



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

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

---

**ANGÉLICA VENTURINI MORO**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2006**

# SÍNTESE ESTEREOSSELETIVA DE BIS- E TRIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS

Por

**ANGÉLICA VENTURINI MORO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica, na Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2006

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

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA, APROVA A  
DISSERTAÇÃO

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

ELABORADA POR:

**ANGÉLICA VENTURINI MORO**

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Gilson Zeni – Orientador – UFSM

Prof. Dr. Clóvis Peppe – UFSM

Prof. Dr. Gelson Perin – UFPEL

Santa Maria, 20 de Janeiro de 2006.

*Aos meus pais, Adelino e Matilde,  
e aos meus irmãos, Darlene, Alcione e Glaci, que  
me forneceram amor, carinho, força, amizade,  
compreensão e paciência. Sempre o meu eterno  
agradecimento pelos esforços realizados para que  
eu pudesse estudar e ser feliz.*

*Ao Diogo, fonte de amor, compreensão, inspiração e incentivo. Obrigada por você fazer parte da minha vida e sempre estar ao meu lado, mesmo nas horas mais difíceis.  
Esta conquista é nossa.*

*Ao GZ, um agradecimento especial pelas oportunidades,  
ensinamentos, orientação e amizade dedicados nestes  
seis anos de convívio.*

## AGRADECIMENTOS

*Aos colegas e amigos de laboratório: Rodrigo, Elízeo, Marcelo, Dago, Rodolpho, Cris, Jesus, Diego, Olga, Joel, Rafael, Giovani, Tiagão, Caren, Ricardo, Patrícia, Fernanda, Carol, Flávia, André, Adri e Benhur, pela amizade, companheirismo, conversa e apoio durante estes anos.*

*Ao Diego pela disponibilidade e paciência para realizar inúmeros e intermináveis experimentos de RMN.*

*À Pati, pela amizade, parceria, colaboração e alegria. Minha eterna “Fia”.*

*Aos colegas e amigos do laboratório do Prof. Braga: Miriam, Leandro, Oscar, Elenilson, Cristiano, Rubim, Paulo, Diogo, Negão, Jasquer, Amarello, Wolmar, Diana, Graci, Priscila, Eduardo, Thiago, Galetto, Jane, Anna, André, Letiére e Cabelo, pela amizade e companheirismo.*

*Ao Diogo, pelas valiosas contribuições, sugestões e correções desse trabalho e pelas inúmeras vezes que dedicou seu tempo para me ajudar, ensinar e ouvir.*

*À Prof. Cristina e sua turma: Vanessa, Lisandro, Lucielli, Fran, Eluza, Simoni, Alexandre, Cristiano e Ricardo, pela amizade, parceria e incentivo.*

*Aos colegas e amigos do laboratório do Prof. Cláudio.*

*Ao Prof. Braga, pela amizade, co-orientação e valiosos ensinamentos.*

*Aos professores: Cláudio, Ionara, Peppe e Perin pelas sugestões e contribuições nesse trabalho.*

*À minha família de SM: Carlos Otávio, Cláudia, Aline e Márcio, pelo constante apoio, paciência e amizade.*

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

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

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

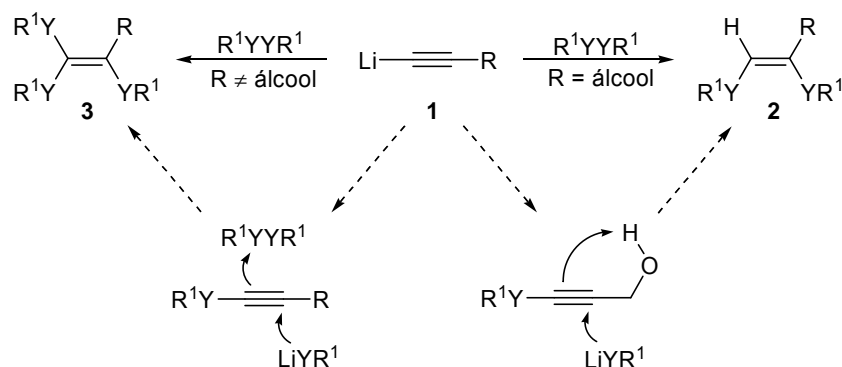
## RESUMO

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

Autora: Angélica Venturini Moro.

Orientador: Prof. Dr. Gilson Zeni.

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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Dissertação de Mestrado em Química  
Santa Maria, Janeiro de 2006.



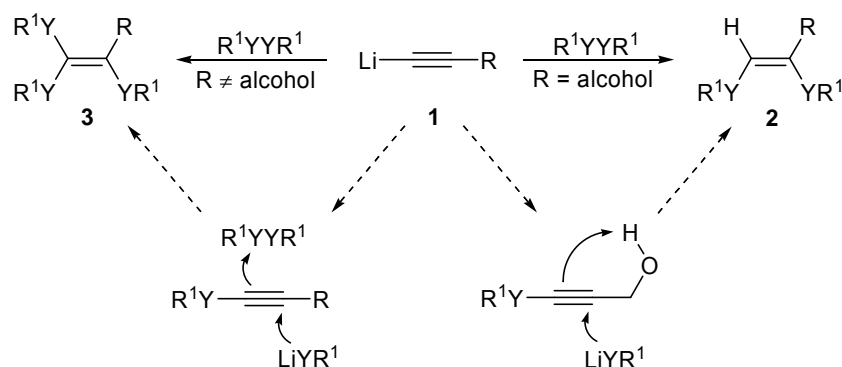
## ABSTRACT

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

Author: Angélica Venturini Moro.

Academic Advisor: Prof. Dr. Gilson Zeni.

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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Master Dissertation in Chemistry  
Santa Maria, January, 2006.

## ÍNDICE

<i>Agradecimentos</i> .....	vii
<i>Resumo</i> .....	viii
<i>Abstract</i> .....	ix
<i>Lista de Tabelas</i> .....	xiii
<i>Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos</i> .....	xiv
<i>Introdução e Objetivos</i> .....	1
<b>Capítulo 1: Revisão da Literatura</b> .....	6
Síntese de Bis- e Tris-calcogenetos Vinílicos.....	7
1.1. Reações de Cloretos Vinílicos com Ânions Tiolato.....	7
1.2. Reações de Acetilenos com Espécies Radicalares de Calcogênio.....	10
1.3. Reações de Acetilenos com Dicalcogenetos mediadas por Metais de Transição.....	13
1.4. Outros Métodos para a Síntese de Bis-Calcogenetos Vinílicos.....	18
<b>Capítulo 2: Apresentação e Discussão dos Resultados</b> .....	20
2.1. Preparação de Bis-Calcogenetos Vinílicos.....	21
2.2. Preparação de Tris-Calcogenetos Vinílicos.....	32
<b>Considerações Finais e Conclusões</b> .....	38
<b>Capítulo 3: Parte Experimental</b> .....	41
3.1. <i>Materiais e Métodos</i> .....	42
3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	42
3.1.2. Espectrometria de Massas.....	42
3.1.3. Rota-evaporadores.....	42
3.1.4. Destilador Horizontal.....	43
3.1.5. Solventes e Reagentes.....	43
3.2. <i>Procedimentos Experimentais</i> .....	43

3.2.1. Procedimento geral para a preparação de dissulfetos.....	43
3.2.2. Procedimento geral para a preparação de disselenetos.....	44
3.2.3. Procedimento geral para a preparação das aminas propargílicas <b>1k e 1l</b> .....	44
3.2.4. Procedimento geral para a preparação dos éteres propargílicos <b>1i</b> <b>e 1j</b> .....	45
3.2.5. Preparação do éter propargílico <b>1n</b> .....	45
3.2.6. Procedimento geral para a preparação de Bis-calcogenetos Vinílicos ( <b>2</b> ).....	46
(Z)-2,3-bis(metiltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2a</b> ).....	46
(Z)-2,3-bis(feniltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2b</b> ).....	46
(Z)-2,3-bis(4-metoxifeniltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2c</b> ).....	47
(Z)-2,3-bis(4-clorofeniltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2d</b> ).....	47
(Z)-2,3-bis(3-clorofeniltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2e</b> ).....	47
(Z)-2,3-bis(2-clorofeniltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2f</b> ).....	48
(Z)-2,3-bis(benziltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2i</b> ).....	48
(Z)-2,3-bis(dodeciltio)prop-2-en-1-ol ( <b>2j</b> ).....	48
(Z)-1,2-bis(metiltio)pent-1-en-3-ol ( <b>2k</b> ).....	49
(Z)-1,2-bis(feniltio)pent-1-en-3-ol ( <b>2l</b> ).....	49
(Z)-2-metil-3,4-bis(metiltio)but-3-en-2-ol ( <b>2m</b> ).....	49
(Z)-2-metil-3,4-bis(feniltio)but-3-en-2-ol ( <b>2n</b> ).....	50
(Z)-1-(1,2-bis(metiltio)vinil)cicloexanol ( <b>2o</b> ).....	50
(Z)-1-(1,2-bis(feniltio)vinil)cicloexanol ( <b>2p</b> ).....	50
(Z)-3-metil-1,2-bis(feniltio)pent-1-en-3-ol ( <b>2q</b> ).....	51
(Z)-2,3-bis(fenilselanil)prop-2-en-1-ol ( <b>2r</b> ).....	51
(Z)-2,3-bis(mesitilselanil)prop-2-en-1-ol ( <b>2s</b> ).....	51
(Z)-2,3-bis(4-metoxifenilselanil)prop-2-en-1-ol ( <b>2t</b> ).....	52
(Z)-2,3-bis(4-clorofenilselanil)prop-2-en-1-ol ( <b>2u</b> ).....	52
(Z)-1,2-bis(fenilselanil)pent-1-en-3-ol ( <b>2y</b> ).....	52
(Z)-2-metil-3,4-bis(fenilselanil)but-3-en-2-ol ( <b>2z</b> ).....	53
(Z)-1-deutero-1,2-bis(metiltio)pent-1-en-3-ol ( <b>34</b> ).....	53

3.2.7. Procedimento geral para a preparação de Tris-calcogenetos	
Vinílicos ( <b>3</b> ).....	53
1-(1,2,2-tris(metiltio)vinil)benzeno ( <b>3a</b> ).....	54
1-(1-fenil-2,2-bis(fenilselanil)vinilselanil)benzeno ( <b>3b</b> ).....	54
3-etoxi-1,1,2-tris(metiltio)prop-1-eno ( <b>3e</b> ).....	54
1-(3-etoxi-1,1-bis(fenilselanil)prop-1-en-2-ilselanil)benzeno ( <b>3f</b> ).....	55
1-(1,1-bis(4-clorofenilselanil)-3-etoxiprop-1-en-2-ilselanil)-4-clorobenzeno ( <b>3g</b> ).....	55
1-(3-etoxi-1,2-bis(4-metoxifenilselanil)prop-1-enilselanil)-4-metoxibenzeno ( <b>3h</b> ).....	55
3-etoxi-1,1,2-tris(metiltio)pent-1-eno ( <b>3i</b> ).....	56
1-(3-etoxi-1,1-bis(fenilselanil)pent-1-en-2-ilselanil)benzeno ( <b>3j</b> ).....	56
<i>N,N</i> -dietil-2,3,3-tris(metiltio)prop-2-en-1-amina ( <b>3k</b> ).....	57
<i>N,N</i> -dietil-2,3,3-tris(fenilselanil)prop-2-en-1-amina ( <b>3l</b> ).....	57
4-(2,3,3-tris(metiltio)alil)morfolina ( <b>3m</b> ).....	57
3-(2,3,3-tris(metiltio)aliloxi)-1,1,2-tris(metiltio)prop-1-eno ( <b>3o</b> ).....	58
1-(3-(2,3,3-tris(fenilselanil)aliloxi)-1,1-bis(fenilselanil)prop-1-en-2-ilselanil)benzeno ( <b>3p</b> ).....	58
<b>Capítulo 4: Espectros Seleccionados</b> .....	59
<b>Anexos</b> .....	93

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Investigação da melhor condição reacional.....	22
<b>Tabela 2 -</b>	Bis-sulfetos Vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e dissulfetos.....	23
<b>Tabela 3 -</b>	Bis-selenetos vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e disselenetos.....	27
<b>Tabela 4 -</b>	Tris-calcogenetos vinílicos preparados a partir de acetilenos não hidroxilados.....	32

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HMPA	hexametilfosforoamida
DMF	<i>N, N</i> - dimetilformamida
THF	tetraidrofurano
L	ligante
TBAF	fluoreto de tetrabutil amônio
Cp	ciclopentadienila
Ts	tosila
LDA	diisopropilamideto de lítio
CDCl <sub>3</sub>	clorofórmio deuterado
TMS	tetrametilsilano

---

Introdução e Objetivos

---

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

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

Selenetos vinílicos têm se tornado alvo sintético atrativo por causa de suas reações quimio, régio e estereosseletivas e sua atividade biológica. O selênio foi durante muito tempo considerado unicamente como tóxico, até a descoberta de

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

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

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

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

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

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

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

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



que o mesmo atuava como micronutriente para bactérias, mamíferos e pássaros.<sup>9</sup> Após cerca de 15 anos de estudos empíricos em síndromes de deficiência de selênio em cobaias, a bioquímica do selênio emergiu em 1973 quando se descobriu que duas enzimas bacterianas, formato desidrogenase<sup>10</sup> e glicina redutase<sup>11</sup> continham selênio em suas estruturas. Concomitantemente, o papel bioquímico do selênio em mamíferos foi claramente estabelecido pelo descobrimento de que ele faz parte do sítio ativo da enzima antioxidante glutathione peroxidase.<sup>12</sup>

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

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

Teluretos vinílicos são intermediários sintéticos bastante versáteis e largamente empregados em Química Orgânica, por permitirem reações de

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

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

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

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

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

<sup>14</sup> (a) Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. In *Selenium in Natural Products Synthesis*, CIS, Inc.: Pennsylvania **1984**; e referências citadas. (b) Krief, A.; Derock, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3083. (c) Klayman, D. L.; Günter, W. H. H. In *Organoselenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York, **1973**. (d) Shamberger, R. J. *Biochemistry of Selenium*, Plenum Press: New York, **1983**. (e) May, S. W.; Pollock, S. H. *Drugs* **1998**, *56*, 959-964. (f) Mugesh, G.; du Mont, W. -W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125-2179.

transmetalização e reações de acoplamentos, catalisadas por paládio.<sup>15</sup> A reação de transmetalização fornece o organometálico vinílico correspondente, que pode reagir com vários eletrófilos, tais como, compostos carbonílicos,<sup>16</sup> sistemas  $\alpha,\beta$ -insaturados<sup>17</sup> ou epóxidos.<sup>18</sup> Adicionalmente, teluretos vinílicos podem atuar em reações de acoplamento, de maneira similar a haletos e triflatos vinílicos, em reações do tipo Sonogashira,<sup>19</sup> Heck,<sup>20</sup> Suzuki<sup>21</sup> e Stille.<sup>22</sup> Devido a grande aplicabilidade desses compostos, os mesmos foram empregados, com sucesso, na síntese total dos produtos naturais Macrolactina A,<sup>23</sup> Acido Montipórico B,<sup>24</sup> Gimnodimina<sup>25</sup> e Ácidos Poliacetilênicos.<sup>26</sup>

O nosso grupo de pesquisa vem atuando nos últimos anos na síntese,<sup>27</sup> aplicação sintética<sup>28</sup> e avaliação toxicológica e farmacológica<sup>29</sup> de compostos

<sup>15</sup> Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, ASAP.

<sup>16</sup> Barros, S. M.; Comasseto, J. V.; Barriol, J. N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7353-7356.

<sup>17</sup> Hirro, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Miyoshi, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *11*, 1187-1188.

<sup>18</sup> Marino, J. P.; Tucci, F. C.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1993**, 761-763.

<sup>19</sup> Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.

<sup>20</sup> Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.

<sup>21</sup> Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749-1758.

<sup>22</sup> Scott, W. J.; Pena, M. R.; Sward, K.; Stoessel, S. J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302-2308.

<sup>23</sup> Marino, J. P.; McClure, M. S.; Holub, D. P.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664-1668.

<sup>24</sup> Stefani, H. A.; Costa, I. M.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9215-9217.

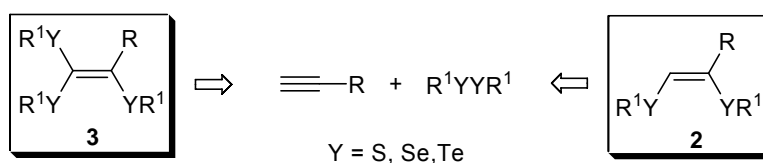
<sup>25</sup> Yang, J.; Cohn, S. T.; Romo, D. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 763-766.

<sup>26</sup> (a) Zeni, G.; Panatieri, R. B.; Lissner, E.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 819-821. (b) Alves, D.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8761-8764.

<sup>27</sup> (a) Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2647-2651. (b) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1135-1138. (c) Zeni, G.; Barros, O. S. D.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Peppe, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1258-1259. (d) Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725-1727. (e) Braga, A. L.; Vargas, F.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4399-4402.

<sup>28</sup> (a) Stefani, H. A.; Cella, R.; Dörr, F. A.; Pereira, C. M. P.; Zeni, G.; Gomes Jr., M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 563-567. (b) Zeni, G.; Alves, D.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4823-4826. (c) Zeni, G.; Alves, D.; Pena, J. M.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 803-805. (d) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 662-665. (e) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Vargas, F.; Donato, R. K.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1779-1781. (f) Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Silva, D. O.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Rocha, J. B. T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1387-1390. (g) Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Silva, D. O.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Rocha, J. B. T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 684-688. (h) Braga, A. L.; Rhoden, C. R. B.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 35-40. (i) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Lissner, E.; Braga, A. L. *Synlett* **2003**, 1880-1882. (j) Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Pena, J. M.; Pilissão, C.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Rocha, J. B. T. *Synlett* **2003**, 579-581. (k) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Guerra, R. B. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3395-3397. (l) Zeni, G.; Perin, G.; Cella, R.; Jacob, R. G.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2002**, 975-

contendo átomos de calcogênio. Devido ao contínuo interesse do nosso grupo por essa área,<sup>30</sup> planejou-se a preparação estereosseletiva de uma série de sistemas vinílicos altamente funcionalizados com grupamentos organocalcogênio, os bis-calcogenetos vinílicos **2** e os tris-calcogenetos vinílicos **3**. Para tanto, planejou-se a preparação de tais compostos através de materiais de partida de fácil acesso como acetilenos terminais e dicalcogenetos orgânicos (Esquema 1).



Esquema 1

977. (m) Braga, A. L.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C.; Moro, A. V.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8563-8565. (n) Zeni, G.; Menezes, P. H.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2001**, 1473-1475. (o) Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Panatieri, R. B.; Silva, D. O.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Rocha, J. B. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7921-7923. (p) Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Nogueira, C. W.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Rocha, J. B. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8927-8930.

<sup>29</sup> (a) Borges, L. P.; Borges, V. C.; Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *Toxicology* **2005**, *210*, 1-8. (b) Gonçalves, C. E. P.; Araldi, D.; Panatieri, R. B.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G.; Nogueira, C. W. *Life Sciences* **2005**, *76*, 2221-2234. (c) Santos, F. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; Weis, S. N.; Fachinetto, J. M.; Fávero, A. M.; Nogueira, C. W. *Chem. Bio. Interactions* **2005**, *151*, 159-165. (d) Stangherlin, E. C.; Fávero, A. M.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. *Toxicology* **2005**, *207*, 231-239. (e) Folmer, V.; Bolzan, R. C.; Farina, M.; Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Emanuelli, T.; Rocha, J. B. T. *Toxicology* **2005**, *206*, 403-411. (f) Santos, F. W.; Oro, T.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; do Nascimento, P. C.; Nogueira, C. W. *Toxicol. Lett.* **2004**, *152*, 255-263. (g) Borges, V. C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Neurochem. Res.* **2004**, *29*, 1505-1509. (h) Nogueira, C. W.; Santos, F. W.; Soares, F. A.; Rocha, J. B. T. *Environ. Res.* **2004**, *94*, 254-261. (i) Nogueira, C. W.; Borges, V. C.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Toxicology* **2003**, *191*, 169-178. (j) Nogueira, C. W.; Quinhones, E. B.; Jung, E. A. C.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Inflammation Res.* **2003**, *52*, 56-63. (k) Nogueira, C. W.; Meotti, F. C.; Curte, E.; Pilissão, C.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Toxicology* **2003**, *183*, 29-37.

<sup>30</sup> (a) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255-6285. (b) Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731-738.

---

***Capítulo 1***

Revisão da Literatura

---

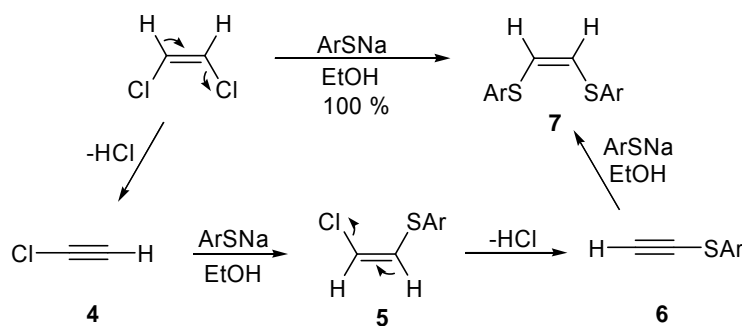
## SÍNTESE DE BIS- E TRIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS

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

### 1.1. REAÇÕES DE CLORETOS VINÍLICOS COM ÂNIONS TIOLATO.

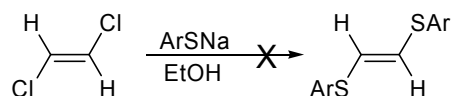
A primeira síntese de um bis-calcogeneto vinílico foi realizada por Truce, em 1956,<sup>31</sup> onde reagiu-se o dicloreto vinílico de configuração *Z* com benzenotiol, na presença de sódio metálico e etanol. Após aquecimento em tubo selado a 110 °C por 65 h, o bis-sulfeto vinílico *Z* foi obtido em rendimento quantitativo. Segundo proposta apresentada pelos autores, a reação passa por um mecanismo de Adição-Eliminação, onde a primeira etapa dessa conversão é a eliminação de HCl, levando ao cloroacetileno **4**, posterior adição de benzenotiol gerando a espécie **5**, seguida de uma nova eliminação de HCl, para formar o tioacetileno **6**. Uma segunda adição de benzenotiol leva ao produto **7** com configuração *Z* (Esquema 2).

<sup>31</sup> Truce, W. E.; Boudakian, M. M.; Heine, R. F.; Mc-Manimie, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2743-2748.



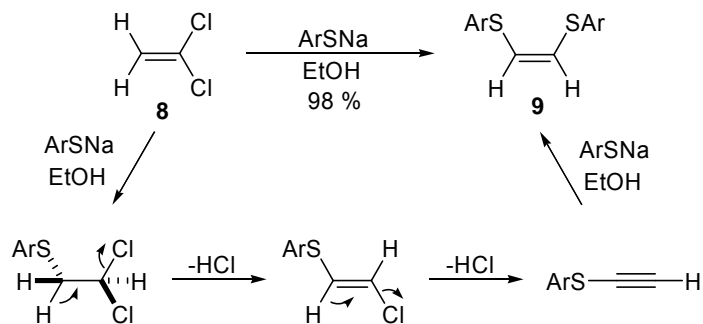
Esquema 2

Quando o dicloro vinílico de configuração *E* foi empregado sob as mesmas condições reacionais, nenhuma reação foi observada e o bis-sulfeto vinílico de configuração *E* não foi obtido (Esquema 3).<sup>31</sup>



Esquema 3

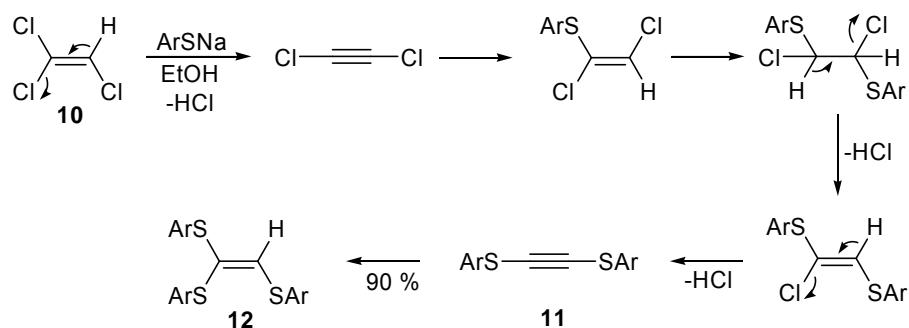
Entretanto, quando o dicloro vinílico **8**, que possui os átomos de cloro com relação *gem*, foi empregado obteve-se o bis-sulfeto vinílico *Z* com 98 % de rendimento. O mecanismo proposto para a formação do composto **9** está apresentado no Esquema 4, baseando-se em reações seqüenciais de Adição-Eliminação.<sup>32</sup>



Esquema 4

<sup>32</sup> Truce, W. E.; Boudakian, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2748-2751.

Por essa metodologia também foi possível preparar o tris-sulfeto vinílico **12**, partindo-se do tricloro etileno **10**.<sup>33</sup> A proposta mecanística está mostrada no Esquema 5. Inicialmente ocorreria eliminação de HCl, seguida por duas reações de adições de tiol. Novamente, duas reações de eliminação de HCl levariam ao bis-tioacetileno **11**, que após sofrer uma nova reação de adição de tiol forneceriam o produto desejado em 90 % de rendimento.

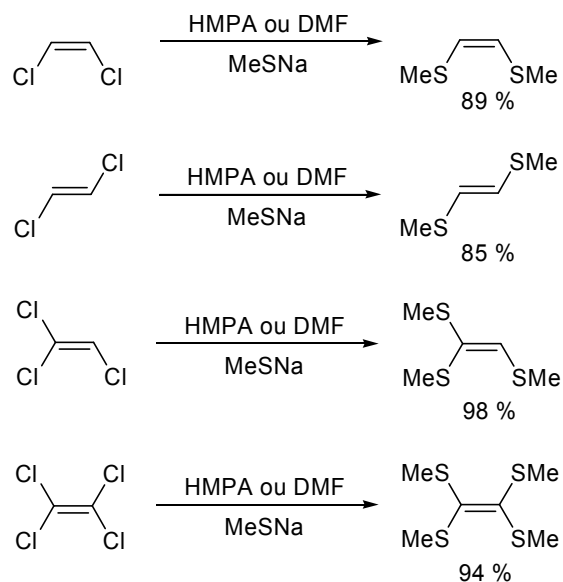


Esquema 5

Em 1983, Tiecco e colaboradores descreveram a síntese de bis-, tris- e tetrakis-sulfetos vinílicos a partir dos correspondentes cloretos vinílicos (Esquema 6).<sup>34</sup> A reação é realizada em HMPA ou DMF como solvente, na presença de ânions tiolato, a temperatura ambiente por 1 h. Os produtos desejados são obtidos em altos rendimentos, em tempo reacional curto, sob condições brandas e com retenção de configuração. Pode-se observar que por essa metodologia foi possível sintetizar o bis-sulfeto vinílico *E*, o que não foi possível nas condições descritas no Esquema 3.

<sup>33</sup> Truce, W. E.; Kassinger, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1916-1919.

<sup>34</sup> Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chiamelli, D.; Montanucci, M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4795-4800.



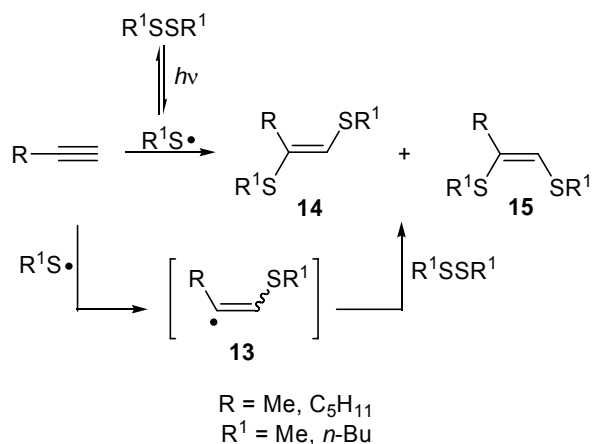
Esquema 6

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

O radical organo enxofre pode ser convenientemente gerado pela fotólise do dissulfeto correspondente e se adicionar a acetilenos, fornecendo altos rendimentos dos bis-sulfetos vinílicos. Apesar de altos rendimentos obtidos por essa metodologia, os bis-sulfetos vinílicos são formados como uma mistura dos isômeros *E* e *Z*. Inicialmente, a adição do radical livre de enxofre ocorre na posição terminal da tripla ligação, formando um intermediário radicalar vinílico **13**, que reage então com o dissulfeto, presente em excesso, gerando os isômeros **14** e **15** (Esquema 7).<sup>35</sup>

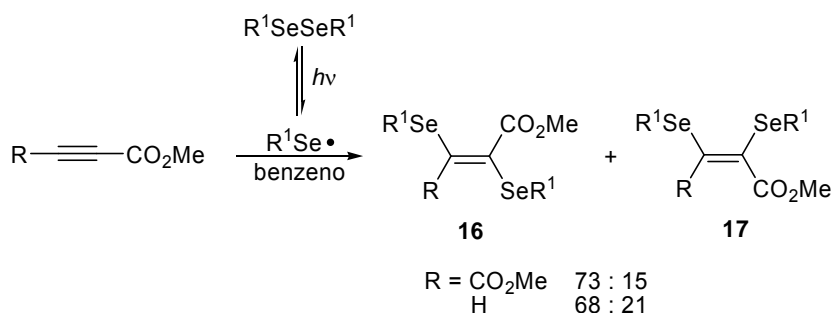
<sup>35</sup> Heiba, E. I.; Dessau, R. M. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3837-3840.





Esquema 7

O radical organoselênio pode ser gerado facilmente pela fotólise do disseleneto correspondente, com irradiação de luz UV. A reação fotoquímica de disselenetos de diarila com acetilenos funcionalizados com grupos éster, resulta na formação dos bis-selenetos vinílicos **16** e **17**. A reação fornece os produtos em altos rendimentos, com mistura de isômeros *E* e *Z*, sendo predominante em favor do isômero *E* (Esquema 8). Quando acetilenos substituídos somente com grupos alquila, tais como 1-decino, foram submetidos as mesmas condições, não houve formação do produto desejado.<sup>36</sup>

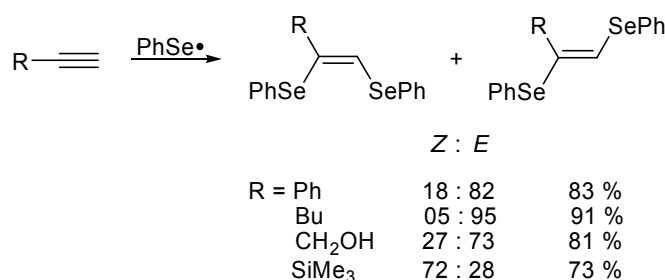


Esquema 8

A dificuldade de realizar a reação de adição de disselenetos a acetilenos não funcionalizados com grupo retirador de elétrons, é explicada pela menor

<sup>36</sup> Back, T. G.; Krishna, M. V. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2533-2536.

reatividade do radical organoselênio, comparado ao radical organo enxofre. Para se efetuar a adição de radicais organoselênio a uma série de acetilenos, foi necessário aumentar as concentrações dos reagentes e o uso de irradiação com lâmpadas de tungstênio (500 W). A reação foi conduzida na ausência de solvente e com temperatura de 40 °C, para tornar o meio reacional homogêneo. Os produtos foram obtidos em altos rendimentos com mistura de isômeros *E* e *Z*, em diferentes proporções, sendo que a maioria dos casos obteve-se preferencialmente o isômero *E* (Esquema 9).<sup>37</sup>

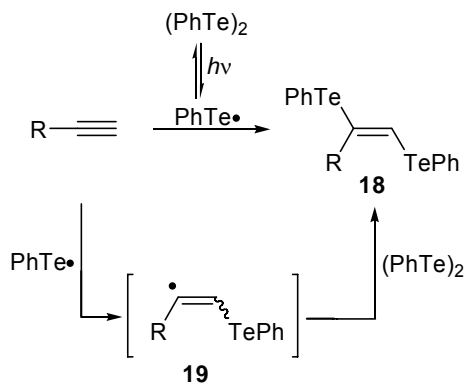


**Esquema 9**

A reação fotoquímica de ditelureto de difenila com acetilenos, desenvolvida por Ogawa e colaboradores,<sup>38</sup> permite a preparação de bis-teluretos vinílicos **18** em altos rendimentos. A reação é realizada com irradiação de luz visível (>400 nm) e quando acetilenos terminais alifáticos e funcionalizados com álcoois e aminas são empregados, há formação exclusiva dos produtos vinílicos de configuração *E*. Quando acetilenos internos são utilizados, misturas de isômeros são obtidas, com preferencial formação do isômero *E*. O mecanismo proposto pelos autores inclui a adição do radical organotelúrio no carbono terminal da tripla ligação, para formar o intermediário vinílico **19**, que reage com ditelureto de difenila levando ao produto desejado (Esquema 10).

<sup>37</sup> Ogawa, A.; Yokoyama, H.; Yokoyama, K.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5721-5723.

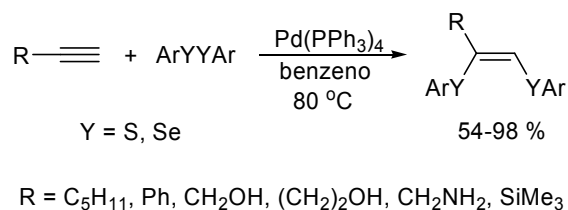
<sup>38</sup> (a) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayashi, R.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1748-1750. (b) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Obayashi, R.; Han, L. -B.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1177-1188.



Esquema 10

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

Metais de transição catalisando reações de adição de dicalcogenetos a acetilenos foi primeiramente descrita por Ogawa, em 1991.<sup>39</sup> Mediante reação de dissulfetos e disselenetos aromáticos com vários acetilenos, na presença de um catalisador de paládio  $[Pd(PPh_3)_4]$  foi possível obter-se os bis-sulfetos vinílicos em altos rendimentos e alta estereosseletividade em favor do isômero *Z*. Acetilenos alifáticos, arílicos, contendo função álcool, éter, amina e silano foram empregados de maneira eficiente (Esquema 11).



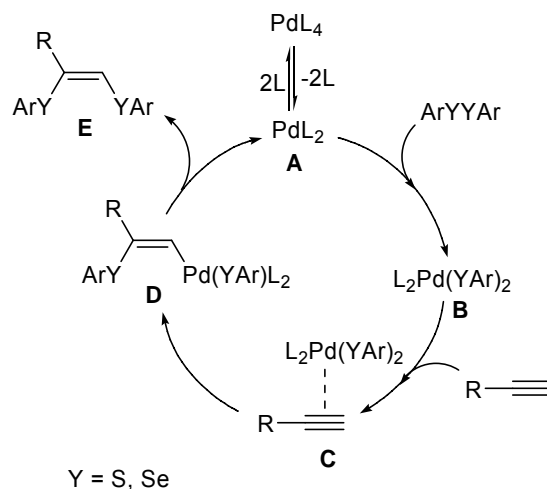
Esquema 11

Quando disselenetos alifáticos, diteluretos diarílicos ou acetilenos internos foram testados como substratos nessa reação, não se obtiveram os produtos desejados. O emprego de outros metais de transição como catalisadores de Pd,

<sup>39</sup> Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796-9803.

Ni, Pt, Rh e Ru foram testados e somente os catalisadores  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  e  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  levaram aos produtos desejados, entretanto em rendimentos baixos, de 21 e 24 %, respectivamente.

Vários estudos em busca do esclarecimento do mecanismo dessas reações vem sendo realizados,<sup>40</sup> bem como, estudos de reações em sistemas livres de solventes,<sup>41</sup> utilização de ligantes,<sup>42</sup> suporte sólido<sup>43</sup> e novos sistemas catalíticos de paládio.<sup>44</sup> O mecanismo aceito inclui as seguintes etapas: (i) adição oxidativa do paládio na ligação Y-Y, fornece a espécie **B**; (ii) coordenação da tripla ligação com a espécie de paládio **B**, gera o intermediário **C**; (iii) inserção do acetileno na ligação Pd-Y, forma o vinil paládio **D**; (iv) eliminação redutiva leva então à formação do produto **E** e regeneração da espécie de paládio **A** (Esquema 12).



Esquema 12

<sup>40</sup> (a) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremanko, I. L. *Organometallics* **2003**, 22, 1414-1421. (b) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Doklady Chem.* **2003**, 389, 81-86. (c) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremanko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 451-461. (d) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Doklady Chem.* **2003**, 390, 56-58. (e) Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 811-816. (f) Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremanko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162-172.

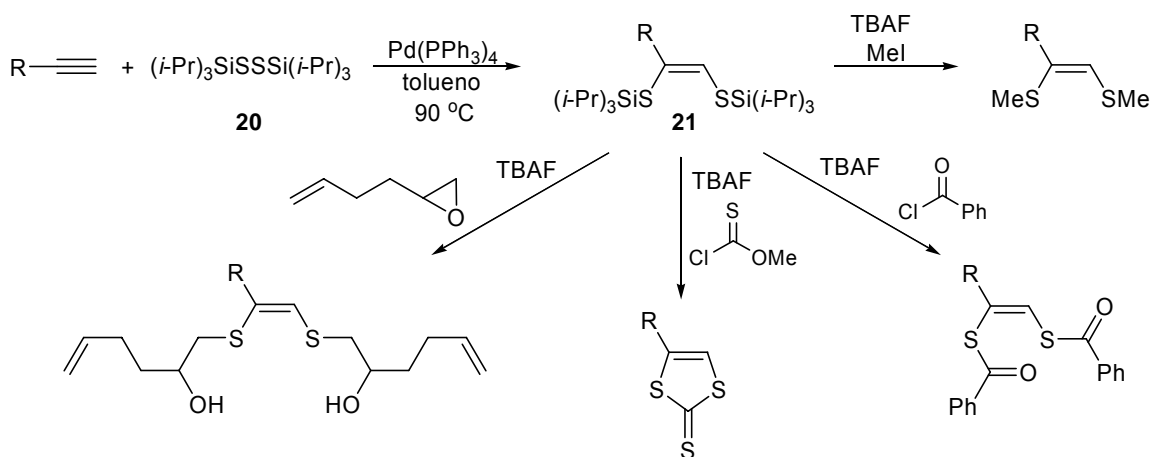
<sup>41</sup> Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 284-287.

<sup>42</sup> Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 576-587.

<sup>43</sup> Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P. *Synlett* **2005**, 1015-1017.

<sup>44</sup> Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, 24, 1275-1283.

Uma metodologia desenvolvida por Gareau e colaboradores,<sup>45</sup> tornou possível a preparação de bis-sulfetos vinílicos com substituintes alifáticos, além de uma série de outros compostos vinílicos altamente funcionalizados. Para tanto, realizou-se a reação entre o dissulfeto de tri-isopropilsilano **20** e acetilenos terminais. O produto **21** foi obtido em altos rendimentos para acetilenos contendo substituintes alifáticos, benzílicos, haletos, álcoois e ésteres. A metodologia também foi efetiva para acetilenos internos, onde os produtos foram obtidos em rendimentos moderados (42-72 %). De posse desses bis-sulfetos vinílicos **21**, os autores trataram os mesmos com fluoreto de tetrabutíil amônio (TBAF), para remoção do grupo tri-isopropilsilila, e os intermediários foram capturados com vários eletrófilos. Por essa metodologia foi possível a preparação de 33 diferentes espécies de bis-sulfetos acíclicos e cíclicos contendo as mais diversas funções em altos rendimentos (Esquema 13).



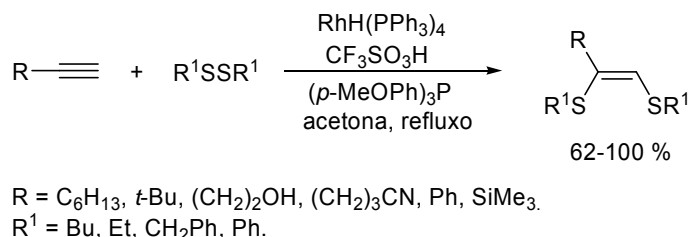
Esquema 13

Um outro método desenvolvido para a síntese de bis-sulfetos vinílicos envolve a utilização de catalisadores de ródio, permitindo a adição direta de dissulfetos alifáticos a acetilenos.<sup>46</sup> Para tanto, utilizou-se o complexo de ródio,  $RhH(PPh_3)_4$ , tri(*p*-metoxi-fenil)fosfina e ácido trifluormetanosulfônico, que em reação com dissulfetos e acetilenos forneceram exclusivamente os produtos

<sup>45</sup> Gareau, Y.; Tremblay, M.; Gauvreau, D.; Juteau, H. *Tetrahedron* **2001**, 57, 5739-5750.

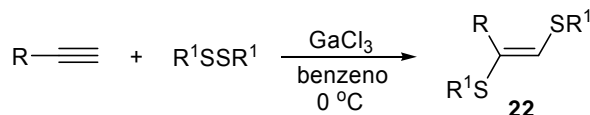
<sup>46</sup> Arisawa, M.; Yamaguchi, M. *Org. Lett.* **2001**, 3, 763-764.

vinílicos *Z*, em bons rendimentos (Esquema 14). Grupos funcionais ligados ao acetileno, tais como álcool, silano, éster e nitrila, foram empregados nessa reação e forneceram os produtos desejados em rendimentos que variaram de 62 a 100 %.



Esquema 14

Embora o processo radicalar de adição de dicalcogenetos a acetilenos resulta principalmente em produtos com estereoquímica *E*, uma mistura de isômeros *E* e *Z* foi obtida para alguns substratos. A síntese estereosseletiva do isômero *E* **22** foi realizada por Oshima, empregando tricloreto de gálio em quantidade estequiométrica (Esquema 15).<sup>47</sup> A reação de dissulfetos aromáticos com vários acetilenos foi examinada, fornecendo bons rendimentos dos bis-sulfetos vinílicos, no entanto, a reação se mostrou intolerante a grupos funcionais que coordenem-se ao metal, tais como álcoois e grupos carbonílicos. Baixos rendimentos foram obtidos com acetilenos internos e rendimentos moderados foram obtidos com dissulfetos alifáticos.

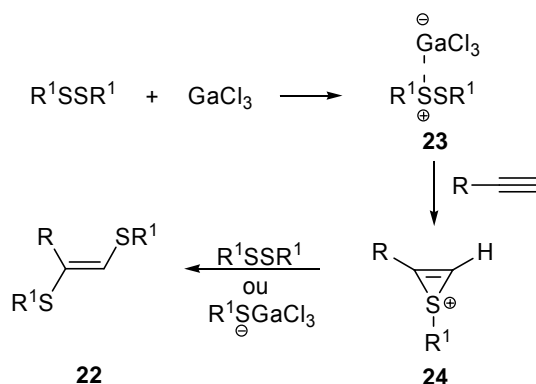


#	R	R <sup>1</sup>	Rend. (%)
1	<i>n</i> -Bu	Ph	83
2	Ph	Ph	87
3	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> Ph	Ph	69
4	<i>p</i> -MeOPh	Ph	40
5	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> -Bu	49
6	Ph	<i>n</i> -Bu	50

Esquema 15

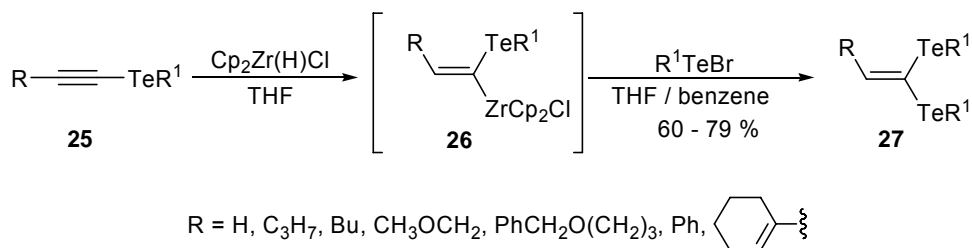
<sup>47</sup> Usugi, S.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, 6, 601-603.

O mecanismo proposto para a reação está mostrado no Esquema 16, onde inicialmente ocorre a coordenação do tricloreto de gálio com o dissulfeto para formar a espécie **23**, que então reage com a tripla ligação gerando o intermediário catiônico cíclico **24** que sofre ataque nucleofílico, gerando o produto vinílico de configuração *E* **22**.



Esquema 16

Os bis-teluretos vinílicos geminais **27** foram obtidos em bons rendimentos, pelo uso do teluroacetileno **25** mediante reações seqüenciais de hidrozirconação e troca Zr/Te (Esquema 17). Pela reação de hidrozirconação do teluroacetileno **25**, somente foi obtido o intermediário **26**, independentemente da natureza do substituinte no material de partida.<sup>48</sup>

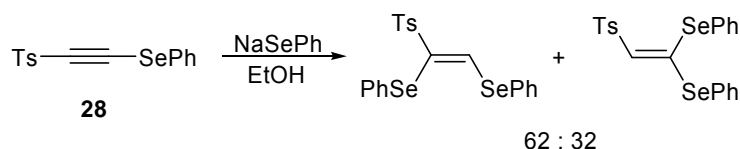


Esquema 17

<sup>48</sup> (a) Sung, J. W.; Park, C. P.; Gil, J. M.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 591-592.  
 (b) Dabdoub, M. J.; Beghini, M. L.; Guerrero, Jr., P. G. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371-2400.

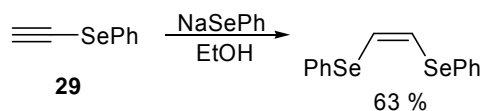
#### 1.4. OUTROS MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE BIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS.

Utilizando o substrato **28** em reação com diferentes nucleófilos, tais como aminas e alcóxidos, foi possível preparar vários compostos vinílicos contendo selênio na estrutura. Quando a reação foi realizada com nucleófilo de selênio, PhSeNa, obteve-se após purificação os dois regioisômeros de bis-selenetos vinílicos numa proporção de 62:32, em favor do isômero *cis* em relação ao *gem* (Esquema 18).<sup>49</sup>



Esquema 18

Estendendo-se a metodologia para o selenoacetileno **29**, obteve-se, pela adição do ânion selenolato de sódio, o bis-seleneto vinílico *Z* como único isômero da reação, com 63 % de rendimento (Esquema 19).



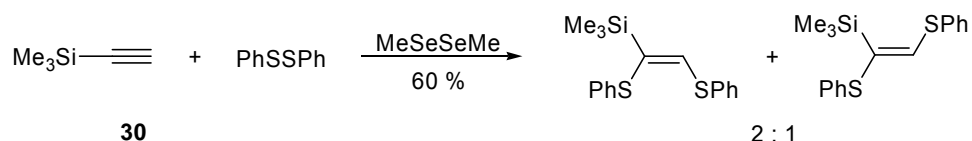
Esquema 19

Pelo uso de quantidades catalíticas de disseleneto de dimetila, juntamente com utilização de altas temperaturas, foi possível realizar a adição de dissulfeto de difenila ao trimetilsililacetileno **30**, gerando a mistura de isômeros *E:Z*, numa proporção de 1:2, respectivamente (Esquema 20). Utilizando condições similares,

<sup>49</sup> Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Wehrli, D. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7908-7919.

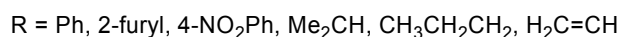
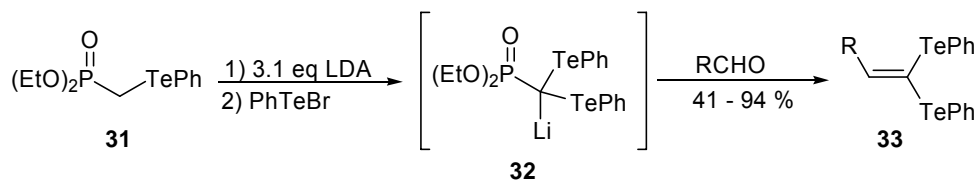


com ausência de disseleneto de dimetila, obteve-se o produto com apenas 7 % de rendimento.<sup>50</sup>



Esquema 20

Os bis-teluretos vinílicos **33** podem ser preparados pela reação do teluro fosfonato **31** com LDA e subsequente adição de PhTeBr. Pelo tratamento do intermediário resultante **32** com compostos carbonílicos, obtém-se os produtos vinílicos desejados em bons rendimentos (Esquema 21).<sup>51</sup>



Esquema 21

<sup>50</sup> Potapov, V. V.; Amosova, S. V.; Belozero, O. V.; Yarosh, O. G.; Gendin, D. V.; Voronkov, M. G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 1399.

<sup>51</sup> (a) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7361-7362. (b) Silveira, C. C.; Cella, R.; Braga, A. L.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7712-7718.

---

***Capítulo 2***

**Apresentação e Discussão dos Resultados**

---

## APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho. Será discutida a síntese de bis-calcoenetos vinílicos, via adição de dissulfetos e/ou disselenetos a álcoois propargílicos. Em um segundo momento, a síntese de tris-calcoenetos vinílicos, via adição de dissulfetos e/ou disselenetos a acetilenos terminais não hidroxilados, será apresentada e discutida.

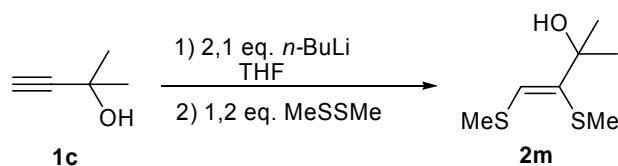
### 2.1. PREPARAÇÃO DE BIS-CALCOENETOS VINÍLICOS

Devido ao contínuo interesse do nosso grupo de pesquisa na síntese,<sup>27</sup> aplicação sintética<sup>28</sup> e avaliação toxicológica e farmacológica<sup>29</sup> de calcoenetos vinílicos, o presente trabalho propôs-se a examinar uma nova metodologia para preparação de uma série de calcoenetos vinílicos, que contivessem dois ou três grupamentos organocalcogênio em sua estrutura.

Dessa forma, iniciou-se estudos focados no desenvolvimento de uma condição reacional que levasse aos calcoenetos vinílicos desejados em bons rendimentos. Para tanto, utilizou-se como reagentes iniciais o álcool propargílico **1c** e dissulfeto de dimetila. Inicialmente, *n*-BuLi foi adicionado a uma solução do álcool propargílico **1c** em THF. Após 30 minutos, adicionou-se dissulfeto de dimetila. Variações nas condições reacionais foram então realizadas em relação a temperatura, tempo e adição de co-solventes (Tabela 1).

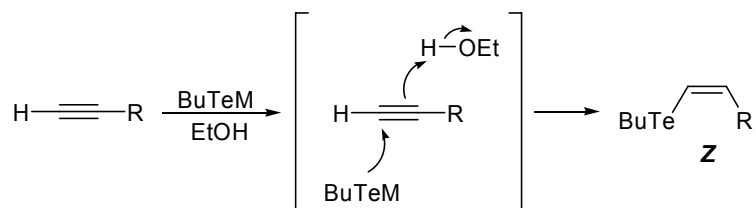
Analisando-se a Tabela 1, observa-se que quando a reação foi mantida a temperatura ambiente, por 3 horas, não houve formação do produto **2m** (entrada 1). Realizando a reação sob refluxo durante 3 horas, obtém-se o sulfeto vinílico em baixo rendimento (entrada 2). Tempos reacionais prolongados foram testados (12 e 36 horas), mas não aumentaram significativamente o rendimento (entradas 2-4).

Tabela 1. Investigação da melhor condição reacional.



#	Co-solvente	Temperatura	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	-	T.a.	3	-
2	-	refluxo	3	20
3	-	refluxo	12	31
4	-	refluxo	36	48
5	EtOH	T.a.	12	5
6	EtOH	refluxo	3	54
7	EtOH	refluxo	12	90
8	AcOH	refluxo	12	13
9	H <sub>2</sub> O	refluxo	12	28

Por analogia com reações de hidroteluração de acetilenos, em que o próton vinílico é proveniente do grupo hidroxila do solvente, utilizou-se etanol como fonte prótica. Nessas reações obtém-se preferencialmente o produto vinílico de configuração *Z*, em que o ânion de telúrio e o hidrogênio adicionam-se ao acetileno de maneira *trans* (Esquema 22).



Esquema 22

Portanto, etanol foi adicionado ao meio reacional 3 horas após a adição do dissulfeto de dimetila, tempo este necessário para a formação do tioacetileno. Se, após a adição do etanol, a reação for mantida a temperatura ambiente, o produto é obtido em baixo rendimento (entrada 5). No entanto, refluxando a reação por 12

horas, levou a obtenção do sulfeto vinílico **2m** em 90 % de rendimento (entrada 7). Substituição de etanol por água ou ácido acético levou a rendimentos baixos do produto (entradas 8 e 9), mostrando que os mesmos são ineficientes como fonte prótica para essa reação, mesmo depois de longo tempo reacional e alta temperatura.

Obtida a melhor condição reacional para formação do bis-sulfeto vinílico **2**, estendeu-se essa metodologia para diferentes álcoois propargílicos, bem como, para uma série de dissulfetos aromáticos e alifáticos (Tabela 2).

**Tabela 2.** Bis-sulfetos Vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e dissulfetos.

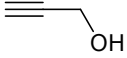
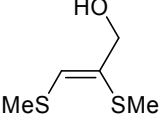
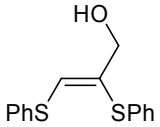
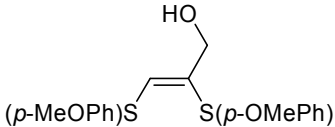
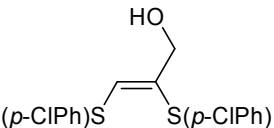
#	Acetileno	Dissulfeto	Bis-sulfeto Vinílico	Rend. (%)
1	 <b>1a</b>	(MeS) <sub>2</sub>	 <b>2a</b>	<b>98</b>
2		(PhS) <sub>2</sub>	 <b>2b</b>	<b>80</b>
3		( <i>p</i> -MeOPhS) <sub>2</sub>	 <b>2c</b>	<b>79</b>
4		( <i>p</i> -ClPhS) <sub>2</sub>	 <b>2d</b>	<b>63</b>

Tabela 2. Bis-sulfetos Vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e dissulfetos (cont.).

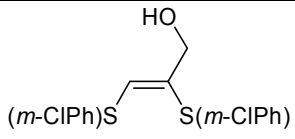
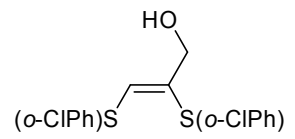
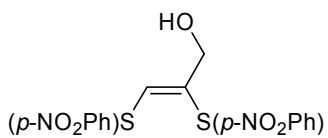
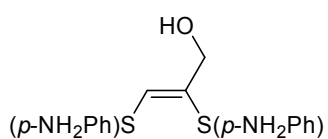
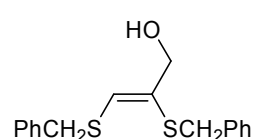
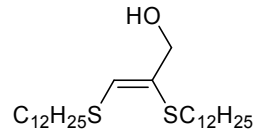
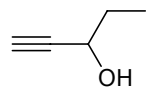
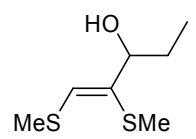
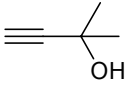
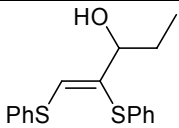
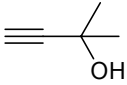
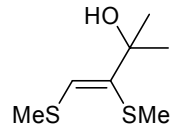
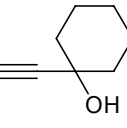
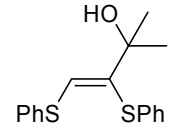
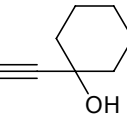
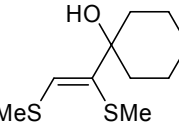
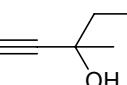
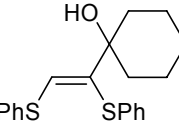
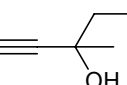
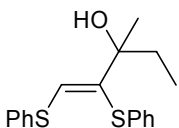
#	Acetileno	Dissulfeto	Bis-sulfeto Vinílico	Rend. (%)
5		( <i>m</i> -ClPhS) <sub>2</sub>	 <b>2e</b>	59
6		( <i>o</i> -ClPhS) <sub>2</sub>	 <b>2f</b>	80
7		( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> PhS) <sub>2</sub>	 <b>2g</b>	-
8		( <i>p</i> -NH <sub>2</sub> PhS) <sub>2</sub>	 <b>2h</b>	-
9		(PhCH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub>	 <b>2i</b>	52
10		(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> S) <sub>2</sub>	 <b>2j</b>	54
11	 <b>1b</b>	(MeS) <sub>2</sub>	 <b>2k</b>	97

Tabela 2. Bis-sulfetos Vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e dissulfetos (cont.).

#	Acetileno	Dissulfeto	Bis-sulfeto Vinílico	Rend. (%)
12		(PhS) <sub>2</sub>		80
			<b>2l</b>	
13		(MeS) <sub>2</sub>		90
	<b>1c</b>		<b>2m</b>	
14		(PhS) <sub>2</sub>		78
			<b>2n</b>	
15		(MeS) <sub>2</sub>		81
	<b>1d</b>		<b>2o</b>	
16		(PhS) <sub>2</sub>		70
			<b>2p</b>	
17		(PhS) <sub>2</sub>		77
	<b>1e</b>		<b>2q</b>	

Analisando-se a Tabela 2, observa-se que a reação ocorre, satisfatoriamente, com uma série de álcoois propargílicos, sendo independente do volume estérico do substituinte no álcool (compare entradas 1, 11, 13, 15 e 17).

A reação do álcool propargílico **1a** com dissulfeto de difenila funcionalizado com grupamento doador de elétrons (*p*-OMe) forneceu o bis-sulfeto vinílico **2c** com 79 % de rendimento (entrada 3).

Também foram testados outros dissulfetos aromáticos contendo o substituinte cloro ligado em diferentes posições do anel. Quando o substituinte cloro encontrava-se ligado na posição *orto* do anel do dissulfeto, obteve-se 80 % de rendimento do produto desejado. Observa-se que este rendimento é superior aos outros obtidos quando o substituinte cloro estava ligado nas posições *para* e *meta*, 63 e 59 % de rendimento, respectivamente (compare entradas 4, 5 e 6).

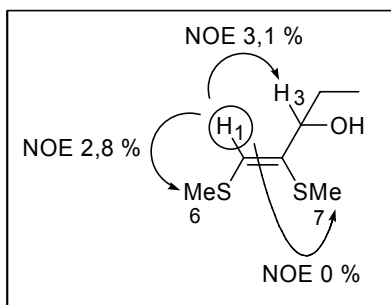
Dissulfetos de difenila substituídos com grupo NO<sub>2</sub> ou NH<sub>2</sub> na posição *para* do anel não levaram aos produtos **2g** e **2h** desejados, demonstrando que a reação é sensível a natureza do substituinte no anel (entradas 7 e 8). A presença desses grupos levou a várias reações laterais, originando uma série de subprodutos. Reações empregando dissulfeto benzílico e alifático de cadeia longa, forneceram os produtos vinílicos desejados **2i** e **2j** em rendimentos moderados (entradas 9 e 10).

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

Todos os compostos foram isolados, purificados em coluna cromatográfica e caracterizados por meio de análises de Ressonância Magnética Nuclear e Espectrometria de Massas.

A estereoquímica dos compostos **2** foi estabelecida através de experimento de RMN <sup>1</sup>H NOE diferencial do bis-sulfeto vinílico **2k**, que mostrou um incremento de 3,1 % no hidrogênio H-3 e um incremento de 2,8 % nos hidrogênios H-6, quando irradiou-se no hidrogênio vinílico H-1. Quando irradiou-se os hidrogênios da metila com deslocamento químico de 2,29 ppm, H-7, nenhum incremento foi observado nos demais sinais (Figura 1). Portanto, o hidrogênio vinílico H-1 encontra-se *cis* em relação ao hidrogênio H-3, *gem* em relação ao grupamento SMe, hidrogênios H-6, e *trans* em relação aos hidrogênios H-7, do outro grupamento SMe.





**Figura 1.** Dados de RMN  $^1\text{H}$  NOE diferencial para o bis-sulfeto vinílico **2k**.

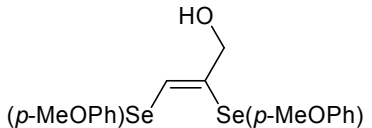
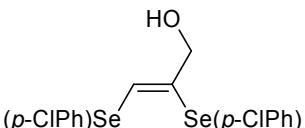
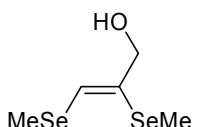
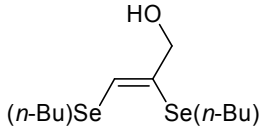
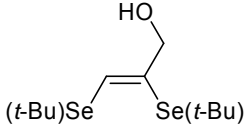
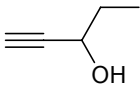
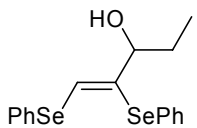
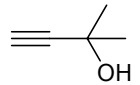
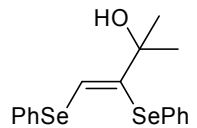
A reação de adição de dissulfetos à acetilenos, mostrou-se uma metodologia bastante eficiente para preparação estereosseletiva de bis-sulfetos vinílicos, pois forneceu exclusivamente o isômero de configuração *Z*.

Na tentativa de ampliar a aplicação da metodologia, para a preparação de outros compostos, utilizou-se disselenetos ao invés de dissulfetos. Utilizando-se a mesma condição reacional descrita anteriormente para dissulfetos, foi possível preparar uma série de compostos, contendo selênio em sua estrutura, de maneira estereosseletiva (Tabela 3).

**Tabela 3.** Bis-selenetos vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e disselenetos.

#	Acetileno	Disseleneto	Bis-seleneto Vinílico	Rend. (%)
1		(PhSe) <sub>2</sub>		90
2		(2,4,6-Me <sub>3</sub> PhSe) <sub>2</sub>		80

Tabela 3. Bis-selenetos vinílicos preparados a partir de álcoois propargílicos e disselenetos (cont.).

#	Acetileno	Disseleneto	Bis-seleneto Vinílico	Rend. (%)
3		( <i>p</i> -MeOPhSe) <sub>2</sub>	 <b>2t</b>	70
4		( <i>p</i> -ClPhSe) <sub>2</sub>	 <b>2u</b>	65
5		(MeSe) <sub>2</sub>	 <b>2v</b>	10
6		( <i>n</i> -BuSe) <sub>2</sub>	 <b>2w</b>	27
7		( <i>t</i> -BuSe) <sub>2</sub>	 <b>2x</b>	26
8	 <b>1b</b>	(PhSe) <sub>2</sub>	 <b>2y</b>	83
9	 <b>1c</b>	(PhSe) <sub>2</sub>	 <b>2z</b>	75

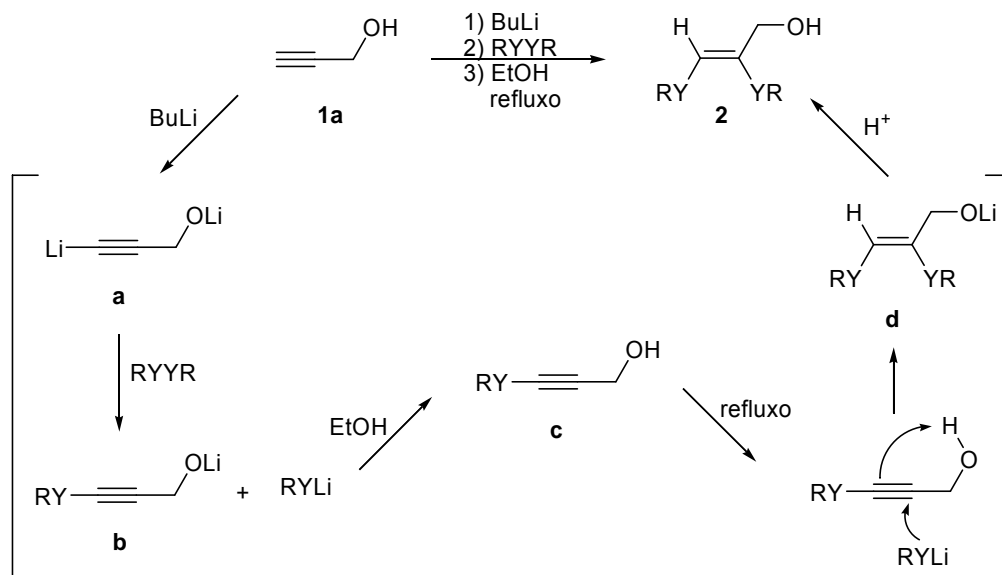
Inicialmente, investigou-se a influência de substituintes alquílicos na posição propargílica do álcool. Satisfatoriamente, todos os álcoois propargílicos testados forneceram os produtos vinílicos **2r**, **2y** e **2z**, em bons rendimentos, embora uma pequena diminuição do rendimento tenha sido observada com o aumento do impedimento estérico no álcool propargílico (comparar entradas 1, 8 e 9).

Também foram testados diferentes disselenetos aromáticos, contendo grupos retiradores e doadores de elétrons, onde os bis-selenetos vinílicos **2s**, **2t** e **2u**, foram obtidos em bons rendimentos (entradas 2-4).

Por outro lado, quando empregou-se disselenetos alifáticos em reações com álcool propargílico, observou-se a formação de uma série de produtos laterais e baixo rendimento do produto desejado. Devido à presença de muitos subprodutos a purificação dos compostos foi dificultada e pequenas quantidades dos selenetos vinílicos **2v**, **2w** e **2x** foram isoladas (entradas 5-7).

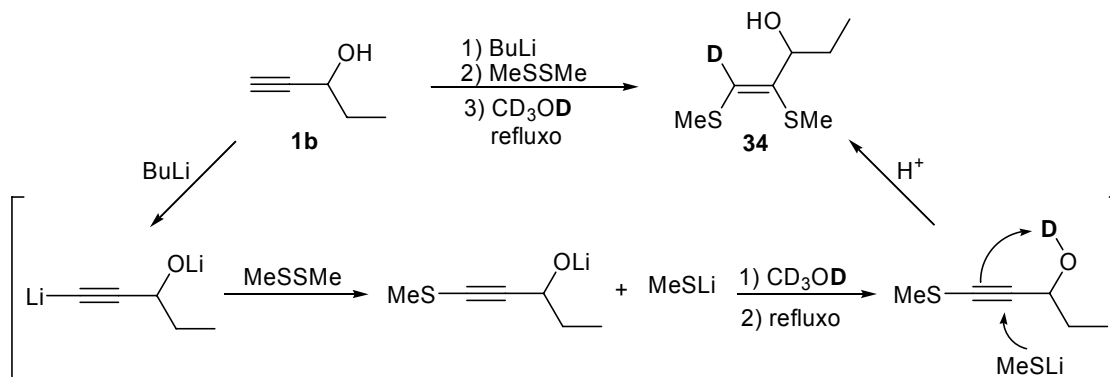
Os bis-selenetos vinílicos obtidos foram isolados, purificados em coluna cromatográfica e caracterizados por meio de análises de Ressonância Magnética Nuclear e Espectrometria de Massas. A estereoquímica *Z* foi atribuída por analogia com os bis-sulfetos vinílicos, uma vez que a reação ocorre por mecanismos idênticos.

Uma proposta de mecanismo para a formação dos bis-calcoogenetos vinílicos **2** está apresentada no Esquema 23. Inicialmente ocorre a remoção dos hidrogênios ácidos do álcool propargílico, pelo tratamento com *n*-BuLi, gerando o intermediário de lítio **a**, que em reação com o dicalcoogeneto fornece a espécie **b**. A adição de etanol leva a protonação do intermediário **b**, gerando o calcogeno-acetileno **c**. Pelo aquecimento da reação ocorre a adição do ânion de calcogênio a tripla ligação do calcogeno-acetileno **c**, com seqüencial captura do hidrogênio intramolecular. O ataque do calcogenolato de lítio ocorre no carbono  $\beta$  ao grupo organocalcogênio da tripla ligação, uma vez que o mesmo pode estabilizar um parcial carga negativa formada em  $\alpha$ . Subseqüente tratamento do intermediário **d** com fonte prótica, durante a neutralização da reação com NH<sub>4</sub>Cl, leva ao composto vinílico desejado **2**.



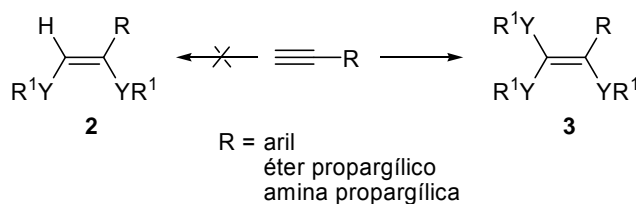
Esquema 23

A proposta mecanística apresentada baseia-se em observações experimentais (Tabela 1). Quando a reação é mantida a temperatura ambiente, o calcogeno-acetileno **c** é obtido como produto majoritário da reação. Melhores resultados são obtidos pelo uso de etanol, porque ele aumenta a solubilidade do sistema pela protonação do intermediário **b**, levando-o a espécie **c**. Quando a reação do álcool propargílico **1b** e dissulfeto de dimetila foi realizada na presença de MeOH- $d_4$  no lugar de EtOH, o bis-sulfeto vinílico **34** foi isolado como único produto (Esquema 24).



Esquema 24

Além disso, quando o experimento é conduzido com acetilenos não hidroxilados, como fenilacetileno, aminas terciárias e éteres propargílicos, não há formação dos bis-calcogenetos vinílicos **2** desejados, mas sim, de uma nova classe de compostos, os tris-calcogenetos vinílicos **3** (Esquema 25). Esses dados vão ao encontro da proposta mecanística apresentada anteriormente, onde o hidrogênio vinílico é proveniente de um ataque intramolecular do ânion vinílico ao hidrogênio do grupo hidroxí do álcool propargílico.

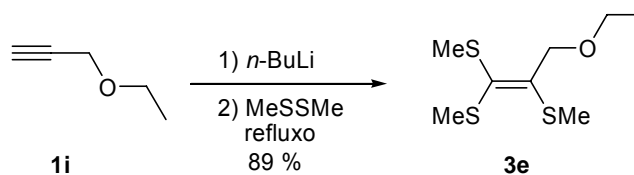


Esquema 25

## 2.2. PREPARAÇÃO DE TRIS-CALCOGENETOS VINÍLICOS

Baseados nos resultados obtidos quando a reação foi conduzida com acetilenos não hidroxilados, iniciou-se estudos focados no desenvolvimento de uma condição reacional que levasse aos compostos contendo três átomos de calcogênio em sua estrutura, via reação de adição de dicalcogenetos a acetilenos terminais.

Para tanto, utilizou-se como reagentes iniciais o éter propargílico **1i** e dissulfeto de dimetila. Inicialmente, a reação foi realizada usando-se a condição aplicada para a obtenção dos bis-calcogenetos vinílicos. No entanto, essa condição forneceu o tris-calcogeneto vinílico em rendimento moderado. Quando a reação foi realizada na ausência de etanol e com quantidades maiores de dicalcogeneto, de 1,2 para 3 equivalentes, o produto desejado **3e** foi obtido com 89 % de rendimento (Esquema 26).



Esquema 26

Tendo em mãos uma condição considerada satisfatória, por partir de compostos simples e fornecer em alto rendimento, através de uma reação “one-pot”, uma estrutura altamente funcionalizada com átomos de enxofre, estendeu-se essa metodologia para preparação de outros tris-calcogenetos vinílicos (Tabela 4).

Tabela 4. Tris-calcogenetos vinílicos preparados a partir de acetilenos não hidroxilados.

#	Acetileno	Dicalcogeneto	Tris-sulfeto Vinílico	Rend. (%)
1	 <b>1f</b>	(MeS) <sub>2</sub>	 <b>3a</b>	85

Tabela 4. Tris-calcogenetos vinílicos preparados a partir de acetilenos não hidroxilados (cont.).

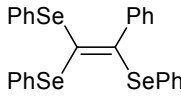
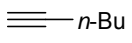
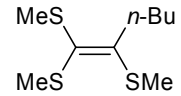
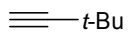
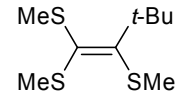
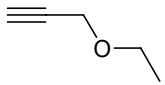
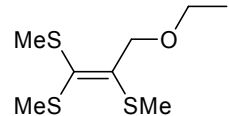
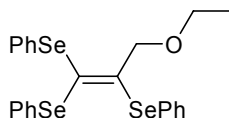
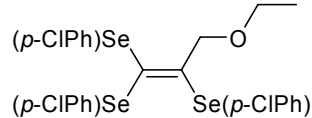
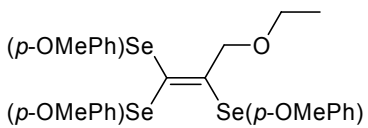
#	Acetileno	Dicalcogeneto	Tris-sulfeto Vinílico	Rend. (%)
2		(PhSe) <sub>2</sub>	 <p><b>3b</b></p>	76
3	 <p><b>1g</b></p>	(MeS) <sub>2</sub>	 <p><b>3c</b></p>	-
4	 <p><b>1h</b></p>	(MeS) <sub>2</sub>	 <p><b>3d</b></p>	-
5	 <p><b>1i</b></p>	(MeS) <sub>2</sub>	 <p><b>3e</b></p>	89
6		(PhSe) <sub>2</sub>	 <p><b>3f</b></p>	87
7		(p-ClPhSe) <sub>2</sub>	 <p><b>3g</b></p>	67
8		(p-MeOPhSe) <sub>2</sub>	 <p><b>3h</b></p>	50

Tabela 4. Tris-calcogenetos vinílicos preparados a partir de acetilenos não hidroxilados (cont.).

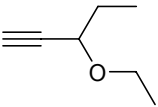
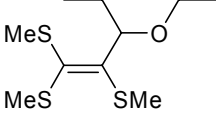
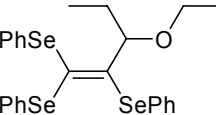
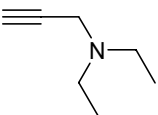
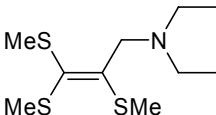
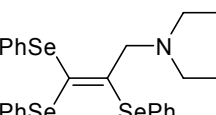
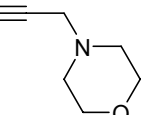
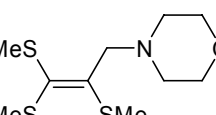
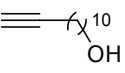
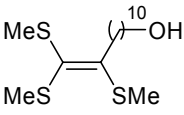
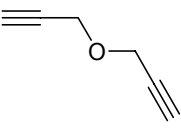
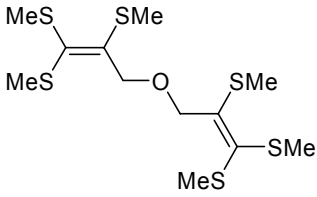
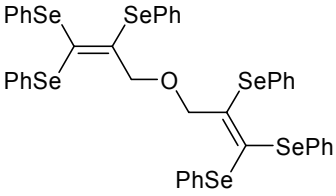
#	Acetileno	Dicalcogeneto	Tris-sulfeto Vinílico	Rend. (%)
9		(MeS) <sub>2</sub>		73
	<b>1j</b>		<b>3i</b>	
10		(PhSe) <sub>2</sub>		71
			<b>3j</b>	
11		(MeS) <sub>2</sub>		64
	<b>1k</b>		<b>3k</b>	
12		(PhSe) <sub>2</sub>		57
			<b>3l</b>	
13		(MeS) <sub>2</sub>		77
	<b>1l</b>		<b>3m</b>	
14		(MeS) <sub>2</sub>		-
	<b>1m</b>		<b>3n</b>	



Tabela 4. Tris-calcogenetos vinílicos preparados a partir de acetilenos não hidroxilados (cont.).

#	Acetileno	Dicalcogeneto	Tris-sulfeto Vinílico	Rend. (%)
15	 <b>1n</b>	(MeS) <sub>2</sub>	 <b>3o</b>	53
16		(PhSe) <sub>2</sub>	 <b>3p</b>	45

Analisando-se a Tabela 4, observa-se que bons resultados foram obtidos usando-se fenilacetileno em reação com dissulfeto de dimetila e disseleneto de difenila, e as olefinas tetrassubstituídas **3a** e **3b** foram obtidas com 85 e 76 % de rendimento, respectivamente (entradas 1 e 2). No entanto, limitações da metodologia foram observadas quando acetilenos alquílicos e álcool acetilênico de cadeia longa foram testados, pois os produtos vinílicos desejados **3c**, **3d** e **3n** não foram obtidos (entradas 3, 4 e 14).

Quando éteres propargílicos foram empregados em combinação com dissulfeto de dimetila e disseleneto de difenila os tris-calcogenetos vinílicos foram obtidos em bons rendimentos (entradas 5, 6, 9 e 10). Utilizando-se disselenetos de diarila funcionalizados com *p*-Cl e *p*-OMe em reação com o éter propargílico **1i**, obtém-se os produtos **3g** e **3h** com 67 e 50 % de rendimento, respectivamente (entradas 7 e 8).

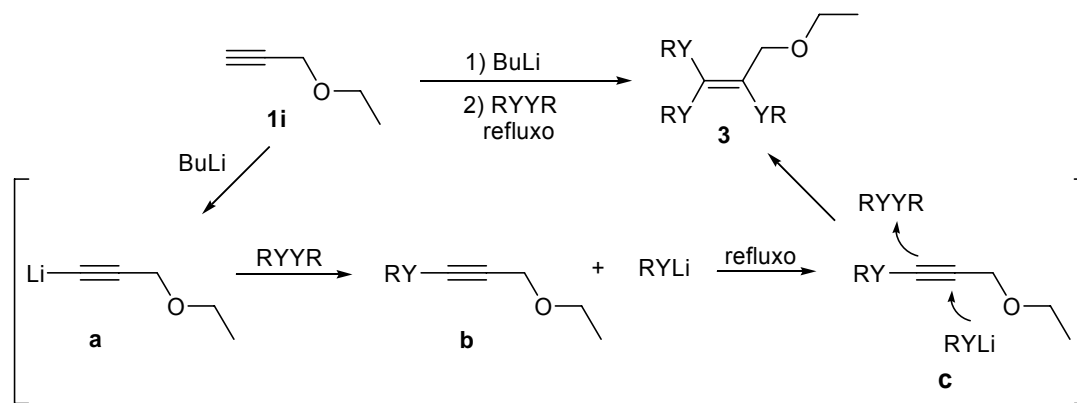
Aminas propargílicas também se mostraram substratos adequados para essa reação, possibilitando a formação de olefinas trissubstituídas com átomos de calcogênio (entradas 11, 12 e 13).

E por fim, sendo válido mencionar, que essa metodologia possibilita utilização de di-acetilenos terminais para a preparação de estruturas altamente funcionalizadas com átomos de calcogênio, como se observa nas estruturas dos compostos **3o** e **3p**, onde seis átomos de calcogênio fazem parte do composto vinílico (entradas 15 e 16).

Em todas as reações observou-se formação do calcogeno-acetileno correspondente, como subproduto.

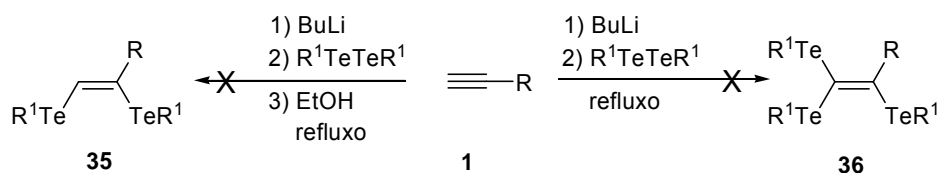
Os tris-calcogenetos vinílicos obtidos foram isolados, purificados em coluna cromatográfica e caracterizados por meio de análises de Ressonância Magnética Nuclear e Espectrometria de Massas.

Uma proposta de mecanismo para a formação dos tris-calcogenetos vinílicos está apresentada no Esquema 27. Observa-se que a formação do composto, substituído com três átomos de calcogênio, ocorre devido à ausência de grupamento hidroxila no acetileno. Então, através de remoção do hidrogênio ácido da tripla ligação, pelo uso de *n*-BuLi, obtém-se o intermediário de lítio **a**, que em reação com dicalcogenetos fornece o calcogeno acetileno **b** juntamente com o calcogenolato de lítio. Iniciando-se o aquecimento da reação, fornece-se energia para o sistema possibilitando o ataque do calcogenolato de lítio, presente no meio reacional, ao calcogeno acetileno **b**, concomitantemente com o ataque da tripla ligação ao dicalcogeneto, usado em excesso, conforme intermediário **c**, levando ao produto desejado **3**.



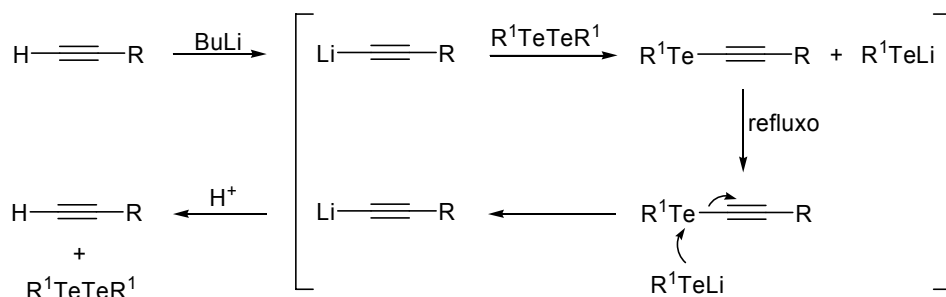
Esquema 27

Finalmente, investigou-se o uso de diteluretos ao invés de disselenetos e dissulfetos, em reação com acetilenos terminais. Quando ditelureto de dibutila e de difenila foram submetidos as condições similares as utilizadas para preparação dos compostos **2** e **3**, nenhum dos teluretos vinílicos **35** e **36** desejados foi obtido, e todo o ditelureto, empregado inicialmente, foi recuperado ao final da reação (Esquema 28).



Esquema 28

Baseado nesses resultados e com conhecimento de que a ligação carbono-telúrio exibe uma maior facilidade de clivagem do que ligação carbono-selênio e carbono-enxofre, devido maior volume, ao maior caráter iônico do átomo de telúrio e a facilidade de polarização da ligação, acredita-se que o teluroacetileno foi formado como um intermediário da reação. Entretanto, um ataque direto do teluroolato de lítio, presente no meio reacional, ao átomo de telúrio ligado à tripla ligação regenera o acetileno de partida juntamente com o ditelureto utilizado (Esquema 29).



Esquema 29

---

Considerações Finais e Conclusões

---

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

A metodologia desenvolvida permite a preparação de uma série de bis-calcogenetos vinílicos, de maneira estereosseletiva, em altos rendimentos. Os bis-calcogenetos vinílicos *Z* podem ser obtidos pela reação de álcoois propargílicos com disselenetos ou dissulfetos. Observou-se que para a obtenção de tais compostos, faz-se necessário a presença do grupamento hidroxila dos álcoois propargílicos e a adição de etanol. Acetilenos não-hidroxilados não forneceram os produtos vinílicos contendo dois átomos de calcogênio.

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

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

Essa metodologia possibilita utilização de di-acetilenos terminais para a preparação de estruturas altamente funcionalizadas. Foram sintetizados compostos vinílicos contendo seis átomos de calcogênio em sua estrutura. Fato relevante, visto que compostos vinílicos contendo três ou mais átomos de calcogênio em sua estrutura, somente haviam sido sintetizados pelo uso dos correspondentes cloretos vinílicos, através de reações seqüenciais de Adição-Eliminação.

Por essa metodologia não foi possível a síntese de bis- e tris-teluretos vinílicos, possivelmente devido a ligação carbono-telúrio exibir uma maior facilidade de clivagem do que ligação carbono-selênio e carbono-enxofre.

Por fim, convém destacar que os compostos sintetizados nesse trabalho apresentam estruturas bastante interessantes para futuras avaliações

toxicológicas e farmacológicas. Estudos nesse sentido já estão sendo realizados em nosso laboratório.

O trabalho apresentado nessa dissertação resultou na publicação de um artigo em periódico de nível internacional, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5257-5268.

---

***Capítulo 3***

Parte Experimental

---

### 3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

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

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

#### 3.1.2. Espectrometria de Massas.

Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos a partir de um aparelho Finnigan, com fonte de ionização ajustável de 10-250 eV (Universidade Federal de Pernambuco).

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos a partir de um aparelho Kratos MS50TC 70 eV (Iowa State University, Ames, EUA).

#### 3.1.3. Rota-evaporadores.

Para remoção dos solventes das soluções orgânicas, foram utilizados:

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



#### 3.1.4. Destilador Horizontal.

O aparelho de destilação horizontal (Kugelrohrfen) Büchi GKR-50 foi empregado para purificação de alguns materiais de partida.

#### 3.1.5. Solventes e Reagentes.

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.<sup>52</sup> Os reagentes restantes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

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

Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando-se gel de sílica 60 (230-400 mesh – MERCK)<sup>53</sup> e, como eluente, um solvente ou mistura de solventes adequados. As placas de cromatografia em camada delgada foram obtidas de fontes comerciais; Sílica GF<sub>254</sub> (0,25 mm). Utilizou-se, como método de revelação, cuba de iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

### 3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.

#### 3.2.1. Procedimento geral para a preparação de dissulfetos.<sup>54</sup>

Um balão de três bocas, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, contendo o tiol desejado (10 mmol) e solução aquosa de hidróxido de sódio 15% (2,8 mL), foi resfriado a 0 °C. A esta solução, adicionou-se, lentamente, iodo (5 mmol; 1,27 g) dissolvido em uma solução aquosa de iodeto de potássio 40% (3,3 mL). Após o término da adição da solução de iodo, agitou-se a mistura

<sup>52</sup> Perrin, D. D.; Armarego, W. L. "Purification of Laboratory Chemicals" 4<sup>th</sup> ed. Pergamon Press, New York, **1996**.

<sup>53</sup> Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.

<sup>54</sup> Vogel, A. I. "Química Orgânica" Vol. II, Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro, **1971**, p. 532.

por 2 h a temperatura ambiente. Após esse tempo extraiu-se com diclorometano (3x10 mL), lavando a fase orgânica com solução de NaOH 5%. Secou-se a fase orgânica com MgSO<sub>4</sub> e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por recristalização em hexano. Rend.: 80-90%.

### 3.2.2. Procedimento geral para a preparação de disselenetos.<sup>55</sup>

Em um balão equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, sob argônio, contendo magnésio elementar (50 mmol; 1,2 g) e flambou-se o sistema. Alguns cristais de iodo e THF (30 mL) foram adicionados ao balão. Em seguida, iniciou-se lentamente a adição do haleto desejado (50 mmol) diluído em THF. Após todo o magnésio ser consumido, adicionou-se selênio elementar (50 mmol; 6,7 g), em pequenas porções utilizando-se um funil de adição de sólidos. A reação foi colocada em refluxo por 1 h e depois a temperatura ambiente por 8 h. O balão foi envolto em um banho de gelo e adicionou-se, cuidadosamente, solução saturada de cloreto de amônio. Deixou-se a mistura reacional sob oxidação ao ar por 4 horas. Extraí-se 5 vezes com acetato, secou-se com MgSO<sub>4</sub>, filtrou-se e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por recristalização em etanol. Rend.: 65-80%.

### 3.2.3. Procedimento geral para a preparação das aminas propargílicas 1k e 1l.<sup>56</sup>

Em um balão, adicionou-se brometo de propargila (30 mmol; 2,25 mL) sobre uma solução de éter (30 mL) e a amina desejada (60 mmol). A reação foi refluxada por 1 h. Após esse tempo, resfriou-se a mistura reacional a temperatura ambiente e filtrou-se para remoção do sólido branco formado. O éter é então

<sup>55</sup> Reich, H. J.; Renga, J. M.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434-5447.

<sup>56</sup> Brandsma, L. "Preparative Acetylenic Chemistry" 2<sup>th</sup> ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, **1988**.

destilado sob pressão atmosférica e o produto purificado por destilação horizontal sob pressão reduzida.

**1k** – *N, N*- dietil prop-2-in-1-amina – 55- 60 °C / 150 mmHg – Rend.: 70%.

**1l** – 4-(prop-2-inil) morfolina – 70-75 °C / 10 mmHg – Rend.: 85%.

#### **3.2.4. Procedimento geral para a preparação dos éteres propargílicos 1i e 1j.<sup>5</sup>**

Em balão de duas bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo, adicionou-se o álcool propargílico desejado (10 mmol), hidróxido de sódio (17 mmol; 0,67 g) e água (2 mL). Elevou-se a temperatura a 60 °C e iniciou-se, lentamente, a adição do sulfato de dietila (6,7 mmol; 0,9 mL). A reação foi colocada em refluxo por 2 h e transcorrido esse tempo o produto foi destilado da mistura reacional, por destilação vertical.

**1i** – 3-ethoxyprop-1-yne – 70 °C – Rend.: 70%.

**1j** – 3-ethoxypent-1-yne – 78 °C – Rend.: 43%.

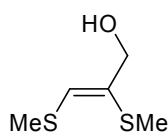
#### **3.2.5. Preparação do éter propargílico 1n.<sup>5</sup>**

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

### 3.2.6. Procedimento geral para a preparação de Bis-calcogenetos vinílicos (2).

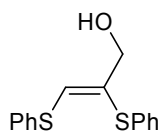
Em um balão de duas bocas, equipado com condensador de refluxo, sob argônio, contendo uma solução do acetileno (1 mmol) em THF (2 mL) foi resfriado a 0 °C. Adicionou-se lentamente *n*-Butil lítio (1,34 mL de uma solução 1,567 M em hexano; 2,1 mmol). A solução resultante foi agitada por 30 minutos a temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo, a mistura foi resfriada a 0 °C e o dissulfeto ou disseleneto (1,2 mmol) dissolvido em THF (1 mL) foi adicionado. A reação foi mantida a temperatura ambiente, por 3 horas, e então tratada com etanol (0,5 mL). A mistura foi refluxada por 12 horas e após esse tempo foi resfriada a temperatura ambiente e solução aquosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl (20 mL) foi adicionada. Extraiu-se com acetato de etila (2x20 mL) e as fases orgânicas foram secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e os solventes removidos sob vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash eluindo-se primeiramente com hexano e após com uma mistura de hexano/acetato de etila (80/20).

#### (Z)-2,3-bis(metiltio)prop-2-en-1-ol (2a).



Rendimento: 0,147 g (98%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 6,40 (s, 1H); 4,21 (s, 2H); 2,35 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,16 (s, 1H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 130,8; 130,4; 64,8; 16,9; 14,3. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 151 (7) [M+1]; 121 (100); 103 (14); 73 (14); 59 (40); 47 (13). HRMS Calcd. para C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>: 150,0173. Encontrado: 150,0178.

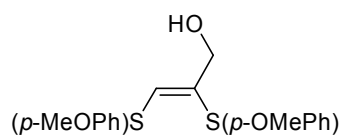
#### (Z)-2,3-bis(feniltio)prop-2-en-1-ol (2b).



Rendimento: 0,219 g (80%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,44-7,19 (m, 10H); 7,01 (t, *J* = 1,02 Hz, 1H); 4,12 (s, 2H); 2,15 (s, 1H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 134,8; 134,5; 133,1; 130,3; 129,9; 129,8; 129,2; 129,1; 127,3; 126,9; 65,3. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade

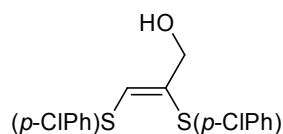
relativa): 274 (100) [M]; 186 (10); 167 (43); 147 (27); 135 (52); 91 (14); 77 (5). HRMS Calcd. para C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>: 274,0486. Encontrado: 274,0491.

**(Z)-2,3-bis(4-metoxifeniltio)prop-2-en-1-ol (2c).**



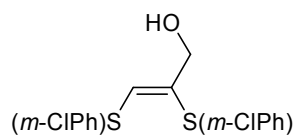
Rendimento: 0,264 g (79%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,38-7,35 (m, 4H); 6,86-6,81 (m, 4H); 6,72 (s, 1H); 4,02 (s, 2H); 3,77-3,75 (m, 6H); 2,15 (m, 1H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 159,4; 159,3; 133,2; 132,9; 132,9; 130,3; 125,3; 123,1; 114,7; 114,7; 64,9; 55,3; 55,2. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 333 (1) [M-H]; 318 (91); 227 (95); 179 (90); 164 (100); 139 (85); 96 (25); 77 (10). HRMS Calcd. para C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: 334,0697. Encontrado: 334,0703.

**(Z)-2,3-bis(4-clorofeniltio)prop-2-en-1-ol (2d).**



Rendimento: 0,215 g (63%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,38-7,26 (m, 8H); 6,97 (t, *J* = 1,17 Hz, 1H); 4,15 (d, *J* = 5,55 Hz, 2H); 1,85 (t, *J* = 5,55 Hz, 1H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 134,6; 133,8; 133,2; 133,1; 131,8; 131,6; 131,1; 130,1; 129,4; 129,4; 65,4. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 257 (9); 168 (20); 111 (15); 97 (26); 83 (34); 69 (51); 67 (73); 55 (100). HRMS Calcd. para C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>: 341,9706. Encontrado: 341,9712.

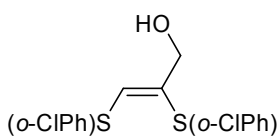
**(Z)-2,3-bis(3-clorofeniltio)prop-2-en-1-ol (2e).**



Rendimento: 0,202 g (59%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,43-7,19 (m, 8H); 7,07 (s, 1H); 4,19 (s, 2H); 1,93 (s, 1H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 136,4; 135,2; 135,0; 134,8; 134,5; 130,3; 130,2; 129,9; 129,9; 128,9; 128,3; 127,7; 127,4; 127,1; 65,5. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 341 (3) [M-H]; 222 (100); 178 (23);

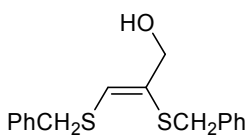
161 (11); 143 (6). HRMS Calcd. para  $C_{15}H_{12}Cl_2OS_2$ : 341,9707. Encontrado: 341,9714.

**(Z)-2,3-bis(2-clorofeniltio)prop-2-en-1-ol (2f).**



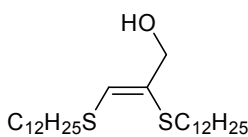
Rendimento: 0,274 g (80%). RMN  $^1H$ :  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$ (ppm): 7,49-7,47 (m, 1H); 7,42-7,33 (m, 3H); 7,27-7,13 (m, 4H); 7,06 (s, 1H); 4,17 (s, 2H); 2,12 (s, 1H). RMN  $^{13}C$ :  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$ (ppm): 135,0; 134,3; 134,1; 133,6; 132,2; 131,6; 130,4; 130,1; 130,0; 129,8; 128,6; 127,7; 127,4; 127,3; 65,5. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 342 (1) [M]; 326 (66); 291 (24); 235 (100); 183 (30); 148 (98); 108 (86); 69 (31). HRMS Calcd. para  $C_{15}H_{12}Cl_2OS_2$ : 341,9706. Encontrado: 341,9814.

**(Z)-2,3-bis(benziltio)prop-2-en-1-ol (2i).**



Rendimento: 0,157 g (52%). RMN  $^1H$ :  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$ (ppm): 7,30-7,17 (m, 10H); 6,51 (s, 1H); 3,92 (s, 2H); 3,90 (s, 2H); 3,87 (s, 2H); 1,81 (s, 1H). RMN  $^{13}C$ :  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$ (ppm): 137,9; 137,6; 132,6; 129,5; 128,7; 128,7; 128,6; 128,3; 127,2; 127,0; 66,2; 37,7; 35,8. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 284 (33) [M-H $_2$ O]; 162 (100); 147 (17); 128 (50); 115 (25); 91 (38). HRMS Calcd. para  $C_{17}H_{18}OS_2$ : 302,0799. Encontrado: 302,0805.

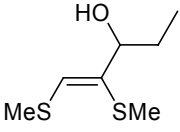
**(Z)-2,3-bis(dodeciltio)prop-2-en-1-ol (2j).**



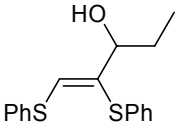
Rendimento: 0,247 g (54%). RMN  $^1H$ :  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$ (ppm): 6,51 (s, 1H); 4,17 (s, 2H); 2,77-2,70 (m, 4H); 1,66-1,55 (m, 4H); 1,39-1,26 (m, 36H); 0,88 (t,  $J = 7,02$  Hz, 6H). RMN  $^{13}C$ :  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$ (ppm): 132,3; 129,3; 65,8; 34,1; 34,1; 31,9; 31,9; 31,7; 31,7; 30,4; 30,0; 29,6; 29,6; 29,6; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 29,2; 28,8; 28,6; 22,7; 22,7; 14,1; 14,1. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 458 (3) [M];

257 (97); 240 (35); 227 (39); 199 (90); 87 (100); 59 (70). HRMS Calcd. para  $C_{27}H_{54}OS_2$ : 458,3616. Encontrado: 458,3621.

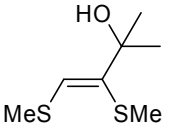
**(Z)-1,2-bis(metiltio)pent-1-en-3-ol (2k).**


 Rendimento: 0,172 g (97%). RMN  $^1H$ :  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$ (ppm): 6,52 (s, 1H); 4,10 (t,  $J = 6,28$  Hz, 1H); 2,48 (s, 1H); 2,35 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 1,77-1,57 (m, 2H); 0,91 (t,  $J = 7,45$  Hz, 3H). RMN  $^{13}C$ :  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$ (ppm): 134,6; 132,8; 76,8; 28,7; 16,7; 15,9; 9,8. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 160 (100) [M-H $_2$ O]; 145 (80); 130 (7); 112 (5); 97 (52). HRMS Calcd. para  $C_7H_{14}OS_2$ : 178,0486. Encontrado: 178,0490.

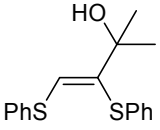
**(Z)-1,2-bis(feniltio)pent-1-en-3-ol (2l).**


 Rendimento: 0,242 g (80%). RMN  $^1H$ :  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$ (ppm): 7,43-7,16 (m, 10H); 7,11 (s, 1H); 4,12 (q,  $J = 6,43$  Hz, 1H); 1,93 (s, 1H); 1,80-1,58 (m, 2H); 0,91 (t,  $J = 7,45$  Hz, 3H). RMN  $^{13}C$ :  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$ (ppm): 136,2; 134,8; 134,1; 132,0; 130,2; 129,0; 128,9; 128,6; 127,2; 126,2; 76,4; 29,0; 9,7. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 284 (100) [M-H $_2$ O]; 269 (29); 175 (46); 167 (27); 143 (20); 77 (3). HRMS Calcd. para  $C_{17}H_{18}OS_2$ : 302,0799. Encontrado: 302,0807.

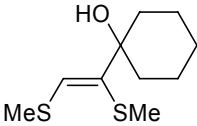
**(Z)-2-metil-3,4-bis(metiltio)but-3-en-2-ol (2m).**


 Rendimento: 0,160 g (90%). RMN  $^1H$ :  $CDCl_3$ , 400 MHz,  $\delta$ (ppm): 6,70 (s, 1H); 2,36 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 2,27 (s, 1H); 1,43 (s, 6H). RMN  $^{13}C$ :  $CDCl_3$ , 100 MHz,  $\delta$ (ppm): 137,2; 135,1; 74,6; 28,8; 16,9; 16,5. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 130 (80); 82 (100); 71 (23); 67 (55); 59 (21). HRMS Calcd. para  $C_7H_{14}OS_2$ : 178,0486. Encontrado: 178,0492.

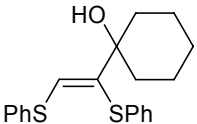
**(Z)-2-metil-3,4-bis(feniltio)but-3-en-2-ol (2n).**


 Rendimento: 0,235 g (78%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,42-7,24 (m, 10H); 7,17-7,13 (m, 1H); 2,18 (s, 1H); 1,46 (s, 6H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 137,7; 135,0; 134,9; 134,9; 130,5; 129,1; 128,9; 127,4; 127,0; 125,6; 75,0; 29,3. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 284 (100) [M-H<sub>2</sub>O]; 207 (18); 176 (99); 143 (62); 130 (14); 66 (8). HRMS Calcd. para C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>OS<sub>2</sub>: 302,0799. Encontrado: 302,0808.

**(Z)-1-(1,2-bis(metiltio)vinil)cicloexanol (2o).**

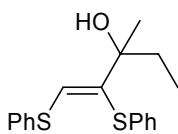

 Rendimento: 0,185 g (85%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 6,70 (s, 1H); 2,35 (s, 3H); 2,28 (s, 3H); 1,97 (s, 1H); 1,79-1,56 (m, 10H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 138,1; 135,9; 75,5; 36,2; 25,4; 21,9; 17,3; 16,8. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 200 (63) [M-H<sub>2</sub>O]; 185 (100); 137 (25); 110 (10). HRMS Calcd. para C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>OS<sub>2</sub>: 218,0799. Encontrado: 218,0805.

**(Z)-1-(1,2-bis(feniltio)vinil)cicloexanol (2p).**


 Rendimento: 0,239 g (70%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,40-7,24 (m, 10H); 7,15-7,11 (m, 1H); 1,92 (s, 1H); 1,82-1,53 (m, 10H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 138,0; 135,4; 135,0; 135,0; 130,3; 129,0; 128,7; 127,2; 126,7; 125,3; 75,7; 36,1; 25,1; 21,7. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 342 (1) [M]; 324 (100) [M-H<sub>2</sub>O]; 247 (14); 215 (59); 182 (47); 147 (33); 109 (22); 77 (43). HRMS Calcd. para C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>OS<sub>2</sub>: 342,1112. Encontrado: 342,1118.

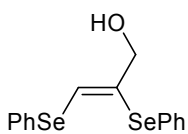


**(Z)-3-metil-1,2-bis(feniltio)pent-1-en-3-ol (2q).**



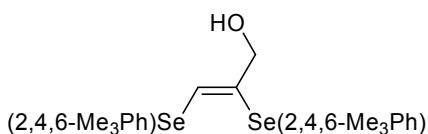
Rendimento: 0,243 g (77%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,41-7,25 (m, 10H); 7,15 (t,  $J = 7,75$  Hz, 1H); 2,02 (s, 1H); 1,84-1,66 (m, 2H); 1,41 (s, 3H); 0,88 (t,  $J = 7,45$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 138,1; 135,0; 134,8; 134,0; 130,3; 129,0; 128,8; 127,2; 126,5; 125,6; 77,5; 33,8; 26,6; 8,1. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 298 (100) [M-H $_2$ O]; 222 (34); 190 (42); 162 (39); 148 (18); 77 (7). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{OS}_2$ : 316,0955. Encontrado: 316,0960.

**(Z)-2,3-bis(fenilselanil)prop-2-en-1-ol (2r).**

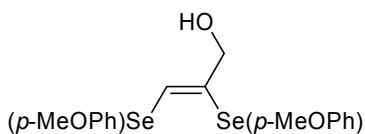


Rendimento: 0,333 g (90%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,59-7,53 (m, 4H); 7,39 (s, 1H); 7,32-7,27 (m, 6H); 4,14 (s, 2H); 1,86 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 133,4; 133,2; 132,4; 132,2; 130,3; 129,4; 129,3; 128,6; 127,8; 127,5; 67,6. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 369 (86) [M]; 312 (41); 212 (67); 195 (100); 181 (72); 155 (68); 78 (20). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OSe}_2$ : 369,9375. Encontrado: 369,9382.

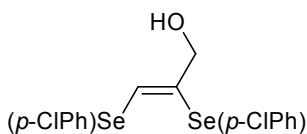
**(Z)-2,3-bis(mesitilselanil)prop-2-en-1-ol (2s).**



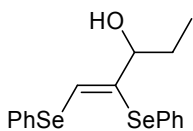
Rendimento: 0,363 g (80%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 6,95 (s, 2H); 6,94 (s, 2H); 6,71 (s, 1H); 3,78 (d,  $J = 5,70$  Hz, 2H); 2,53 (s, 6H); 2,50 (s, 6H); 2,28 (s, 3H); 2,27 (s, 3H); 1,40 (t,  $J = 5,70$  Hz, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 143,3; 142,8; 138,8; 138,7; 132,7; 128,8; 128,7; 128,2; 127,0; 125,5; 66,8; 24,5; 24,3; 20,9; 20,9. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 453 (5) [M-H]; 237 (32); 225 (100); 198 (29); 119 (46). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{OSe}_2$ : 454,0314. Encontrado: 454,0320.

**(Z)-2,3-bis(4-metoxifenilselanil)prop-2-en-1-ol (2t).**

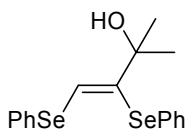
Rendimento: 0,301 g (70%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,54-7,51 (m, 4H); 7,16 (s, 1H); 6,86-6,83 (m, 4H); 4,06 (s, 2H); 3,80 (s, 3H); 3,79 (s, 3H); 2,00 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 159,8; 159,8; 135,5; 135,4; 134,2; 134,2; 132,6; 132,1; 115,1; 115,0; 67,2; 55,3; 55,3. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 251 (100); 242 (94); 225 (53); 213 (91); 198 (39); 188 (48); 107 (19). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Se}_2$ : 429,9586. Encontrado: 429,9592.

**(Z)-2;3-bis(4-clorofenilselanil)prop-2-en-1-ol (2u).**

Rendimento: 0,285 g (65%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,51-7,45 (m, 4H); 7,34 (s, 1H); 7,30-7,25 (m, 4H); 4,15 (d,  $J = 5,41$  Hz, 2H); 1,83 (t,  $J = 6,28$  Hz, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 134,5; 134,3; 133,9; 133,6; 133,4; 132,3; 129,5; 129,5; 128,2; 126,7; 67,5. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 438 (10) [M]; 379 (17); 251 (62); 228 (52); 216 (100); 190 (77); 156 (58); 111 (38). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSe}_2$ : 437,8596. Encontrado: 437,8601.

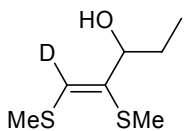
**(Z)-1,2-bis(fenilselanil)pent-1-en-3-ol (2y).**

Rendimento: 0,330 g (83%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,57-7,53 (m, 4H); 7,46 (s, 1H); 7,30-7,24 (m, 6H); 4,07 (q,  $J = 5,55$  Hz, 1H); 1,89 (d,  $J = 5,55$  Hz, 1H); 1,76-1,56 (m, 2H); 0,89 (t,  $J = 7,45$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 135,9; 135,2; 133,2; 131,4; 130,5; 129,6; 129,3; 129,2; 127,8; 127,1; 78,5; 29,4; 9,9. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 397 (1) [M-H]; 380 (27) [M-H $_2$ O]; 223 (60); 157 (33); 142 (100); 128 (32); 77 (31). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OSe}_2$ : 397,9688. Encontrado: 397,9693.

**(Z)-2-metil-3,4-bis(fenilselanyl)but-3-en-2-ol (2z).**

Rendimento: 0,298 g (75%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,61 (s, 1H); 7,56-7,49 (m, 4H); 7,30-7,19 (m, 6H); 2,13 (s, 1H); 1,45 (s, 6H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 139,1; 136,8; 133,3; 130,7; 130,4; 130,0; 129,3; 129,3; 127,8; 126,6; 75,9; 29,4. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 380 (46)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]$ ; 314 (14); 222 (41); 157 (31); 142 (100); 128 (23); 77 (13). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OSe}_2$ : 397,9688. Encontrado: 397,9695.

**(Z)-1-deutero-1,2-bis(metiltio)pent-1-en-3-ol (34).** Para obtenção desse composto EtOH foi substituído por  $\text{MeOH}-d_4$ .



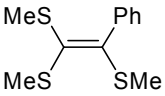
Rendimento: 0,170 g (95%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 4,11 (t,  $J = 6,28$  Hz, 1H); 2,37 (s, 3H); 2,30 (s, 3H); 2,04 (s, 1H); 1,76-1,60 (m, 2H); 0,92 (t,  $J = 7,45$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 134,8 (t,  $J = 25,43$  Hz); 133,0; 76,7; 29,0; 16,9; 16,2; 10,0. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 179 (22)  $[\text{M}]$ ; 163 (93); 159 (100); 154 (16). HRMS Calcd. para  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{DOS}_2$ : 179,0549. Encontrado: 179,0554.

### 3.2.7. Procedimento geral para a preparação de Tris-calcogenetos vinílicos (3).

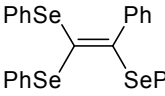
Em um balão de duas bocas, equipado com condensador de refluxo, sob argônio, contendo uma solução do acetileno (1 mmol) em THF (2 mL) foi resfriado a  $0^\circ\text{C}$ . Adicionou-se lentamente *n*-Butil lítio (0,7 mL de uma solução 1,567 M em hexano; 1,1 mmol). A solução resultante foi agitada por 30 minutos a temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo, a mistura foi resfriada a  $0^\circ\text{C}$  e o dissulfeto ou

disseleneto (3 mmol)<sup>57</sup> dissolvido em THF (1 mL) foi adicionado. A mistura foi então refluxada por 12 horas e após esse tempo foi resfriada a temperatura ambiente e solução aquosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl (20 mL) foi adicionada. Extraíu-se com acetato de etila (2x20 mL) e as fases orgânicas foram secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e os solventes removidos sob vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash com hexano ou uma mistura de hexano/acetato de etila (90/10), conforme necessário.

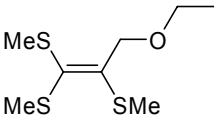
### 1-(1,2,2-tris(metiltio)vinil)benzeno (3a).

 Rendimento: 0,206 g (85%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,40-7,18 (m, 5H); 2,44 (s, 3H); 2,14 (s, 3H); 1,83 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 145,2; 138,2; 129,2; 128,1; 127,7; 127,3; 18,3; 17,0; 16,7. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 242 (100) [M]; 194 (7); 179 (17); 160 (11); 147 (7). HRMS Calcd. para C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>S<sub>3</sub>: 242,0258. Encontrado: 242,0263.

### 1-(1-fenil-2,2-bis(fenilselanil)vinilselanil)benzeno (3b).

 Rendimento: 0,435 g (76%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,44-6,97 (m, 20H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 148,9; 140,5; 135,8; 133,4; 132,7; 132,3; 131,8; 130,6; 129,0; 128,8; 128,5; 128,4; 127,8; 127,4; 127,3; 127,3; 127,2; 117,3. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 334 (26); 312 (13); 258 (89); 179 (100); 153 (15). HRMS Calcd. para C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>Se<sub>3</sub>: 571,9061. Encontrado: 571,9068.

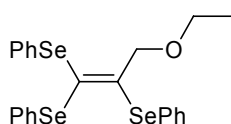
### 3-etoxi-1,1,2-tris(metiltio)prop-1-eno (3e).

 Rendimento: 0,199 g (89%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 4,59 (s, 2H); 3,51 (q, *J* = 7,02 Hz, 2H); 2,44 (s, 3H); 2,37 (s, 3H);

<sup>57</sup> Para síntese dos compostos **3o** e **3p** foi adicionado 6 mmol do dissulfeto de dimetila e disseleneto de difenila, respectivamente.

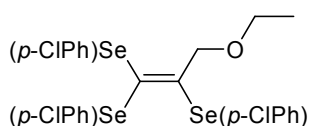
2,27 (s, 3H); 1,23 (t,  $J = 7,02$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 141,5; 130,2; 68,7; 64,8; 18,3; 16,7; 15,2; 15,1. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 224 (100) [M]; 179 (48) [M-OEt]; 161 (9); 128 (9). HRMS Calcd. para  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OS}_3$ : 224,0363. Encontrado: 224,0369.

**1-(3-etoxi-1,1-bis(fenilselanil)prop-1-en-2-ilselanil)benzeno (3f).**



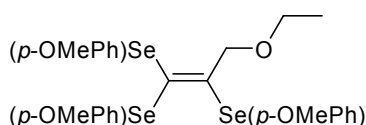
Rendimento: 0,482 g (87%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,33-7,15 (m, 15H); 4,26 (s, 2H); 3,21 (q,  $J = 7,02$  Hz, 2H); 1,07 (t,  $J = 7,02$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 144,1; 135,4; 133,9; 132,3; 132,3; 131,4; 130,0; 128,9; 128,7; 128,6; 128,3; 127,6; 127,1; 124,0; 72,6; 65,2; 15,0. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 312 (29); 270 (58); 234 (34); 195 (81); 155 (35); 114 (100). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{OSe}_3$ : 553,9166. Encontrado: 553,9171.

**1-(1,1-bis(4-clorofenilselanil)-3-etoxiprop-1-en-2-ilselanil)-4-clorobenzeno (3g).**



Rendimento: 0,439 g (67%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,61-7,12 (m, 12H); 4,23 (s, 2H); 3,24 (q,  $J = 7,02$  Hz, 2H); 1,11 (t,  $J = 7,02$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 144,1; 136,7; 135,2; 135,0; 134,3; 134,3; 133,8; 133,7; 130,0; 129,2; 128,9; 128,9; 127,9; 123,8; 72,6; 65,5; 15,1. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 656 (4) [M]; 460 (22); 381 (19); 273 (33); 228 (100); 188 (81); 154 (65). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{OSe}_3$ : 655,7997. Encontrado: 655,8004.

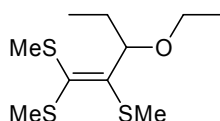
**1-(3-etoxi-1,2-bis(4-metoxifenilselanil)prop-1-enilselanil)-4-metoxibenzeno (3h).**



Rendimento: 0,322 g (50%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,62 (d,  $J = 8,77$  Hz, 2H); 7,26 (d,  $J =$

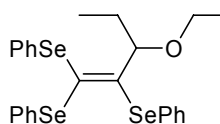
8,92 Hz, 2H); 7,17 (d,  $J = 8,77$  Hz, 2H); 6,84 (d,  $J = 8,77$  Hz, 2H); 6,76-6,72 (m, 4H); 4,21 (s, 2H); 3,81 (s, 3H); 3,79 (s, 3H); 3,78 (s, 3H); 3,21 (q,  $J = 7,02$  Hz, 2H); 1,10 (t,  $J = 7,02$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 160,1; 159,6; 159,3; 143,3; 137,8; 135,9; 134,7; 123,9; 122,6; 122,0; 120,3; 114,5; 114,4; 114,3; 72,0; 65,1; 55,2; 55,2; 55,2; 15,1. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 642 (3); 371 (53); 293 (58); 267 (27); 187 (100); 145 (65). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Se}_3$ : 643,9483. Encontrado: 643,9490.

### 3-etoxi-1,1,2-tris(metiltio)pent-1-eno (3i).



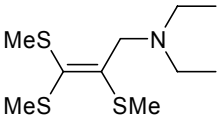
Rendimento: 0,184 g (73%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 4,99 (t,  $J = 7,16$  Hz, 1H); 3,54-3,28 (m, 2H); 2,41 (s, 3H); 2,40 (s, 3H); 2,28 (s, 3H); 1,86-1,59 (m, 2H); 1,19 (t,  $J = 7,02$  Hz, 3H); 0,89 (t,  $J = 7,16$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 143,6; 138,6; 82,7; 64,0; 27,5; 18,4; 17,8; 17,1; 15,2; 10,2. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 251 (100) [M-H]; 222 (24); 206 (83); 195 (9). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OS}_3$ : 252,0676. Encontrado: 252,0682.

### 1-(3-etoxi-1,1-bis(fenilselanyl)pent-1-en-2-ilselanyl)benzeno (3j).

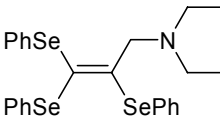


Rendimento: 0,413 g (71%). RMN  $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 7,31-7,10 (m, 15H); 4,67 (m, 1H); 3,51-3,26 (m, 2H); 1,88-1,44 (m, 2H); 1,10 (t,  $J = 6,87$  Hz, 3H); 0,88 (t,  $J = 7,31$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta(\text{ppm})$ : 144,6; 135,5; 132,7; 132,3; 131,9; 131,7; 131,6; 129,2; 129,0; 128,7; 128,3; 127,9; 127,0; 127,0; 85,1; 64,5; 27,8; 15,2; 10,3. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (intensidade relativa): 578 (18); 426 (44); 334 (76); 312 (100); 256 (60); 176 (64); 154 (33). HRMS Calcd. para  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{OSe}_3$ : 581,9479. Encontrado: 581,9485.

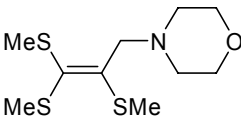
***N,N*-dietil-2,3,3-tris(metiltio)prop-2-en-1-amina (3k).**


 Rendimento: 0,161 g (64%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 3,68 (s, 2H); 2,54 (q, *J* = 7,16 Hz, 4H); 2,50 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 1,03 (t, *J* = 7,16 Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 144,8; 127,4; 54,8; 45,7; 18,2; 16,8; 15,5; 11,4. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 251 (100) [M]; 204 (27); 179 (18); 156 (7); 86 (39). HRMS Calcd. para C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>3</sub>: 251,0836. Encontrado: 251,0841.

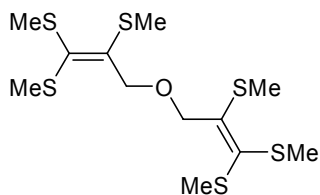
***N,N*-dietil-2,3,3-tris(fenilselanil)prop-2-en-1-amina (3l).**


 Rendimento: 0,331 g (57%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,31-7,15 (m, 15H); 3,45 (s, 2H); 2,44 (q, *J* = 7,02 Hz, 4H); 0,88 (t, *J* = 7,02 Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 135,0;; 133,5; 133,3; 132,9; 132,3; 131,2; 128,9; 128,6; 128,6; 128,4; 127,8; 127,3; 127,1; 127,1; 59,5; 45,2; 11,1. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 263 (17); 177 (190); 148 (100); 115 (33); 85 (43). HRMS Calcd. para C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NSe<sub>3</sub>: 580,9639. Encontrado: 580,9645.

**4-(2,3,3-tris(metiltio)alil)morfolina (3m).**

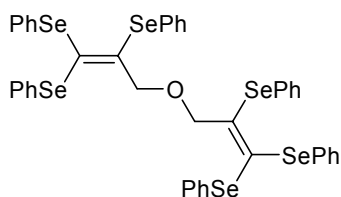

 Rendimento: 0,204 g (77%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 3,69 (t, *J* = 4,53 Hz, 4H); 3,63 (s, 2H); 2,50 (s, 3H); 2,48 (t, *J* = 4,53 Hz, 4H); 2,35 (s, 3H); 2,24 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 142,2; 128,0; 67,1; 58,9; 52,8; 17,9; 16,7; 15,2. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 265 (100) [M]; 252 (34); 218 (85); 170 (58); 100 (67). HRMS Calcd. para C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NOS<sub>3</sub>: 265,0629. Encontrado: 265,0634.

**3-(2,3,3-tris(metiltio)aliloxi)-1,1,2-tris(metiltio)prop-1-eno (3o).**<sup>57</sup>



Rendimento: 0,198 g (53%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 4,61 (s, 2H); 2,46 (s, 3H); 2,38 (s, 3H); 2,29 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 140,7; 131,8; 68,4; 18,4; 16,8; 15,4. MS (EI, 70 eV) *m/z* (intensidade relativa): 373 (8) [M-H]; 327 (9); 195 (22); 177 (62); 160 (100). HRMS Calcd. para C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>OS<sub>6</sub>: 373,9995. Encontrado: 374,0002.

**1-(3-(2,3,3-tris(fenilselanil)aliloxi)-1,1-bis(fenilselanil)prop-1-en-2-ilselanil)benzeno (3p).**<sup>57</sup>



Rendimento: 0,465 g (45%). RMN <sup>1</sup>H: CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ(ppm): 7,30-7,11 (m, 15H); 4,18 (s, 2H). RMN <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, δ(ppm): 142,4; 134,8; 134,2; 132,5; 132,4; 131,6; 130,4; 129,1; 128,7; 128,6; 128,1; 127,6; 127,1; 127,1; 72,6. HRMS Calcd. para C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>OSe<sub>6</sub>: 1033,7601. Encontrado: 1033,7609.

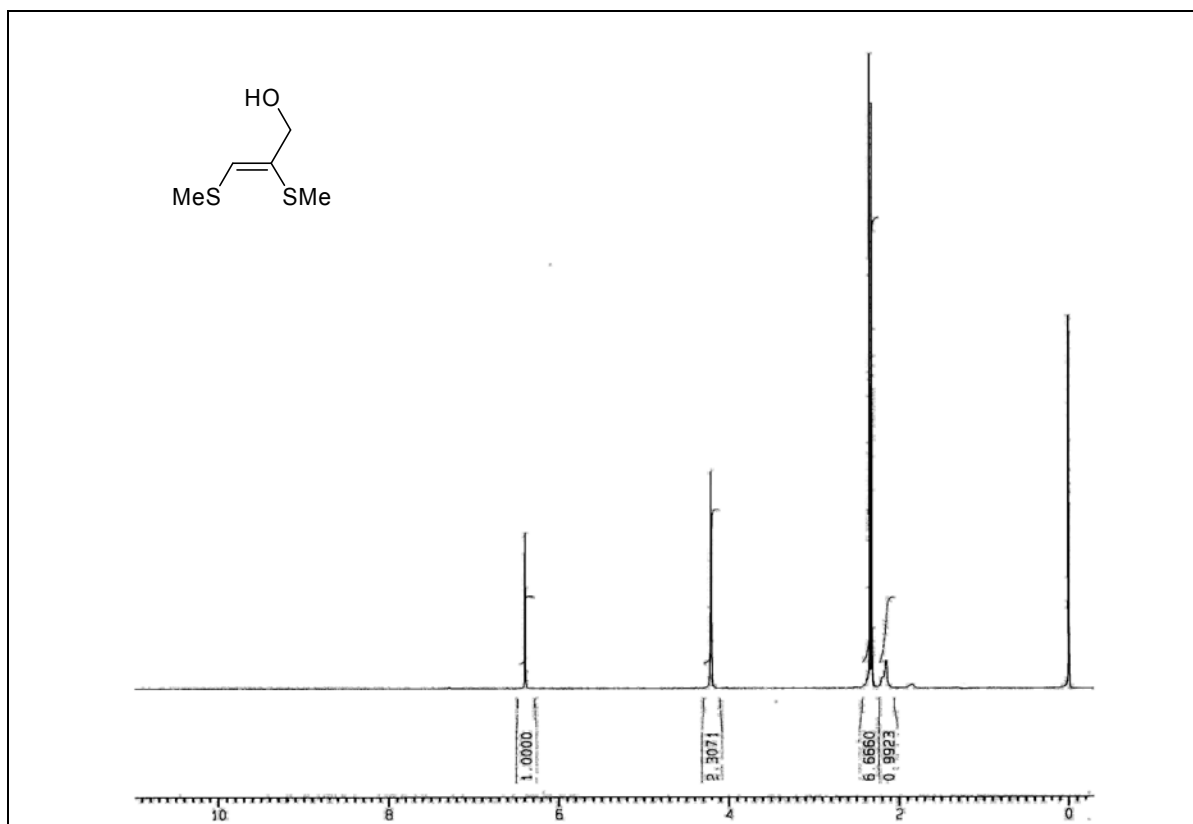


---

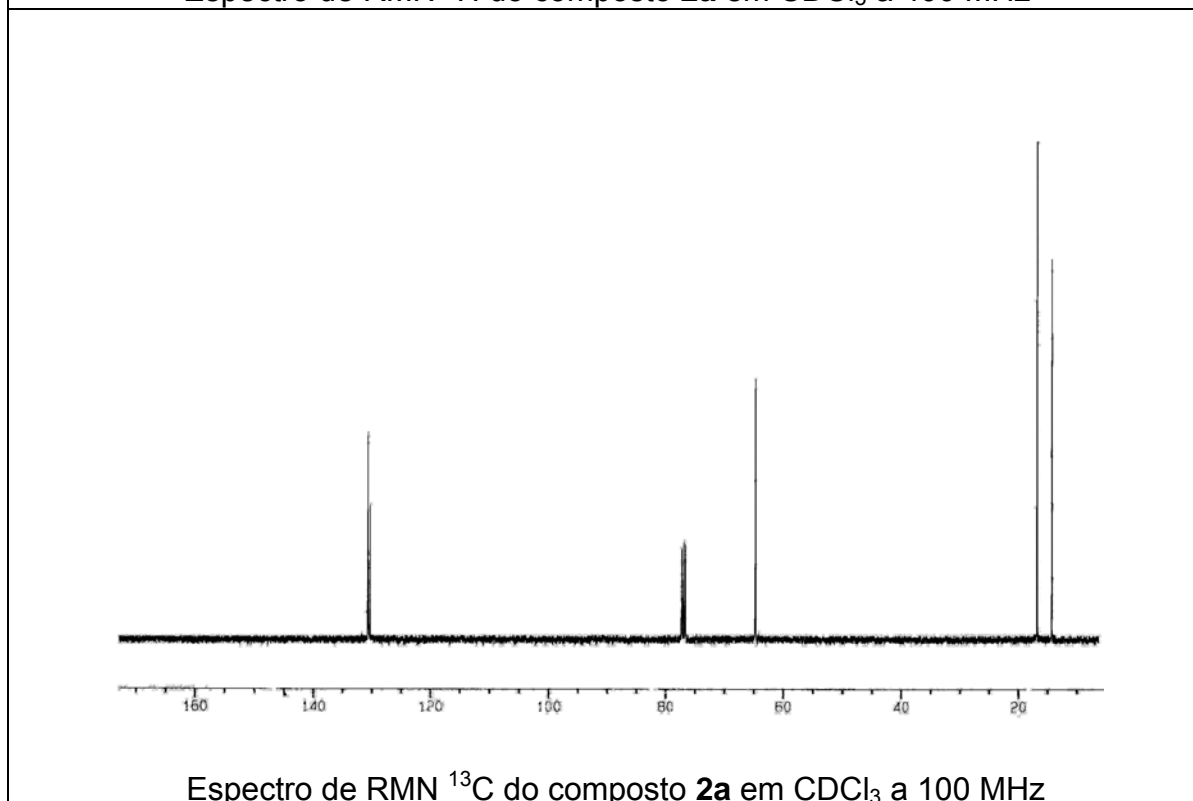
***Capítulo 4***

**Espectros Seleccionados**

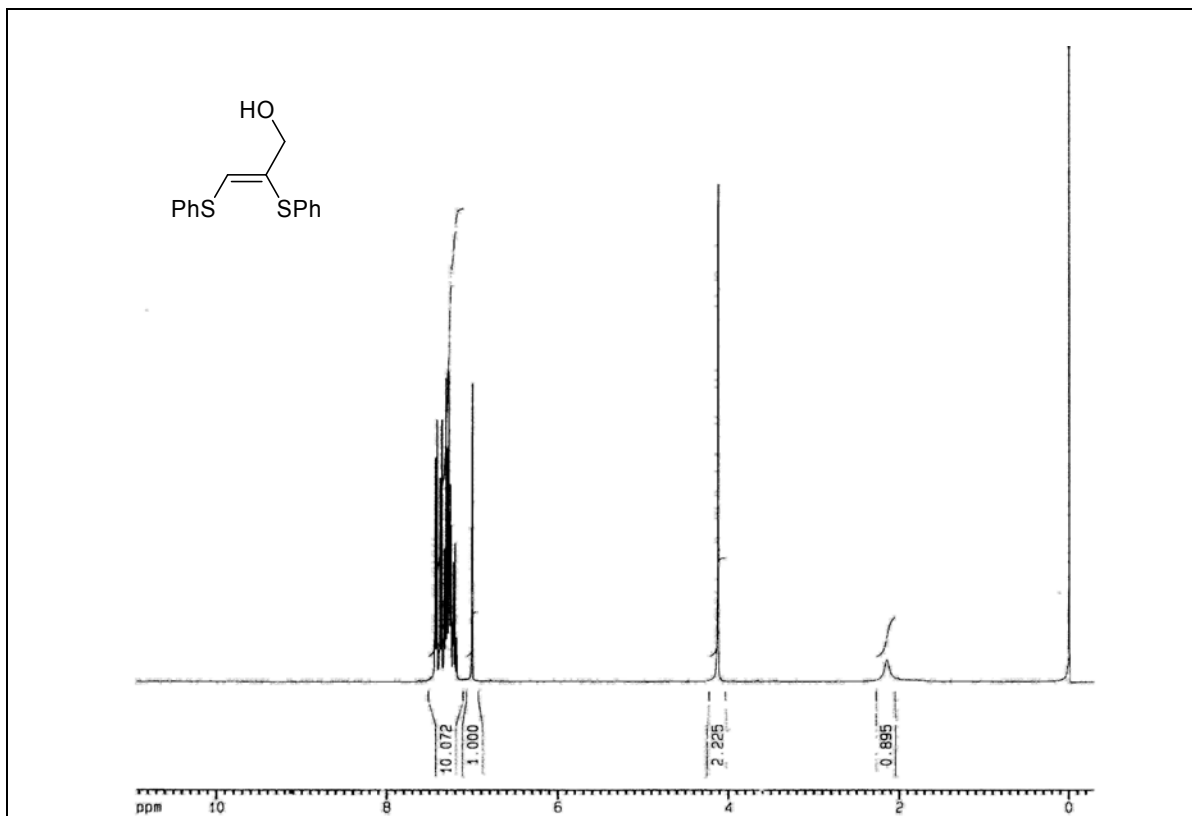
---



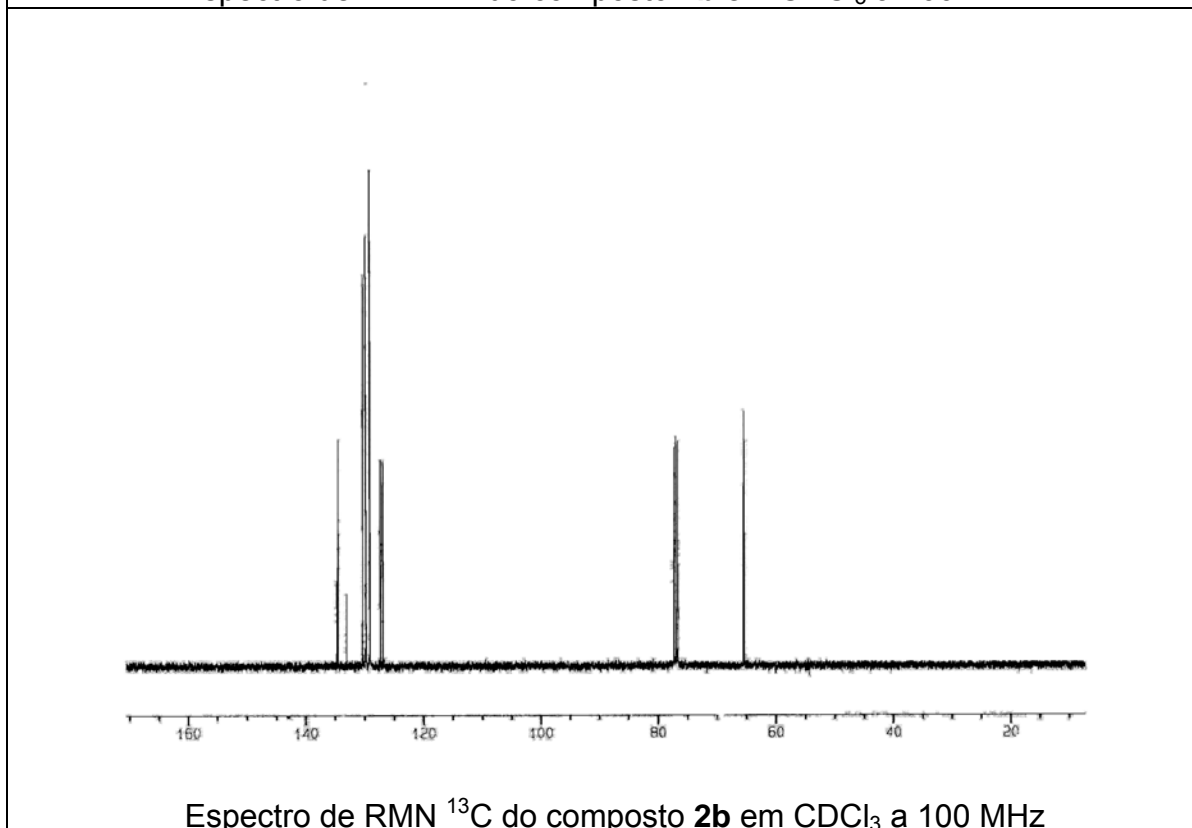
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2a** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



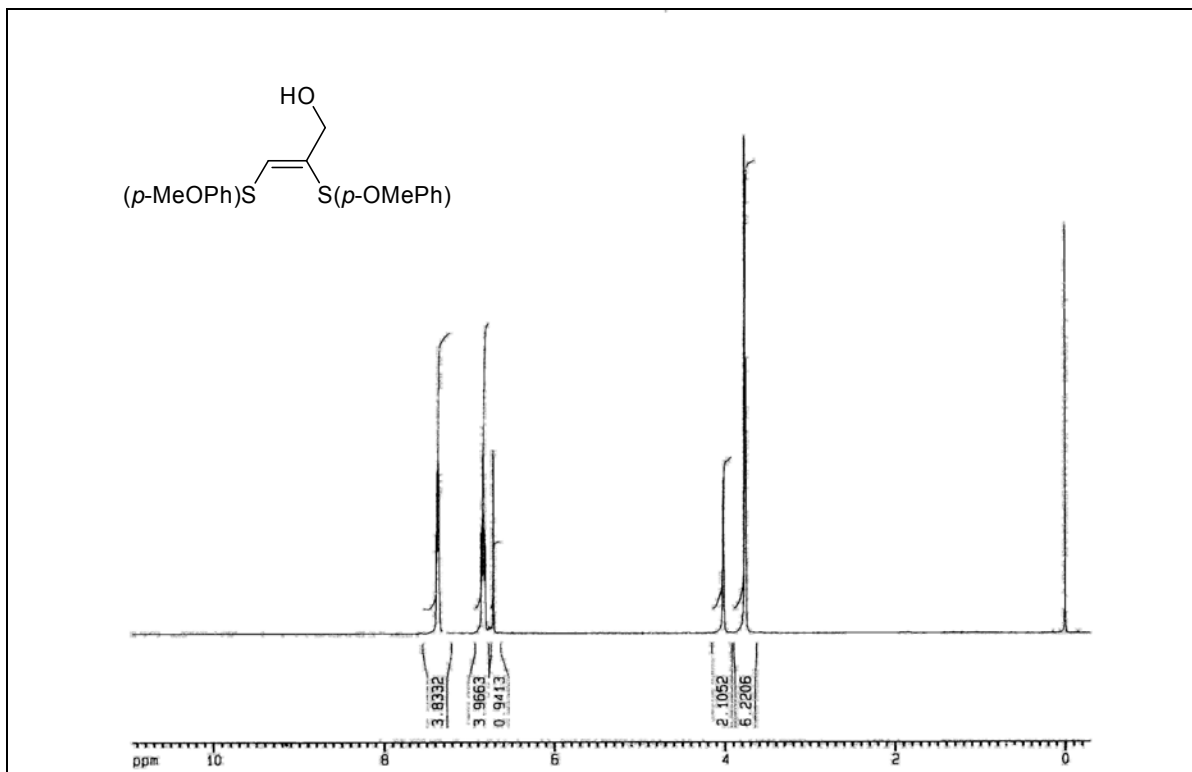
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2a** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



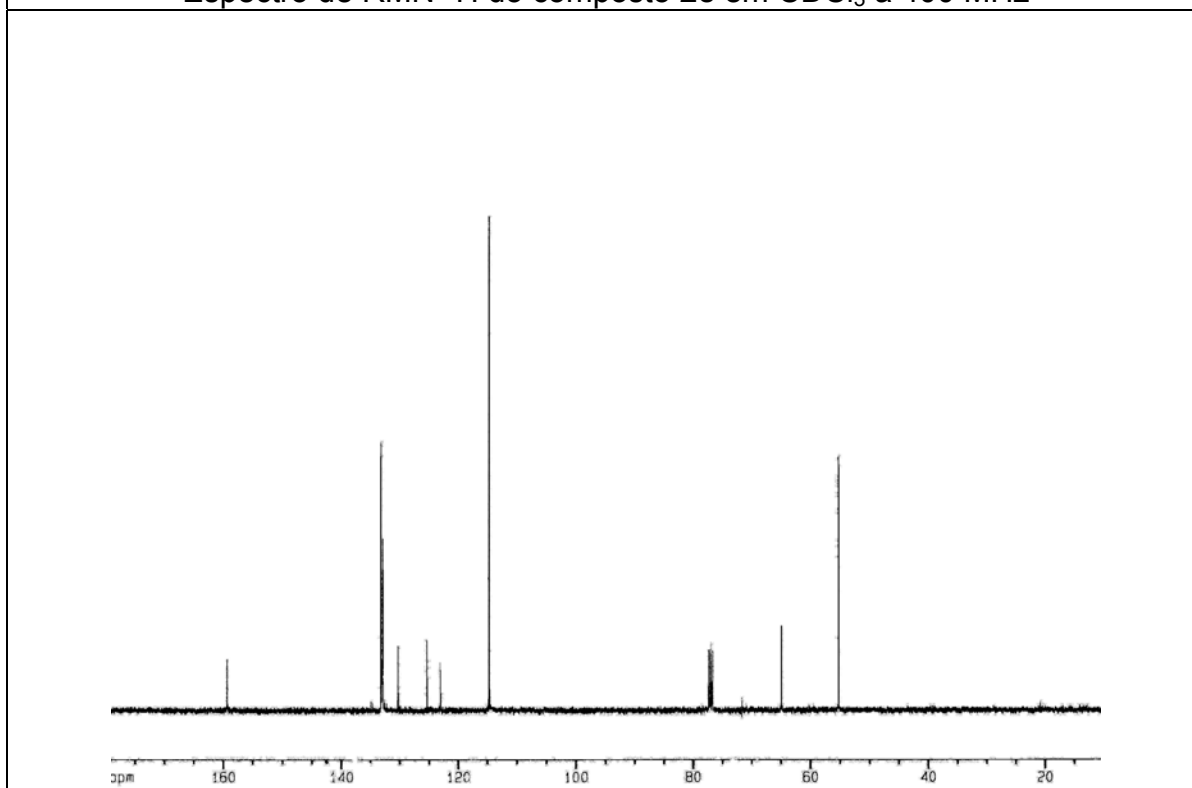
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2b** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



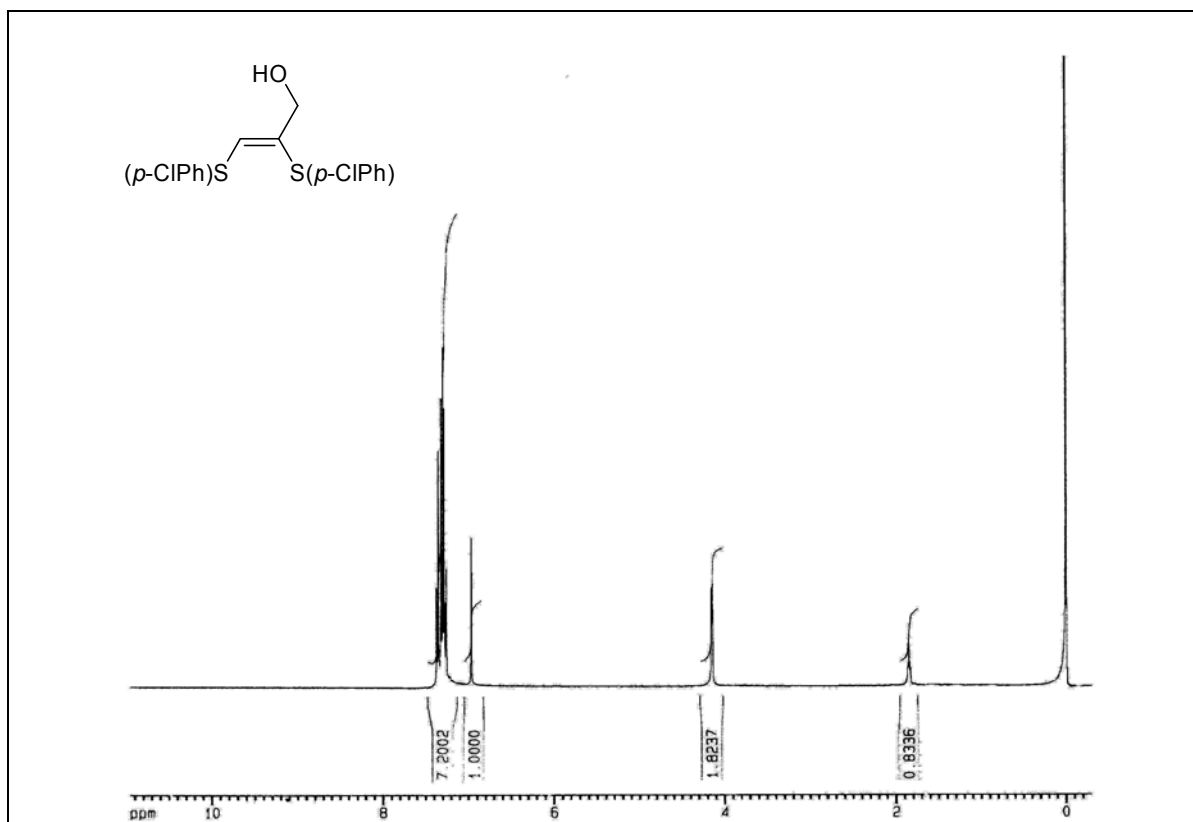
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2b** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



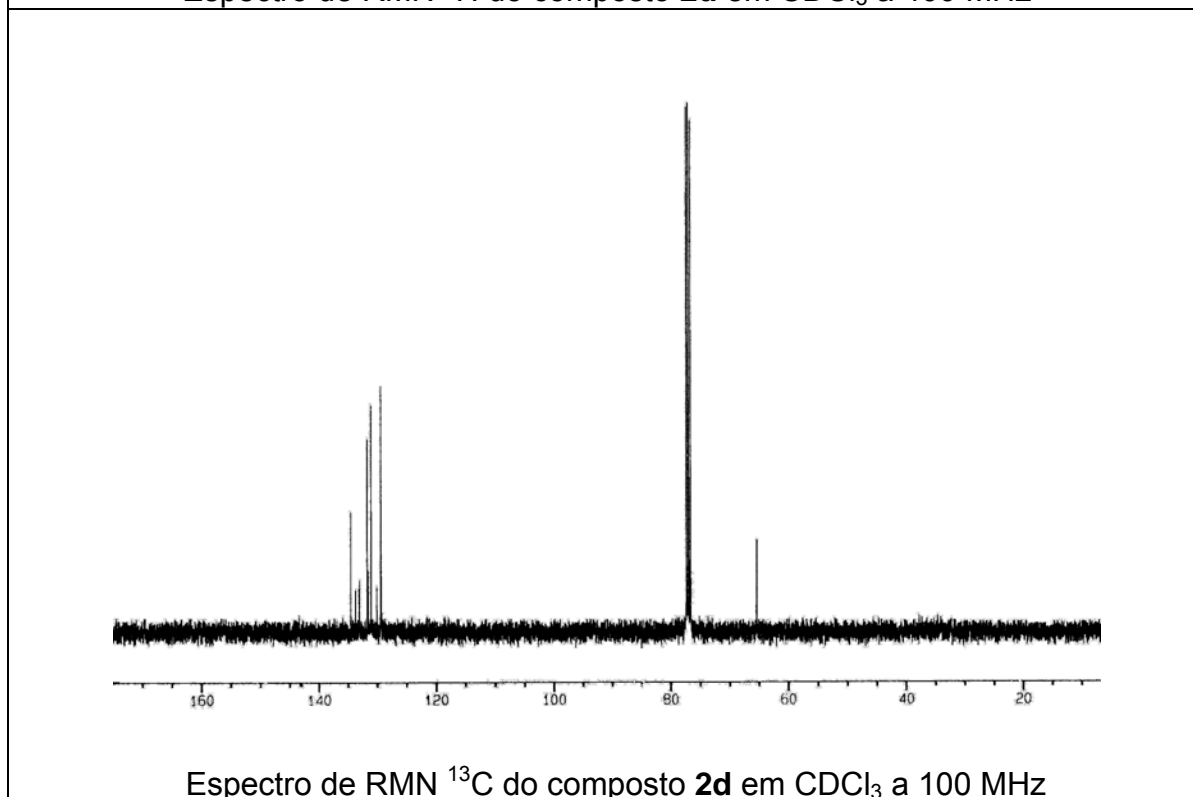
Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **2c** em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz



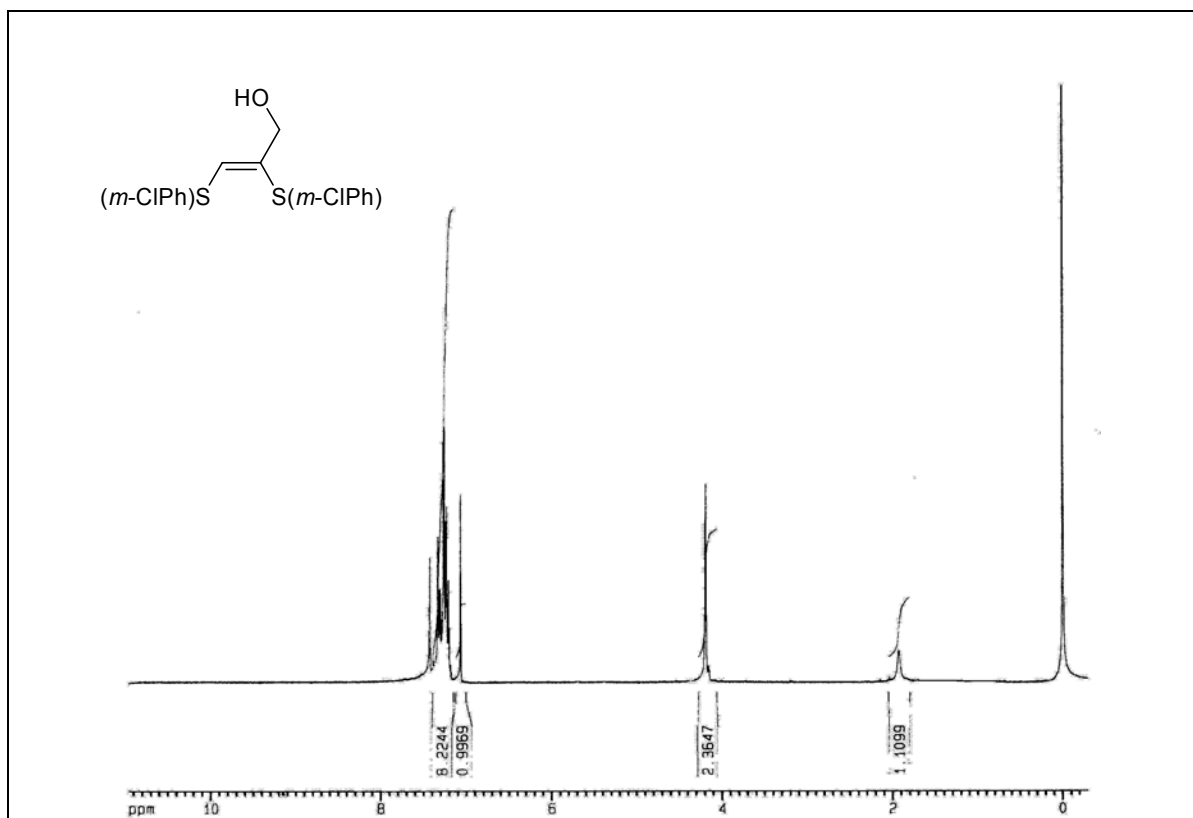
Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **2c** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz



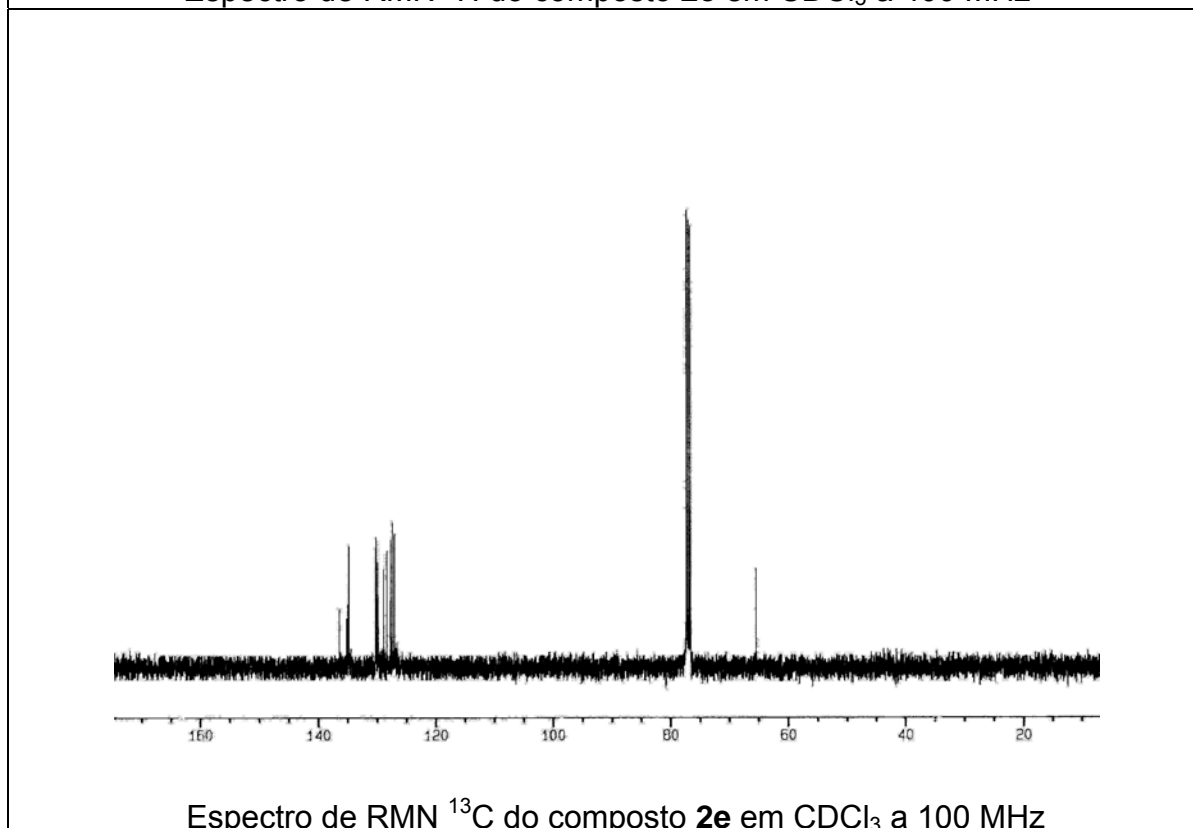
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2d** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



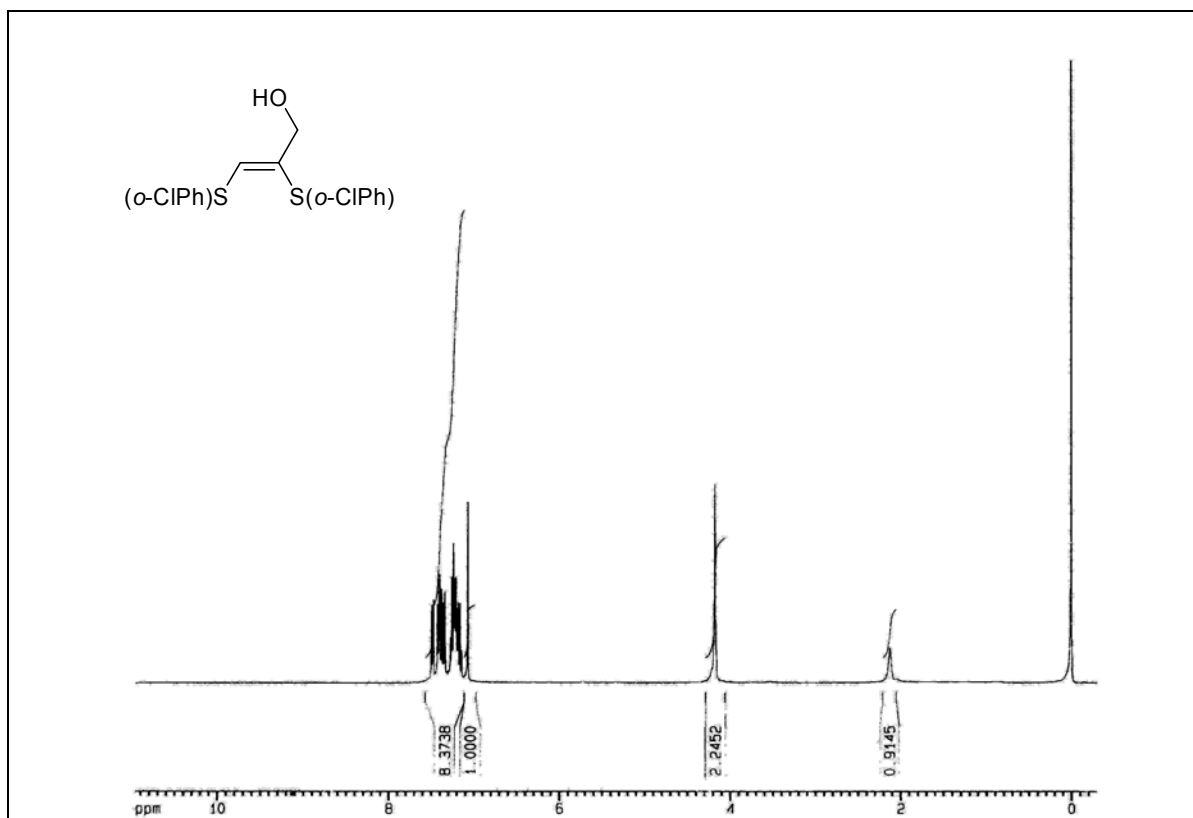
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2d** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



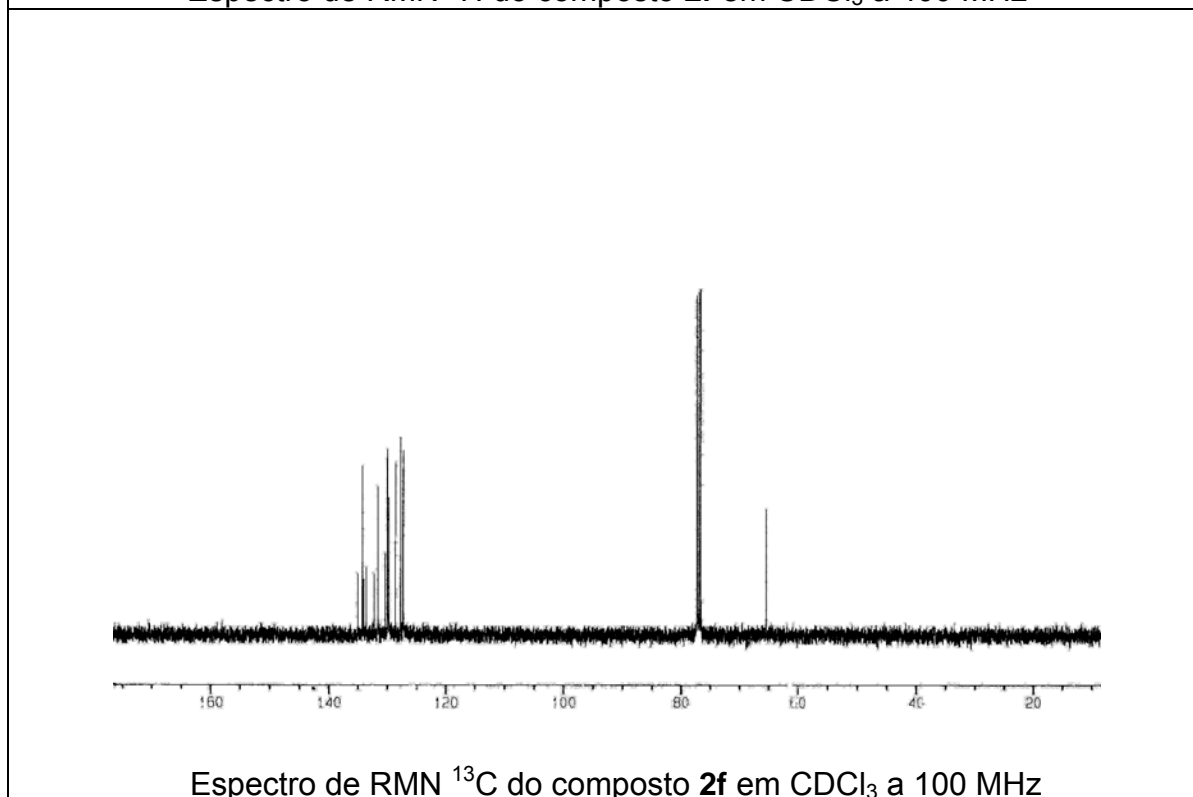
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2e** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



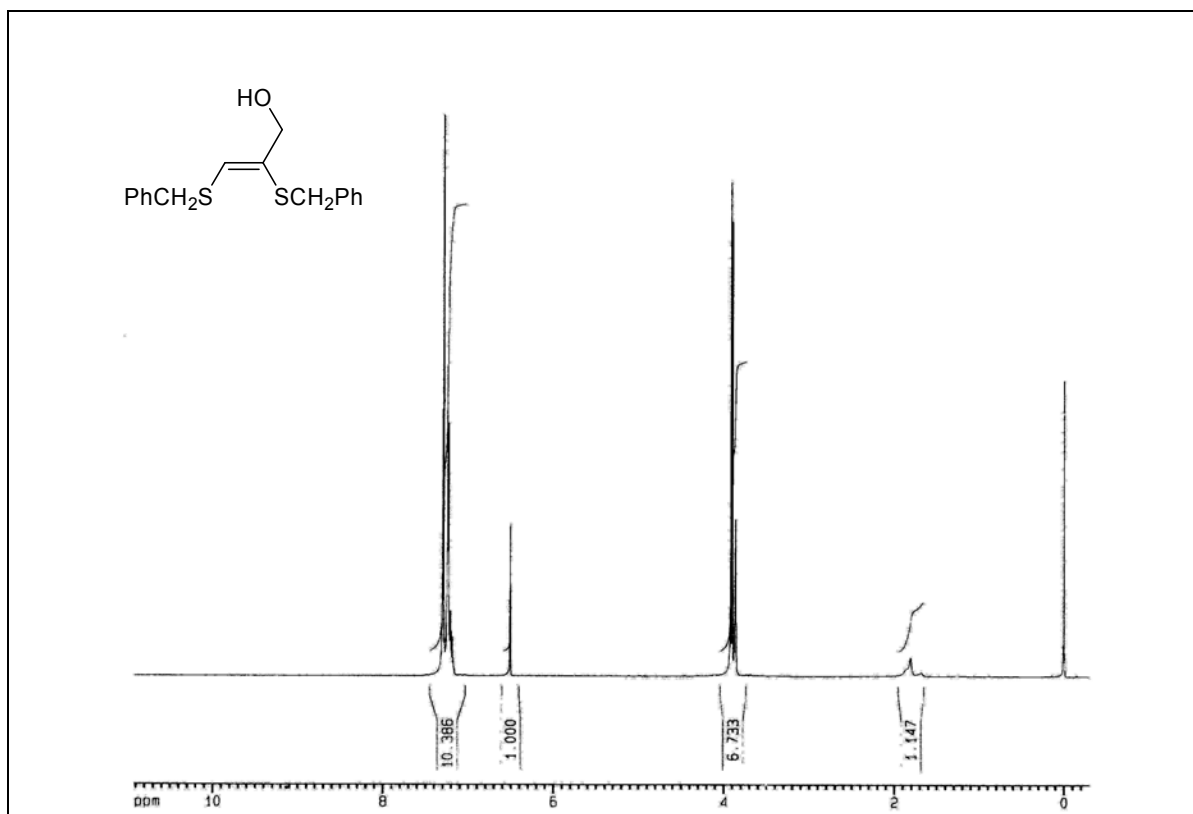
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2e** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



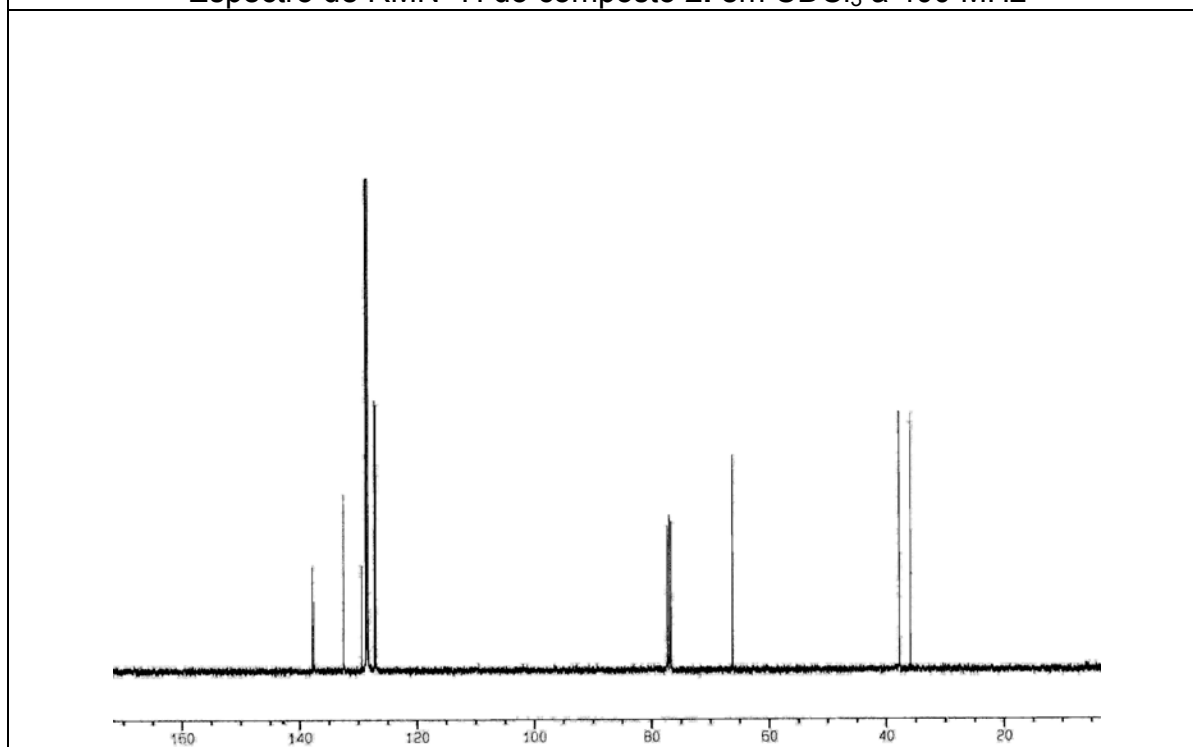
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2f** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2f** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

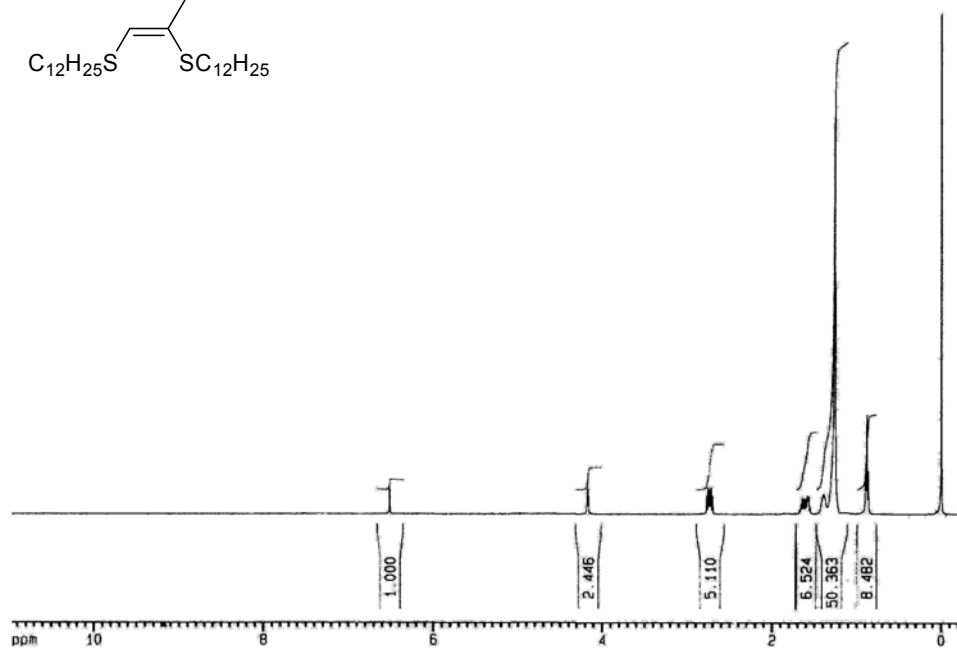
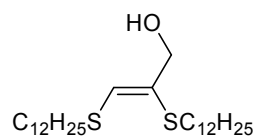


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2i** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

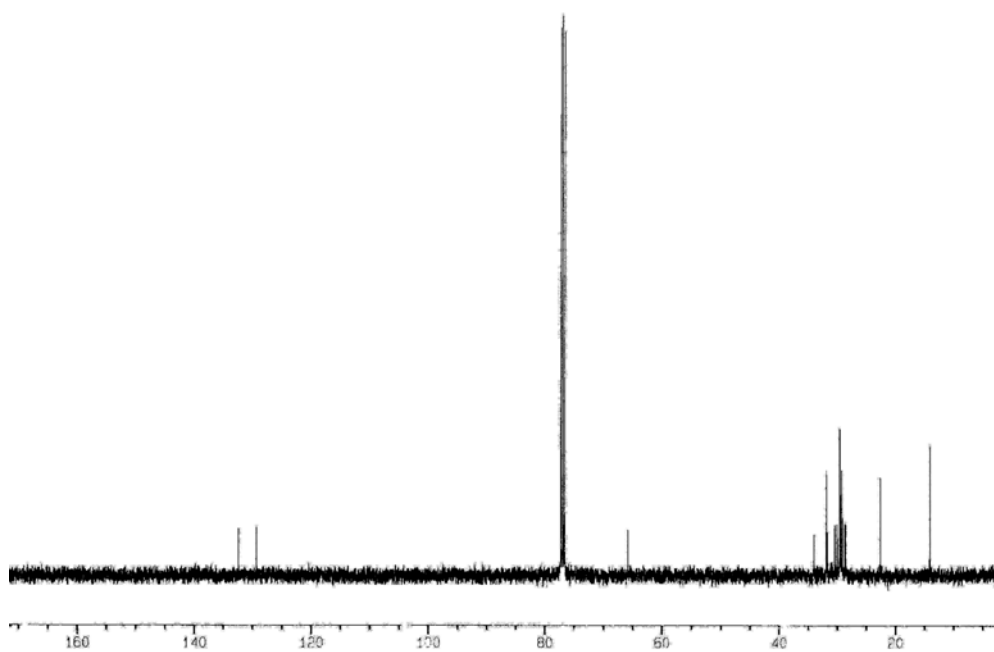


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2i** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

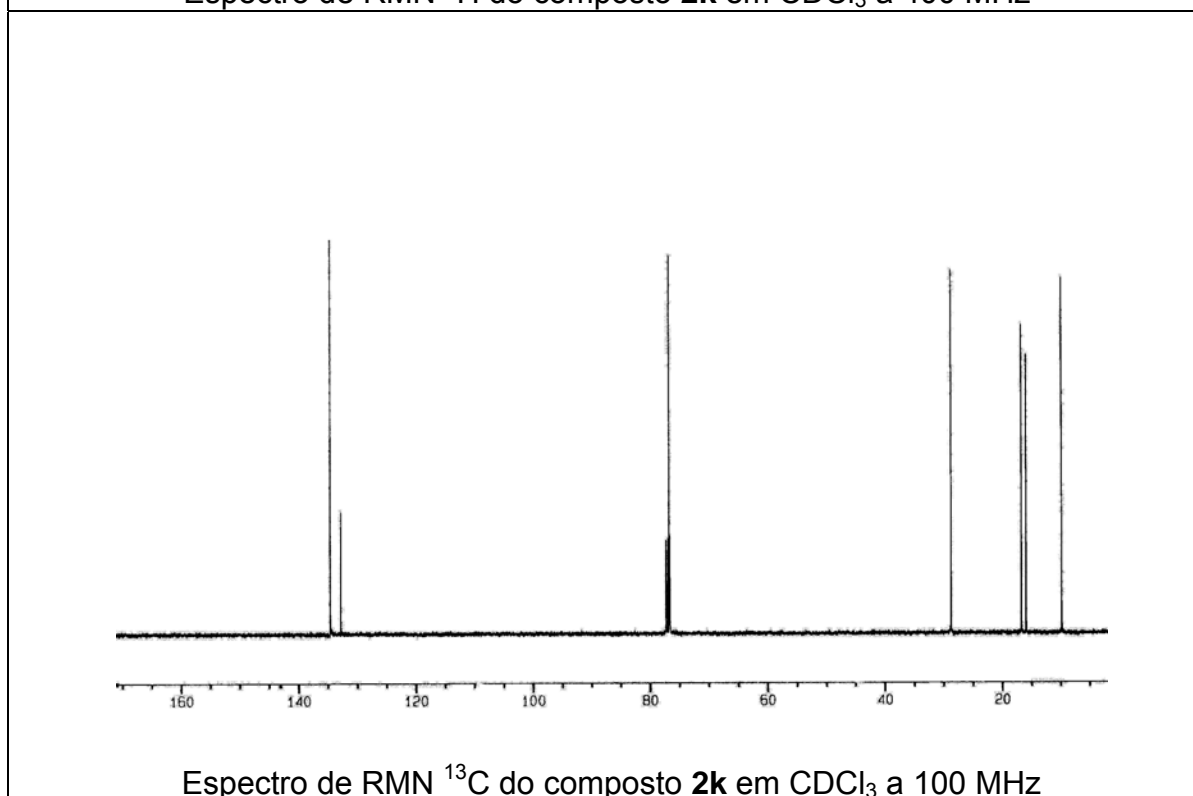
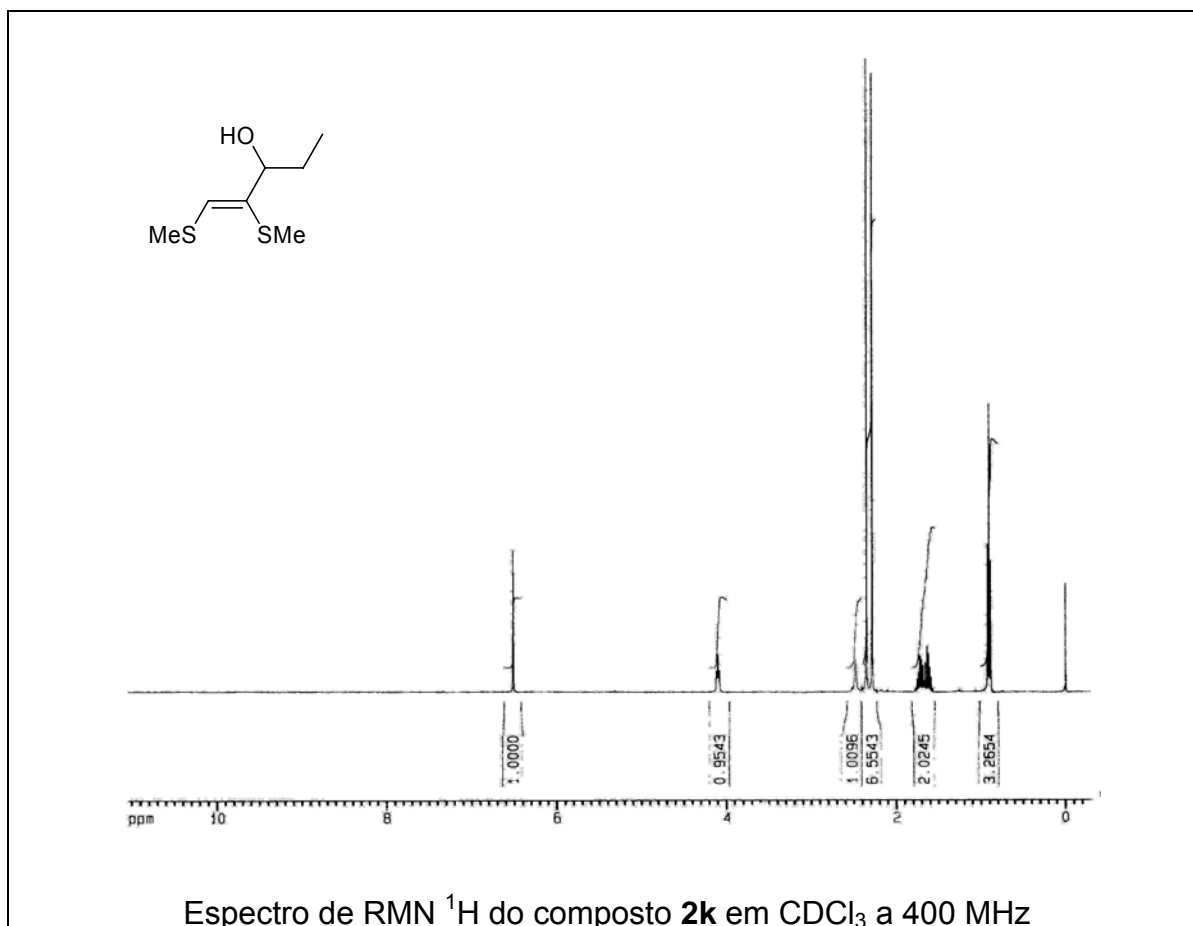


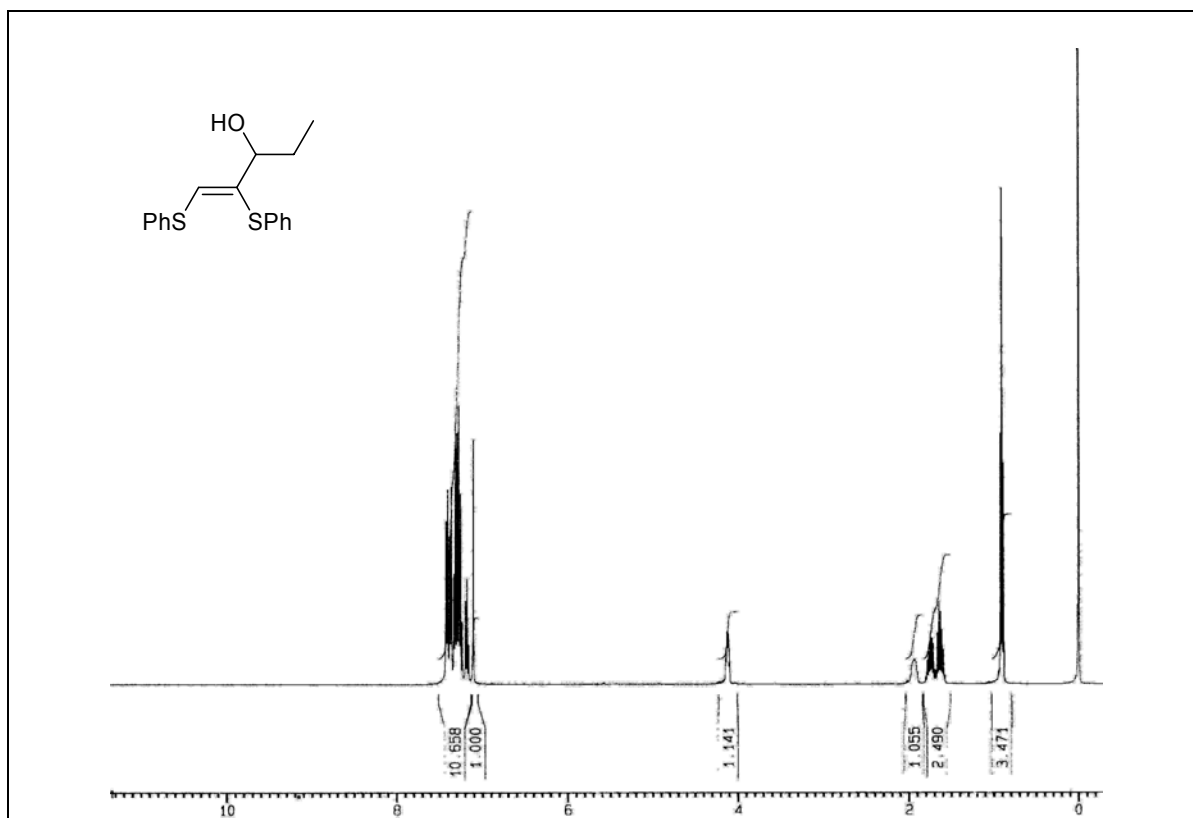


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2j** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

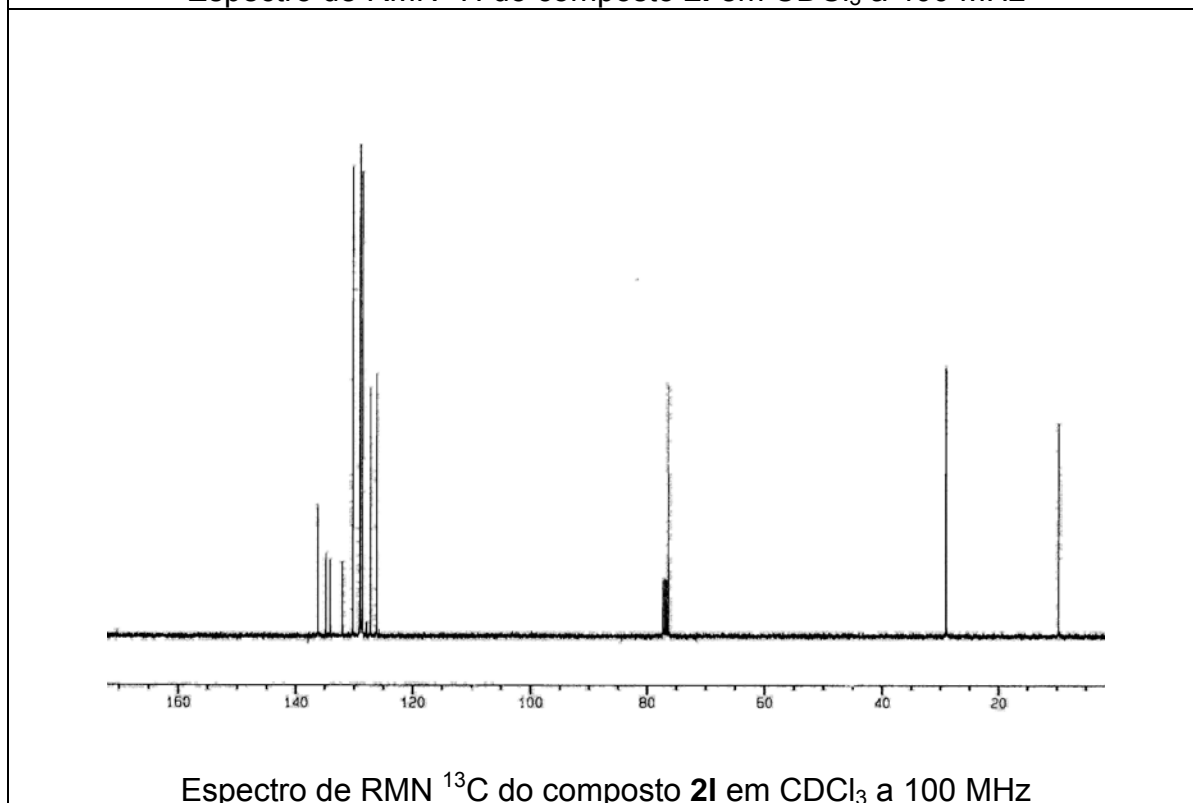


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2j** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

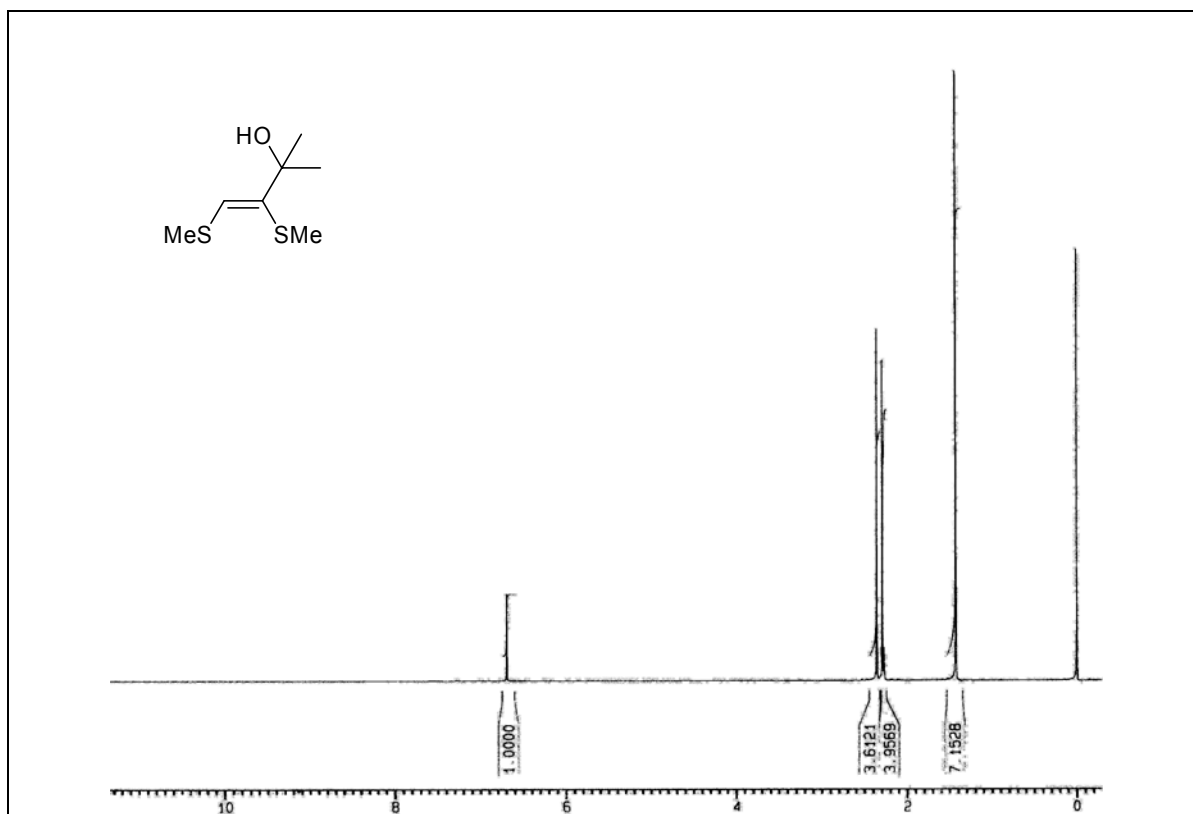




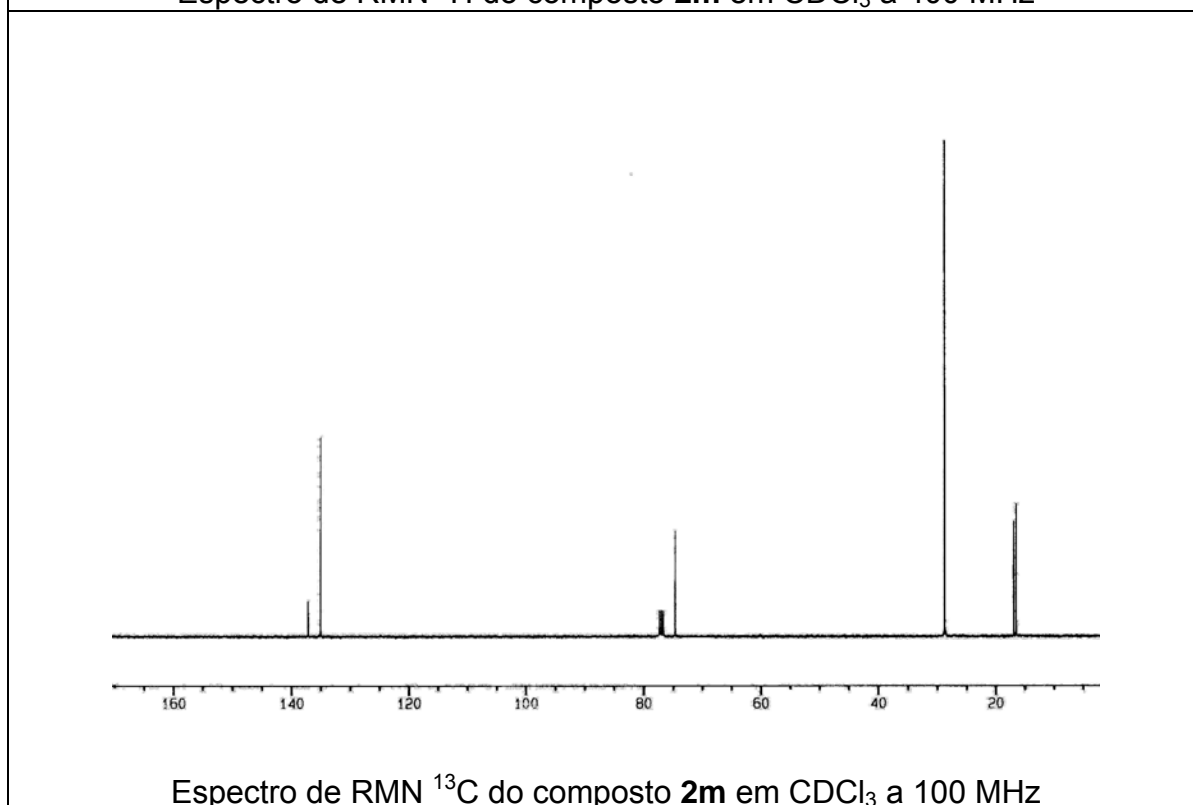
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2I** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



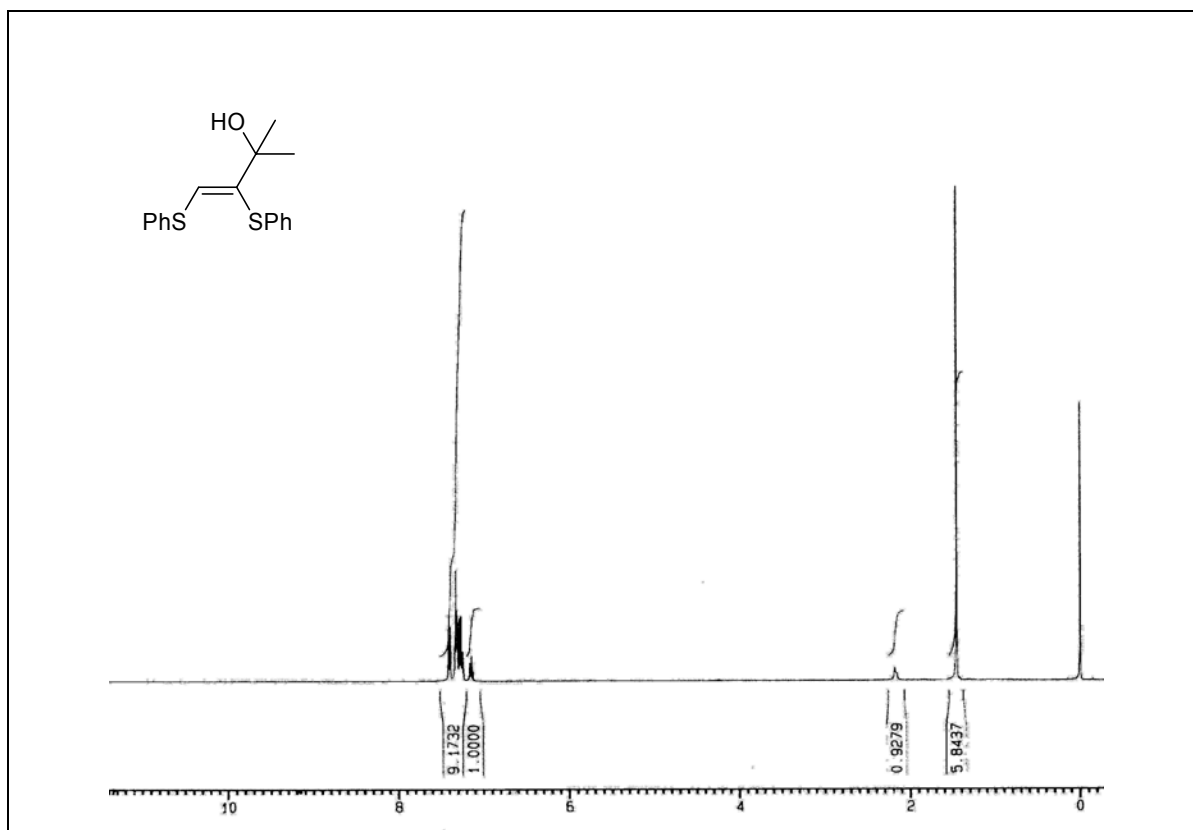
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2I** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



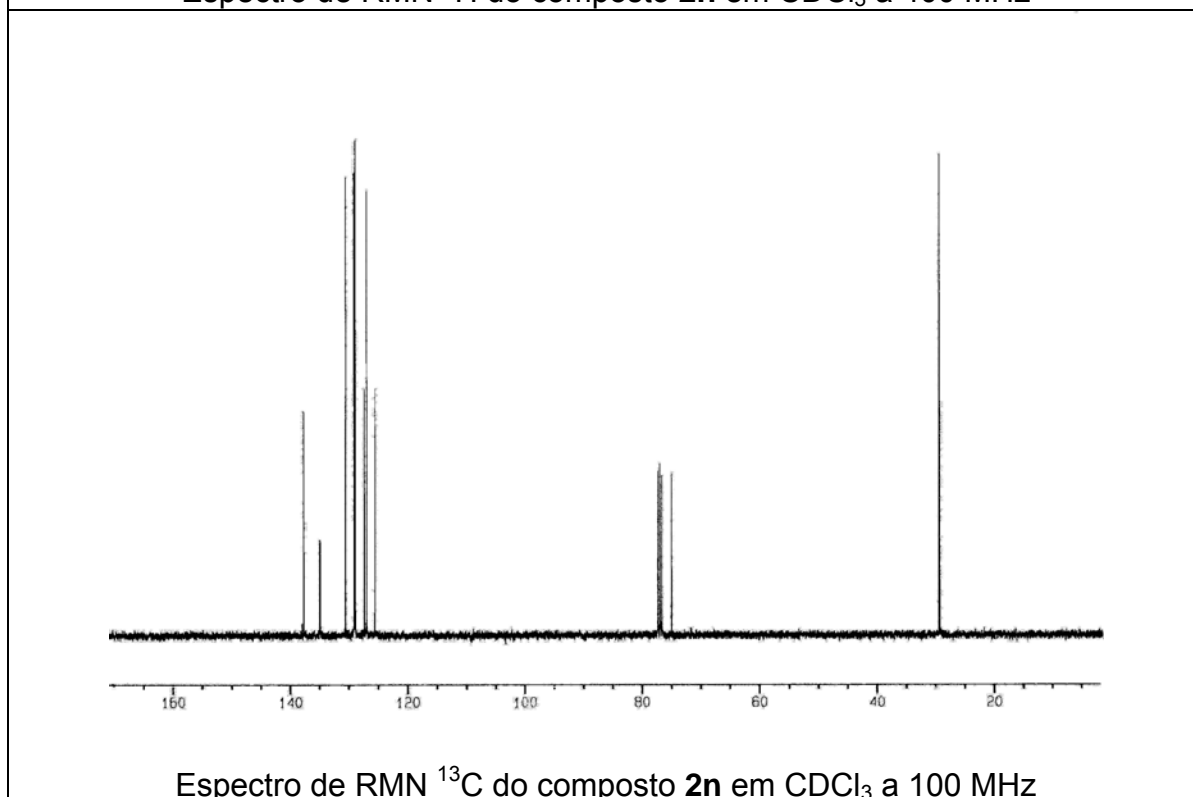
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2m** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



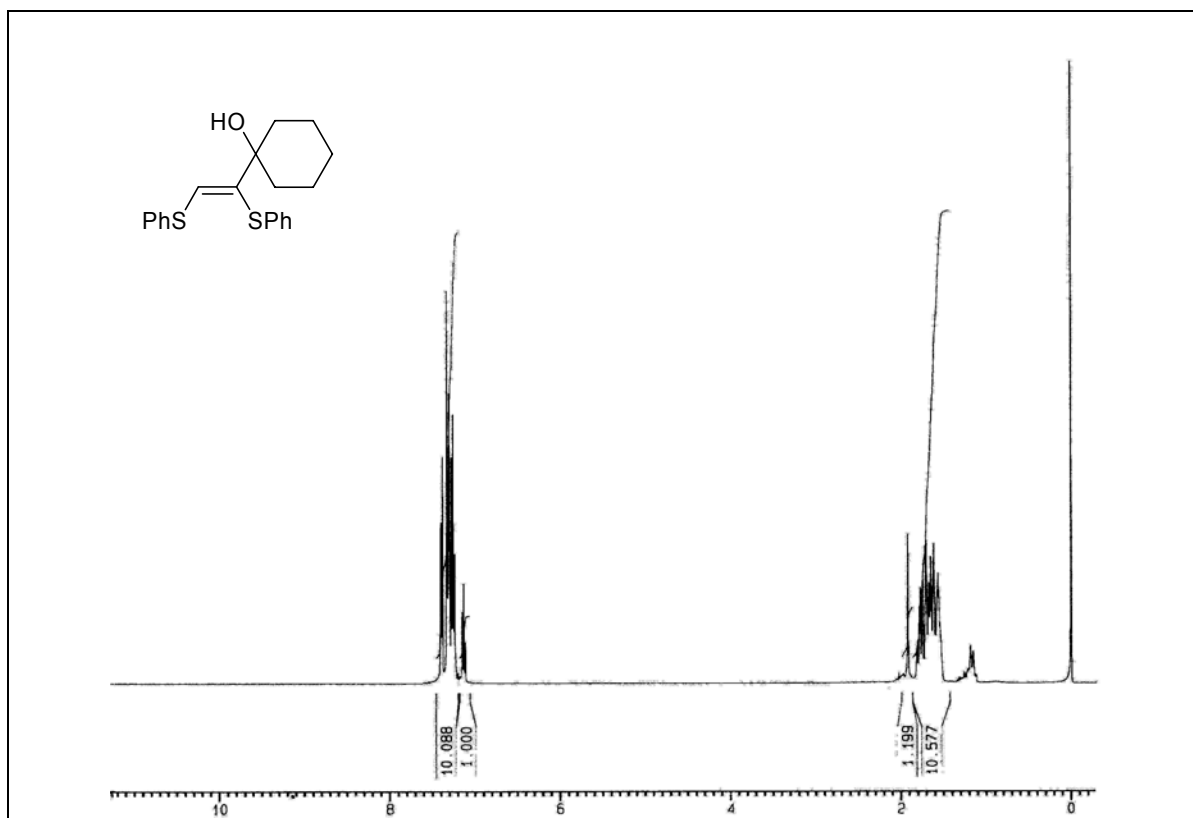
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2m** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



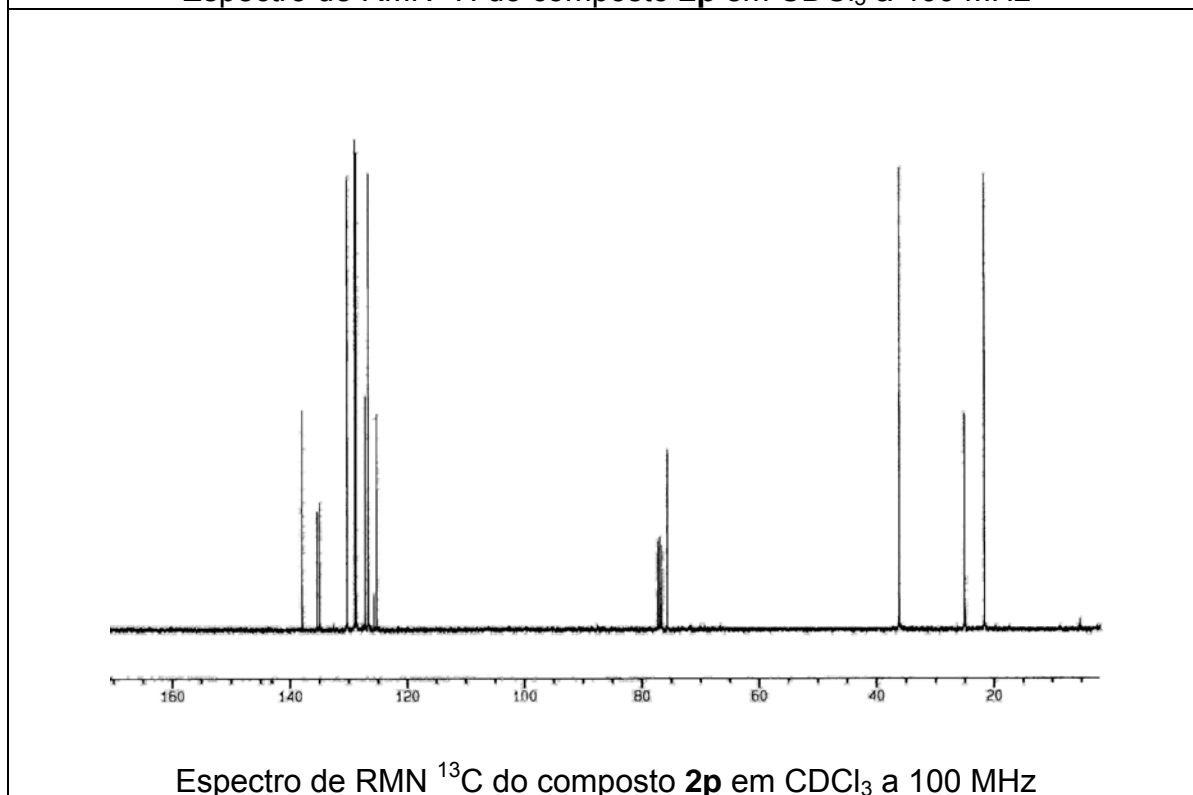
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2n** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



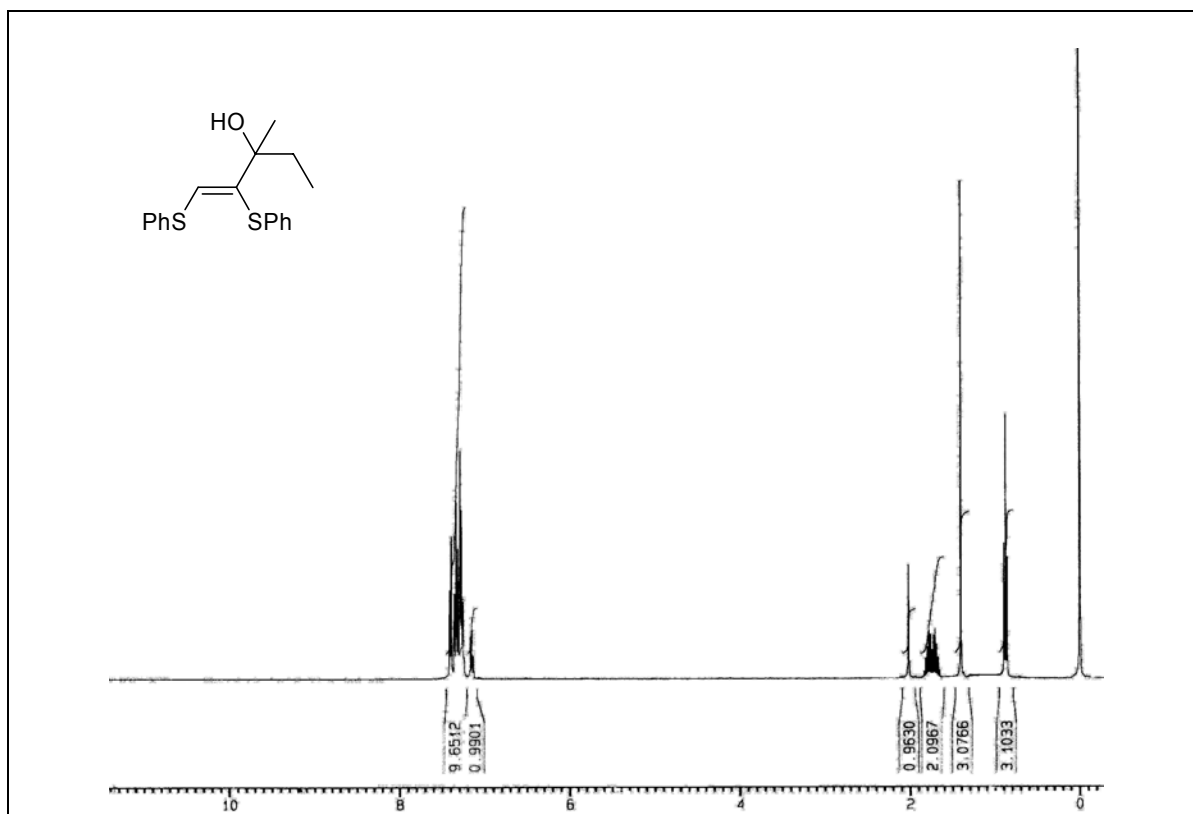
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2n** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



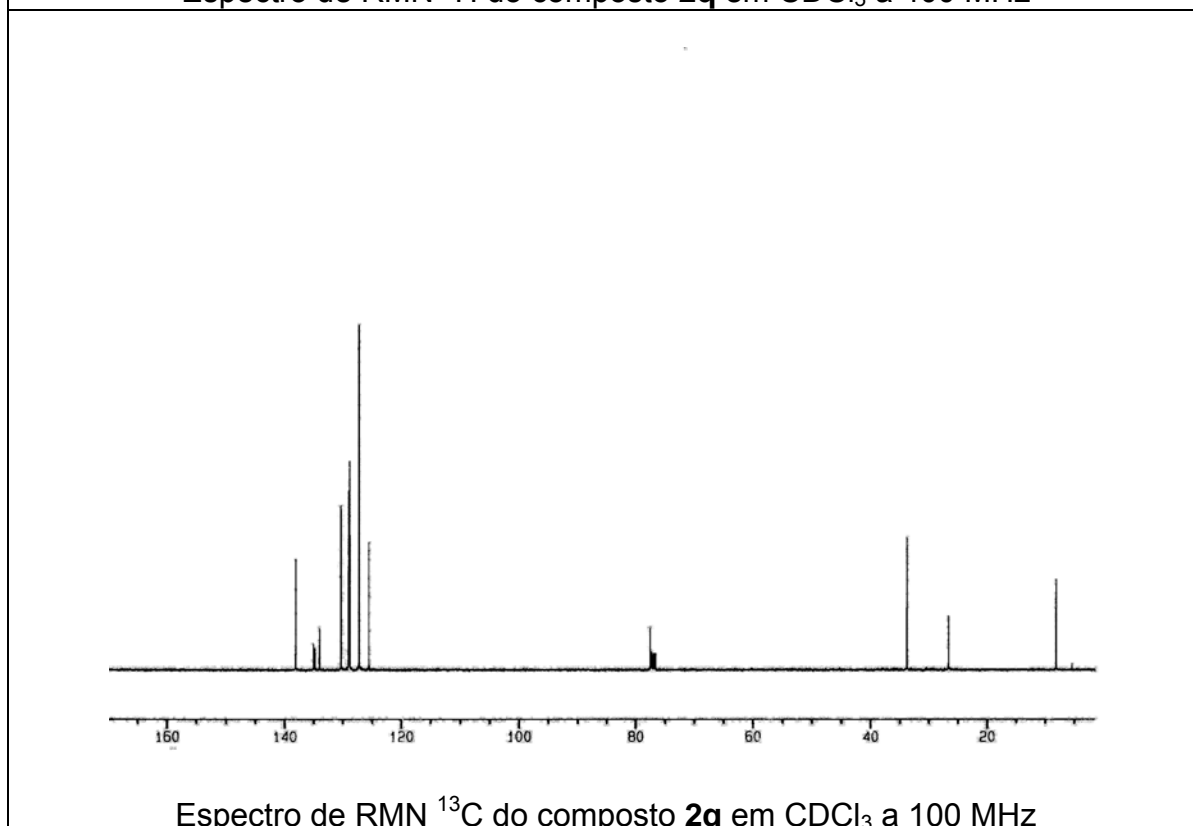
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2p** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



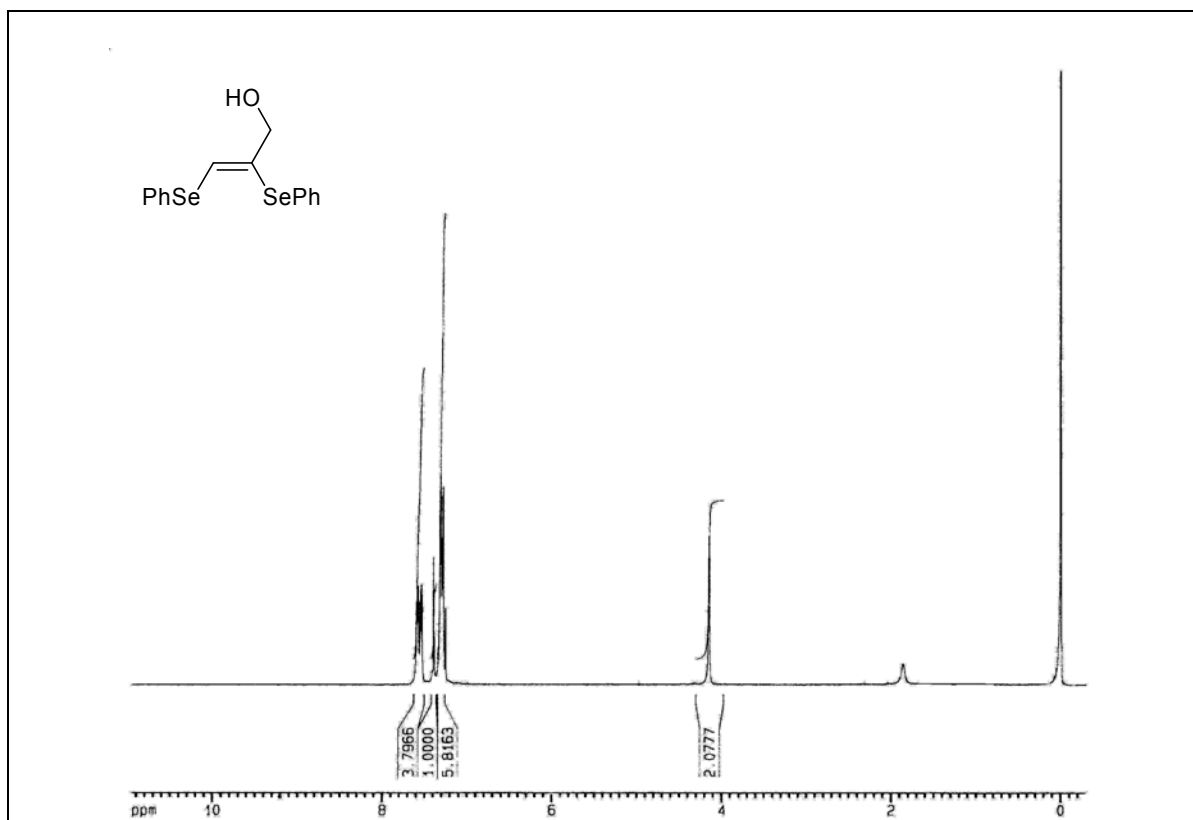
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2p** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



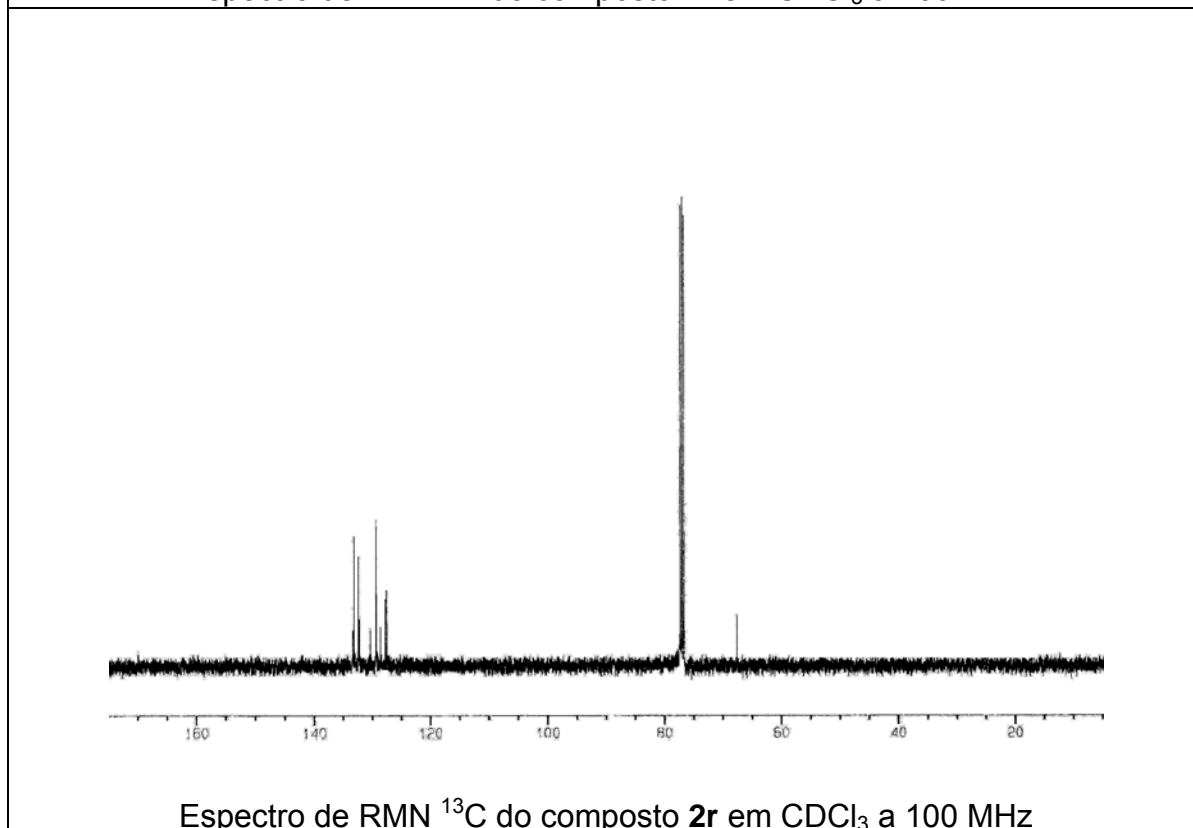
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2q** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2q** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

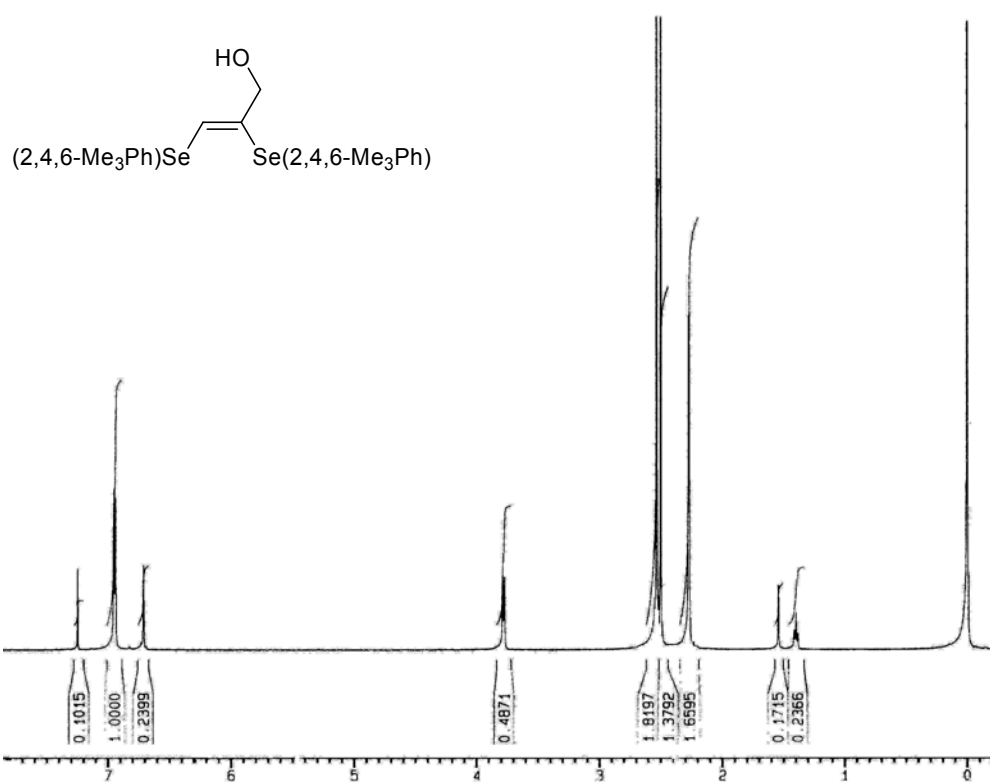


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2r** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

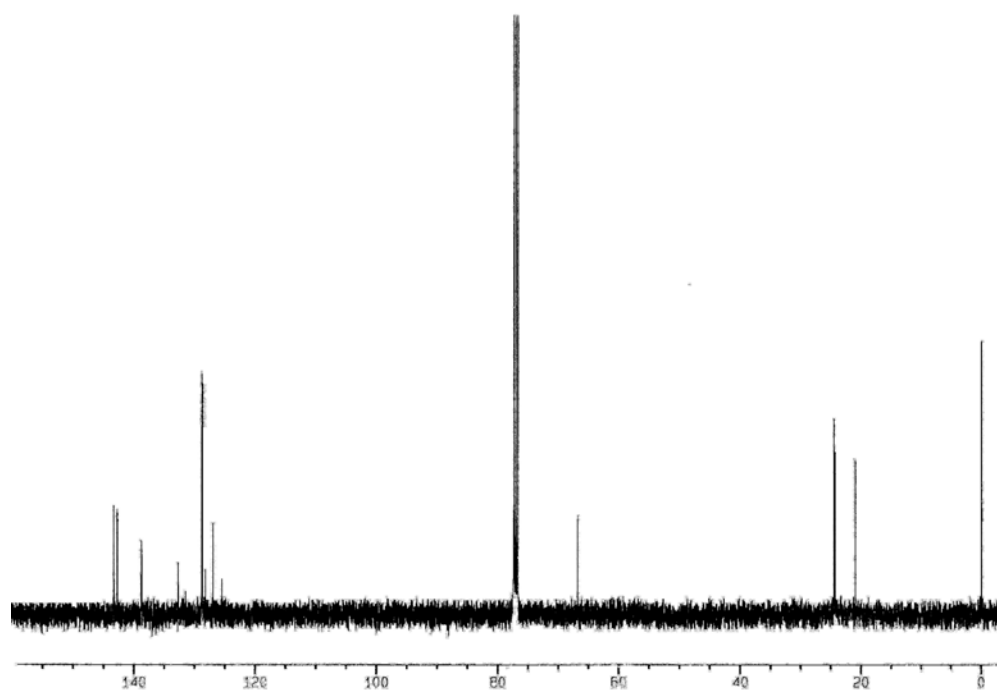


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2r** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

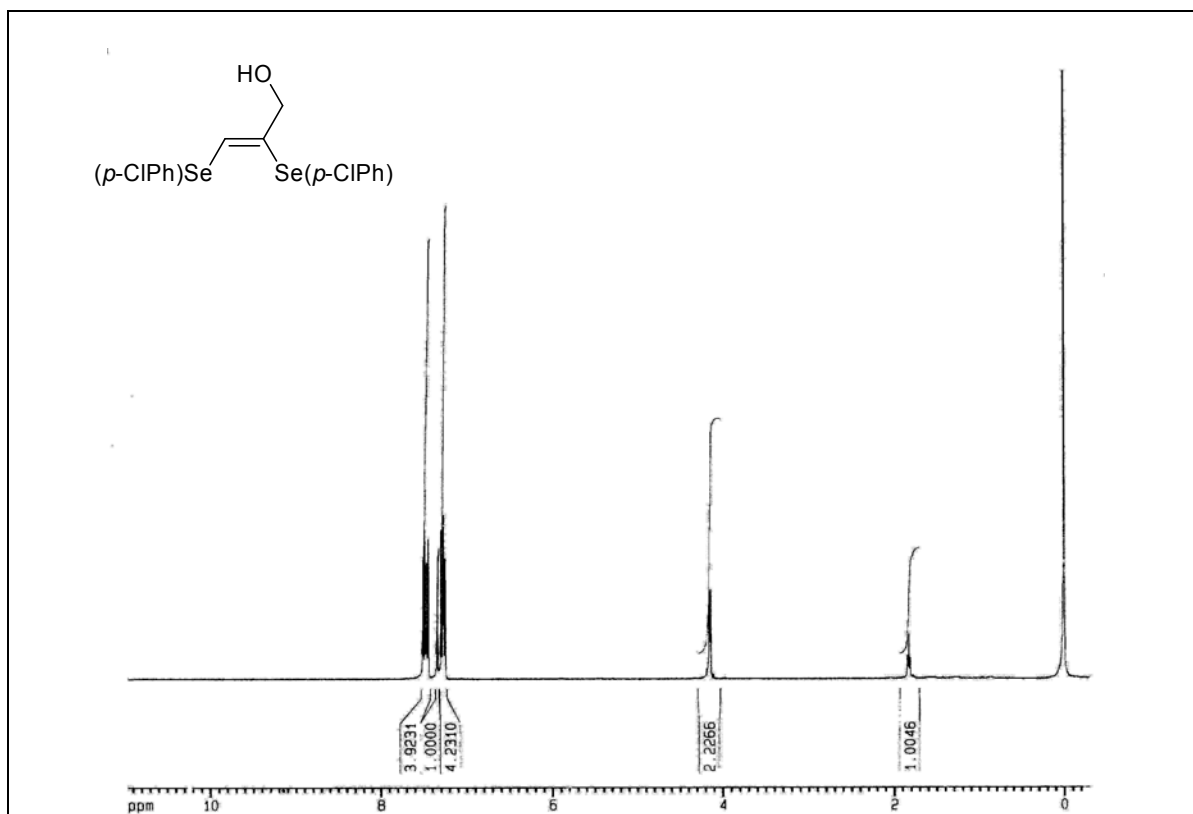




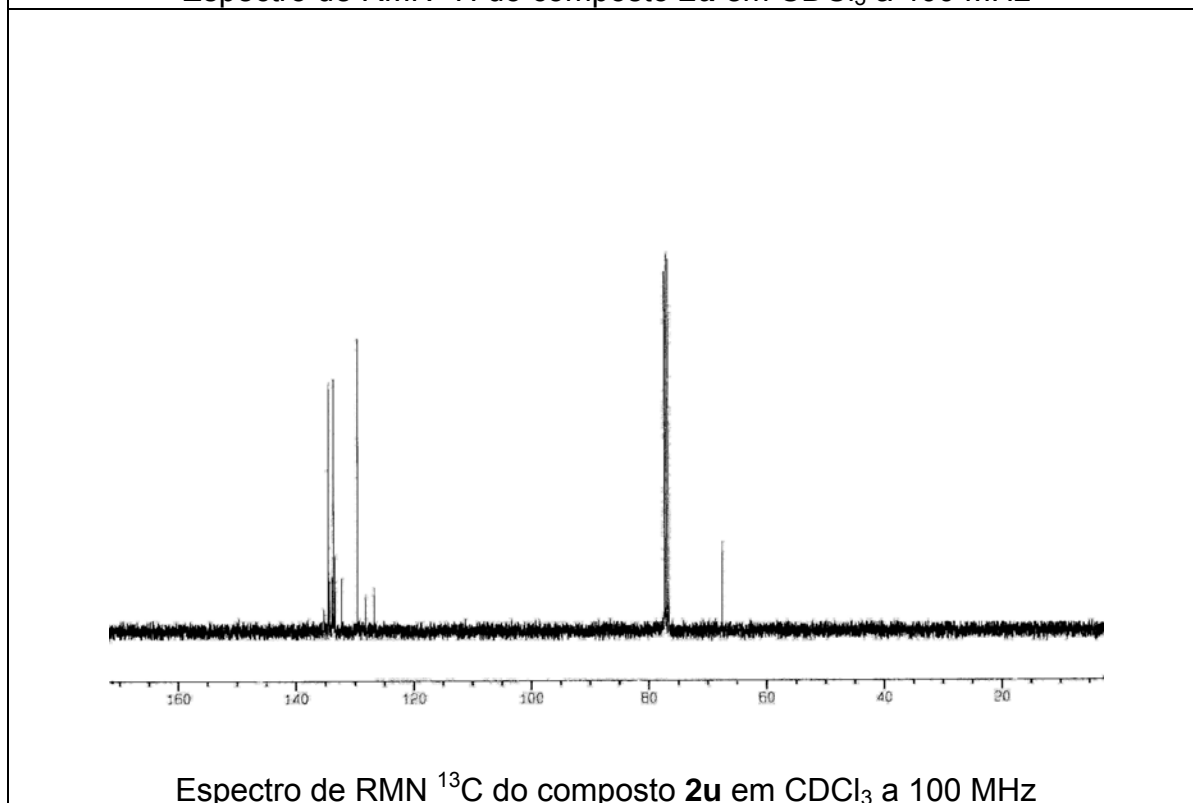
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2s** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



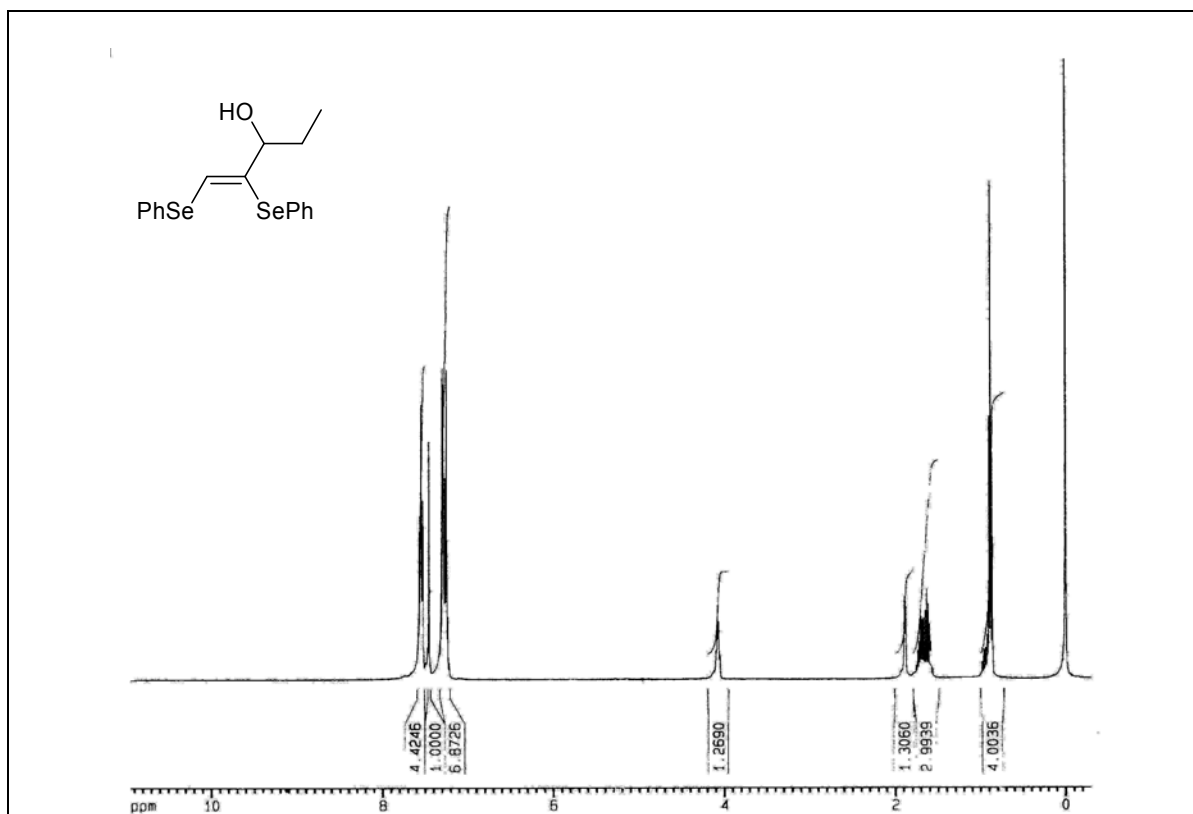
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2s** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



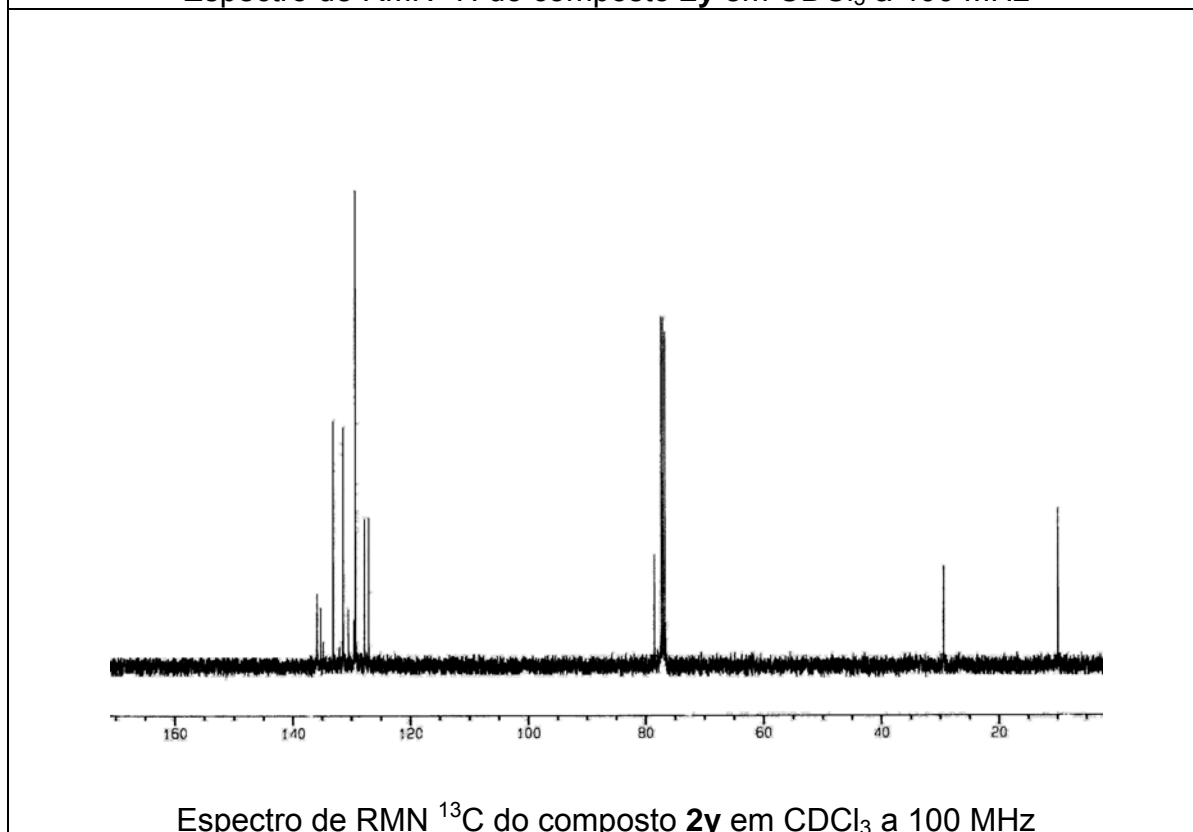
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2u** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



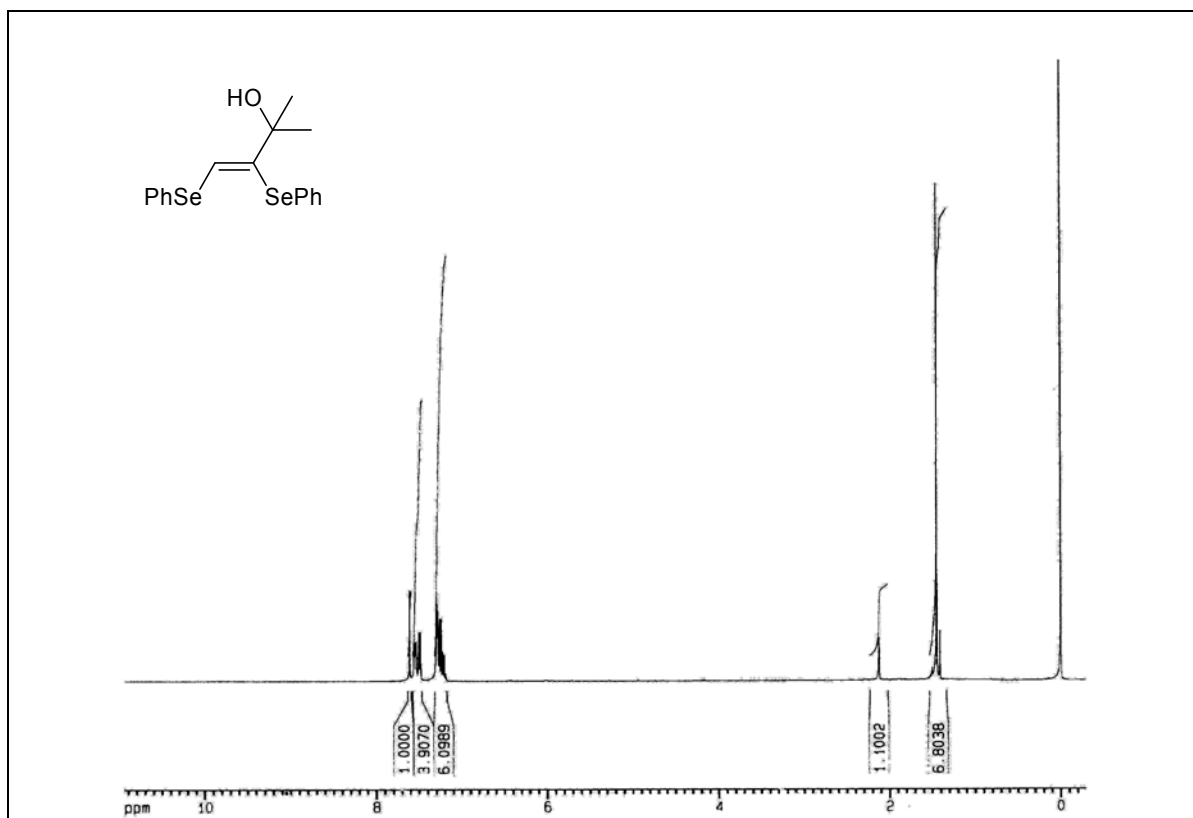
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2u** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



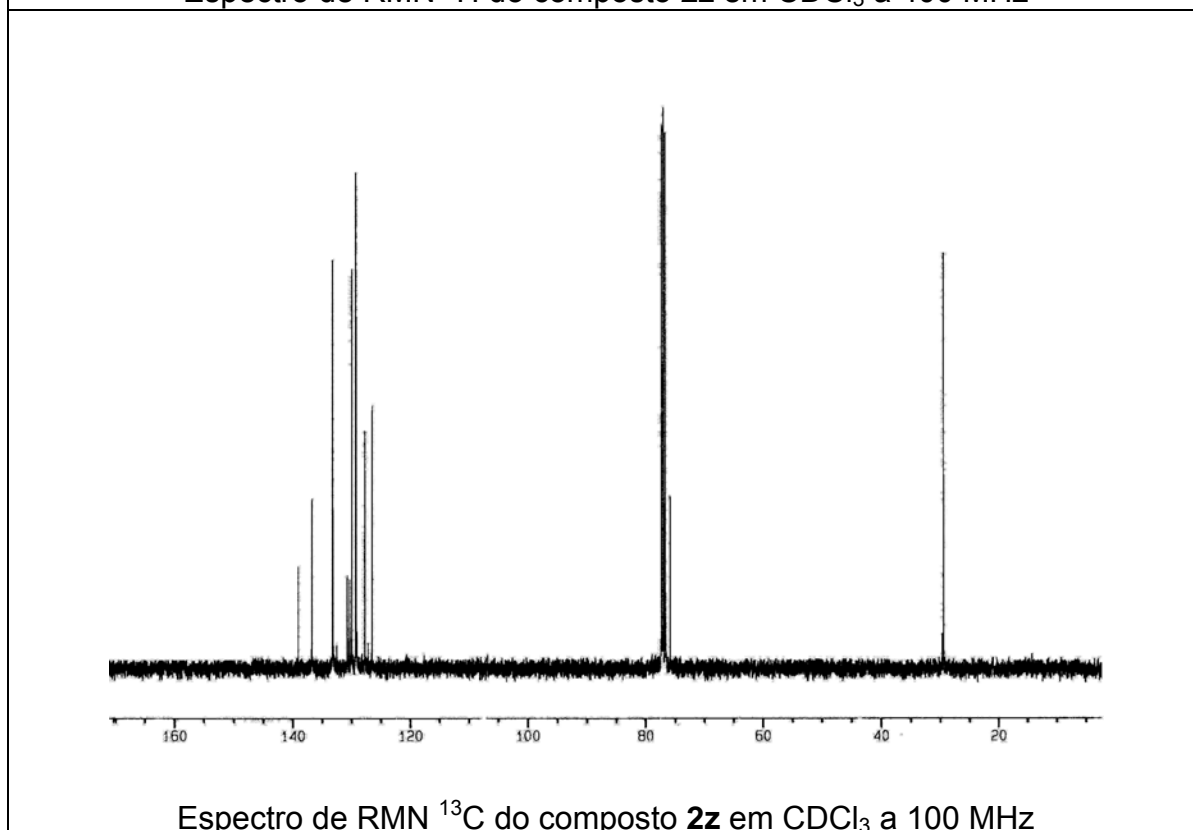
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2y** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



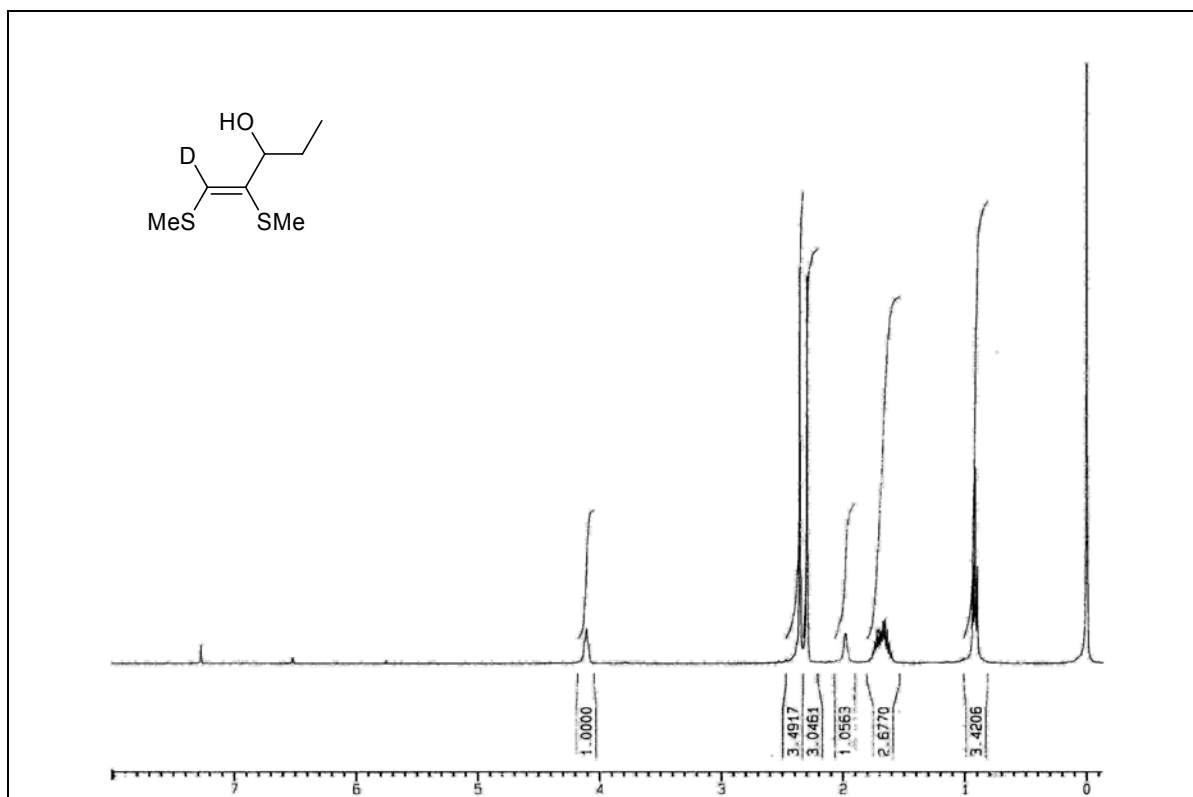
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2y** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



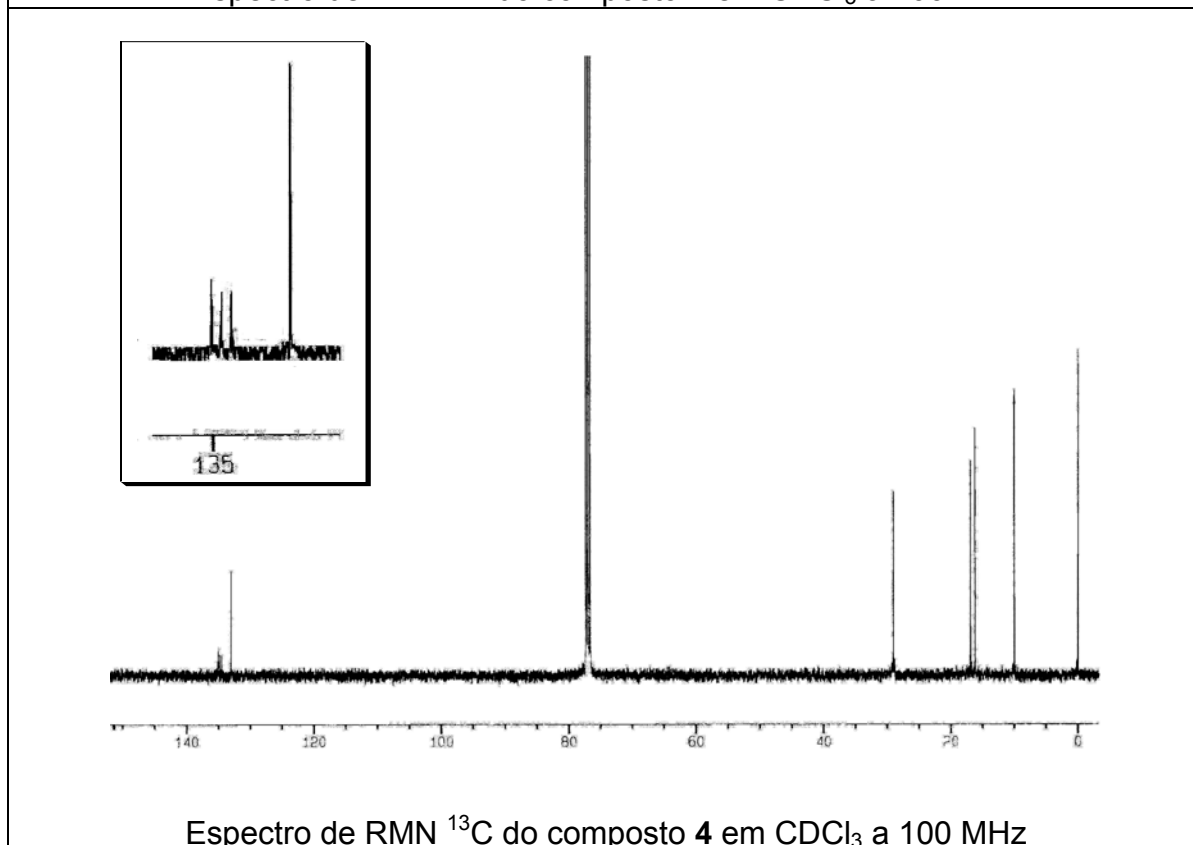
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2z** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



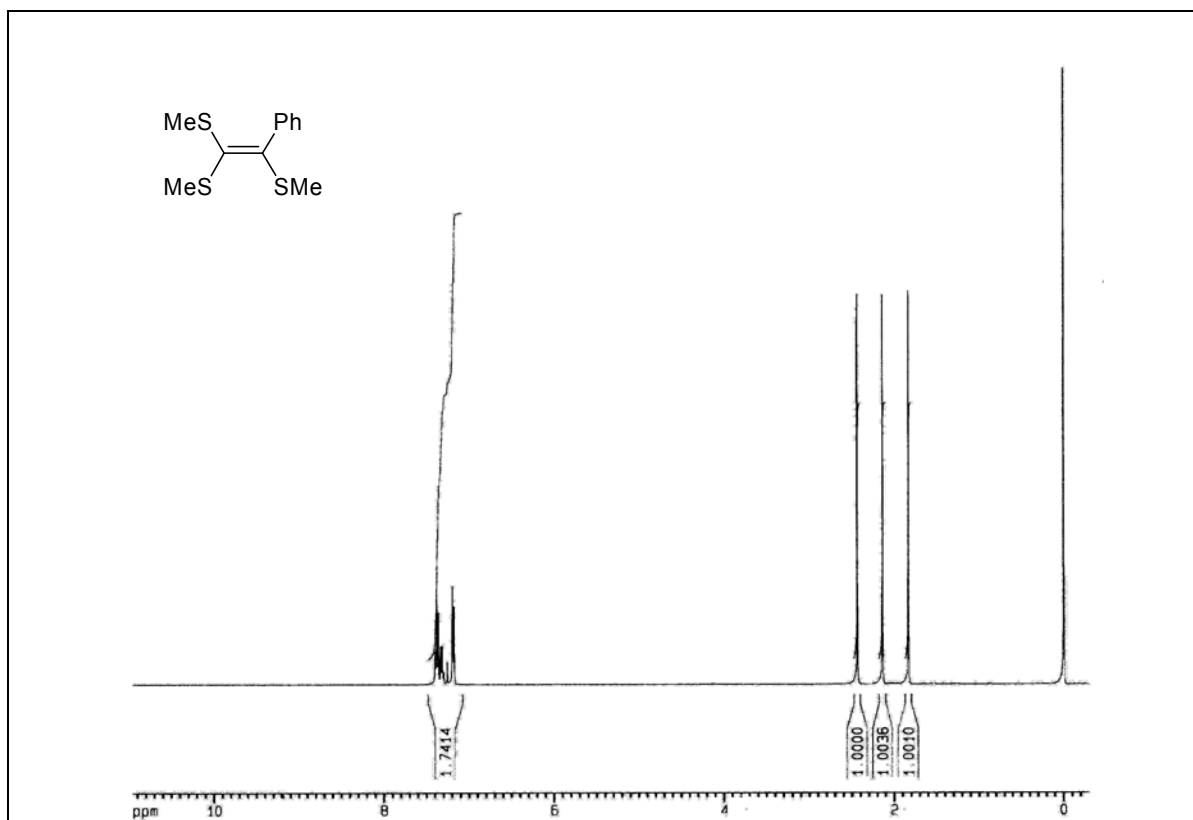
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **2z** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



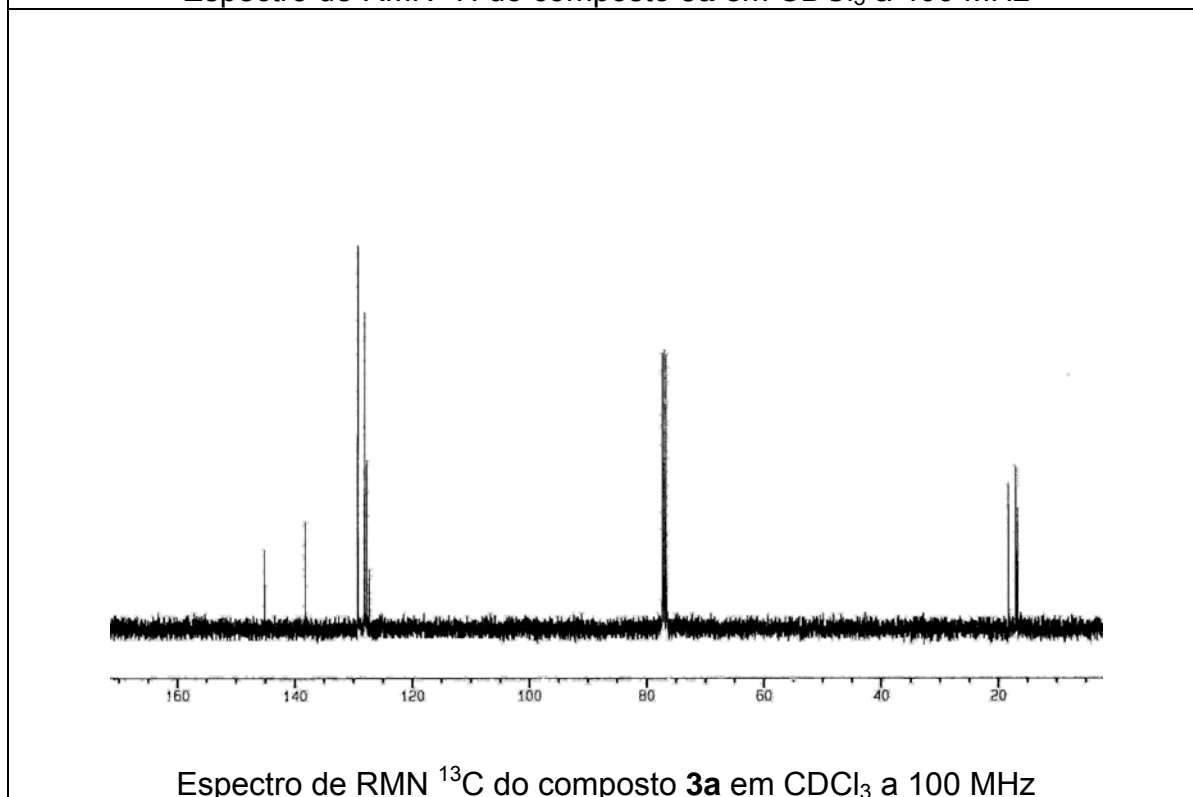
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4 em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



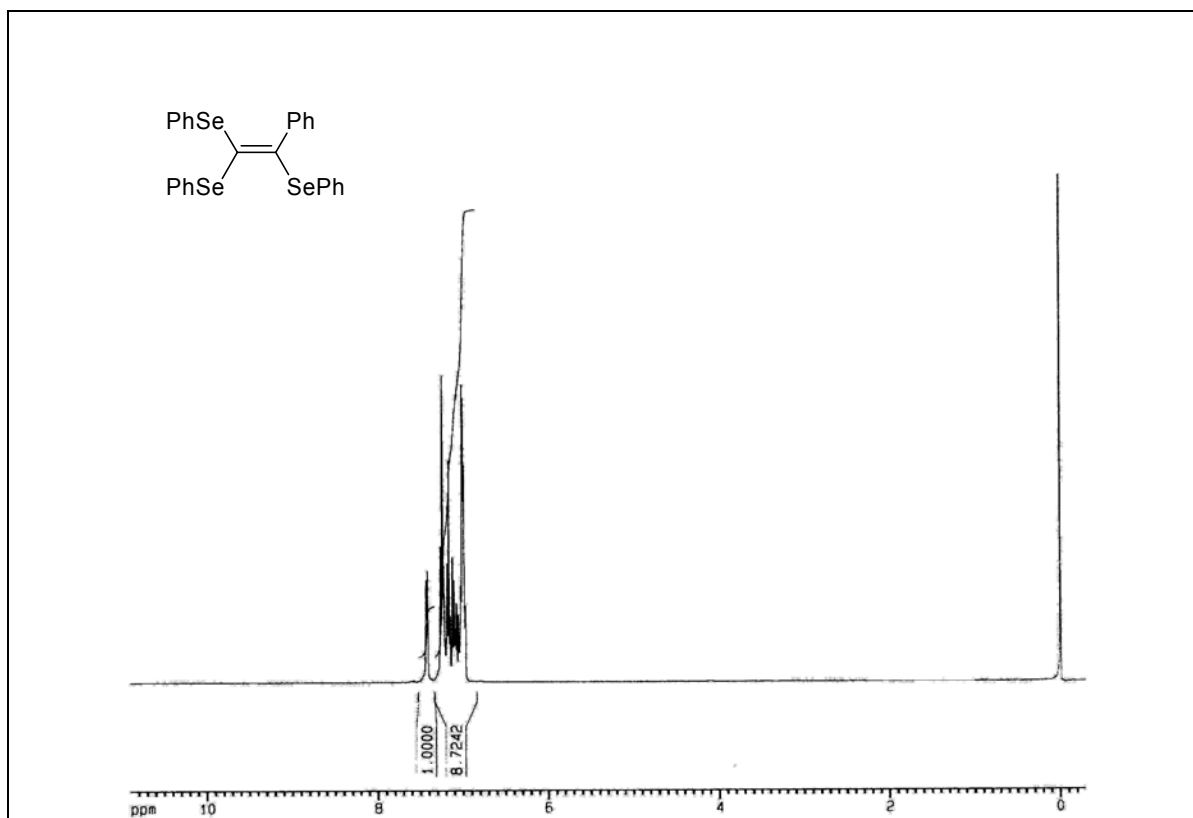
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto 4 em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



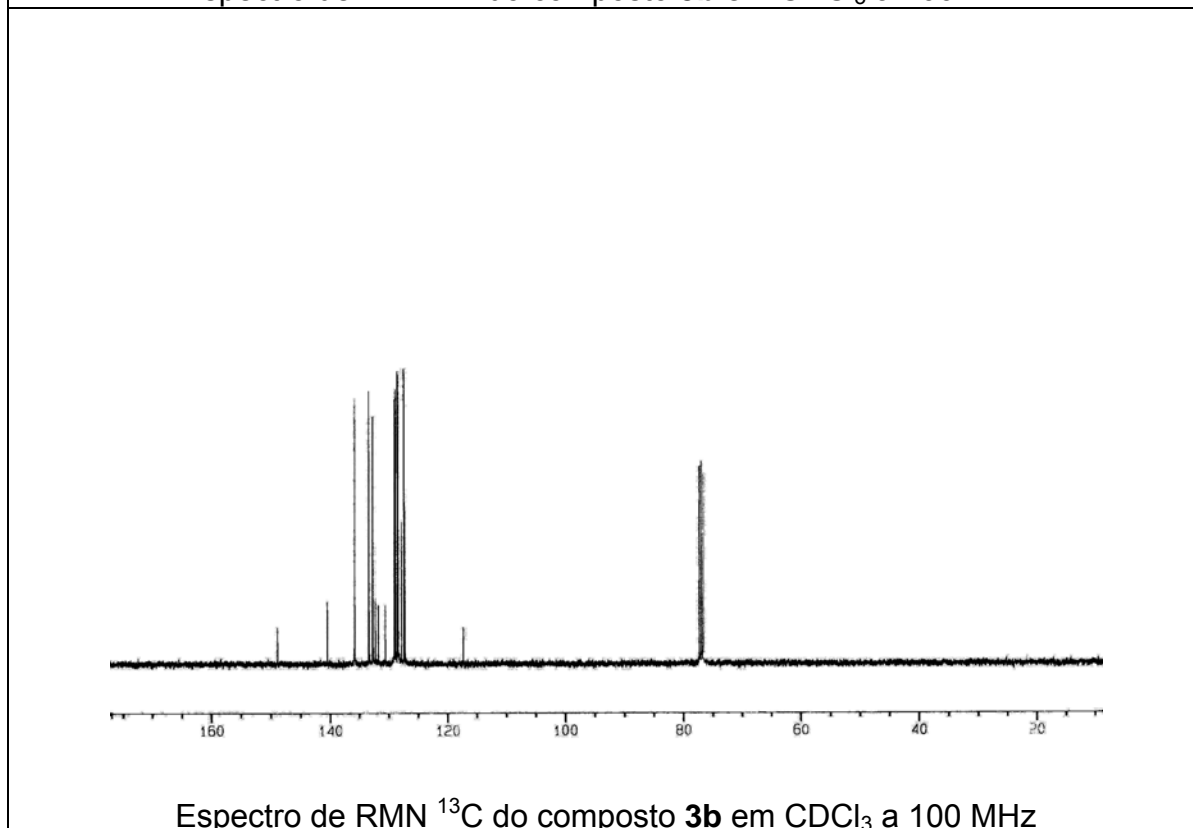
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



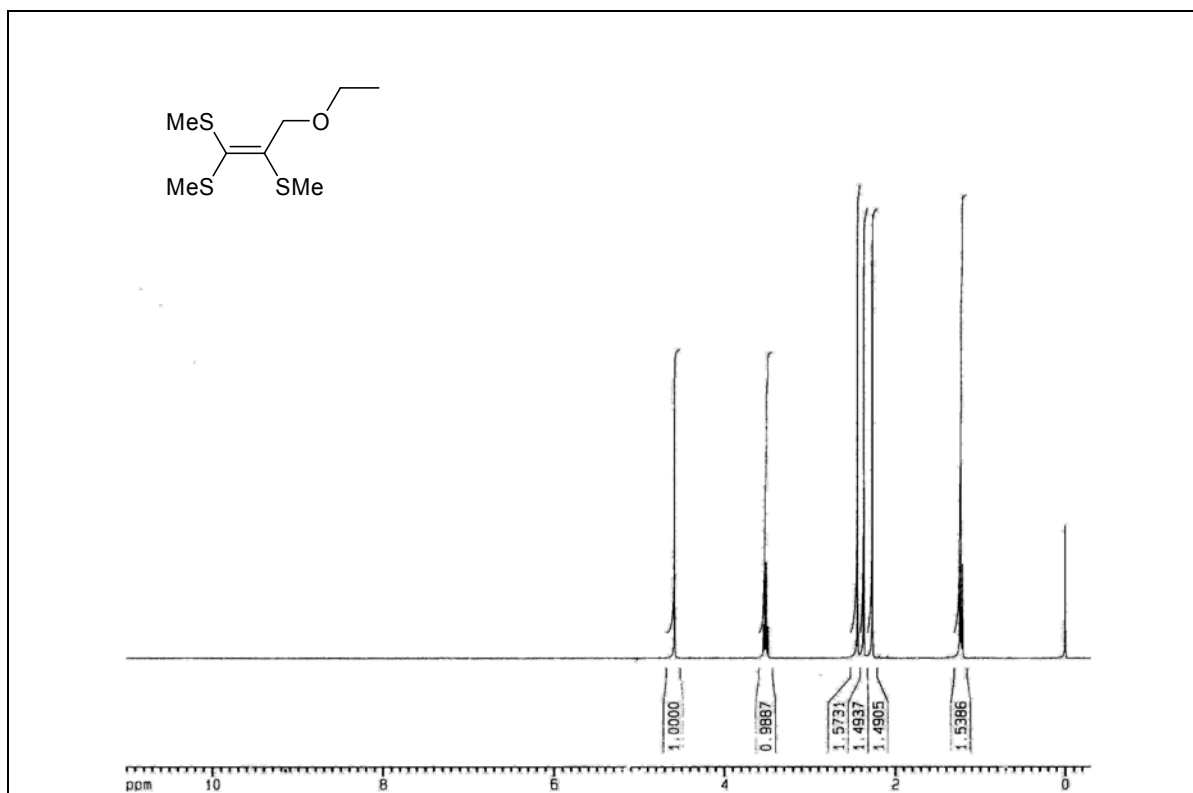
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



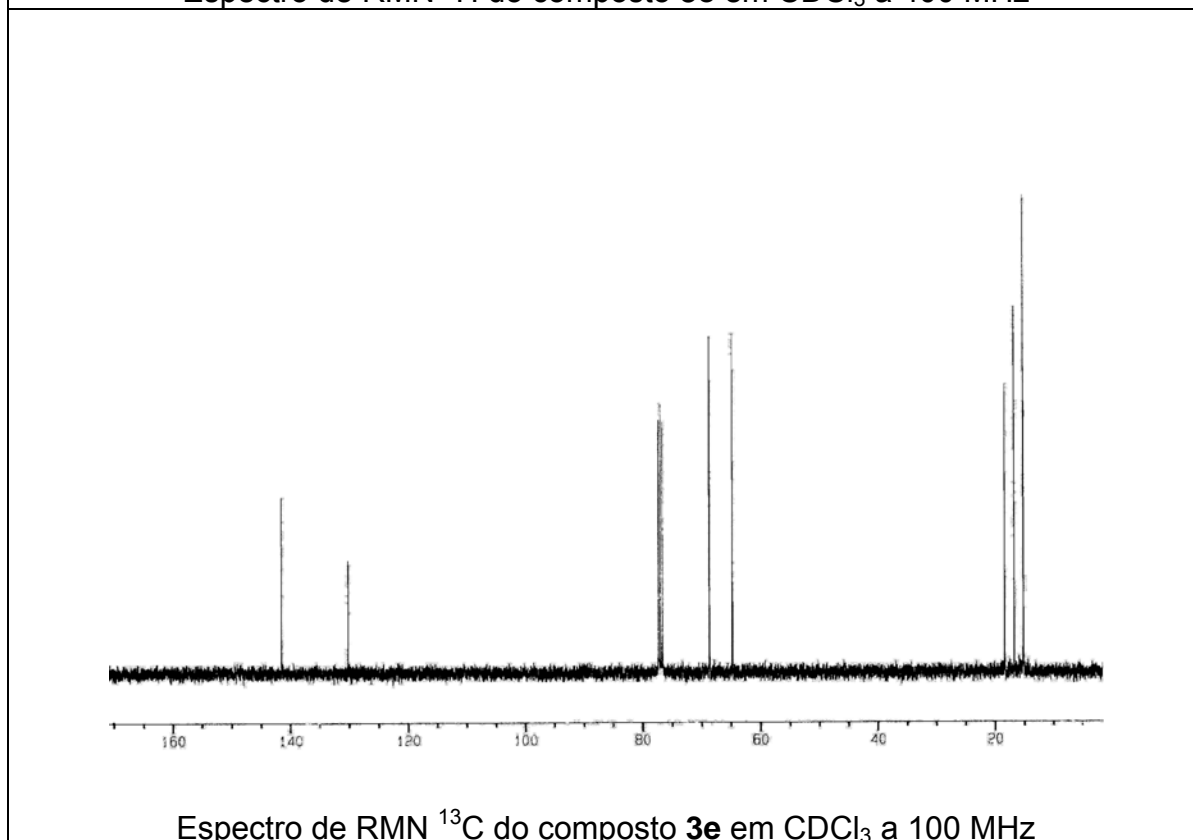
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3b** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



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

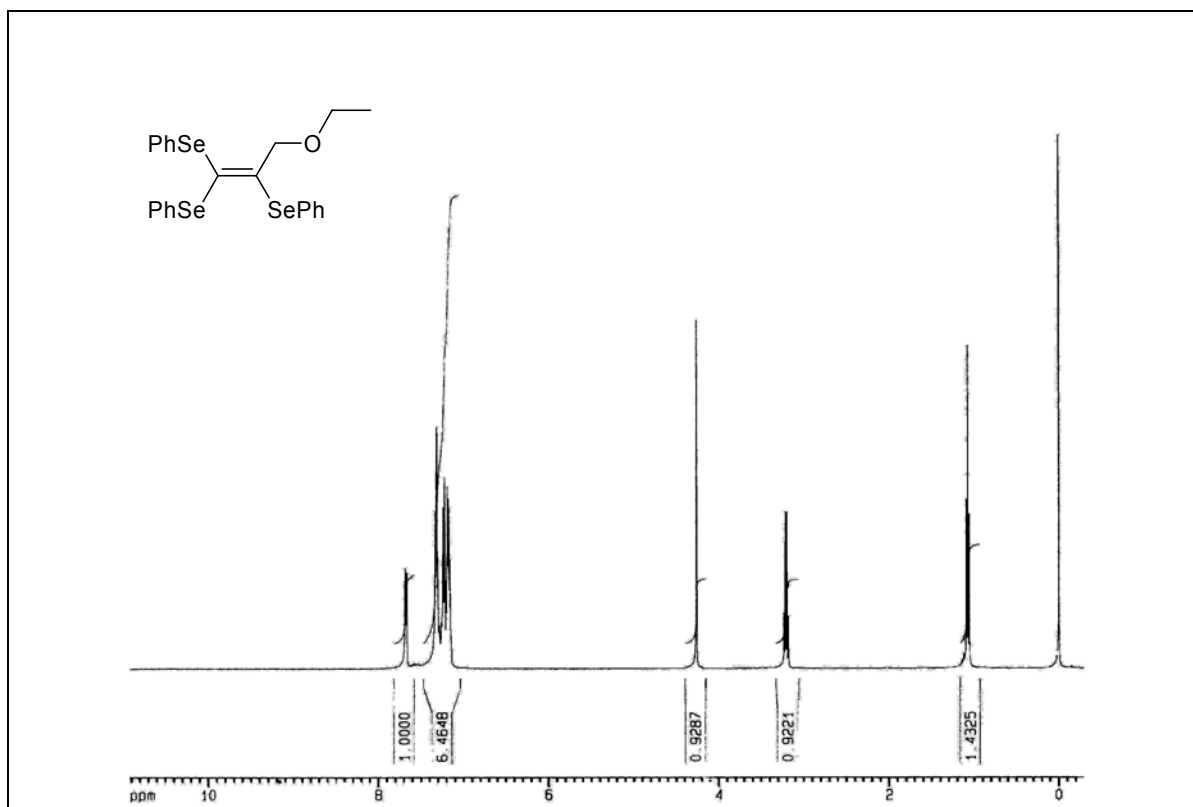


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3e** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

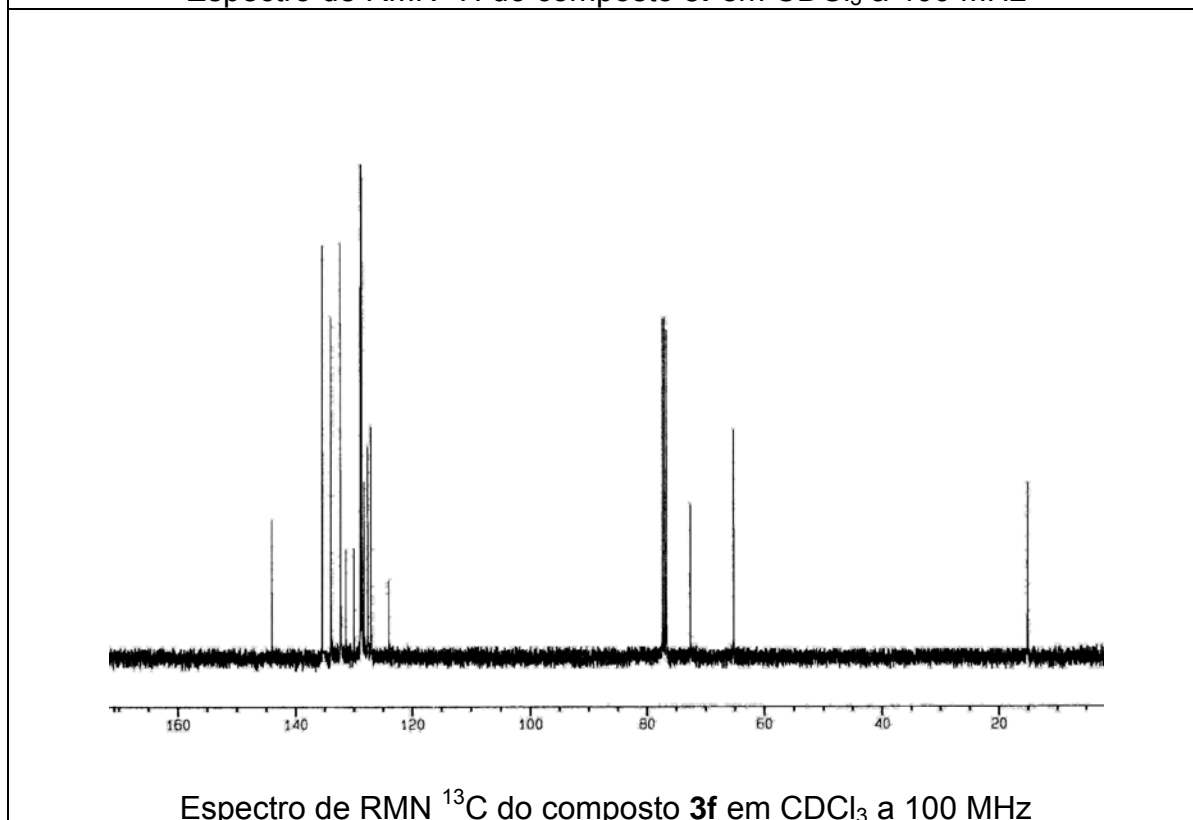


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3e** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

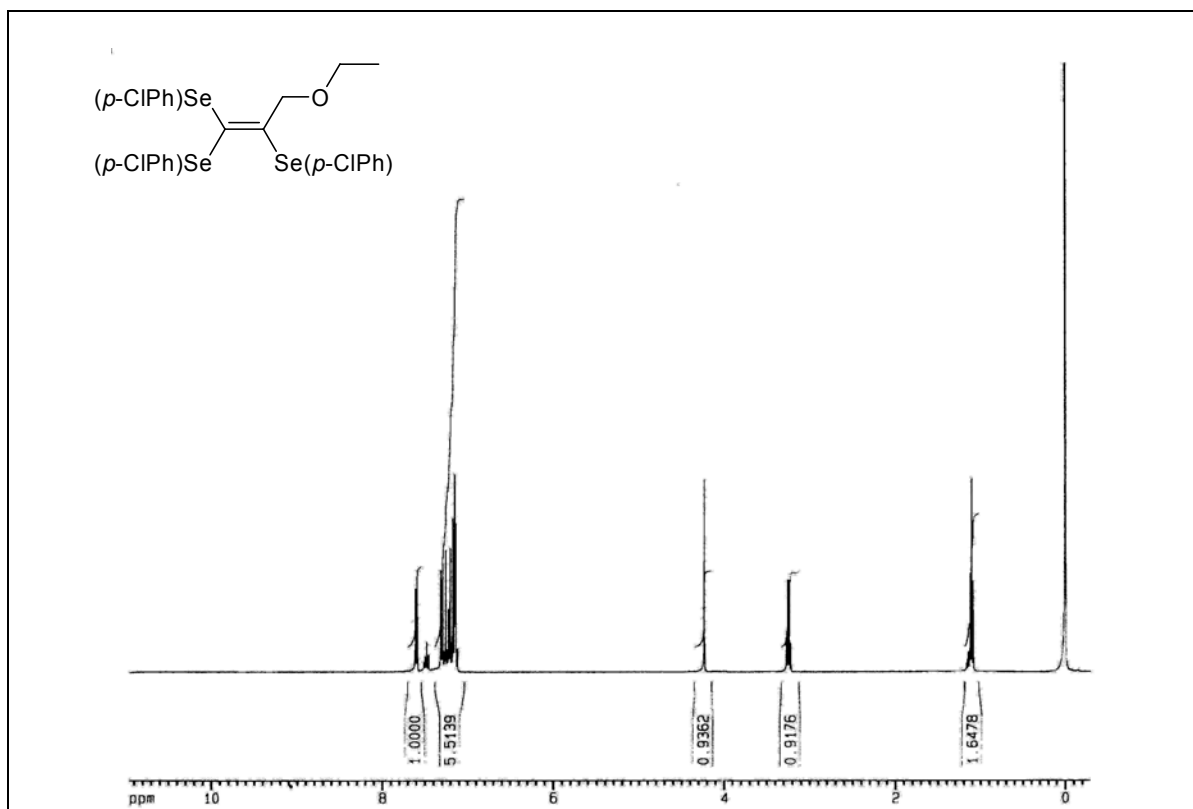




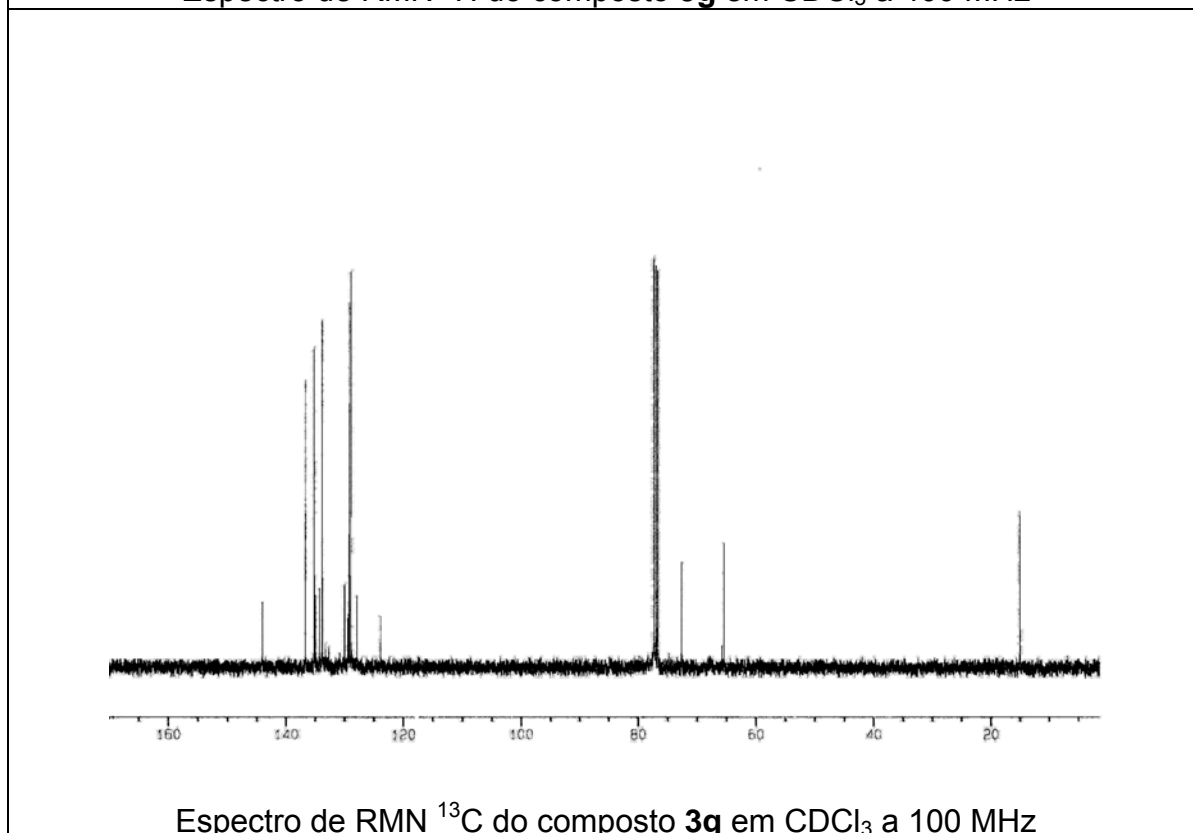
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3f** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



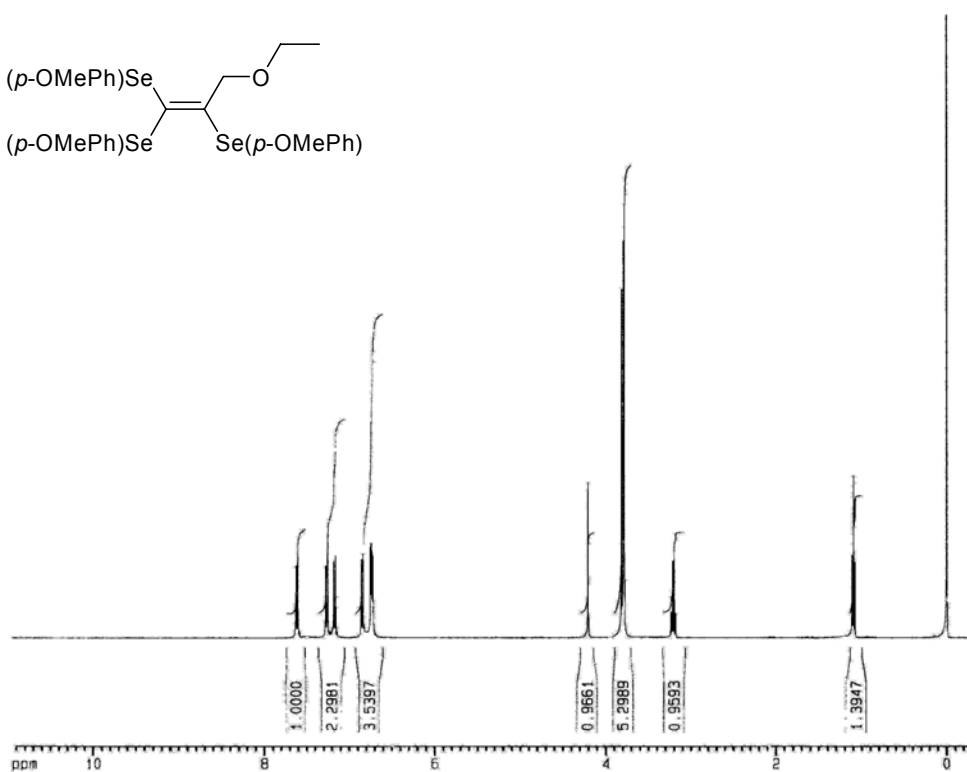
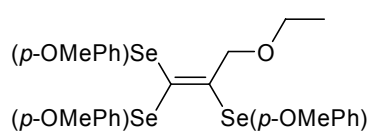
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3f** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



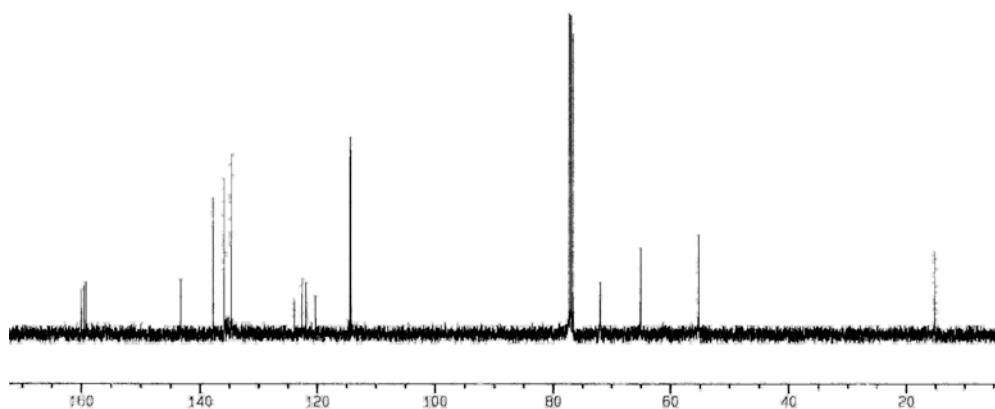
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3g** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



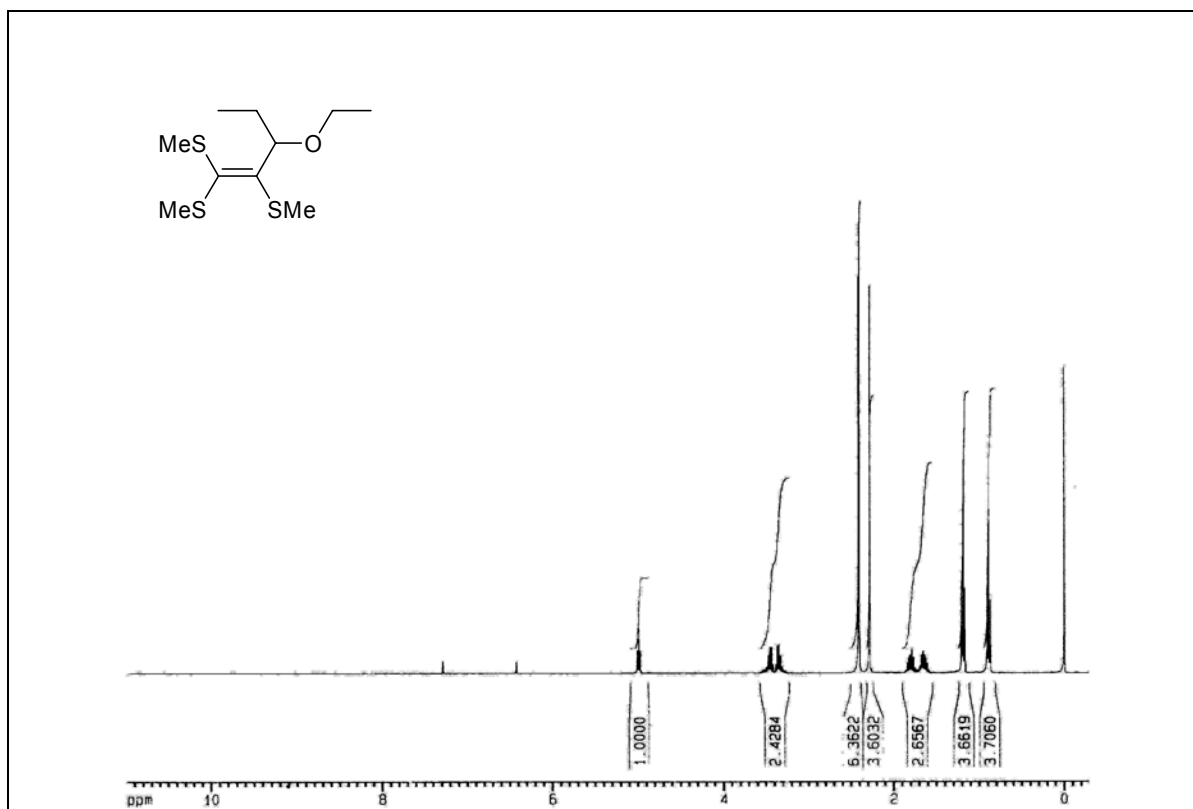
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3g** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



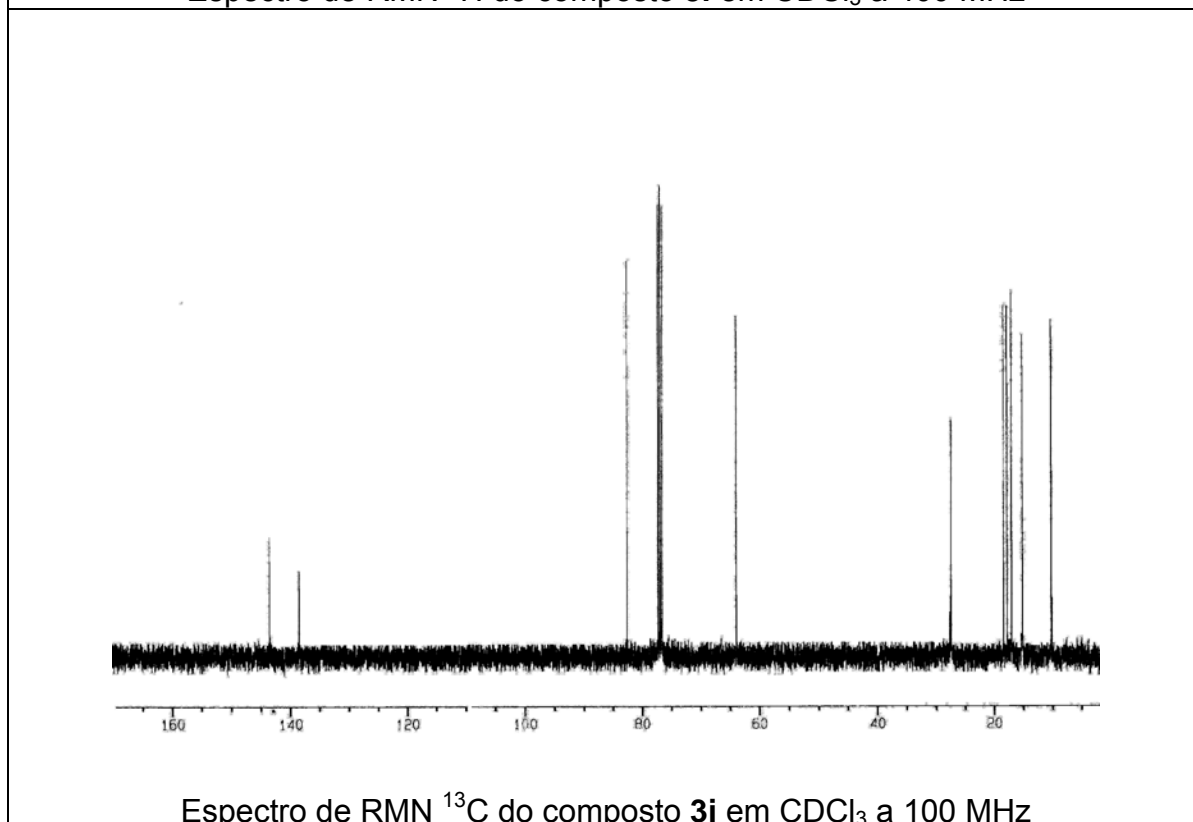
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3h** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



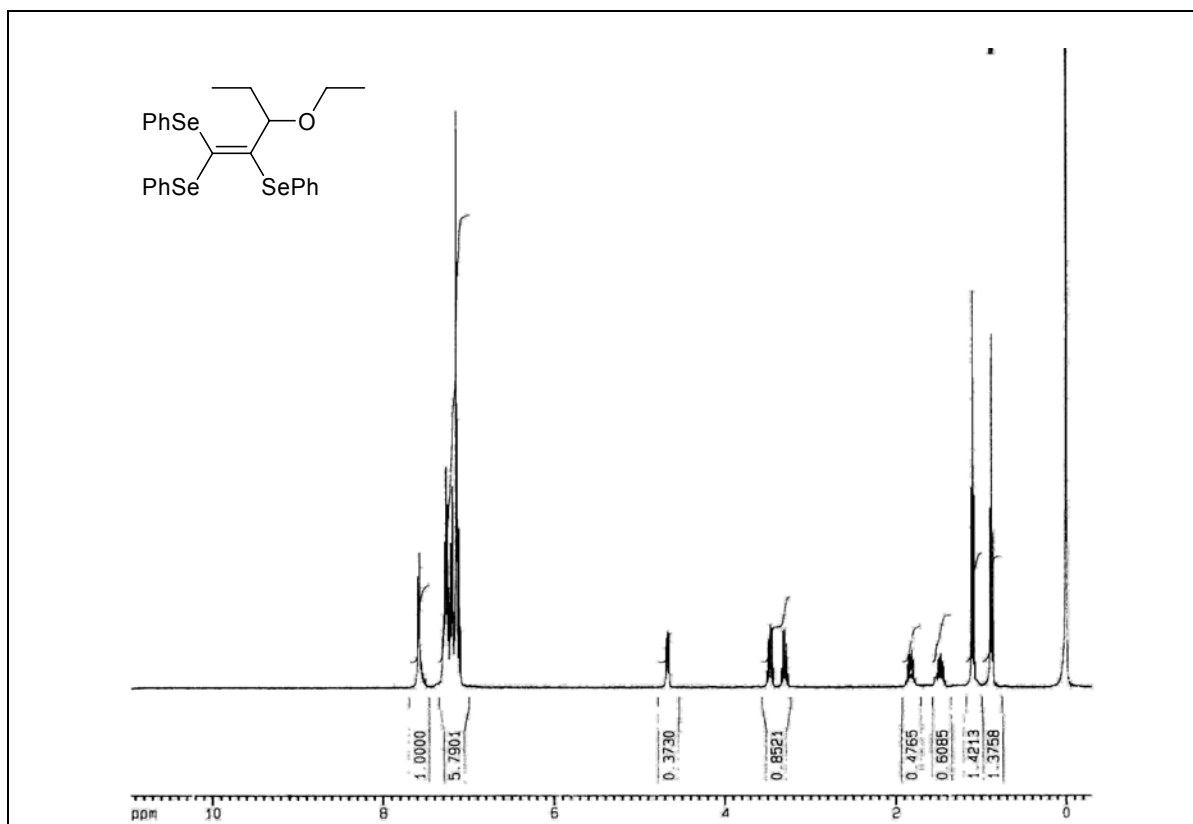
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3h** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



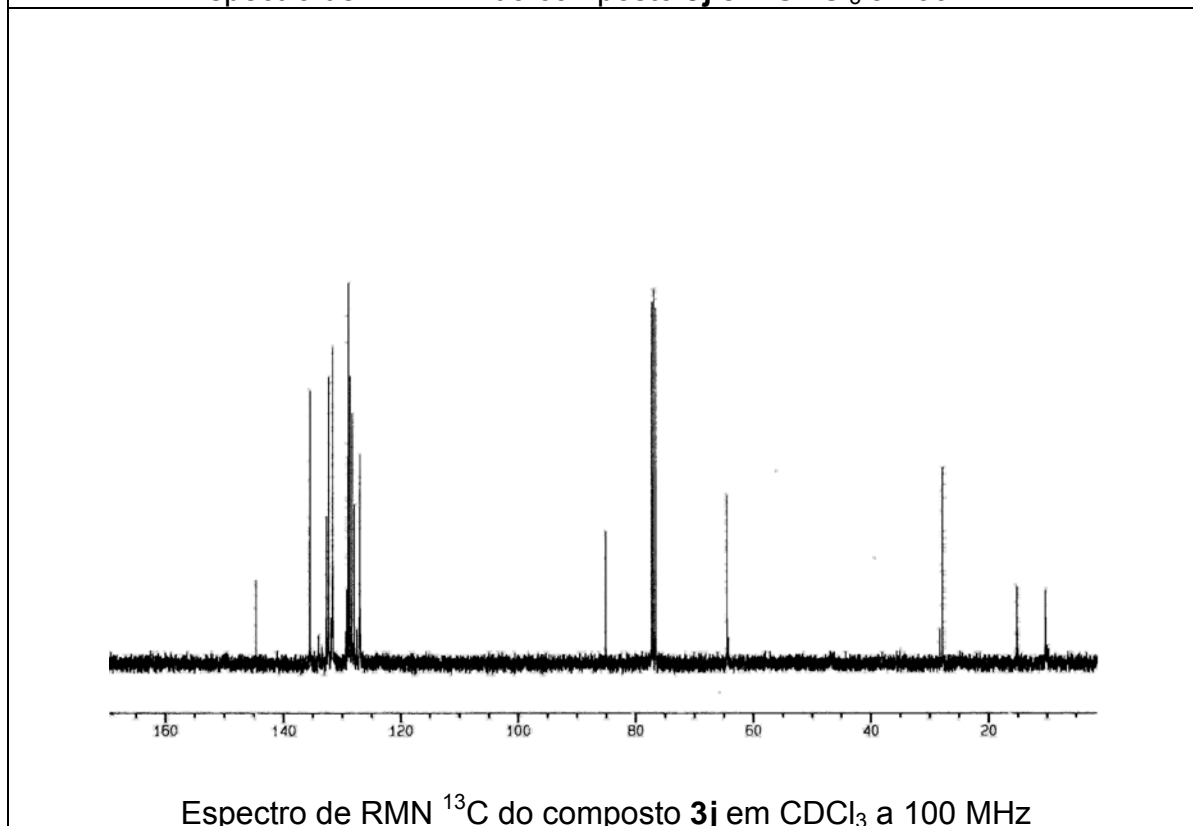
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3i** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



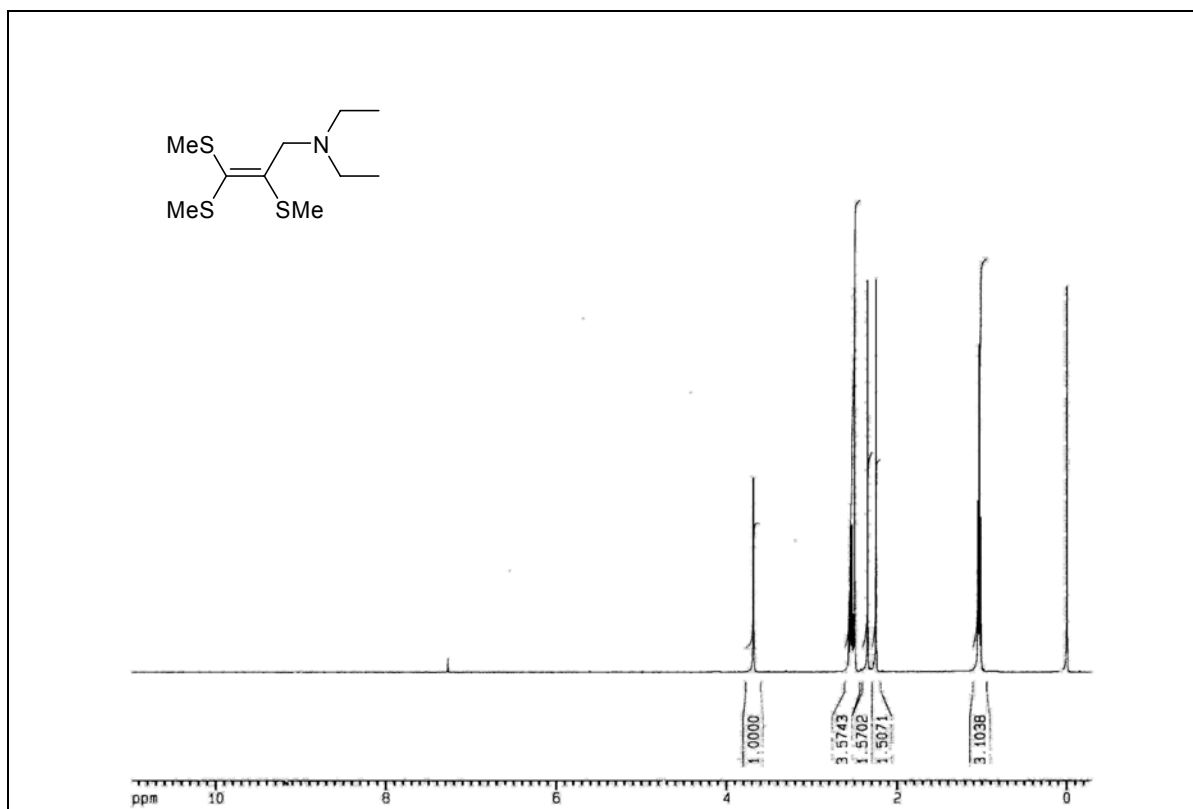
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3i** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



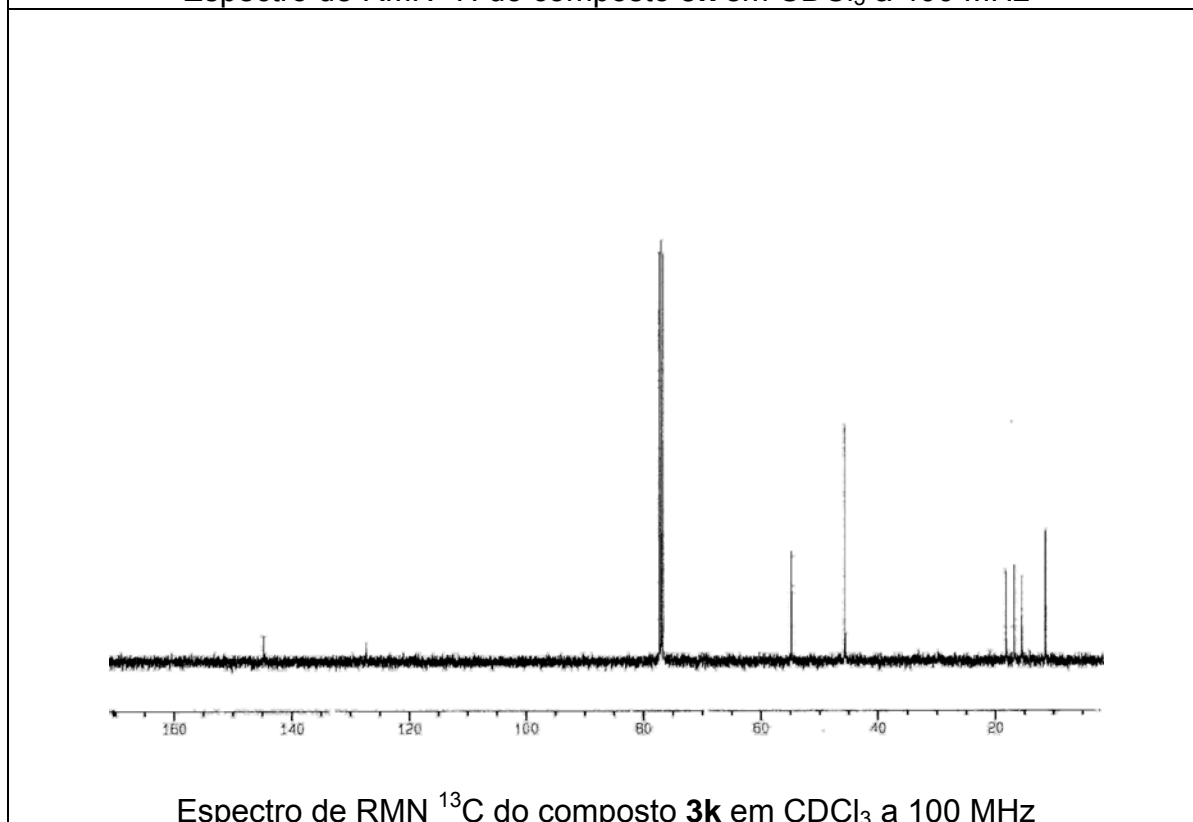
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3j** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



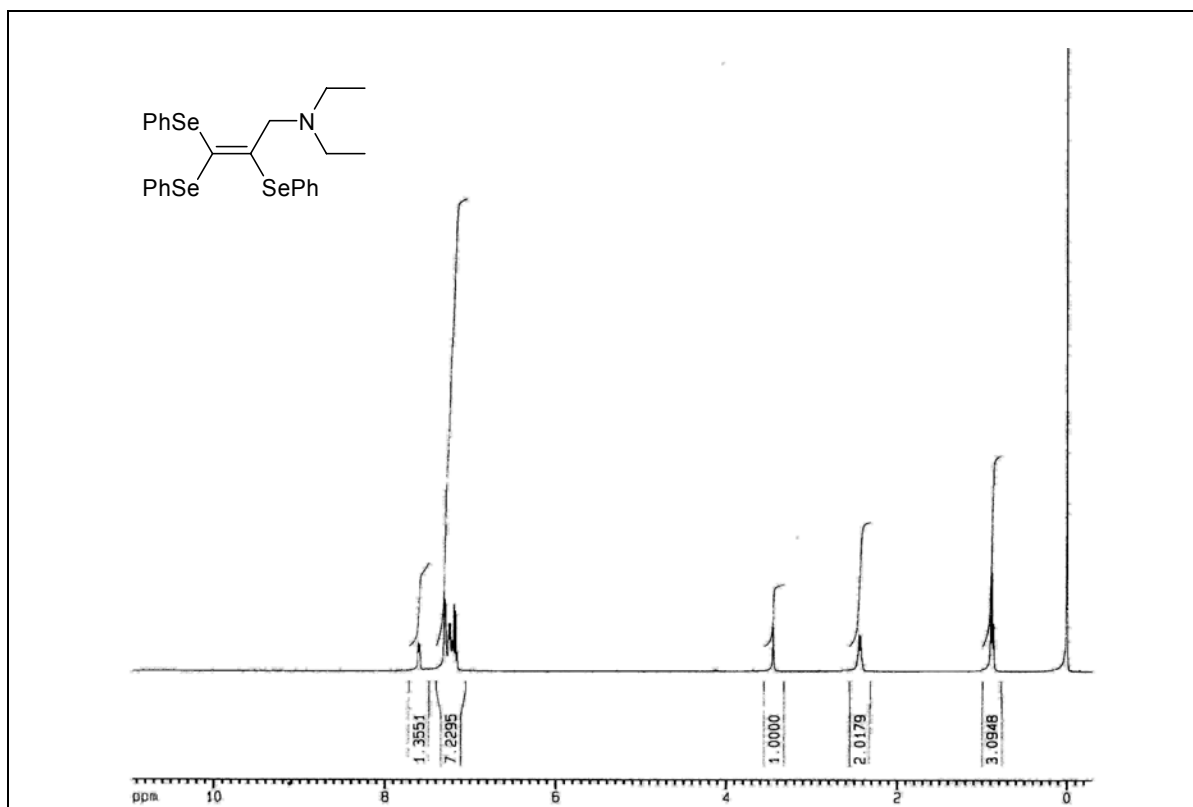
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3j** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



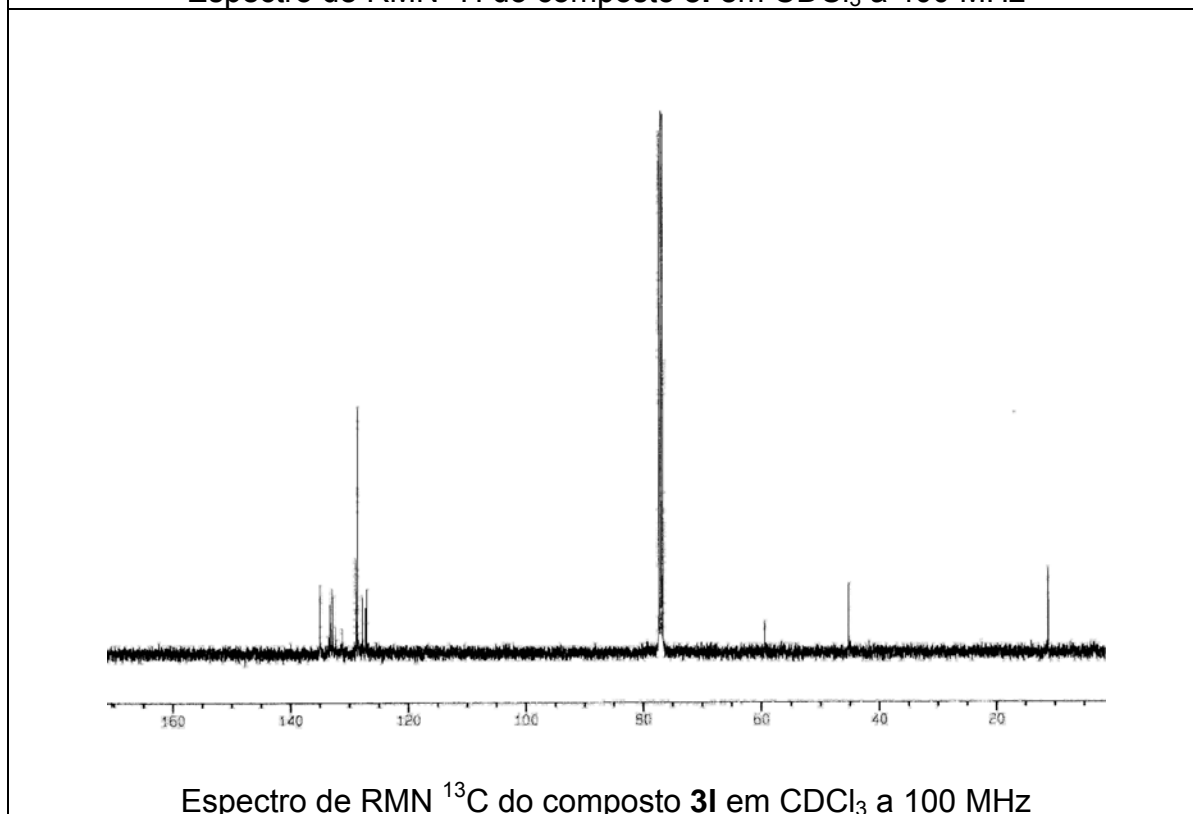
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3k** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



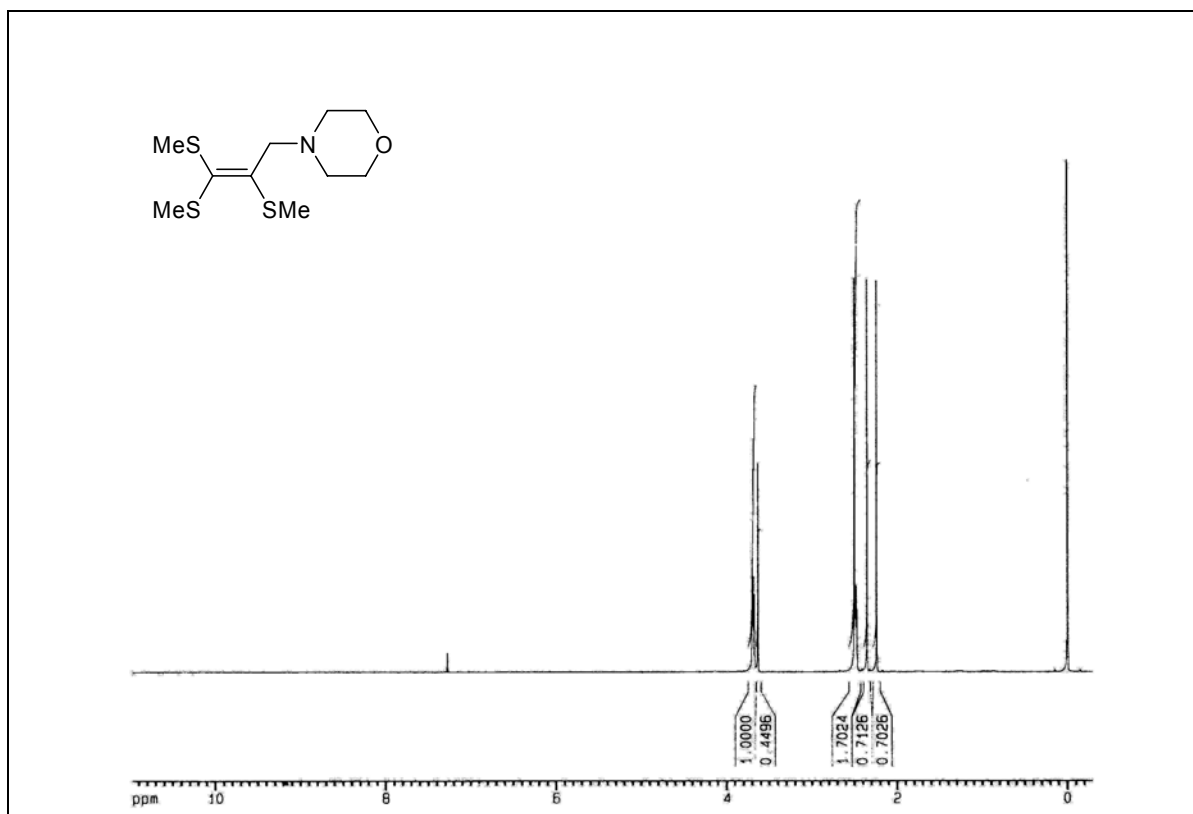
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3k** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



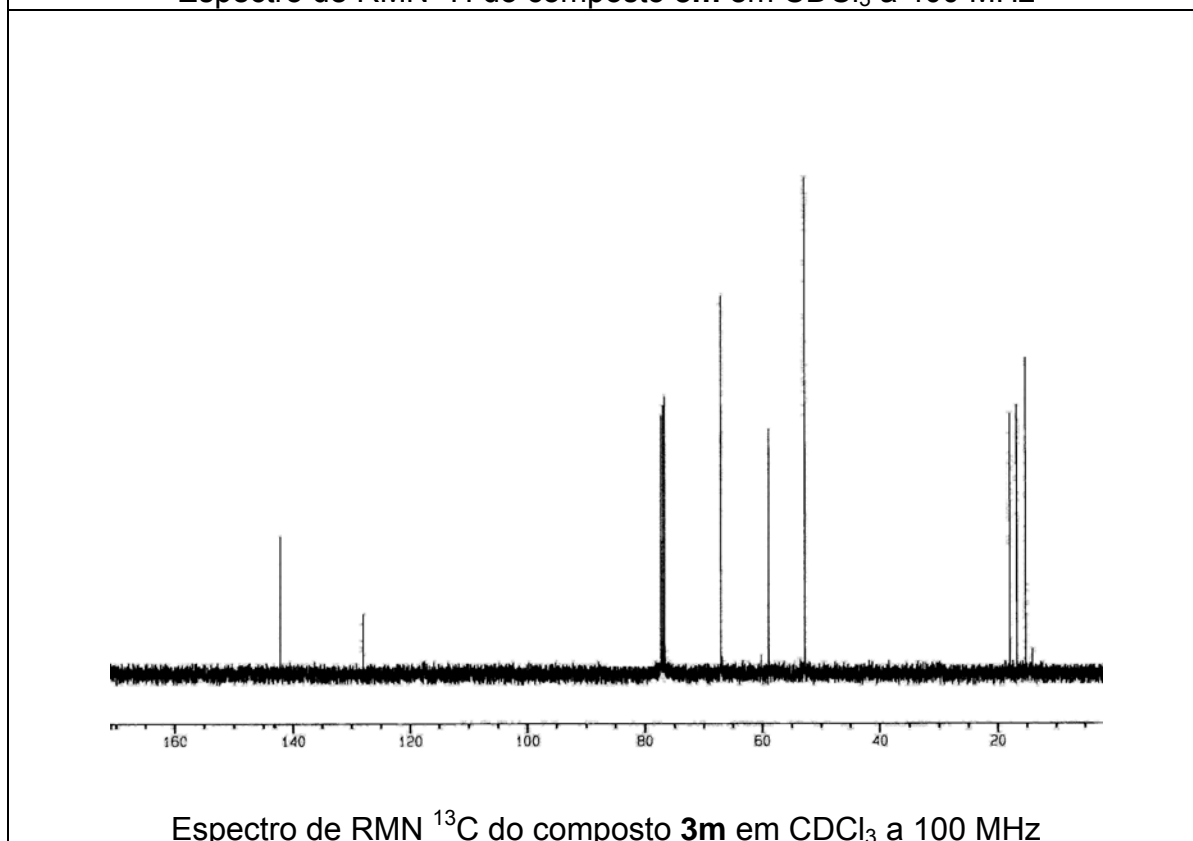
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3I** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



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

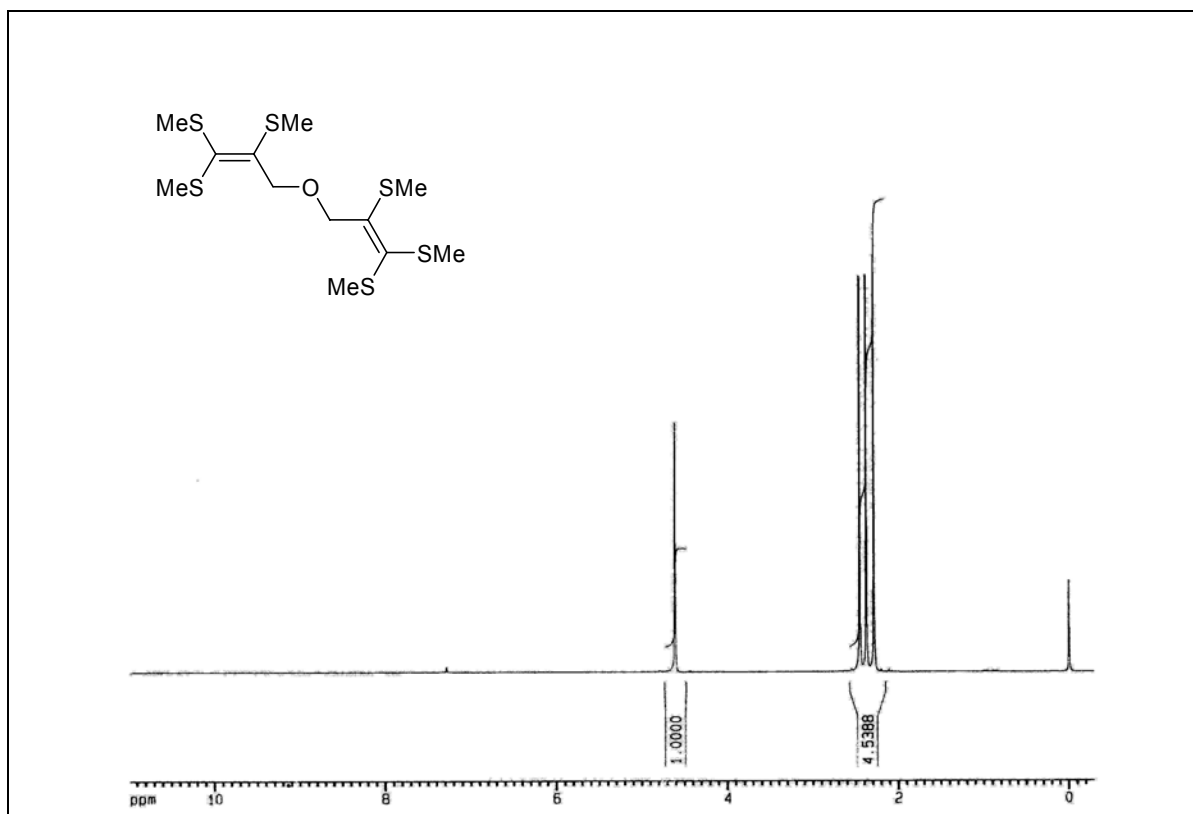


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3m** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

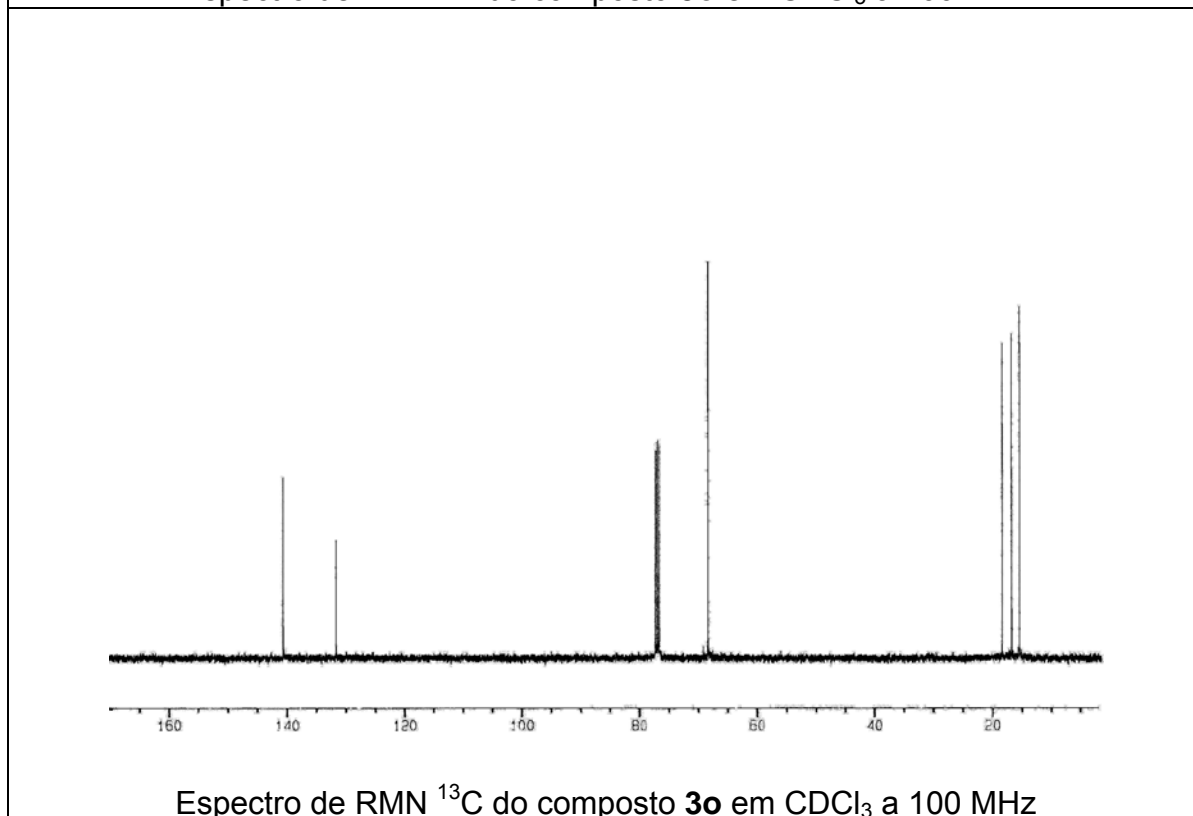


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3m** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

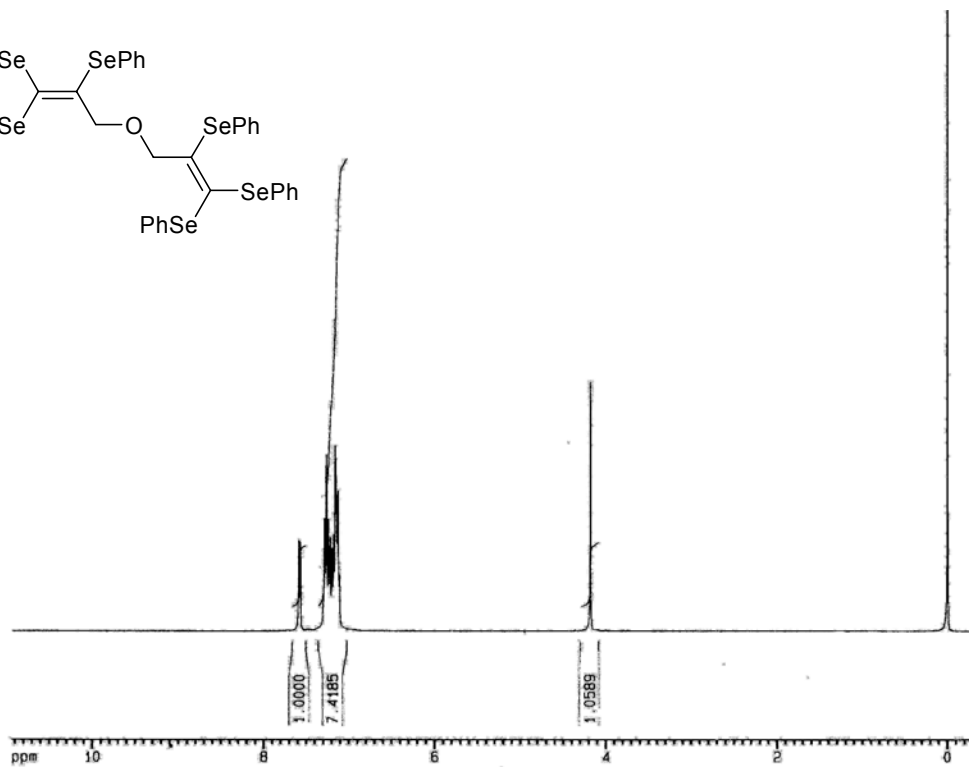
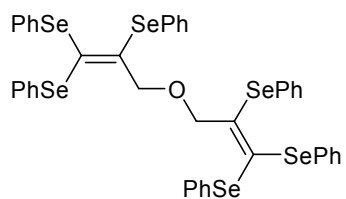




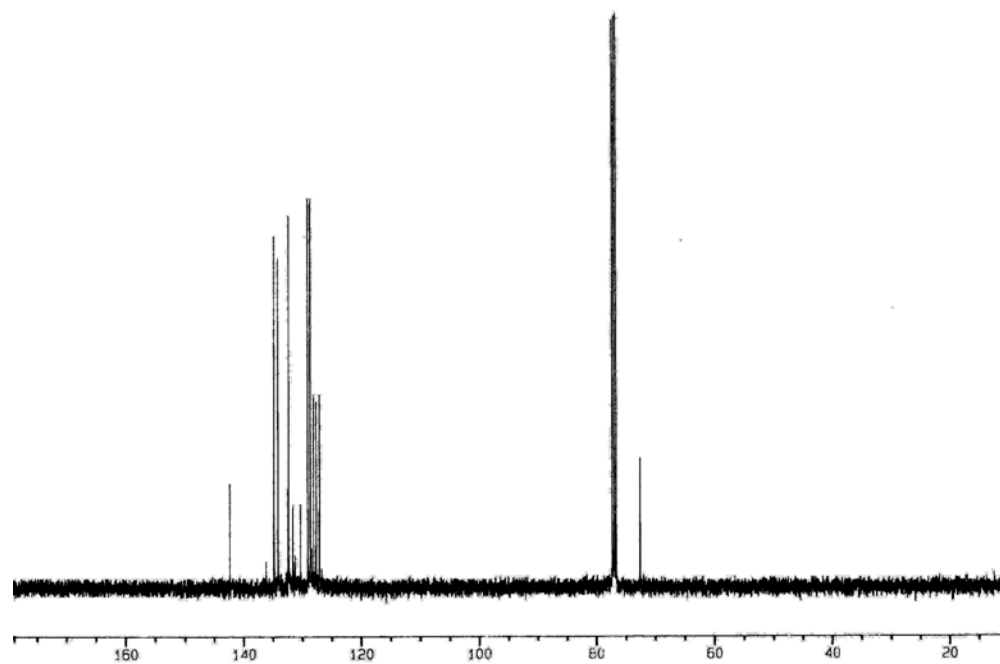
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3o** em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



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



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



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



