como indicador a benzofenona e destilado imediatamente antes do uso.

Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando-se gel de sílica 60 (230-400 mesh – Merk)<sup>49</sup> e, como eluente, um solvente ou mistura de solventes adequados. As placas de cromatografia em camada delgada foram obtidas de fontes comerciais; Sílica GF<sub>254</sub> (0,25 mm). Utilizou-se, como método de revelação, cuba de iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

## 3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.2.1. Procedimento geral para a preparação de brometo de organoilselenenila<sup>50</sup>

Em um balão de 200 mL de três bocas munido de funil de adição e agitação magnética sob atmosfera inerte de argônio, adicionou-se disseleneto de difenila (3,2 g; 10 mmol) e tetracloreto de carbono seco (30 mL). O balão foi envolto em um banho de gelo e iniciou-se a adição, gota-a-gota de uma solução de bromo (1,6 g, 10 mmol) em tetracloreto de carbono (10 mL). Após o término da adição, a mistura reacional foi agitada por 30 min, a esta temperatura. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida sem aquecimento do banho do rota-evaporador, obtendo-se um sólido de cor púrpura, o qual foi recristalizado com hexano. Rend.: 80%

### 3.2.2. Procedimento geral para a preparação de disselenetos de diorganoila<sup>51</sup>

Em um balão equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, sob argônio, contendo magnésio elementar (50 mmol; 1,2 g) e flambou-se o sistema. Alguns

---

<sup>48</sup> Perrin, D.D.; Armarego, W.L. "Purification of Laboratory Chemicals" 4<sup>th</sup> ed. Pergamon Press, New York, 1980.

<sup>49</sup> Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.

<sup>50</sup> Betagel, O.; Seibert, H. *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 815.

<sup>51</sup> Reich, H.J.; Renga, J.M.; Reich, I.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5435-5447.

cristais de iodo e THF (30 mL) foram adicionados ao balão. Em seguida, iniciou-se lentamente a adição do haleto desejado (50 mmol) diluído em THF. Após todo o magnésio ser consumido, adicionou-se selênio elementar (50 mmol; 6,7 g), em pequenas porções utilizando-se funil de adição de sólidos. A reação foi colocada em refluxo por 1 hora e depois a temperatura ambiente por 8 horas. 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. Extraíu-se 5 vezes com acetato, secou-se com MgSO<sub>4</sub>, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por recristalização em etanol. Rend.: 65-80%

### 3.2.3 Procedimento geral para a preparação de dicalcogenetos de diorganoila mistos<sup>52</sup>

Em um balão sob argônio e agitação magnética, adicionou-se brometo de organoilselenenila (3 mmol) e tolueno (80 mL). Em seguida, iniciou-se lentamente adição do organotiol desejado (3 mmol) a temperatura ambiente e posteriormente adicionou-se trietilamina (6 mmol) também a temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação magnética por 1 hora e evaporou-se o solvente. O produto foi purificado em coluna cromatográfica em sílica gel. Rend.: 50-80%.

### 3.2.4. Procedimento geral para a preparação do éter propargílico<sup>53</sup>

Em um balão contendo o álcool propargílico (7 mmol; 0,41 mL) e brometo de propargila (5 mmol; 0,6 mL), adicionou-se lentamente hidróxido de sódio (8 mmol; 0,32 g), finamente dividido, sobre a mistura mantida sob forte agitação. Após aquecimento de 60 °C por 1 hora, resfriou-se a mistura reacional a temperatura ambiente e adicionou-se gelo picado. Extraíu-se com éter etílico, secou-se com MgSO<sub>4</sub> a fase orgânica, filtrou-se e destilou-se o éter sob pressão atmosférica. O produto é purificado por destilação horizontal sob pressão reduzida. Ponto de ebulição: 65-70 °C / 85 mmHg. Rend.: 85%.

---

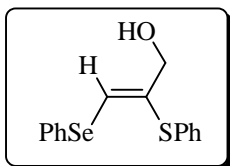
<sup>52</sup> Iwaoka, M.; Komatsu, H.; Katsuda, T.; Tomoda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5309-5317.

<sup>53</sup> Busi, E.; Capozzi, G.; Menichelli, S.; Nativi, C. *Synthesis* **1992**, 643-645.

### 3.2.5. Procedimento geral para a preparação de Bis-calcogenetos vinílicos 3

Em um balão de duas bocas, equipado com condensador de refluxo, sob argônio, contendo uma solução do alquino (1 mmol) em THF (2 mL) foi resfriado a 0 °C. Adicionou-se lentamente *n*-Butil lítio (1,92 mL de uma solução 1,567 M em hexano; 3 mmol). A solução resultante foi agitada por 30 minutos a temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo, a mistura foi resfriada a 0 °C e o dicalcogeneto de diorganoila misto (1,2 mmol) dissolvido em THF (1 mL) foi adicionado. A reação foi mantida a temperatura ambiente, por 3 horas, e então tratada com etanol (0,5 mL). A mistura foi refluxada por 12 horas e após esse tempo foi resfriada a temperatura ambiente e solução aquosa de NH<sub>4</sub>Cl (20 mL) foi adicionada. Extraíu-se com acetato de etila (2x20 mL) e as fases orgânicas foram secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e os solventes removidos sob vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash eluindo-se primeiramente com hexano e após com uma mistura de hexano/acetato de etila (80/20).

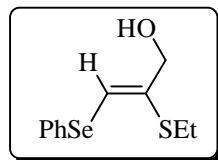
#### (Z)-3-fenilselenil-2-fenilsulfenil-prop-2-en-1-ol (3a)



Rend.: 0,257 g (80%). <sup>1</sup>H RMN, CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ (ppm): 7,59-7,54 (m, 2H); 7,35-7,17 (m, 9H); 4,09 (s, 2H); 2,24 (s, 1H). <sup>13</sup>C RMN, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ (ppm): 135,57; 133,58; 133,05; 132,18; 130,79; 129,57; 129,25; 129,12; 127,74; 126,89; 65,63. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 320 (100); 303 (77); 226 (33); 156 (49); 147 (22); 109 (48); 38 (15). HRMS: Calcd para C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>OSSe: 321.9930. Encontrado: 321.9934.

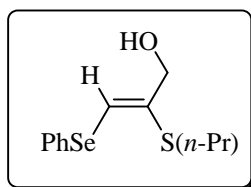


**(Z)-2-etilsulfenil-3-fenilselenil-prop-2-en-1-ol (3b)**



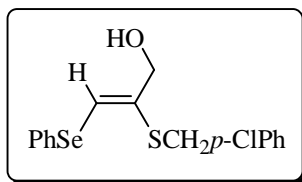
Rend.: 0.204 g (75%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,57-7,52 (m, 2H); 7,30-7,27 (m, 3H); 7,00 (s, 1H); 4,20 (s, 2H); 2,82 (quart.,  $J = 7,35$  Hz, 2H); 2,28 (s, 1H); 1,30 (t,  $J = 7,35$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  (ppm): 133,60; 132,62; 131,99; 130,25; 129,03; 127,34; 65,46; 25,95; 14,94. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 154 (100); 177 (31); 156 (76); 98 (12); 77 (21); 65 (44). HRMS: calcd para  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OSSe}$ : 273.9930. Encontrado: 273.9938.

**(Z)-3-fenilselenil-2-propilsulfenil-prop-2-en-1-ol (3c)**



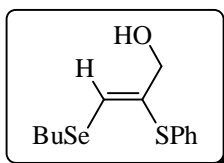
Rend.: 0.229 g (80%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,56-7,51 (m, 2H); 7,28-7,25 (m, 3H), 6,96 (s, 1H); 4,17 (s, 2H); 2,75 (t,  $J = 7,35$  Hz, 2H); 2,52 (s, 1H); 1,64 (sex.,  $J = 7,35$  Hz, 2H); 1,01 (t,  $J = 7,35$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  (ppm): 133,88; 132,81; 132,17; 130,36; 129,15; 127,48; 65,57; 33,87; 23,31; 13,26. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 287 (100); 270 (71); 193 (42); 156 (41); 114 (38); 85 (61); 77 (15); 75 (19); 43 (39). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OSSe}$ : 288.0087. Encontrado: 288.0092.

**(Z)-2-(4-cloro-benzilsulfenil)-3-fenilselenil-prop-2-en-1-ol (3d)**



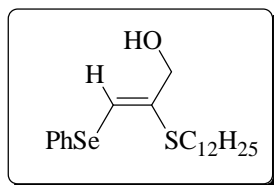
Rend.: 0.221 g (60%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,51-7,49 (m, 2H); 7,30-7,28 (m, 7H); 7,04 (s, 1H); 4,04 (s, 2H); 3,98 (s, 2H); 1,84 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  (ppm): 136,22; 133,16; 132,84; 132,57; 130,26; 130,09, 129,33; 128,66; 127,83; 66,54; 35,85. (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 368 (100); 274 (85); 195 (62); 160 (44); 158 (38); 156 (32); 77 (21). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OSSe}$ : 369.9697. Encontrado: 369.9702.

**(Z)-3butilselenil-2-fenilsulfenil-prop-2-en-1-ol (3e)**



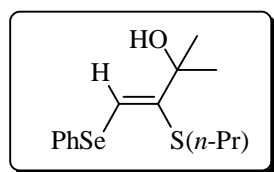
Rend.: 0.247 g (82%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,42-7,40 (m, 1H); 7,32-7,16 (m, 5H); 4,06 (s, 2H); 2,76 (t,  $J = 7,28$  Hz, 2H); 2,52 (s, 1H); 1,71 (quint.,  $J = 7,44$  Hz, 2H); 1,42 (sex,  $J = 7,44$  Hz, 2H); 0,92 (t,  $J = 7,44$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  (ppm): 132,39; 131,91; 131,46; 128,95; 127,49; 126,38; 65,57; 32,79; 26,24; 22,54; 13,35. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 284 (100); 227 (15); 148 (57); 136 (24); 109 (41); 77 (17); 43 (11). HRMS: calcd para  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OSSe}$ : 302.0243. Encontrado: 302.0237.

**(Z)-2-dodecilsulfenil-3-fenilselenil-prop-2-en-1-ol (3f)**



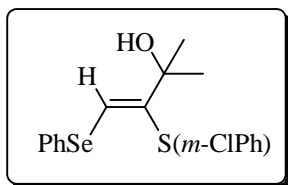
Rend.: 0.264 g (64%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,55-7,50 (m, 2H); 7,28-7,25 (m, 3H); 6,96 (s, 1H); 4,17 (s, 2H); 2,77 (t,  $J = 7,35$  Hz, 2H); 2,57 (s, 1H); 1,67-1,57 (m, 2H); 1,28-1,23 (m, 20H); 0,87 (t,  $J = 6,76$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 133,98; 132,80; 132,11; 130,43; 129,12; 127,43; 65,60; 33,86; 31,93; 31,78; 30,34; 29,90; 29,51; 29,41; 29,22; 29,09; 28,61; 22,55; 14,00. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (Intensidade relativa): 413 (100); 398 (61); 319 (40); 240 (62); 225 (38); 211 (25); 201 (22); 197 (29); 182 (20); 167 (31); 156 (48); 152 (44); 137 (38); 77 (21); 28 (31). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{OSSe}$ : 414.1495. Encontrado: 414.1498.

**(Z)-2-metil-4-fenilselenil-3-propilsulfenil-but-3-en-2-ol (3g)**



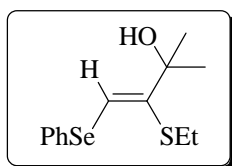
Rend.: 0.195 g (62%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,62-7,47 (m, 2H); 7,31-7,20 (m, 4H); 2,86 (t,  $J = 7,20$  Hz, 2H); 2,34 (s, 1H); 2,20 (sex,  $J = 7,35$  Hz, 2H); 1,44 (s, 3H); 1,42 (s, 3H); 1,04 (t,  $J = 7,35$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 136,61; 133,04; 129,74; 129,16; 127,64; 126,38; 75,19; 37,19; 29,27; 29,16; 13,28; 13,47. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 315 (100); 298 (89); 221 (51); 156 (21); 142 (62); 113 (28); 77 (53); 75 (38); 43 (42). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OSSe}$ : 316.0400. Encontrado: 316.0405.

**(Z)-3-(3-cloro-fenilsulfenil)-2-metil-4-fenilselenil-but-3-en-2-ol (3h)**



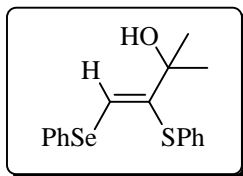
Rend.: 0.226 g (59%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,63 (s, 1H); 7,56-7,51 (m, 2H); 7,30-7,09 (m, 7H); 2,27 (s, 1H); 1,42 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 138,32; 137,23; 136,61; 134,72; 133,24; 129,92; 129,28; 127,88; 126,48; 125,80; 124,94; 75,68; 29,13. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 382 (100); 365 (78); 288 (64); 209 (35); 156 (29); 144 (71); 113 (28). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{OSSe}$ : 383.9853. Encontrado: 383.9857.

**(Z)-etilsulfenil-2-metil-4-fenilselenil-but-3-en-2-ol (3i)**



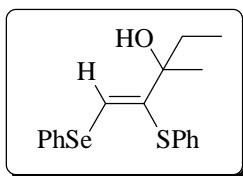
Rend.: 0.225 g (75%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,58-7,48 (m, 2H); 7,32-7,29 (m, 3H); 7,22 (s, 1H); 2,91 (quart.,  $J = 7,44$  Hz, 2H); 2,34 (s, 1H); 1,45 (s, 3H); 1,43 (s, 3H); 1,33 (t,  $J = 7,44$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 136,78; 133,37; 129,93; 129,28; 127,71; 126,54; 75,18; 29,40; 29,27; 14,88. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 301 (100); 284 (100); 207 (41); 156 (42); 128 (75); 77 (41); 61 (15); 29 (87). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OSSe}$ : 302.0243. Encontrado: 302.0246.

**(Z)-2-metil-4-fenilselenil-3-fenilsulfenil-but-3-en-2-ol (3j)**



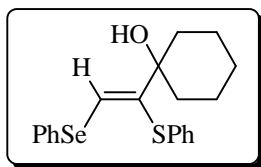
Rend.: 0.192 g (55%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,59 (s, 1H); 7,52-7,50 (m, 2H); 7,36-7,22 (m, 8H); 2,37 (s, 1H); 1,42 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 138,17; 137,10; 134,45; 133,07; 129,74; 129,20; 128,93; 127,69; 127,05; 125,70; 75,65; 29,13. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 349 (100); 332 (75); 255 (61); 176 (32); 156 (49); 109 (23); 77 (41). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OSSe}$ : 350.0243. Encontrado: 350.0248.

**(Z)-3-metil-1-fenilselenil-2-fenilsulfenil-pent-1-en-3-ol (3k)**



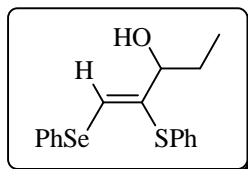
Rend.: 0.286 g (79%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,54-7,49 (m, 3H); 7,38-7,13 (m, 8H); 2,22 (s, 1H), 1,67(quant.,  $J = 7,35$ , 2H), 1,35 (s, 3H); 0,84 (t,  $J = 7,35$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 138,13; 137,39; 134,40; 132,91; 130,38; 129,13; 128,83; 127,55; 127,40; 125,74; 78,16; 33,71; 26,44; 8,14. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 363 (77); 346 (68); 269 (100); 190 (49); 156 (23); 109 (33); 77 (51); 42 (29). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{OSSe}$ : 364.0400. Encontrado: 364.0402.

**(Z)-1-(2-fenilselenil-1-fenilsulfenil-vinil)-cicloexanol (3l)**



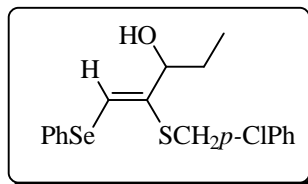
Rend.: 0.338 g (87%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,59 (s, 1H); 7,56-7,51 (m, 2H); 7,37-7,14 (m, 8H); 1,90 (s, 1H); 1,70-1,57 (m, 10H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 138,79; 137,59; 134,68; 133,05; 130,42; 129,18; 128,89; 127,65; 126,94; 125,56; 71,98; 36,20; 25,17; 21,75. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 389 (65); 372 (62); 295 (100); 216 (29); 156 (50); 109 (54); 82 (21). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{OSSe}$ : 390.0556. Encontrado: 390.0560.

**(Z)-1-fenilselenil-2-fenilsulfenil-pent-1-en-3-ol (3m)**



Rend.: 0.331 g (95%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,54-7,50 (m, 2H); 7,37-7,34 (m, 3H); 7,28-7,17 (m, 5H); 4,05 (t,  $J = 5,29$  Hz, 1H); 2,48 (s, 1H); 1,78-1,49 (m, 2H); 0,85 (t,  $J = 7,20$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 136,18; 135,09; 133,78; 132,89; 130,18; 129,16; 128,96; 128,61; 127,59; 126,30; 76,71; 28,88; 9,69. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 349 (66); 332 (71); 255 (100); 176 (44); 156 (59); 109 (52); 77 (21); 42 (15). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{OSSe}$ : 350.0243. Encontrado: 350.0248.

**(Z)-2-(4-cloro-benzilsulfenil)-1-fenilselenil-pent-1-en-3-ol (3n)**

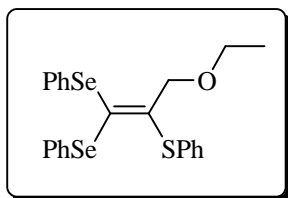


Rend.: 0.326 g (82%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,57-7,46 (m, 2H); 7,30-7,26 (m, 7H); 7,12 (s, 1H); 3,99 (s, 3H); 2,02 (s, 1H); 1,70-1,49 (m, 2H); 0,85 (t,  $J = 7,30$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 136,28; 135,65; 134,74; 133,08; 131,95; 131,34; 130,38; 129,26; 128,55; 127,73; 77,66; 36,95; 28,85; 9,84. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 379 (100); 344 (11); 303 (23); 224 (778); 223 (42); 156 (78); 125 (34); 91 (65); 77 (16). HRMS: calcd para  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClOSe}$ : 398.0010. Encontrado: 398.0015.

**3.2.6. Procedimento geral para a preparação de Tris-calcogenetos vinílicos 4**

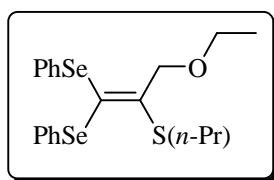
Em um balão de duas bocas, equipado com condensador de refluxo, sob argônio, contendo uma solução do alquino (1 mmol) em THF (2 mL) foi resfriado a 0 °C. Adicionou-se lentamente *n*-Butil lítio (0,7 mL de uma solução 1,567 M em hexano; 1,1 mmol). A solução resultante foi agitada por 30 minutos a temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo, a mistura foi resfriada a 0 °C e o dicalcogeneto de diorganoila misto (3 mmol) dissolvido em THF (1 mL) foi adicionado. A mistura foi então refluxada por 12 horas e após esse tempo foi resfriada a temperatura ambiente e solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 mL) foi adicionada. Extraiu-se com acetato de etila (2 x 20 mL) e as fases orgânicas foram secas com  $\text{MgSO}_4$ , filtradas e os solventes removidos sob vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash com hexano ou uma mistura de hexano/acetato de etila (90/10), conforme necessário.

**(3-etoxi-1,1-bis(fenilselenil) prop-1-em-2-il) (fenil) sulfeno (4a)**



Rend.: 0.378 g (75%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,56-7,07 (m, 15H); 4,28 (s, 2H); 3,30 (quart.,  $J = 7,00$  Hz, 2H); 1,09 (t,  $J = 7,00$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 141,42; 134,91; 133,68; 132,86; 131,79; 131,63; 129,79; 129,17; 128,79; 128,60; 128,33; 127,72; 127,46; 126,88; 71,92; 65,26; 15,01. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 504 (52); 460 (62); 348 (100); 193 (38); 156 (32); 109 (63); 77 (31); 29 (35). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{OSSe}$ : 505.9721. Encontrado: 505.9725.

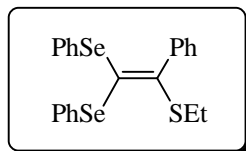
**(3-etoxi-1,1-bis(fenilselenil) prop-1-em-2-il) (propil) sulfeno (4b)**



Rend.: 0.348 g (74%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,32-7,07 (m, 10H); 4,56 (s, 2H); 3,50 (quart.,  $J = 6,90$  Hz, 2H); 2,97 (t,  $J = 7,05$  Hz, 2H); 1,67 (sex,  $J = 7,05$  Hz, 2H); 1,19 (t,  $J = 6,90$  Hz, 3H); 1,03 (t,  $J = 7,05$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 143,69; 134,93; 133,43; 132,54; 130,67; 128,51; 128,12; 127,53; 127,19; 126,38; 71,95; 64,97; 34,89; 23,06; 15,05; 13,30. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 471 (62); 427 (32); 413 (100); 316 (28); 160 (63); 156 (29); 77 (12); 75 (41); 28 (17). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{OSSe}$ : 471.9878. Encontrado: 471.9883.



**Etil (1-fenil-2,2-bis(fenilselenil)vinil) sulfeno (4c)**



Rend.: 0.332 g (70%).  $^1\text{H}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  (ppm): 7,36-6,96 (m, 15H); 2,33 (quart.,  $J = 7,30$  Hz, 2H); 1,08 (t,  $J = 7,30$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  (ppm): 139,59; 135,73; 133,82; 133,27; 132,59; 132,54; 131,98; 131,46; 128,97; 128,44; 127,99; 129,91; 127,34; 126,66; 28,34; 14,67. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 523 (100); 446 (32); 367 (72); 211 (46); 156 (31); 109 (19); 77 (56). HRMS: Calcd para  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{OSSe}$ : 523.9616. Encontrado: 523.9621.

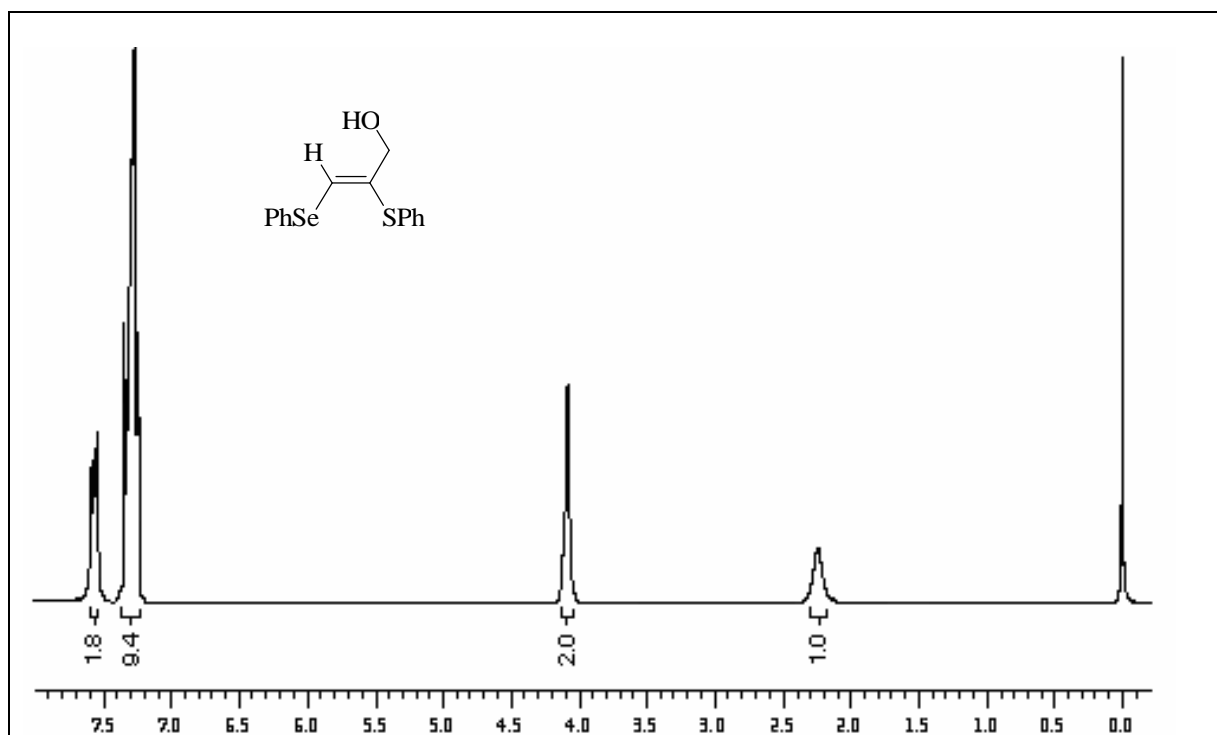
---

---

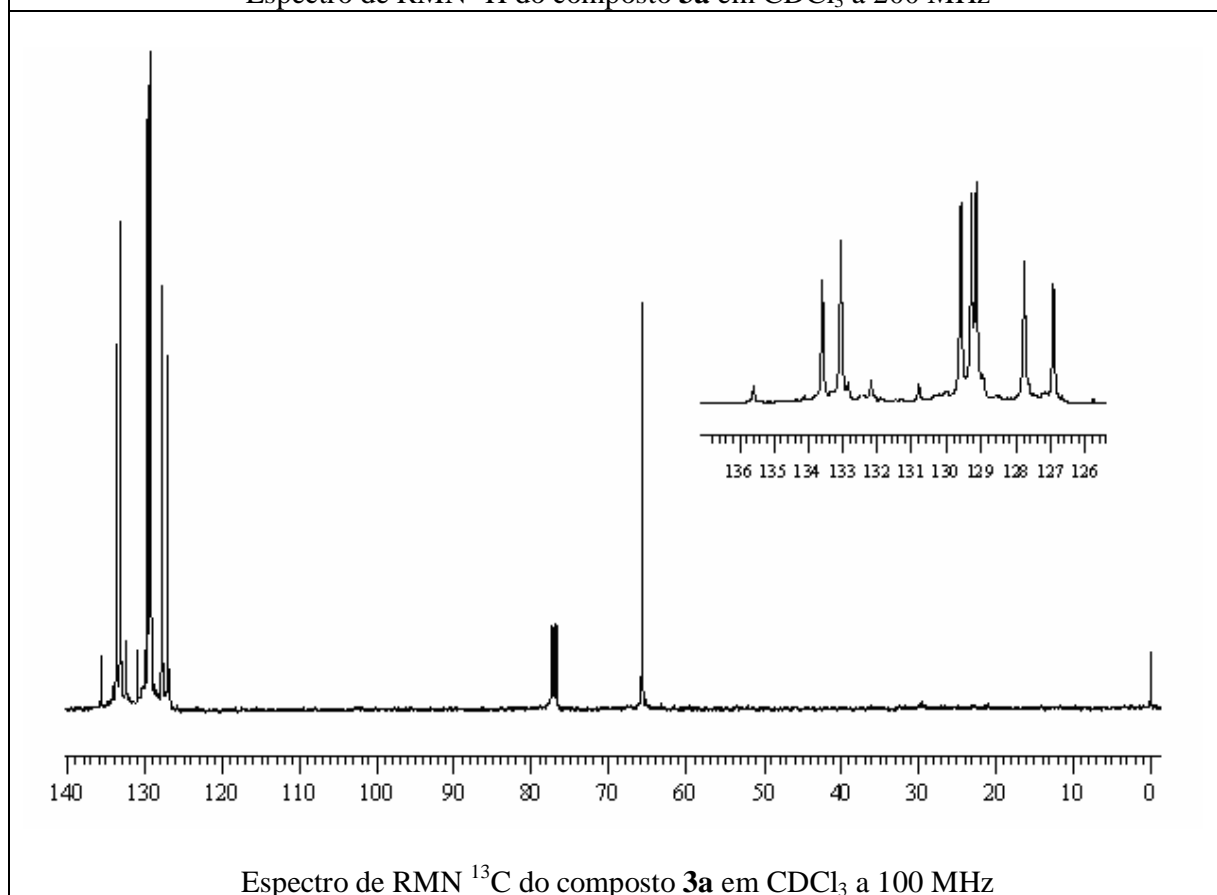
***Capítulo 4***  
***Espectros Seleccionados***

---

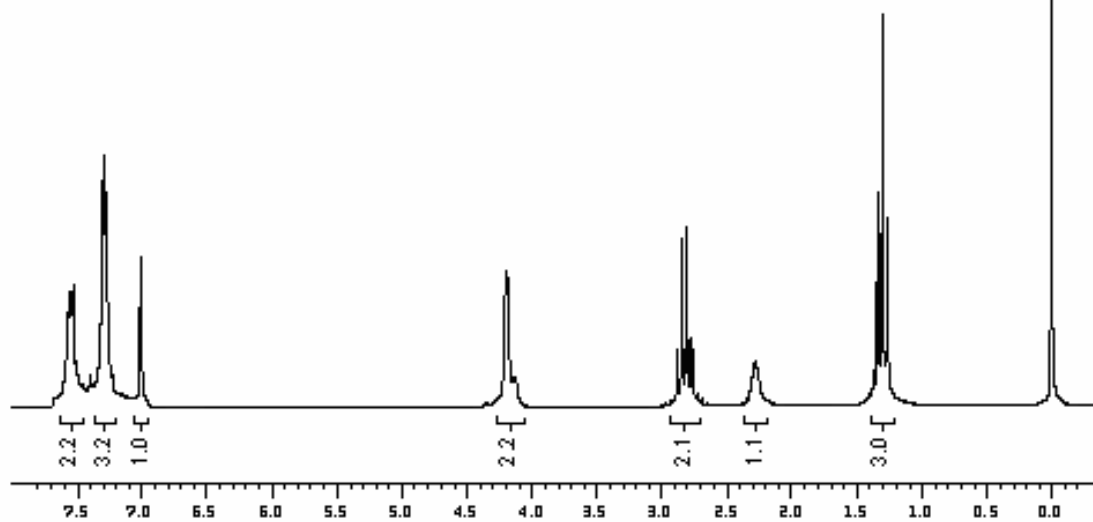
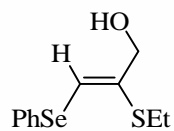
---



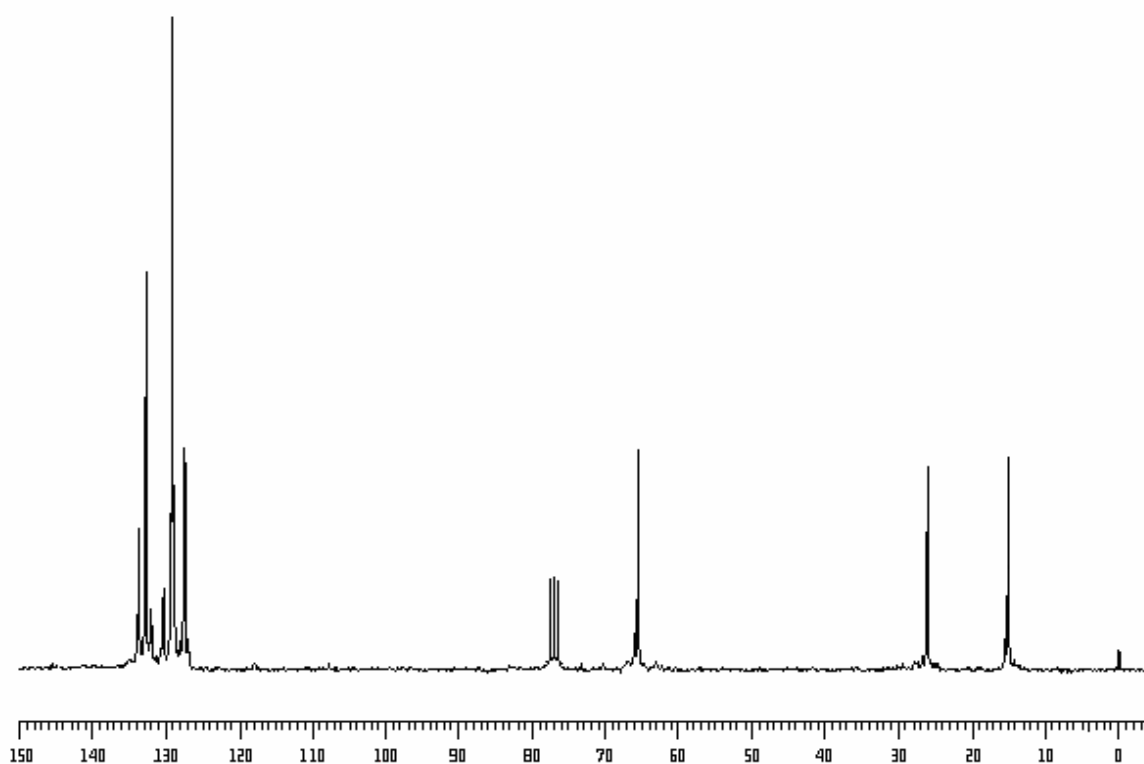
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz



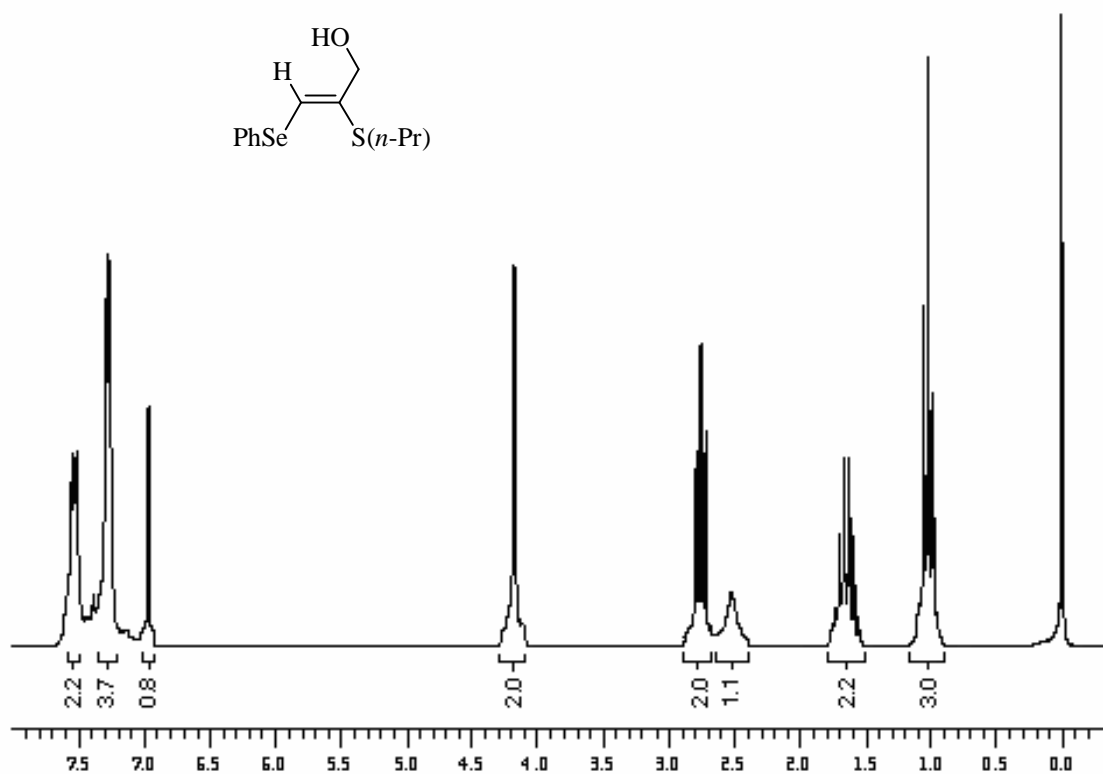
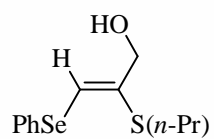
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



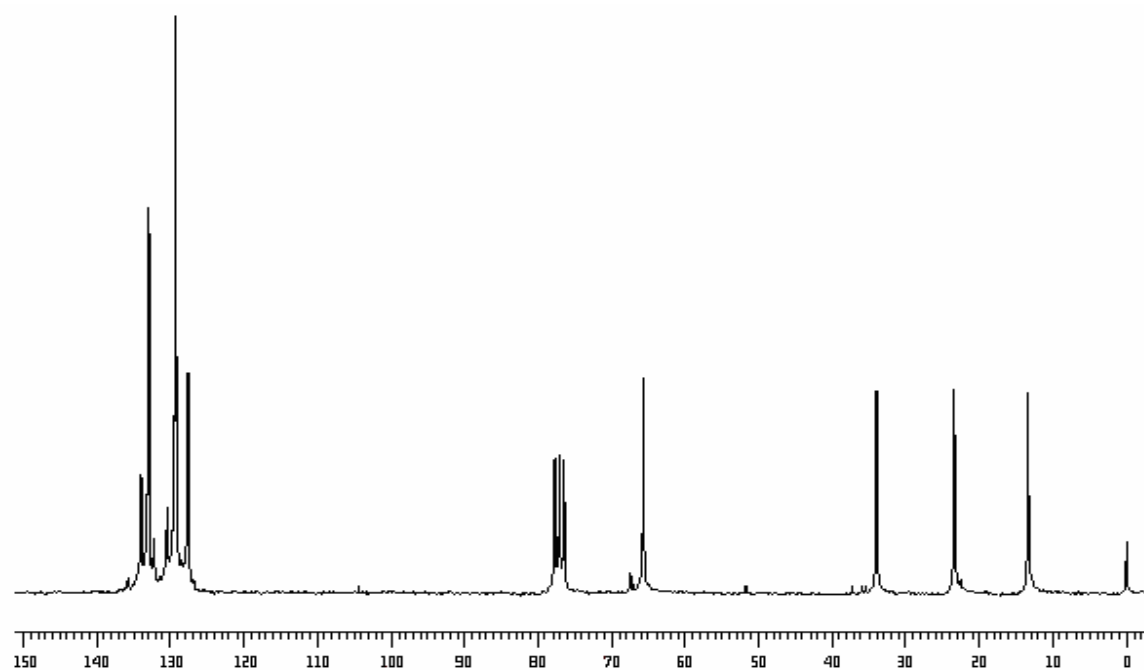
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3b** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz



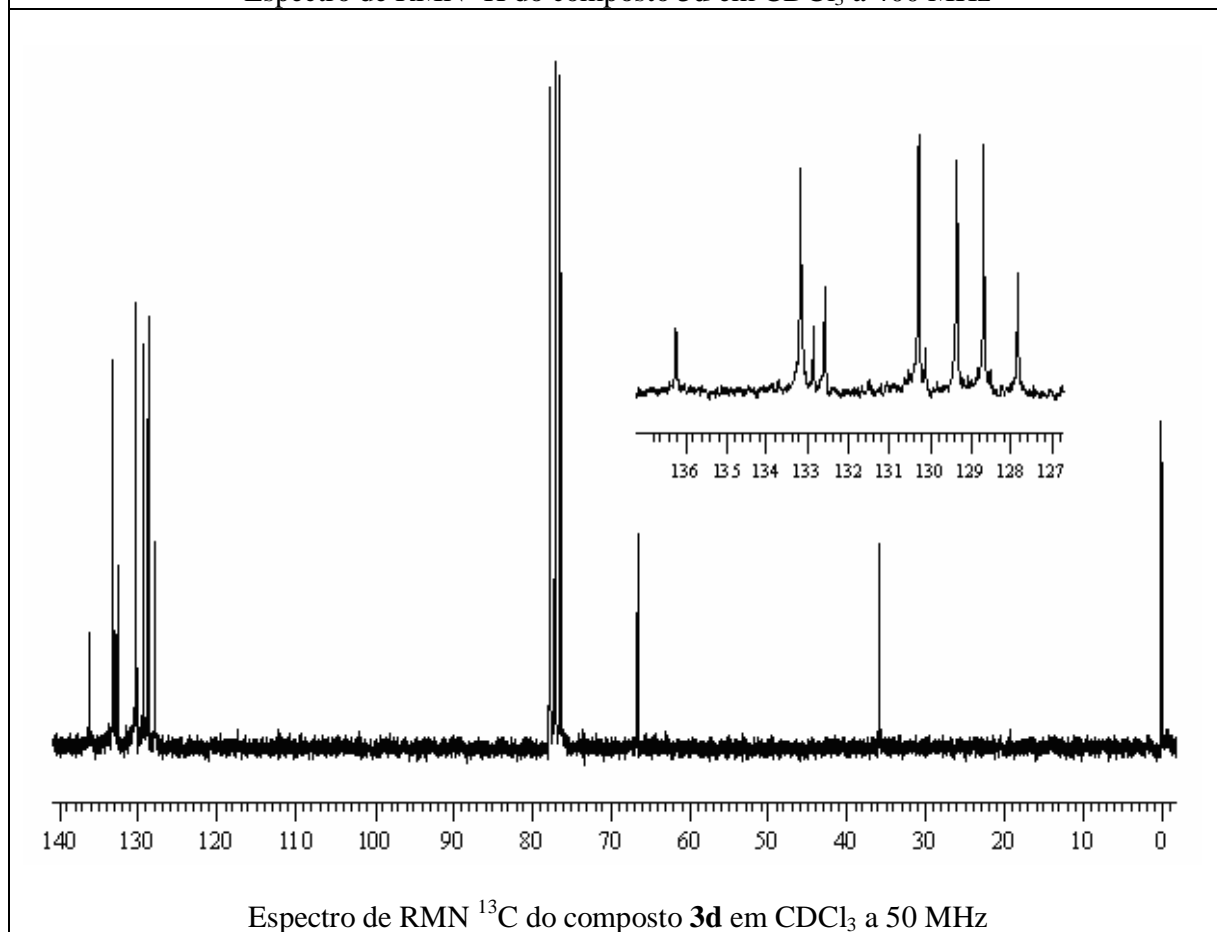
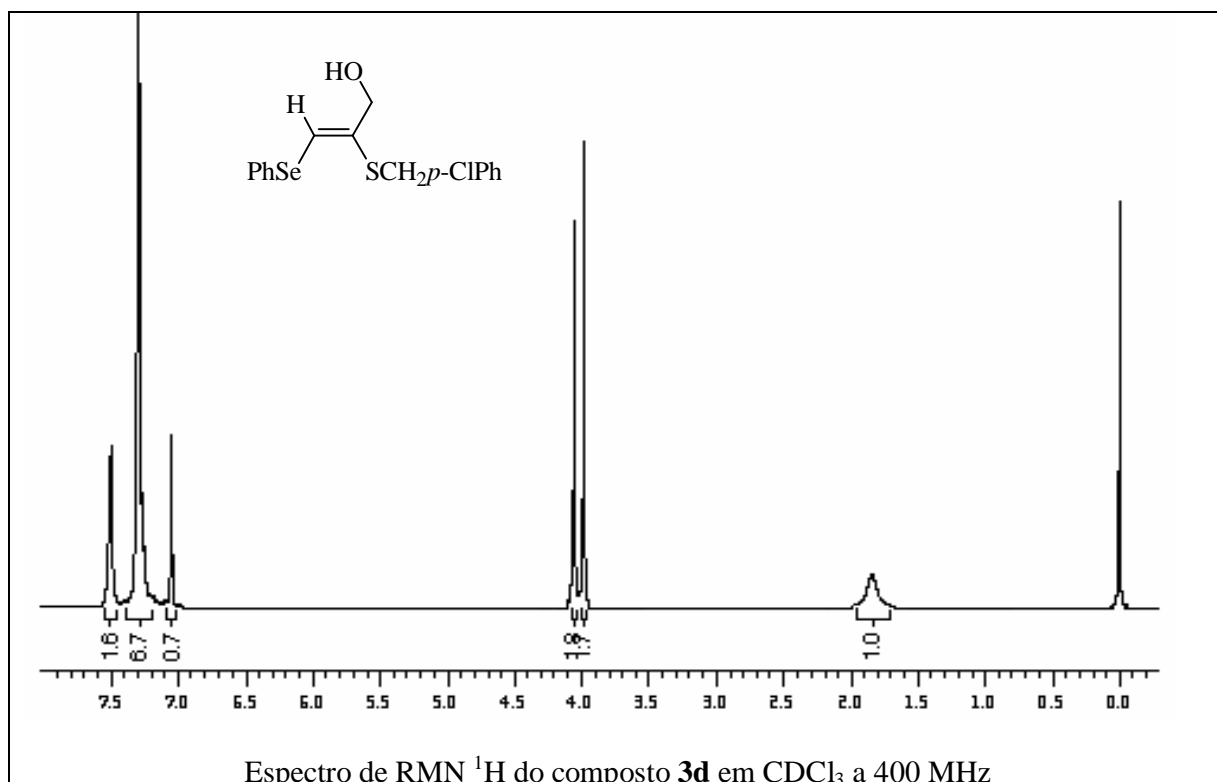
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3b** em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz

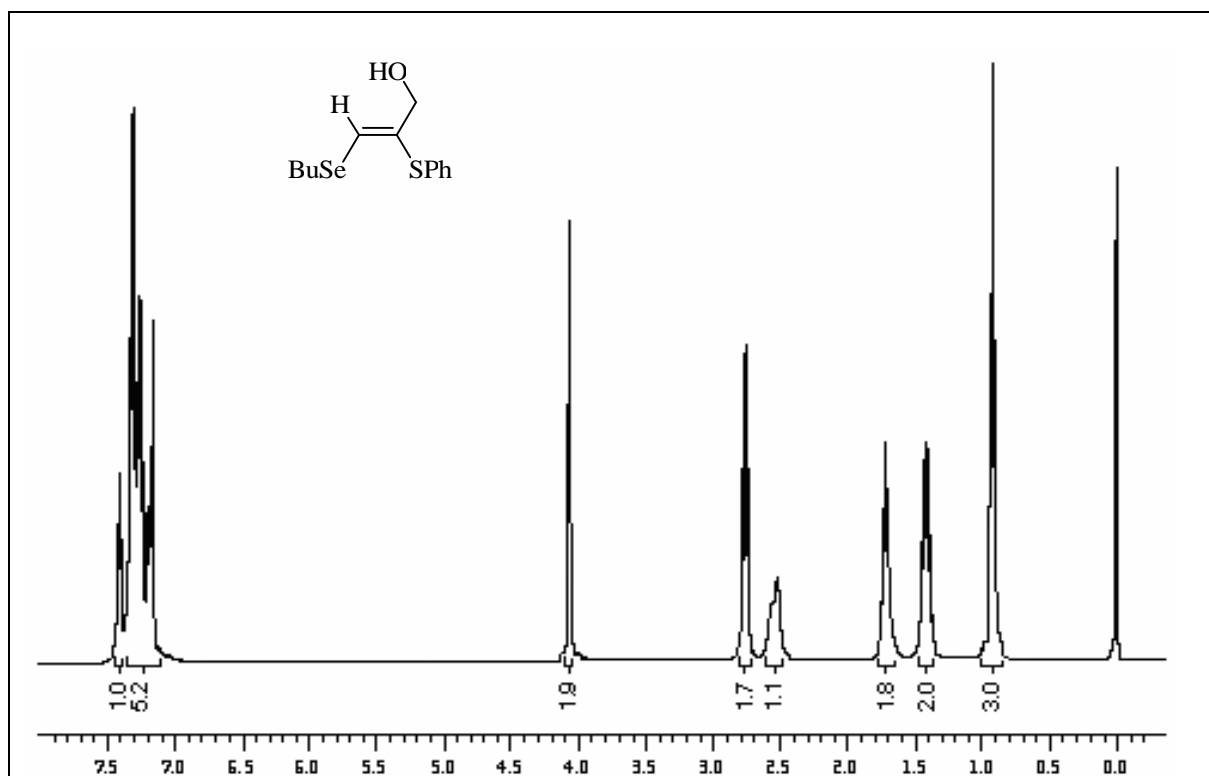


Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto 3c em CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz

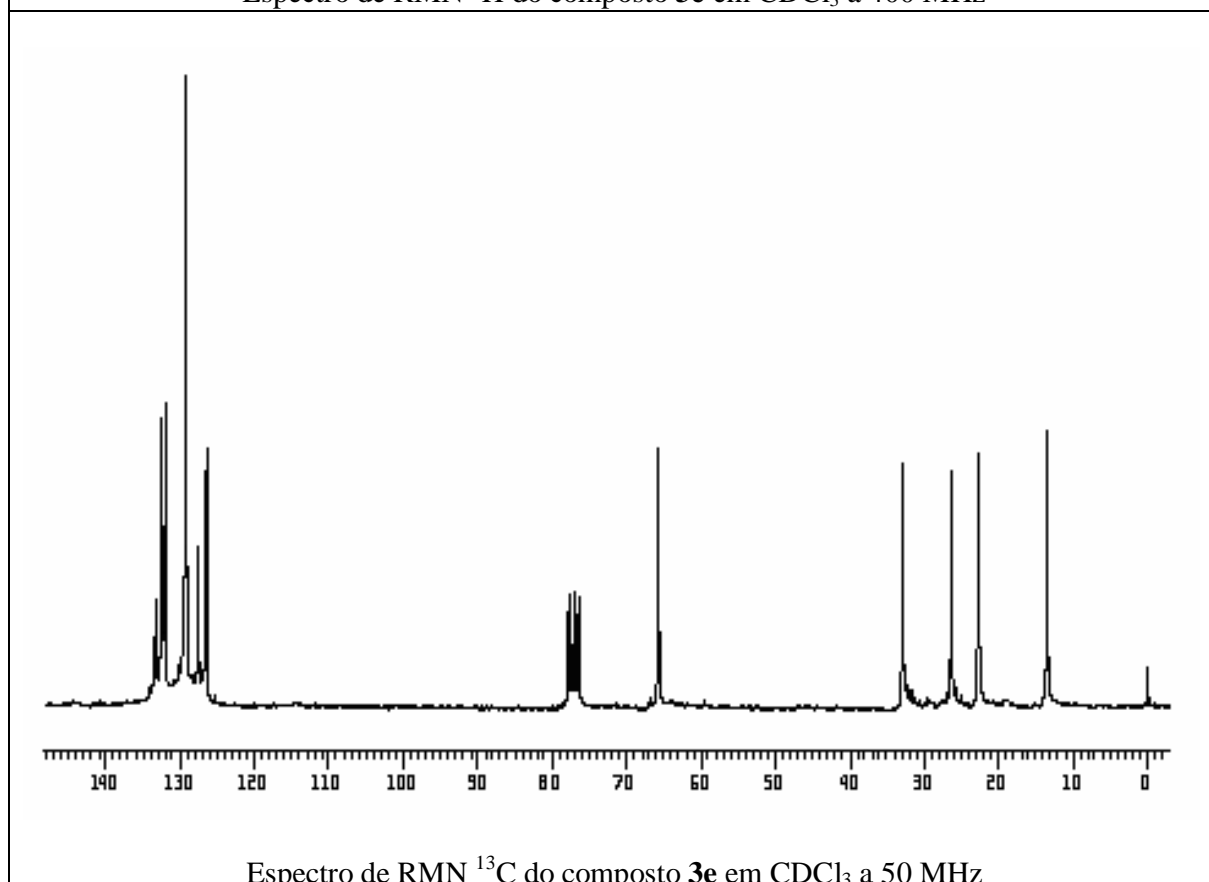


Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto 3c em CDCl<sub>3</sub> a 50 MHz

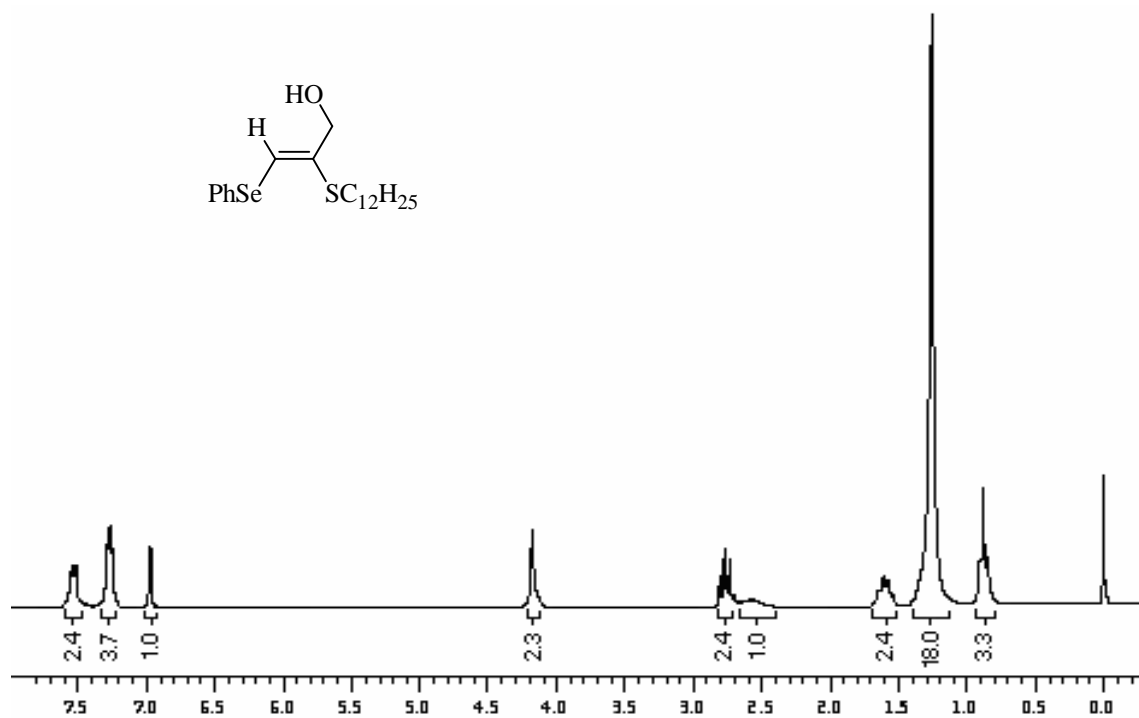
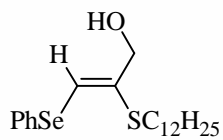




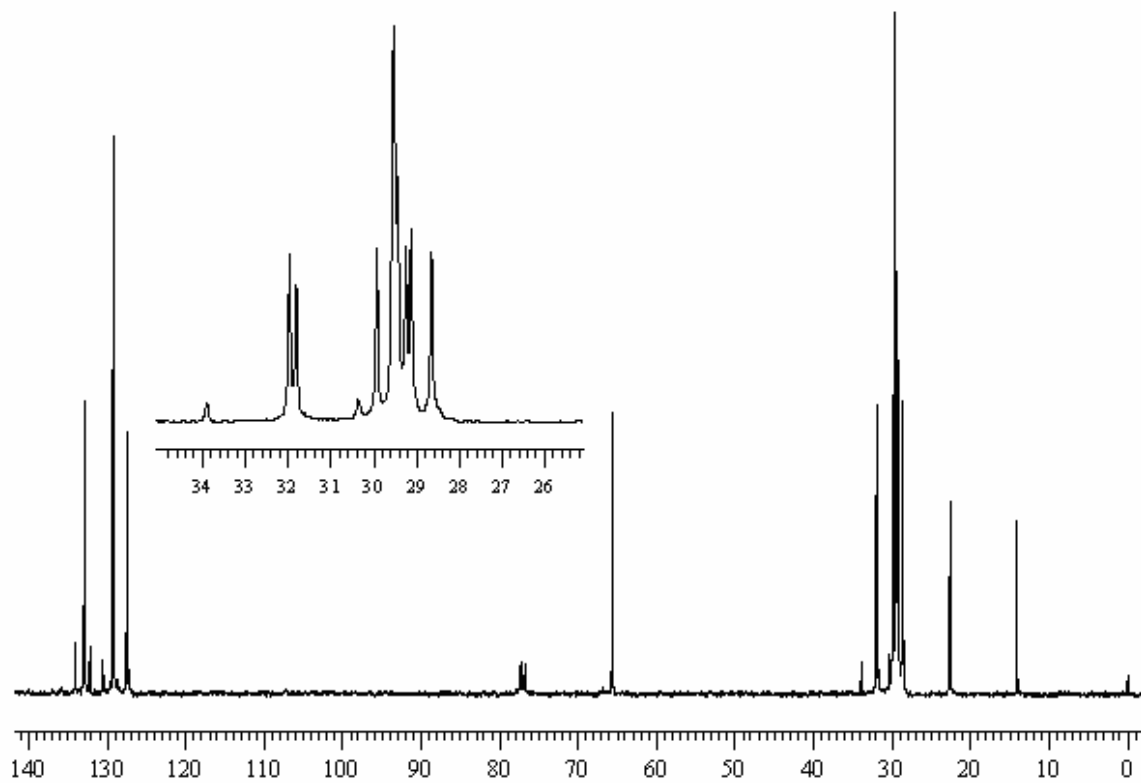
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3e** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3e** em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz

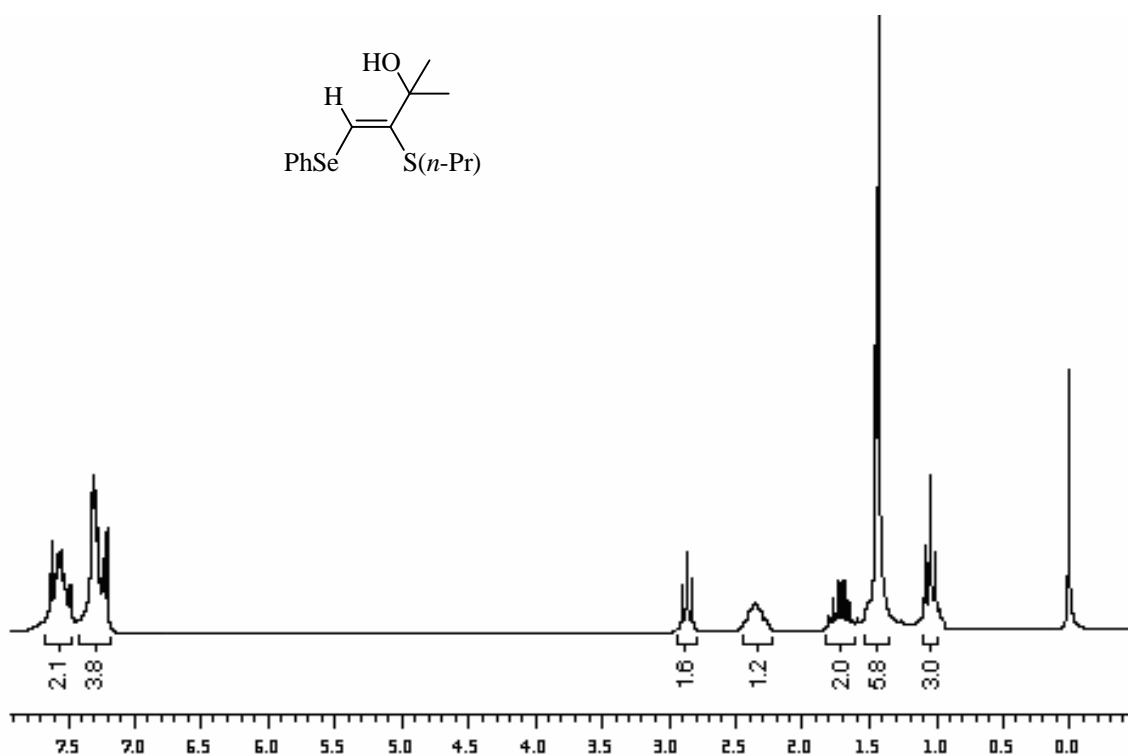
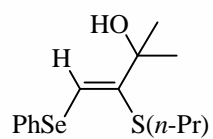


Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3f** em CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz

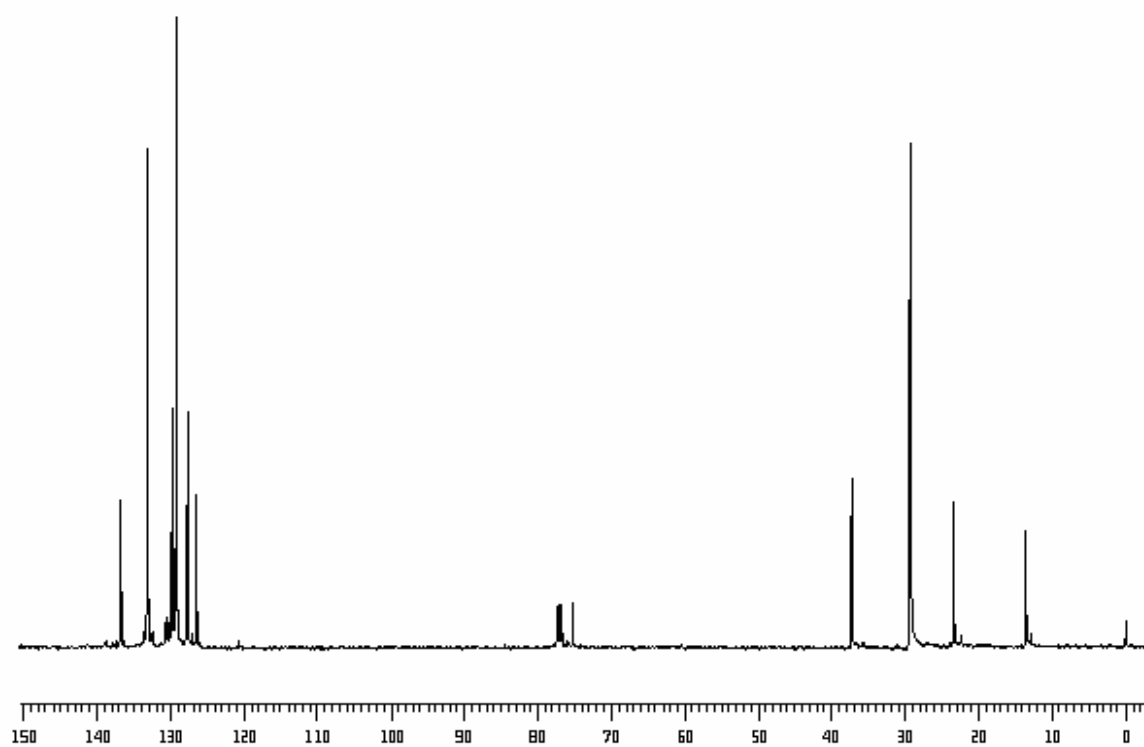


Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3f** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz

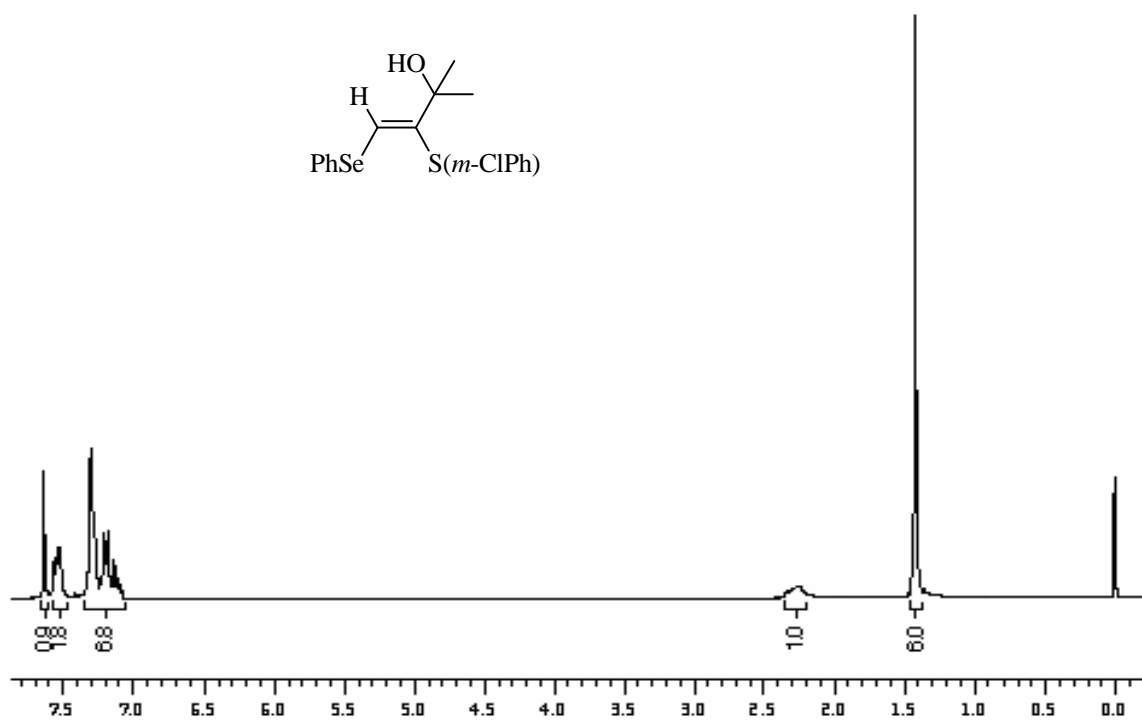
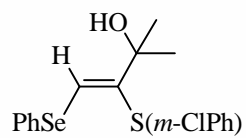




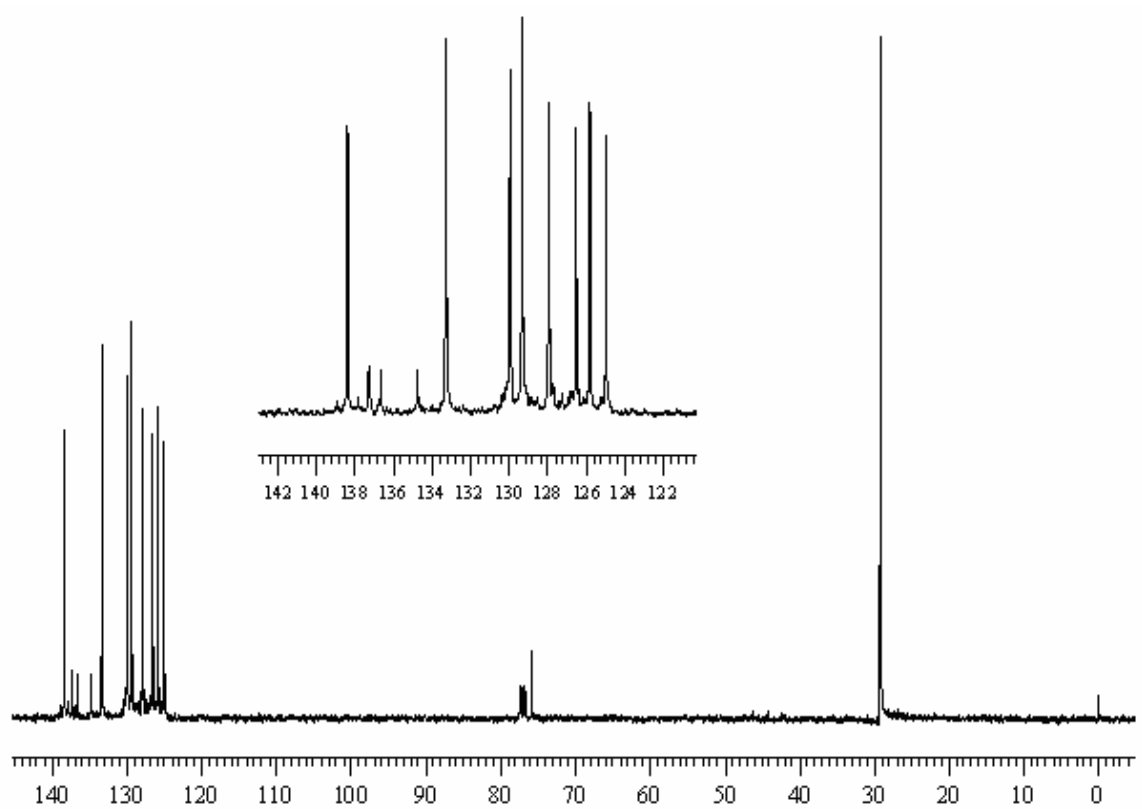
Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3g** em CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz



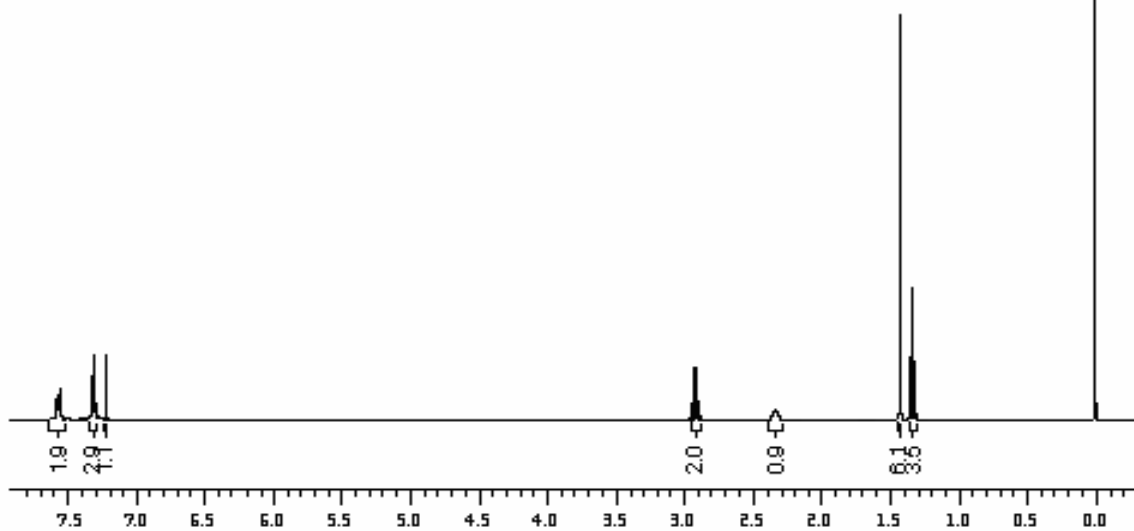
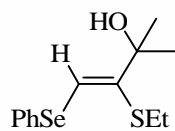
Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3g** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz



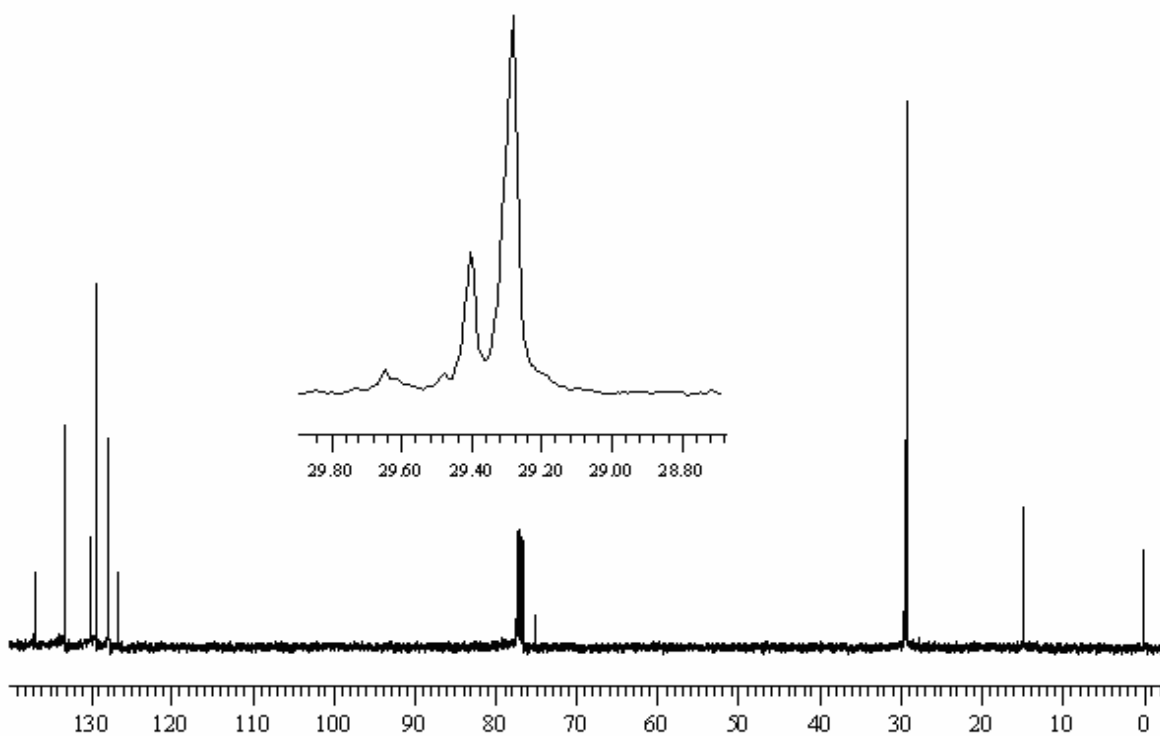
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3h** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz



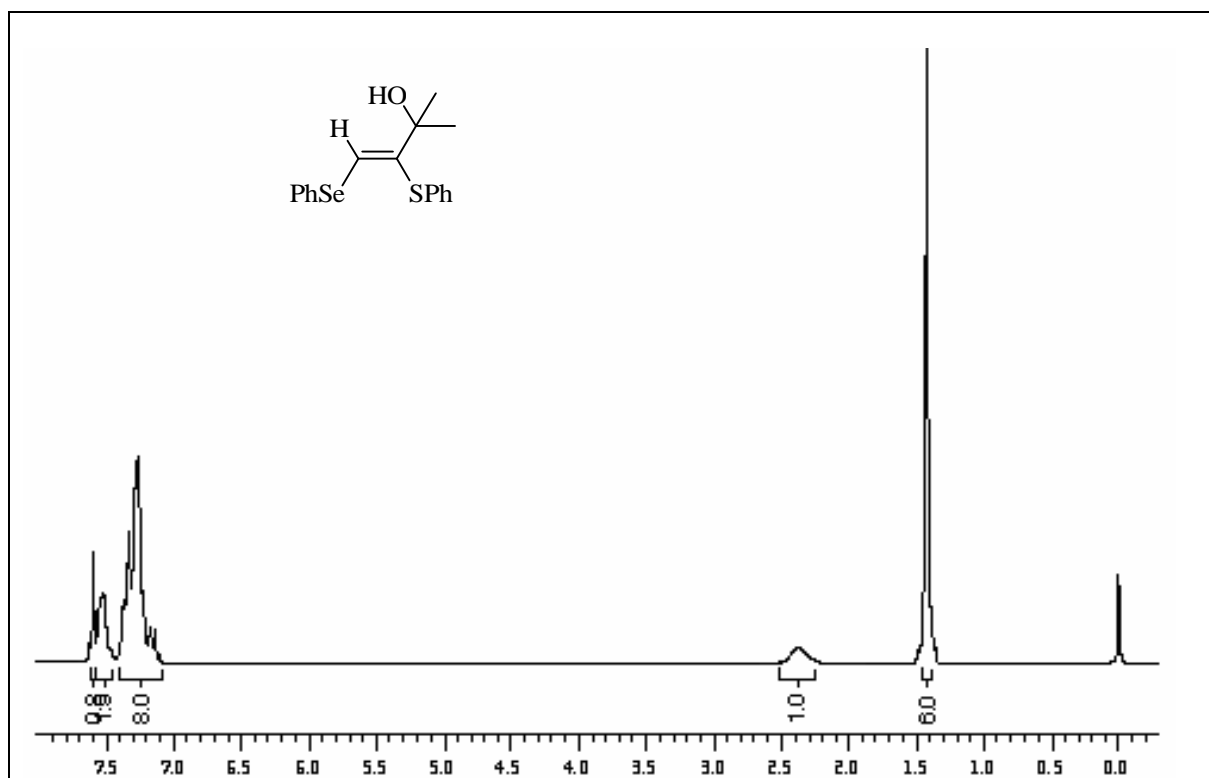
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3h** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



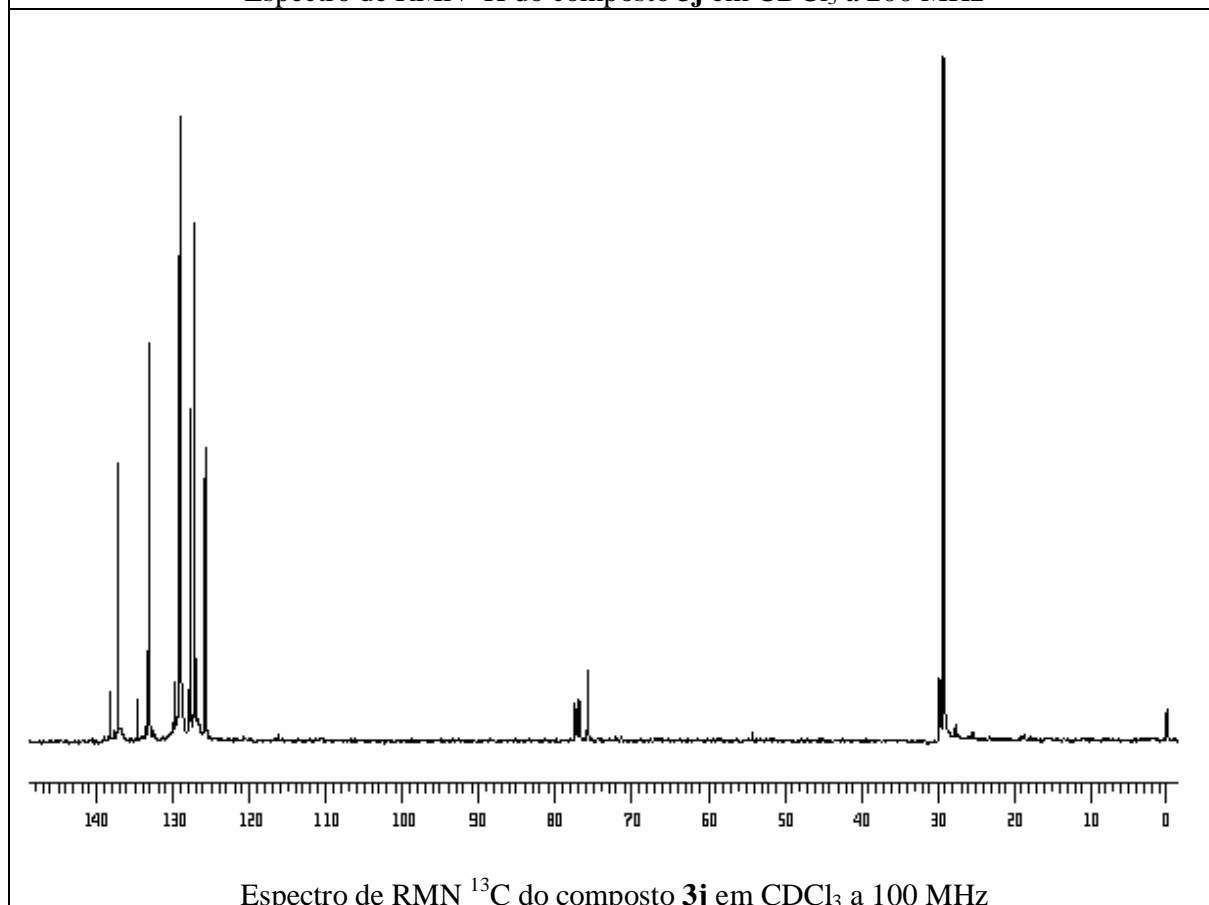
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3i** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



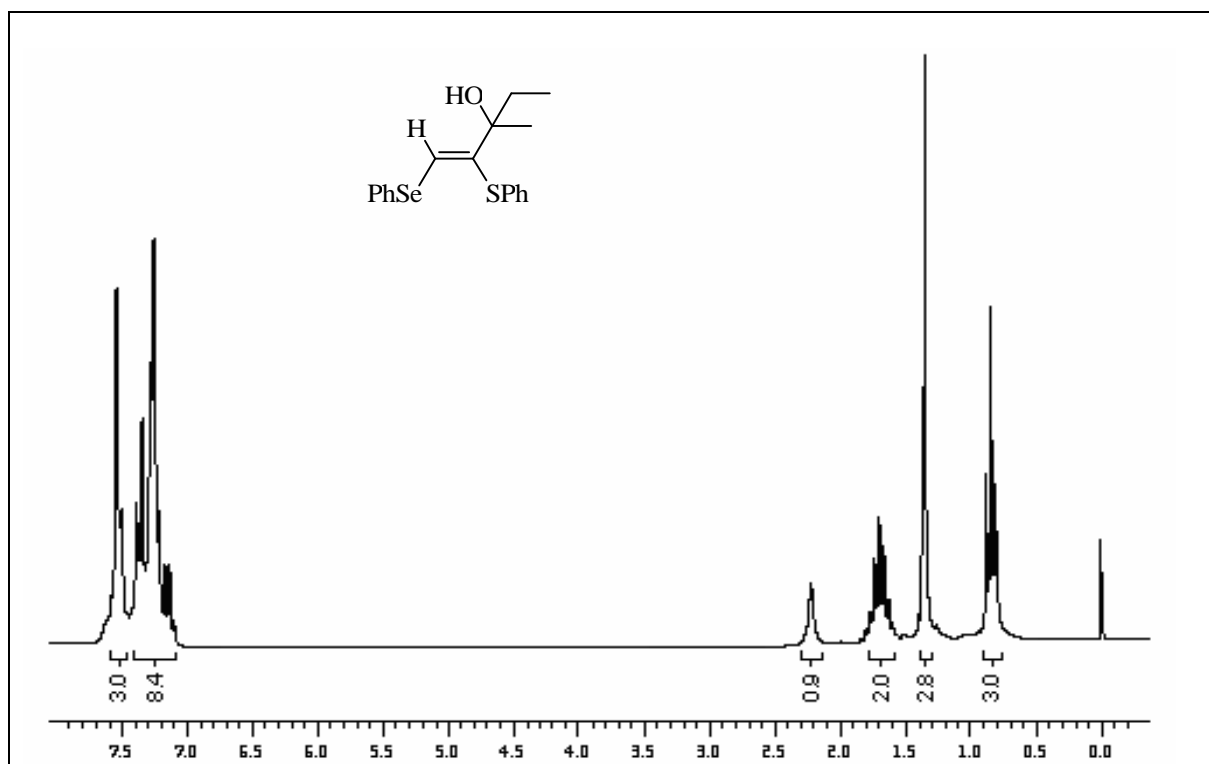
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3i** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



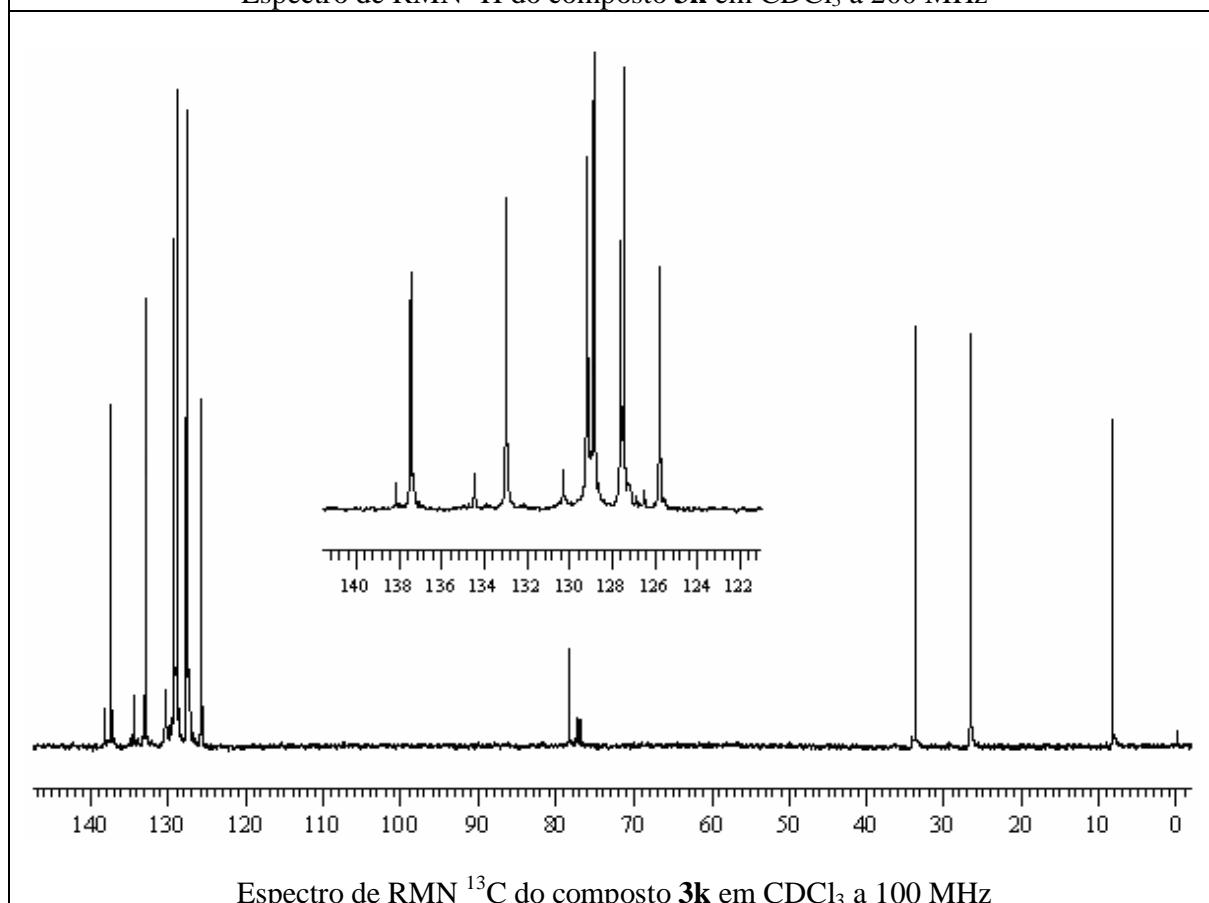
Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3j** em CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz



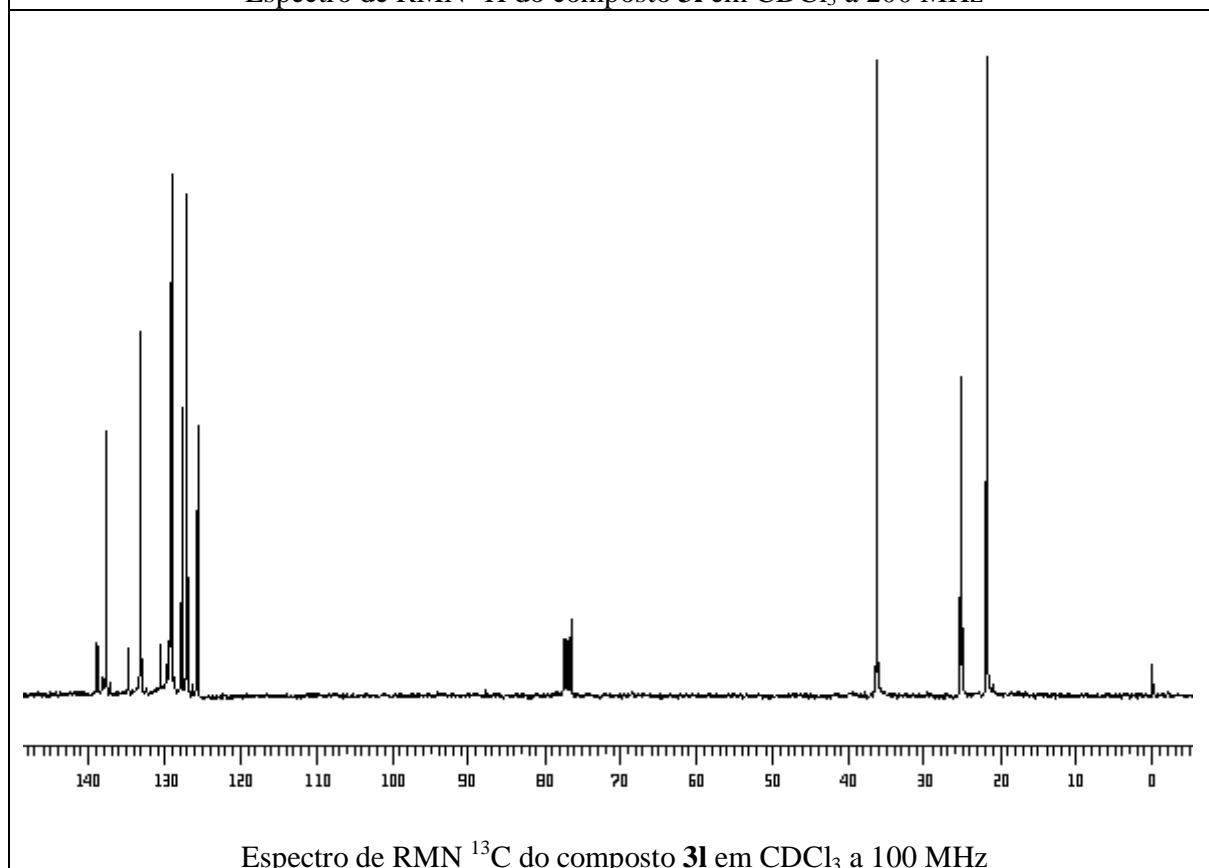
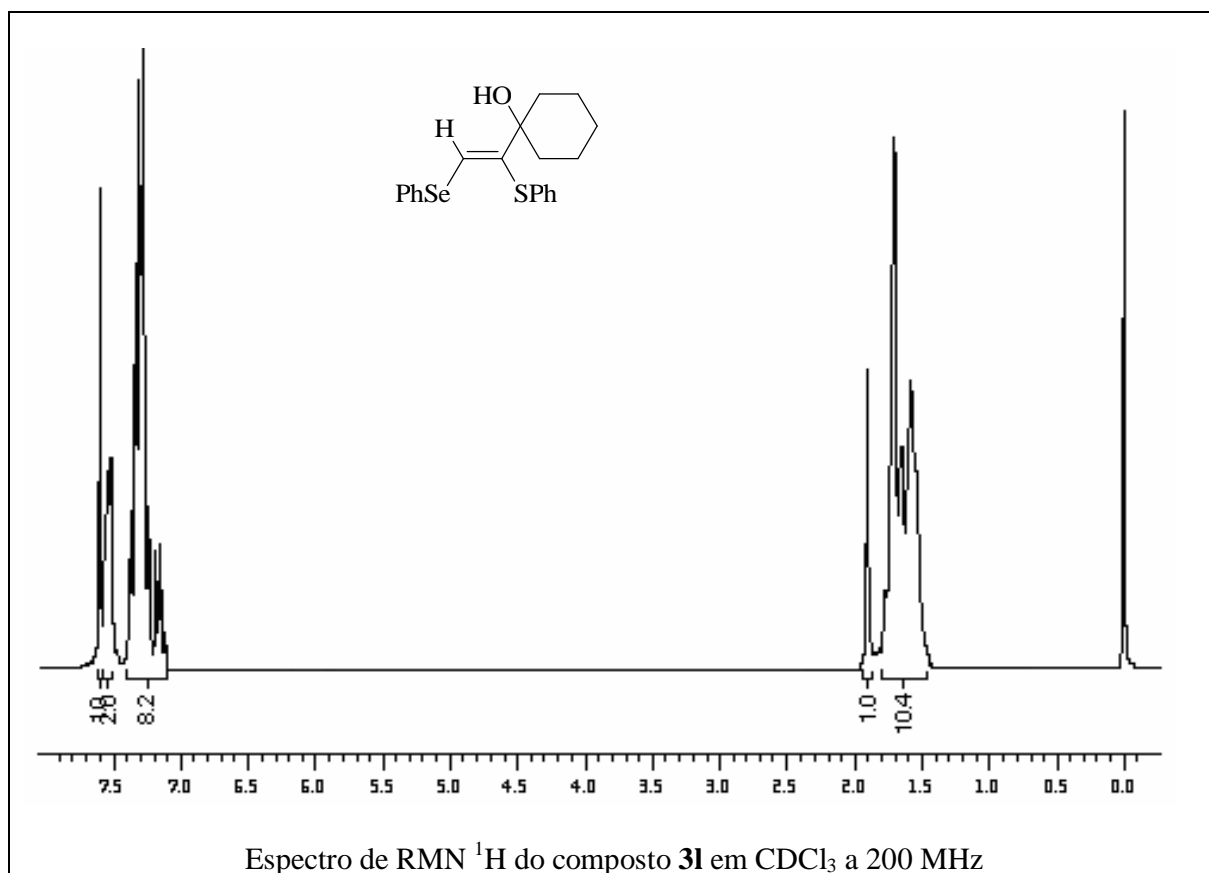
Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3j** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz

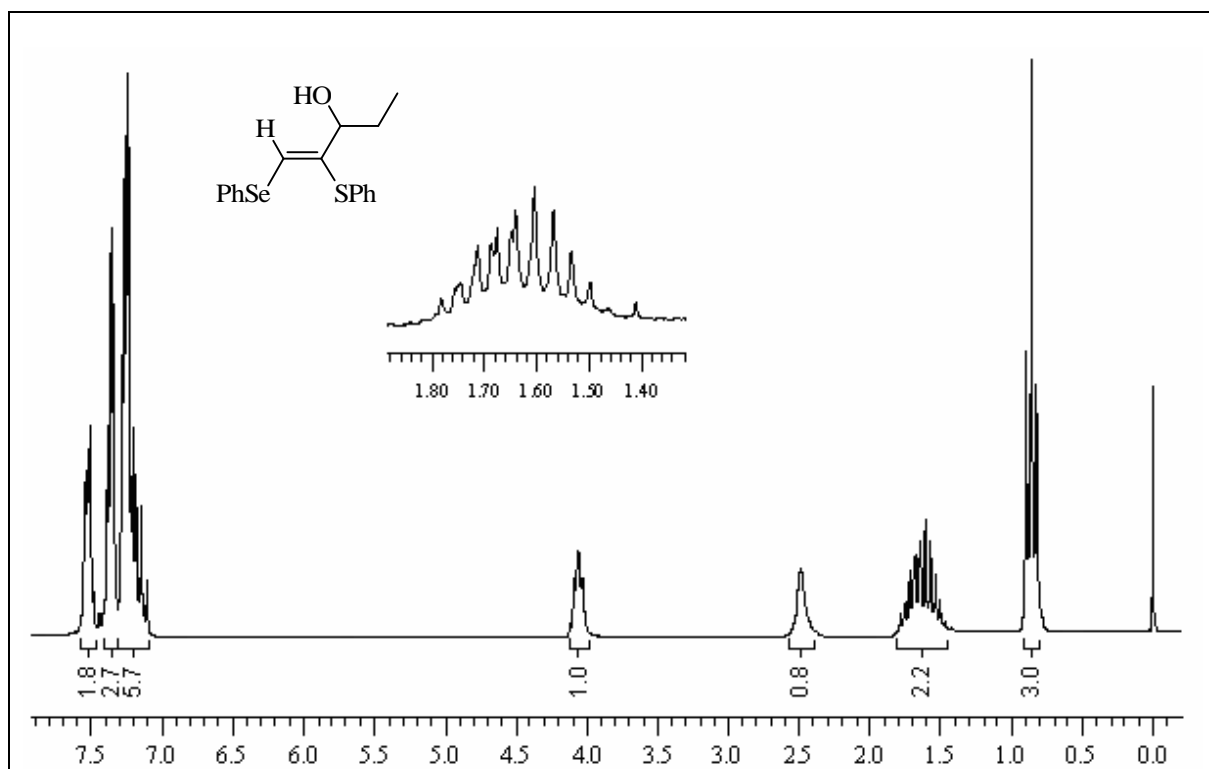


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3k** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

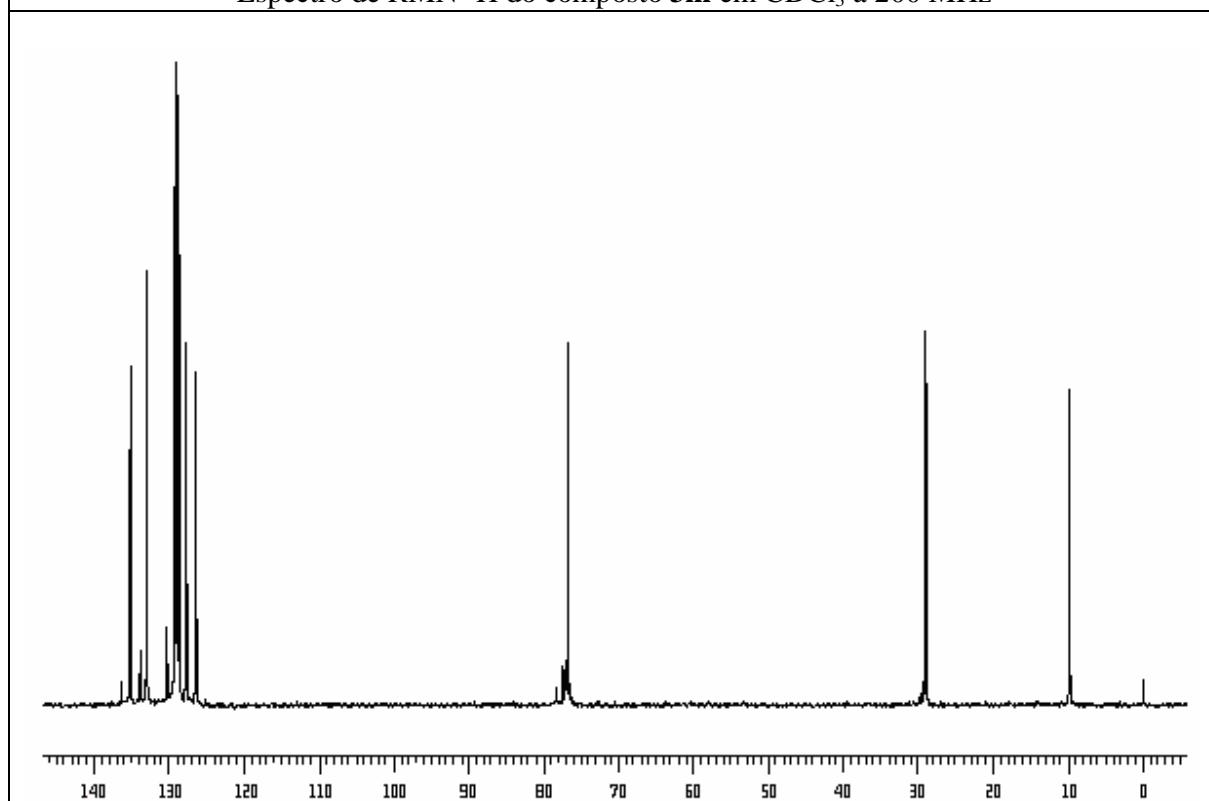


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3k** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

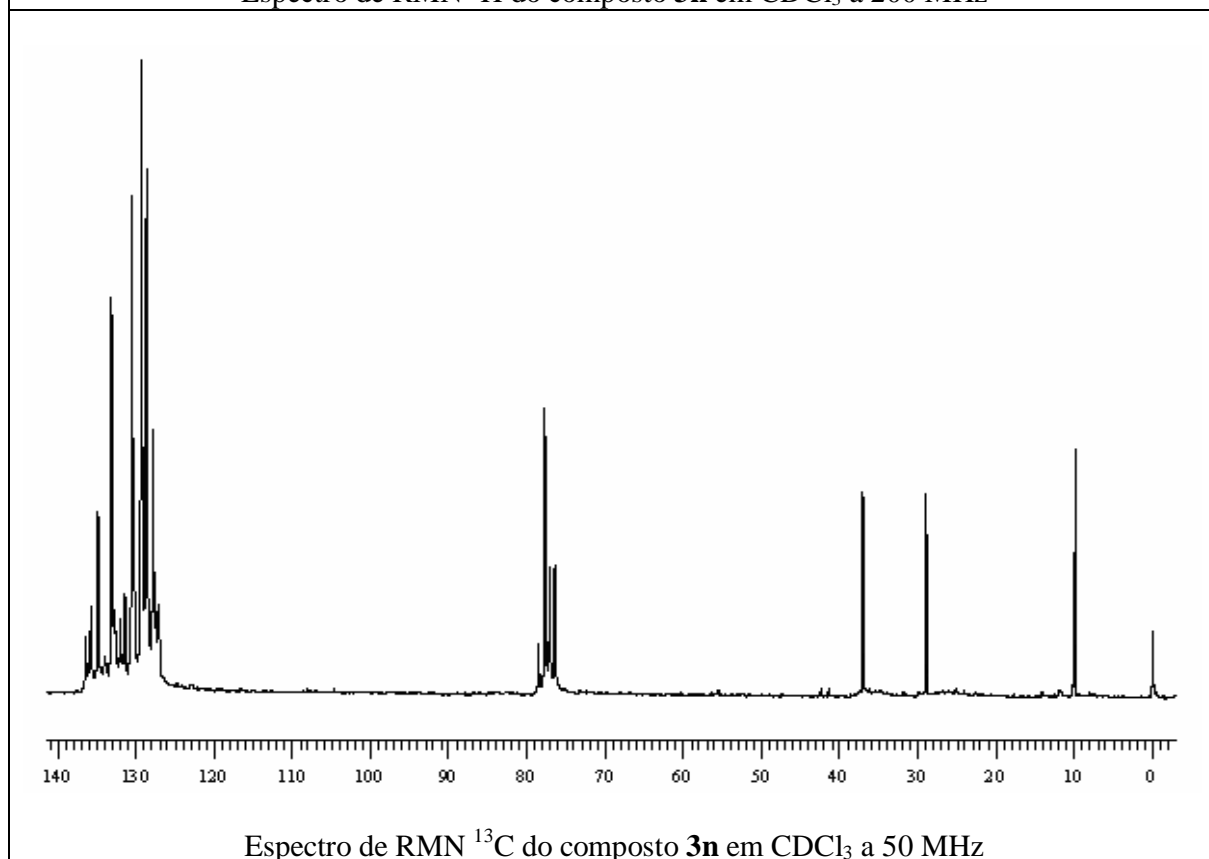
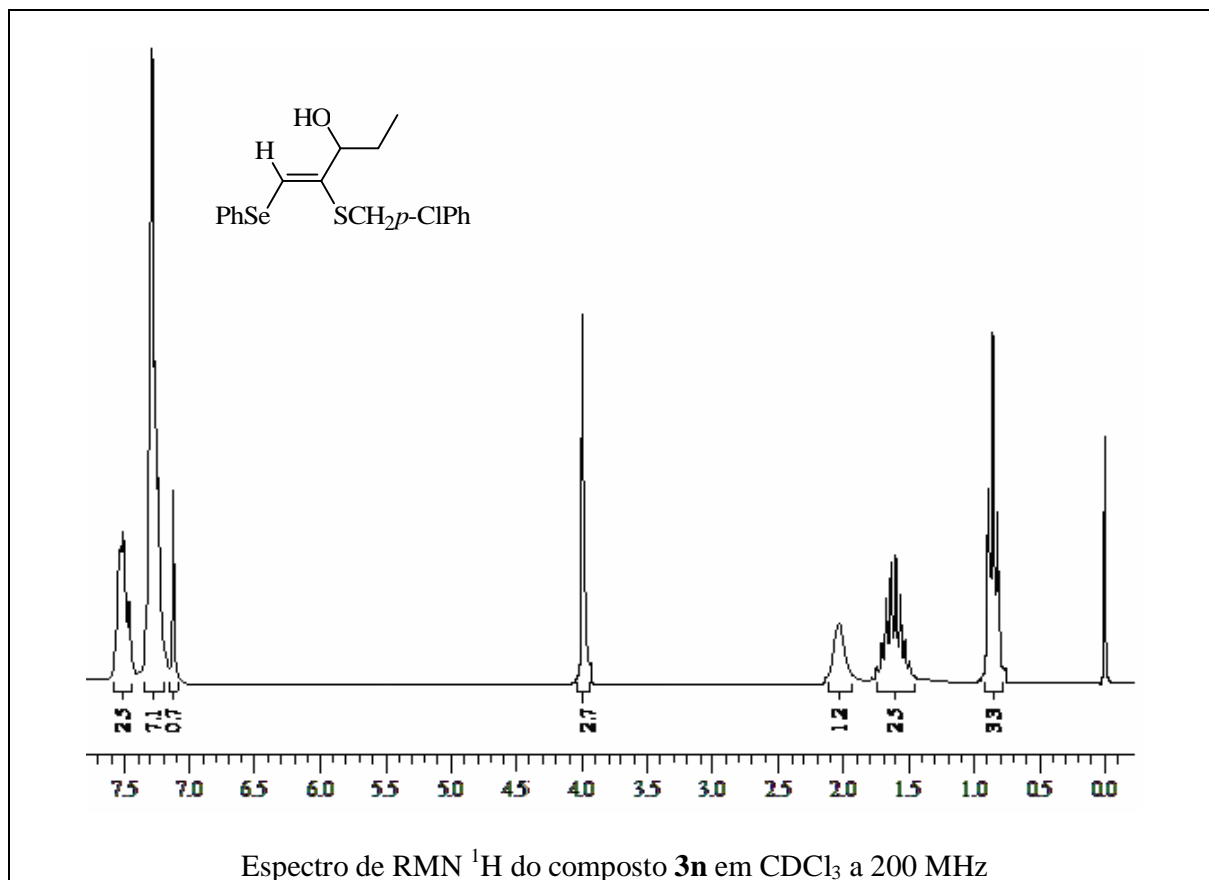




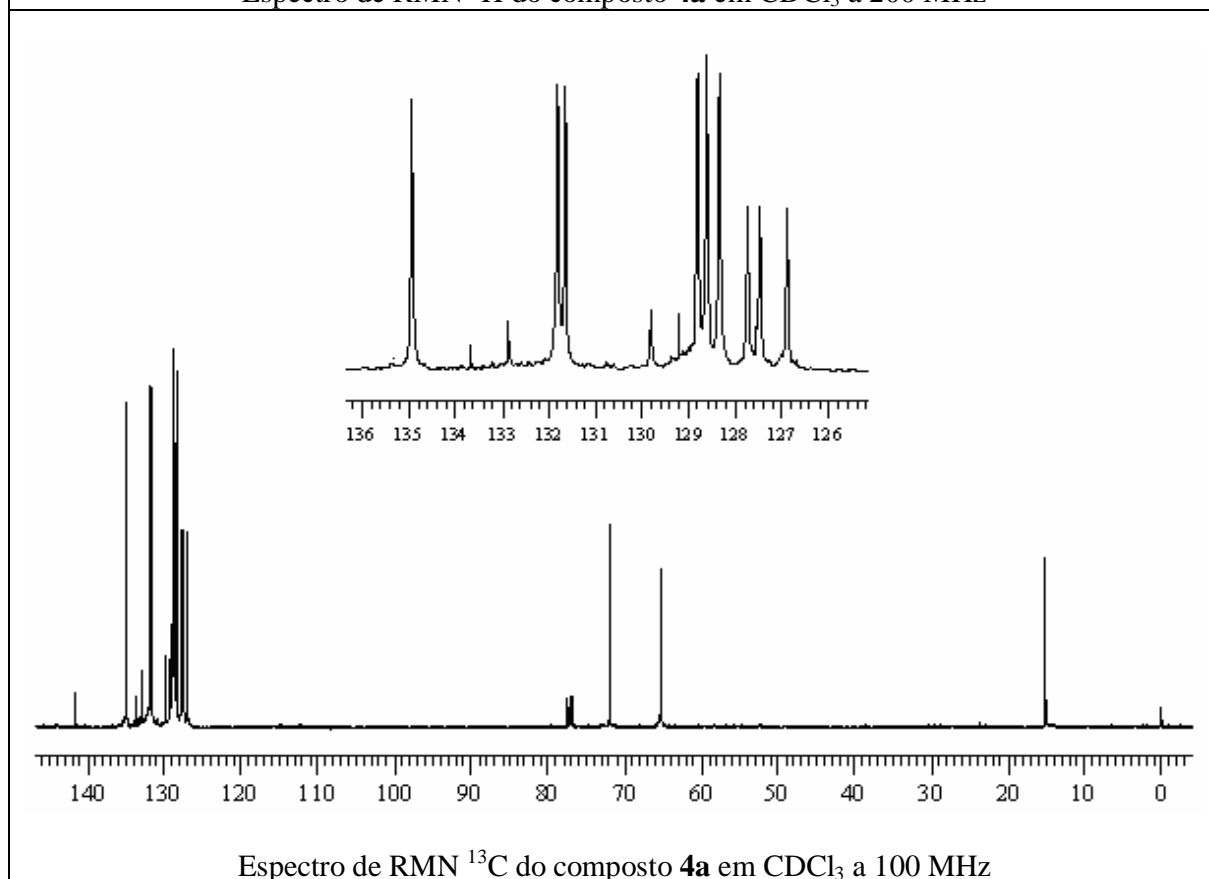
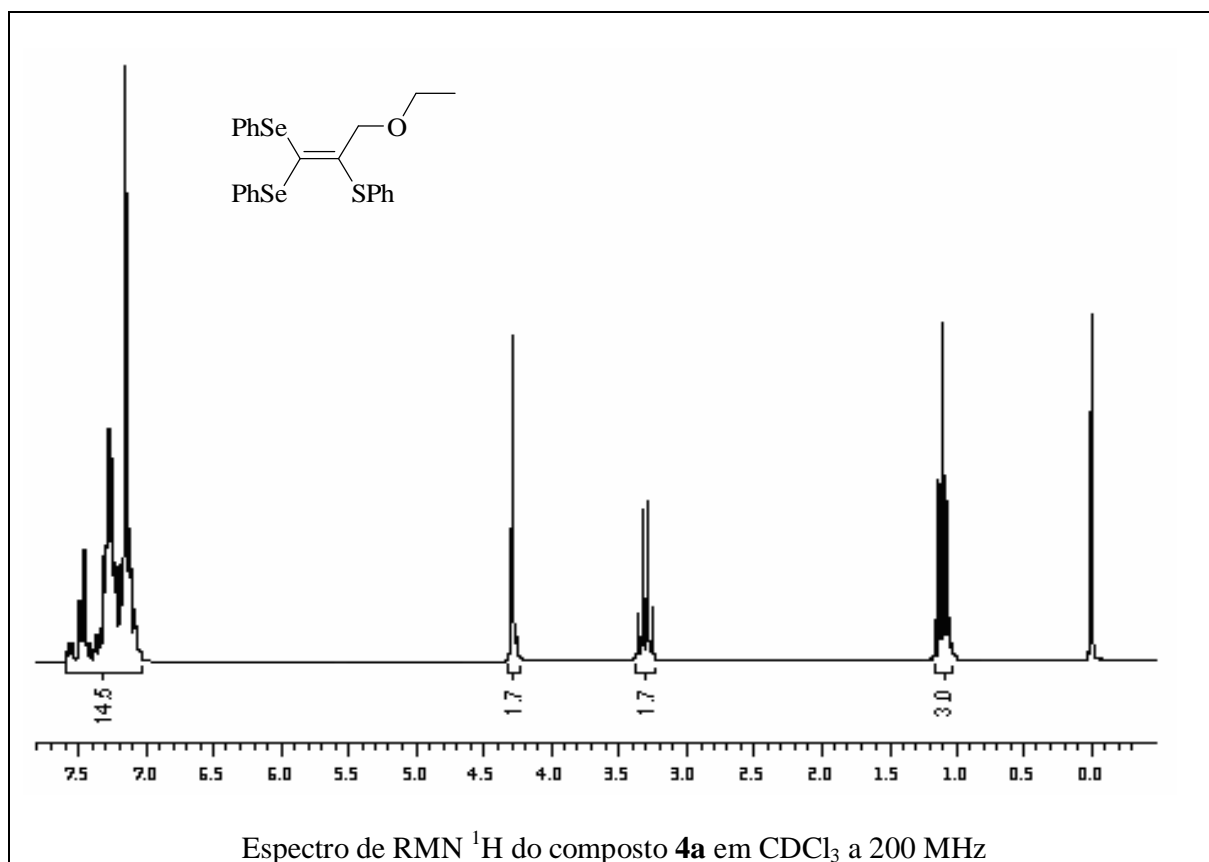
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3m** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz

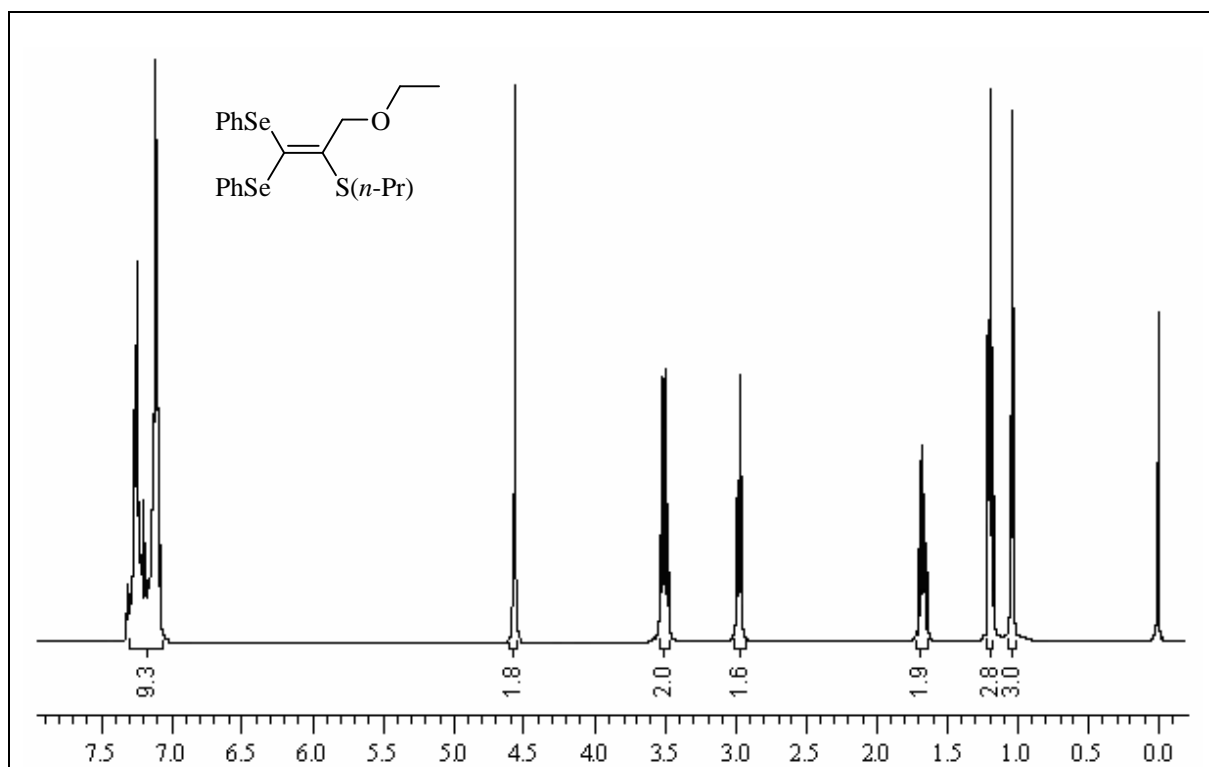


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3m** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

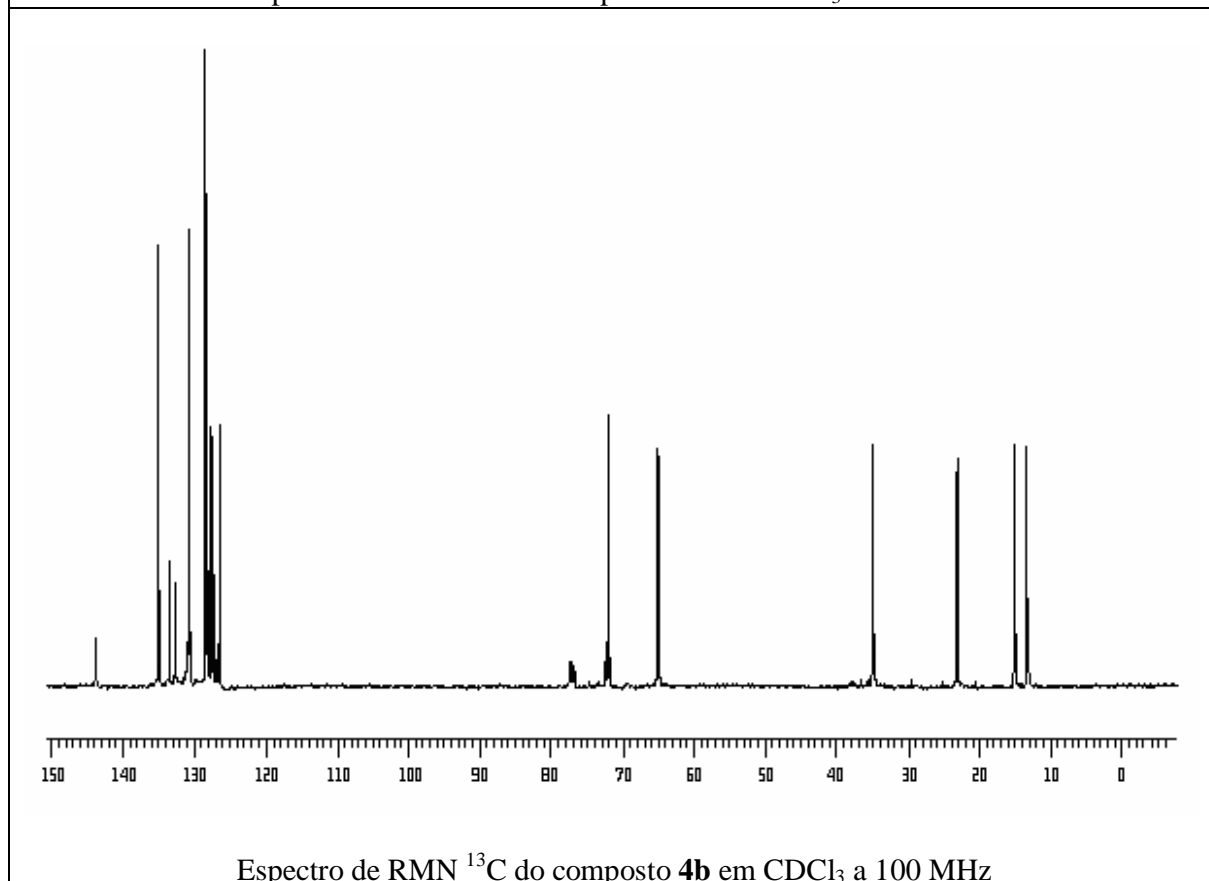




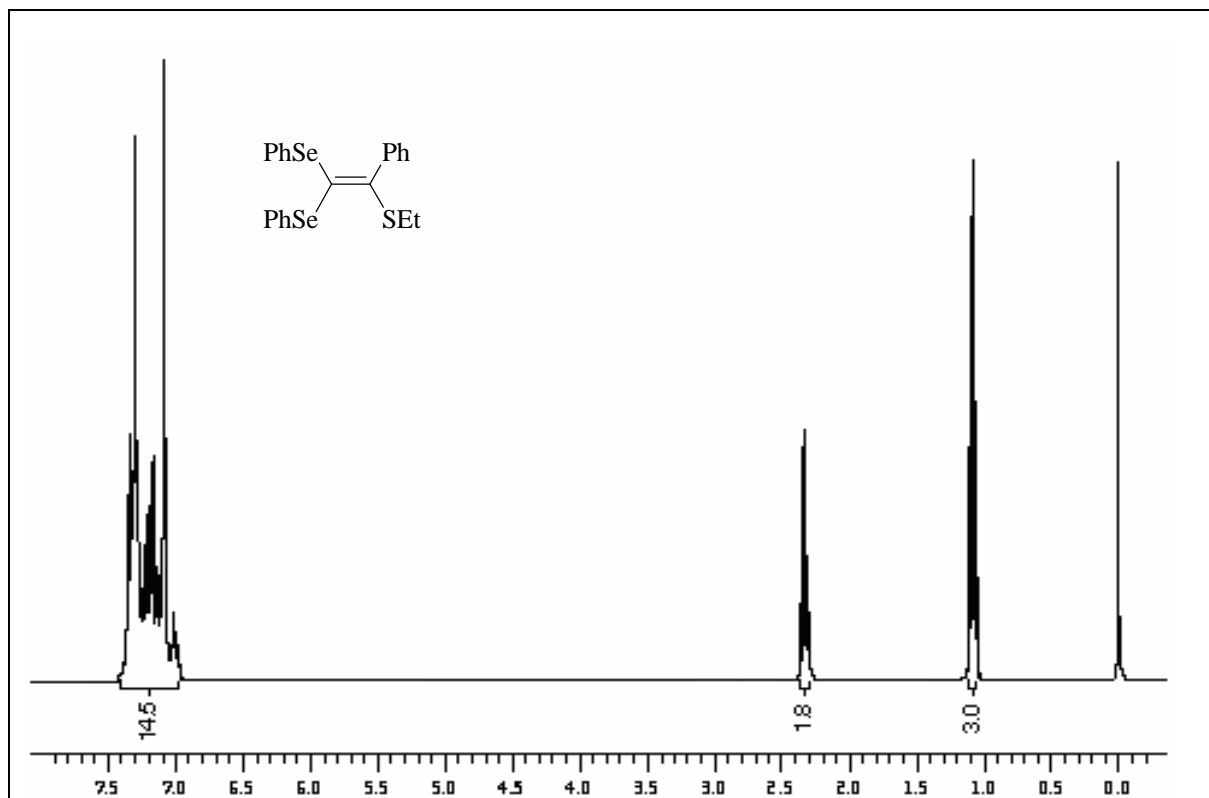




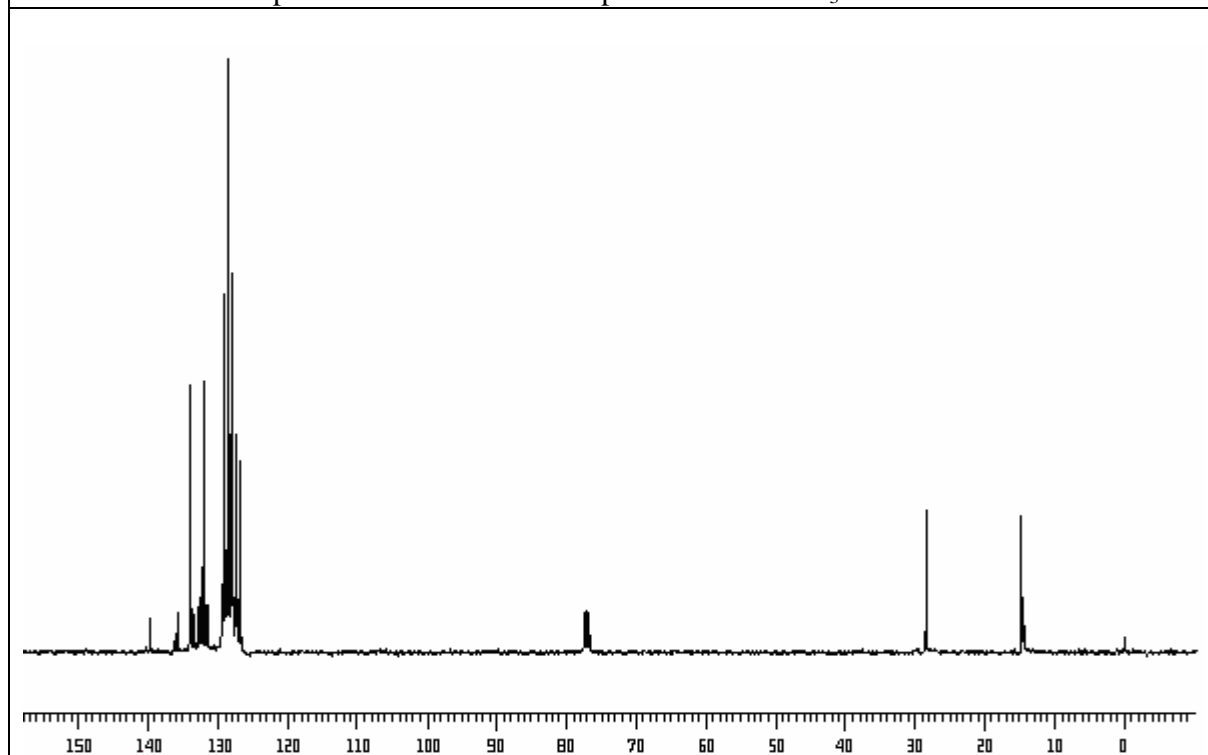
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **4b** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **4b** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **4c** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **4c** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 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](#)