



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE DE NOVOS SULFETOS VINÍLICOS E
ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mariana Moro Bassaco

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**SÍNTESE DE NOVOS SULFETOS VINÍLICOS E
ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES**

por

Mariana Moro Bassaco

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

Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

Santa Maria, RS, Brasil

2011

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

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

**SÍNTESE DE NOVOS SULFETOS VINÍLICOS E ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

elaborada por

Mariana Moro Bassaco

como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

**Dr. Claudio da Cruz Silveira - UFSM
(Presidente/Orientador)**

Dr. Eder João Lenardão – UFPel

Dr. Paulo Henrique Schneider - UFRGS

Santa Maria, 23 de fevereiro de 2011.

*Aos meus pais, Arlei e Cleusa,
minha irmã Juliana
e meu amor Rafael.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira, pela oportunidade e pela orientação desde minha iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Teodoro S. Kaufman pela colaboração e sugestões nos trabalhos por nós publicados.

Ao Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti pela grande ajuda com os testes físico-químicos.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Química pelos conhecimentos transmitidos.

À Francieli pela orientação durante todos estes anos, paciência e principalmente amizade.

Aos colegas e amigos do laboratório: Fabiana, Gabrieli, Micheli, Maria, Guilherme, Matias, Josemar, Sheila, Chaiene e Lizandro pela amizade e auxílio nas atividades de laboratório. E agradeço especialmente ao Samuel, Margiani e Lucas, pelo companheirismo e grande amizade.

Ao Prof. Dr. Gilson, Prof. Dr. Braga, Prof. Dr. Oscar, Prof. Dr. Luciano e à Prof.^a Dra. Cristina.

Aos colegas e amigos dos laboratórios do Prof. Dr. Oscar, Prof. Dr. Luciano, Prof. Dr. Braga, Prof. Dr. Gilson e Prof. Dr. Villetti.

Aos professores: Éder, Gilson e Paulo pelas sugestões e contribuições neste trabalho.

Aos funcionários da coordenação do PPGQ, Ademir e Valéria, pelo excelente trabalho.

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

À todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

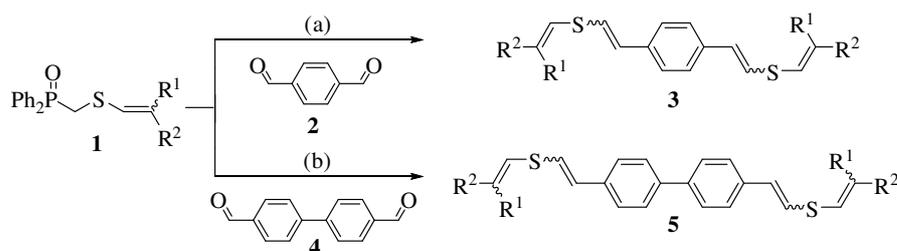
SÍNTESE DE NOVOS SULFETOS VINÍLICOS E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES

AUTORA: Mariana Moro Bassaco

ORIENTADOR: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

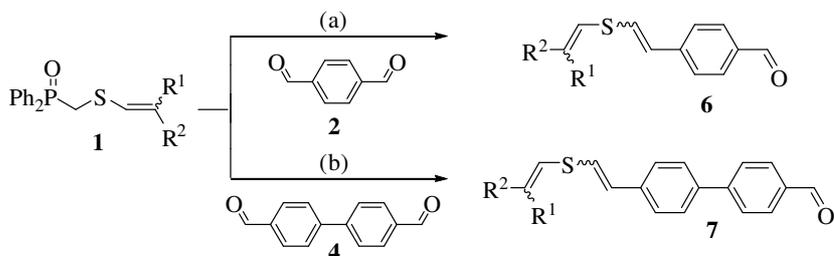
Santa Maria, 23 de Fevereiro de 2011.

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para a síntese de 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3a-g** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5a-h**. Os produtos foram obtidos em bons rendimentos e com boa diastereosseletividade, além de serem inéditos na literatura e possuírem propriedades luminescentes (Esquema 1).



Esquema 1: Condições reacionais e reagentes: (a) 1) *n*-BuLi, THF, t.a.; 2) **2**, refluxo, 3-5 h; (b) 1) NaOMe, THF, t.a.; 2) **4**, refluxo, 3-5 h.

Posteriormente, foi desenvolvida uma metodologia para a síntese de 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6a-e** e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7a-e**. Os produtos foram obtidos em rendimentos razoáveis e, para os 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**, com boa diastereosseletividade. Estes produtos também são inéditos e por possuírem o grupo funcional aldeído podem ser precursores sintéticos para diversas reações (Esquema 2).



Esquema 2: Condições reacionais e reagentes: (a) 1) NaOMe, THF; 2) **2**, t.a., 3-5 h; (b) 1) NaOMe, THF; 2) **4**, t.a., 3-5 h.

ABSTRACT

Dissertation in Chemistry

Programa de Pós Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

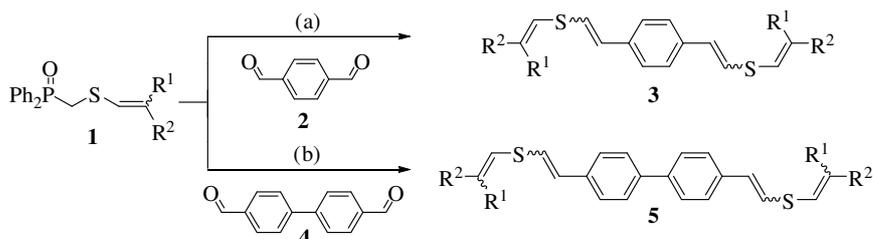
SYNTHESIS OF NEW VINYLIC SULFIDES AND STUDY OF THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

AUTHOR: Mariana Moro Bassaco

ACADEMIC ADVISOR: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

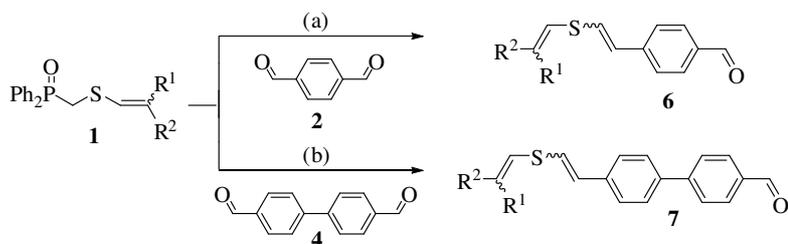
Santa Maria, February 23th, 2011.

In this work, we developed a methodology for the synthesis of 1,4-bis[(methylthio)vinyl]benzene **3a-g** and 4,4-bis[(methylthio)vinyl]biphenyl **5a-h**. The products were obtained in good yields and with good diastereoselectivity, being new compounds and having luminescence properties (Scheme 1).



Scheme 1: Conditions and reagents: (a) 1) *n*-BuLi, THF, r.t.; 2) **2**, reflux, 3-5 h; (b) 1) NaOMe, THF, r.t.; 2) **4**, reflux, 3-5 h.

Subsequently, a methodology was developed for the synthesis of 4-[(methylthio)vinyl]benzaldehydes **6a-e** and 4'-[(methylthio)vinyl]biphenyl-4-carbaldehyde **7a-e**. The products were obtained in reasonable yields and, for 4'-[(methylthio)vinyl]biphenyl-4-carbaldehyde **7**, with good diastereoselectivity. These products are novel and also have the aldehyde functional group that can be a useful synthetic precursors for various reactions (Scheme 2).



Scheme 2: Conditions and reagents: (a) 1) NaOMe, THF, r.t.; 2) **2**, 3-5 h; (b) 1) NaOMe, THF, r.t.; 2) **4**, 3-5 h.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. <i>Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig</i>	5
2.2. <i>Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig-Horner</i>	8
2.3. <i>Uso da reação de Wittig-Horner na síntese de compostos luminescentes</i>	12
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	20
3.1. <i>Mecanismo da Reação de Wittig-Horner</i>	20
3.2. <i>Preparação dos materiais de partida</i>	21
3.3. <i>Síntese de 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil</i>	23
3.4. <i>Síntese de 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos</i> ...	36
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	47
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
5.1. <i>Materiais e Métodos</i>	49
5.2. <i>Procedimentos Experimentais</i>	52
6. ESPECTROS SELECIONADOS	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos 3	25
Tabela 2. Síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos 3	25
Tabela 3. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil 5	27
Tabela 4. Síntese dos 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil 5	27
Tabela 5. Dados de Fluorescência dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos 3 e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil 5	33
Tabela 6. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos 6	38
Tabela 7. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos 7	38
Tabela 8. Síntese dos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos 6 e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos 7	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 3c	29
Figura 2. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 5e	30
Figura 3. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto 3a	31
Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto 5d	32
Figura 5: Diagrama de Perrin-Jabloski ou diagrama das transições eletrônicas.....	33
Figura 6. Excitação ($\lambda_a = 347 \text{ nm}$) e Emissão ($\lambda_{em} = 416 \text{ nm}$) do composto 3e	35
Figura 7. Gráfico tridimensional de emissão do composto 5f quando excitado em diversos comprimentos de onda	35
Figura 8. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 6b	40
Figura 9. Ampliação do espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 6b	41
Figura 10. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 7b	41
Figura 11. Ampliação do espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 7b	42
Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto 6d	43
Figura 13. Ampliação do espectro de HMQC (200 MHz) do composto 6d	44
Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto 7c	45
Figura 15. Ampliação do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto 7b	45

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CCD	Cromatografia em camada delgada
d	Dubleto
dt	Dubleto de Tripletos
DME	Dimetoxietano
EM	Espectrometria de Massas
HMPA	Hexametilfosforamida
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
Hz	Hertz
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
m	Multiplete
P.F.	Ponto de fusão
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
s	Singleto
sext.	Sexteto
t	Tripleto
t.a.	Temperatura ambiente
TEBA	Trietilbenzil amônio
THF	Tetraidrofurano
Ts	<i>p</i> -Toluenosulfonila
UV	Ultra-violeta
δ	Deslocamento químico (ppm)
ν	Frequência
λ	Comprimento de onda

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Compostos organocalcogênicos têm sido largamente estudados devido à sua versatilidade sintética e principalmente às suas reações químio-, régio- e estereosseletivas.¹ Entre esses, os sulfetos vinílicos destacam-se como precursores sintéticos estáveis, podendo ser considerados como equivalentes sintéticos de várias funcionalidades, atuando como materiais de partida para reações de formação de ligações C-C catalisadas por metais de transição,² além de serem usados como aceptores de Michael³ ou dienófilos⁴ e intermediários na síntese de oxetanas,⁵ ciclopentanonas⁶ e ciclopentanos.⁷

Um dos métodos mais interessantes para a síntese de sulfetos vinílicos é a reação de Wittig e este é um dos focos de estudo do nosso grupo de pesquisa.⁸

Nos últimos anos, a reação de Wittig vem sendo utilizada para a síntese de uma grande quantidade de polímeros π -conjugados e oligômeros visando à investigação para a aplicação como diodos orgânicos emissores de luz.⁹ Entre estes, compostos derivados do tiofeno têm apresentado propriedades interessantes, como estabilidade térmica e fluorescência.¹⁰

¹ Krief, A. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. V., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon Press: New York, 1995.

² Dubbaka, S. R.; Vogel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7674.

³ (a) Posner, G. H. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 72; (b) Pyne, S. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1686; (c) Pyne, S. G.; Chapman, S. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1688.

⁴ (a) Solladie, G.; Moine, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6097; (b) Alonso, I.; Cid, M. B.; Carretero, J. C.; Ruano, J. L. G.; Hoyos, M. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1193.

⁵ Morris, T. H.; Smith, E. H.; Walsh, R. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 964.

⁶ Magnus, P.; Quagliato, D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1621.

⁷ Mizuno, H.; Domon, K.; Masuya, K.; Tanino, K.; Kuwajima, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2648.

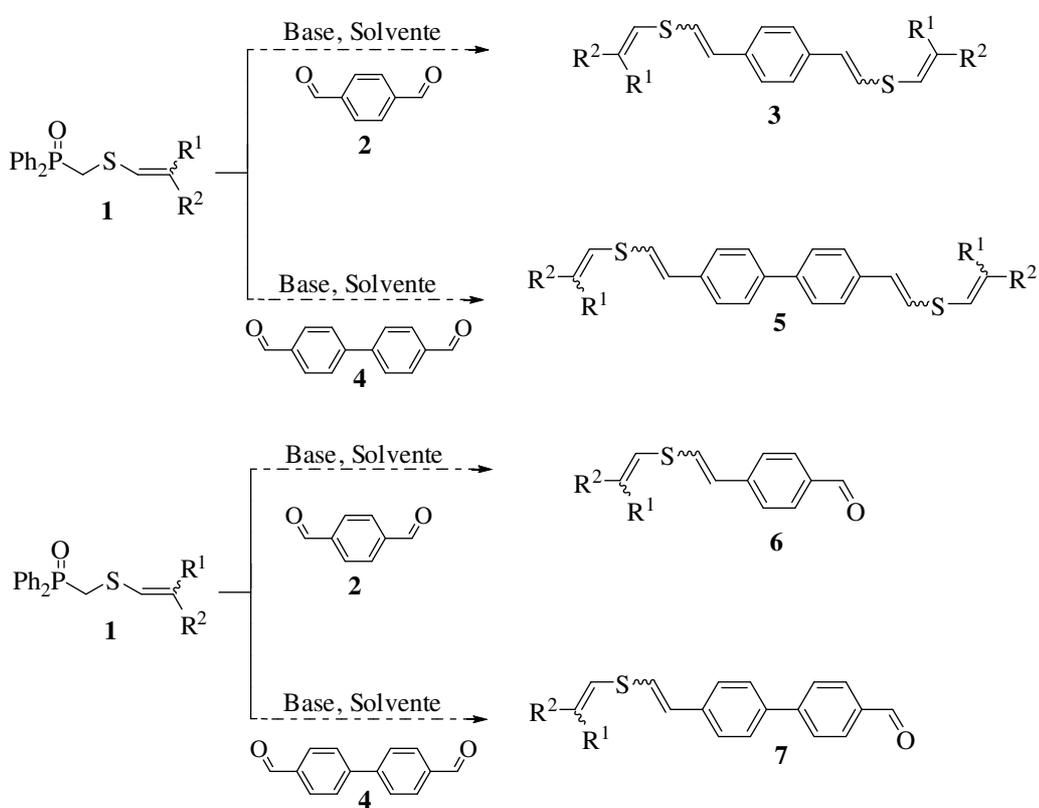
⁸ (a) Silveira, C. C.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1867; (b) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 44; (c) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7421; (d) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517; (e) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *Synlett* **1995**, 58; (f) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Guadagnin, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5703.

⁹ (a) Zheng, L.; Urian, R. C.; Liu, Y.; Jen, A. K.-Y.; Pu, L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 13; (b) Liu, B.; Yu, W.-L.; Pei, J.; Liu, S.-Y.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7932; (c) Jin, S.-H.; Jung, J.-E.; Yeom, I.-S.; Moon, S.-B.; Koh, K.; Kim, S.-H.; Gal, Y.-S. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 895; (d) Li, H.; Geng, Y.; Tong, S.; Tong, H.; Hua, R.; Su, G.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3278; (e) Drury, A.; Maier, S.; Rütther, M.; Blau, W. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 485; (f) Nishide, Y.; Osuga, H.; Saito, M.; Aiba, T.; Inagaki, Y.; Doge, Y.; Tanaka, K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9141; (g) Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3819. (h) Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 303; (i) Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2800; (j) Wang, F.; He, F.; Xie, Z.; Li, M.; Hanif, M.; Gu, X.; Yang, B.; Zhang, H.; Lu, P.; Ma, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5242.

¹⁰ (a) Chan, H. S. O.; NG, S. C. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1167; (b) Shen, P.; Ding, T.; Huang, H.; Zhao, B.; Tan, S. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1291; (c) Martínez, F.; Neculqueo, G.; Vásquez, S. O.; Letelier, R.; Garland, M. T.; Ibañez, A.; Bernède, J. C. *J. Mol. Struct.* **2010**, *973*, 56.

Neste contexto, dando continuidade aos nossos estudos envolvendo reações de Wittig e tendo em vista o uso de sulfetos já sintetizados no nosso grupo de pesquisa, o objetivo deste trabalho foi sintetizar novos sulfetos vinílicos, através da reação de Wittig-Horner, visando o estudo de suas propriedades físico-químicas, como a fotoluminescência.

Partindo-se de (difenílfosfinoil)metil vinil sulfetos **1** planejou-se, através da reação de Wittig, a preparação de novos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5**, além de novos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6** e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**, utilizando tereftaldeído (**2**) e bifenil-4,4'-carbaldeído (**4**) como compostos carbonílicos (Esquema 3).



Esquema 3

REVISÃO DA LITERATURA

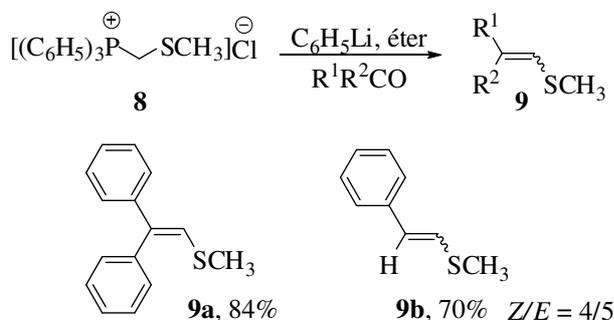
2. REVISÃO DA LITERATURA

Os métodos de síntese de sulfetos vinílicos desenvolvidos por metodologias tipo Wittig e Wittig-Horner estão baseados na reação entre tiofosforanas, tiofosfinóxidos ou tiofosfonatos e compostos carbonílicos, fornecendo sulfetos vinílicos de estereoquímica *E* ou *Z* preferencial.

Neste capítulo serão revisados os métodos de síntese de sulfetos vinílicos que utilizam reações de Wittig e Wittig-Horner e, posteriormente, a síntese de alguns compostos com propriedades luminescentes que foram obtidos através desta metodologia.

2.1. Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig

A primeira metodologia descrita para obtenção de sulfetos vinílicos empregando sais de fosfônio foi relatada em 1961 por Wittig e Schlosser,¹¹ que descreveram a reação a partir dos sais de α -metiltio fosfônio **8** e fenil-lítio, seguida da adição do composto carbonílico (Esquema 4). Os sulfetos vinílicos **9** foram obtidos em bons rendimentos, no entanto, **9b** foi obtido com baixa diastereosseletividade.

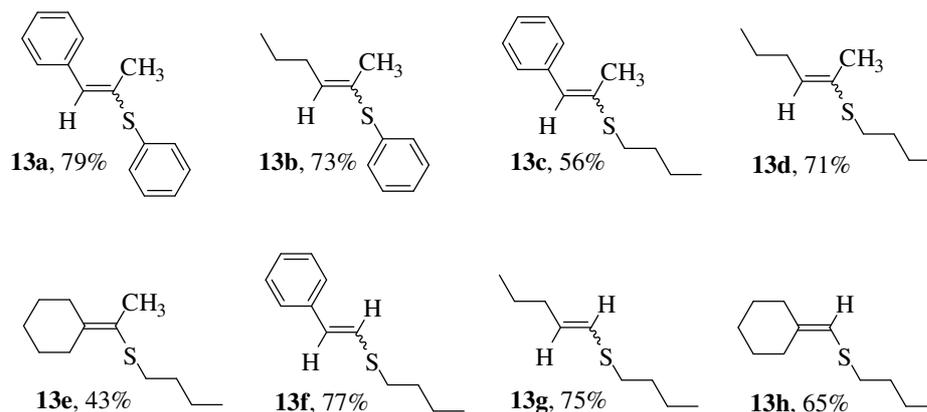
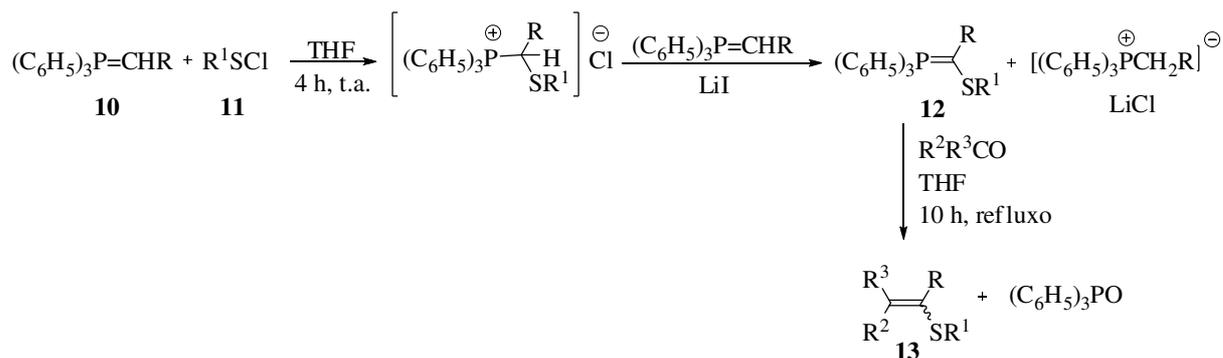


Esquema 4

Em 1968, Mukaiyama e col.¹² descreveram uma variação desta metodologia baseada na obtenção da tiofosforana **12** a partir da fosforana **10** e cloreto de fenilsulfenila **11** (Esquema 5). A reação posterior com aldeídos e cetonas levou aos correspondentes sulfetos vinílicos **13**.

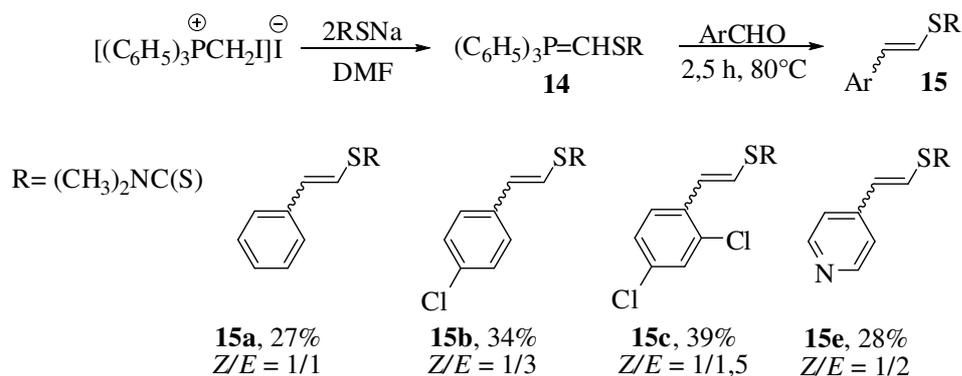
¹¹ Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373.

¹² Mukaiyama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *34*, 3787.



Esquema 5

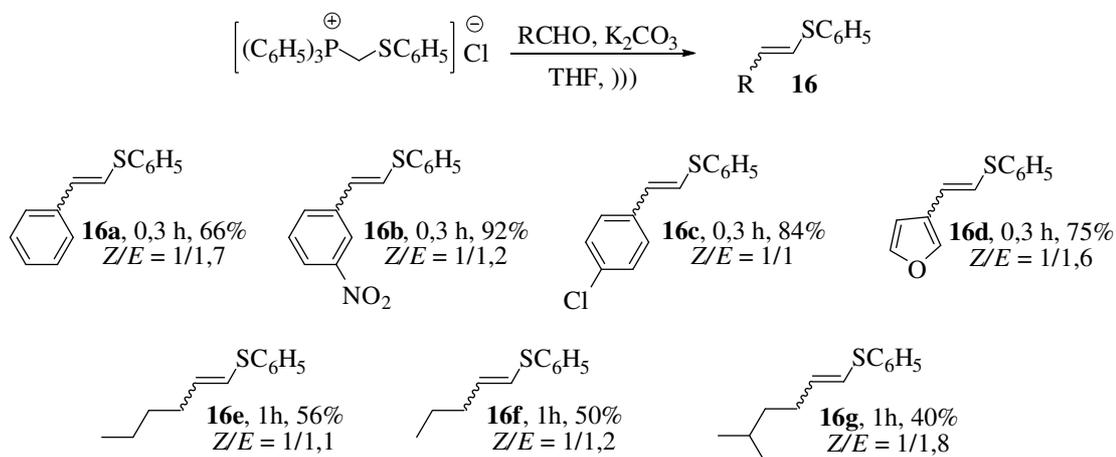
Em 1987 Galli¹³ descreveu a reação entre a tiofosforana **14**, gerada *in situ*, a partir de um sal de fosfônio e dois equivalentes de sulfeto, e aldeídos aromáticos, fornecendo sulfetos de estirila **15** com configuração preferencial *E*, no entanto, com baixa diastereosseletividade (Esquema 6).



Esquema 6

¹³ Galli, R. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5349.

Em outra metodologia,¹⁴ sulfetos vinílicos foram obtidos usando técnicas de sonicação, em tempos de reação bastante curtos, utilizando como base K_2CO_3 e procedimentos experimentais bastante simples. Os sulfetos vinílicos do tipo **16** foram obtidos, preferencialmente, com configuração *E* (Esquema 7).

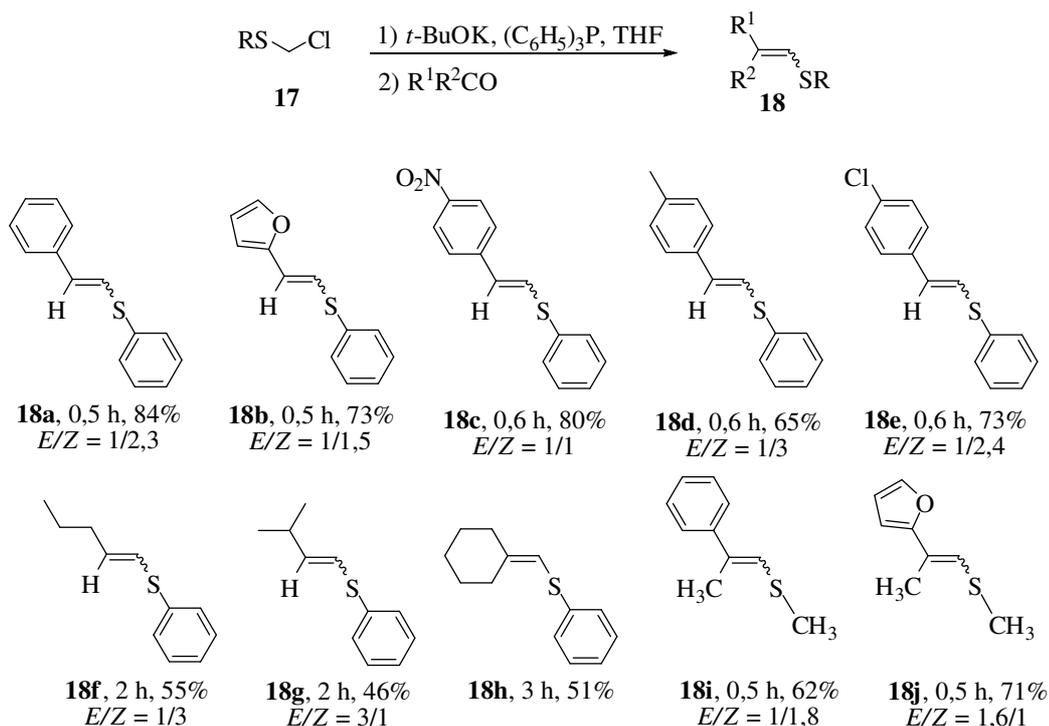


Esquema 7

Uma modificação desta metodologia descrita por Silveira e col.,¹⁵ mostra que a tiofosforana pode ser formada através da simples mistura do cloreto **17**, *t*-BuOK e trifetilfosfina em THF (Esquema 8). A posterior reação com aldeídos e cetonas leva aos correspondentes sulfetos vinílicos do tipo **18** em bons rendimentos (46-84%), preferencialmente com configuração *Z*. Esta metodologia também é aplicada para a síntese dos compostos análogos de selênio e telúrio, porém, com rendimentos menores e somente com a formação dos produtos derivados de aldeídos aromáticos.

¹⁴ Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492.

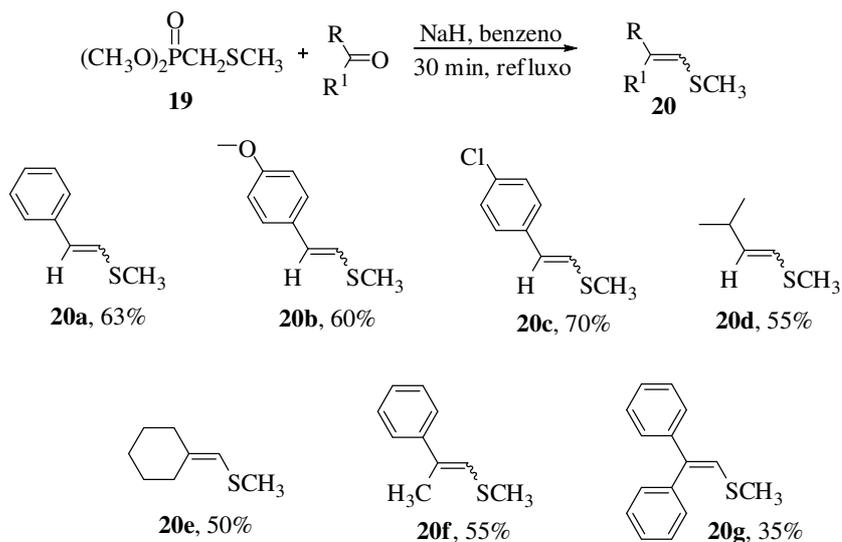
¹⁵ Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.



Esquema 8

2.2. Síntese de sulfetos vinílicos através da reação de Wittig-Horner

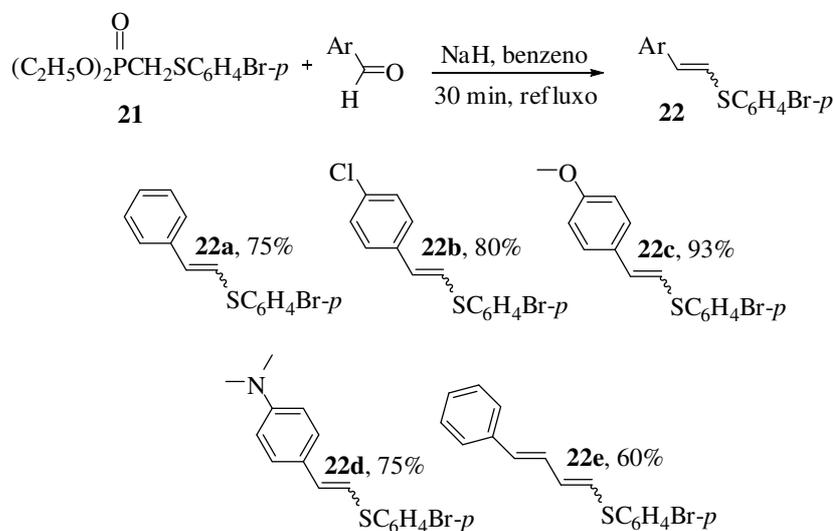
A reação de Wittig-Horner foi utilizada na preparação de sulfetos vinílicos **20**, obtendo-se os produtos preferencialmente com configuração *E*, a partir do ânion gerado do dimetil(metiltiometil) fosfonato **19** com NaH e posterior reação com aldeídos e cetonas (Esquema 9).¹⁶



Esquema 9

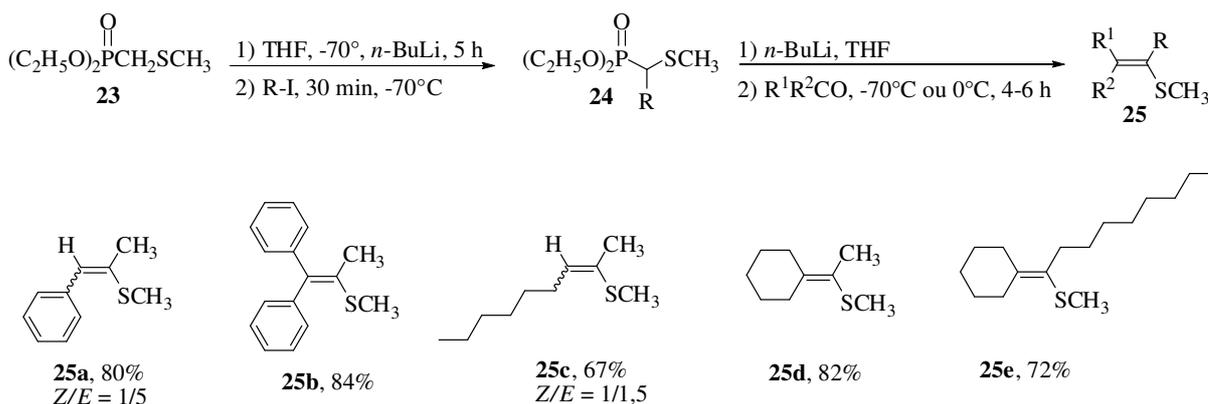
¹⁶ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.

Esta mesma reação foi realizada posteriormente pelos autores com o fosfonato **21**; entretanto, neste caso, a reação ocorreu apenas com aldeídos aromáticos (Esquema 10).¹⁷



Esquema 10

Olefinas tetrassubstituídas foram obtidas através de uma reação semelhante por Corey e Shulman.¹⁸ Inicialmente, a reação envolve a alquilação do ânion derivado de **23** através da reação com *n*-BuLi e um iodeto alquílico. O posterior tratamento do fosfonato **24** com *n*-BuLi e um aldeído ou cetona permite a formação dos correspondentes sulfetos vinílicos do tipo **25**, de configuração preferencial *E* (Esquema 11).

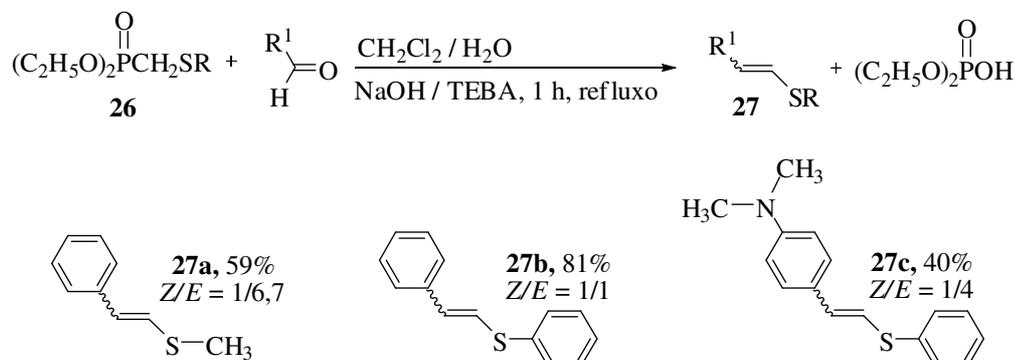


Esquema 11

¹⁷ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.

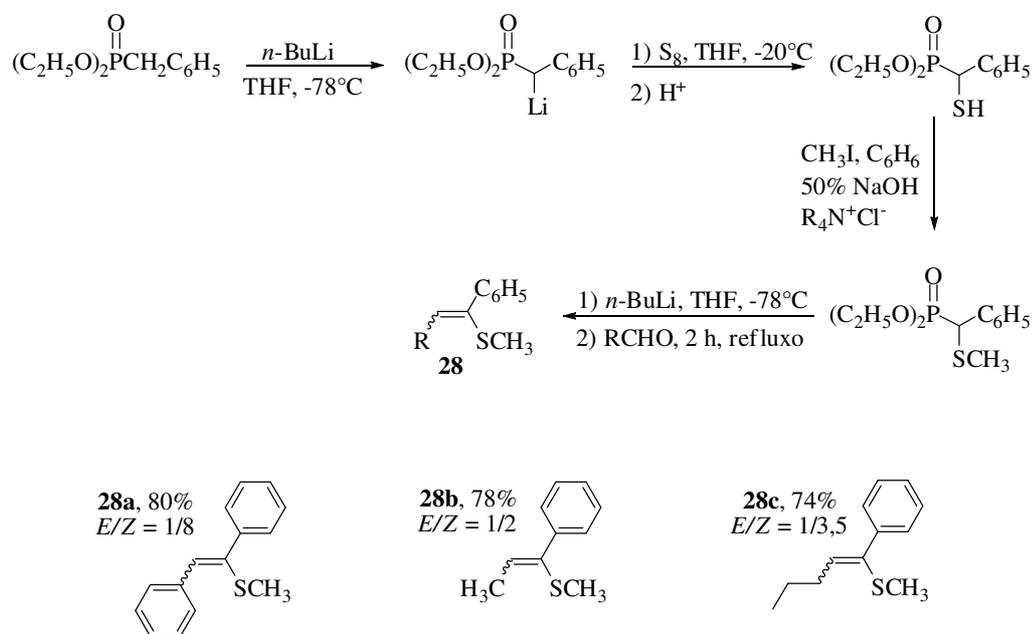
¹⁸ Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 777.

A reação de Wittig-Horner foi realizada em condições de transferência de fase, por Mikolajczyk e col.¹⁹ utilizando o fosfonato **26**, para a obtenção de sulfetos vinílicos **27** de configuração *E*, preferencialmente (Esquema 12). Entretanto, esta reação leva a formação dos produtos apenas a partir de aldeídos aromáticos, uma vez que cetonas e aldeídos alifáticos podem sofrer enolização.²⁰



Esquema 12

Em 1979, Mikolajczyk e col.,²¹ descreveram uma metodologia complementar que permite a obtenção de sulfetos vinílicos do tipo **28**, com um grupamento fenila na posição α ao átomo de enxofre (Esquema 13).



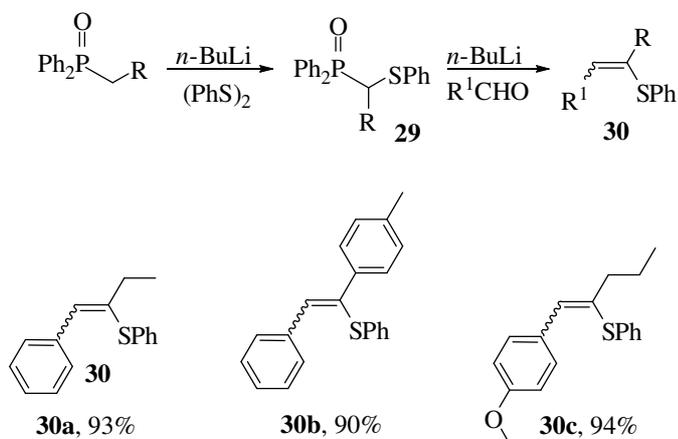
Esquema 13

¹⁹ Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1975**, 278.

²⁰ Brocksom, T. J.; Petragani, N.; Rodrigues, R.; Teixeira, H. L. S. *Synthesis* **1975**, 396.

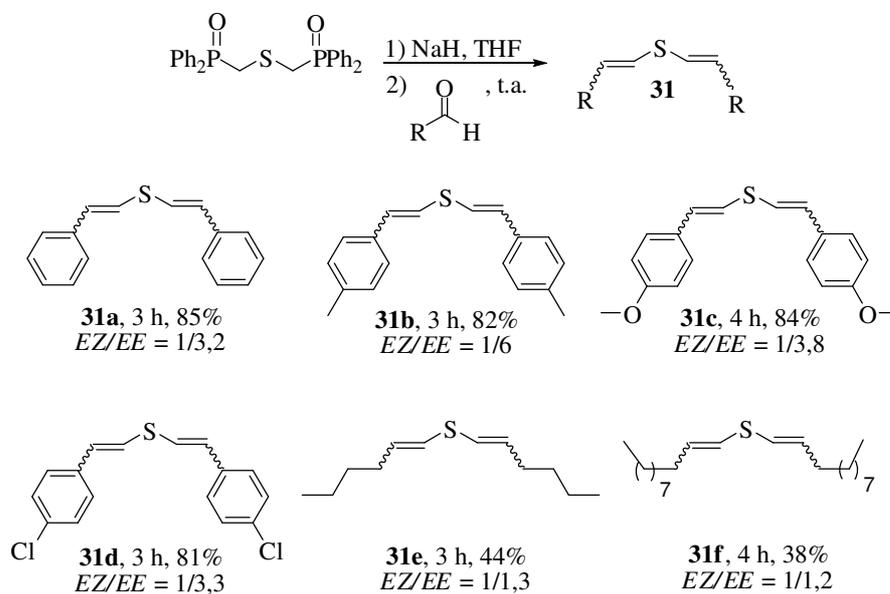
²¹ Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chefczynska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2967.

Warren e col.²² descreveram a preparação de sulfetos vinílicos **30** através da reação entre o difenilfosfinóxido **29**, *n*-BuLi e aldeídos (Esquema 14).



Esquema 14

Em 2005, foi descrita a preparação de sulfetos bis-vinílicos **31** de configuração *E/E*, preferencialmente, empregando como material de partida o bis[(difenilfosfinoil)metil] sulfeto, em condições de reação do tipo Wittig-Horner (Esquema 15).²³



Esquema 15

²² Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 547.

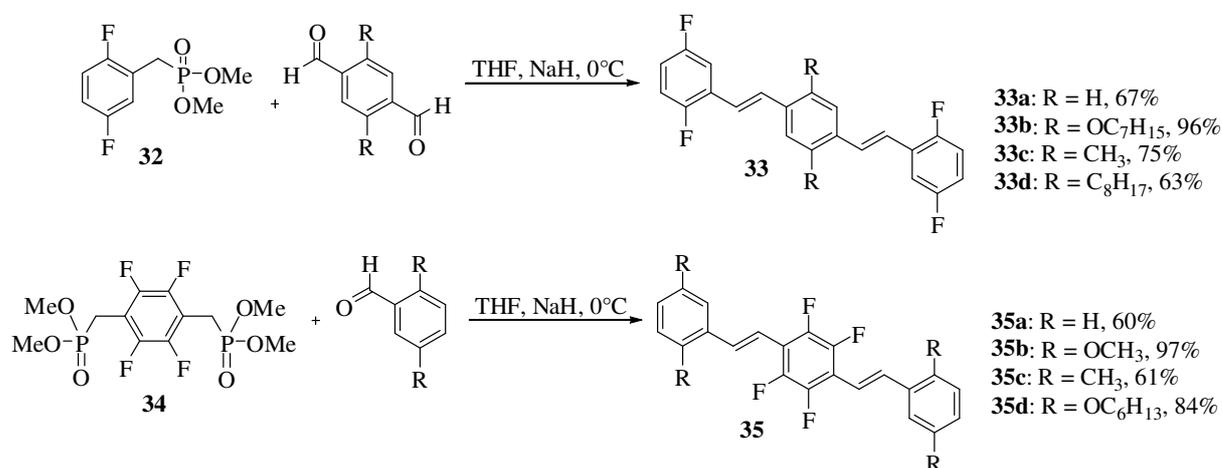
²³ Guadagnin, R. C.; *Novos Métodos de Preparação de Calcogenetos Vinílicos via Calcogeno Fosfinóxidos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

2.3. Uso da reação de Wittig-Horner na síntese de compostos luminescentes

Desde a descoberta das propriedades eletroluminescentes do poli(*p*-fenilenovinileno) PPV em 1990,²⁴ compostos π -conjugados têm atraído muita atenção com o intuito de serem usados como dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

Entre muitos métodos para a formação de ligações C-C, a reação de Wittig-Horner se destaca por sua eficiência. A seguir, serão descritos alguns compostos com propriedades luminescentes sintetizados através da reação de Wittig-Horner.

Em 1999, Neckers e col.²⁵ sintetizaram novos oligo(*p*-fenilenovinileno) fluorados com substituintes alcóxi e alquila, partindo do fosfonato **32** ou do bis-fosfonato **34** e aldeídos aromáticos substituídos (Esquema 16).



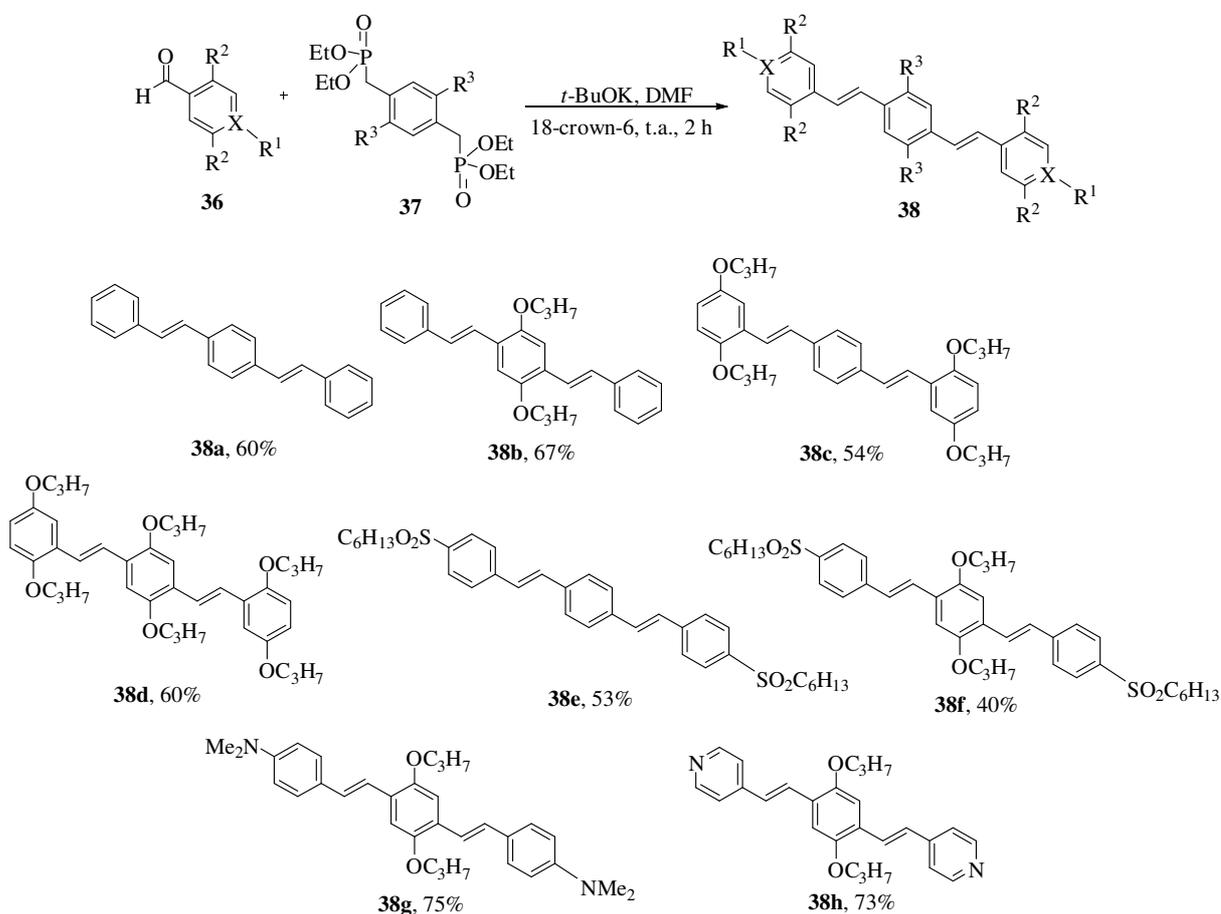
Esquema 16

Os oligo(*p*-fenilenovinileno) **33** e **35** foram obtidos em bons rendimentos e com configuração *E,E*. Para estes compostos, além da síntese, foi realizado um estudo sobre o efeito dos substituintes nas propriedades ópticas, através do qual concluiu-se que a presença do grupo alcoxi provoca um deslocamento na emissão para comprimentos de onda maiores. Observou-se também que a emissão para estes oligo(*p*-fenilenovinileno) fluorados é fortemente dependente do solvente, sendo que os maiores rendimentos quânticos foram observados na presença de solventes apolares.

²⁴ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.

²⁵ Strehmel, B.; Sarker, A. M.; Malpert, J. H.; Strehmel, V.; Seifert, H.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1226.

Novos oligo(*p*-fenilenovinileno) sintetizados através da reação de Wittig-Horner também foram descritos por Stalmach e Detert.²⁶ Partindo-se dos aldeídos substituídos **36** e dos fosfonatos **37**, após reação de Wittig-Horner obtiveram-se os 1,4-distirilbenzenos **38** com configuração *E,E* e em rendimentos de 40 a 75% (Esquema 17).

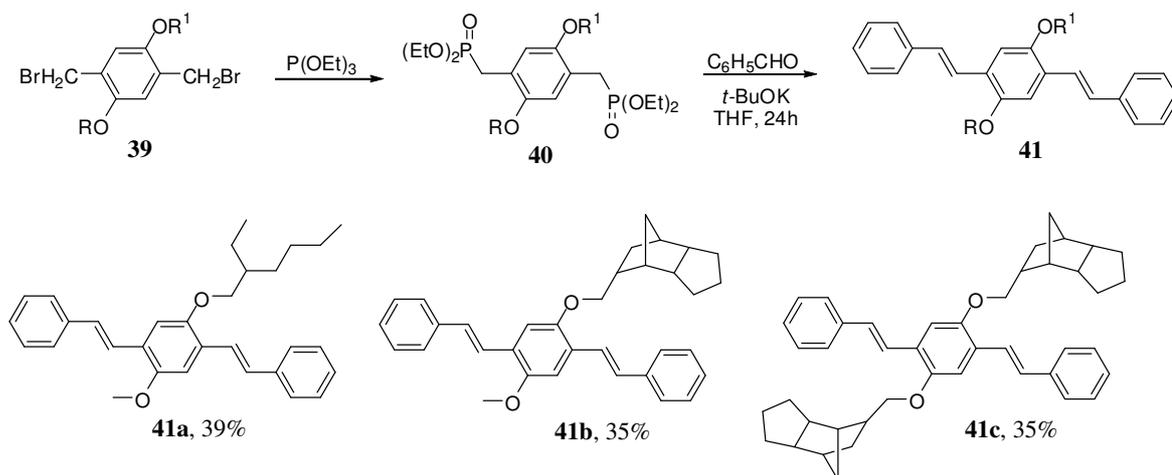


Esquema 17

Jayakannan e Amrutha²⁷, em 2007, também descreveram a síntese de novos oligo(*p*-fenilenovinileno) através da reação de Wittig-Horner. Partindo-se do respectivo 1,4-bis(bromometil)benzeno **39** obtiveram-se os difosfonatos **40** que após reação de Wittig-Horner com benzaldeído fornecem os oligo(*p*-fenilenovinileno) **41**, materiais π -conjugados que apresentam fluorescência (Esquema 18).

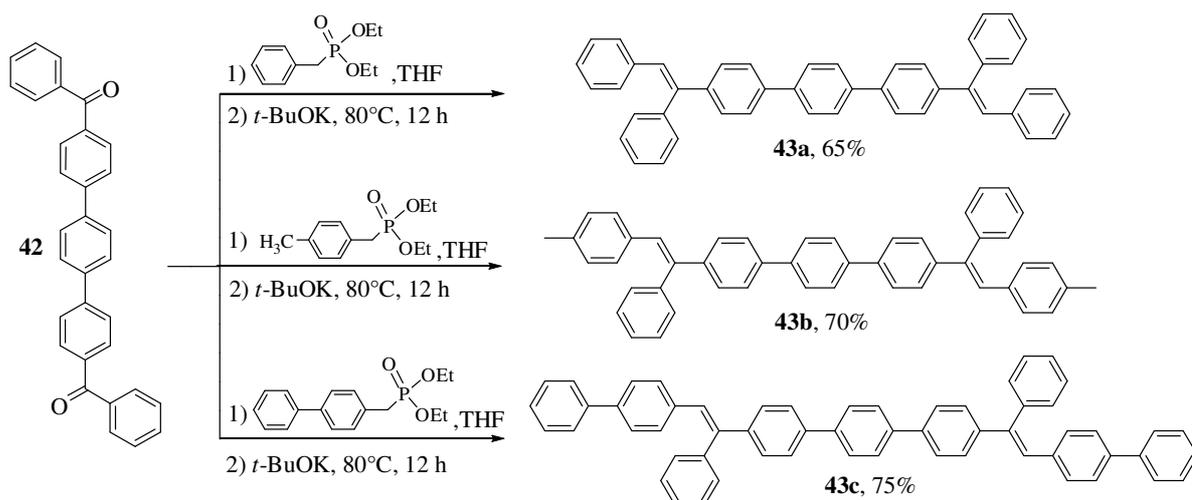
²⁶ Stalmach, U.; Detert, H. *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 10.

²⁷ Amrutha, S. R.; Jayakannan, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 2380.



Esquema 18

Em 2007, Gong e col.²⁸ descreveram a síntese de novos derivados distirilarileno **43** utilizando a reação de Wittig-Horner entre 4,4'-bisbenzoil-*p*-terfenil **42** e fosfonatos (Esquema 19).



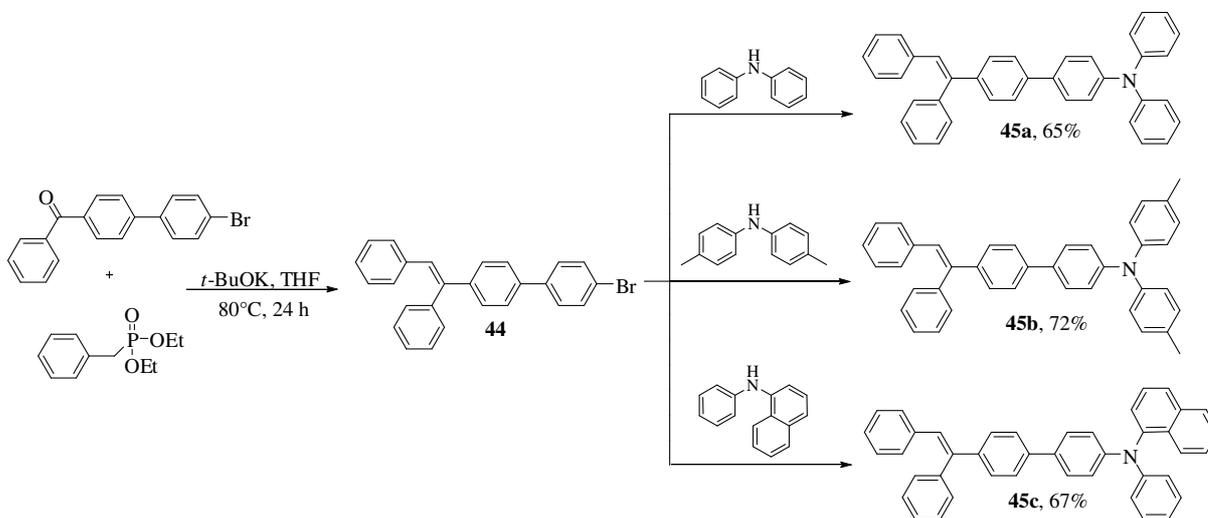
Esquema 19

Os derivados **43** foram obtidos com rendimentos de 65-75% e foram usados para construção de OLED's que emitiram luz azul aproximadamente em 420 nm, sendo que o distirilarileno **43a** apresentou a máxima eficiência.

Em continuação a este trabalho, estes mesmos autores descreveram a síntese de monoestirilaminas assimétricas, partindo de 4-benzoil-4'-bromo-bifenil e benzil dietil

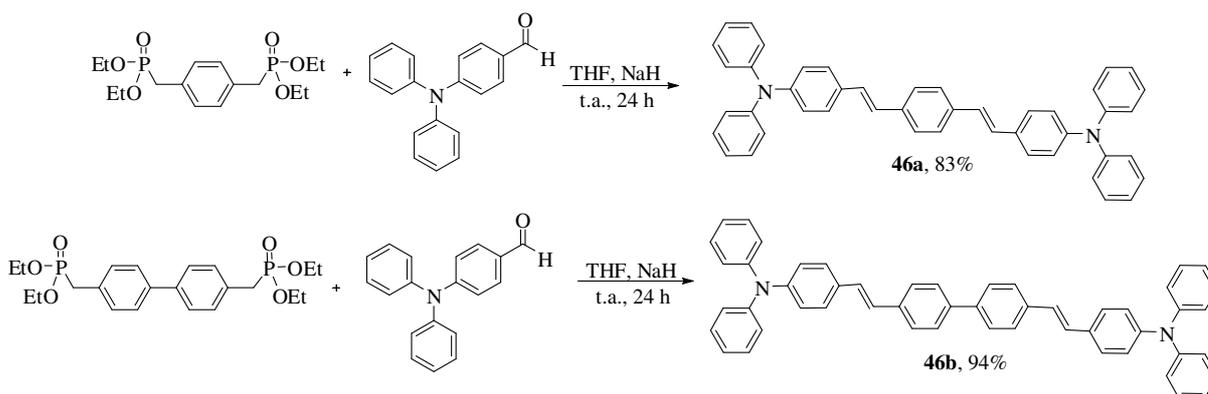
²⁸ Seong, N.-C.; Jeon, Y.-M.; Lim, T.-H.; Kim, J.-W.; Lee, C.-W.; Lee, E.-J.; Jang, J.-G.; Jang, H.-J.; Lee, J.-Y.; Gong, M.-S. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 421.

fosfonato, obtendo o respectivo 4-(1,2-difenilvinil)-4'-bromobifenil **44**.²⁹ A posterior reação de Heck com aminas forneceu os produtos **45** com rendimentos de 67 a 72% (Esquema 20). Estas monoestirilaminas foram utilizadas como material dopante em OLED's construídos com os distirilarilenos **43** como material emissor.



Esquema 20

Difenil benzenoaminas também foram sintetizadas de maneira eficiente através da reação de Wittig-Horner. Em 2004, Park e col.³⁰ descreveram a síntese e as propriedades luminescentes das difenil benzenoaminas **46** obtidas através da reação entre difosfonatos e 4-(difenilamina)benzaldeídos (Esquema 21). As difenil benzenoaminas foram usadas como material dopante em OLED's e apresentaram alta eficiência.

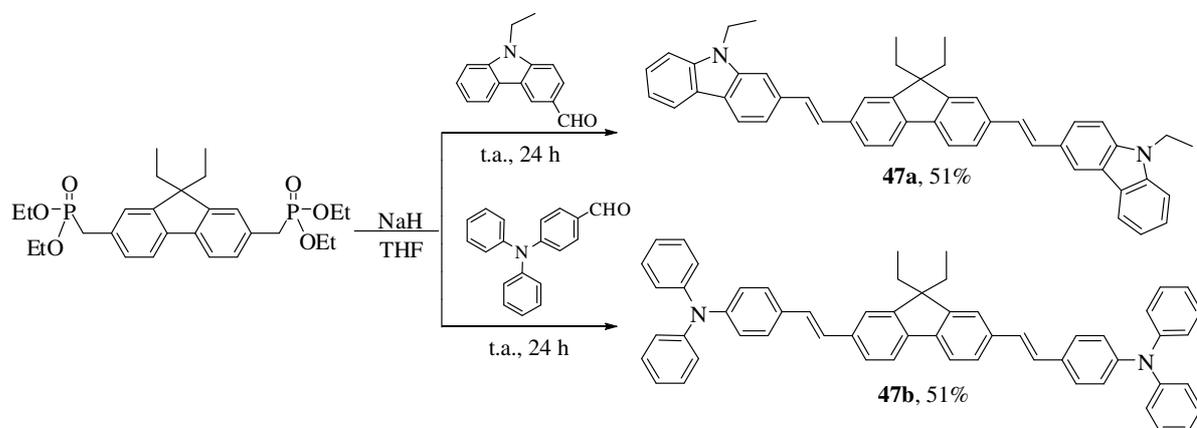


Esquema 21

²⁹ Kim, J.-H.; Jeon, Y.-M.; Lee, H. S.; Kim, J.-W.; Lee, C.-W.; Jang, J.-G.; Chang, H.-J.; Lee, J. Y.; Gong, M.-S. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 369.

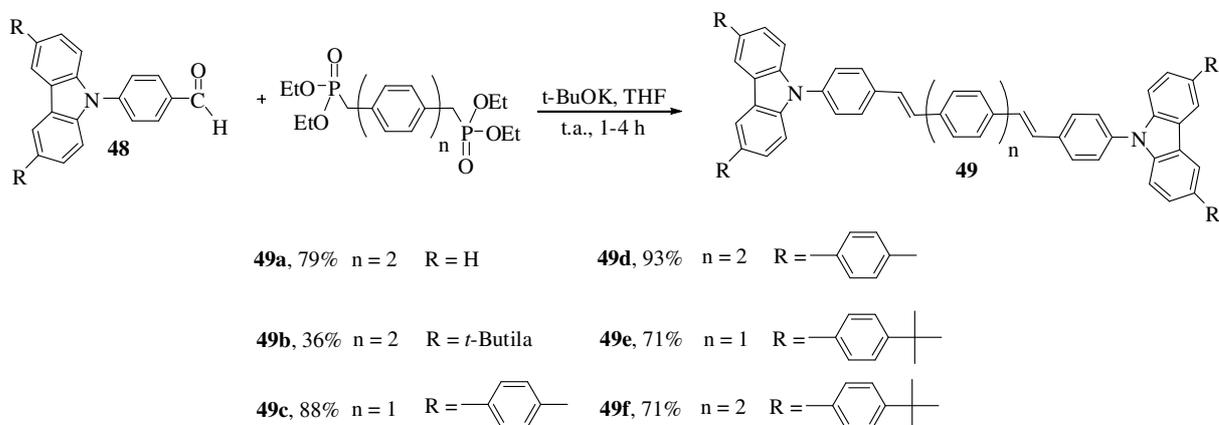
³⁰ Park, J.-W.; Lee, S.-E.; Park, H.-C.; Chung, T.-G.; Seo, H.-J. *Mater. Sci. Eng.* **2004**, *24*, 103.

Posteriormente a síntese de novos derivados de fluoreno também foi descrita por Park e col.³¹ Os compostos **47** foram obtidos em 51% de rendimento (Esquema 22).



Esquema 22

Recentemente, Xu e col.³² descreveram a síntese de derivados carbazol, partindo de carbazol benzaldeídos **48** e 4,4'-bis[(dietoxifosforil)metil]bifenil. Os compostos **49** foram obtidos com rendimentos de 36 a 93% e possuem, além de alta estabilidade térmica, alta eficiência quântica (Esquema 23).



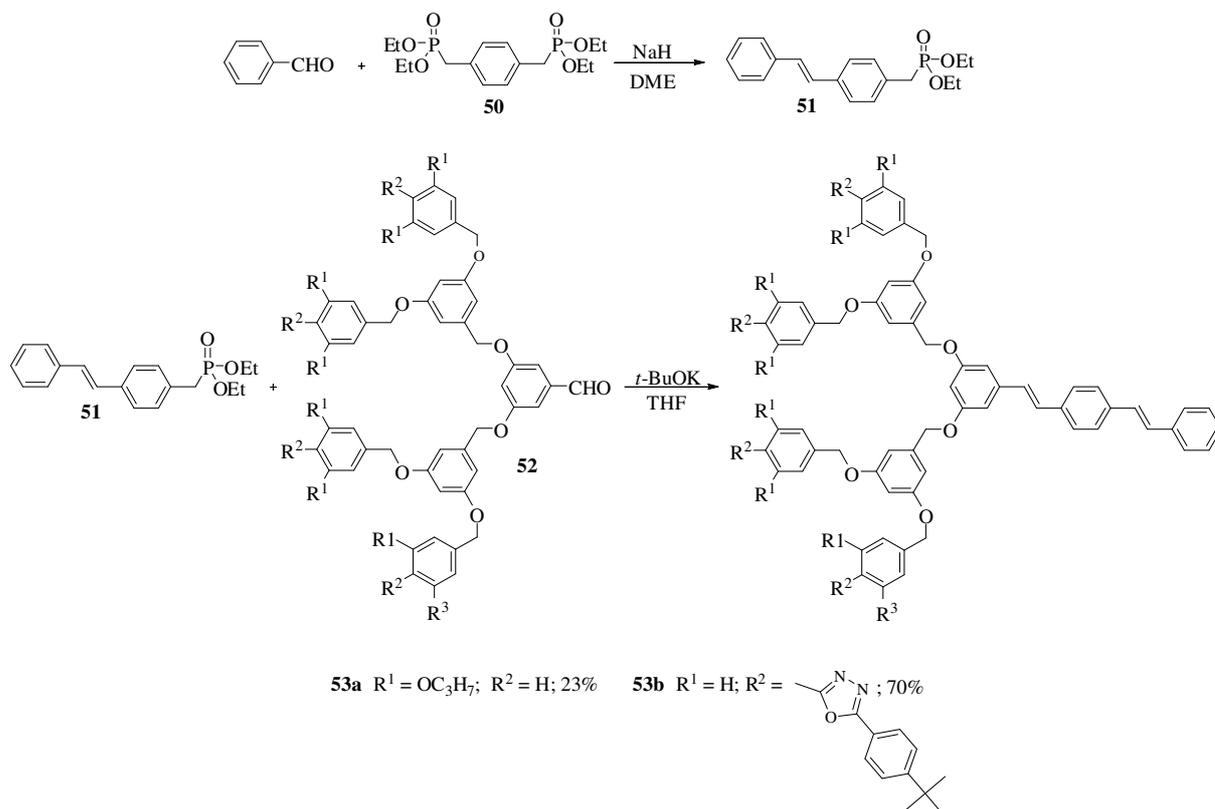
Esquema 23

Os autores observaram que para estes derivados do carbazol os substituintes não causaram mudanças notáveis nos valores de emissão e que para os compostos contendo n = 1 os valores de emissão foram maiores.

³¹ Kay, K.-Y.; Kim, J.-H.; Kim, S.-H.; Park, H.-C.; Park, J.-W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *444*, 121.

³² Zhang, X.; Chi, Z.; Yang, Z.; Chen, M.; Xu, B.; Zhou, L.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Opt. Mater.* **2009**, *32*, 94.

Em 2002, Wong e Kwok³³ descreveram a síntese de novos distirilestilbenos assimétricos através de reação de Wittig-Horner. Primeiramente realizou-se a reação do fosfonato **50** com um equivalente de benzaldeído. Após, o (4-estiril)benzilfosfonato **51** foi submetido novamente à reação de Wittig-Horner com o aldeído **52**. Os distirilestilbenos assimétricos **53a** e **53b** foram obtidos em rendimentos de 23 e 70%, respectivamente (Esquema 24).



Esquema 24

Com este trabalho, os autores demonstraram pela primeira vez, comparando com distirilestilbenos simétricos sintetizados por eles anteriormente,³⁴ que substituintes assimétricos são mais favoráveis para as propriedades luminescentes deste tipo de estrutura, aumentando o desempenho do OLED.

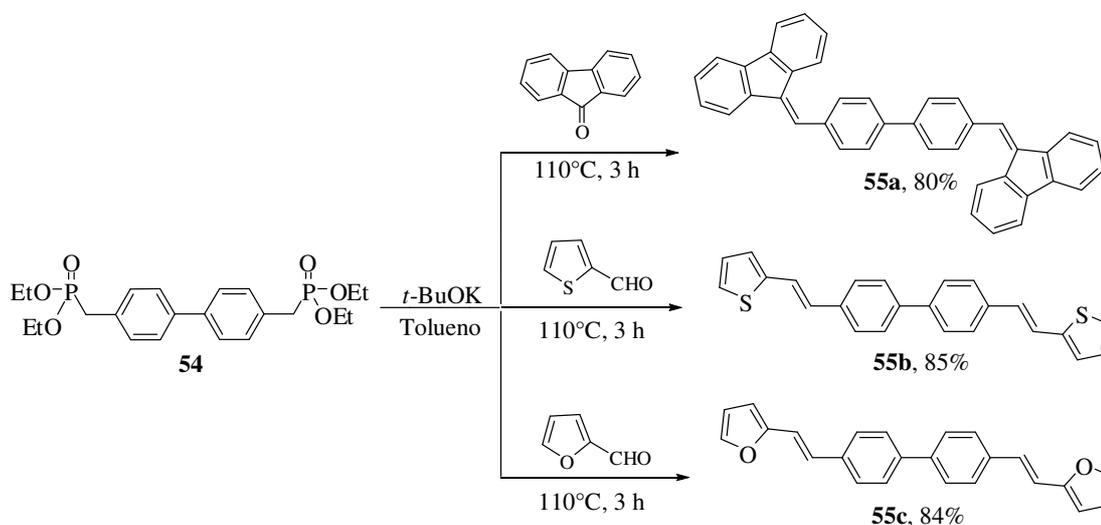
Novos compostos π -conjugados foram descritos também por Lu e col. em 2004.³⁵ Neste trabalho foi descrita a síntese de derivados simétricos e assimétricos de fluoreno, tiofeno e furano, através da reação de Wittig-Horner entre 4,4'-bis[(dietoxofosforil)metil]bifenil **54** e

³³ Kwok, C. C.; Wong, M. S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3158.

³⁴ Kwok, C. C.; Wong, M. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6821.

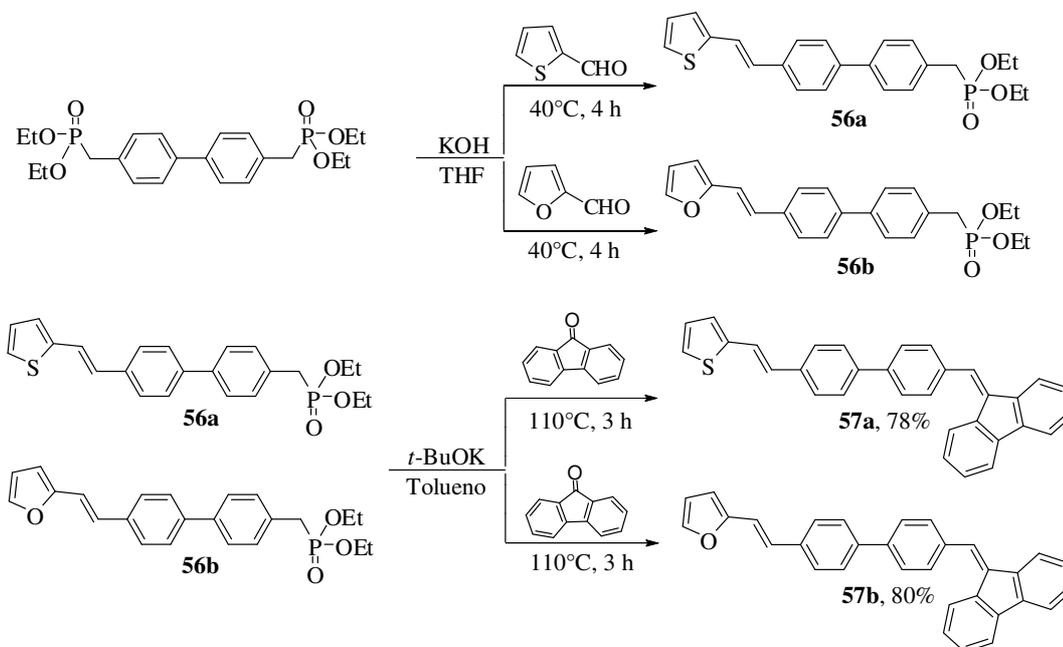
³⁵ Li, W.; Wang, Z.; Lu, P. *Opt. Mater.* **2004**, *26*, 243.

compostos carbonílicos. Quando a reação foi realizada com 2 equivalentes de aldeído ou cetona, foram obtidos compostos π -conjugados simétricos **55** (Esquema 25).



Esquema 25

Por outro lado, quando a reação foi realizada com um equivalente de composto carbonílico, foram obtidos os fosfonatos **56**, com o objetivo de submetê-los a uma nova reação de Wittig-Horner com compostos carbonílicos diferentes para se obter os compostos π -conjugados não-simétricos **57** (Esquema 26).



Esquema 26

**APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO
DOS RESULTADOS**

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na preparação de novos sulfetos vinílicos através da reação de Wittig-Horner. Inicialmente, será apresentado o mecanismo da reação de Wittig-Horner, seguido da preparação dos materiais de partida, otimização das condições reacionais e apresentação dos resultados obtidos. Posteriormente serão apresentados os dados espectroscópicos que permitiram a elucidação da estrutura dos compostos preparados e por fim o estudo de suas propriedades luminescentes.

3.1. Mecanismo da Reação de Wittig-Horner

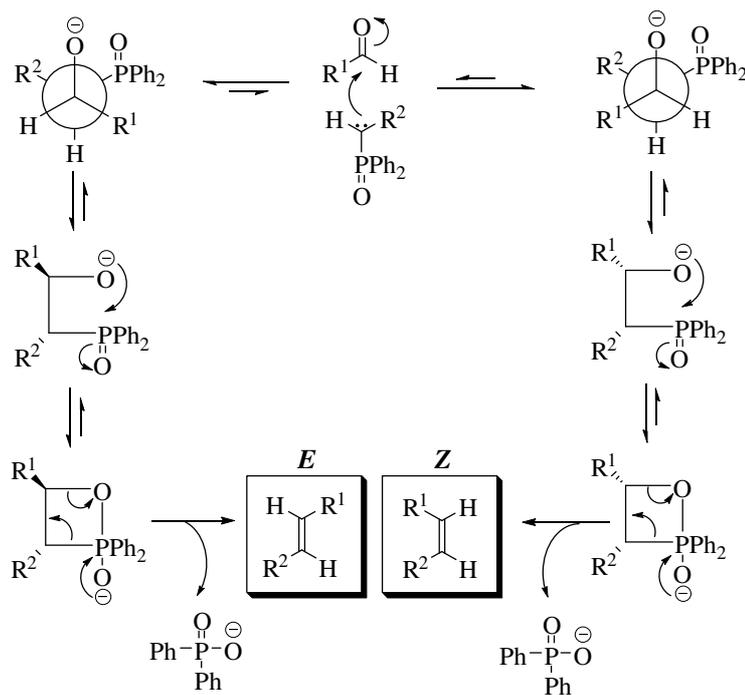
A síntese de olefinas aplicando reações do tipo Wittig é conhecida há cerca de 60 anos e ainda é bastante estudada, utilizando-se sais de fosfônio como reagente e tendo como uma das principais vantagens a formação de ligações duplas C=C, com aumento da cadeia carbônica fornecendo compostos com a posição da ligação dupla bem definida. Uma das modificações da reação de Wittig foi relatada por Horner em 1959, descrevendo a reação de aldeídos e cetonas com óxidos de alquinildifenilfosfato, e esta passou a ser chamada de reação de Wittig-Horner.

O mecanismo da reação de Wittig-Horner³⁶ (Esquema 27) começa com a desprotonação do fosfinóxido fornecendo um carbânion. Segue-se a adição nucleofílica do carbânion no composto carbonílico produzindo adutos *cis* e *trans* que rapidamente formam um sistema cíclico instável de quatro membros que reagem espontaneamente, eliminando o óxido de difenilfosfina, para formar o alceno *cis* (produto cinético) e/ou o alceno *trans* (produto termodinâmico).

A reação de Wittig-Horner é usualmente (*E*)-seletiva³⁷ e isso se deve, principalmente, ao fato da adição do fosfinóxido ao grupo carbonílico ser reversível. Esta reversibilidade, somada ao fato da eliminação mais rápida pelo aduto anti, promove a formação seletiva do produto *E*.

³⁶ (a) Kolodiazhnyi, O. I. Phosphorus Ylides: *Chemistry and Application in Organic Synthesis* Wiley-VCH. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto 1999; (b) Cadogan, J. I. G. *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* ACADEMIC PRESS INC. London 1979; (c) Kurti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. ELSEVIER, 2005.

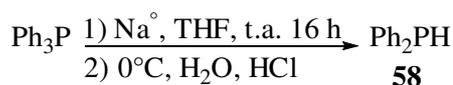
³⁷ Clayden, J.; Warren, S. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1996**, 35, 241.



Esquema 27

3.2. Preparação dos materiais de partida

Os materiais de partida para a síntese de todos os compostos descritos neste trabalho foram obtidos partindo-se da reação entre trifenilfosfina e sódio metálico em THF (Esquema 28). Após extração e destilação horizontal obteve-se a difenilfosfina (**58**) em 65% de rendimento. A reação também pode ser realizada utilizando-se lítio metálico.³⁸

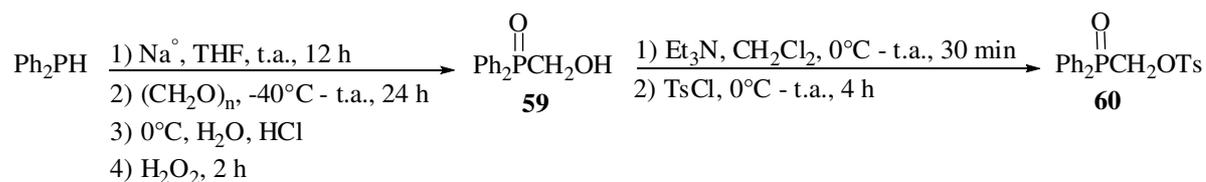


Esquema 28

A reação entre difenilfosfina (**58**) e sódio metálico em THF (Esquema 29), seguida pela adição de paraformaldeído, extração e oxidação, forneceu o (difenilfosfinoil) metanol (**59**) em 83% de rendimento. O composto **59** foi facilmente convertido no correspondente derivado tosilado **60** com 96% de rendimento.³⁹

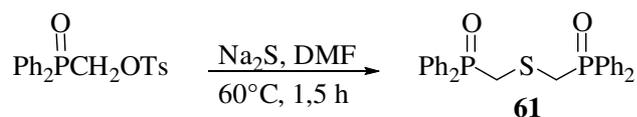
³⁸ Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovský, J.; Nemeč, I.; Hermann, P.; Lukes, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2409.

³⁹ Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935.



Esquema 29

O (difenílfosfinoil)metil-*p*-toluenosulfonato (**60**) foi tratado com sulfeto de sódio em DMF fornecendo o bis[(difenílfosfinoil)metil] sulfeto (**61**) em 81% de rendimento (Esquema 30).³⁹

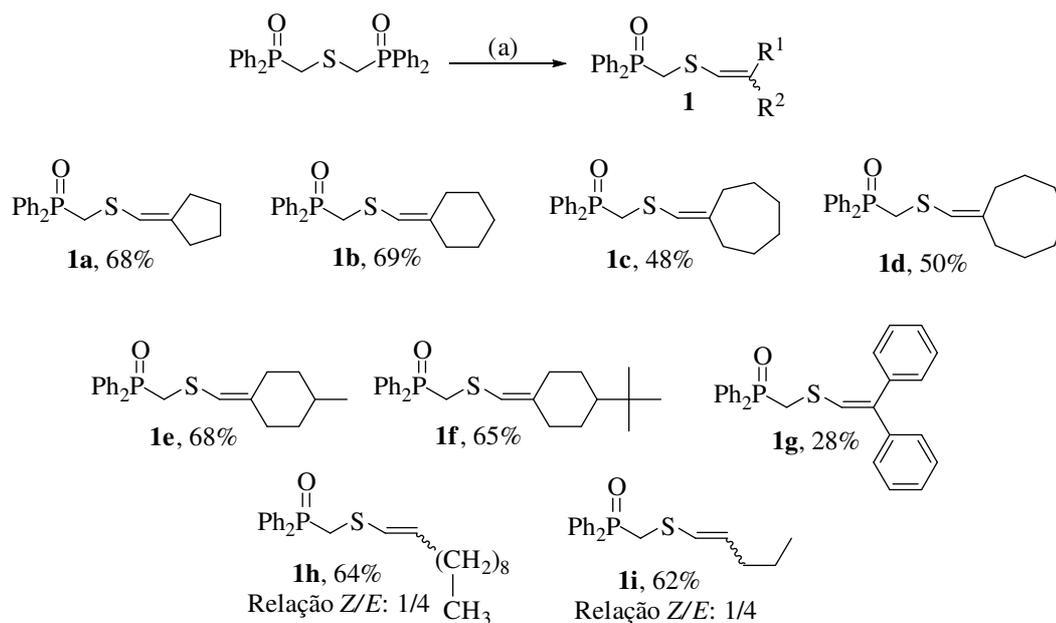


Esquema 30

Esse composto é uma espécie muito interessante pelo fato de possuir três sítios ativos: o átomo de enxofre e dois grupos difenílfosforil. Estes podem potencialmente ser utilizados em reações do tipo Wittig-Horner fornecendo sulfetos vinílicos, resultado indispensável para a realização deste trabalho.

Partindo-se, então, da reação de bis[(difenílfosfinoil)metil] sulfeto (**61**) com NaH e diferentes cetonas e aldeídos alifáticos em THF, sintetizou-se nove exemplos de (difenílfosfinoil)metil vinil sulfetos **1a-i** em rendimentos razoáveis (Esquema 31).⁴⁰

⁴⁰ Rinaldi, F.; *Síntese de calcogenetos vinílicos e 3,4-diidro-2H-calcogenopiranos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.



Esquema 31: (a) Condições reacionais e reagentes: 1) NaH, THF, t.a.; 2) $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$, 3-24 h, t.a. ou 60°C dependendo de R^1 e R^2 .

3.3. Síntese de 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil

Vários métodos para a síntese de materiais luminescentes vêm sendo descritos, entre estes a reação de Gilch,⁴¹ acoplamentos aril-etileno via reações de Heck⁴² ou Suzuki⁴³ e reações de McMurry⁴⁴ e Wessling–Zimmermann.⁴⁵ Apesar disso, estes métodos apresentam certas desvantagens, fazendo com que a reação de Wittig se destaque como um método mais eficiente por envolver um processo de heteroacoplamento, fornecendo estruturas bem definidas. Assim, devido ao interesse do nosso grupo em utilizar a reação de Wittig-Horner na síntese de novos compostos com propriedades luminescentes, decidiu-se estudar a reação de Wittig-Horner entre (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1a-i**, sulfetos estes preparados

⁴¹ (a) Ahn, T.; Ko, S.-W.; Lee, J.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3495 (b) Lin, K.-F.; Fan, Y.-L.; Chow, H.-L. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 938; (c) Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1295.

⁴² (a) Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5281; (b) Shin, R. Y. C.; Sonar, P.; Siew, P. S.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3293; (c) Diao, H.; Feng, L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *78*, 294.

⁴³ (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; (b) Hauck, M.; Turdean, R.; Memminger, K.; Schönhaber, J.; Rominger, F.; Müller, T. J. J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8591.

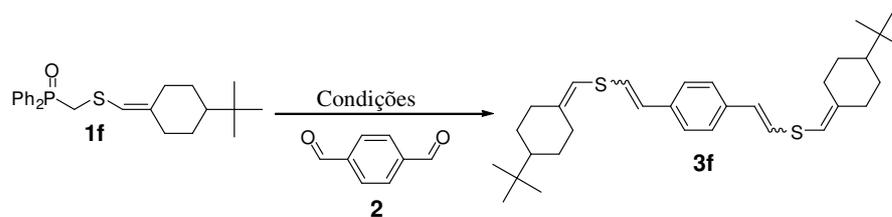
⁴⁴ (a) Schenk, R.; Gregorius, H.; Meerholz, K.; Heinze, J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634; (b) Chen, C.-H.; Lin, J. T.; Yeh, M.-C. P.; *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8564 (c) Kim, S.-K.; Park, Y.-II; Kang, I.-N.; Park, J.-W. *J. Mat. Chem.* **2007**, *17*, 4670.

⁴⁵ Wessling, R. A.; *J. Polym. Symp.* **1986**, *72*, 55.

anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa, e dialdeídos como tereftaldeído (**2**) e o bifênil-4,4'-dicarbaldeído (**4**).

3.2.1. Otimização das condições reacionais e apresentação dos resultados

Inicialmente, objetivou-se otimizar a reação entre um (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto **1** e tereftaldeído (**2**) para a síntese de 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**. Utilizou-se como materiais de partida o (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil) sulfeto (**1f**) (2,2 mmol) e tereftaldeído (**2**) (1 mmol). Testou-se diferentes temperaturas, tempos reacionais e bases (Tabela 1), sendo que o solvente escolhido para esta transformação foi o THF, pois este apresenta bons resultados em reações de Wittig-Horner, além de solubilizar completamente os sulfetos empregados. Primeiramente, utilizou-se NaH como base à temperatura ambiente, obtendo-se o produto após 24 h de reação, com relação de isômeros *E,Z/E,E* de 1/1,5 e em 78% de rendimento (Tabela 1, linha 1). Quando a reação foi realizada sob temperatura de refluxo, observou-se um pequeno decréscimo no rendimento mas um aumento na relação *E,Z/E,E* para 1/2,3, além da diminuição do tempo reacional para 5 h (Tabela 1, linha 2). Trocando-se a base para NaOMe, obteve-se o produto, após 24 h de reação, em apenas 45% de rendimento e com relação de isômeros inferior às obtidas com NaH (Tabela 1, linha 3). Utilizando novamente NaOMe, mas sob temperatura de refluxo, obteve-se após 5 h de reação 57% de rendimento e relação *E,Z/E,E* de 1/3,7 (Tabela 1, linha 4). Quando *n*-BuLi foi utilizado como base, obteve-se o produto após 24 h a t.a. em 70% de rendimento e com relação *E,Z/E,E* de 1/2,5 (Tabela 1, linha 5). Aumentando-se a temperatura para refluxo, obteve-se o produto após 3 h em 73% de rendimento e com relação de isômeros *E,Z/E,E* de 1/6 (Tabela 1, linha 6). Sendo assim, esta foi a condição reacional escolhida para a síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**, pois apesar do menor rendimento em relação ao uso de NaH, esta condição apresentou uma maior diastereosseletividade. É importante salientar que quando a condição testada foi a t.a., observou-se a formação de um intermediário, que posteriormente será discutido.

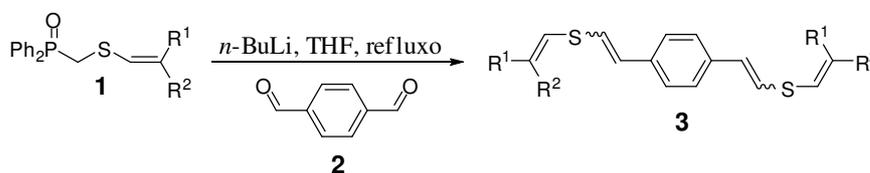
Tabela 1. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**

Linha	Base ^a	Temperatura	Tempo (h)	<i>EZ/EE</i> ^b	Rendimento (%) ^c
1	NaH	t.a.	24	1/1,5	78
2	NaH	refluxo	5	1/2,3	72
3	NaOMe	t.a.	24	1/1,3	45
4	NaOMe	refluxo	5	1/3,7	57
5	<i>n</i> -BuLi	t.a.	24	1/2,5	70
6	<i>n</i> -BuLi	refluxo	3	1/6	73

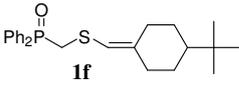
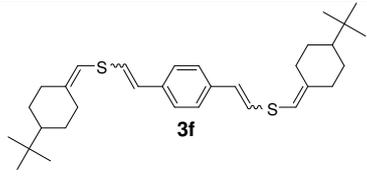
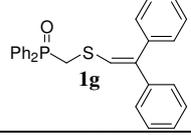
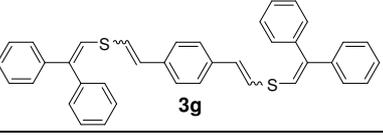
^a Utilizou-se 4 mmol de base ^b A relação *EZ/EE* foi determinada por RMN ¹H

^c Rendimentos dos produtos isolados

Após a otimização da reação entre o (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil) sulfeto (**1f**) e tereftaldeído (**2**) (Tabela 1, linha 6), estendeu-se o método a outros (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1**. Para todos os exemplos testados, os 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** foram obtidos em bons rendimentos e alta diastereosseletividade após 3-5 h de reação sob temperatura de refluxo (Tabela 2).

Tabela 2. Síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**

Linha	Sulfeto 1	Produto 3	Tempo (h)	<i>EZ/EE</i>	Rend. (%)
1			5	^a	74
2			5	1/4	76
3			4	1/7	80
4			4	1/2,5	73
5			3	1/6	86

6			3	1/6	73
7			5	1/4	57

^a Apenas o isômero *E,E* foi observado.

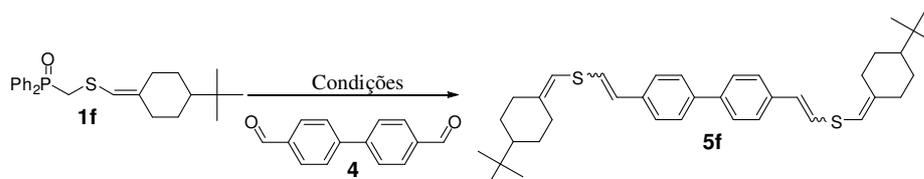
Após a otimização para a síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**, objetivou-se otimizar a reação entre um (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto **1** e bifenil-4,4'-dicarbaldeído (**4**), para a obtenção de 4,4-bis[(metiltio)vinil] bifenil **5**.

Inicialmente, utilizaram-se as mesmas condições reacionais testadas com o tereftaldeído (**1**), sendo que novamente o (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil)sulfeto (**1f**) foi o tiofosfinóxido escolhido. Primeiramente utilizou-se (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil) sulfeto (**1f**) (2,2 mmol), bifenil-4,4'-dicarbaldeído (**4**) (1 mmol) e NaH como base, mas observou-se que à temperatura ambiente, mesmo após 24 h, o produto não é formado (Tabela 3, linha 1). Testou-se então, nesta mesma condição, o emprego de HMPA como co-solvente, obtendo-se o produto após 24 h com relação de isômeros *E,Z/E,E* de 1/1,2 e em 72% de rendimento (Tabela 3, linha 2). Esta condição, apesar de fornecer um bom rendimento, não se mostra satisfatória, pois além do HMPA ser um reagente muito tóxico, o produto foi obtido com baixa diastereosseletividade. Tentou-se então aumentar a temperatura e evitar o uso do HMPA. Aumentando-se a temperatura para refluxo, obteve-se o produto com rendimento de 82% após 5 h e com relação *E,Z/E,E* de 1/5 (Tabela 3, linha 3). Apesar de o resultado anterior ser satisfatório, testou-se mais algumas condições, como o uso de tolueno como solvente e *t*-BuOK como base, e um resultado bastante curioso foi observado: obteve-se o isômero *E,Z* (produto cinético) como produto principal, devido, possivelmente, à rapidez com que a reação ocorreu (Tabela 3, linha 4). Trocando-se a base para NaOMe, e novamente utilizando o THF como solvente, obteve-se o produto em 72% de rendimento e com relação de isômeros *E,Z/E,E* de 1/5, sendo que foram necessárias 24 h de reação pois observou-se, assim como na otimização dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**, a formação de um intermediário (Tabela 3, linha 5). Observando-se os resultados, optou-se por testar esta mesma reação em temperatura de refluxo, pois como já foi descrito⁴⁶ e observado neste trabalho, o aumento de temperatura mostra-se bastante efetivo no aumento da

⁴⁶ Thompson, S. K.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3386.

diastereosseletividade. Sob temperatura de refluxo obteve-se o produto após 3 h de reação com 80% de rendimento e relação *E,Z/E,E* de 1/12 (Tabela 3, linha 6) e como esta condição se mostrou satisfatória não realizou-se o teste utilizando *n*-BuLi como base. Sendo assim a condição escolhida para síntese dos 4,4-bis[(metiltio)vinil] bifenil **5** é NaOMe como base, THF como solvente e temperatura de refluxo.

Tabela 3. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 4,4-bis[(metiltio)vinil] bifenil **5**



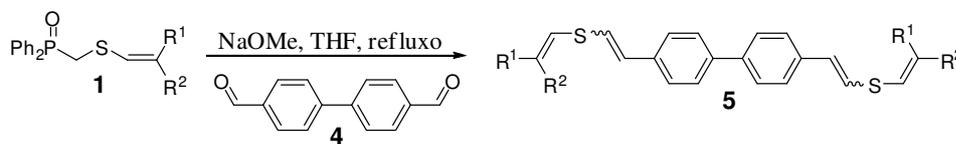
Linha	Base ^a	Solvente ^b	Temperatura	Tempo (h)	<i>EZ/EE</i> ^d	Rendimento (%) ^e
1	NaH	THF	t.a.	24	-	-
2	NaH	THF ^c	t.a.	24	1/1,2	72
3	NaH	THF	refluxo	5	1/5	82
4	<i>t</i> -BuOK	Tolueno	t.a.	1	1/0,5	60
5	NaOMe	THF	t.a.	24	1/5	72
6	NaOMe	THF	refluxo	3	1/12	80

^a Utilizou-se 4 mmol de base ^b Utilizou-se 20 mL de solvente ^c 1 mL de HMPA foi adicionado ao meio reacional

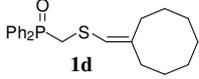
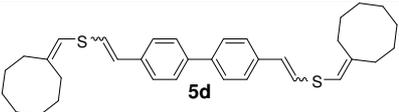
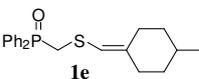
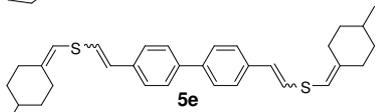
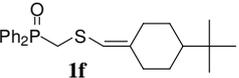
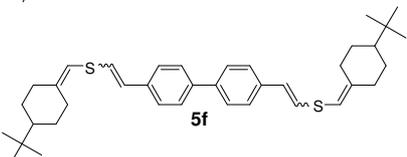
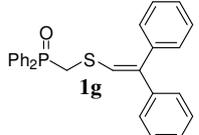
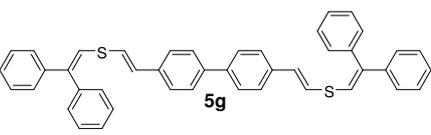
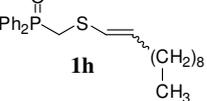
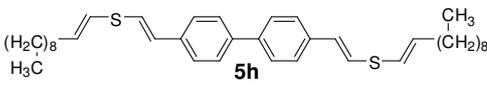
^d A relação *EZ/EE* foi determinada por RMN ¹H ^e Rendimentos dos produtos isolados

Após a otimização da reação entre o (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil) sulfeto (**1f**) e o bifênil-4,4'-dicarbaldeído (**4**) (Tabela 2, linha 6), estendeu-se o método a outros (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1**, sendo que em todos os exemplos testados, os 4,4-bis[(metiltio)vinil] bifenil **5** foram obtidos em bons rendimentos e alta diastereosseletividade após 3-5 h de reação sob temperatura de refluxo (Tabela 4).

Tabela 4. Síntese dos 4,4-bis[(metiltio)vinil] bifenil **5**



Linha	Sulfeto 1	Produto 5	Tempo (h)	<i>EZ/EE</i>	Rend. (%)
1			4	^a	68
2			4	1/10	80
3			5	1/6	77

4			4	1/6	80
5			3	1/5	78
6			3	1/12	80
7			4	^a	80
8			3	^b	58

^a Apenas o isômero *E,E* foi observado^b Apenas o isômero *E,E/E,E* foi observado

3.3.2. Apresentação dos Dados Espectrais

3.3.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H) do composto 3c

A metodologia utilizada para a síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** levou à formação dos produtos como mistura de isômeros *Z,E* e *E,E*, com formação preferencial do isômero *E,E* (produto termodinâmico). A relação diastereoisomérica foi determinada por RMN ¹H. A seguir, a título de exemplo, o espectro de RMN ¹H do composto **3c** será discutido (Figura 1).

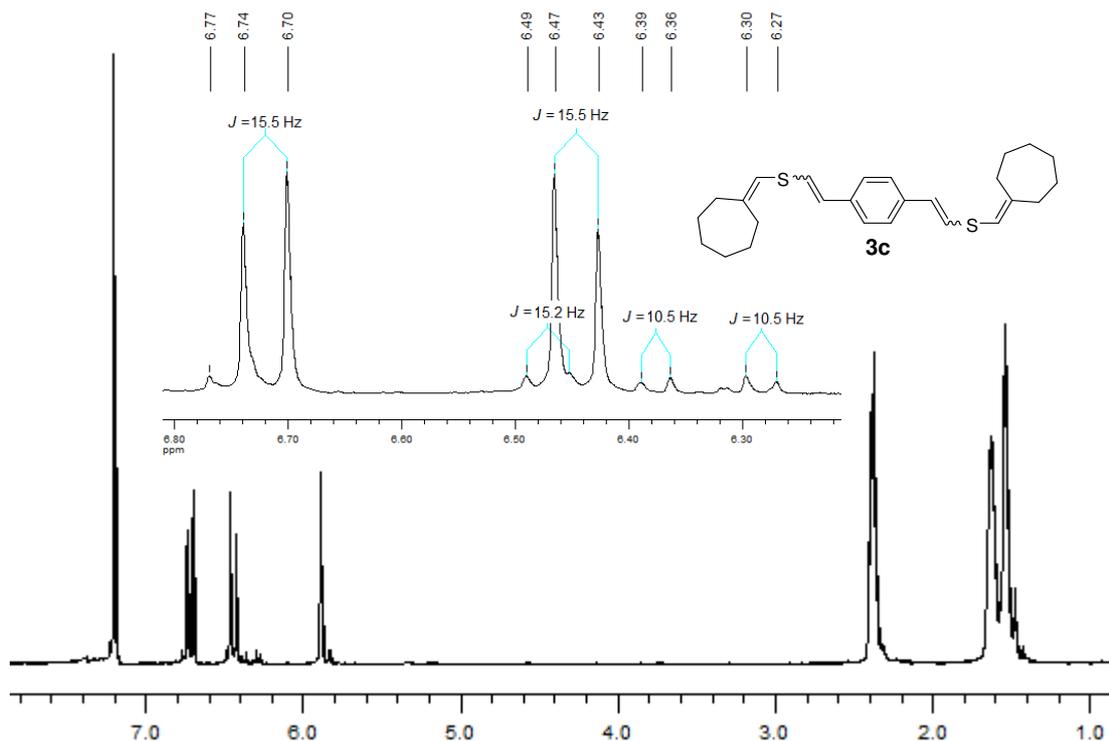


Figura 1: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **3c**.

Como se pode observar na Figura 1, espectro de RMN ^1H do composto **3c**, o espectro apresenta em 1,49-1,69 ppm e 2,35-2,43 ppm dois multipletos referentes aos hidrogênios alifáticos dos cicloheptanos. Observa-se também em 5,89 ppm um singlete com integral relativa a 2H, referente aos hidrogênios da dupla trissubstituída e, centrados em 6,45 e 6,72 ppm, dois dubletos com constantes de acoplamento $J = 15,5$ Hz referentes aos hidrogênios vinílicos do produto principal, o isômero *E,E*. Na expansão podemos ver três dubletos referentes ao isômero *E,Z*, dois com constantes de acoplamento de 10,5 Hz e um com constante de 15,2 Hz. Pode-se ver, ainda, em 7,20 ppm, um singlete referente aos 4 hidrogênios pertencentes ao anel aromático do produto majoritário, o isômero *E,E*.

3.3.2.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H) do composto **5e**

No espectro de RMN ^1H do composto **5e** (Figura 2), pode-se observar, centrado em 0,92 ppm, um duplete com $J = 6,6$ Hz referente ao acoplamento entre os hidrogênios da metila com o hidrogênio vizinho (integral relativa a 6H). Na região entre 0,97-2,91 ppm observa-se sete multipletos referentes aos demais hidrogênios alifáticos presentes neste composto.

Observa-se também, em 5,85 ppm, um singlete referente aos hidrogênios da dupla trissubstituída e, centrados em 6,48 e 6,78 ppm, dois dubletos com constantes de acoplamento $J = 15,5$ Hz referentes aos hidrogênios vinílicos do produto principal, o isômero *E,E*. O espectro apresenta ainda dois dubletos centrados em 7,33 e 7,51 ppm com constantes de acoplamento $J = 8,3$ Hz referentes, cada um, a 4 hidrogênios dos anéis aromáticos.

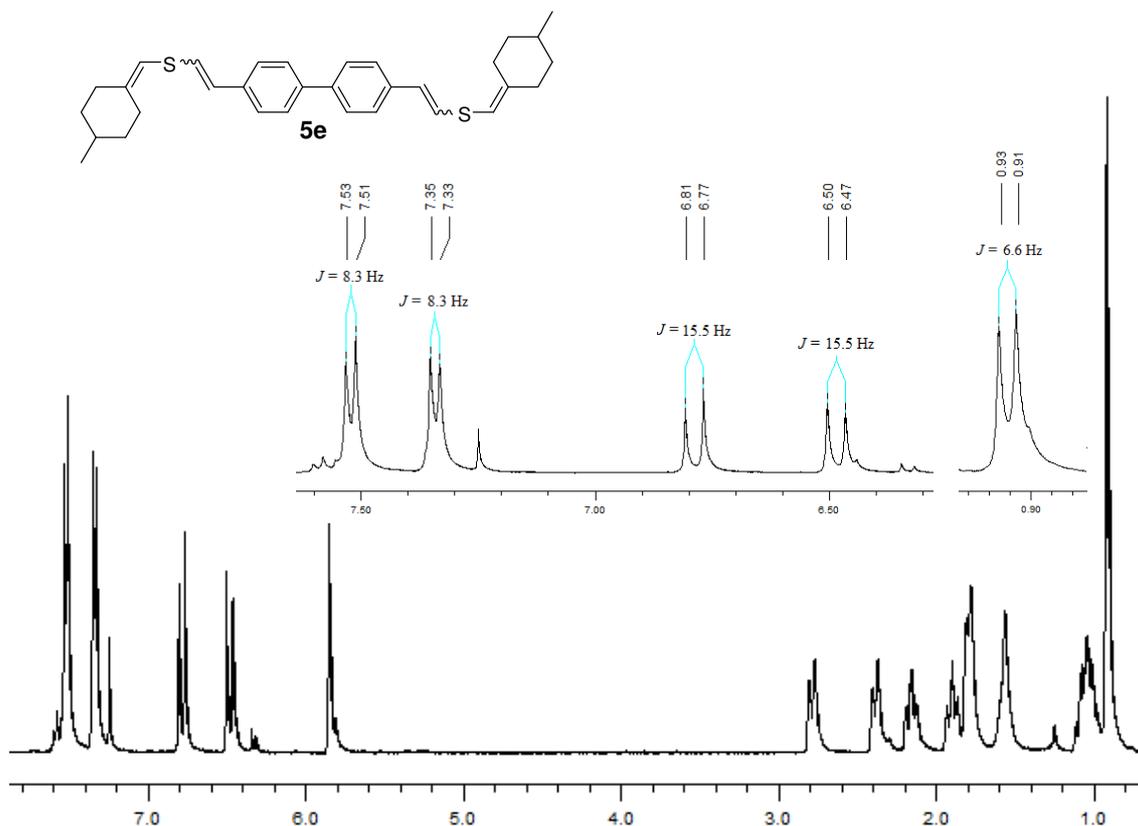


Figura 2: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **5e**.

3.3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C) do composto **3a**

Os espectros de RMN ^{13}C confirmam a formação dos produtos esperados, através da confirmação do número de carbonos presentes nas moléculas.

Os espectros de RMN ^{13}C dos 1,4-bis[(metileno)vinil]benzenos **3** apresentaram como principais características, sinais em duas regiões: entre 109 e 151 ppm, relativos aos carbonos vinílicos e aromáticos e, acima de 50 ppm, referentes aos carbonos alifáticos.

Na Figura 3, espectro de RMN ^{13}C do composto **3a**, destacam-se quatro sinais referentes aos carbonos alifáticos, um sinal em 109,4 ppm referente ao carbono vinílico 5 e um sinal em 125,7 ppm referente aos 4 carbonos terciários do anel aromático. Observa-se também, os sinais referentes aos carbonos vinílicos 4 e 3, estes situados em 124,0 e 126,1

ppm. O espectro apresenta ainda, dois sinais referentes aos carbonos quaternários 2 e 6, sinais estes situados em 136,6 e 150,1 ppm, respectivamente.

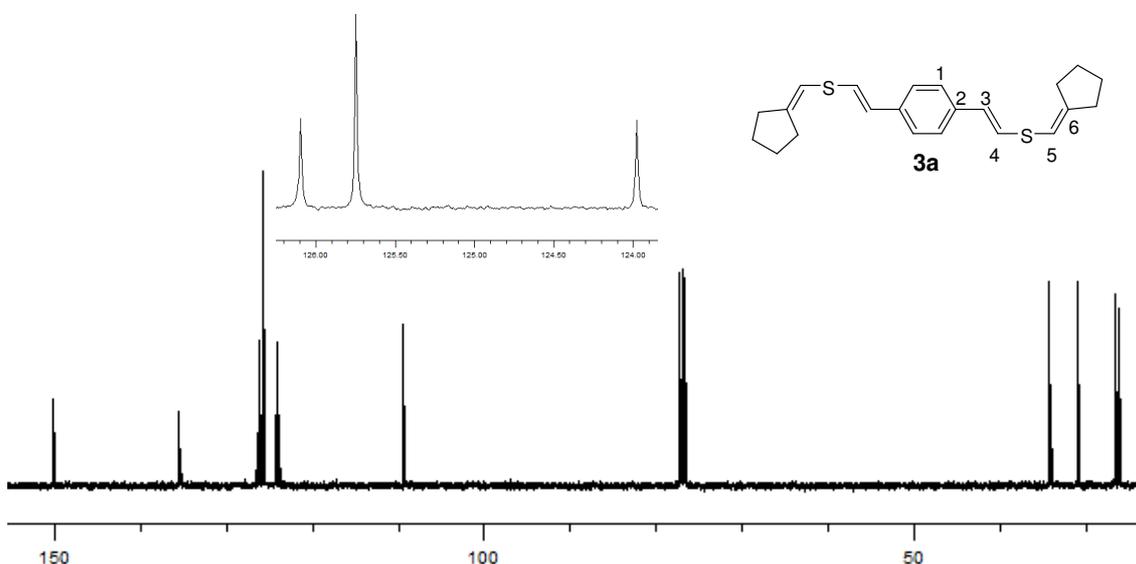


Figura 3: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto 3a.

3.3.2.4. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (¹³C) do composto 5d

Assim como nos 1,4-bis(metiltio)vinilbenzenos **3**, os espectros de RMN ¹³C dos 4,4-bis(metiltio)vinilbifenil **5** apresentaram como principais características, sinais em duas regiões: entre 119 e 151 ppm, relativos aos carbonos vinílicos e aromáticos e, acima de 48 ppm, referentes aos carbonos alifáticos.

Na Figura 4, espectro de RMN ¹³C do composto **5d**, destacam-se, entre 26,7 e 37,5 ppm sete sinais referentes aos 14 carbonos alifáticos, um sinal em 114,5 referente ao carbono 7 e dois sinais em 125,9 e 126,9 ppm referentes aos carbonos 2 e 3, respectivamente. Observa-se também os sinais referentes aos carbonos vinílicos 5 e 6, estes situados em 124,6 e 126,2 ppm. O espectro apresenta ainda, três sinais referentes aos carbonos quaternários 1, 4 e 8, sinais estes situados em 147,9, 136,0 e 138,9 ppm respectivamente.

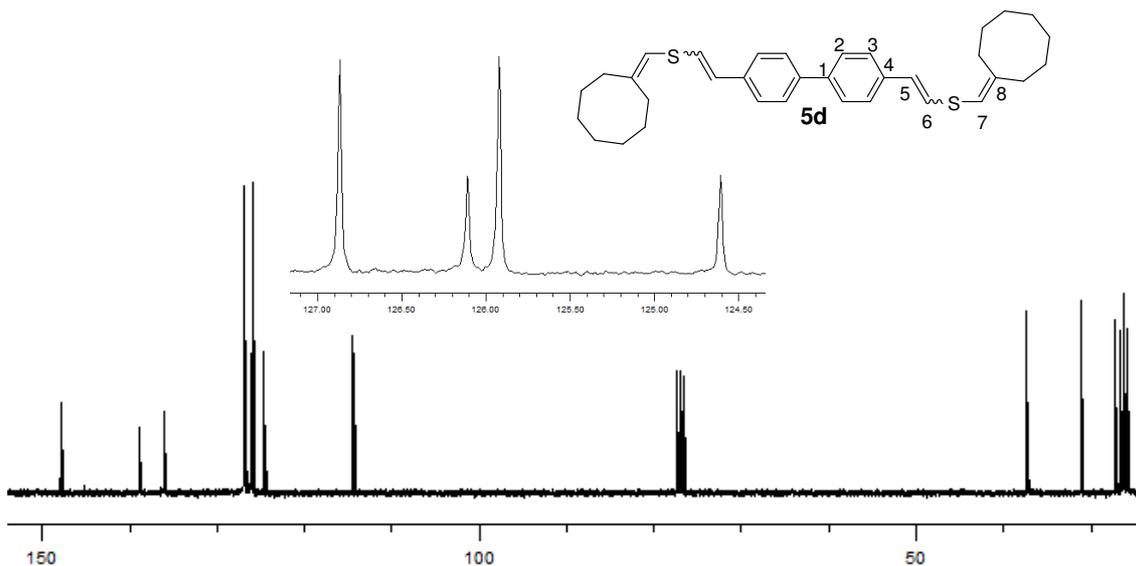


Figura 4: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **5d**.

3.3.3. Estudos fotofísicos dos compostos sintetizados

A luminescência é a emissão de radiação ultravioleta, visível ou infravermelho a partir de uma espécie eletronicamente excitada. A palavra luminescência, que vem do latim (*Lumen* = Luz) foi introduzida pelo físico Eilhardt Wiedemann em 1888 para descrever “todos os fenômenos da luz que não são exclusivamente condicionados pelo aumento da temperatura”, fazendo oposição à incandescência.

Fluorescência e fosforescência são casos particulares da luminescência, mas ambas são originadas da absorção de luz, como pode ser observado na Figura 5. A absorção de luz (fótons) por uma molécula induz a passagem de elétrons do nível fundamental S_0 para um nível excitado S_2 . No estado excitado a molécula está energeticamente instável, sendo assim este elétron deve voltar para o estado fundamental e isto é alcançado de duas maneiras:

Fluorescência:

- A molécula no estado excitado S_2 dissipa uma parte de sua energia até alcançar o estado excitado de menos energia S_1
- A partir do estado excitado S_1 a molécula pode atingir o estado fundamental S_0 através da emissão de um fóton e essa energia emitida é chamada de fluorescência.

Fosforescência:

- Ocorre a conversão do estado excitado S_1 para o estado excitado T_2 , seguido de dissipação de energia para alcançar o estado de menor energia T_1 .

- A partir do estado excitado T_1 a molécula pode atingir o estado fundamental S_0 através da emissão de um fóton e essa energia emitida é chamada de fosforescência.⁴⁷

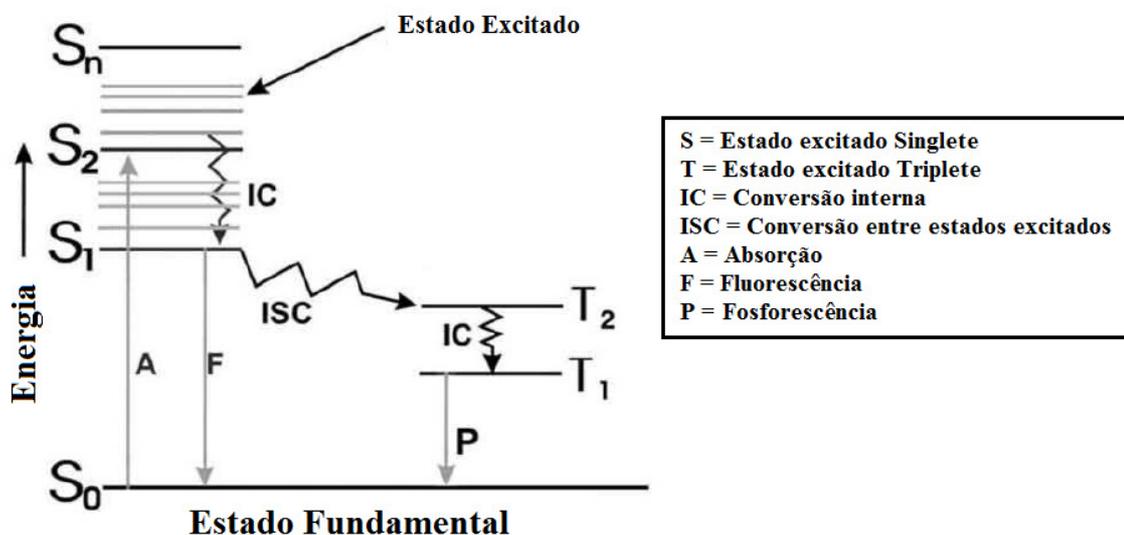
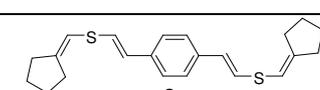
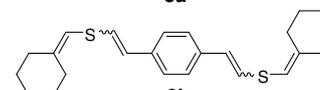
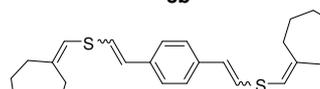
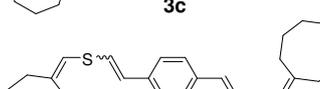


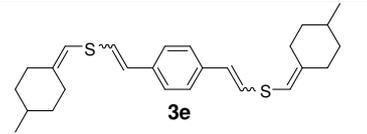
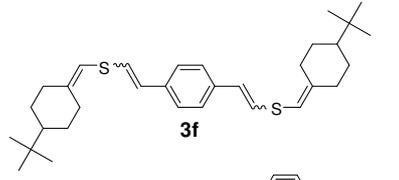
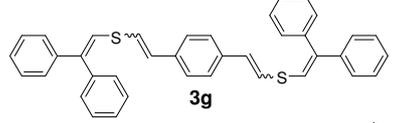
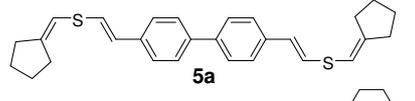
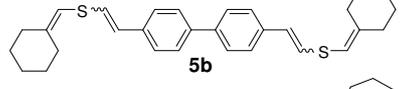
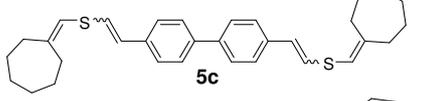
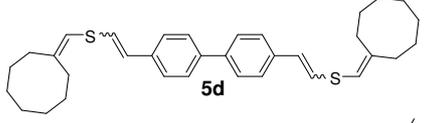
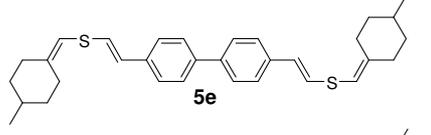
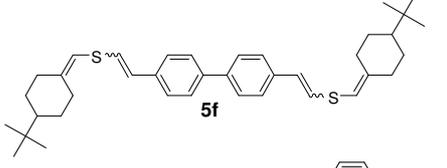
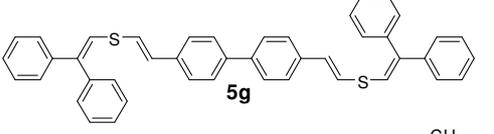
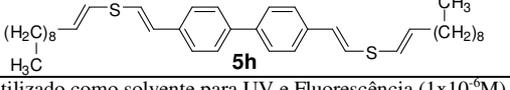
Figura 5: Diagrama de Perrin-Jablonski ou diagrama das transições eletrônicas

As moléculas que absorvem fótons são chamadas cromóforos e como os 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5** possuem características de cromóforos conhecidos decidiu-se estudar as propriedades luminescentes desta classe de compostos e o fenômeno da fluorescência pôde ser observado (Tabela 5).

Tabela 5. Dados de Fluorescência dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5**

Linha	Produto	UV-vis	Fluorescência	
		$\lambda_{\max}/\text{nm}(\log \epsilon)$	Excitação (λ_{\max}/nm)	Emissão (λ_{\max}/nm)
1	 3a	352 (4,85)	347	420
2	 3b	350 (4,90)	347	418
3	 3c	352 (4,49)	351	418
4	 3d	353 (5,72)	349	422

⁴⁷ Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim 2002.

5	 3e	351 (4,83)	347	416
6	 3f	351 (5,22)	351	421
7	 3g	365 (5,22)	364	429
8	 5a	351 (4,79)	347	428
9	 5b	351 (4,83)	346	427
10	 5c	351 (4,72)	345	429
11	 5d	352 (4,79)	345	429
12	 5e	347 (5,24)	348	427
13	 5f	349 (4,70)	345	428
14	 5g	363 (4,95)	362	431
15	 5h	345 (4,50)	345	420

^aCH₂Cl₂ foi utilizado como solvente para UV e Fluorescência (1x10⁻⁶M)

Como pode ser observado na tabela acima, todos os compostos apresentaram fluorescência, sendo que o comprimento de onda de excitação está entre 345 e 364 nm e o comprimento de onda de emissão apresenta-se entre 416 a 431nm. Podemos observar também (Tabela 5, Figura 6) que todos os compostos testados seguem a Lei de Stokes, que diz que a energia absorvida por um cromóforo no estado fundamental é sempre maior que a energia emitida, característica que pode ser observada também no diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 5), onde vemos que ocorre uma pequena perda de energia durante a transição entre os estados excitados.

A energia E é igual a:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (\text{Equação 1})$$

Onde h , ν , c e λ são respectivamente a constante de Plank, a frequência da onda eletromagnética, a velocidade e o comprimento de onda.

A energia de absorção é:

$$E_a = h \cdot c / \lambda_a \quad (\text{Equação 2})$$

E a energia de emissão é:

$$E_{em} = h \cdot c / \lambda_{em} \quad (\text{Equação 3})$$

Através das equações, concluímos que $E_{em} < E_a$, fazendo com que $\lambda_{em} > \lambda_a$, fenômeno que pode ser observado na Figura 6. Esta diferença entre as duas bandas chama-se deslocamento de Stokes e depende da estrutura do cromóforo.

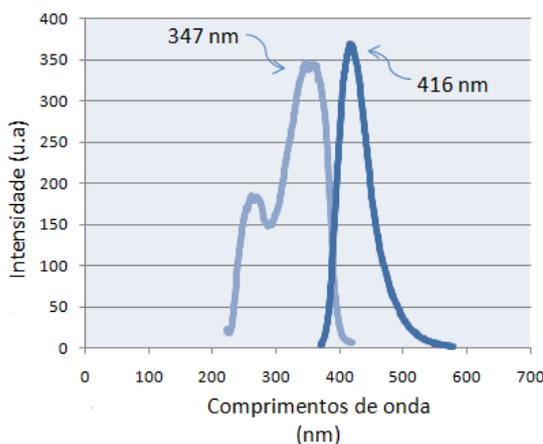


Figura 6: Excitação ($\lambda_a = 347$ nm) e Emissão ($\lambda_{em} = 416$ nm) do composto **3e**

Dando continuidade ao estudo das propriedades fotofísicas dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5** e sabendo que as bandas de absorção e emissão podem mudar com a polaridade do solvente,⁴⁷ investigou-se essa dependência, realizando o experimento de fluorescência com o composto **3f** e **5f** utilizando como solvente além do diclorometano, acetato de etila e dimetilformamida. Como nenhuma mudança foi observada, concluiu-se que a polaridade do solvente não interfere nos valores de excitação e emissão dessa classe de compostos, devido principalmente a baixa polaridade destes.

Outro experimento realizado foi o de excitar a amostra em diferentes comprimentos de onda, obtendo-se um gráfico tridimensional (Figura 7), destacando o comprimento de onda no

qual ocorre a emissão máxima, sendo que para o composto **5f**, o experimento confirma o máximo de emissão quando o composto é excitado no comprimento de onda de 345 nm.

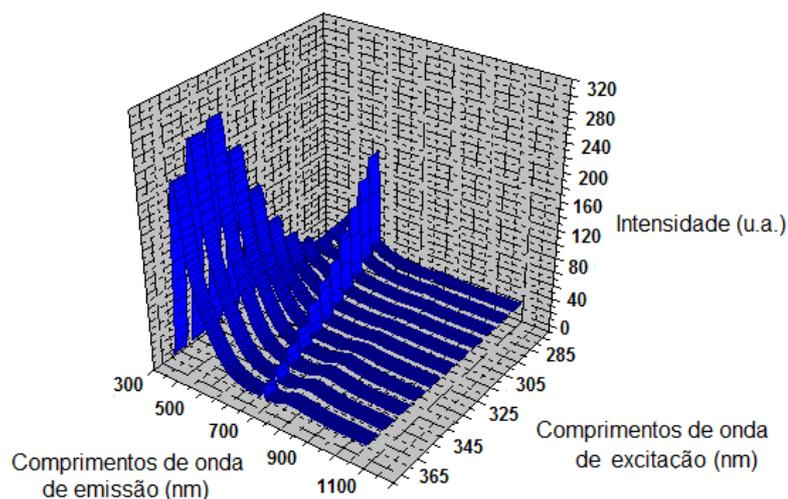


Figura 7: Gráfico tridimensional de emissão do composto **5f** quando excitado em diversos comprimentos de onda

A presença de fluorescência é uma característica interessante pois é um indicativo de que os compostos deste tipo podem possuir propriedades eletroluminescentes (emissão de luz pela passagem de corrente elétrica) e, desta forma, poderiam ser aplicados como diodos orgânicos emissores de luz.

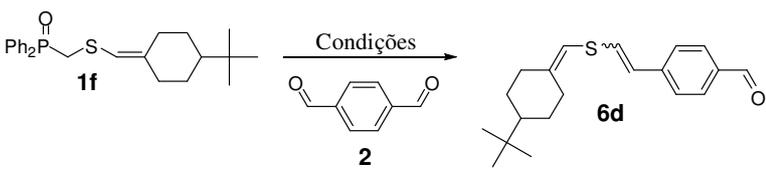
3.4 Síntese de 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos

Durante a síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5**, observou-se, quando a condição testada foi a temperatura ambiente, a formação de um intermediário, e dessa observação surgiu o estudo para a obtenção deste intermediário como produto principal, obtendo-se novos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6** e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**. Estes compostos são muito interessantes devido a sua versatilidade sintética, podendo participar, inclusive, de novas reações de Wittig.

3.4.1. Otimização das condições reacionais e apresentação dos resultados

Baseado nos testes realizados para a obtenção da melhor condição para a síntese dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**, iniciou-se a otimização para a reação entre um (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto **1** e tereftaldeído (**2**) para a obtenção de 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6**. Utilizou-se, inicialmente, 0,5 mmol de (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil) sulfeto (**1f**), 0,5 mmol de tereftaldeído (**2**) e 10 mL de THF como solvente. O primeiro teste foi realizado com *n*-BuLi, pois foi a base que propiciou maior diastereosseletividade anteriormente (Tabela 1, linha 6). Observou-se, no entanto, que com essa condição, mesmo a t.a., ocorre a formação direta do composto **3f**, com consumo total de **1f** (Tabela 6, Linha 1). Testou-se então o emprego de NaH, e após 5 h a t.a., obteve-se o produto em 47% de rendimento e com relação *E/Z* de 1/1,2 (Tabela 6, linha 2). Posteriormente testou-se a reação com NaOMe e, após 4 h de reação a t.a., obteve-se o produto com 52% de rendimento e relação *E/Z* de 1/1,5 (Tabela 6, linha 3).

Durante os testes observou-se que utilizando quantidades equimolares dos materiais de partida ocorre a formação, além do produto desejado, do composto simétrico **3f**, consumindo assim o tereftaldeído (**2**) e diminuindo o rendimento da reação. Tentou-se então, utilizando a melhor condição reacional obtida (Tabela 6, linha 3), aumentar a quantidade de tereftaldeído (**2**) para 0,75 mmol, e obteve-se o produto em 67% de rendimento e relação *E/Z* de 1/1,5 (Tabela 6, linha 4). Testou-se esta mesma condição com aumento de temperatura para 40°C, e observou-se novamente a formação do composto **3f**. Sendo assim, a melhor condição encontrada para a síntese de 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6** envolve a reação de 0,5 mmol de (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto **1**, 0,75 mmol de tereftaldeído (**2**) e 1,0 mmol de NaOMe como base à temperatura ambiente (Tabela 6, linha 4). É importante salientar que este excesso de tereftaldeído pode ser recuperado durante o processo de purificação por cromatografia em coluna, assim como o (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto **1** restante.

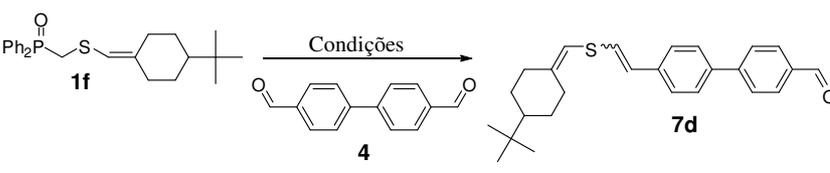
Tabela 6. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6**


Linha	Base ^a	Tempo (h)	Z/E ^b	Rendimento (%) ^c
1	BuLi	3	-	-
2	NaH	5	1/1,2	47
3	NaOMe	4	1/1,5	52
4 ^d	NaOMe	4	1/1,5	67

^a Utilizou-se 1 mmol de base ^b A relação Z/E foi determinada por RMN ¹H
^c Rendimentos dos produtos isolados ^d Reação com 0,75 mmol de **2**

Após a otimização da reação para a síntese dos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6**, objetivou-se otimizar a reação entre um (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto **1** e bifenil-4,4'-dicarbaldeído (**4**), para a obtenção de 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**.

Utilizando-se (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil) sulfeto (**1f**) (0,5 mmol), bifenil-4,4'-dicarbaldeído (**4**) (0,5 mmol) e NaH como base, observou-se que, à temperatura ambiente, mesmo após 24 h, não ocorre a formação do produto (Tabela 7, linha 1), assim como observado para o composto **5f** (Tabela 2, linha 1). Trocando-se a base para NaOMe e novamente utilizando o THF como solvente, obteve-se o produto, após 5 h de reação, em 50% de rendimento e com relação de isômeros Z/E de 1/5 (Tabela 7, linha 2). Tendo em vista que para esta reação foi observada a formação do produto **5f**, realizou-se novamente o teste com excesso de aldeído, e como no caso anterior, observou-se aumento de rendimento, para 57%, mas sem aumento da diastereosseletividade (Tabela 7, linha 3). Sendo assim, a melhor condição encontrada para a síntese de 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7** envolve a reação entre 0,5 mmol de (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto **1**, 0,75 mmol de bifenil-4,4'-dicarbaldeído (**4**) e 1,0 mmol de NaOMe como base à temperatura ambiente (Tabela 7, linha 3).

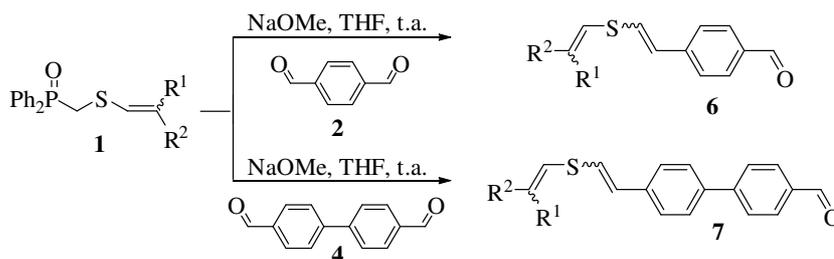
Tabela 7. Otimização das condições reacionais para a síntese dos 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**


Linha	Base ^a	Tempo (h)	Z/E ^b	Rendimento (%) ^c
1	NaH	24	-	-
2	NaOMe	5	1/5	50
3 ^d	NaOMe	5	1/5	57

^a Utilizou-se 1 mmol de base ^b A relação Z/E foi determinada por RMN ¹H
^c Rendimentos dos produtos isolados ^d Reação com 0,75 mmol de **4**

Após a otimização da reação entre o (difenilfosfinoil)metil((4-*tert*-butilciclohexilideno)metil) sulfeto (**1f**) e os aldeídos **2** e **4**, estendeu-se o método a outros (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1**. Os 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6** foram obtidos em bons rendimentos, porém com baixa diastereosseletividade. Já os 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7** foram obtidos em rendimentos menores mas com maior diastereosseletividade. Estes resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Síntese de 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6** e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**



Linha	Sulfeto 1	Aldeído	Produto 3	Tempo (h)	Z/E ^a	Rend. (%)
1		2		5	1/2	65
2		2		4	1/2	68
3		2		4	1/2	67
4		2		4	1/1,5	67
5		2		3	1/1,7 ^b	70
6	1b	4		5	1/8	52
7		4		4	1/5	50
8	1e	4		4	1/8	58
9	1f	4		5	1/5	57
10		4		4	1/2 ^b	57

^a A relação Z/E foi determinada por RMN ¹H ^b Relação ZE/EE

3.4.2. Apresentação dos Dados Espectrais

3.4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H) do composto **6b**

No espectro de RMN ^1H do composto **6b** (Figura 8) observa-se dois multipletos entre 1,53 e 2,34 ppm referentes aos hidrogênios alifáticos e em 5,81 e 5,85 ppm observa-se os picos referentes ao hidrogênio da dupla trissubstituída dos isômeros *Z* e *E*, respectivamente.

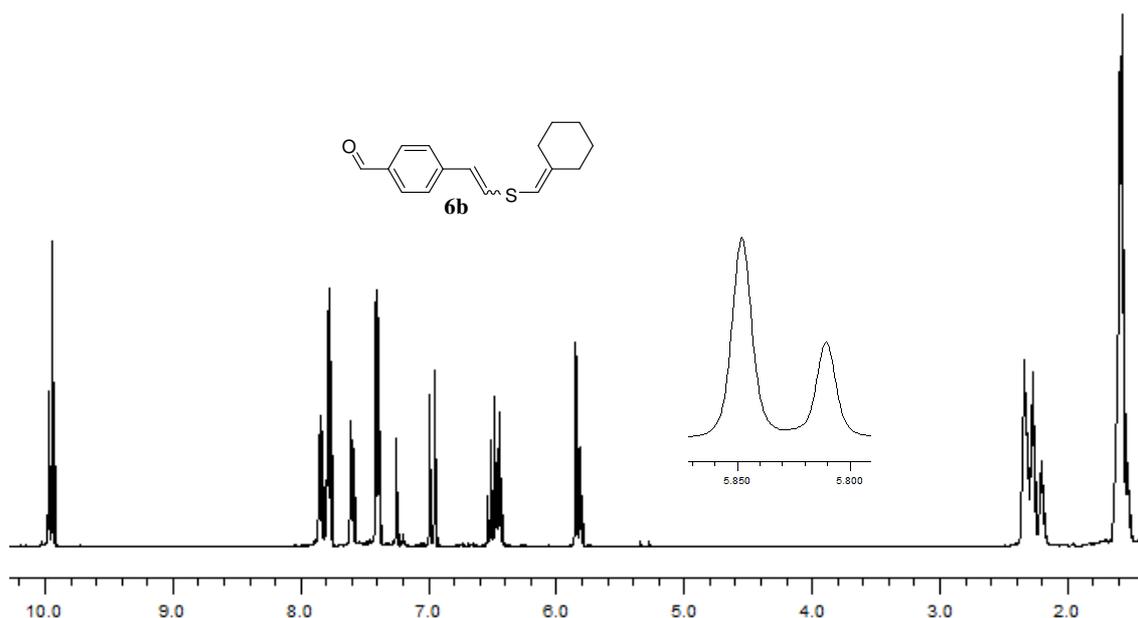


Figura 8: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **6b**.

Na ampliação do espectro de RMN ^1H do composto **6b** (Figura 9), podemos observar a presença de dois dubletos com constantes de acoplamento de $J = 10,8$ Hz referentes aos hidrogênios vinílicos do isômero *Z*, e dois dubletos com constantes de acoplamento de $J = 15,5$ Hz referentes aos hidrogênios vinílicos do isômero *E*. Observa-se também a presença de quatro dubletos com constantes de acoplamento $J = 8,2$ Hz referentes aos hidrogênios aromáticos, sendo que os dois dubletos maiores em 6,46 e 6,97 ppm pertencem ao isômero *E*, e os dois dubletos menores em 7,60 e 7,85 ppm pertencem ao isômero *Z*.

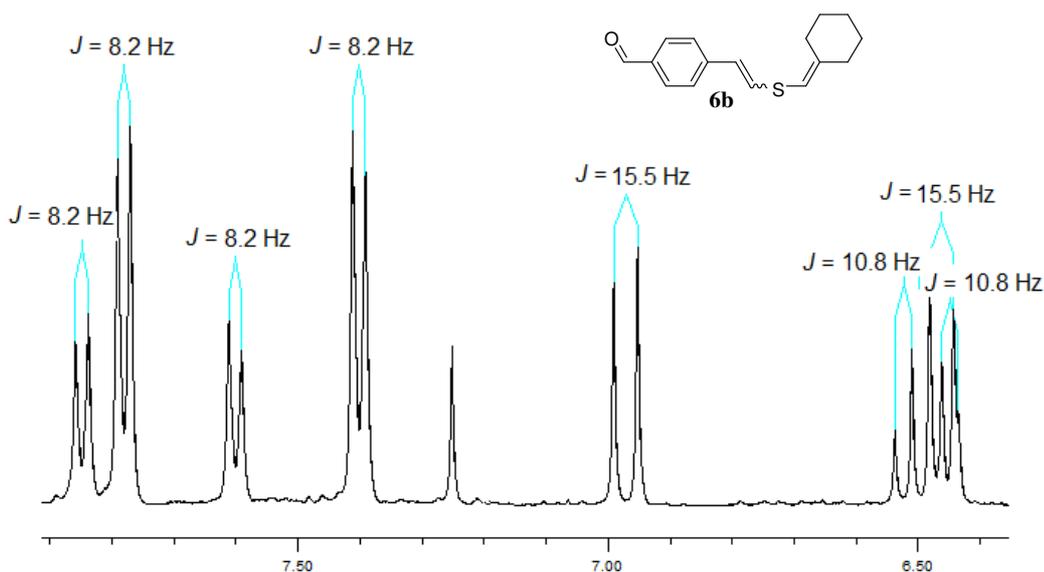


Figura 9: Ampliação do espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **6b**.

No espectro de RMN ^1H do composto **6b** (Figura 8), observa-se ainda dois singletos referentes ao hidrogênio do grupo aldeído, um em 9,94 e outro em 9,97 ppm, sendo o primeiro do isômero *E* e o segundo do isômero *Z*.

3.4.2.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H) do composto **7b**

No espectro de RMN ^1H do composto **7b** (Figura 10), podemos observar três multipletos entre 1,50 e 2,42 ppm referentes aos 24 hidrogênios alifáticos. Observa-se também em 5,92 ppm o singlete referente ao hidrogênio da dupla trissubstituída.

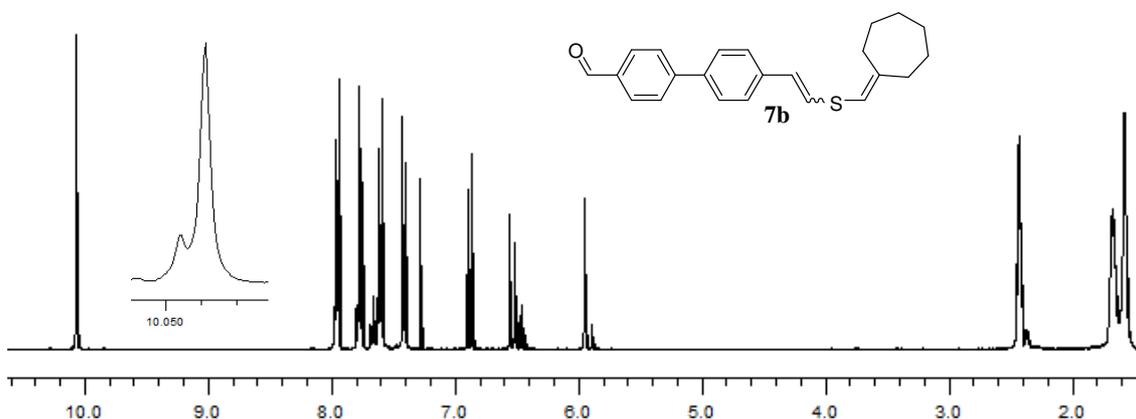


Figura 10: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7b**.

Na região entre 6 e 8 ppm, podemos observar na ampliação do espectro (Figura 11), dois dubletos centrados em 6,51 e 6,55 ppm com constantes de acoplamento $J = 15,5$ Hz referentes aos hidrogênios vinílicos, além de um dubleto com constante de acoplamento $J = 10,8$ Hz referente a um dos hidrogênios vinílicos do isômero *Z*. Vê-se também 4 dubletos entre 7,3 e 8,8 ppm, com constantes de acoplamento $J = 8,3$ Hz referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos e um dubleto com constante de acoplamento $J = 8,5$ Hz referente a um hidrogênio do anel aromático do produto minoritário, o isômero *Z*.

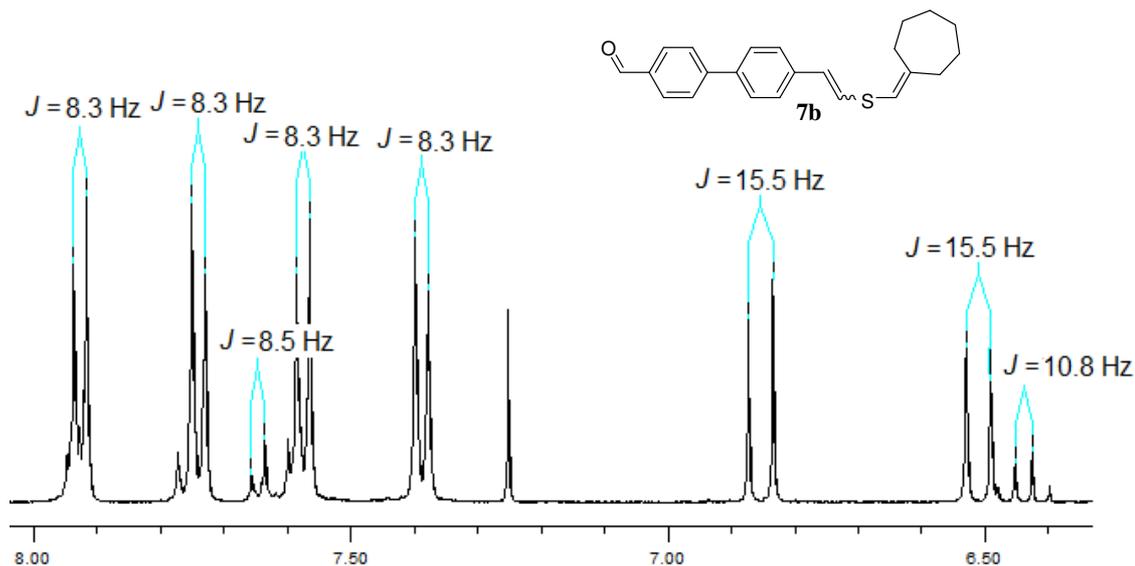


Figura 11: Ampliação do espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7b**.

No espectro de RMN ^1H do composto **7b** (Figura 10) observa-se ainda, em 10,04 ppm, a presença de um singlete com integral relativa a 1H pertencente ao hidrogênio do aldeído do isômero *E*, e um singlete menor referente ao isômero *Z*.

3.4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C) do composto **6d**

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 12) do composto **6d**, pode-se observar que os carbonos alifáticos dos dois diastereoisômeros *E* e *Z* aparecem na mesma região, sete picos em 27,6; 28,0; 28,9; 30,4; 32,4; 36,5 e 48,0 ppm. Mas devido a esta baixa estereosseletividade na síntese dos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6**, se fez necessária a realização de um experimento de RMN por correlação ^1H - ^{13}C , o HMQC (Figura 13), para identificar os carbonos vinílicos pertencentes a cada um dos isômeros *Z* e *E*.

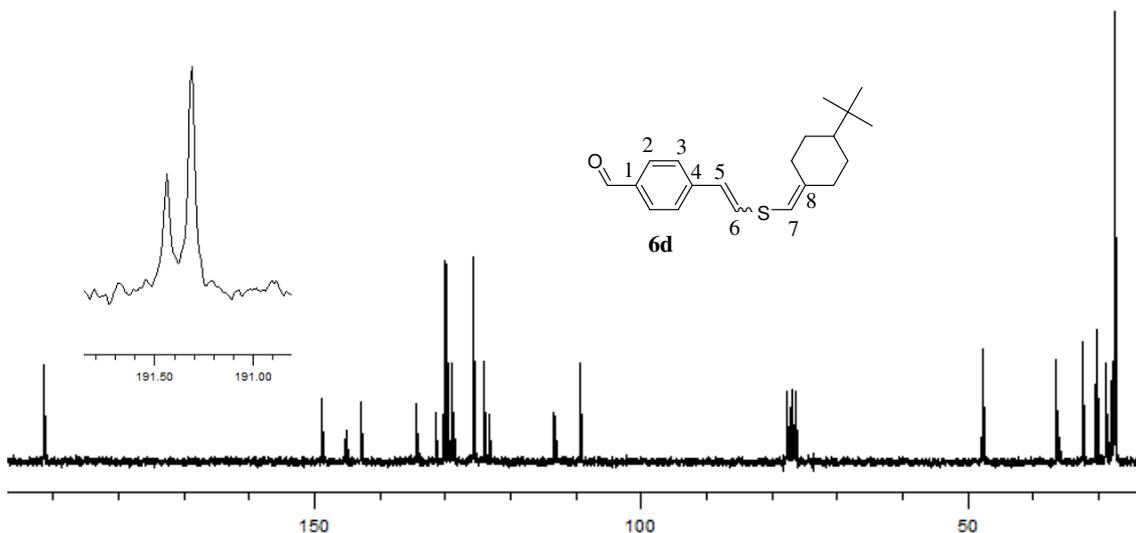


Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **6d**.

Correlacionando ^1H e ^{13}C , podemos identificar claramente os carbonos pertencentes a cada diastereoisômero (Figura 13). Em 109,3 ppm observamos o carbono 7 e em 113,3 ppm o carbono 7'. Destaca-se também, em 124,0 e 129,7 ppm dois sinais relativos aos carbonos 5 e 6 e em 123,3 e 131,4 ppm dois sinais relativos aos carbonos 5' e 6'. Em 125,6 e 130,2 ppm observamos os carbonos 2 e 3 pertencentes ao anel aromático.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 12) também podemos observar os carbonos quaternários 1, 4 e 8 situados em 134,4, 142,8 e 148,8 e os carbonos da carbonila, localizados em 191,5 ppm, para o isômero *E* e 192,6 ppm, para o isômero *Z*.

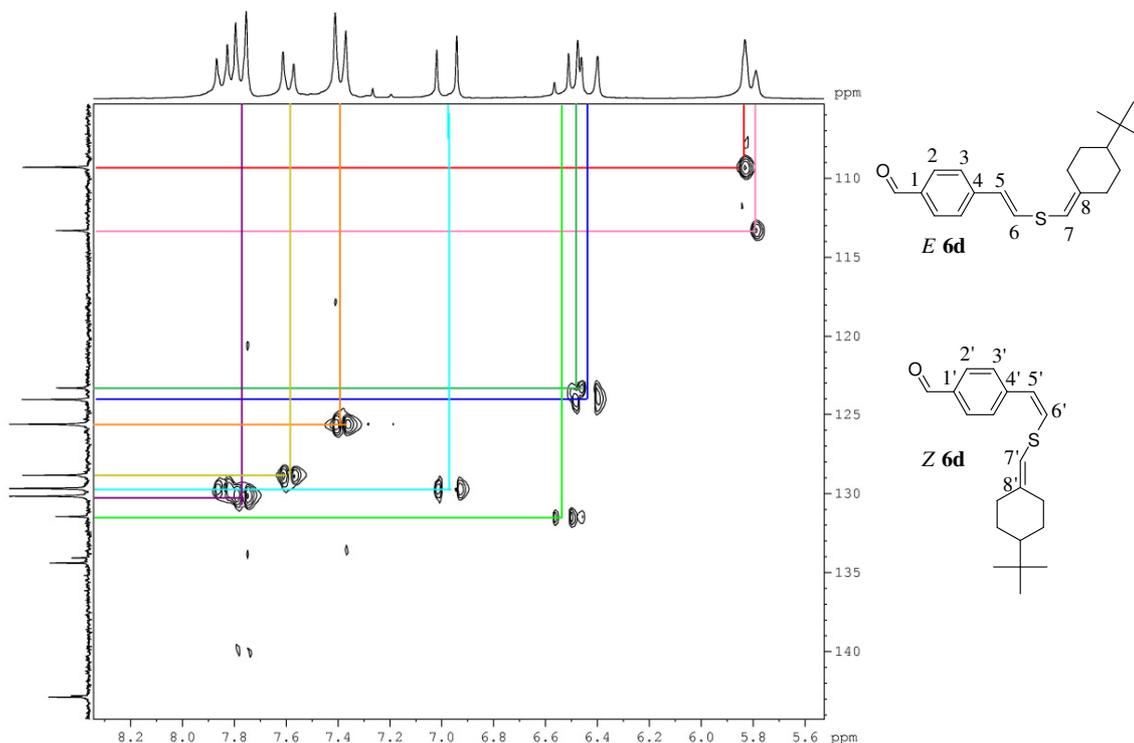


Figura 13: Ampliação do espectro de HMQC (200 MHz) do composto **6d**.

3.4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C) do composto **7c**

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C dos 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**, observou-se sinais em três regiões: em 190 ppm, o sinal referente ao carbono do aldeído, entre 148 e 110 ppm, sinais relativos aos carbonos vinílicos e aromáticos e, acima de 48 ppm, sinais referentes aos carbonos alifáticos.

Na Figura 14, espectro de RMN ^{13}C do composto **7c**, podemos observar 6 sinais entre 21,8 e 36,3 ppm referentes aos carbonos alifáticos e em 110,6 ppm observamos o sinal referente ao carbono terciário 11.

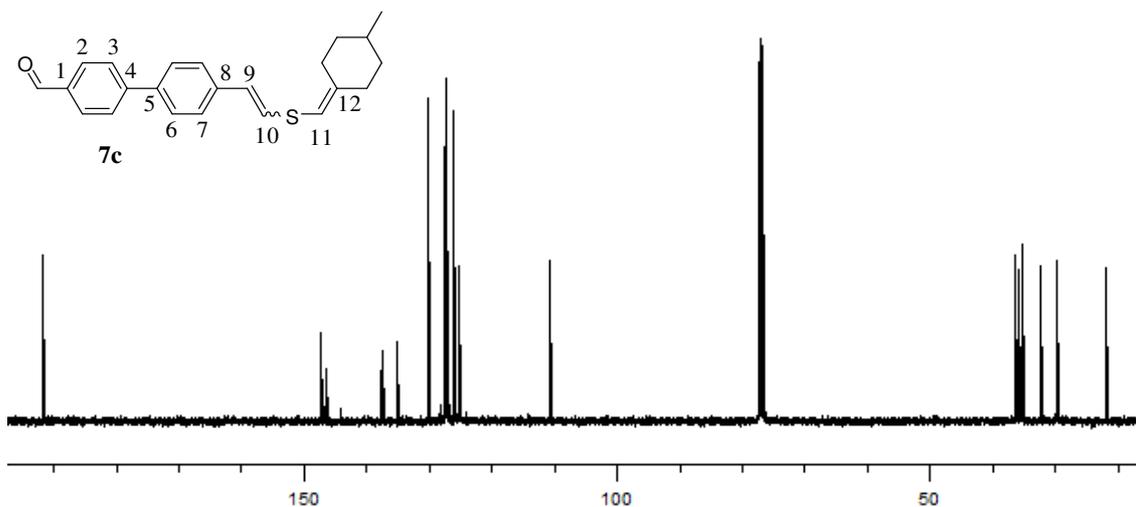


Figura 14: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7c**.

Na ampliação do espectro (Figura 15), podemos ver claramente 4 sinais em 126,1; 127,2; 127,5 e 130,3 ppm referentes aos carbonos dos anéis aromáticos 3, 2, 6 e 7 respectivamente. Destacam-se também os carbonos vinílicos 10 e 9, em 125,3 e 126,0 ppm. Os carbonos quaternários 8, 1, 12, 5 e 4 são vistos em 135,1; 137,4; 137,7; 146,6 e 147,3 ppm.

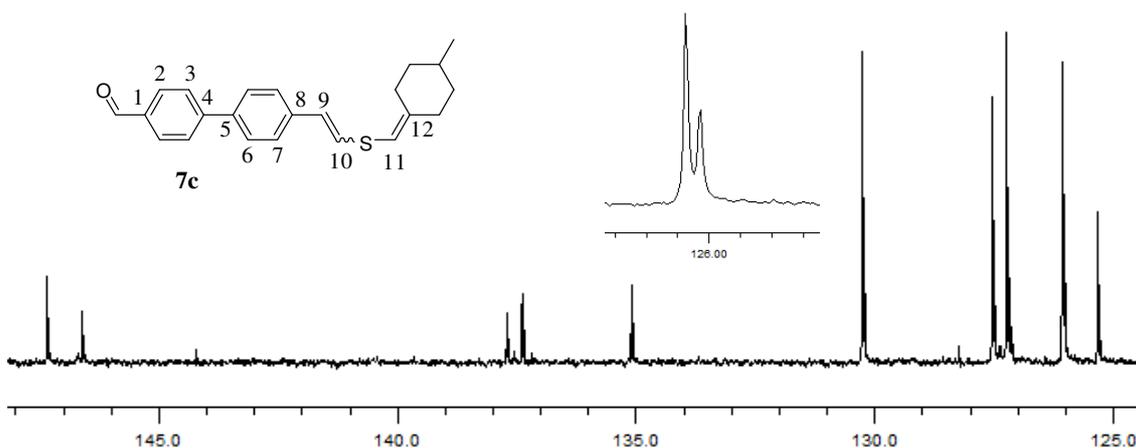


Figura 15: Ampliação do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7c**.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Considerando-se o objetivo inicial do presente trabalho, que era desenvolver a síntese de novos sulfetos vinílicos utilizando a reação de Wittig-Horner, pode-se fazer algumas considerações.

Inicialmente, foi desenvolvida uma metodologia para a síntese de 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5**. Para os 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3**, a melhor condição testada foi BuLi como base, THF como solvente e temperatura de refluxo. Para os 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5**, utilizou-se as mesmas condições, mas para esta reação o NaOMe se mostrou mais eficiente pois proporcionou aumento na estereosseletividade. Os produtos foram obtidos em bons rendimentos e boa diastereosseletividade além de serem inéditos na literatura e possuírem propriedades luminescentes.

Posteriormente, foi desenvolvida uma metodologia para a síntese de 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6** e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**. A melhor condição encontrada foi NaOMe como base, THF como solvente e temperatura ambiente. Os produtos foram obtidos em rendimentos razoáveis e, para os 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7**, com boa diastereosseletividade. Estes produtos também são inéditos e por possuírem o grupo funcional aldeído podem ser precursores sintéticos para diversas reações.

Objetivamos futuramente sintetizar compostos utilizando outros dialdeídos e dicetonas, além de realizar estudos de eletroluminescência para os 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos **3** e 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil **5**.

Poder-se-á, também, dar continuidade ao desenvolvimento deste trabalho utilizando o grupo funcional aldeído dos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos **6** e 4'-[(metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeídos **7** em reações de adição a carbonila e até mesmo em novas reações do tipo Wittig.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

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

5.1. Materiais e Métodos

A vidraria utilizada, quando necessário, foi flambada sob corrente de argônio seco. Os solventes foram evaporados em um rotaevaporador Heidolph VV2000 ou rotaevaporador Büchi, modelos EL-131 e R-114, ambos os aparelhos operando à pressão reduzida (~30 mmHg), sendo que o solvente remanescente foi eliminado em linha de vácuo, equipada com uma bomba de alto-vácuo Edwards, modelo E2M8.

5.1.1. Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (P.F.) foram determinados em um aparelho MQAPF-301-Microquímica.

5.1.2. Destilador Horizontal

Para a purificação do composto **58**, utilizou-se um aparelho de destilação horizontal (Kugelrohrfen) Büchi, sendo que as temperaturas de destilação indicadas referem-se à temperatura do forno.

5.1.3. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando-se cromatofolhas de sílicagel 60 (Whatman – AL SIL G/UV – N° 4420222 com 0,2 mm de espessura) sobre lâminas de alumínio. Como eluente, utilizou-se hexano ou soluções de

hexano/acetato de etila em diferentes proporções. Os reveladores foram: luz ultravioleta, iodo e solução ácida de vanilina.

5.1.4. Cromatografia em Coluna (CC)

A purificação dos compostos foi feita através de cromatografia em coluna, utilizando-se silicagel 40-63 µm (230-400 mesh) e, como eluente, hexano ou soluções de hexano/acetato de etila e hexano/acetato de etila/diclorometano em diferentes proporções.

5.1.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-200 e DPX-400 (DQ – UFSM), operando nas frequências de 200 MHz e 400 MHz, respectivamente. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em partes por milhão (ppm), em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ^1H) e CDCl_3 (para os espectros de ^{13}C). Colocou-se, entre parênteses, a multiplicidade, o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

5.1.6. Espectrometria de Massas

Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos em um cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de massas Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (DQ – UFSM). Seus fragmentos estão descritos na relação entre unidade de massa atômica e sua carga (m/z), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).

Os espectros de massas de alta resolução (HRMS) foram obtidos em um aparelho Bruker microTOF-Q IIT (Instituto de Química Rosário – UNR) utilizando formiato de sódio como referência.

5.1.7. Espectroscopia de absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na forma de filme líquido ou pastilha de KBr. Foram calibrados com filme de poliestireno de 0,05 mm de espessura, na

absorção de 1601 cm^{-1} , utilizando o seguinte aparelho: espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 (DQ – UFSM).

5.1.8. Análise Elementar

As Análises Elementares dos produtos obtidos foram realizadas utilizando um analisador Perkin-Elmer modelo 2400 (Central Analítica-IQ-USP-SP).

5.1.9. Espectrofluorimetria

Os espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse Fluorescence (DQ – UFSM) utilizando cubetas de quartzo de 1 cm.

5.1.10. Espectroscopia de UV-Visível

Os espectros de UV-Visível foram obtidos em um espectrômetro Cary 50 Bio UV-Visible Spectrophotometer (DQ – UFSM) utilizando cubetas de quartzo de 1 cm.

5.1.11 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados.⁴⁸ Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados. O THF foi refluxado sob sódio metálico, utilizando como indicador a benzofenona e destilado imediatamente antes do uso.

⁴⁸ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. "Purification of Laboratory Chemicals", 3a Edição. Pergamon Press, New York, 1980.

5.2. Procedimentos Experimentais

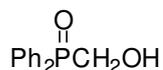
5.2.1. Preparação da Difenilfosfina (58)³⁹

Em um balão de 250 mL, duas bocas, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se THF (100 mL) e Na^o (2,53 g; 110 mmol), picado em pequenos pedaços. A esta suspensão, a 0°C, adicionou-se a trifenilfosfina (13,1 g; 50 mmol). A mistura reacional foi protegida da luz e tornou-se vermelha escura. A mistura ficou sob agitação, a 0°C, por vinte minutos e após, à temperatura ambiente por 16 horas. Após este tempo reacional, a 0°C, adicionou-se lentamente H₂O (15 mL). Deixou-se o sistema sob forte agitação por 20 minutos e adicionou-se HCl (3 mol/L) com seringa até pH = 7. Extraíu-se rapidamente a mistura com acetato de etila, filtrou-se em funil sinterizado com Celite e secou-se sob MgSO₄. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rotaevaporador. Purificou-se o resíduo oleoso por destilação horizontal. Rendimento: 65%. P.E.= 280°C

5.2.2. Preparação do (difenilfosfinoil)metanol (59)³⁹

Em um balão de 100 mL de duas bocas, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se THF (60 mL) e Na^o (0,87 g; 35 mmol), picado em pequenos pedaços. A esta suspensão, a 0°C, adicionou-se com uma seringa difenilfosfina (58) (5,58 g; 30 mmol). A mistura reacional foi protegida da luz e tornou-se vermelha escura. A mistura ficou sob agitação, a 0°C, por vinte minutos e após, à temperatura ambiente por 24 horas. Após este tempo reacional, a - 40°C adicionou-se paraformaldeído (1,05 g; 35 mmol). Deixou-se a temperatura subir gradativamente até a temperatura ambiente e deixou-se o sistema sob agitação por mais 24 horas. Após este tempo, adicionou-se lentamente H₂O (30 mL), deixou-se o sistema sob forte agitação por 20 minutos e adicionou-se com seringa HCl (3 mol/L) até pH = 7 (aproximadamente 10 mL). Após, com funil de extração, a fase orgânica foi separada para um balão de 250 mL, adicionou-se H₂O₂ (30 V, aproximadamente 6 mL) gota à gota a 0°C. A reação foi acompanhada por CCD, visto que o produto de oxidação (polar) possui fator de retenção distinto do produto não oxidado (apolar). A mistura ficou sob agitação magnética por aproximadamente 2 horas. Extraíu-se a reação com acetato de etila (3 x 60 mL), lavou-se a fase orgânica com água (2 x 60 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 60 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão

reduzida, em rotaevaporador. Purificou-se o produto por recristalização com uma mistura de acetato de etila/hexano (1:9). Rendimento: 83%



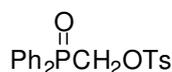
P.F.: 136–137 °C (Literatura 136–137°C)⁴⁹

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 4,40 (s, 2H); 5,82 (s, 1H); 7,42-7,50 (m, 6H); 7,72-7,77 (m, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 60,9 (d, *J*_{P-C}= 84,1 Hz); 128,4 (d, *J*_{P-C}= 11,3 Hz); 130,4 (d, *J*_{P-C}= 96,1 Hz); 131,2 (d, *J*_{P-C}= 9,2 Hz); 131,9 (d, *J*_{P-C}= 2,8 Hz).

5.2.3. Preparação do (difenilfosfinoil)metil-*p*-toluenosulfonato (60)³⁹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metanol (**59**) (4,64 g; 20 mmol) e CH₂Cl₂ (50 mL), e a 0°C adicionou-se com seringa, Et₃N (2,14 g; 21 mmol). Deixou-se a mistura reacional sob agitação e a t. a. por 30 min. Após este tempo, resfriou-se o sistema a 0°C e adicionou-se o cloreto de tosila (4 g; 21 mmol). O sistema reacional foi mantido a 0°C por 30 min e após a temperatura ambiente por 4 horas. Em seguida, adicionou-se água (50 mL) e extraiu-se a mistura com CH₂Cl₂ (50 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, em rotaevaporador. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica, eluída com uma mistura de acetato de etila/hexano, aumentando-se gradativamente a polaridade da solução até atingir, aproximadamente, 40% de acetato de etila. Alternativamente, o produto pode ser recristalizado com uma mistura de acetato de etila/hexano (1:9). Rendimento: 96%



P.F.: 124–125 °C (Literatura: 124–126°C)⁵⁰

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 2,42 (s, 3H); 4,62 (d, *J*_{P-H}= 7,0 Hz, 2H); 7,26 (d, *J*= 7,8 Hz, 2H); 7,48–7,62 (m, 8H); 7,70–7,74 (m, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 21,5; 64,6 (d, *J*_{P-C}= 82,1 Hz); 127,9; 128,6 (d, *J*_{P-C}= 13,0 Hz); 128,8 (d, *J*_{P-C}= 103,8 Hz); 129,8; 130,9; 131,3 (d, *J*_{P-C}= 10,0 Hz); 132,7 (d, *J*_{P-C}= 3,1 Hz); 145,4.

⁴⁹ Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 20, 724.

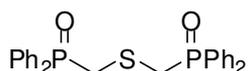
⁵⁰ Wegener, W. *Z. Chem.* **1971**, 11, 262.

5.2.4. Secagem do Sulfeto de Sódio (Na₂S)

O sulfeto de sódio hidratado (Aldrich), é desidratado por evaporação em rotaevaporador com acetato de etila, para retirar o excesso de água e após, seco em bomba de alto vácuo por 12 horas à temperatura de 60 °C.

5.2.5. Preparação do bis[(difenilfosfinoil)metil]sulfeto (61)³⁹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metil *p*-toluenosulfonato (**60**) (3,86 g; 10 mmol) e DMF (30 mL). Em seguida, à temperatura ambiente adicionou-se Na₂S anidro em excesso (0,78 g, 10 mmol) em pequenas porções. A mistura reacional foi aquecida a 60 °C e acompanhada por placa cromatográfica até total desaparecimento do material de partida, o que levou aproximadamente 1,5 h. Adicionou-se água (50 mL) e extraiu-se a mistura com acetato de etila (4 x 50 mL). Lavou-se a fase orgânica com H₂O (2 x 100 mL) e com solução saturada de NaCl (1 x 100 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. O solvente foi evaporado em rotaevaporador e o sólido obtido foi recristalizado em uma mistura de CH₂Cl₂/Et₂O (1:9) ou purificado em coluna de sílica, fornecendo, após secagem sob vácuo, um pó branco. Rendimento: 81%



P.F.: 149–152 °C

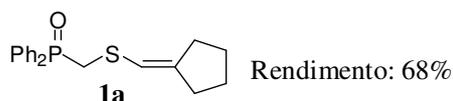
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3,59 (d, *J*_{P-H}= 6,2 Hz, 4H); 7,41–7,53 (m, 12H); 7,70–7,79 (m, 8H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 29,8 (d, *J*_{P-C}= 69,4 Hz); 128,5 (d, *J*_{P-C}= 11,6 Hz); 131,0 (d, *J*_{P-C}= 9,7 Hz); 131,4 (d, *J*_{P-C}= 100,1 Hz); 132,0 (d, *J*_{P-C}= 1,5 Hz).

5.2.6. Procedimento geral para preparação dos (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1a-g**

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o bis[(difenilfosfinoil)metil] sulfeto (**61**) (462 mg, 1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (60%; 80 mg, 2 mmol) e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética à temperatura ambiente por 20 min. Após, adicionou-se a cetona (1,1 mmol) e elevou-se a temperatura para 60-65 °C, mantendo-se o sistema reacional sob agitação magnética por 24 horas. Passado este tempo, adicionou-se H₂O (10 mL), extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (2 x 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila, 1:5:4). Os rendimentos e dados espectrais dos (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1a-g** estão apresentados abaixo:

(difenilfosfinoil)metil ((ciclopentilideno)metil) sulfeto (**1a**)

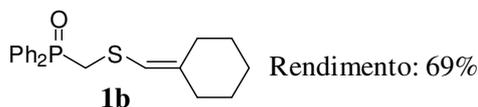


P.F.: 143-145 °C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1,52-1,64 (m, 4H); 2,08-2,17 (m, 4H); 3,39 (d, J_{P-H} = 8,3 Hz, 2H); 5,70 (m, 1H); 7,45-7,49 (m, 4H); 7,52-7,56 (m, 2H); 7,77-7,82 (m, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 26,1; 26,5; 30,6; 32,4 (d, J_{P-C} = 69,9 Hz); 34,0; 112,2 (d, J_{P-C} = 2,7 Hz); 128,5 (d, J_{P-C} = 11,7 Hz); 131,3 (d, J_{P-C} = 9,5); 131,8 (d, J_{P-C} = 101,0 Hz); 132,0 (d, J_{P-C} = 2,2 Hz); 148,0.

(difenilfosfinoil)metil ((ciclohexilideno)metil) sulfeto (**1b**)

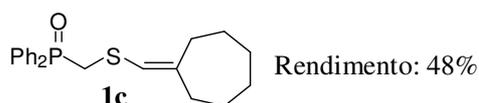


P.F.: 148-150 °C

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1,40-1,50 (m, 6H); 1,95-2,20 (m, 4H); 3,38 (d, J_{P-H} = 8,3 Hz, 2H); 5,57 (s, 1H); 7,42-7,58 (m, 6H); 7,75-7,84 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 26,1; 26,9; 27,8; 30,0; 32,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,7$ Hz); 36,1; 113,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 3,2$ Hz); 128,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,8$ Hz); 131,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,1$); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 100,0$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,6$ Hz); 144,5.

(difenilfosfinoil)metil ((cicloheptilideno)metil) sulfeto (1c)

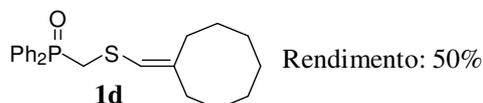


P.F.: 139-141 °C

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1,39-1,50 (m, 8H); 2,03-2,19 (m, 4H); 3,40 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,2$ Hz, 2H); 5,60 (s, 1H); 7,46-7,56 (m, 6H); 7,75-7,85 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 26,3; 28,6; 29,0; 29,7; 31,6; 32,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,5$ Hz); 36,9; 117,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 128,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 131,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 144,8.

(difenilfosfinoil)metil ((ciclooctilideno)metil) sulfeto (1d)

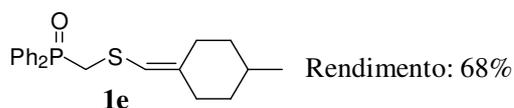


P.F.: 136-138 °C

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1,44-1,55 (m, 6H); 1,65-1,77 (m, 3H); 2,27-2,39 (m, 3H); 3,44 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,3$ Hz, 2H); 5,60 (s, 1H); 7,44-7,53 (m, 6H); 7,76-7,89 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 25,9; 26,2; 26,3; 26,6; 27,2; 31,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,5$ Hz); 37,3; 117,1 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 128,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 144,9.

(difenilfosfinoil)metil ((4-metilciclohexilideno)metil) sulfeto (1e)

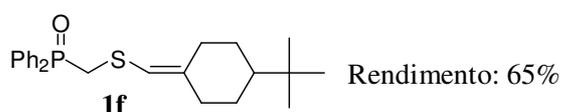


P.F.: 150-152 °C

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 0,74-0,91 (m, 2H); 0,84 (d, $J = 6,4$ Hz, 3H); 1,32-1,76 (m, 4H); 1,85-2,15 (m, 2H); 2,60-2,67 (m, 1H); 3,38 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,3$ Hz, 2H); 5,57 (s, 1H); 7,42-7,58 (m, 6H); 7,75-7,84 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 21,7; 29,2; 32,1; 32,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 70,3$ Hz); 34,9; 35,4; 35,9; 114,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 128,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 128,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 131,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,5$ Hz); 131,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 8,8$ Hz); 131,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,8 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 131,9 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 144,0.

(difenilfosfinoil)metil(4-tert-butilciclohexilideno)metil sulfeto (1f)

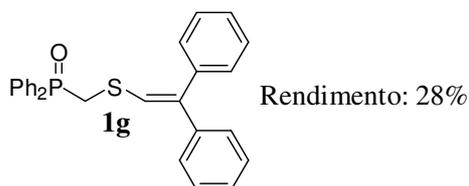


P.F.: 177-179 °C

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 0,82 (s, 9H); 0,86-1,16 (m, 3H); 1,53-1,97 (m, 4H); 2,13-2,20 (m, 1H); 2,68-2,75 (m, 1H); 3,39 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,25$ Hz, 2H); 5,55 (s, 1H); 7,42-7,59 (m, 6H); 7,75-7,85 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 27,47; 27,55; 28,47; 29,82; 32,30; 32,46 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,40$ Hz); 35,94; 47,76; 113,58 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,83$ Hz); 128,43 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,30$ Hz); 128,46 (d, $J_{\text{P-C}} = 12,01$ Hz); 131,22 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,20$ Hz); 131,29 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,20$ Hz); 131,78 (d, $J_{\text{P-C}} = 103,30$ Hz); 131,56 (d, $J_{\text{P-C}} = 103,30$ Hz); 131,96 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,83$ Hz); 144,34.

(difenilfosfinoil)metil(2,2-difenilvinil) sulfeto (1g)



P.F.: 174-176 °C

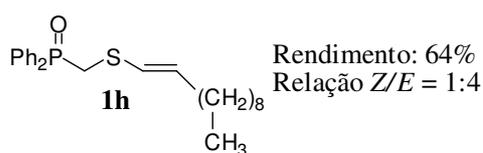
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3,47 (d, $J_{\text{P-H}} = 7,8$ Hz, 2H); 6,66 (s, 1H); 7,05-7,07 (m, 2H); 7,16-7,24 (m, 5H); 7,28-7,36 (m, 3H); 7,44-7,49 (m, 4H); 7,51-7,56 (m, 2H); 7,75-7,80 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 32,39 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,01$ Hz); 124,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,3$ Hz); 127,0; 127,6; 128,1; 128,2; 128,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,5$ Hz); 129,6; 131,3 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,2$ Hz); 131,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,2$ Hz); 132,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,3$ Hz); 138,8; 140,1; 141,1.

5.2.7 Procedimento geral para preparação dos (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1h-1i**

Em um balão de duas bocas de 25 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o bis[(difenilfosfinoil)metil] sulfeto (**61**) (462 mg, 1 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se NaH (60%; 80 mg, 2 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 min. Após, adicionou-se o respectivo aldeído alifático (1,1 mmol) a 0 °C. Manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por mais 3 horas. Adicionou-se H_2O (10 mL) e extraiu-se a mistura reacional com CH_2Cl_2 (2 x 30 mL) e solução saturada de NH_4Cl . Secou-se a fase orgânica sob MgSO_4 e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH_2Cl_2 /hexanos/acetato de etila, 1:5:4). Os rendimentos e dados espectrais dos (difenilfosfinoil)metil vinil sulfetos **1h-i** estão apresentados abaixo:

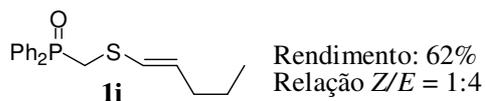
(difenilfosfinoil)metil (undec-1-enil) sulfeto (**1h**)



P.F.: 81-83 °C

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 0,88 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H); 1,20-1,32 (m, 14H); 1,92-1,98 (m, 2H); 3,40 (d, $J_{\text{P-H}} = 8,8$ Hz, 2H); 5,65 (dt, $J = 14,9$ e $J = 7,3$ Hz, 1H); 5,89 (dt, $J = 14,9$ e $J = 1,2$ Hz, 1H); 7,45-7,56 (m, 6H); 7,77-7,82 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 14,0; 22,5; 28,8; 28,9; 29,2; 29,3; 29,4; 31,6 (d, $J_{\text{P-C}} = 69,5$ Hz); 31,8; 32,7; 121,4 (d, $J_{\text{P-C}} = 3,7$ Hz); 128,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 11,7$ Hz); 131,2 (d, $J_{\text{P-C}} = 9,5$); 131,5 (d, $J_{\text{P-C}} = 101,0$ Hz); 132,0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz); 133,9.

(difenilfosfinoil)metil (pent-1-enil) sulfeto (Ii)**P.F.:** 73-75 °C

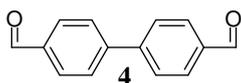
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 0,84 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H); 1,30 (sext, *J* = 7,3 Hz, 2H); 1,94 (dq, *J* = 7,1 e *J* = 1,2 Hz, 2H); 3,40 (d, *J*_{P-H} = 8,8 Hz, 2H); 5,64 (dt, *J* = 14,9 e *J* = 7,1 Hz, 1H); 5,90 (dt, *J* = 14,9 e *J* = 1,2 Hz, 1H); 7,45-7,56 (m, 6H); 7,77-7,82 (m, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 13,5; 22,1; 31,6 (d, *J*_{P-C} = 69,5 Hz); 34,8; 121,7 (d, *J*_{P-C} = 4,4 Hz); 128,5 (d, *J*_{P-C} = 11,7 Hz); 131,2 (d, *J*_{P-C} = 9,5); 131,4 (d, *J*_{P-C} = 101,0 Hz); 132,0 (d, *J*_{P-C} = 2,2 Hz); 133,6 ppm.

5.2.8. Preparação do bifênil-4,4'-dicarbaldeído (4)⁵¹

Em um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e atmosfera de argônio, adicionou-se NiCl₂ (0,13 mg, 1 mmol), Zn⁰ (2,0 g, 30,6 mmol) e PPh₃ (2,0 g, 7,6 mmol). Após, adicionou-se 15 mL de DMF e aqueceu-se até temperatura de 70 °C. Deixou-se nesta temperatura até o catalisador ficar com a cor vermelha (aproximadamente 30 minutos). Deixou-se o sistema voltar à t.a. e adicionou-se gota à gota o *p*-clorobenzaldeído dissolvido em 8 mL de DMF. Após elevou-se a temperatura novamente a 70 °C e deixou-se agitando por aproximadamente 20 h. Filtrou-se a mistura reacional em celite para remover o excesso de zinco. Após adicionou-se água (50 mL) e extraiu-se a mistura reacional com CH₂Cl₂ (5 x 30 mL) e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NaCl (3 x 50 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica (CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila, 1:8:1). O produto foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de 47%.

⁵¹ Colon, I.; Kelsey, D. R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627.



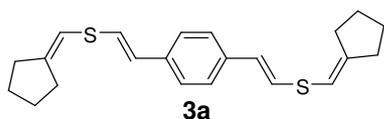
P.F.: 147–148 °C (Literatura: 148–150°C)⁵²

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 7,80 (d, *J* = 8,3, 4H); 8,0 (d, *J* = 8,3, 4H); 10,1 (s, 2H).

5.2.9. Procedimento geral para a preparação dos 1,4-bis[(metiltio)vinil]benzenos 3a-g

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenílfosfinoil)metil vinil sulfeto correspondente (2.2 mmol) e THF (20 mL). Em seguida, adicionou-se o *n*-BuLi (4 mmol) à temperatura ambiente. Após 20 minutos, adicionou-se o tereftaldeído (**2**) (1 mmol). Aqueceu-se o sistema até temperatura de refluxo (aproximadamente 70°C) e manteve-se este aquecimento de 3 a 5 horas. Passado este tempo, esfriou-se o sistema até a t.a., adicionou-se H₂O (20 mL) e extraiu-se a mistura reacional com acetato de etila (2 x 30 mL) e solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica, usando como eluente hexano.

1,4-bis[2-(ciclopentilidenometiltio)vinil]benzeno (3a)



C₂₂H₂₆S₂
PM: 354,57
Rendimento: 74%

P.F.: 68-72 °C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,67-1,77 (m, 8H); 2,30-2,41 (m, 8H); 5,97 (t, *J* = 1,8, 2H); 6,43 (d, *J* = 15,5, 2H), 6,72 (d, *J* = 15,5, 2H), 7,20 (s, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 26,2; 26,7; 31,0; 34,3; 109,4; 124,0; 125,7; 126,1; 136,6; 150,1.

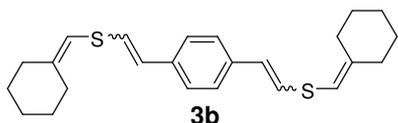
I.V. v (cm⁻¹): 2951, 2862, 1589, 1408, 934, 810, 768.

⁵² Kirai, N.; Yamamoto, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1864.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 354 (98) [M]⁺, 229 (66), 199 (11), 197 (14), 191 (12), 185 (11), 173 (17), 161 (18), 147 (49), 129 (28), 125 (100), 115 (36).

Análise Elementar: Calcd: C, 74,52; H, 7,39 **Encontrado:** C, 74,62; H, 8,01.

1,4-bis[2-(ciclohexilidenometiltio)vinil]benzeno (3b)



C₂₄H₃₀S₂
PM: 382,62
Rendimento: 76%

P.F.: 67-75 °C

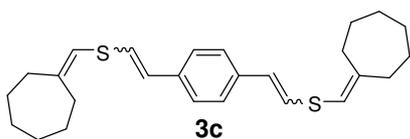
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,51-1,63 (m, 12H); 2,20-2,35 (m, 8H); 5,82 (s, 2H); 6,43 (d, *J* = 15,4, 2H); 6,70 (d, *J* = 15,4, 2H); 7,20 (s, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 26,3; 27,2; 28,3; 30,5; 36,6; 110,9; 124,2; 125,8; 126,2; 135,6; 147,2.

I.V. v (cm⁻¹): 2924, 2851, 1589, 1443, 988, 934, 845, 775.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 382 (46) [M]⁺, 281 (14), 207 (31), 147 (26), 139 (100), 129 (13), 73 (32).

1,4-bis[2-(cicloheptilidenometiltio)vinil]benzeno (3c)



C₂₆H₃₄S₂
PM: 410,68
Rendimento: 80%

P.F.: 60-65 °C

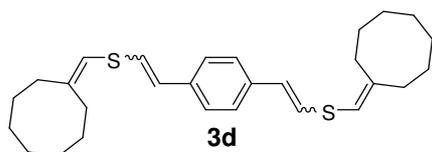
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,49-1,69 (m, 16H); 2,35-2,43 (m, 8H); 5,89 (s, 2H); 6,45 (d, *J* = 15,5, 2H); 6,72 (d, *J* = 15,5, 2H); 7,20 (s, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 26,6; 28,9; 29,2; 29,9; 32,2; 37,5; 114,4; 124,0; 125,7; 126,4; 135,6; 147,4.

I.V. v (cm⁻¹): 2920, 2847, 1586, 1443, 937, 845, 787.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 410 (28) [M]⁺, 281 (14), 253 (10), 207 (28), 154 (14), 153 (100), 147 (22), 135 (14), 117 (13).

1,4-bis[2-(ciclooctilidenometiltio)vinil]benzeno (3d)



$C_{28}H_{38}S_2$
PM: 438,73
Rendimento: 73%

P.F.: 52-60 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,45-1,56 (m, 12H); 1,64-1,75 (m, 6H); 2,30-2,37 (m, 6H); 5,92 (s, 2H); 6,44 (d, $J = 15,5$, 2H); 6,73 (d, $J = 15,5$, 2H); 7,20 (s, 4H).

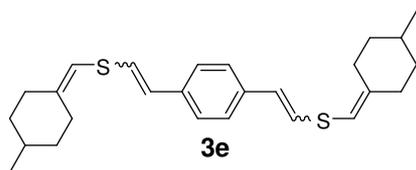
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 25,9; 26,2; 26,3; 26,6; 27,2; 31,1; 37,3; 114,5; 124,1; 125,8; 126,3; 135,6; 147,9.

I.V. v (cm^{-1}): 2920, 2847, 1589, 1443, 937, 841, 787.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 438 (68) $[M]^+$, 168 (13), 167 (100), 147 (19), 129 (10), 117 (16), 115 (12), 97 (51), 81 (30).

HRMS: Calcd.: ($M+H^+$) 439,2448 **Encontrado:** 439,2487.

1,4-bis[2-((4-metilciclohexilideno)metiltio)vinil]benzeno (3e)



$C_{26}H_{34}S_2$
PM: 410,68
Rendimento: 86%

P.F.: 37-55 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 0,92 (d, $J = 6,6$, 6H); 0,96-1,12 (m, 4H); 1,50-1,64 (m, 2H); 1,72-1,84 (m, 4H); 1,85-1,95 (m, 2H); 2,11-2,22 (m, 2H); 2,29-2,39 (m, 2H); 2,75-2,81 (m, 2H); 5,83 (s, 2H); 6,42 (d, $J = 15,4$, 2H); 6,71 (d, $J = 15,4$, 2H); 7,20 (s, 4H).

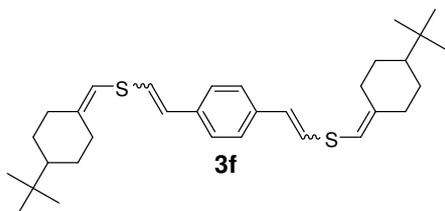
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 21,8; 29,8; 32,3; 35,3; 35,9; 36,3; 111,0; 124,2; 125,7; 126,1; 135,6; 146,6.

I.V. v (cm^{-1}): 2920, 2847, 1589, 1454, 1288, 1227, 937, 837, 771.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 410 (52) $[M]^+$, 257 (14), 154 (12), 153 (100), 145 (14), 129 (11), 117 (12), 97 (22).

Análise Elementar: Calcd: C, 76,04; H, 8,34 **Encontrado:** C, 76,09; H, 8,79.

1,4-bis[2-((4-*tert*-butilciclohexilideno)metiltio)vinil]benzeno (3f)



$C_{32}H_{46}S_2$
PM: 494,84
Rendimento: 73%

P.F.: 60-69 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 0,86 (s, 18H); 1,00-1,25 (m, 6H); 1,78-1,92 (m, 6H); 2,06-2,16 (m, 2H); 2,41-2,46 (m, 2H); 2,85-2,89 (m, 2H); 5,81 (s, 2H); 6,42 (d, $J = 15,4$, 2H); 6,73 (d, $J = 15,4$, 2H); 7,21 (s, 4H).

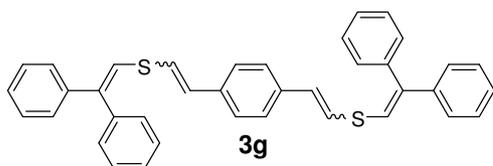
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 27,6; 28,0; 28,9; 30,4; 32,4; 36,5; 48,0; 110,5; 124,2; 125,8; 126,1; 135,6; 147,1.

I.V. ν (cm^{-1}): 2943, 2859, 1589, 1366, 937, 841, 775.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 494 (64) $[M]^+$, 299 (12), 196 (15), 195 (100), 161 (10), 147 (16), 117 (26), 105 (12), 97 (29), 57 (96).

Análise Elementar: Calcd: C, 77,67; H, 9,37 **Encontrado:** C, 77,65; H, 9,93.

1,4-bis[2-(2,2-difenilviniltio)vinil]benzeno (3g)



$C_{38}H_{30}S_2$
PM: 550,77
Rendimento: 57%

P.F.: 97-107 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 6,58 (d, $J = 15,5$, 2H); 6,81 (s, 2H); 6,86 (d, $J = 15,5$, 2H); 7,19-7,42 (m, 24H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 122,1; 123,7; 126,1; 127,1; 128,3; 128,4; 129,7; 135,6; 139,0; 141,2.

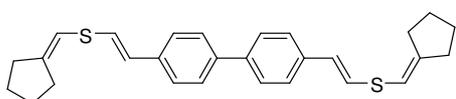
I.V. ν (cm^{-1}): 3024, 1597, 1493, 1439, 930, 772, 752, 698.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 550 (33) $[M]^+$, 223 (13), 205 (21), 192 (43), 191 (28), 178 (42), 165 (31).

5.2.10. Procedimento geral para a preparação dos 4,4-bis[(metiltio)vinil]bifenil 5a-h

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenílfosfinoil)metil vinil sulfeto correspondente (2.2 mmol) e THF (20 mL). Em seguida, adicionou-se o NaOMe (4 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 min. Após, adicionou-se o bifenil-4,4'-dicarbaldeído (**4**) (1 mmol). Aqueceu-se o sistema até temperatura de refluxo (aproximadamente 70°C) e manteve-se este aquecimento de 3 a 5 horas. Passado este tempo, esperou-se até o sistema chegar novamente à t.a., adicionou-se H₂O (20 mL) e extraiu-se a fase orgânica com acetato de etila (2 x 30 mL) e solução saturada de NH₄Cl (20 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica, usando como eluente hexano.

4,4'-bis[2-(ciclopentilidenometiltio)vinil]bifenil (**5a**)



C₂₈H₃₀S₂
PM: 430,67
Rendimento: 68%

P.F.: 115-120 °C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,66-1,78 (m, 8H); 2,31-2,43 (m, 8H); 6,00 (t, *J* = 2,0, 2H); 6,48 (d, *J* = 15,5, 2H); 6,79 (d, *J* = 15,5, 2H); 7,34 (d, *J* = 8,3, 4H); 7,52 (d, *J* = 8,3, 4H).

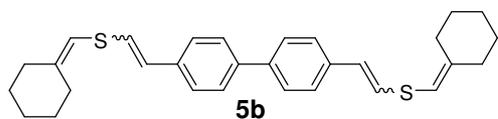
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 26,2; 26,7; 31,0; 34,3; 109,3; 124,5; 125,9; 125,9; 126,9; 136,0; 138,8; 150,2.

I.V. ν (cm⁻¹): 2951, 2862, 1589, 934, 822, 783.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 430 (98) [M]⁺, 306 (19), 305 (70), 233 (13), 193 (15), 125 (100), 81 (16), 79 (32).

Análise Elementar: Calcd: C, 78,09; H, 7,02 **Encontrado:** C, 78,34; H, 7,58.

4,4'-bis[2-(ciclohexilidenometiltio)vinil]bifenil (5b)



$C_{30}H_{34}S_2$
PM: 458,72
Rendimento: 80%

P.F.: 120-130 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,58 (m, 12H); 2,25 (m, 4H); 2,33 (m, 4H); 5,84 (s, 2H); 6,48 (d, $J = 15,4$, 2H); 6,78 (d, $J = 15,4$, 2H); 7,34 (d, $J = 8,2$, 4H); 7,52 (d, $J = 8,2$, 4H).

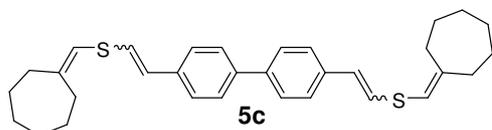
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 26,3; 27,2; 28,3; 30,5; 36,6; 110,8; 124,7; 125,9; 126,9; 136,0; 138,8; 147,3.

I.V. v (cm^{-1}): 2924, 2847, 1589, 1443, 934, 817, 783.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 458 (28) $[M]^+$, 169 (35), 147 (24), 139 (100), 97 (28), 79 (34).

Análise Elementar: Calcd: C, 78,55; H, 7,47 **Encontrado:** C, 78,51; H, 7,49.

4,4'-bis[2-(cicloheptilidenometiltio)vinil]bifenil (5c)



$C_{32}H_{38}S_2$
PM: 486,77
Rendimento: 77%

P.F.: 113-120 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,42-1,74 (m, 16H); 2,33-2,40 (m, 8H); 5,91 (s, 2H); 6,50 (d, $J = 15,5$, 2H); 6,79 (d, $J = 15,5$, 2H); 7,33 (d, $J = 8,2$, 4H); 7,51 (d, $J = 8,2$, 4H).

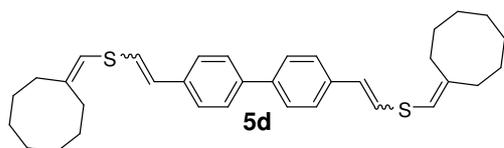
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 26,7; 28,9; 29,2; 29,9; 32,2; 37,5; 114,3; 124,5; 125,9; 126,2; 126,9; 136,0; 138,9; 147,5.

I.V. v (cm^{-1}): 2920, 2847, 1589, 1492, 930, 830, 779.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 486 (100) $[M]^+$, 333 (17), 234 (13), 193 (16), 155 (12), 154 (25), 97 (51), 79 (20).

Análise Elementar: Calcd: C, 78,96; H, 7,87 **Encontrado:** C, 78,99; H, 8,01.

4,4'-bis[2-(ciclooctilidenometiltio)vinil]bifenil (5d)



$C_{34}H_{42}S_2$
PM: 514,83
Rendimento: 80%

P.F.: 120-129 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 1,44-1,59 (m, 12H); 1,63-1,76 (m, 6H); 2,30-2,37 (m, 6H); 5,94 (s, 2H); 6,49 (d, $J = 15,5$, 2H); 6,78 (d, $J = 15,5$, 2H); 7,33 (d, $J = 8,3$, 4H); 7,51 (d, $J = 8,3$, 4H).

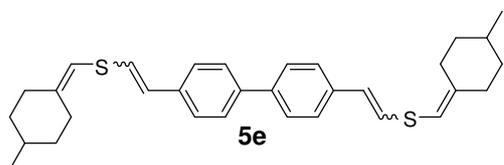
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 25,9; 26,2; 26,3; 26,6; 27,2; 31,1; 37,3; 114,5; 124,6; 125,9; 126,1; 126,9; 136,0; 138,9; 147,9.

I.V. ν (cm^{-1}): 2920, 2847, 1589, 1443, 934, 833, 779.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 514 (54) $[M]^+$, 168 (12), 167 (100), 97 (38), 81 (21), 79 (11).

Análise Elementar: Calcd: C, 79,32; H, 8,22 **Encontrado:** C, 79,24; H, 8,31.

4,4'-bis[2-((4-metilciclohexilideno)metiltio)vinil]bifenil (5e)



$C_{32}H_{38}S_2$
PM: 486,77
Rendimento: 78%

P.F.: 110-120 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 0,92 (d, $J = 6,6$, 6H); 0,97-1,12 (m, 4H); 1,50-1,64 (m, 2H); 1,78-1,81 (m, 4H); 1,86-1,94 (m, 2H); 2,12-2,20 (m, 2H); 2,37-2,40 (m, 2H); 2,77-2,81 (m, 2H); 5,85 (s, 2H); 6,48 (d, $J = 15,5$, 2H); 6,78 (d, $J = 15,5$, 2H); 7,33 (d, $J = 8,3$, 4H); 7,51 (d, $J = 8,3$, 4H).

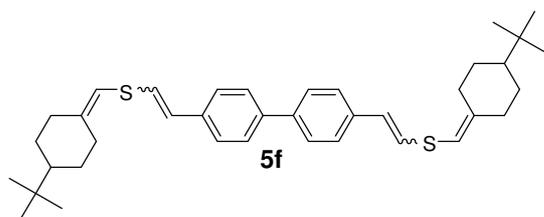
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 21,8; 29,8; 32,3; 35,3; 35,9; 36,3; 111,0; 124,7; 125,9; 126,9; 136,0; 138,8; 146,7.

I.V. ν (cm^{-1}): 2916, 2847, 1589, 1493, 1439, 933, 833, 783.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 486 (100) $[M]^+$, 333 (28), 193 (16), 155 (10), 154 (22), 107 (13), 97 (45), 91 (13), 81 (16), 79 (17).

Análise Elementar: Calcd: C, 78,96; H, 7,87 **Encontrado:** C, 79,01; H, 8,10.

4,4'-bis(2-((4-*tert*-butilciclohexilideno)metiltio)vinil)bifenil (5f)



$C_{38}H_{50}S_2$
PM: 570,93
Rendimento: 80%

P.F.: 147-155 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 0,87 (s, 18H); 1,02-1,25 (m, 6H); 1,79-1,92 (m, 6H); 2,09-2,19 (m, 2H); 2,43-2,47 (m, 2H); 2,86-2,90 (m, 2H); 5,84 (s, 2H); 6,49 (d, $J = 15,4$, 2H); 6,79 (d, $J = 15,4$, 2H); 7,34 (d, $J = 8,4$, 4H); 7,52 (d, $J = 8,4$, 4H).

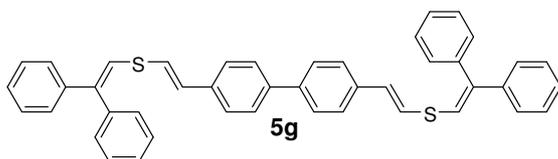
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 27,6; 28,0; 28,9; 30,4; 32,5; 36,5; 48,0; 110,5; 124,7; 125,9; 126,9; 136,0; 138,9; 147,2.

I.V. v (cm^{-1}): 2944, 1591, 1365, 933, 819, 782.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 570 (100) $[M]^+$, 375 (21), 196 (21), 193 (18), 149 (20), 111 (12), 97 (41), 91 (13), 81 (16).

Análise Elementar: Calcd: 79,94; H, 8,83 **Encontrado:** C, 79,95; H, 8,85.

4,4'-bis[2-(2,2-difenilviniltio)vinil)bifenil (5g)



$C_{44}H_{34}S_2$
PM: 626,87
Rendimento: 80%

P.F.: 147-154 °C

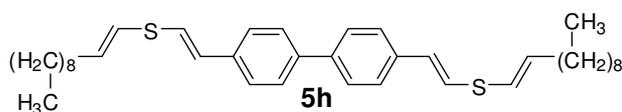
RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 6,62 (d, $J = 15,5$, 2H); 6,83 (s, 2H); 6,88 (d, $J = 15,5$, 2H); 7,19-7,53 (m, 28H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 122,1; 123,9; 126,2; 127,0; 127,1; 127,4; 127,8; 128,2; 128,3; 128,4; 129,6; 135,6; 139,0; 139,2; 141,2.

I.V. v (cm^{-1}): 3024, 1597, 1493, 934, 822, 752, 698.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 626 (1) $[M]^+$, 391 (23), 390 (71), 279 (11), 223 (22), 211 (17), 210 (22), 199 (51), 192 (100), 178 (90), 165 (54), 152 (26), 121 (31).

Análise Elementar: Calcd: C, 84,30; H, 5,47 **Encontrado:** C, 84,11; H, 5,96.

4,4'-bis(2-(undec-1-eniltio)vinil)bifenil (5h)

$C_{38}H_{54}S_2$
PM: 574,97
Rendimento: 58%

P.F.: 87-93 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 0,88 (t, $J = 6,7$, 6H); 1,12-1,36 (m, 24H); 1,39-1,47 (m, 4H); 2,17 (q, $J = 6,8$, 4H); 5,93 (dt, $J = 15,0$ e $J = 6,9$, 2H); 6,10 (d, $J = 15,0$, 2H); 6,55 (d, $J = 15,5$, 2H); 6,78 (d, $J = 15,5$, 2H); 7,36 (d, $J = 8,3$, 4H); 7,54 (d, $J = 8,3$, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 14,1; 22,7; 29,0; 29,1; 29,3; 29,4; 29,6; 31,9; 33,2; 119,5; 123,7; 126,1; 127,0; 127,7; 135,9; 136,4; 139,2.

I.V. v (cm^{-1}): 2951, 2916, 2847, 1466, 961, 934, 779.

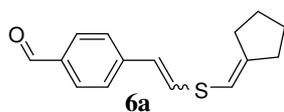
E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 574 (100) $[M]^+$, 448 (13), 447 (37), 263 (9), 197 (9), 115 (14), 97 (17), 95 (11), 83 (14), 81 (11), 73 (11).

Análise Elementar: Calcd: C, 79,38; H, 9,47 **Encontrado:** C, 79,21; H, 9,47.

5.2.11. Procedimento geral para a preparação dos 4-[(metiltio)vinil]benzaldeídos 6 e 4-[(metiltio)vinil]bifenil-4'-carbaldeídos 7

Em um balão de duas bocas de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adicionou-se o (difenilfosfinoil)metil vinil sulfeto correspondente (0.5 mmol) e THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se o NaOMe (1 mmol) à temperatura ambiente e manteve-se o sistema reacional sob agitação magnética por 20 min. Após, adicionou-se o aldeído correspondente (0,75 mmol). Manteve-se o sistema sob agitação e a temperatura ambiente por 3 a 5 horas. Passado este tempo adicionou-se H_2O (10 mL) e extraiu-se a mistura reacional com acetato de etila (2 x 20 mL) e solução saturada de NH_4Cl (15 mL). Secou-se a fase orgânica sob $MgSO_4$ e filtrou-se. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica, usando como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (97/3).

4-[2-(ciclopentilidenometiltio)vinil]benzaldeído (6a)



$C_{15}H_{16}OS$
PM: 244,35
Rendimento: 65%

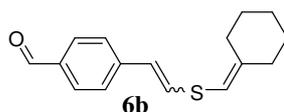
Óleo.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 1,65-1,78 (m, 4H); 2,29-2,46 (m, 4H); 6,01 (t, $J = 2,1$, 1H); 6,45 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,00 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,41 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,79 (d, $J = 8,3$, 2H); 9,94 (s, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 26,1; 26,6; 31,1; 34,4; 108,2; 124,1; 125,7; 129,5; 130,3; 134,5; 143,0; 152,2; 191,5.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 244 (100) $[M]^+$, 192 (45), 178 (68), 173 (45), 165 (64), 125 (59).

4-[2-(ciclohexilidenometiltio)vinil]benzaldeído (6b)



$C_{16}H_{18}OS$
PM: 258,38
Rendimento: 68%

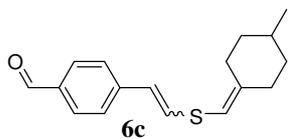
Óleo.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 1,53-1,66 (m, 6H); 2,26-2,34 (m, 4H); 5,85 (s, 1H); 6,46 (d, $J = 15,5$, 1H); 6,97 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,40 (d, $J = 8,2$, 2H); 7,78 (d, $J = 8,2$, 2H); 9,94 (s, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 26,3; 27,3; 28,3; 30,6; 36,6; 109,6; 124,2; 125,7; 128,9; 130,3; 134,5; 143,0; 149,2; 191,5.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 258 (100) $[M]^+$, 215 (17), 201 (20), 147 (22), 139 (42), 117 (26).

4-[2-((4-metilciclohexilideno)metiltio)vinil]benzaldeído (6c)



$C_{17}H_{20}OS$
PM: 272,41
Rendimento: 67%

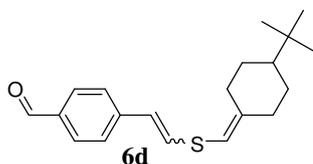
Óleo.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 0,93 (d, $J = 6,5$, 3H); 0,98-1,14 (m, 2H); 1,55-1,64 (m, 1H); 1,77-1,86 (m, 2H); 1,88-1,92 (m, 1H); 2,09-2,22 (m, 1H); 2,31-2,42 (m, 1H); 2,73-2,81 (m, 1H); 5,85 (s, 1H); 6,46 (d, $J = 15,5$, 1H); 6,97 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,40 (d, $J = 8,1$, 2H); 7,78 (d, $J = 8,1$, 2H); 9,94 (s, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 21,8; 29,9; 32,3; 35,3; 36,0; 36,3; 109,8; 124,2; 125,7; 129,8; 130,3; 134,5; 143,0; 148,7; 191,5.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 272 (100) $[M]^+$, 215 (31), 153 (42), 147 (24), 117 (23), 115 (14).

4-[2-((4-tert-butilciclohexilideno)metiltio)vinil]benzaldeído (6d)



$C_{20}H_{26}OS$
PM: 314,48
Rendimento: 67%

Óleo.

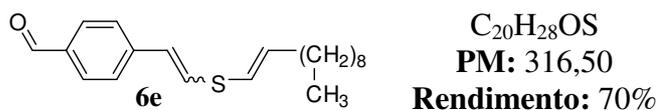
RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 0,87 (s, 9H); 0,98-1,25 (m, 3H); 1,80-1,93 (m, 3H); 2,06-2,19 (m, 1H); 2,37-2,49 (m, 1H); 2,82-2,90 (m, 1H); 5,84 (s, 1H); 6,46 (d, $J = 15,4$, 1H); 7,00 (d, $J = 15,4$, 1H); 7,41 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,79 (d, $J = 8,3$, 2H); 9,94 (s, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 27,5; 27,9; 28,4; 30,4; 32,3; 36,4; 47,8; 109,3; 124,0; 125,6; 129,7; 130,2; 134,4; 142,8; 148,8; 192,3.

I.V. ν (cm^{-1}): 2947, 2862, 1697 (C=O), 1585, 1558, 1165, 934, 790.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 314 (74) $[M]^+$, 207 (28), 195 (26), 178 (17), 147 (29), 135 (26), 111 (18).

4-[2-(undec-1-eniltio)vinil]benzaldeído (6e)



Óleo.

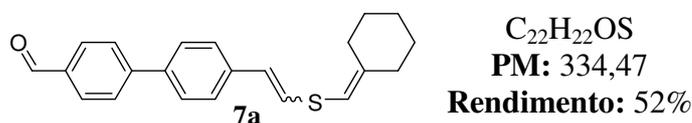
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) isômero EE δ (ppm): 0,88 (t, *J* = 6,6, 3H); 1,21-1,36 (m, 12H); 1,39-1,47 (m, 2H); 2,11-2,24 (m, 2H); 6,00 (dt, *J* = 15,0 e *J* = 6,8, 1H); 6,11 (d, *J* = 15,0, 1H); 6,51 (d, *J* = 15,5, 1H); 6,96 (d, *J* = 15,5, 1H); 7,41 (d, *J* = 8,2, 2H); 7,78 (d, *J* = 8,2, 2H); 9,94 (s, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) mistura de isômeros 1/1,7 EZ/EE δ (ppm): 14,1; 22,6; 28,9; 28,9; 29,0; 29,1; 29,3; 29,4; 29,5; 29,5; 31,9; 33,0; 33,2; 118,4; 121,4; 124,1; 125,4; 125,9; 128,9; 129,0; 129,8; 130,3; 130,3; 134,7; 135,7; 138,5; 142,7; 142,7; 191,5; 191,6.

I.V. ν (cm⁻¹): 2924, 2855, 1697 (C=O), 1589, 1165, 937, 791.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 316 (100) [M]⁺, 188 (45), 164 (38), 141 (24), 135 (18), 129 (26), 119 (35), 115 (16).

4'-[2-(ciclohexilidenometiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeído (7a)



P.F.: 70-78 °C

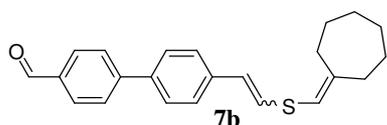
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS) isômero E δ (ppm): 1,53-1,65 (m, 6H); 2,23-2,37 (m, 4H); 5,85 (s, 1H); 6,49 (d, *J* = 15,5, 1H); 6,84 (d, *J* = 15,5, 1H); 7,39 (d, *J* = 8,3, 2H); 7,58 (d, *J* = 8,3, 2H); 7,74 (d, *J* = 8,3, 2H); 7,93 (d, *J* = 8,3, 2H); 10,04 (s, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, TMS) isômero E δ (ppm): 26,3; 27,3; 28,3; 30,6; 36,6; 110,6; 125,4; 126,1; 127,3; 130,3; 135,2; 137,5; 137,8; 146,7; 147,9; 191,7.

I.V. ν (cm⁻¹): 2928, 2851, 1701 (C=O), 1570, 1173, 934, 822, 791, 733.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 354 (100) [M]⁺, 277 (30), 208 (53), 207 (60), 195 (26), 178 (32), 165 (16), 139 (84).

4'-[2-(cicloheptilidenometiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeído (7b)



$C_{23}H_{24}OS$
PM: 348,50
Rendimento: 50%

P.F.: 51-60 °C

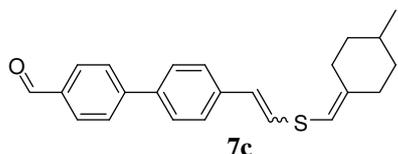
RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 1,50-1,59 (m, 6H); 1,60-1,69 (m, 3H); 2,38-2,42 (m, 3H); 5,92 (s, 1H); 6,51 (d, $J = 15,5$, 1H); 6,85 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,39 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,58 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,74 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,93 (d, $J = 8,3$, 2H); 10,04 (s, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 26,7; 29,0; 29,2; 29,9; 32,2; 37,6; 114,1; 125,7; 125,9; 126,1; 127,3; 127,5; 130,3; 135,2; 137,4; 137,8; 146,6; 148,2; 191,7.

I.V. ν (cm^{-1}): 2920, 2851, 1701 (C=O), 1574, 1443, 1169, 934, 822, 787.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 348 (98) $[M]^+$, 281 (28), 277 (23), 208 (71), 207 (100), 195 (32), 178 (41), 165 (19), 153 (98).

4'-[2-((4-metilciclohexilideno)metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeído (7c)



$C_{23}H_{24}OS$
PM: 348,50
Rendimento: 58%

P.F.: 68-72 °C

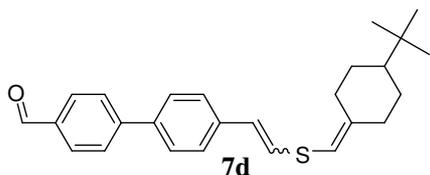
RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 0,93 (d, $J = 6,6$, 3H); 0,96-1,13 (m, 2H); 1,53-1,65 (m, 1H); 1,77-1,83 (m, 2H); 1,87-1,95 (m, 1H); 2,13-2,21 (m, 1H); 2,37-2,42 (m, 1H); 2,78-2,83 (m, 1H); 5,86 (s, 1H); 6,49 (d, $J = 15,5$, 1H); 6,84 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,39 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,57 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,74 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,92 (d, $J = 8,3$, 2H); 10,03 (s, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 21,8; 29,8; 32,3; 35,3; 35,9; 36,3; 110,6; 125,3; 126,0; 126,1; 127,2; 127,5; 130,3; 135,1; 137,4; 137,7; 146,6; 147,3; 191,7.

I.V. ν (cm^{-1}): 2920, 2847, 1701 (C=O), 1570, 1169, 934, 822, 791, 729.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 348 (37) $[M]^+$, 281 (31), 208 (41), 207 (100), 153 (34).

4'-[2-((4-*tert*-butilciclohexilideno)metiltio)vinil]bifenil-4-carbaldeído (7d)



$C_{26}H_{30}OS$
PM: 390,58
Rendimento: 57%

P.F.: 70-76 °C

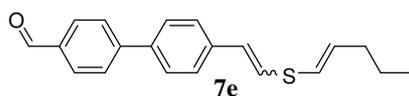
RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 0,87 (s, 9H); 0,99-1,28 (m, 3H); 1,80-1,94 (m, 3H); 2,11-2,19 (m, 1H); 2,44-2,49 (m, 1H); 2,86-2,92 (m, 1H); 5,85 (s, 1H); 6,49 (d, $J = 15,5$, 1H); 6,86 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,40 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,59 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,75 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,94 (d, $J = 8,3$, 2H); 10,05 (s, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *E* δ (ppm): 27,6; 28,0; 29,0; 30,4; 32,5; 36,5; 48,0; 110,1; 125,3; 126,0; 126,1; 127,3; 127,6; 130,3; 135,1; 137,4; 137,7; 146,6; 147,8; 191,8.

I.V. ν (cm^{-1}): 2955, 2931, 1701 (C=O), 1600, 1285, 1122, 821.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 390 (82) $[M]^+$, 291 (25), 208 (39), 195 (100), 178 (34), 165 (20), 111 (12).

4'-[2-(*pent*-1-eniltio)vinil]bifenil-4-carbaldeído (7e)



$C_{20}H_{20}OS$
PM: 308,44
Rendimento: 57%

P.F.: 57-65 °C

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 0,95 (t, $J = 7,4$, 3H); 1,48 (sext, 2H); 2,10-2,23 (m, 2H); 5,96 (dt, $J = 15,0$ e $J = 6,9$, 1H); 6,13 (d, $J = 15,0$, 1H); 6,56 (d, $J = 15,5$, 1H); 6,84 (d, $J = 15,5$, 1H); 7,40 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,59 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,75 (d, $J = 8,3$, 2H); 7,94 (d, $J = 8,3$, 2H); 10,04 (s, 1H).

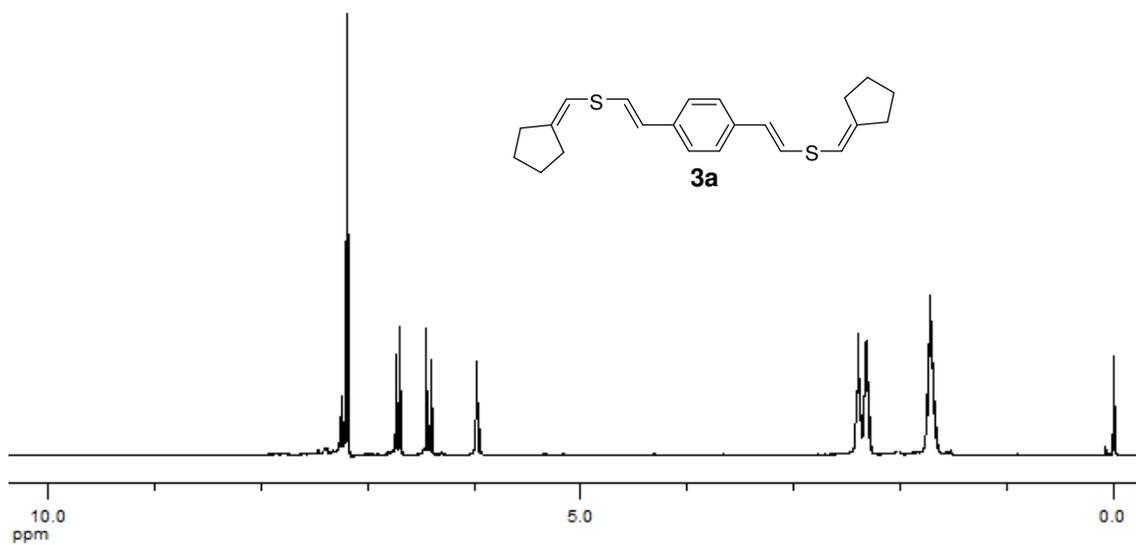
RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) isômero *EE* δ (ppm): 13,6; 22,2; 35,2; 119,5; 125,0; 126,3; 127,0; 127,3; 127,6; 130,3; 133,5; 135,2; 136,6; 137,2; 138,1; 191,7.

I.V. ν (cm^{-1}): 2955, 2928, 1701 (C=O), 1573, 957, 934, 822, 787.

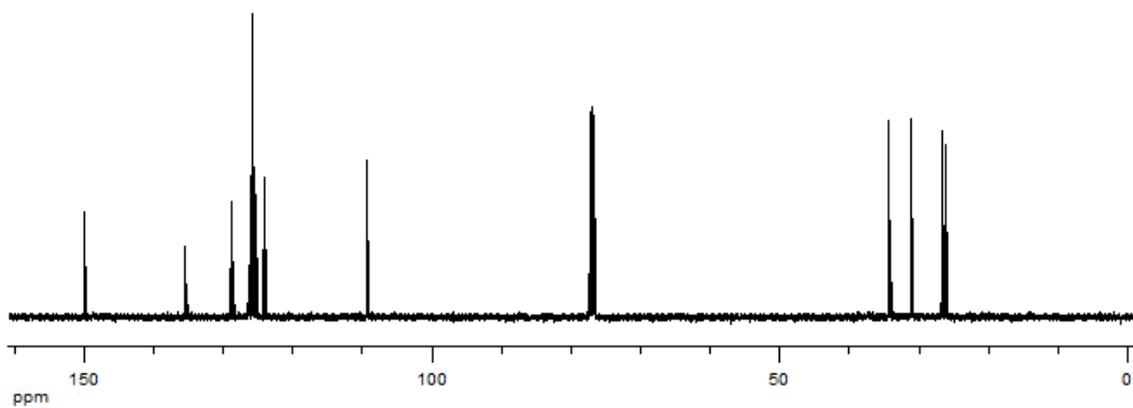
E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 308 (36) $[M]^+$, 281 (30), 265 (35), 253 (20), 208 (31), 207 (100), 203 (14), 195 (20), 178 (13), 73 (39).

ESPECTROS SELECCIONADOS

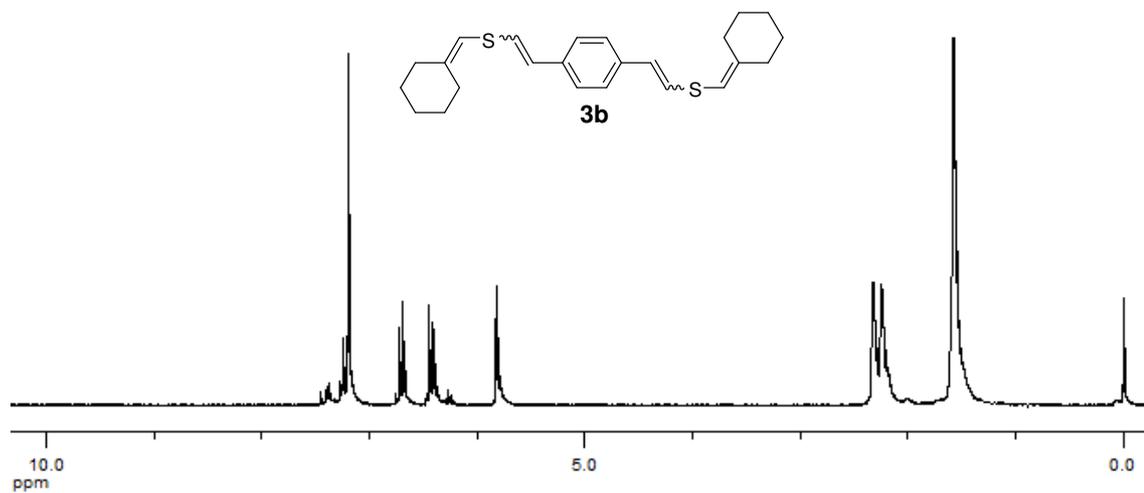
6. ESPECTROS SELECCIONADOS



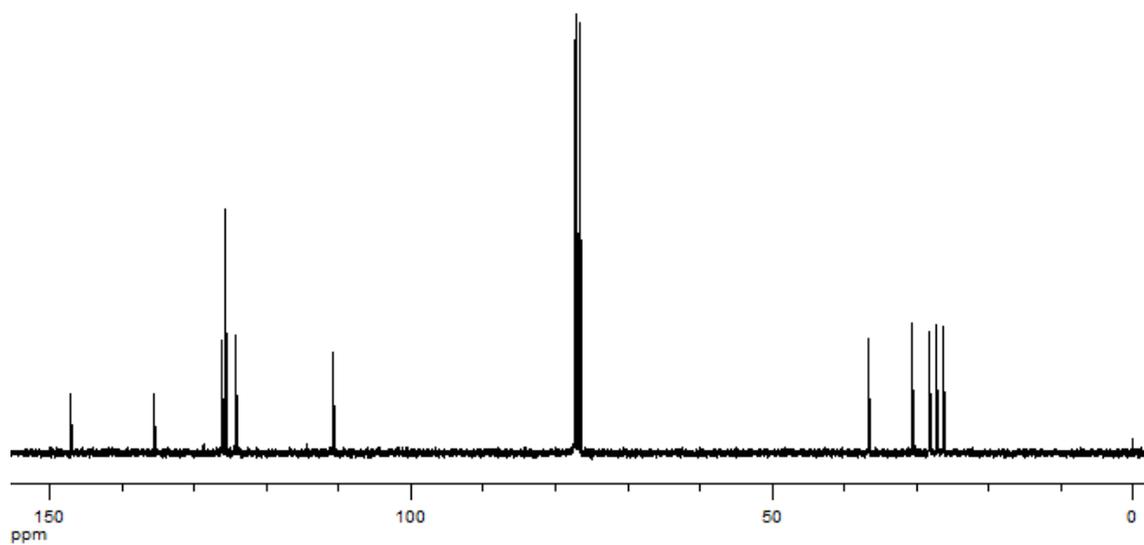
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **3a**.



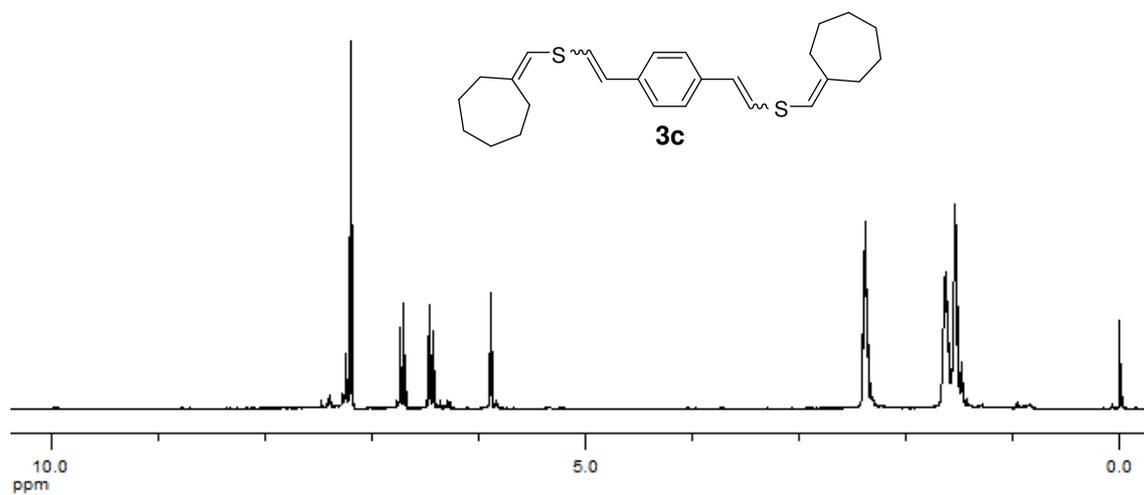
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **3a**.



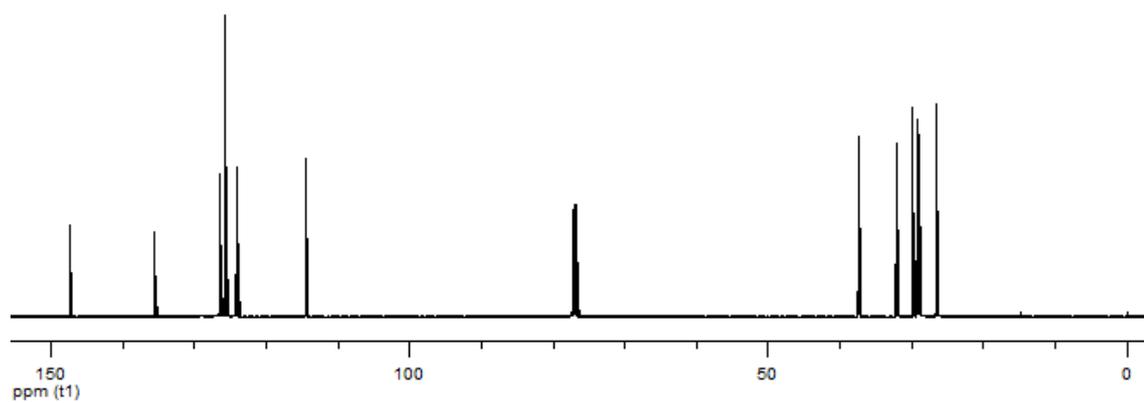
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **3b**.



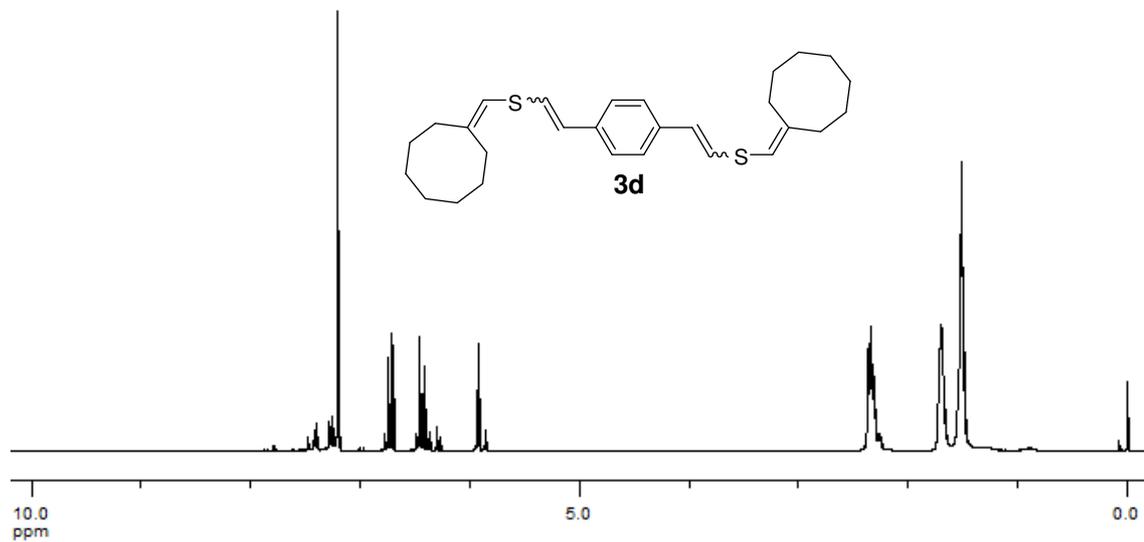
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **3b**.



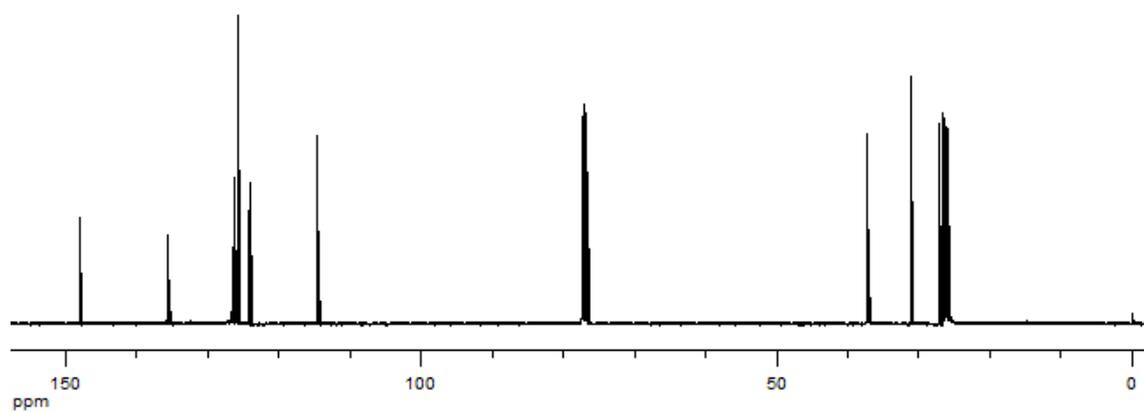
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **3c**.



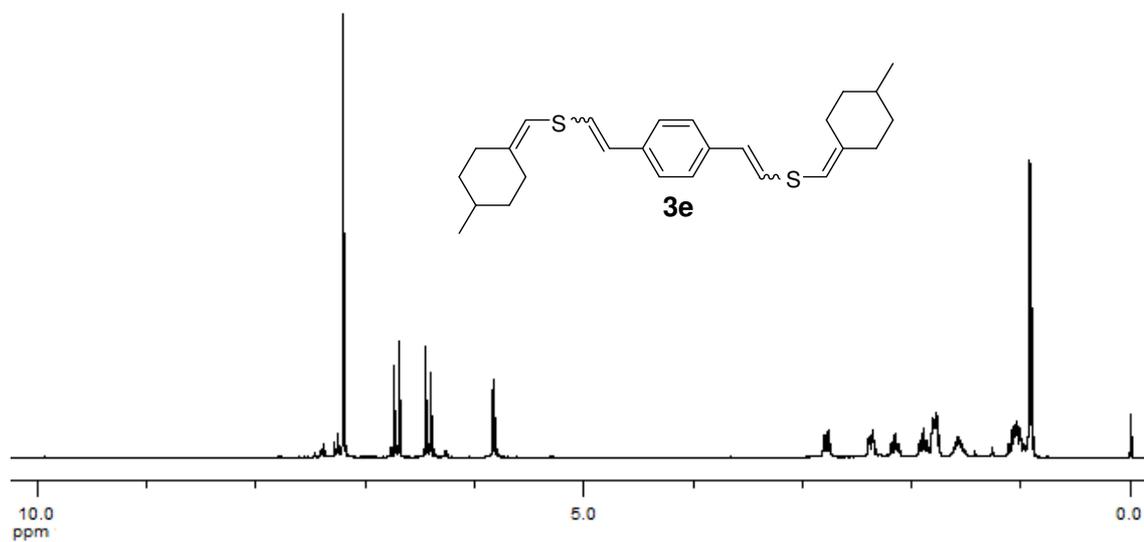
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **3c**.



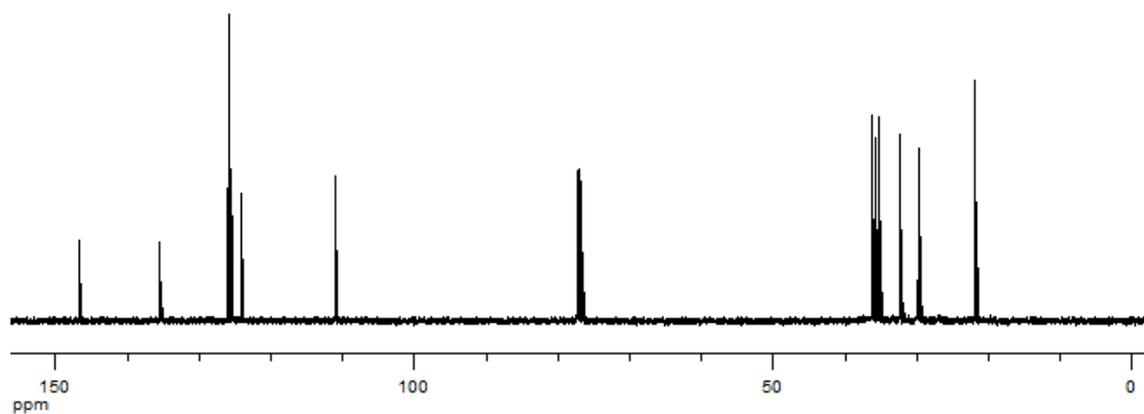
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **3d**.



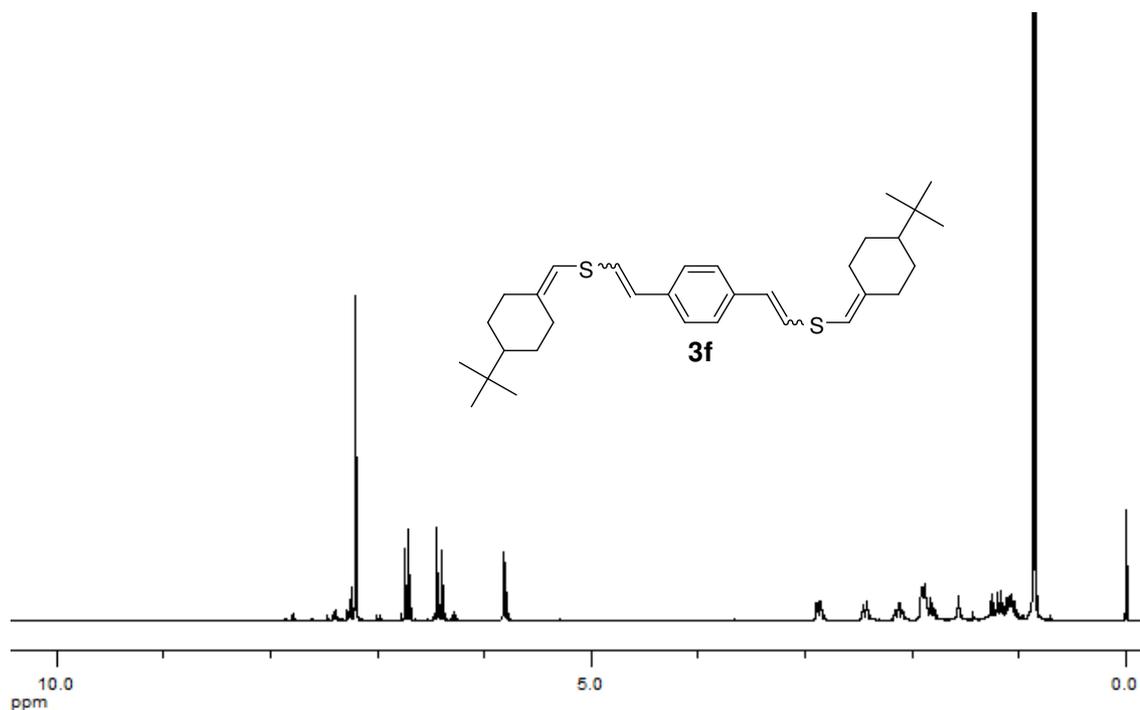
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **3d**.



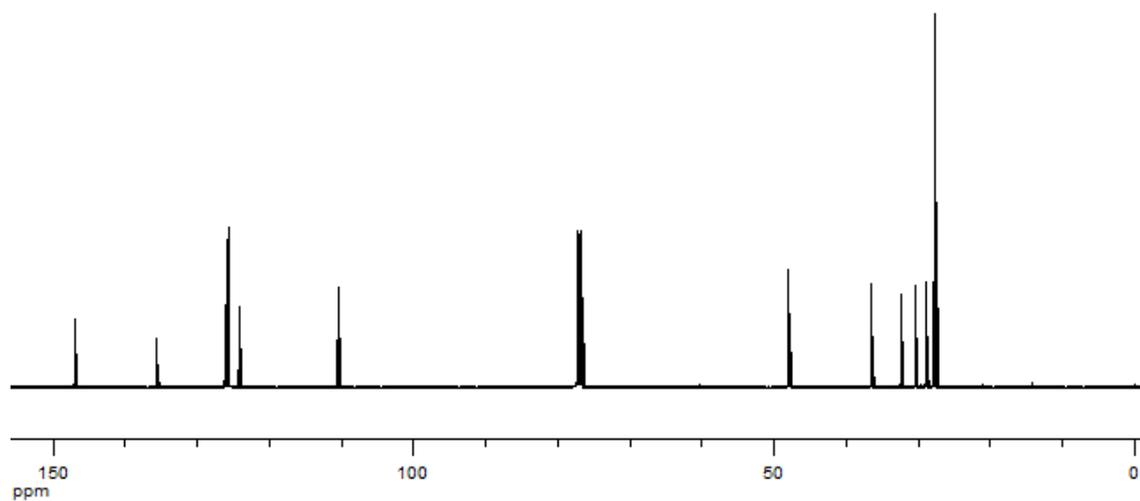
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **3e**.



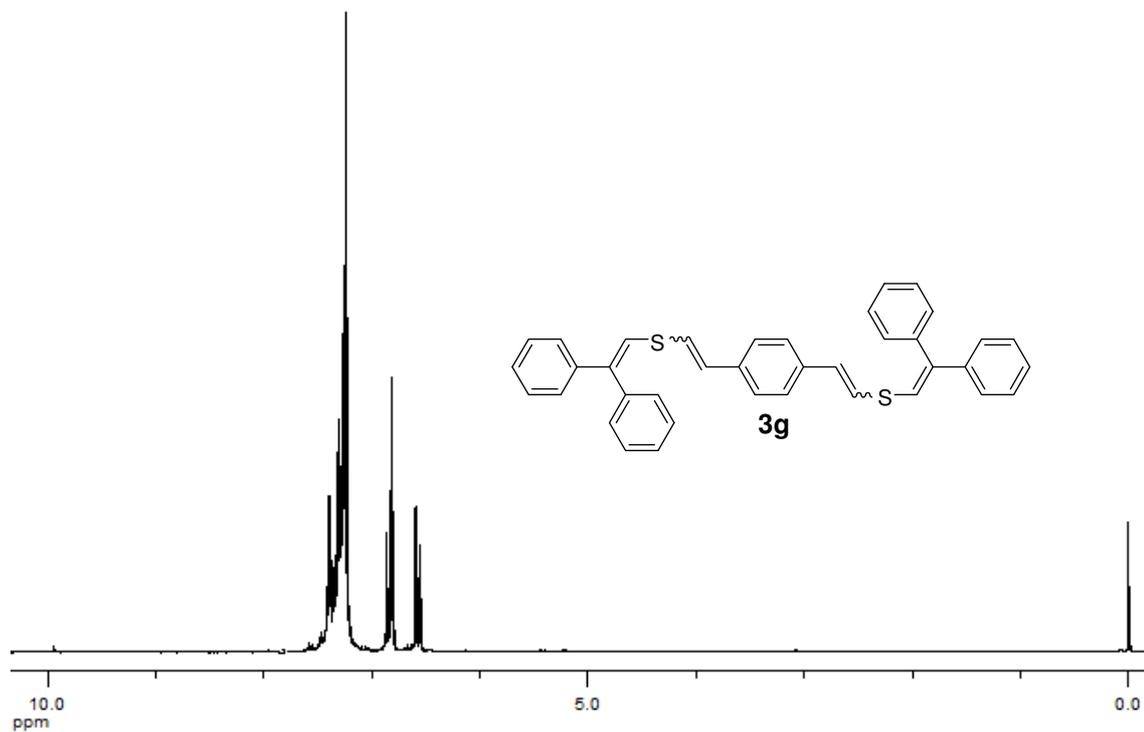
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **3e**.



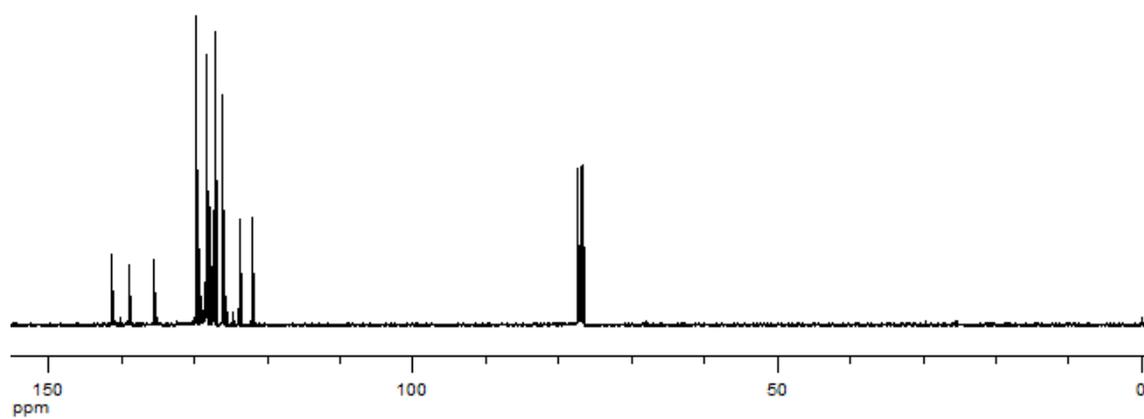
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **3f**.



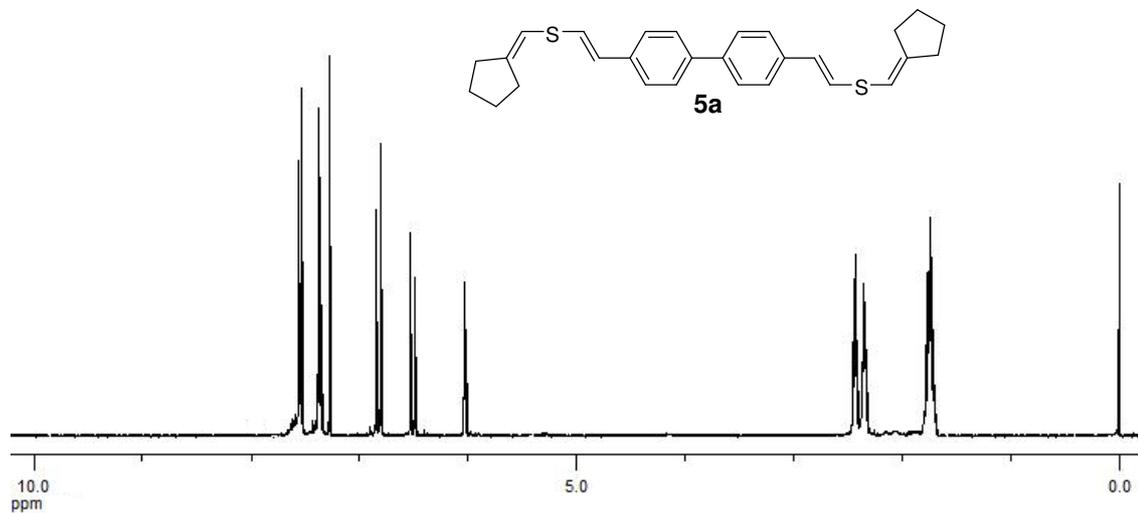
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **3f**.



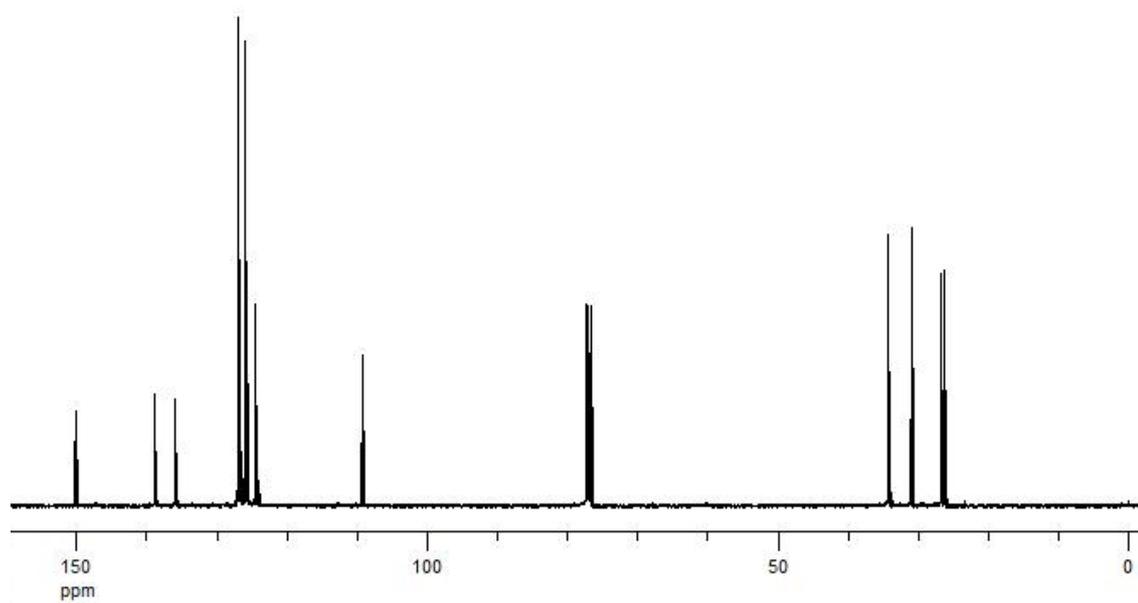
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **3g**.



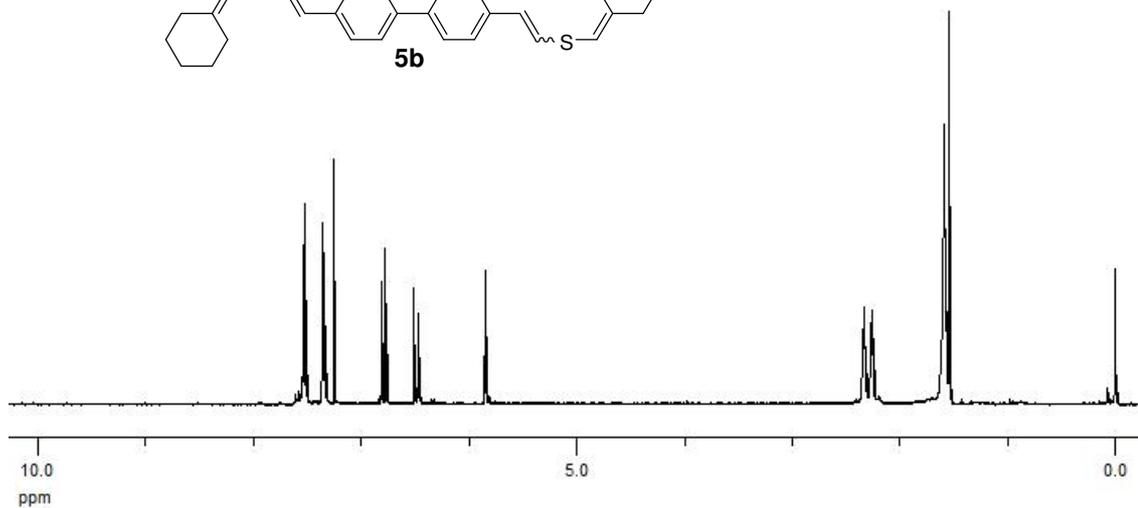
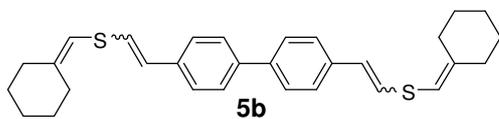
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **3g**.



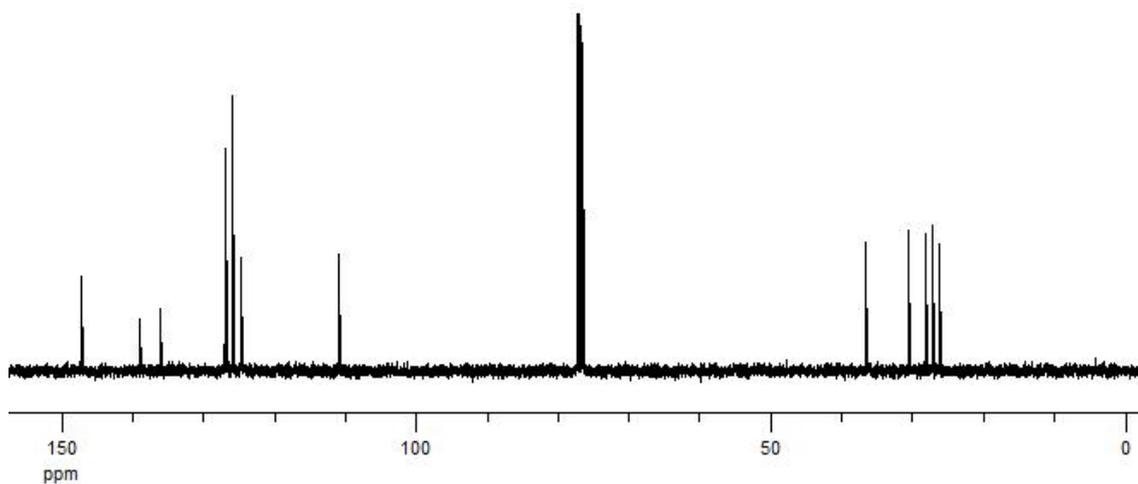
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **5a**.



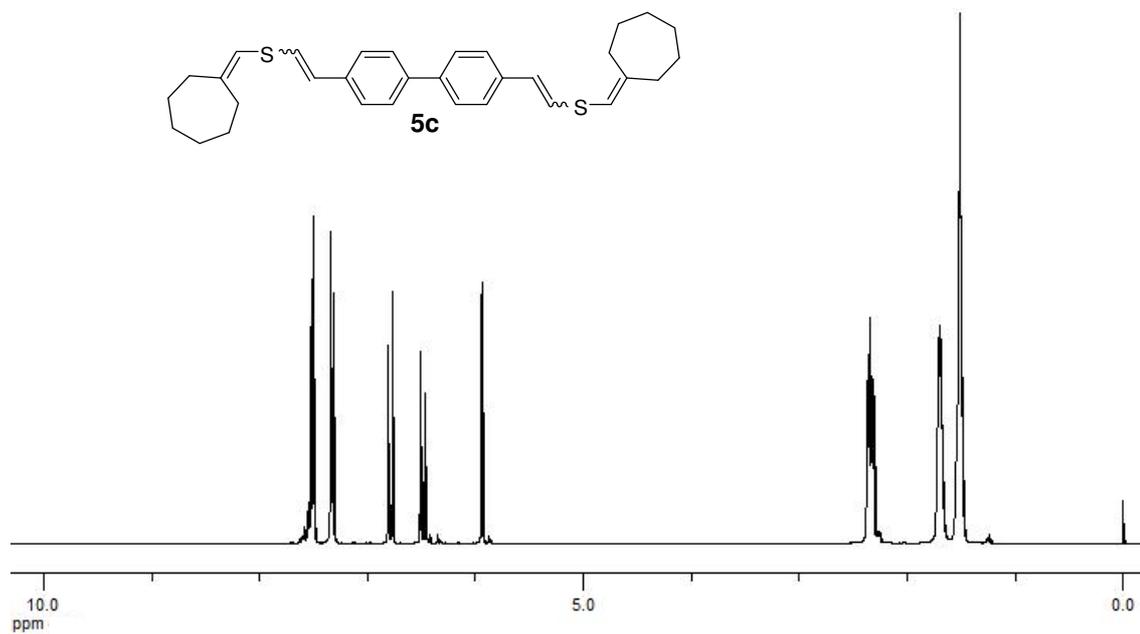
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **5a**.



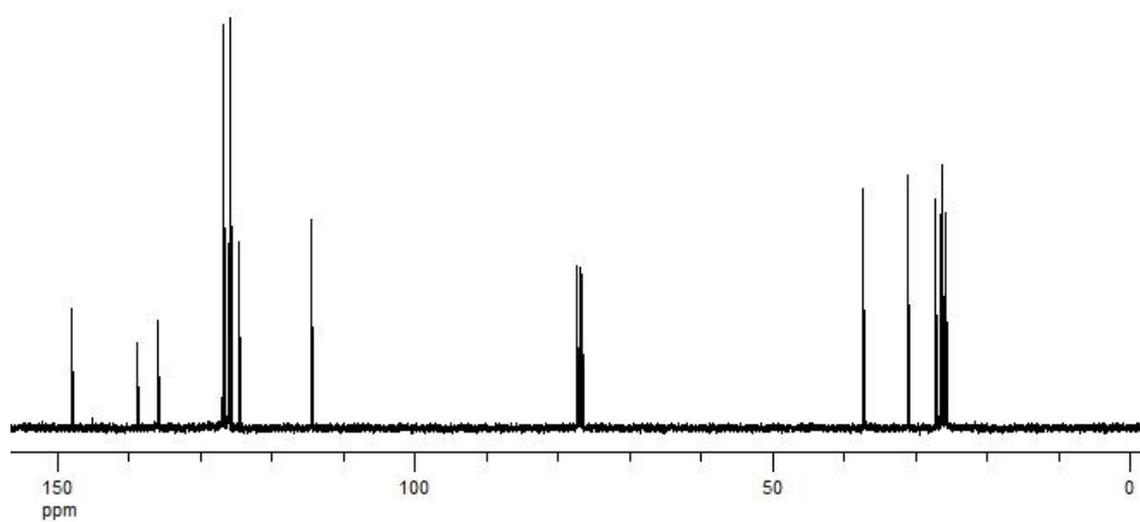
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **5b**.



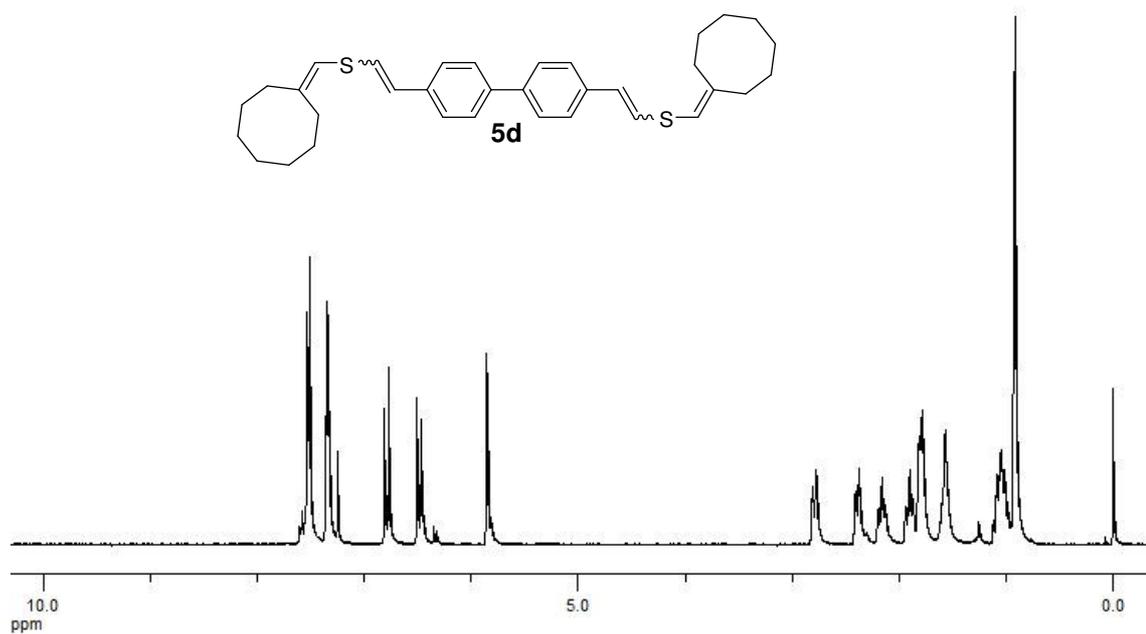
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **5b**.



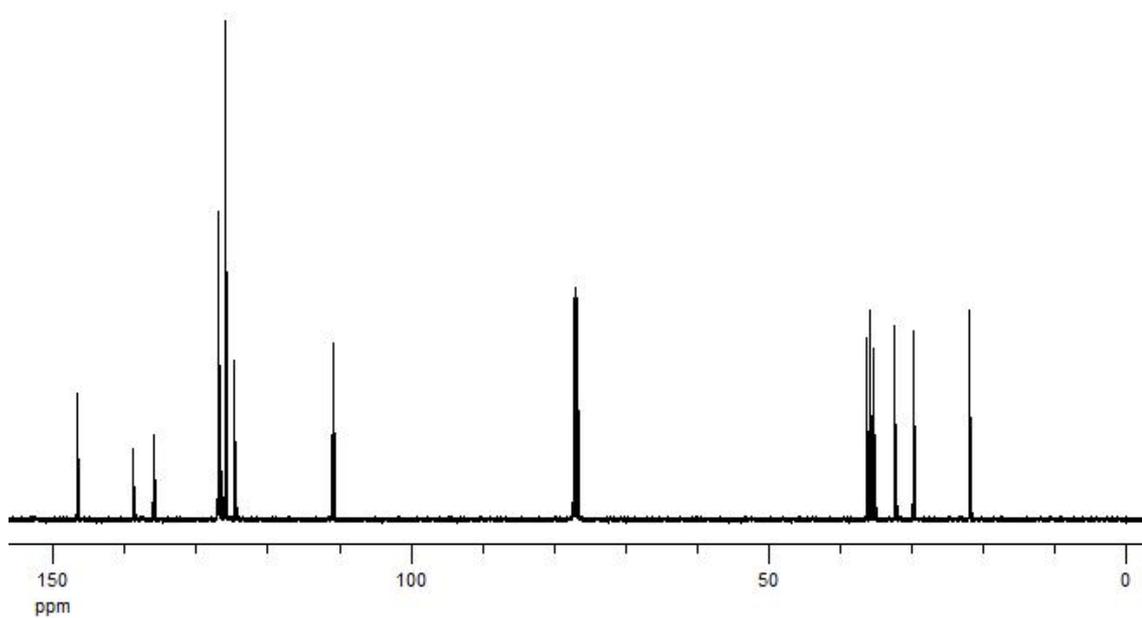
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **5c**.



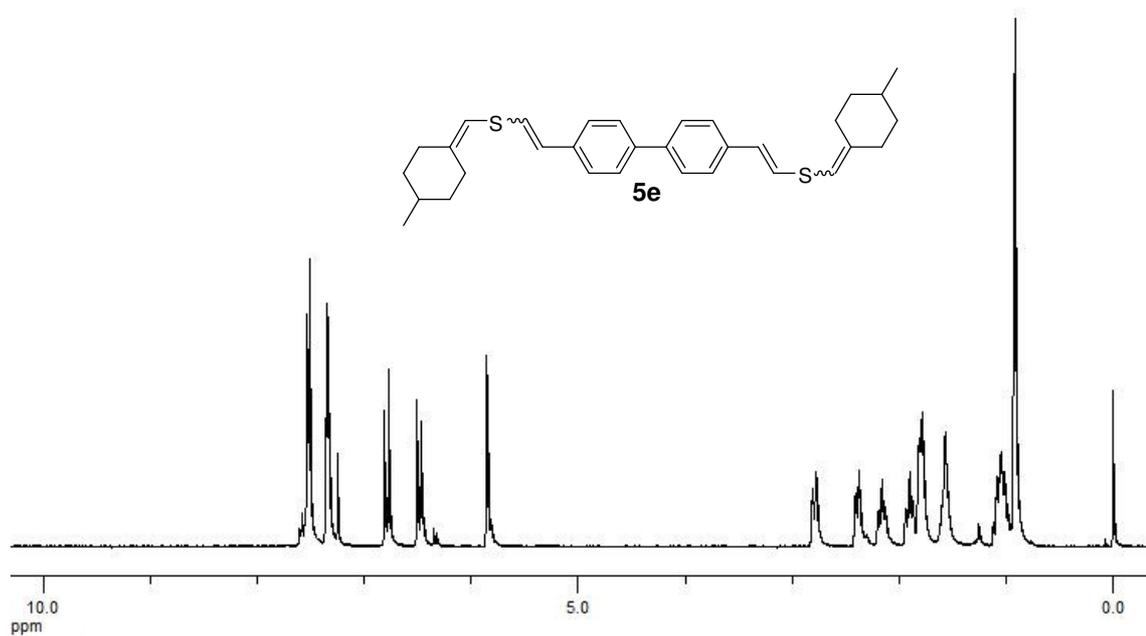
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **5c**.



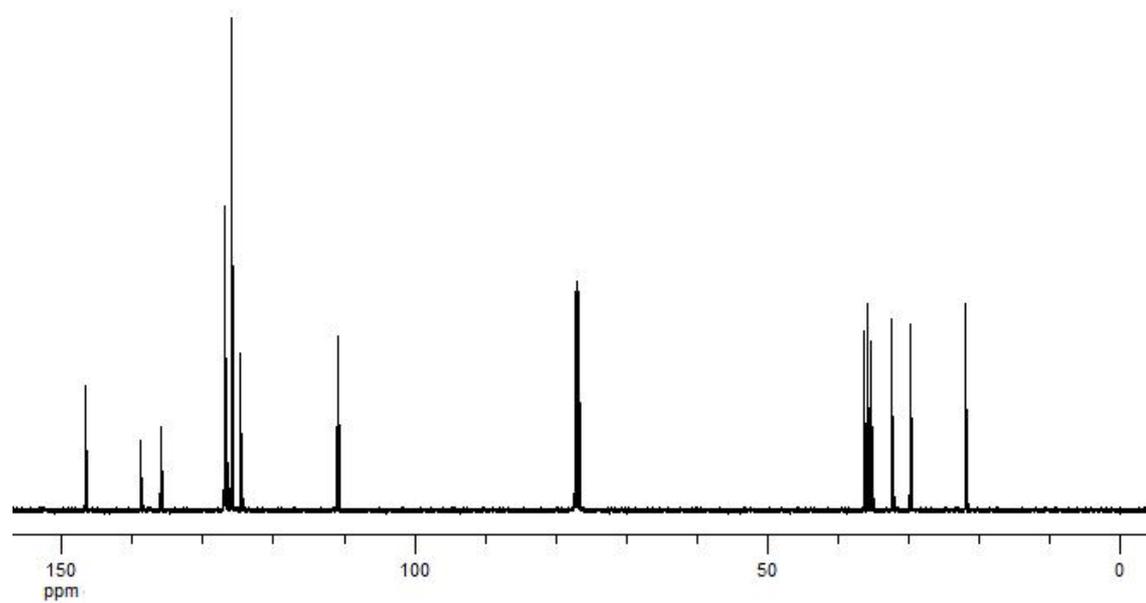
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **5d**.



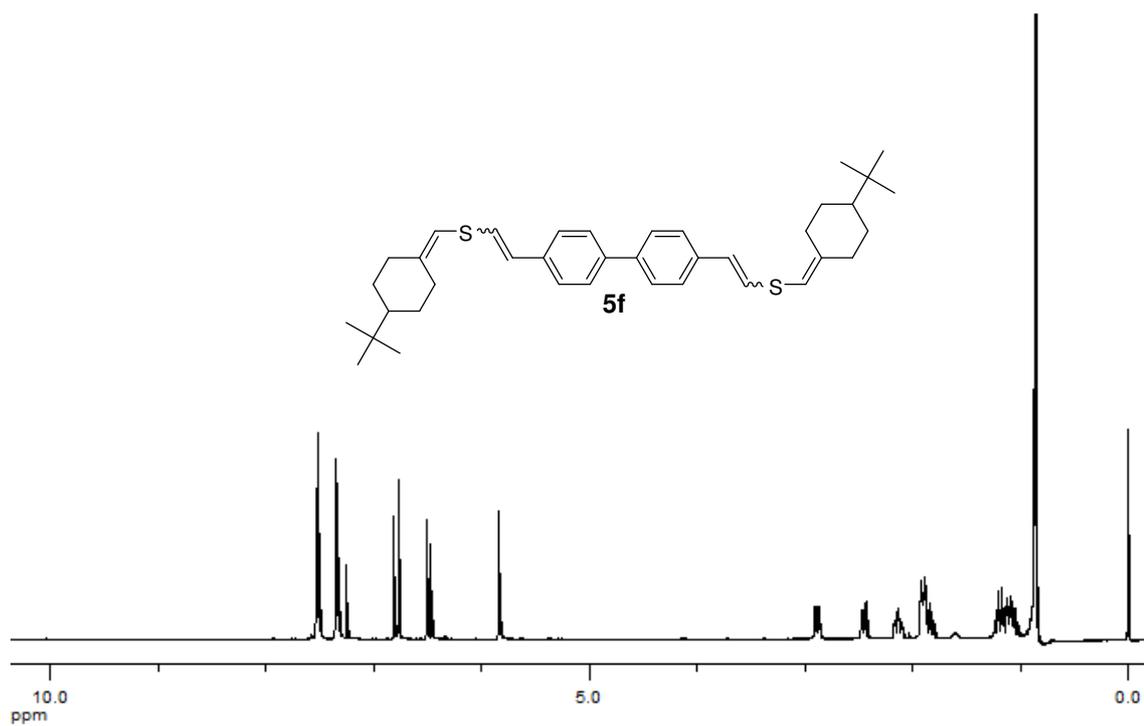
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **5d**.



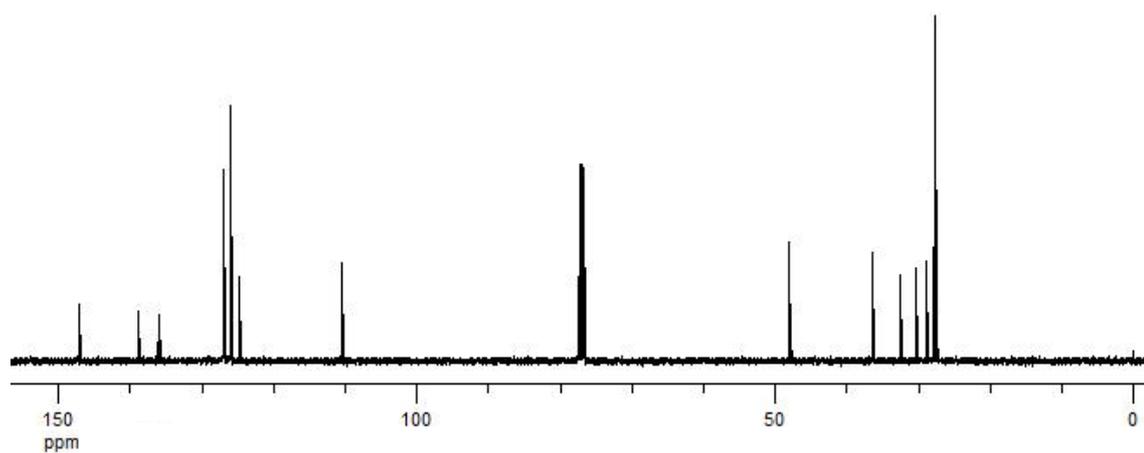
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **5e**.



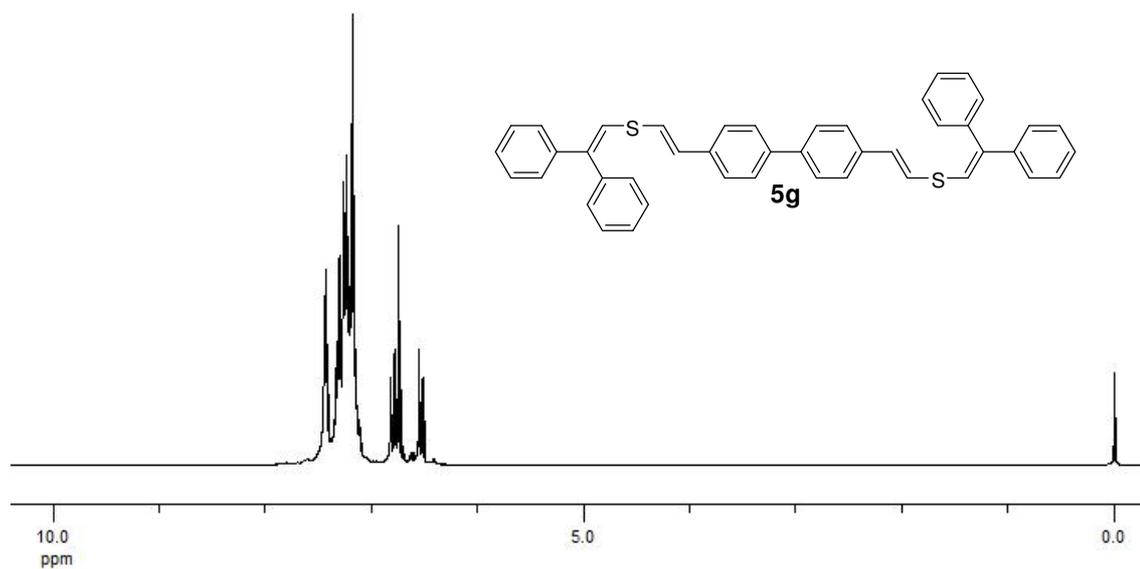
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **5e**.



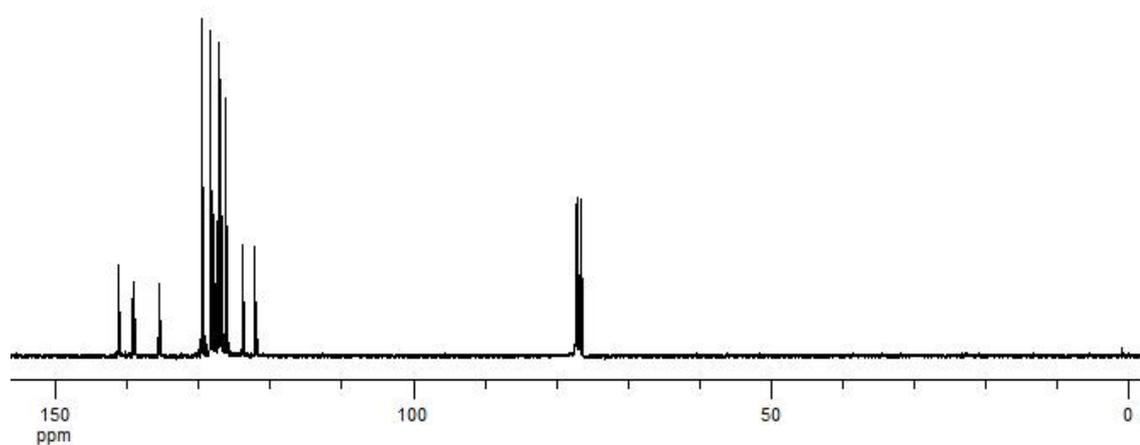
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **5f**.



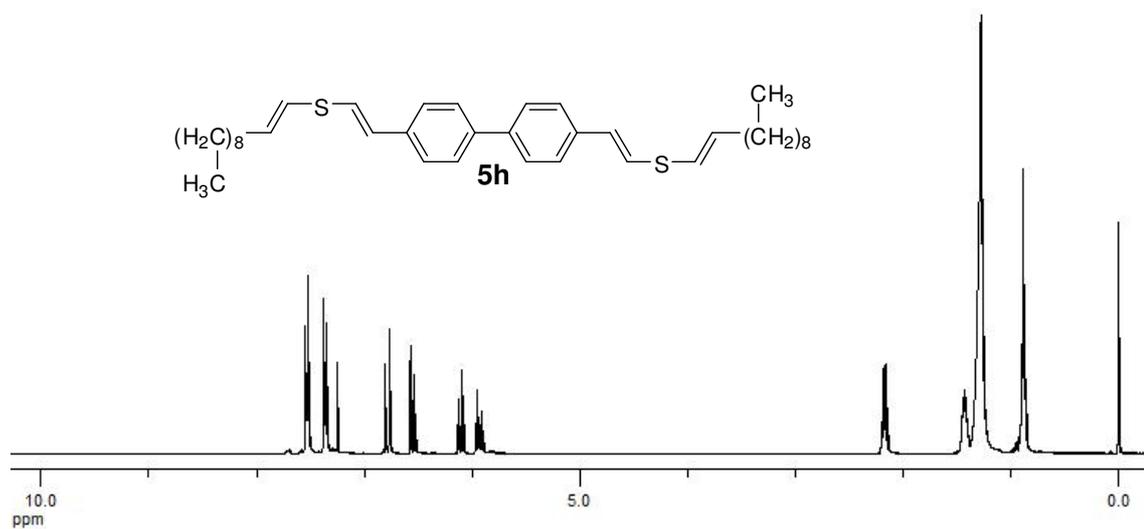
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **5f**.



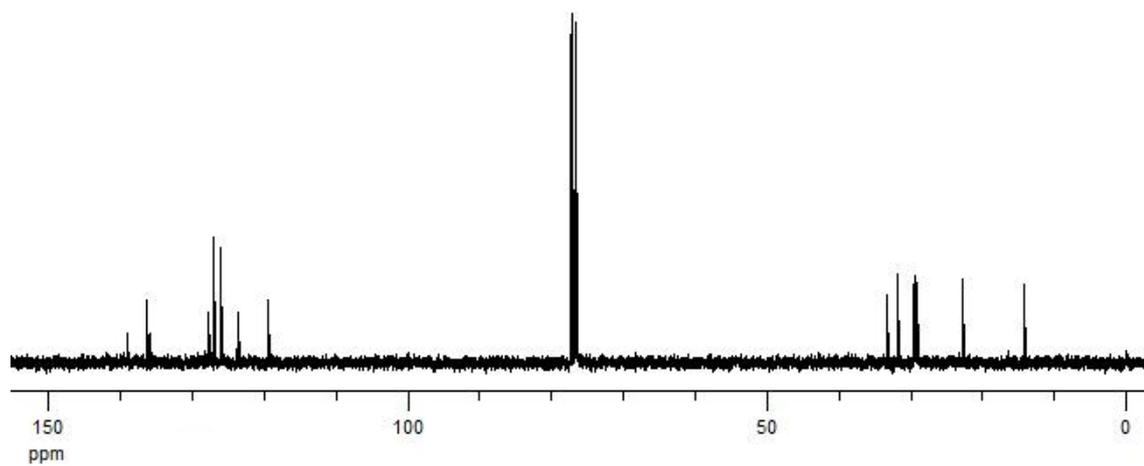
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **5g**.



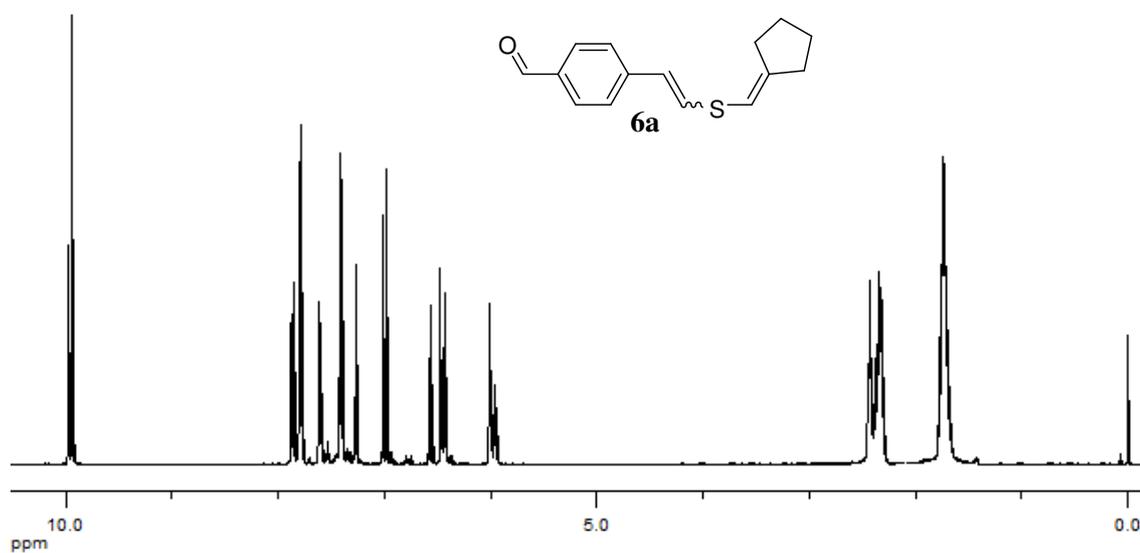
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **5g**.



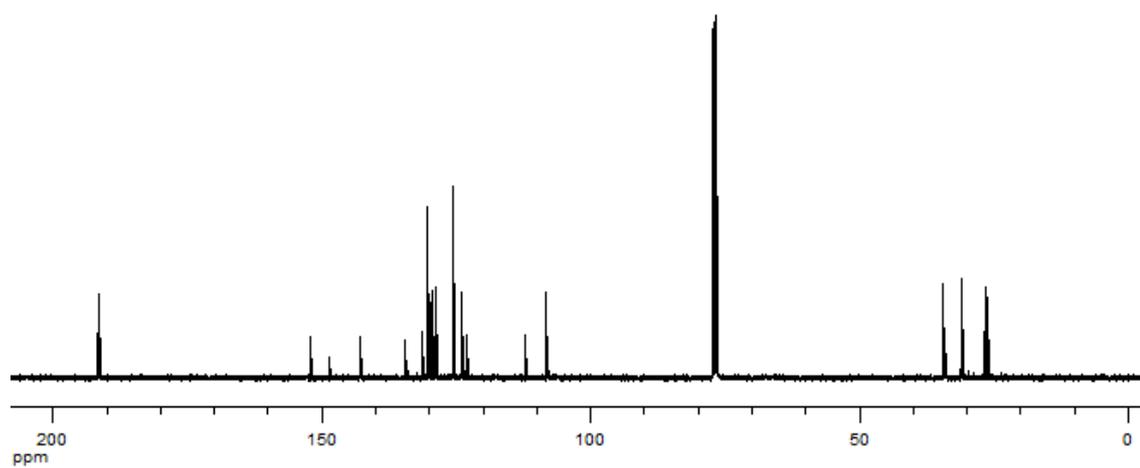
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **5h**.



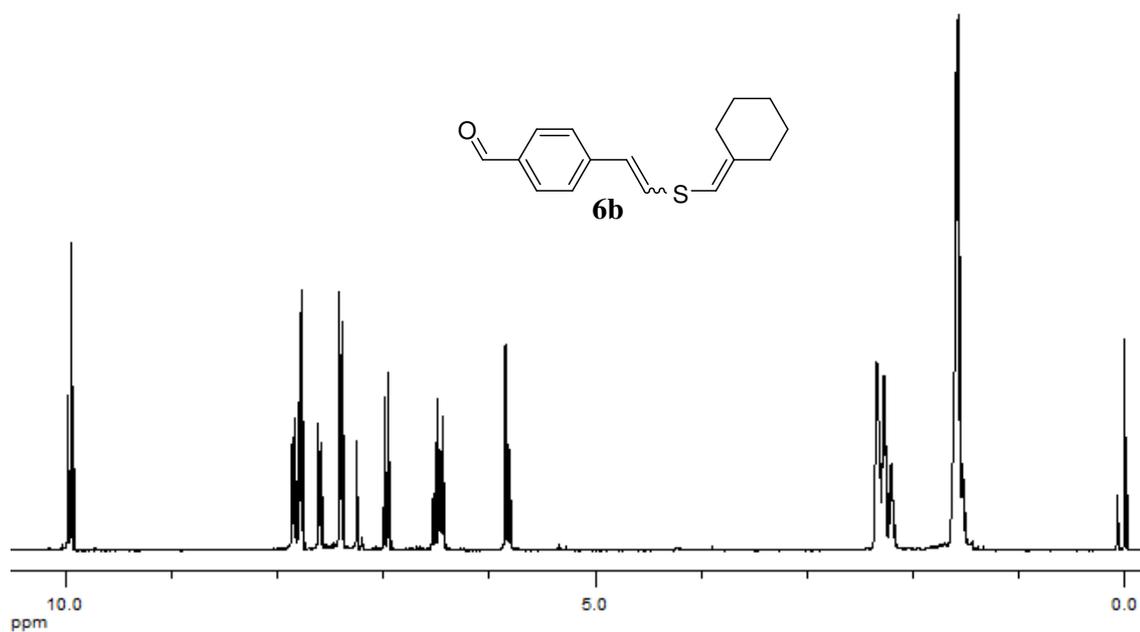
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **5h**.



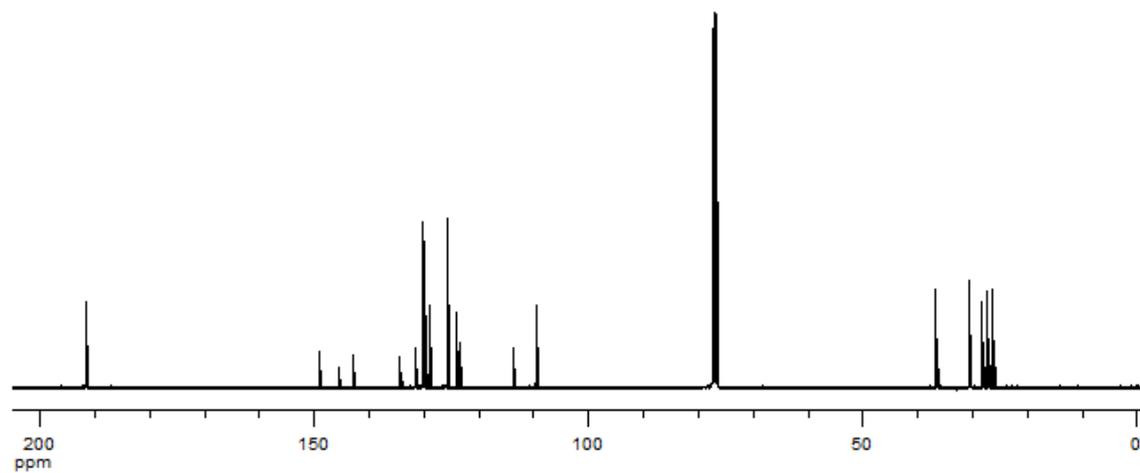
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **6a**.



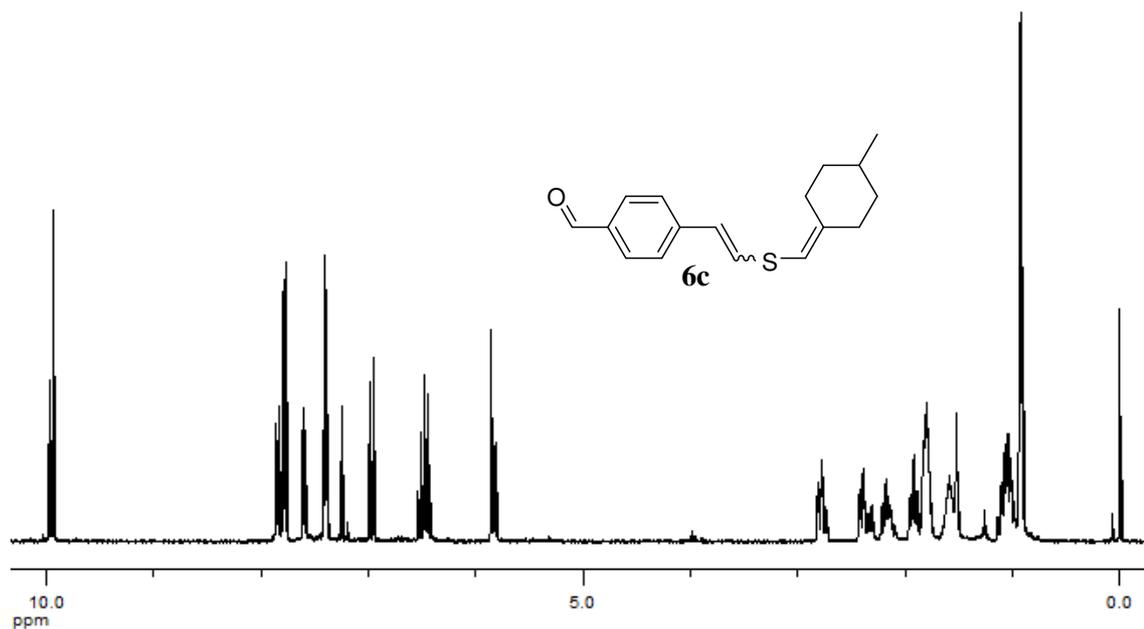
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **6a**.



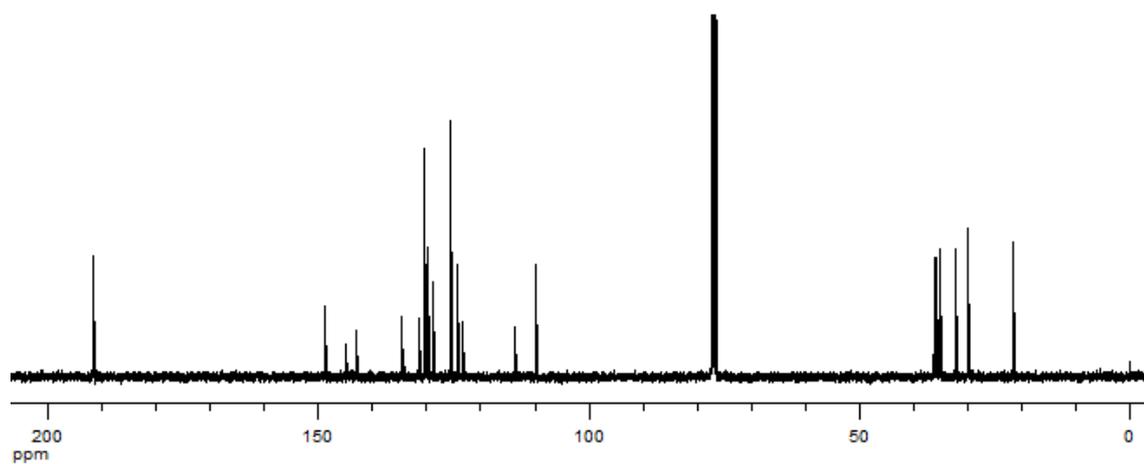
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **6b**.



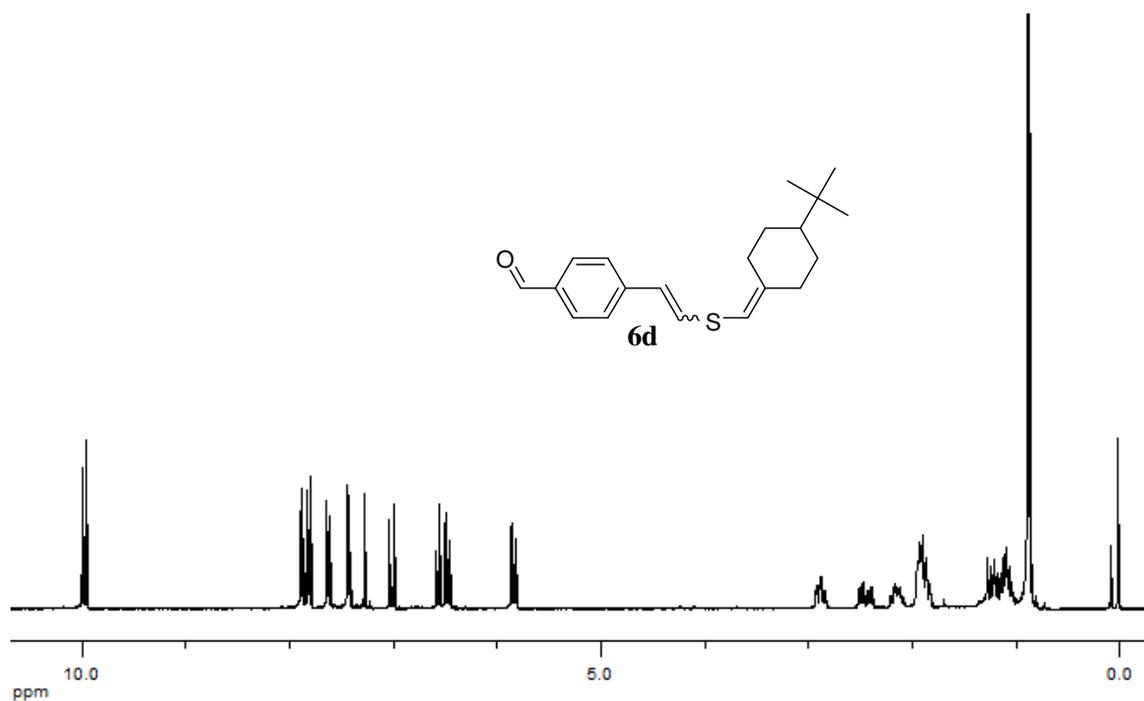
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **6b**.



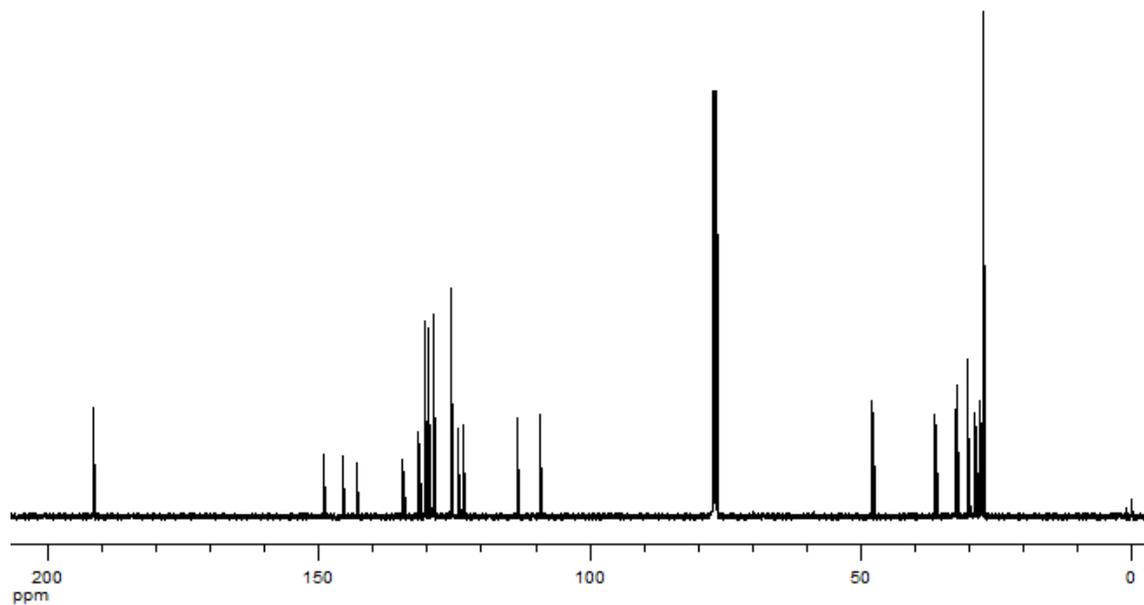
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **6c**.



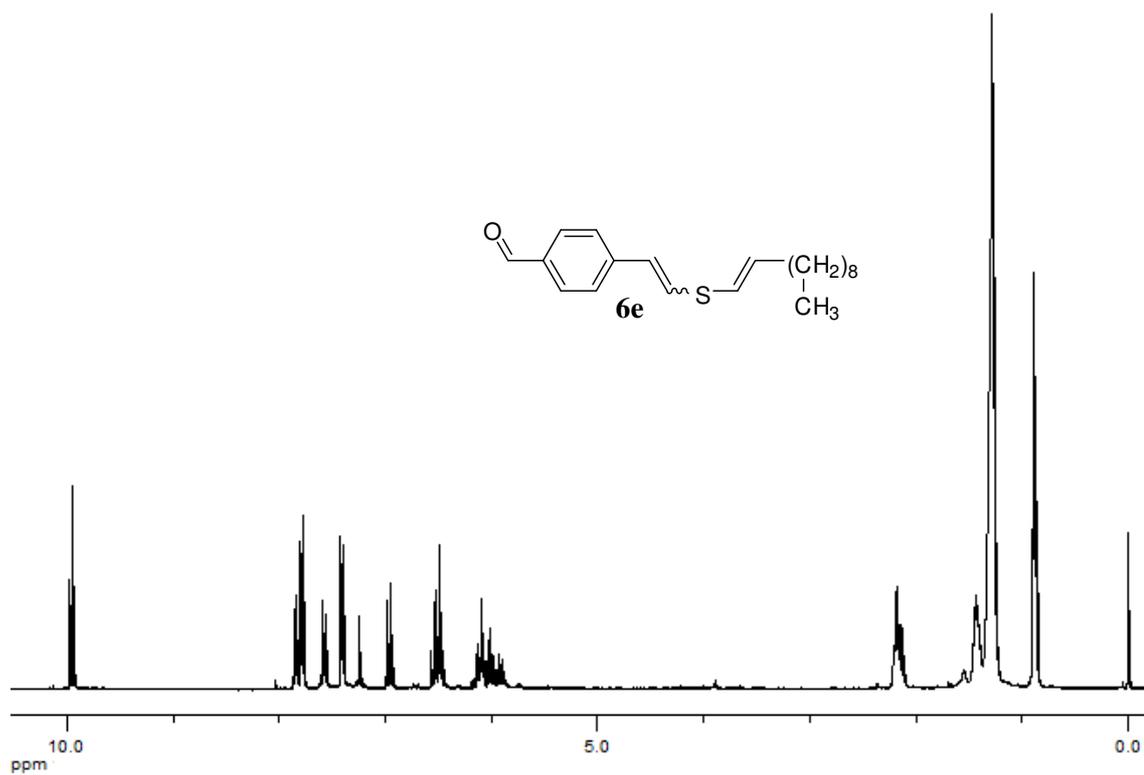
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **6c**.



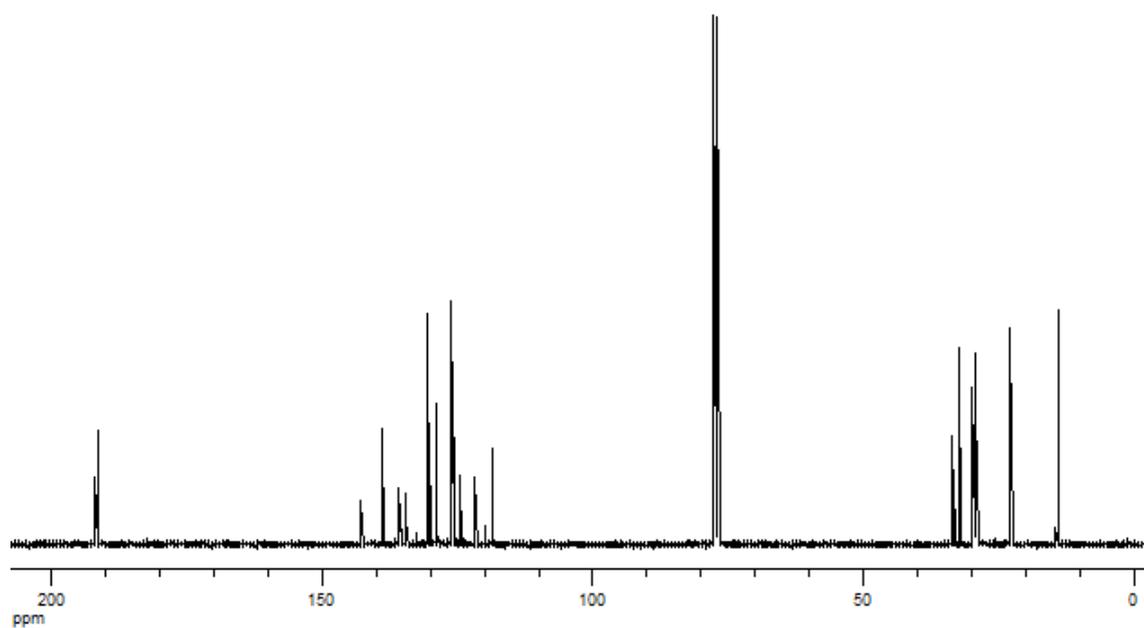
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **6d**.



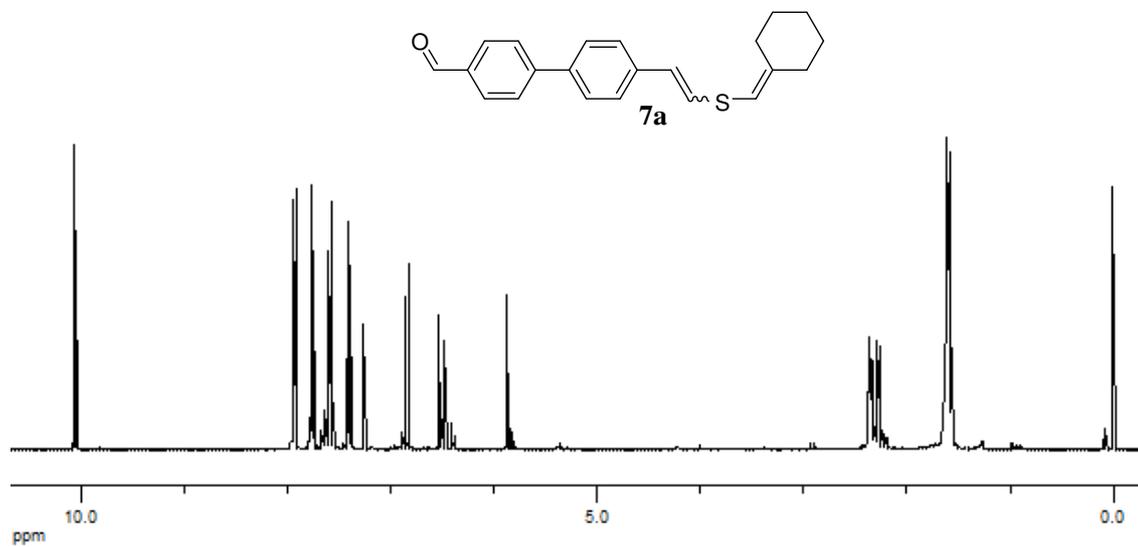
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **6d**.



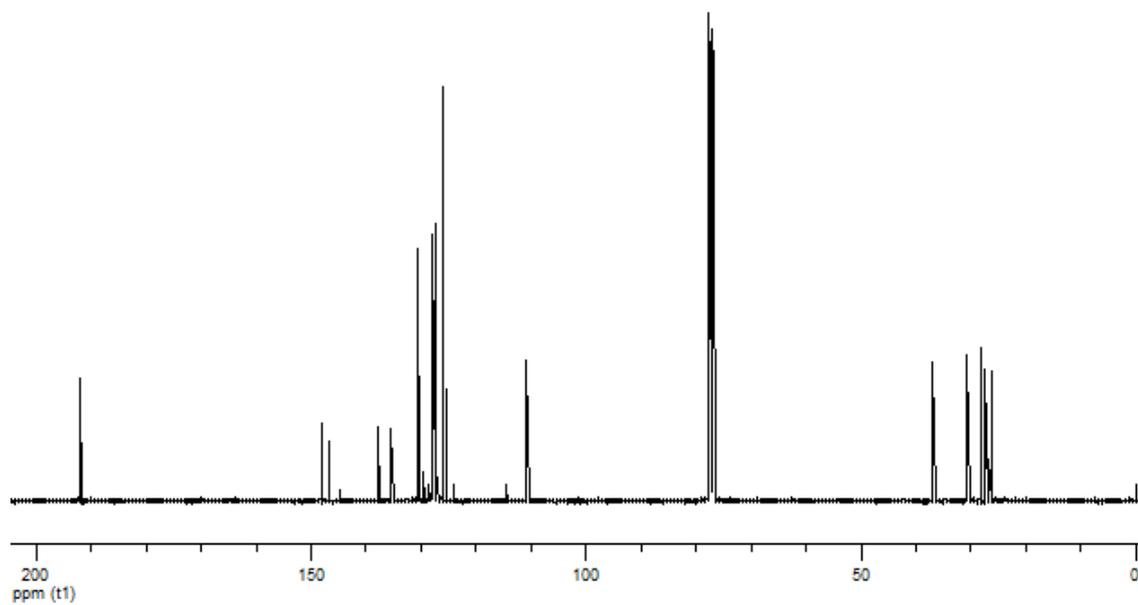
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **6e**.



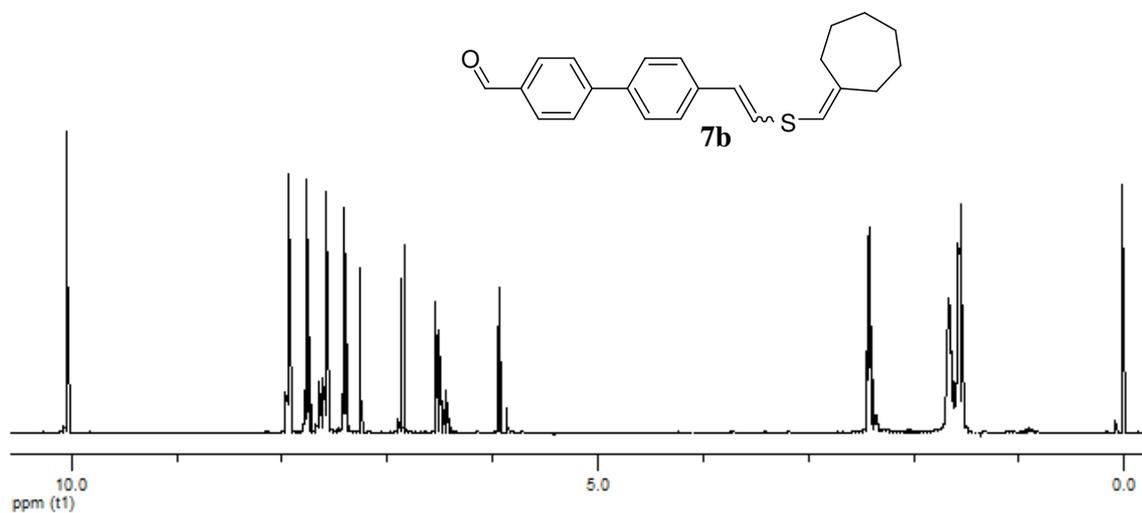
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **6e**.



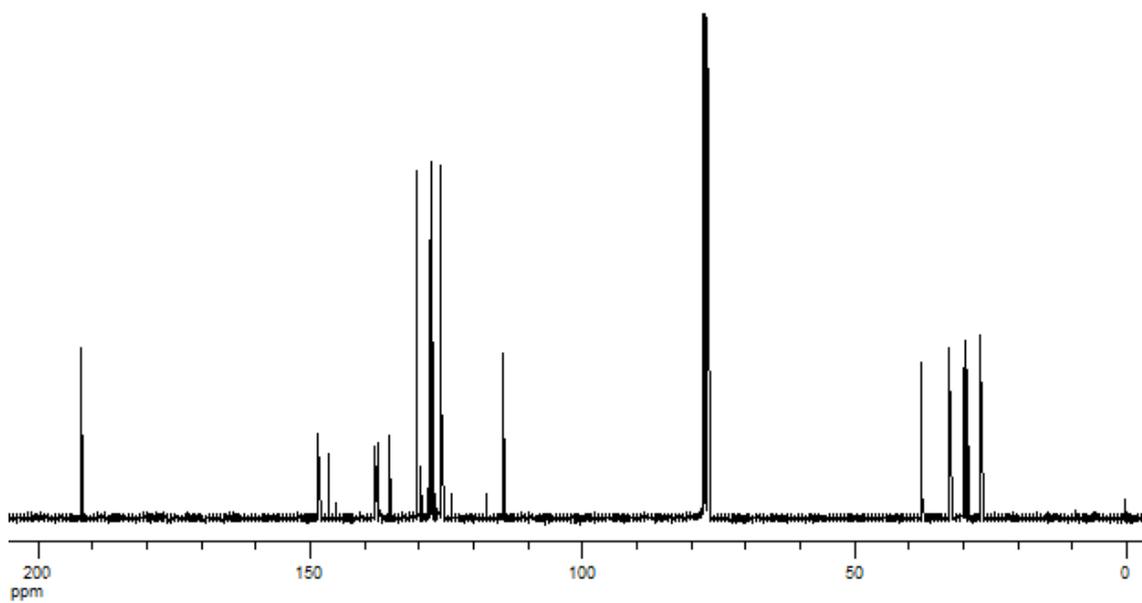
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7a**.



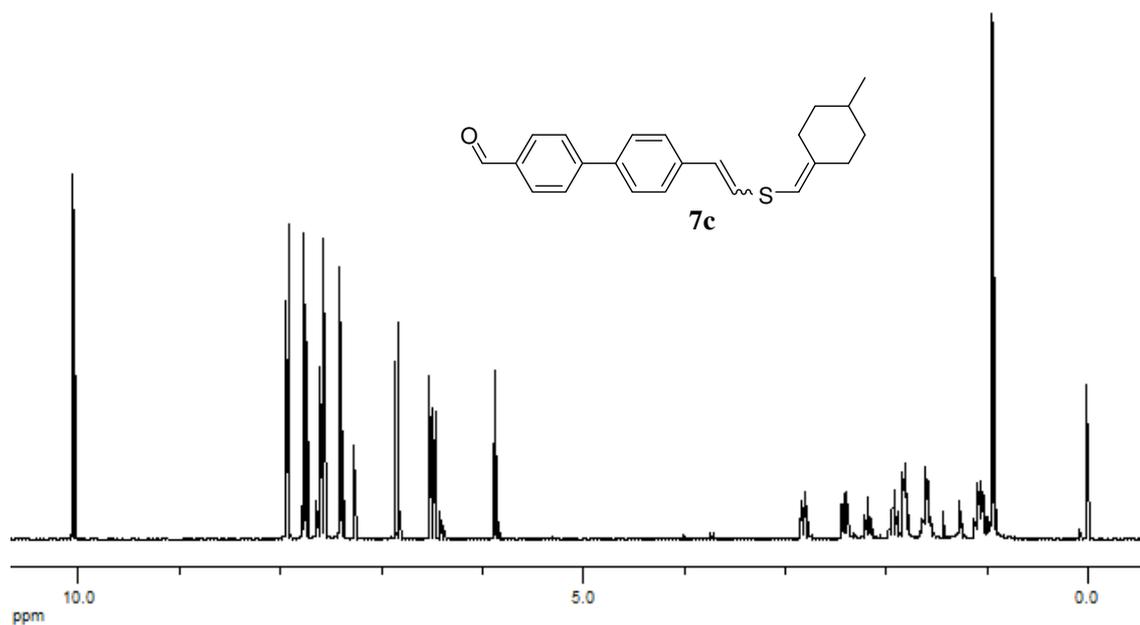
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7a**.



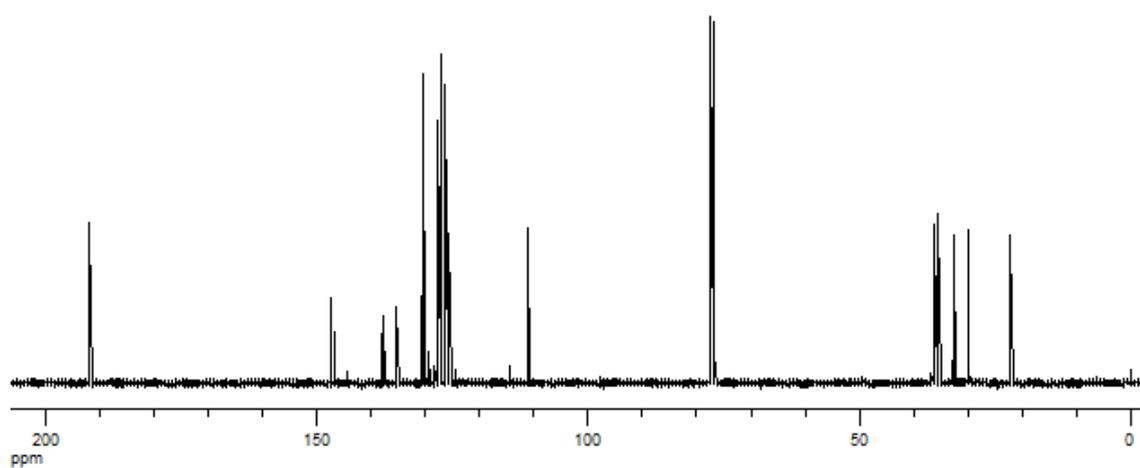
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7b**.



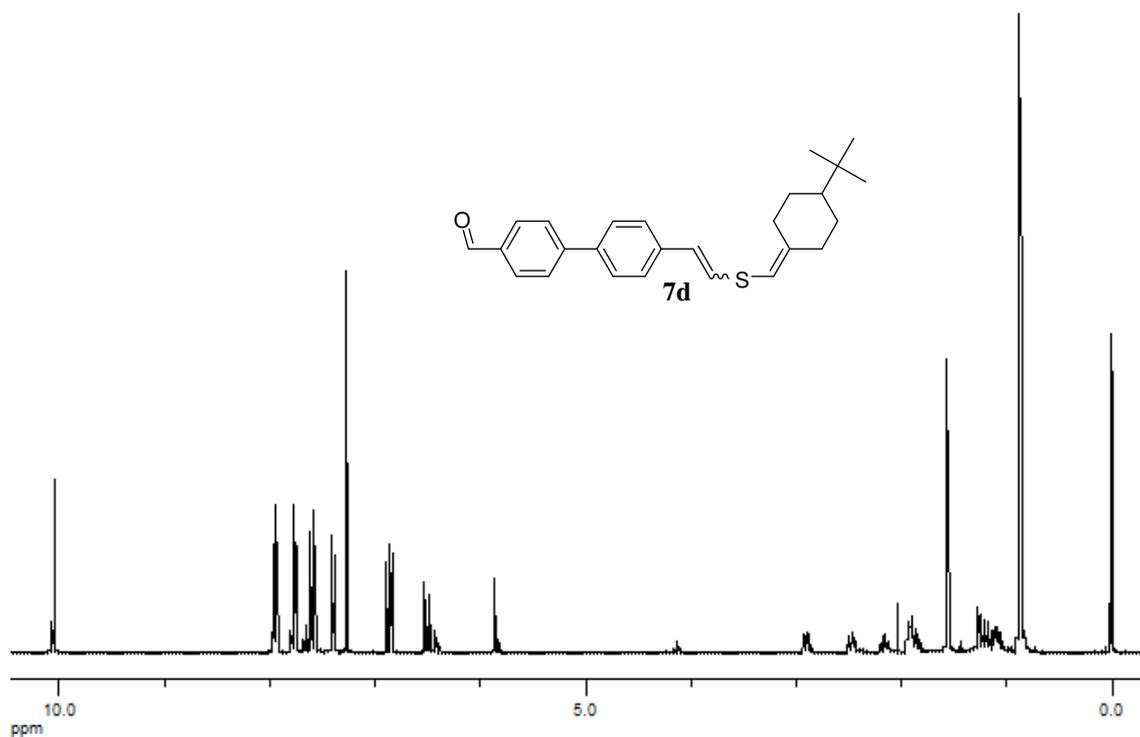
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7b**.



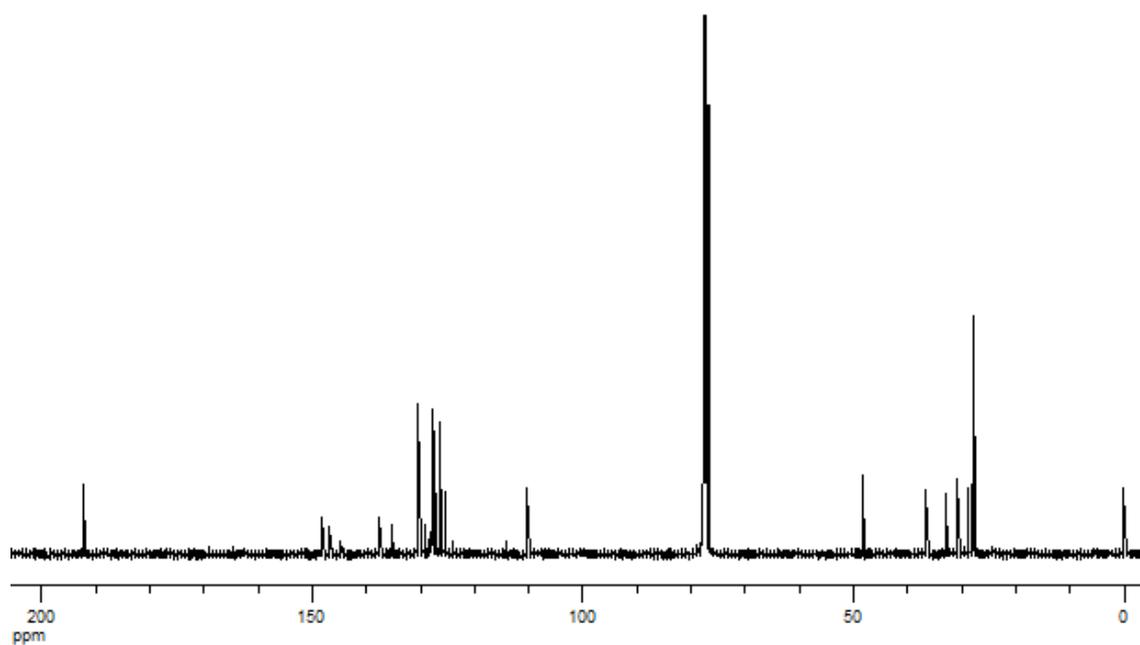
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **7c**.



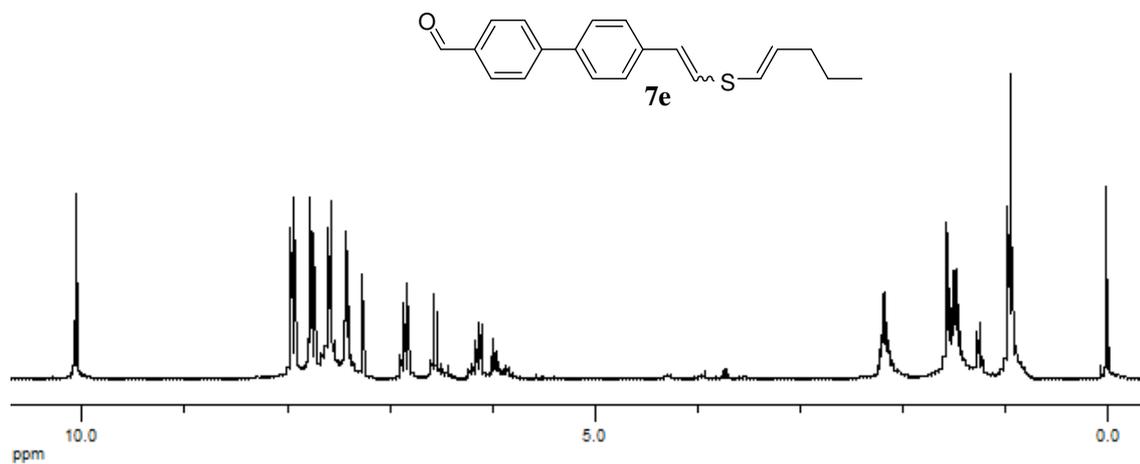
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **7c**.



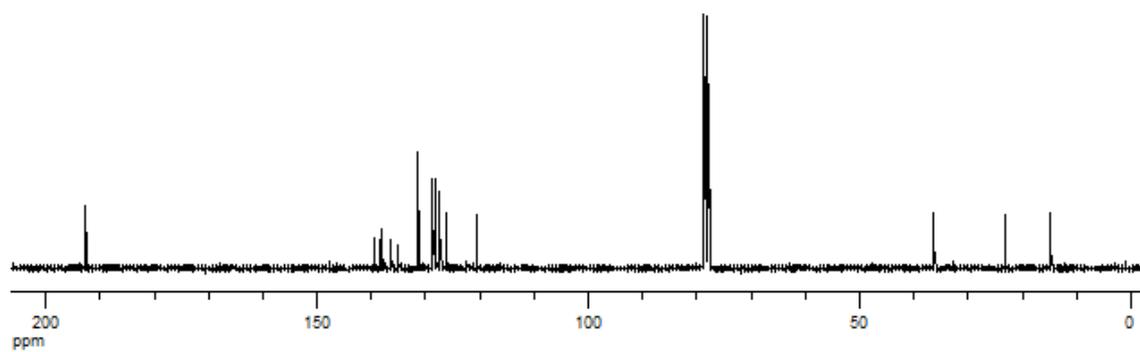
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **7d**.



Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **7d**.



Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **7c**.



Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **7c**.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Krief, A. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. V., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon Press: New York, 1995.
2. Dubbaka, S. R.; Vogel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7674.
3. (a) Posner, G. H. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 72; (b) Pyne, S. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1686; (c) Pyne, S. G.; Chapman, S. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1688.
4. (a) Solladie, G.; Moine, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6097; (b) Alonso, I.; Cid, M. B.; Carretero, J. C.; Ruano, J. L. G.; Hoyos, M. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1193.
5. Morris, T. H.; Smith, E. H.; Walsh, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 964.
6. Magnus, P.; Quagliato, D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1621.
7. Mizuno, H.; Domon, K.; Masuya, K.; Tanino, K.; Kuwajima, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2648.
8. (a) Silveira, C. C.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1867; (b) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 44; (c) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7421; (d) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517; (e) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *Synlett* **1995**, 58; (f) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Guadagnin, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5703.
9. (a) Zheng, L.; Urian, R. C.; Liu, Y.; Jen, A. K.-Y.; Pu, L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 13; (b) Liu, B.; Yu, W.-L.; Pei, J.; Liu, S.-Y.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7932; (c) Jin, S.-H.; Jung, J.-E.; Yeom, I.-S.; Moon, S.-B.; Koh, K.; Kim, S.-H.; Gal, Y.-S. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 895; (d) Li, H.; Geng, Y.; Tong, S.; Tong, H.; Hua, R.; Su, G.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3278; (e) Drury, A.; Maier, S.; Rütther, M.; Blau, W. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 485; (f) Nishide, Y.; Osuga, H.; Saito, M.; Aiba, T.; Inagaki, Y.; Doge, Y.; Tanaka, K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9141; (g) Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3819. (h) Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 303; (i) Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Pang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2800; (j) Wang, F.; He, F.; Xie, Z.; Li, M.; Hanif, M.; Gu, X.; Yang, B.; Zhang, H.; Lu, P.; Ma, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5242.

10. (a) Chan, H. S. O.; NG, S. C. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1167; (b) Shen, P.; Ding, T.; Huang, H.; Zhao, B.; Tan, S. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1291; (c) Martínez, F.; Neculqueo, G.; Vásquez, S. O.; Letelier, R.; Garland, M. T.; Ibañez, A.; Bernède, J. C. *J. Mol. Struct.* **2010**, *973*, 56.
11. Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373.
12. Mukaiyama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *34*, 3787.
13. Galli, R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5349.
14. Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492.
15. Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.
16. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.
17. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.
18. Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 777.
19. Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Midura, W.; Zatorski, A. *Synthesis* **1975**, 278.
20. Brocksom, T. J.; Petraghani, N.; Rodrigues, R.; Teixeira, H. L. S. *Synthesis* **1975**, 396.
21. Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chęfczynska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2967.
22. Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 547.
23. Guadagnin, R. C.; *Novos Métodos de Preparação de Calcogenetos Vinílicos via Calcogeno Fosfinóxidos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.
24. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
25. Strehmel, B.; Sarker, A. M.; Malpert, J. H.; Strehmel, V.; Seifert, H.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1226.
26. Stalmach, U.; Detert, H. *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 10.
27. Amrutha, S. R.; Jayakannan, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2380.
28. Seong, N.-C.; Jeon, Y.-M.; Lim, T.-H.; Kim, J.-W.; Lee, C.-W.; Lee, E.-J.; Jang, J.-G.; Jang, H.-J.; Lee, J.-Y.; Gong, M.-S. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 421.
29. Kim, J.-H.; Jeon, Y.-M.; Lee, H. S.; Kim, J.-W.; Lee, C.-W.; Jang, J.-G.; Chang, H.-J.; Lee, J. Y.; Gong, M.-S. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 369.
30. Park, J.-W.; Lee, S.-E.; Park, H.-C.; Chung, T.-G.; Seo, H.-J. *Mater. Sci. Eng.* **2004**, *24*, 103.
31. Kay, K.-Y.; Kim, J.-H.; Kim, S.-H.; Park, H.-C.; Park, J.-W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *444*, 121.

32. Zhang, X.; Chi, Z.; Yang, Z.; Chen, M.; Xu, B.; Zhou, L.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Opt. Mater.* **2009**, *32*, 94.
33. Kwok, C. C.; Wong, M. S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3158.
34. Kwok, C. C.; Wong, M. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6821.
35. Li, W.; Wang, Z.; Lu, P. *Opt. Mater.* **2004**, *26*, 243.
36. (a) Kolodiazny, O. I. *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis* Wiley-VCH. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto 1999; (b) Cadogan, J. I. G. *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* ACADEMIC PRESS INC. London 1979; (c) Kurti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. ELSEVIER, 2005.
37. Clayden, J.; Warren, S. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1996**, *35*, 241.
38. Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovský, J.; Nemeč, I.; Hermann, P.; Lukes, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2409.
39. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935.
40. Rinaldi, F.; *Síntese de calcogenetos vinílicos e 3,4-diidro-2H-calcogenopiranos*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
41. (a) Ahn, T.; Ko, S.-W.; Lee, J.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3495 (b) Lin, K.-F.; Fan, Y.-L.; Chow, H.-L. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 938; (c) Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1295.
42. (a) Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5281; (b) Shin, R. Y. C.; Sonar, P.; Siew, P. S.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3293; (c) Diao, H.; Feng, L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *78*, 294.
43. (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; (b) Hauck, M.; Turdean, R.; Memminger, K.; Schönhaber, J.; Rominger, F.; Müller, T. J. J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8591.
44. (a) Schenk, R.; Gregorius, H.; Meerholz, K.; Heinze, J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634; (b) Chen, C.-H.; Lin, J. T.; Yeh, M.-C. P.; *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8564 (c) Kim, S.-K.; Park, Y.-H.; Kang, I.-N.; Park, J.-W. *J. Mat. Chem.* **2007**, *17*, 4670.
45. Wessling, R. A.; *J. Polym. Symp.* **1986**, *72*, 55.
46. Thompson, S. K.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3386.
47. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim 2002.
48. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *"Purification of Laboratory Chemicals"*, 3a Edição. Pergamon Press, New York, 1980.
49. Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, *20*, 724.

50. Wegener, W. *Z. Chem.* **1971**, *11*, 262.
51. Colon, I.; Kelsey, D. R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627.
52. Kirai, N.; Yamamoto, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1864.