



UFSM

Dissertação de Mestrado

SÍTESE DE ALQUINILVINIL TELURETOS

Benhur de Godoi

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2008

SÍNTESE DE ALQUINILVINIL TELURETOS

por

Benhur de Godoi

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

Mestre em Química

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2008

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

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA, APROVA A
DISSERTAÇÃO

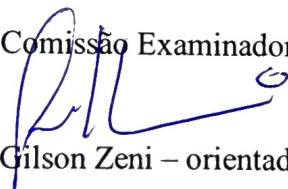
SÍNTESE DE ALQUINILVINIL TELURETOS

ELABORADA POR:

BENHUR DE GODOI

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM QUÍMICA

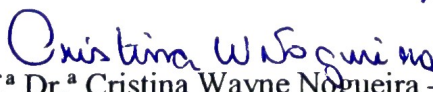
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Gilson Zeni – orientador – UFSM



Prof. Dr. Antonio Luiz Braga – UFSM



Prof.ª Dr.ª Cristina Wayne Nogueira – UFSM

Santa Maria, 23 de Agosto de 2008.

*Dedico esta dissertação às
pessoas mais importantes na
minha vida: meu pai e minha
mãe.*

*Um agradecimento especial ao
Prof. Gilson pela orientação e
amizade durante esses anos de
trabalho.*

Um agradecimento muito especial a minha namorada Adriane por todo carinho e compreensão. “ Sem você tudo teria sido mais difícil.”

AGRADECIMENTOS

Aos professores e funcionários do curso de Pós-graduação em Química pela colaboração e atenção prontamente dispensadas durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários da coordenação, Ademir e Valéria, pela amizade e trabalho eficiente.

Ao Prof. Dr. Antônio Luíz Braga, pela amizade e valiosos ensinamentos, principalmente no ano de 2007.

A Prof. Dr^a. Cristina, um agradecimento especial, pela grande amizade e colaboração nas etapas de realização deste trabalho.

Aos colegas e ex-colegas do laboratório do Prof. Braga: Márcio, Wolmar, Eduardo, Galetto, Thiago, Diana, Graciane, Oscar, Letiére, Bolachinha, Paulinho e Ricardo, pela amizade e companhia nas várias etapas da graduação e do mestrado.

Aos colegas e ex-colegas do laboratório da Prof. Cristina: Fran, Vanessa, Lucielli, Elusa, Alexandre, Ana, Marina, Cristine, Ethel, Marlon, Cristiano, César e Ricardo, pela amizade e convivência diária como “vizinhos de porta”.

Aos meus colegas e amigos do laboratório, pela amizade e companheirismo durante os anos e na execução deste trabalho: Jesus, Rodrigo Panatieri, Angélica, Patrícia, Olga, Diego, Joel, Ricardo, Alisson, Zé Neto, Helton, Anderson, André, Rafaela, Dani, Flávia e Carol.

Um agradecimento especial ao meu primo Marcelo “Cabelo”, pelo auxílio, amizade e companheirismo nas muitas noites de estudo e cafés.

Às entidades financiadoras CNPq, CAPES e FAPERGS, pelos auxílios concedidos.

ÍNDICE

<i>Agradecimentos</i>	
<i>Resumo</i>	I
<i>Abstract</i>	II
<i>Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos</i>	III
<i>Objetivo</i>	V
Capítulo 1: <i>Intrusão e Revisão de Literatura</i>	1
1. <i>Introdução</i>	2
2. <i>Síntese de Teluretos Vinílicos</i>	3
2.1. Reações de compostos acetilênicos com espécies eletrofílicas de telúrio.....	3
2.2. Reações de compostos acetilênicos com espécies radicalares de telúrio.....	6
2.3. Reações de compostos acetilênicos com espécies nucleofílicas de telúrio.....	7
3. <i>Estabilidade da Ligação C-Te de Teluretos Vinílicos</i>	12
3.1. Teluretos vinílicos em reações de proteção e desproteção.....	12
3.2. Seletividade de um organolítio entre adição à carbonila e transmetalração Te/Li.....	13
4. <i>Teluretos Vinílicos Atuando como Equivalentes Sintéticos de Carbânions Vinílicos</i>	14
5. <i>Teluretos Atuando como Equivalentes Sintéticos de Carbocátions via Reações de Acoplamento</i>	20
5.1. Via reação de Heck.....	20
5.2. Via reação de Stille.....	21
5.3. Via reação de Suzuki.....	22
5.4. Via reação de Sonogashira.....	22
5.5. Via reação de Negishi.....	26

Capítulo 2: Apresentação e Discussão dos Resultados	29
1. <i>Preparação de Z- ou E- Teluretos Vinílicos e Telureto de Fenil Butila</i>	29
1.1. Preparação de Teluretos Vinílicos.....	30
1.2. Preparação do Telureto de fenil butila.....	30
1.3. Preparação de Teluretos Alquinílicos.....	30
2. <i>Reação de Acoplamento de Teluretos Vinílicos com Iodetos Acetilênicos</i>	30
3. <i>Conclusão</i>	38
Capítulo 3: Parte Experimental	39
1. <i>Materiais e Métodos</i>	40
1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética.....	40
1.2. Rota – evaporadores.....	40
1.3. Solventes e reagentes.....	40
2. <i>Procedimentos Experimentais</i>	41
2.1. Preparação de ditelureto de dibutila.....	41
2.2. Preparação do (Z)-1-(butilteluro)-2-fenileteno 1h	42
2.3 Preparação do 1-(fenilteluro)-butano 1i	42
2.4. Procedimento geral para as reações de acoplamento.....	42
<i>Referências Bibliográficas</i>	48
<i>Anexos: Espectros Seleccionados</i>	54

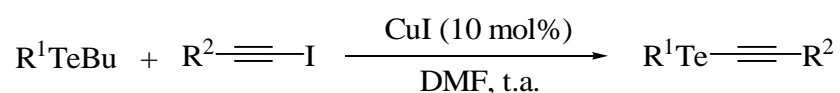
RESUMO

Título: SÍNTESE DE ALQUINILVINIL TELURETOS

Autor: Benhur de Godoi

Orientador: Prof. Dr. Gilson Zeni

Neste trabalho, desenvolvemos um método eficiente para a síntese de uma nova classe de compostos de telúrio, através de reações de acoplamento cruzado catalisadas por CuI em DMF, entre teluretos vinílicos, alquinílicos e arílicos com diferentes iodetos acetilênicos.



R^1 = arila, vinila, alquinila

R^2 = *n*-C₄H₉, C₆H₅, CH₂OH, C(CH₃)₂OH, C(CH₂)₅OH

Após uma análise dos dados obtidos com os experimentos realizados, frente variação de parâmetros de reação, tais como: sais de Cobre, solventes, ligantes, bases e proporções estequiométricas, obtiveram-se os melhores rendimentos quando se utilizou CuI (10 mol%) como catalisador, na presença DMF como solvente, telureto vinílico, arílico ou alquinílico (0,5 mmol) e o iodeto acetilênico adequado (0,6 mmol).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Santa Maria, Setembro de 2008

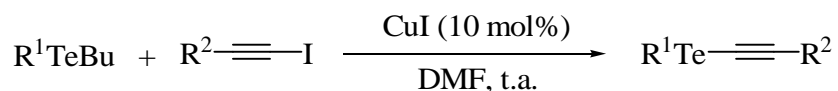
ABSTRACT

Title: **SYNTHESIS OF ALKYNYL VINYL TELLURIDES**

Author: Benhur de Godoi

Academic Advisor: Prof. Dr. Gilson Zeni

In this work, we have explored the CuI catalyzed cross-coupling reaction of vinyl-, alkynyl and aryltellurides with different alkynyl iodides using DMF as solvent and established a new class of tellurium compounds in good yields. The reaction proceeded clearly under mild reaction conditions (room temperature) and was sensitive to nature of catalyst and solvent.



R^1 = arila, vinila, alquinila

R^2 = *n*-C₄H₉, C₆H₅, CH₂OH, C(CH₃)₂OH, C(CH₂)₅OH

The careful analysis of the optimized reactions revealed that the optimum conditions for the coupling were found to be the use of vinyl, alkynyl or aryltelluride (0.5 mmol) and a alkynyl iodine (0.6 mmol), CuI (10 mol%), in DMF (5 mL), at room temperature. Using this reaction condition we are able to prepare the new tellurium compounds.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Master Dissertation in Chemistry
Santa Maria, September, 2008.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- d*- Deslocamento químico
°C- Graus Celsius
AIBN- 2,2'-Azobis-isobutironitrila
Ar- Arila
Bu- Butila
d- Dupleto
dba- Dibenzilideno acetona
dd- Duplo dupleto
DHP- Diidropirano
DIBALH- Hidreto de diisobutil alumínio
DME- 1,2-Dimetoxietano
DMF- *N,N*-Dimetilformamida
dppb- Bis(difenilfosfina) butano
dppe- Bis(difenilfosfina) etano
ddpf- Bis(difenilfosfina) ferroceno
Et- Etila
h- Horas
Hz- Hertz
Imid- Imidazol
J- Constante de acoplamento
m- Multipleteo
Me- Metila
mg- Miligrama
mL- Mililitro
Ph- Fenila
ppm- Partes por milhão
PPTS- Piridínio *p*-tolueno sulfonato
Py- Piridina
quart- Quarteto

quint- Quinteto

RMN ¹³C- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono Treze

RMN ¹H- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

sext- Sexteto

t- Tripleto

t.a. - Temperatura Ambiente

TBDMS / TBS- *t*-Butil-dimetil-silano

THF- Tetraidrofurano

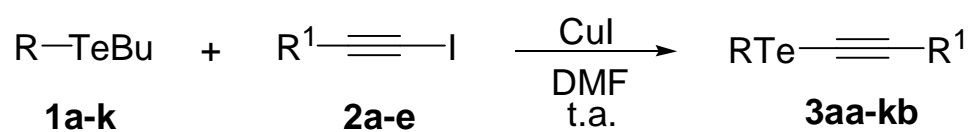
THP- Triidropirano

TMDA- *N,N,N,N*-Tetrametiletenodiamina

TMS- Tetrametil silano

OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é realizar a síntese de uma nova classe de compostos de telúrio, através da reação de acoplamento catalisada por CuI, de teluretos vinílicos, arílicos e alquinílicos com iodetos acetilênicos diferentemente substituídos (Esquema 1).



Esquema 1

Capítulo 1

Introdução e Revisão de Literatura

1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos de telúrio têm sido amplamente estudados, sendo assim objetos de livros¹ e artigos de revisão.² Dentre os compostos orgânicos de telúrio, os mais estudados são as espécies vinílicas de telúrio. Entre os estereoisômeros, o telureto vinílico Z tem sido mais o estudado como intermediário, devido à maior disponibilidade dessas espécies e por possuir um número maior de métodos de preparação em relação aos seus regioisômeros.³

Uma das mais importantes reações dos teluretos vinílicos é a de transmetalização.⁴ Os compostos vinílicos obtidos dessa maneira atuam como equivalentes de carbânions vinílicos, podendo reagir com diferentes eletrófilos, tais como: compostos carbonílicos,⁵ sistemas α , β -insaturados⁶ ou epóxidos.⁷

Por outro lado, os teluretos vinílicos vêm sendo amplamente aplicados em reações de acoplamento catalisadas por paládio.⁸ Nestas reações, os teluretos vinílicos reagem como vinil-carbocátions de forma semelhante, nas quais reagem haletos ou triflatos

¹ a) Petragnani, N. *Tellurium in Organic Synthesis; Best Synthetic Methods*; Academic Press: London, U. K., **1994**. b) Petragnani, N. In *Organotellurium Compounds in Organic Synthesis*; McKillop, A., Ed.; Pergamon Press: New York, **1994**; Vol. 11. c) Irgolic, K. J. *The Organic Chemistry of Tellurium*; Gordon and Breach Science Publisher: New York, **1974**. d) Irgolic, K. J. In *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie: Organo Tellurium Chemistry*, Vol E12b; Klamann, D., Ed. Georg Thieme: New York, **1990**.

² a) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373. b) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, *33*, 66. c) Vieira, M. L.; Zinn, F. K.; Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 586. d) Sadekov, I. D.; Rybalkina, L. E.; Movshovich, D. Y.; Bulgarevich, S. B.; Kogan, V. A. *Usp. Khim.* **1991**, *60*, 1229. e) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793. f) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897. g) Engman, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 274. h) Sadekov, I. D.; Bushkov, A. Ya.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 635. i) Petragnani, N. *Ann. NY Acad. Sci.* **1972**, *192*, 10. j) Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *103*, 91. l) Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *130*, 411. m) Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *203*, 367. n) Uemura, S. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1983**, *41*, 804. o) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1. p) Comasseto, J. V. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *67*, 183.

³ a) Zeni, G.; Barros, O. S. D.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Peppe, C. *Chem. Commun.* **2003**, *11*, 1258. b) Zeni, G.; Formiga, H. B.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1311. c) Barros, S. M.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1661. d) Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 211. e) Tucci, F. C.; Chieffi, A.; Comasseto, J. V.; Marino, J. P. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4975.

⁴ (a) Chieffi, A.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1995**, 671. (b) Marino, J. P.; McClure, M. S.; Holub, D. P.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664.

⁵ Barros, S. M.; Comasseto, J. V.; Barriol, J. N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7353.

⁶ Hihiro, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Miyoshi, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1187.

⁷ Marino, J. P.; Tucci, F. C.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1993**, 761.

⁸ Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731.

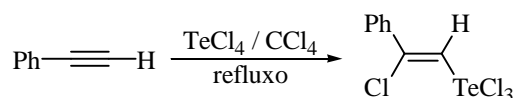
vinílicos em reações de acoplamento do tipo Sonogashira,⁹ Heck,¹⁰ Suzuki¹¹ e Stille,¹² utilizando sais paládio como catalisador.

2. SÍNTESE DE TELURETOS VINÍLICOS

Foram desenvolvidas diversas metodologias visando a obtenção de teluretos vinílicos. Estas metodologias envolvem espécies de telúrio eletrofílicas, nucleofílicas e também reações radicalares. A maioria destas metodologias está baseada na hidroteluração de compostos acetilênicos, reação que emprega os ânions organotelurolatos.

2.1. Reações de Compostos Acetilênicos com Espécies Eletrofílicas de Telúrio

A obtenção de tricloreto de viniltelúrio em altos rendimentos ocorre através da adição de tetracloreto de telúrio ao fenil- e difenilacetileno (Esquema 2). Esta foi a primeira metodologia de obtenção de espécies vinílicas de telúrio descrita na literatura.¹³



Esquema 2

Outros exemplos de adição de tetracloreto de telúrio a acetilenos terminais ou internos foram descritos com o objetivo de confirmar a configuração (*Z*) do aduto.¹⁴ Estudou-se, também, a reação de tricloreto de ariltelúrio com acetilenos terminais.¹⁵ Observou-se que a adição ocorre de maneira *syn*, levando ao dicloreto de ariltelúrio de configuração (*Z*), com o átomo de telúrio ligado ao carbono terminal da ligação tripla. Os

⁹ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.

¹⁰ Dieck, H. A.; Heck, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.

¹¹ Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749.

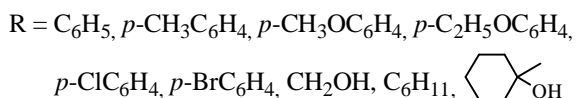
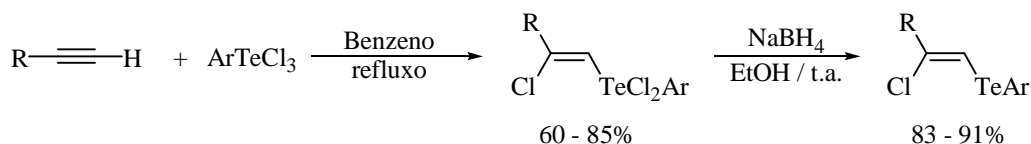
¹² Scott, W. J.; Peña, M. R.; Sward, K.; Stoessel, S. J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302.

¹³ Campos, M. M.; Petraghani, N. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 527.

¹⁴ Uemura, S.; Miyoshi, H.; Okano, M. *Chem. Lett.* **1979**, 1357.

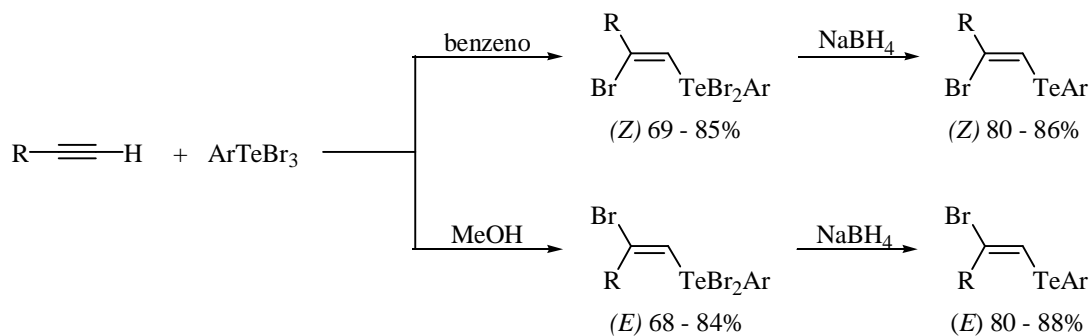
¹⁵ a) Comasseto, J. V.; Stefani, H. A.; Chieffi, A.; Schpector, J. Z. *Organometallics* **1991**, *10*, 845. b) Zeni, G.; Chieffi, A.; Cunha, R. L. O. R.; Zukerman-Shpector, J.; Stefani, H. A.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1999**, *18*, 803.

dicloretos de diorganoil telúrio (IV) foram reduzidos aos teluretos correspondentes, por reação com NaBH₄/EtOH (Esquema 3).



Esquema 3

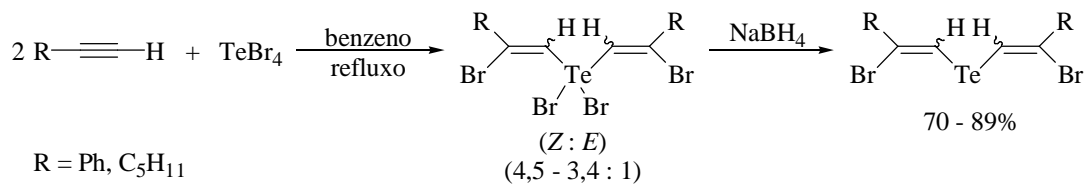
Da mesma forma que os tricloretos de ariltelúrio, os tribrometos de ariltelúrio e o tetrabrometo de telúrio também se adicionam em ligações triplas.^{16, 17} No caso dos tribrometos, o decurso estérico da reação depende do solvente utilizado.¹⁶ O uso de MeOH leva aos β-bromovinil ariltelúrio (*E*), enquanto que o isômero de configuração contrária (*Z*) é obtido pelo uso de benzeno (Esquema 4). A redução desses compostos com NaBH₄ leva aos teluretos correspondentes.



Esquema 4

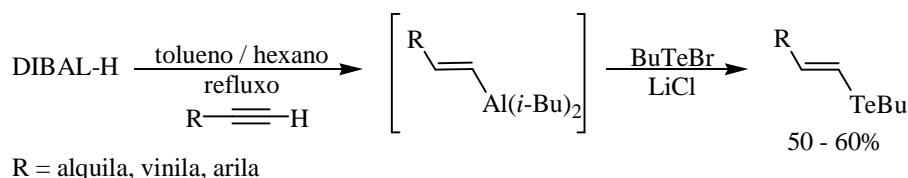
O uso de tetrabrometo de telúrio leva à formação dos dibrometos de bis(β-bromovinil) telúrio com alta estereosseletividade e com bons rendimentos. Esses compostos também forneceram os teluretos correspondentes por redução com NaBH₄ (Esquema 5).¹⁷

¹⁶ Huang, X.; Wang, Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7417.



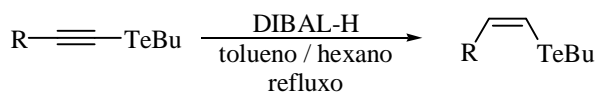
Esquema 5

Teluretos vinílicos com configuração *E* podem ser obtidos através da reação de acetilenos com DIBALH, seguidos da captura do intermediário de alumínio formado com brometo de butiltelurenila (Esquema 6).¹⁸



Esquema 6

Estes mesmos autores descreveram, ainda, a obtenção de teluretos vinílicos de configuração (*Z*), através do tratamento de teluretos acetilênicos com DIBALH, seguido de hidrólise (Esquema 7).¹⁸



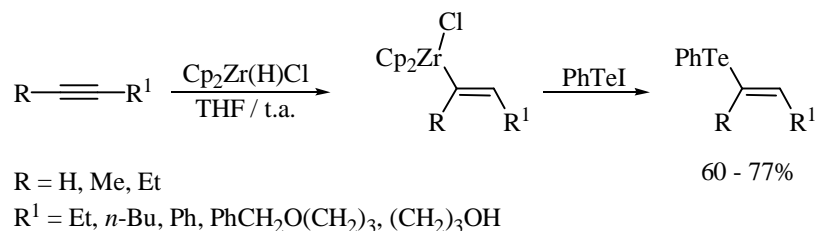
Esquema 7

Em outra metodologia, é possível obter, estereosseletivamente, teluretos vinílicos de configuração (*E*) através da hidrozirconação de compostos acetilênicos com o reagente de Schwartz [Cp₂Zr(H)Cl], seguida da adição de iodeto de feniltelurenila (Esquema 8).¹⁹

¹⁷ Stefani, H. A.; Petragani, N.; Schpector, J. Z.; Dornelles, L.; Silva, D. O.; Braga, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 127.

¹⁸ Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, 51, 12971.

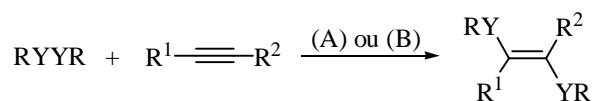
¹⁹ a) Sung, J. W.; Lee, C. W.; Oh, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1503. b) Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Gerrero, P. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7623.



Esquema 8

2.2. Reações de Compostos Acetilênicos com Espécies Radicais de Telúrio

A fotólise ou termólise de disselenetos e diteluretos de diorganoíla, na presença de um acetileno, resulta na adição de dois radicais [RY•] à ligação tripla, levando aos produtos 1,2-bis-organoilcalcogeno alquenos correspondentes, preferencialmente com configuração *E* (Esquema 9).²⁰



(A) Y = Se, Te: luz visível: alquinos terminais ou substituídos
 UV próximo: alquinos elétron deficientes ou conjugados

(B) Y = Se: 150 - 170°C

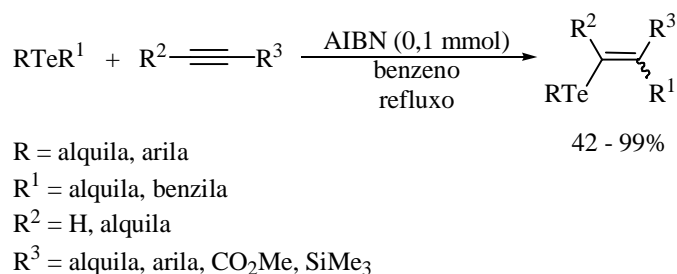
Esquema 9

Na presença de uma quantidade catalítica de um iniciador radicalar como AIBN, teluretos de diorganoíla adicionam-se a acetilenos, levando a misturas de teluretos vinílicos *E* e *Z*.²¹ A quebra da ligação dos teluretos ocorre, exclusivamente, na ligação Csp³-Te, e a

²⁰ a) Ogawa, A. J. *Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 869. b) Back, T. G.; Krishna, M. V. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2533. c) Ogawa, A. J.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5721. d) Ogawa, A. J.; Takami, N.; Yokoyama, H.; Sekiguchi, M.; Kuniyasu, H.; Ryu, L.; Sonoda, N. *Chem. Lett.* **1991**, 2241. e) Ogawa, A. J.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayahi, R.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1748. f) Ogawa, A. J.; Yokoyama, K.; Obayashi, T.; Han, L. B.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron* **1993**, 49, 1177.

²¹ a) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A. J.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7591. b) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A. J.; Sonoda, N. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **1992**, 67, 243.

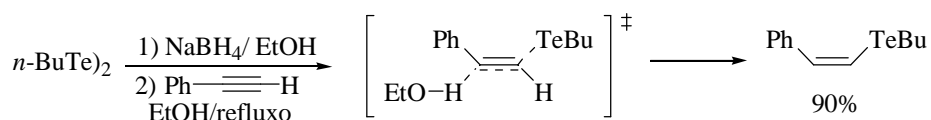
reação em cadeia é iniciada com a adição deste radical à ligação tripla do acetileno (Esquema 10).



Esquema 10

2.3. Reações de Compostos Acetilênicos com Espécies Nucleofílicas de Telúrio

Ânions organotelurolos podem se adicionar a acetilenos. Nessa reação, o ânion butiltelurolo (gerado a partir da reação entre ditelureto de dibutila com borohidreto de sódio em etanol) foi adicionado ao fenilacetileno (Esquema 11).^{3d} Esta adição ocorre de maneira *anti*, levando ao produto com configuração *Z*, em que o átomo de telúrio adiciona-se no carbono terminal de arilacetilenos, sendo o mecanismo desta reação elucidado em publicação recente.²²

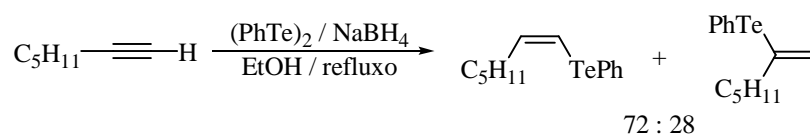


Esquema 11

Os compostos acetilênicos alquil substituídos forneceram misturas de regioisômeros, em que se observa ser a regioquímica de adição sensível a fatores estéricos e eletrônicos (Esquema 12).²³

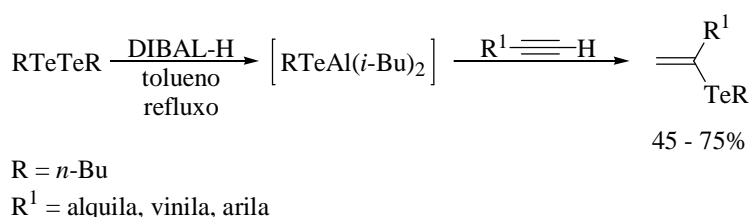
²² Marino, J. P.; Nguyen H. N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6291.

²³ Comasseto, J. V. *Reviews on Heteroatom Chem.*, Shigeru Oae, Ed. MYU, Tokio, **1993**, *9*, 61.



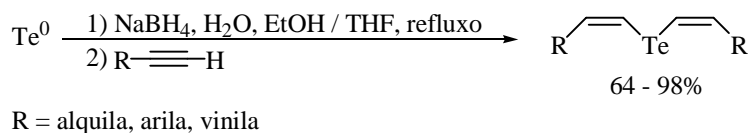
Esquema 12

Metodologias adicionais foram desenvolvidas para a reação de hidroteluração de acetilenos. Alquil-teluro etilenos 1,1 substituídos podem ser preparados a partir da adição de telurolatos de diisobutil alumínio a acetilenos terminais (Esquema 13).¹⁸



Esquema 13

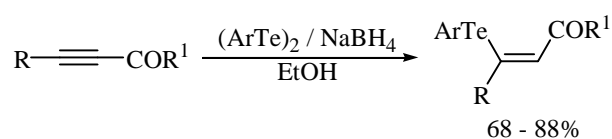
Um método de aplicação geral utiliza o sistema Te⁰ / NaBH₄ / NaOH / EtOH / H₂O para gerar o ânion telurolato e reagir com acetilenos na preparação de teluretos de *Z,Z*-vinila (Esquema 14).^{3c}



Esquema 14

Ânions ariltelurolatos efetuam adições 1,4 a acetilenos contendo grupos retiradores de elétrons, tais como cetonas acetilênicas, aldeídos e ésteres, fornecendo os teluretos vinílicos correspondentes de configuração (*Z*) de maneira estereoespecífica (Esquema 15).²⁴

²⁴ a) Gusarova, N. K.; Tatarinova, A. A.; Sinegovskaya, L. M. *Sulfur Rep.* **1991**, *11*, 1. b) Buzilova, S. R.; Sadekov, I. D.; Lipovich, T. L.; Fillipova, T. M., Vereschchagin, L. I. *J. Gen. Chem. USSR* **1977**, *47*, 1828. c) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *Nippon Kagaku Kaishi* **1987**, 1508. d) Proidakov, A. G.; Kalabin, G. A.; Buzilova, S. R.; Verechchagin, L. I.; Panov, A. M.; Ratovskii, G. V. *J. Org. Chem. USSR* **1981**, *17*, 2157.



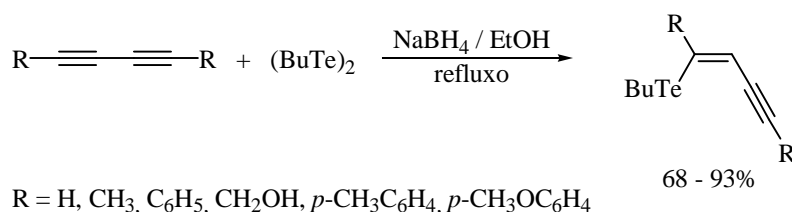
R = H, *n*-Bu, Ph

R¹ = Ph, H, OEt, OMe

Ar = Ph, *p*-MeOC₆H₄, *p*-MeC₆H₄

Esquema 15

A reação de hidroteluração de acetilenos também foi usada para a síntese de 1-butilteluro-1,4-bis(organoil)but-1-en-3-inos (Esquema 16).²⁵ Nesta reação, o ditelureto de dibutila foi tratado com NaBH₄/EtOH e, na presença de 1,4-bis-(organoil)-1,3-butadiinos, forneceu os produtos correspondentes. Apenas o produto de configuração (*Z*) foi obtido como resultado da adição *anti* do ânion butilteluroolato, ao carbono 1 da ligação tripla de diinos simétricos.

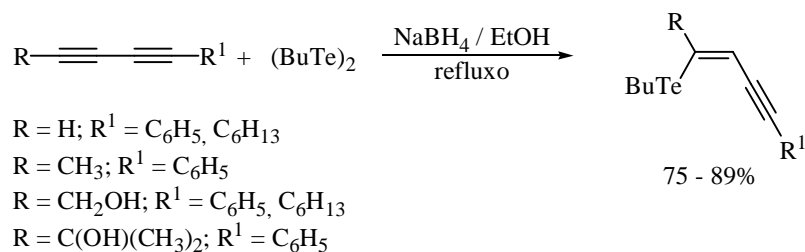


Esquema 16

No caso de diinos não-simétricos, utilizados na síntese de 1-butilteluro-1,4-bis(organoil)but-1-en-3-inos, fatores estéricos e eletrônicos são determinantes para a reatividade da ligação tripla carbono-carbono (Esquema 17).²⁶ Foi estabelecida a seguinte ordem de reatividade das ligações triplas: terminal > derivados de álcool propargílico > alquil substituídos > aril substituídos.

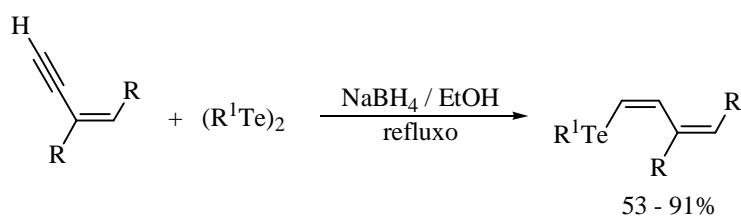
²⁵ Comasseto, J. V.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2261.

²⁶ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. *Tetrahedron* **1995**, 51, 9839.



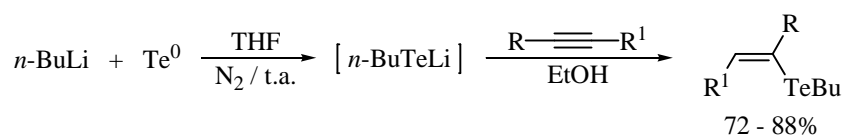
Esquema 17

A reação de hidroteluração foi utilizada para preparar 1-(organoteluro)-1,3-butadienos, através da adição de NaBH₄ a uma mistura de eninos conjugados e um ditelureto de dialquila ou diarila, com estereoquímica (Z) da ligação dupla formada (Esquema 18).^{3c}



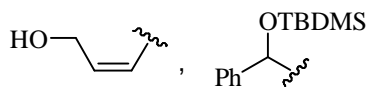
Esquema 18

Ânions organotelurolos também podem ser preparados *in situ* a partir de *n*-BuLi e telúrio elementar, evitando-se, assim, a preparação do ditelureto de dibutila (Esquema 19).^{3b}



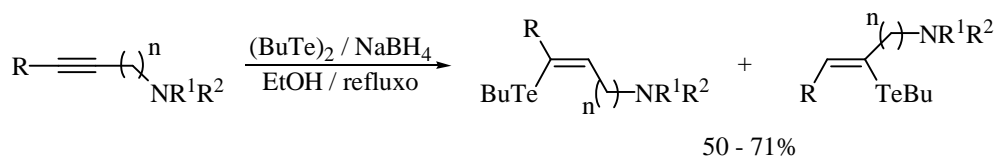
R = H, Ph, CH₂OH

R¹ = Ph, $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \equiv \text{C} \end{array}$ - Ph, $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \equiv \text{C} \end{array}$ - CH₂OH



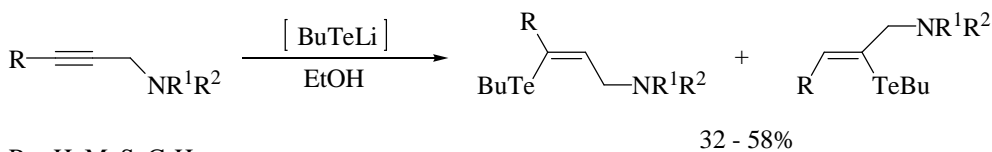
Esquema 19

Recentemente nosso grupo de pesquisa descreveu a reação de hidroteluração de aminas acetilênicas. Nessa reação, o ânion butilteluroolato [gerado *in situ*, tanto pela reação do (BuTe)₂ com NaBH₄ em EtOH, quanto pela reação de telúrio elementar com *n*-BuLi em THF] foi adicionado a diferentes aminas acetilênicas, obtendo-se os teluretos vinílicos correspondentes (Esquemas 20 e 21).^{3a}



R = H, MeS, BuSe, C₄H₉
 R¹ = H, C₂H₅, ciclo-(CH₂)₄, ciclo-(CH₂)₅,
 (CH₂)₂O(CH₂)₂
 R² = H, CH₃, C₂H₅

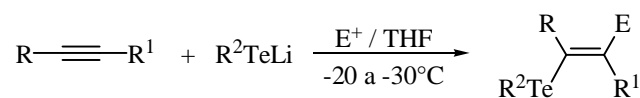
Esquema 20



R = H, MeS, C₄H₉
 R¹ = H, C₂H₅, ciclo-(CH₂)₅, (CH₂)₂O(CH₂)₂
 R² = H, C₂H₅

Esquema 21

A adição nucleofílica de ânions de telúrio a acetilenos, contendo grupos retiradores de elétrons, foi recentemente descrita por Marino e colaboradores.²² A adição régio e estereoespecífica de ânions organoteluroatos, em acetilenos contendo grupamentos retiradores de elétrons, fornecem os respectivos ânions vinílicos intermediários. Posterior adição de eletrófilos apropriados leva à formação de alcenos tri- e tetrassubstituídos (Esquema 22).



R = H, Me

R¹ = grupos retiradores de elétrons (ésteres, sulfóxidos, sulfonas)

R² = *n*-Bu, Ph

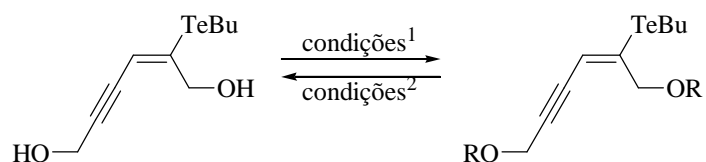
E⁺ = aldeídos, cetonas

Esquema 22

3. ESTABILIDADE DA LIGAÇÃO C-Te DE TELURETOS VINÍLICOS

3.1. Teluretos Vinílicos em Reações de Proteção e Desproteção

Estudos com o objetivo de avaliar a estabilidade da ligação C-Te de teluretos vinílicos, frente a algumas transformações utilizadas em síntese orgânica, foram realizados (Esquema 23).²⁷ Observou-se que, para o caso de proteção e desproteção de álcoois, não houve a clivagem da ligação C-Te, e a estereoquímica da ligação dupla se manteve inalterada.



condições¹: a) DHP / PPTS, CH₂Cl₂; R = THP; 82%

b) TBDMSCl, imidazol; R = TBDMS; 90%

c) Ac₂O / Py; R = Ac; 90%

condições²: a) PPTS / EtOH; R = H; 80%

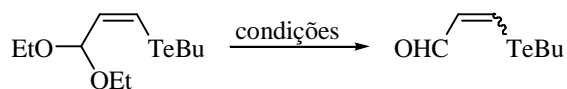
b) CsF / MeOH; 55°C; R = H; 85%

c) K₂CO₃ / MeOH, H₂O; R = H; 90%

Esquema 23

²⁷ Rahmaier, L. H. S.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1997**, *16*, 651.

Quando esses teluretos foram submetidos a reações de hidrólise, oxidação e redução, a ligação C-Te também se manteve inalterada; porém, observou-se a isomerização da ligação dupla carbono-carbono (Esquema 24).²⁷

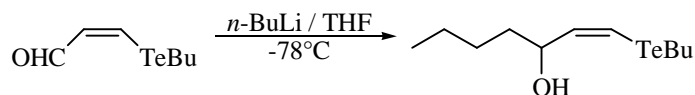


condições: a) PTSA / acetona; 86% (*Z:E* 3.3:1)
 b) PPTS / EtOH; 83% (*Z:E* 4.5:1)
 c) SiO₂ / hexano; 91%; (*Z:E* 8:1)

Esquema 24

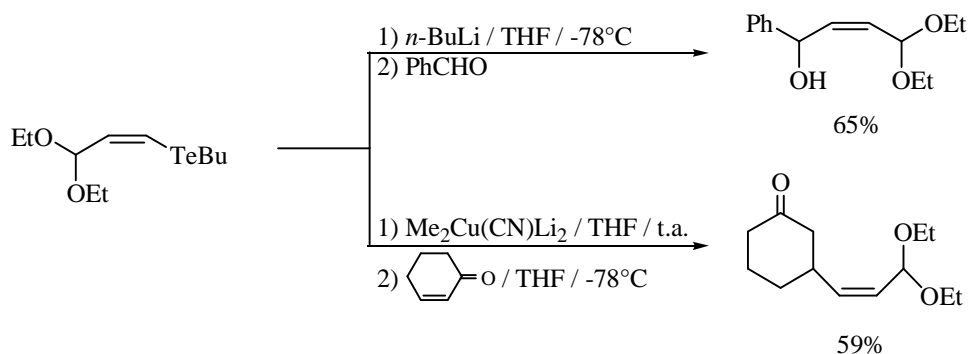
3.2. Seletividade de um Organólítio entre Adição à Carbonila e Transmetalção Te/Li

A adição de *n*-BuLi ao telureto vinílico, funcionalizado com um grupamento aldeído, fornece o álcool alílico como produto principal, resultante da adição do *n*-BuLi à carbonila do aldeído (Esquema 25). Neste caso, não se observa a transmetalção Te/Li.²⁷



Esquema 25

A transmetalção ocorreu, no entanto, quando o telureto mostrado no esquema 26 foi previamente protegido na forma de cetal, fornecendo, assim, o álcool alílico em 65% de rendimento. Quando este telureto foi tratado com cuprato de ordem superior, também foi observada a transmetalção e posterior adição 1,4 do cuprato vinílico a carbonilas α,β insaturadas (Esquema 26).

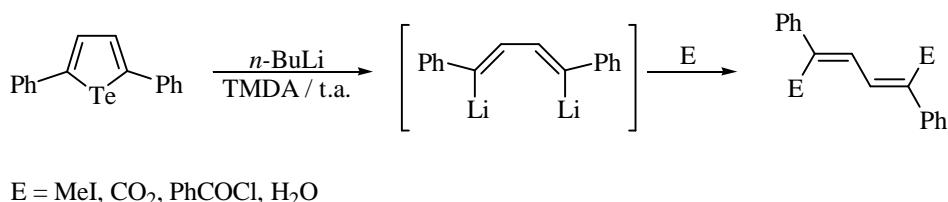


Esquema 26

4. TELURETOS VINÍLICOS ATUANDO COMO EQUIVALENTES SINTÉTICOS DE CARBÂNIONS VINÍLICOS

Os teluretos vinílicos podem ser transmetalados, levando aos compostos vinil-lítio correspondentes. A captura deste intermediário formado com eletrófilos leva à obtenção de alquenos funcionalizados.

O primeiro exemplo de reação de troca Li/Te de um telureto vinílico foi a reação do 2,5-difeniltelurofeno com *n*-BuLi, levando ao intermediário 1,4-dilítio-1,4-difenilbuta-1,3-dieno. Este foi capturado *in situ* com alguns eletrófilos, levando aos dienos substituídos com retenção de configuração (Esquema 27).²⁸

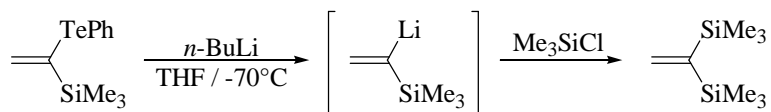


Esquema 27

Mais tarde, foi relatada, a conversão de 1-fenilteluro-1-trimetilsilieteno em 1,1-sililcetenacetato, via transmetalção com *n*-BuLi (Esquema 28).²⁹

²⁸ Luppold, M.; Müller, E.; Winter, W. Z., *Naturforsch.* **1976**, 31b, 1654.

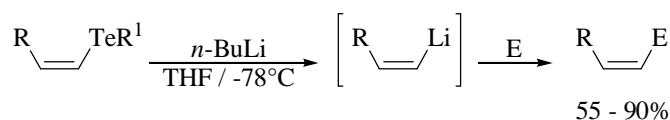
²⁹ Kauffmann, T. *Angew. Chem.* **1982**, 94, 401.



Esquema 28

Os teluretos de aril-vinila levam à mistura de produtos, uma vez que a ligação Ar-Te e vinil-Te são transmetaladas na reação com *n*-BuLi, levando aos compostos de aril- e vinil-lítio. Entretanto, os teluretos de vinil-butila levam somente à formação dos compostos de vinil-lítio.

As reações são estereoespecíficas, levando aos produtos com retenção da geometria da ligação dupla. Neste contexto, é importante destacar que os teluretos vinílicos preparados através da adição *anti* de teluróis a alquinos exibem configuração *Z* e geram compostos vinil-lítio de configuração *Z* (Esquema 29).



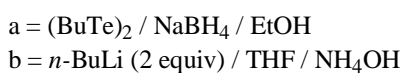
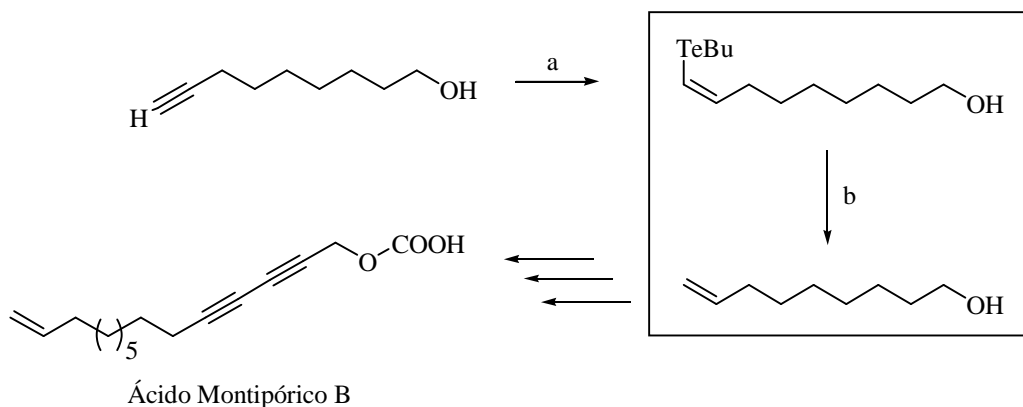
R = THPOCH₂, H, Ph, alquila

E = brometos de alquila, aldeídos, cetonas, cloretos de acila, CO₂

Esquema 29

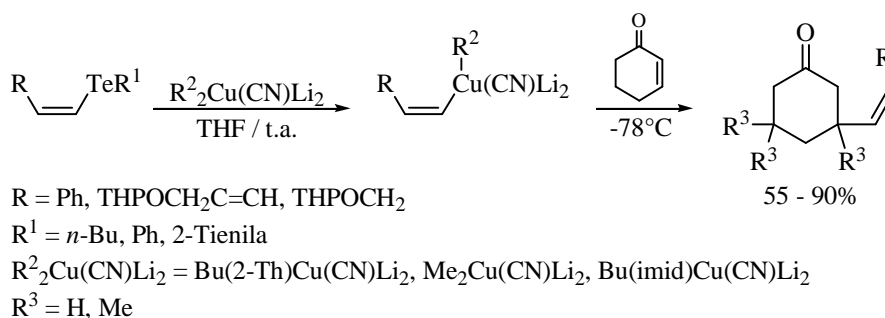
Esta importante metodologia de transmetalização de espécies vinílicas foi recentemente utilizada com sucesso, na síntese de produtos naturais. Na síntese do ácido montipórico B, pode-se observar a formação da ligação dupla terminal desejada, via hidroteluração de um acetileno, seguida de transmetalização com *n*-BuLi e protonação (Esquema 30).³⁰

³⁰ Stefani, H. A.; Costa, I. M.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9215.



Esquema 30

Os teluretos vinílicos podem ser transmetalados com cianocupratos de lítio de ordem superior para fornecer os cianocupratos vinílicos, com retenção da geometria da ligação dupla. Posterior captura desses intermediários com enonas não-impedidas³¹ e impedidas,³² leva às cetonas β-vinil substituídas em bons rendimentos (Esquema 31).

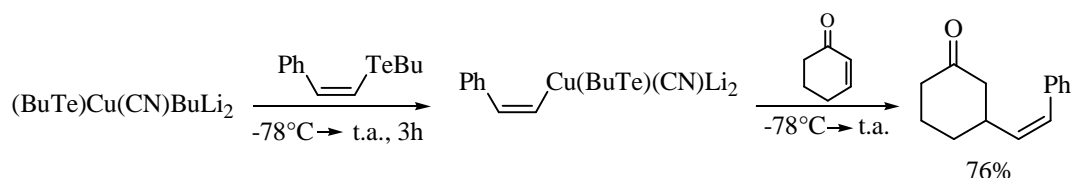


Esquema 31

³¹ a) Comasseto, J. V.; Berriel, J. *Synth. Commun.* **1990**, 20, 1681. b) Tucci, F. C; Chieffi, A.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5721.

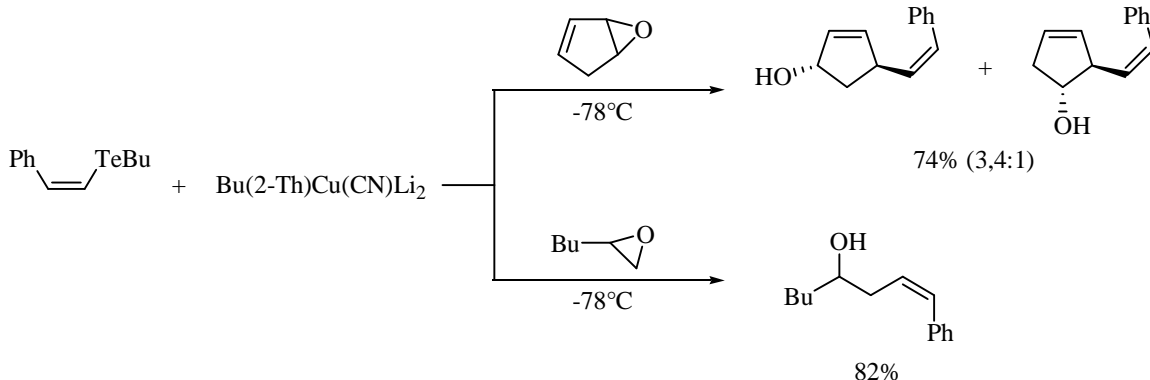
³² Araujo, M. A.; Barrientos-Astigarraga, R.E ; Ellensohn, R. M. ; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5115.

Estudos recentes mostram a possibilidade da utilização de teluretos alquílicos como ligantes não-transferíveis na utilização dessas espécies de organocuprato, em adições 1,4 a enonas (Esquema 32).³³



Esquema 32

Esses organocupratos vinílicos também podem reagir com epóxidos simples e epóxidos alílicos, levando à formação de álcoois homoalílicos e álcoois alílicos, respectivamente.²⁹ Os produtos dessas reações são compostos bastante úteis em síntese orgânica (Esquema 33).³⁴



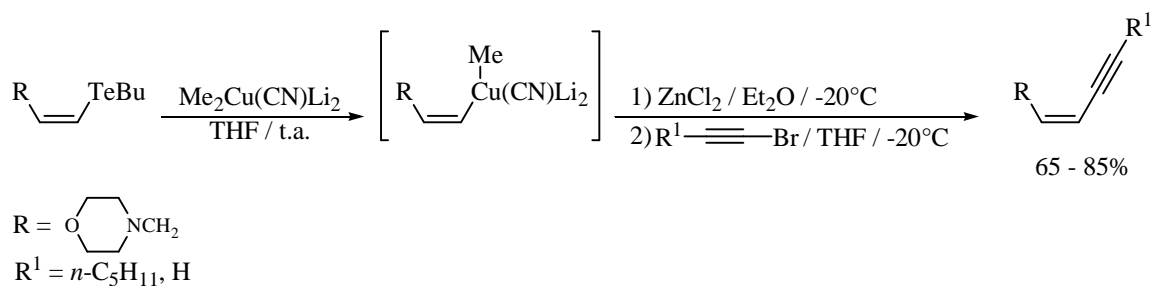
Esquema 33

Outra aplicação recente dos cianocupratos vinílicos é a sua reação com bromoalquinos, gerando sistemas conjugados (*Z*)-enínicos (Esquema 34) e (*Z*)-enediínicos (Esquema 35).³⁵

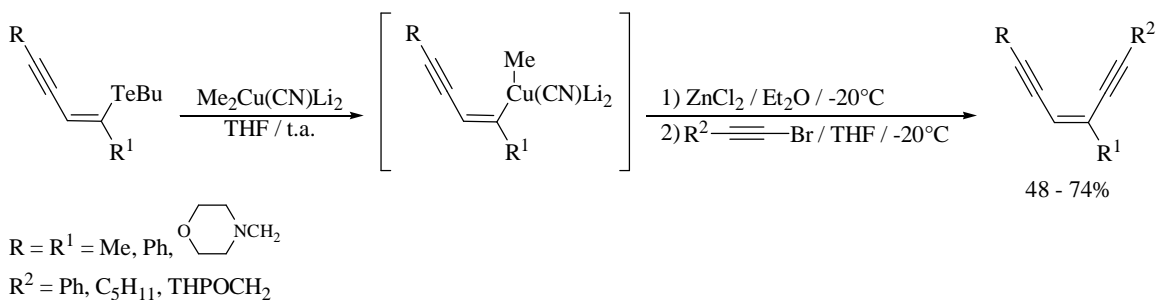
³³ Zimm, F. K.; Ramos, E. C.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2415.

³⁴ Corey, E. J.; Cheng, X. M. *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley: New York, **1989**.

³⁵ Araujo, M. A.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1995**, 1145.

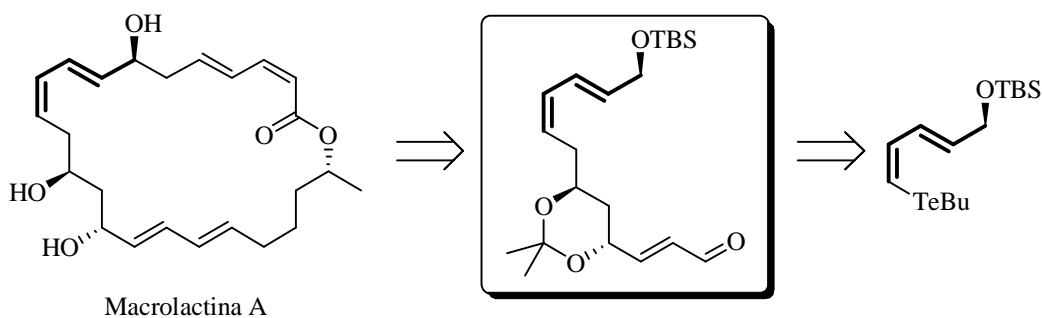


Esquema 34



Esquema 35

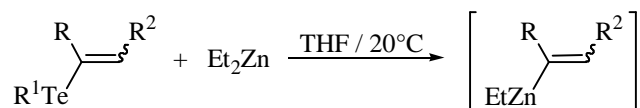
Uma aplicação desses vinil-cianocupratos intermediários pode ser vista na síntese de macrolactinas, as quais apresentam atividade antiviral. O esquema 36 mostra o fragmento da macrolactina A, construído utilizando-se um cianocuprato vinílico, gerado a partir de uma espécie vinílica de telúrio.³⁶



Esquema 36

³⁶ Marino, J. P.; McClure, M.; Holub, D.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664.

Teluretos vinílicos podem também ser transmetalados com reagentes de zinco, levando aos compostos vinil-zinco correspondentes (Esquema 37).³⁷



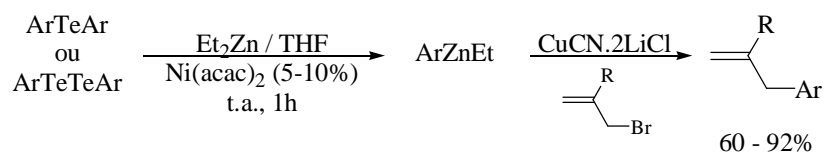
R = Ph, Me₃Si, CO₂Et

R¹ = *n*-Bu, Ph

R² = *t*-Bu, *i*-Pr

Esquema 37

Diaril teluretos e diaril diteluretos, quando tratados com dietil zinco em quantidades catalíticas de Ni(acac)₂, levam à formação de zincatos arílicos. Estes intermediários quando transmetalados com CuCN.2LiCl, podem reagir com brometos alílicos em bons rendimentos (Esquema 38).³⁸



Ar = *p*-MeOC₆H₄, Ph, *p*-PhC₆H₄, *p*-Me₂NC₆H₄,
p-BrC₆H₄, 3-tienila, 2-tienila

R = CO₂Et, H, Br

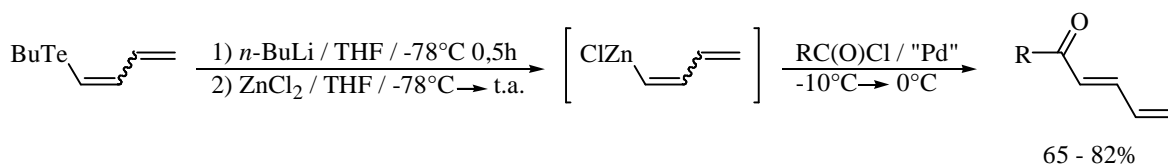
Esquema 38

Teluretos vinílicos podem ser tratados com *n*-BuLi, sendo o intermediário formado transmetalado com cloreto de zinco, levando à formação do reagente orgânico de zinco intermediário. Estes intermediários podem reagir com cloretos de acila, em presença de quantidades catalíticas de sais de paládio, com a formação de dienonas de configuração *E* (Esquema 39).³⁹

³⁷ Terao, J.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4741.

³⁸ Stüdemann, T.; Gupta, V.; Engman, L.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1005.

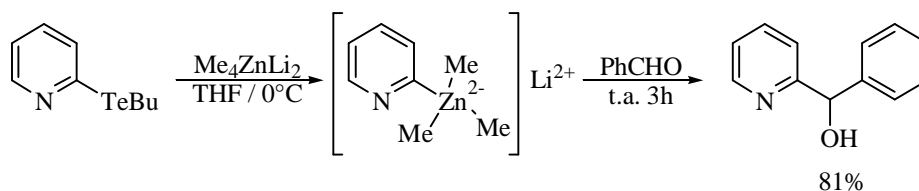
³⁹ Huang, Y.; Mo, X. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1945.



R = Ph, *p*-ClC₆H₄, *m*-MeOC₆H₄, 2-furila, C₁₀H₂₁

Esquema 39

Butilteluropiridinas podem ser transmetaladas com Me₄ZnLi₂, levando a formação de 2-piridinil zincatos intermediários. Estes intermediários podem reagir com benzaldeído, tendo como produto de reação o (2-piridinil)fenil metanol (Esquema 40).⁴⁰



Esquema 40

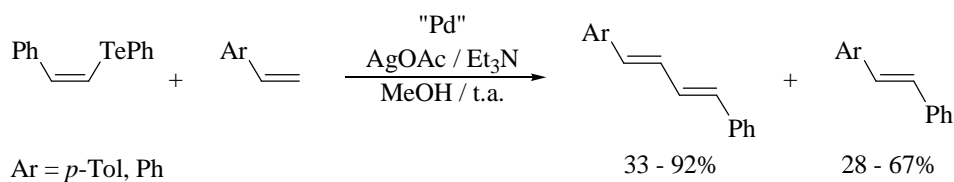
5. TELURETOS ATUANDO COMO EQUIVALENTES SINTÉTICOS DE CARBOCÁTIONS VIA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO

5.1. Via Reação de Heck

O acoplamento, envolvendo teluretos vinílicos e alcenos na presença de AgOAc/Et₃N em metanol e uma quantidade catalítica de PdCl₂ ou Pd(OAc)₂, foi descrito por Uemura e colaboradores.⁴¹ Os 1,3-dienos foram obtidos em bons rendimentos e são resultado da reação de acoplamento dos grupamentos fenila e estirila do telureto vinílico (Esquema 41).

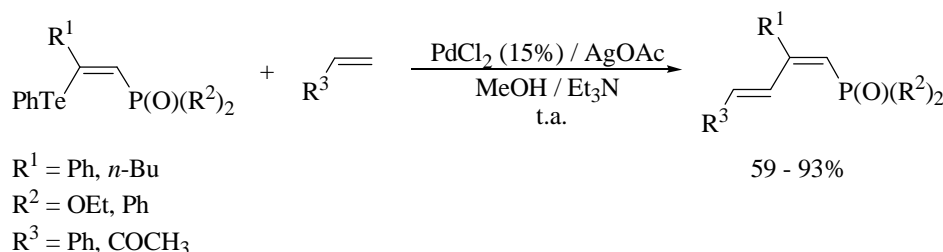
⁴⁰ Uchiyama, M.; Kameda, M.; Mishima, O.; Yokoyama, N.; Koike, M.; Kondo, Y.; Sakamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4934.

⁴¹ a) Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 197. b) Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 335.



Esquema 41

Compostos 1,3-dieno fosforados podem ser preparados através da reação de acoplamento entre β -fenilteluro-vinilfosfonatos ou -vinilfosfinóxidos com alquenos, na presença de quantidades catalíticas de PdCl₂, utilizando-se AgOAc como agente oxidante e MeOH como solvente, à temperatura ambiente, conforme esquema 42.⁴²



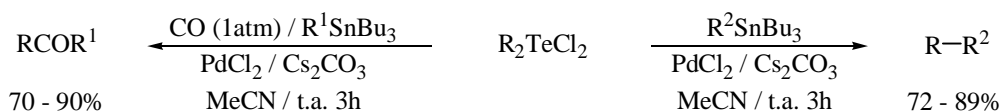
Esquema 42

5.2. Via Reação de Stille

Dicloreto de diorganoil telúrio (IV) também podem reagir com organoestanas, na presença de PdCl₂ em acetonitrila, dando origem ao produto de acoplamento em bons rendimentos (Esquema 43).⁴³ Esta reação, quando realizada com monóxido de carbono (1 atm), sob as mesmas condições, leva ao produto de carbonilação com rendimentos de 70 a 90 %.

⁴² Braga, A. L.; Rhoden, C. B.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 35.

⁴³ Kang, S-K.; Lee, S-W.; Ryu, H-C. *Chem. Commun.* **1999**, 2117.

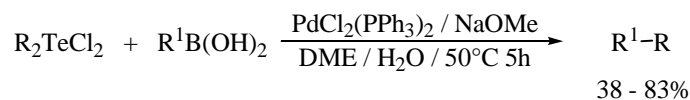


R = Ph, *p*-MeOC₆H₄, (*Z*)-PhCH=CH
 R¹ = Ph, 2-furila, 2-tienila, (*E*)-PhCH=CH
 R² = 2-furila, 2-tienila, (*E*)-PhCH=CH

Esquema 43

5.3. Via Reação de Suzuki

Dicloreto de diorganoil telúrio (IV) também podem participar de reações de acoplamento tipo Suzuki. Estas reações foram realizadas mediante acoplamento dos dicloreto de diorganoiltelúrio (IV) com ácidos organoborônicos, catalisadas por paládio (Esquema 44).⁴⁴ Os produtos de acoplamento foram obtidos com rendimentos de 38 a 83%.



R = Ph, *p*-MeOC₆H₄
 (*Z*)-PhCH=CH
 R¹ = Ph, *m*-NO₂C₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃
p-ClC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄

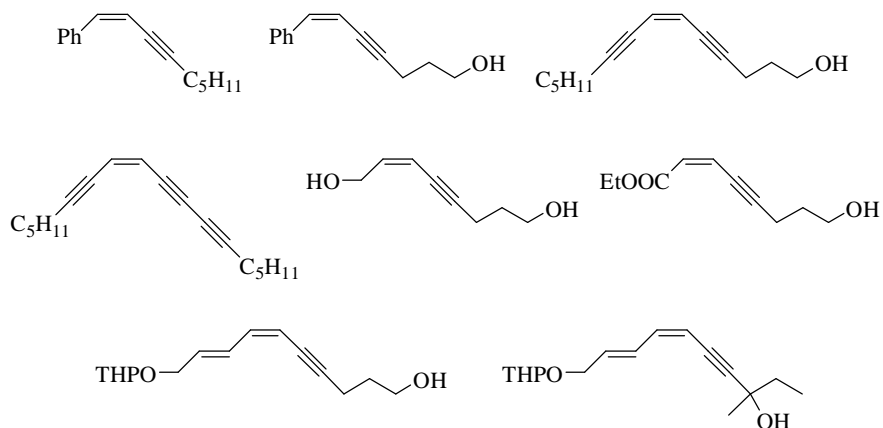
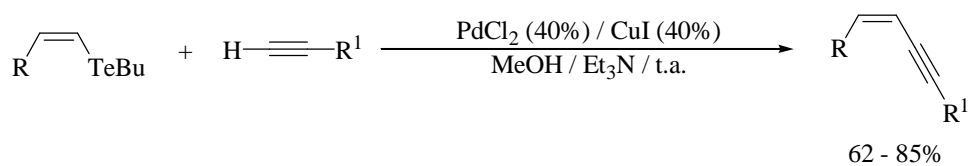
Esquema 44

5.4. Via Reação de Sonogashira

Recentemente, foi demonstrado, a possibilidade de obtenção de compostos enínicos e enediínicos conjugados, pelo acoplamento de um telureto vinílico com acetilenos terminais, em presença de cloreto de paládio, com total retenção da configuração da ligação dupla (Esquema 45).⁴⁵

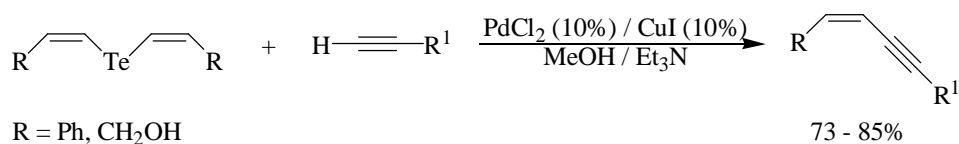
⁴⁴ Kang, S-K.; Hong, Y-T.; Kim, D-H.; Lee, S-H. *J. Chem. Research (S)* **2001**, 283.

⁴⁵ Zeni, G.; Comasseto, J, V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4619.



Esquema 45

(*Z*)-Teluretos de bis-vinila também sofrem reação de acoplamento com acetilenos terminais na presença de PdCl₂, à temperatura ambiente, tendo como resultado os (*Z*)-eninos desejados (Esquema 46).⁴⁶

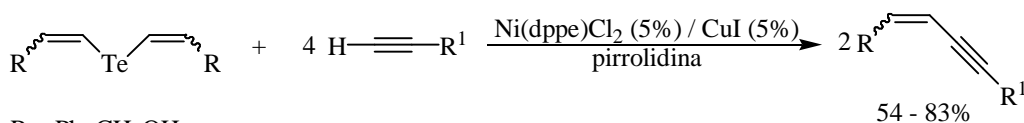


Esquema 46

Da mesma forma, os (*Z,Z*) e (*E,E*) teluretos divinílicos sofrem reação semelhante com acetilenos terminais na presença de catalisador de Ni (II) e CuI, à temperatura ambiente.⁴⁷ Os eninos (*Z*) e (*E*), assim obtidos, apresentam-se com completa retenção de configuração e em bons rendimentos (Esquema 47).

⁴⁶ Zeni, G.; Menezes, P. H.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2001**, 1473.

⁴⁷ Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.

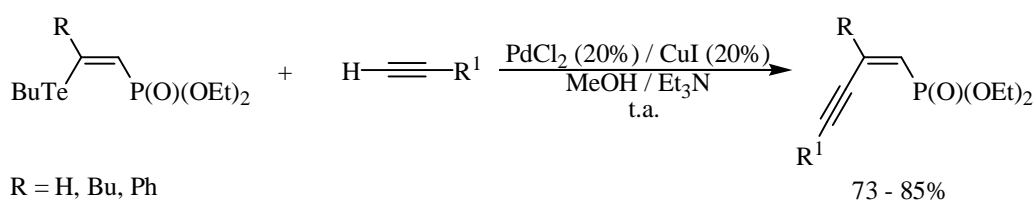


R = Ph, CH₂OH

R¹ = Ph, C₅H₁₁, CH₂OH, CH(CH₂)₂OH, C(CH₃)₂OH

Esquema 47

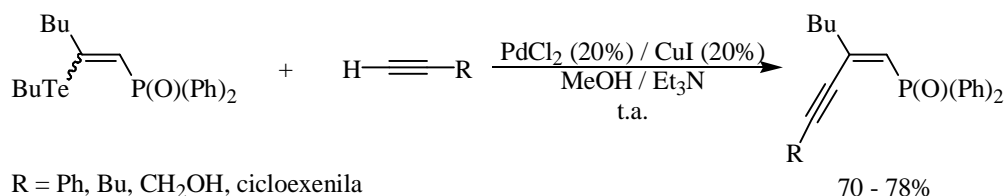
Recentemente, foram publicados dois trabalhos que tratam do acoplamento de β-organotelúrio vinilfosfonatos (Esquema 48)⁴⁸ e β-organotelúrio vinilfosfinóxidos (Esquema 49)⁴⁹ com acetilenos terminais, sob condições de catálise de paládio e CuI. Os eninofosfonatos e eninofosfinóxidos correspondentes foram obtidos com total retenção de configuração e em bons rendimentos.



R = H, Bu, Ph

R¹ = C₅H₁₁, Ph, CH₂OH, (CH₂)₃OH, —C≡C—C₆H₁₃

Esquema 48



R = Ph, Bu, CH₂OH, cicloexenila

Esquema 49

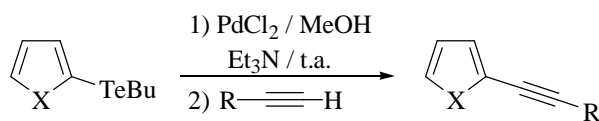
Outra aplicação direta de reações de acoplamento pode ser vista no esquema 50. Os derivados acetilênicos do furano⁵⁰ e do tiofeno⁵¹ foram obtidos em bons rendimentos, a partir dos teluretos correspondentes, utilizando PdCl₂ como catalisador.

⁴⁸ Braga, A. L.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C.; Moro, A. V.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8563.

⁴⁹ Braga, A. L.; Vargas, F.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4399.

⁵⁰ 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.

⁵¹ 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.

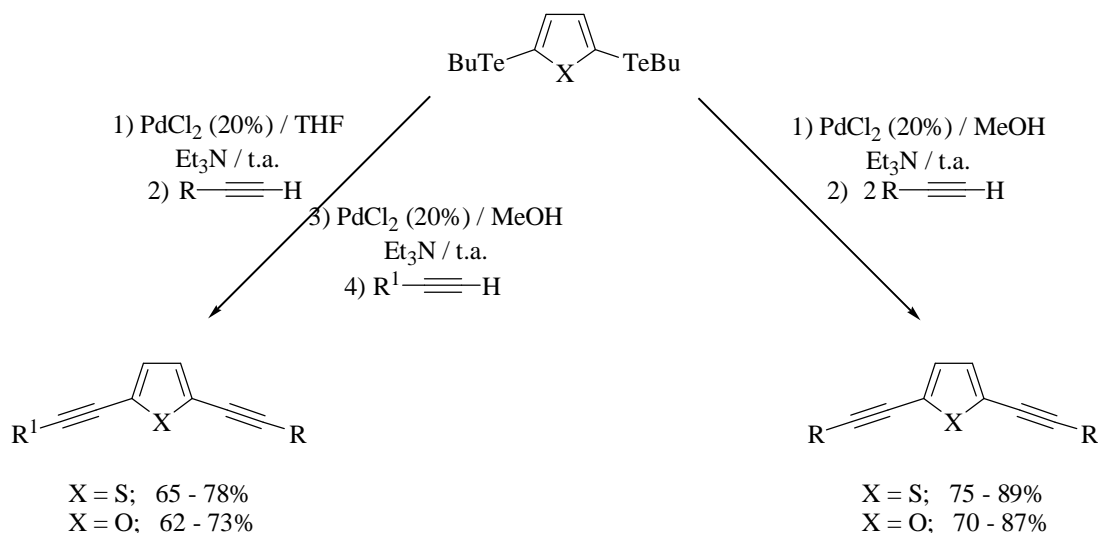


X = S; PdCl₂ (10 %): 73 - 85%

X = O; PdCl₂ (20%): 72 - 84%

Esquema 50

Em publicações recentes, utilizou-se o 2,5-bis-butiltelurotiofeno⁵² e o 2,5-bis-butiltelurofurano⁵³ em reações de acoplamento semelhantes às descritas anteriormente. Obtêm-se os acetilenos dissustituídos simétricos e não-simétricos em bons rendimentos (Esquema 51).

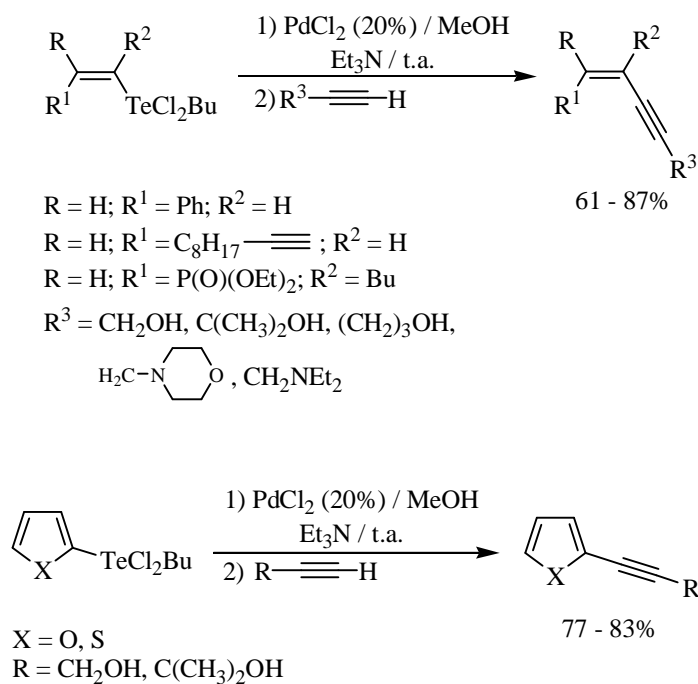


Esquema 51

Na utilização de dicloreto de diorganoil telúrio (IV), em reações de acoplamento catalisadas por paládio com acetilenos terminais, obtiveram-se compostos enínicos e enidiínicos (Esquema 52).⁵⁴

⁵² 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*, 685.

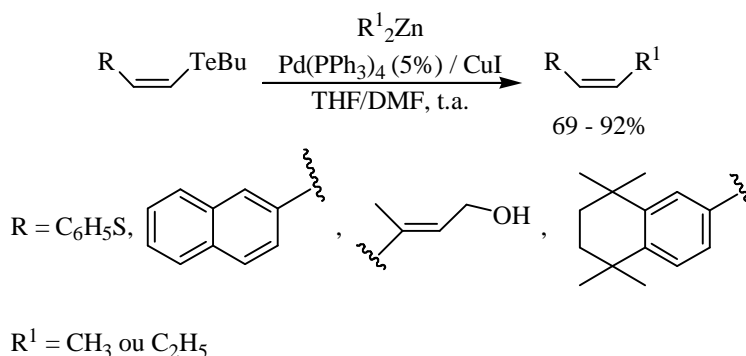
⁵³ Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Silva, D. O.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Rocha, J. B. T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1387.



Esquema 52

5.5. Via Reação de Negishi

O tratamento de teluretos vinílicos dissustituídos com dietil ou dimetilzinco, em presença de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ e CuI , leva à formação de uma nova ligação $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ com bons rendimentos e alta estereosseletividade (Esquema 53).⁵⁵

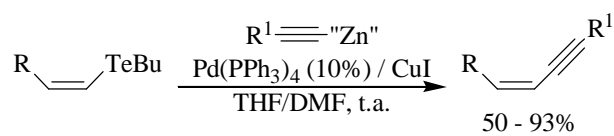


Esquema 53

⁵⁴ Braga, A. L.; Lüdtke, D.; Vargas, F.; Donato, R. K.; Siveira, C. S.; Stefani, H. A.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1779.

⁵⁵ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Marino, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 433.

Os mesmos autores descreveram, também, a possibilidade de se obter uma nova ligação Csp-Csp² pela reação entre o composto organotelúrio insaturado e alquinilzinco, catalisada por paládio (Esquema 54).⁵⁶



R = Arila, vinila

R¹ = C₆H₅, C₄H₉, (CH₃)₂NCH₂, (CH₃)₂C(OH)C,
(CH₃)₃Si, C₅H₁₁

Esquema 54

⁵⁶ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Marino, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 437.

Capítulo 2
Apresentação e Discussão dos Resultados

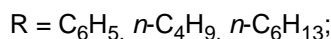
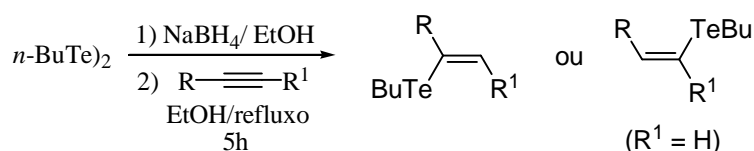
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Aqui, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no período de realização do mestrado. Primeiramente discutiremos a preparação dos principais materiais de partida. Posteriormente, abordaremos os resultados obtidos na síntese de compostos vinílicos, arílicos e alquinílicos de telúrio provenientes da reação de acoplamento catalisada por iodeto de cobre de teluretos vinílicos, arílicos e alquinílicos diferentemente substituídos com diferentes iodetos alquinílicos.

1. PREPARAÇÃO DE TELURETOS VINÍLICOS, ARÍLICOS E ALQUINÍLICOS

1.1. Preparação de Teluretos Vinílicos

Os teluretos vinílicos foram preparados a partir da reação de adição de espécies nucleofílicas de telúrio a acetilenos com diferentes substituintes. A reação de preparação desses compostos foi realizada pela adição de diferentes acetilenos a uma solução do ânion butilteluroolato [gerado *in situ* a partir de $n\text{-BuTe}$]₂ e NaBH_4 em etanol] sob atmosfera de argônio (Esquema 22). Sendo o mecanismo desta reação elucidado em publicação.

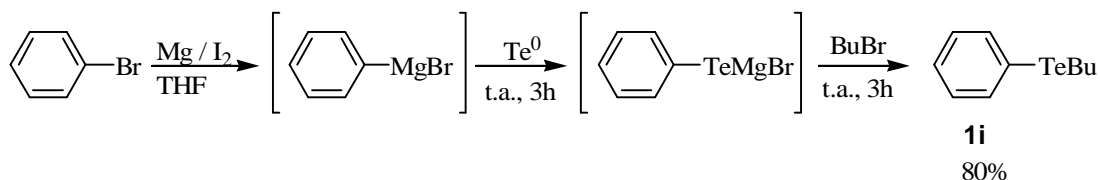


Esquema 22

1.2. Preparação do Telureto de Fenilbutila

O telureto de fenilbutila **1i** foi obtido através da reação de substituição nucleofílica no 1-bromobutano com o ânion fenilteluroolato, sob atmosfera de argônio. Este ânion é

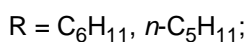
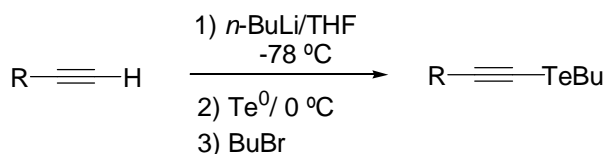
proveniente da reação de brometo de fenilmagnésio com telúrio elementar. O telureto arílico **1i** foi obtido com 80% de rendimento (Esquema 23).



Esquema 23

1.3. Preparação de Teluretos Alquinílicos

Os teluretos alquinílicos foram preparados através da reação de acetilenos terminais com *n*-BuLi a -78 °C gerando ânions acetiletos de lítio, seguido pela adição de Te⁰ a 0 °C formando o telurolato de lítio que por sua vez reage com 1-bromo-butano levando aos compostos desejados (Esquema 24).

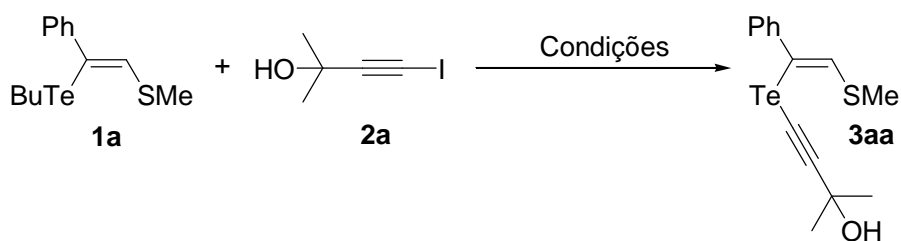


Esquema 24

2. REAÇÃO DE ACOPLAMENTO DE TELURETOS VINÍLICOS, ARÍLICOS E ALQUINÍLICOS COM IODETOS ALQUINÍLICOS

Com o objetivo de encontrar as melhores condições de reação para este acoplamento, desenvolvemos, inicialmente, um estudo sistemático a fim de determinar a melhor condição experimental para a obtenção dos compostos desejados. Para tanto, escolhemos o telureto vinílico **1a** e o iodeto alquinílico **2a** como substratos representativos para gerar o produto **3aa** (Tabela 1). Realizamos uma avaliação criteriosa da influência de parâmetros de reação, tais como, solvente, sais de cobre, ligantes e bases, cujo os resultados serão discutidos a seguir.

Tabela 1. Otimização das condições de reação.



#	Sal de Cobre(mol%)	Solvente	Ligante	Rend. (%) 3aa
1	Cu(OAc) ₂ (10)	DMF	-	42
2	CuBr ₂ (10)	DMF	-	72
3	CuCl ₂ (10)	DMF	-	55
4	Cu(acac) ₂ (10)	DMF	-	43
5	Cu(OTf) ₂ (10)	DMF	-	42
6	CuO _{nano} (10)	DMF	-	42
7	CuCl(10)	DMF	-	69
8	CuBr(10)	DMF	-	55
9	CuI(10)	DMF	-	96
10	CuCN(10)	DMF	-	61
11	CuI(10)	DMSO	-	52
12	CuI(10)	EtOH	-	36
13	CuI(10)	MeCN	-	45
14	CuI(10)	THF	-	34
15	CuI(10)	Hexano	-	40
16	CuI(10)	DMF	1,10-fenantrol.	86
17	CuI(10)	DMF	EDTA	42
18	CuI(10)	DMF	DMEDA	32
19	CuI(10)	DMF	TMEDA	75
20	CuI(10)	DMF	Bipiridina	-
21	CuI(1)	DMF	-	50
22	CuI(3)	DMF	-	65

Na primeira condição de reação testada, reagiu-se o telureto vinílico **1a** (1 equiv) com **2a** (1,2 equiv) em presença de Cu(OAc)₂ (10 mol%) como catalisador e utilizando DMF (5 mL) como solvente, sem a presença de ligante e sem a utilização de bases. Sob estas condições, o composto **3aa** foi identificado e quantificado em cromatografia gasosa com rendimento de 42%, após 6 horas de reação à temperatura ambiente (exemplo 1, tabela 1).

Uma vez que o resultado obtido não foi considerado satisfatório, resolvemos estudar a influência das espécies de sais de cobre nestas reações de acoplamento.

Diferentes sais de cobre foram testados, para a reação de acoplamento entre o substrato **1a** e o iodeto **2a** (exemplos 2-10), onde o CuI (10 mol%) mostrou-se mais efetivo para essas reações levando ao produto de acoplamento **3aa** em 96% de rendimento (determinado por CG) (exemplo 9).

Estudou-se, também, a influência do solvente para essas reações. Solventes como DMSO, EtOH, MeCN, THF e hexano levaram a um decréscimo no rendimento da reação (exemplos 11-15).

Fez-se, ainda, um estudo para verificar o efeito da presença de ligantes para estes acoplamentos, para tanto utilizou-se ligantes tais como, 1,10-fenantrolina, EDTA, DMEDA, TMEDA e Bipyridina, os quais não apresentaram influência considerável para a reação (exemplos 16-20).

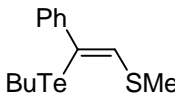
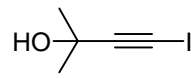
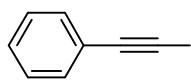
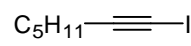
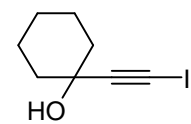
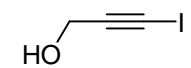
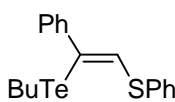
Como o CuI (10 mol%) provou ser o sal de cobre mais efetivo, procurou-se reduzir a quantidade do mesmo, o que levou a uma diminuição do rendimento da reação. A utilização de bases fez com que o rendimento da reação decaísse.

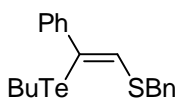
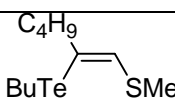
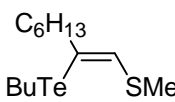
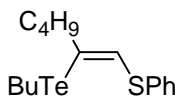
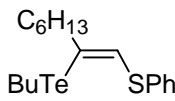
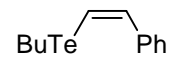
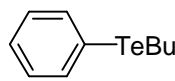
Assim, determinou-se que a melhor condição para este acoplamento se deu quando utilizou-se CuI (10 mol%) em presença de DMF como solvente, sem a utilização de ligante e base, gerando o produto de acoplamento **3aa** em 96% (Determinado por CG) (exemplo 9).

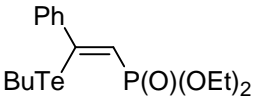
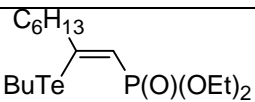
De posse da condição ótima para as reações, com a intenção de demonstrar a eficiência desta metodologia, estendeu-se esta reação de acoplamento para diferentes

teluretos vinílicos e arílicos, bem como para iodetos alquínlicos diferentemente substituídos apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Produtos de acoplamento obtidos pela reação dos teluretos **1a-k** com iodetos alquínlicos **2a-e**.

#	Telureto	Iodeto	Tempo (h)	Produto	Rend. (%)
	$\text{R-TeBu} + \text{R}^1\text{-}\equiv\text{-I} \xrightarrow[\text{DMF, t.a.}]{\text{CuI}} \text{RTe}\text{-}\equiv\text{-R}^1$				
	1a-k	2a-e		3aa-kb	
1			2	3aa	62
2	1a		2	3ab	40
3	1a		2	3ac	72
4	1a		4	3ad	52
5	1a		4	3ae	40
6		2a	6	3ba	44
7	1b	2b	6	3bb	48
8	1b	2c	6	3bc	43
9	1b	2d	6	3bd	40

					
10	1c	2a	5	3ca	47
11	1c	2b	4	3cb	54
12	1c	2c	4	3cc	60
<hr/>					
					
13	1d	2a	6	3da	30
14	1d	2b	6	3db	46
15	1d	2c	6	3dc	50
					
16	1e	2a	5	3ea	35
17	1e	2b	6	3eb	43
18	1e	2c	6	3ec	49
					
19	1f	2a	6	3fa	55
20	1f	2b	5	3fb	58
21	1f	2c	5	3fc	60
					
22	1g	2a	4	3ga	51
23	1g	2b	4	3gb	47
24	1g	2c	4	3gc	70
					
25	1h	2a	3	3ha	47
26	1h	2b	4	3hb	54
27	1h	2c	3	3hc	60
					

28	1i	2a	5	3ia	48
29	1i	2b	4	3ib	43
30	1i	2c	5	3ic	47
					
31	1j	2a	4	3ja	34
32	1j	2b	4	3jb	48
	<hr/> 				
33	1k	2b	4	3kb	44

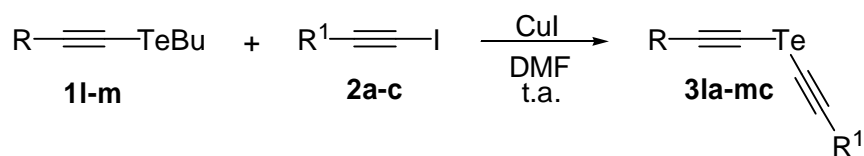
Analisando a tabela 2, observamos que os compostos **3aa-3kb** foram obtidos em rendimentos razoáveis, para as reações em que se utilizaram teluretos vinílicos e arílicos, com iodetos alquinílicos diferentemente funcionalizados. Os produtos foram purificados em coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando hexano e acetato de etila como eluentes em proporções variadas de acordo com a polaridade dos compostos.

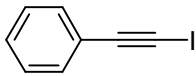
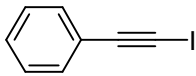
Primeiramente, testou-se a reatividade do telureto vinílico **1a** com $R = \text{Ph}$ e $R^1 = \text{SMe}$ frente a iodetos alquinílicos **2a-e** com diferentes substituintes, obtendo-se os produtos de acoplamento **3aa-3ae** satisfatoriamente (exemplos 1-5, tabela 2). Para os teluretos vinílicos **1b** e **1c** com $R^1 = \text{SPh}$ e $R^1 = \text{SBn}$ respectivamente, a reação mostrou-se igualmente eficaz (exemplos 6-12, tabela 2). A reação mostrou-se tolerável, também, quando se utilizou teluretos vinílicos com $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ou $R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ levando aos correspondentes produtos de acoplamento **3da-3gc** (exemplos 13-24, tabela 2). Nos exemplos 25-27 realizou-se a reação do telureto vinílico **1h** com $R = \text{Ph}$ e $R^1 = \text{H}$ e os iodetos **2a-c**, mostrando-se igualmente reativos.

O Telureto de Fenilbutila **1i** foi submetido à reação com os iodetos **1a-c** e demonstrou ser tolerante ao método levando aos produtos acoplados **1ia-ic** (exemplos 28-30). Nos exemplos 31-33 utilizou-se teluretos vinílicos com $R^1 = \text{P(O)(OEt)}_2$, os quais levaram aos respectivos produtos **3ja-3kb** em rendimentos semelhantes.

A fim de aumentar a abrangência dessa metodologia de acoplamento realizou a reação de teluretos alquinílicos **1l-m** com iodetos alquinílicos **2a-c** e os resultados estão expostos na tabela 3.

Tabela 3. Produtos de acoplamento obtidos pela reação de teluretos alquinílicos **1l-m** com iodetos alquinílicos **2a-c**.



#	Telureto	Iodeto	Tempo (h)	Produto	Rend. (%)
1	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TeBu}$ 1l	$\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ 2a	6	3la	25
2	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TeBu}$ 1l	 2b	5	3lb	39
3	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TeBu}$ 1l	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ 2c	5	3lc	30
4	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TeBu}$ 1m	$\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ 2a	6	3ma	40
5	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TeBu}$ 1m	 2b	6	3mb	36
6	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TeBu}$ 1m	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ 2c	6	3mc	35

Analisando a tabela 3, pode-se verificar que foi possível obter os produtos de acoplamento **3la-mc** a partir da reação entre os teluretos alquinílicos **1l-m** e os iodetos alquinílicos **2a-c** (exemplos 1-6, tabela 3), em rendimentos semelhantes aos obtidos quando empregou-se teluretos vinílicos e arílicos.

CONCLUSÃO

Considerando-se os objetivos deste trabalho e analisando os resultados obtidos podemos concluir que os mesmos foram alcançados com êxito, uma vez que se desenvolveu uma nova metodologia eficiente de preparação de uma nova classe de compostos de telúrio, através da reação de acoplamento catalisada por CuI, utilizando DMF como solvente, sem a utilização de ligantes e bases, entre teluretos vinílicos, arílicos e alquinílicos com iodetos acetilênicos.

Os produtos foram obtidos em rendimentos que não podem ser considerados muito bons. Acredita-se que isso deva-se ao fato de que esses compostos sejam relativamente instáveis quando eluídos em solventes, levando a sua decomposição durante a sua purificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) Petragnani, N. *Tellurium in Organic Synthesis; Best Synthetic Methods*; Academic Press: London, U. K., **1994**. b) Petragnani, N. *In Organotellurium Compounds in Organic Synthesis*; McKillop, A., Ed.; Pergamon Press: New York, **1994**; Vol. 11. c) Irgolic, K. J. *The Organic Chemistry of Tellurium*; Gordon and Breach Science Publisher: New York, **1974**. d) Irgolic, K. J. In *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie: Organo Tellurium Chemistry*, Vol E12b; Klamann, D., Ed. Georg Thieme: New York, **1990**.
2. a) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373. b) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, 33, 66. c) Vieira, M. L.; Zinn, F. K.; Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 586. d) Sadekov, I. D.; Rybalkina, L. E.; Movshovich, D. Y.; Bulgarevich, S. B.; Kogan, V. A. *Usp. Khim.* **1991**, 60, 1229. e) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793. f) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897. g) Engman, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 274. h) Sadekov, I. D.; Bushkov, A. Ya.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1979**, 48, 635. i) Petragnani, N. *Ann. NY Acad. Sci.* **1972**, 192, 10. j) Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 103, 91. l) Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 130, 411. m) Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 203, 367. n) Uemura, S. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1983**, 41, 804. o) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1. p) Comasseto, J. V. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 67, 183.
3. a) Zeni, G.; Barros, O. S. D.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Peppe, C. *Chem. Commun.* **2003**, 11, 1258. b) Zeni, G.; Formiga, H. B.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1311. c) Barros, S. M.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, 8, 1661. d) Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 211. e) Tucci, F. C.; Chieffi, A.; Comasseto, J. V.; Marino, J. P. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4975.
4. (a) Chieffi, A.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1995**, 671. (b) Marino, J. P.; McClure, M. S.; Holub, D. P.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1664.
5. Barros, S. M.; Comasseto, J. V.; Barriol, J. N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7353.

6. Hiiro, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Miyoshi, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1187.
7. Marino, J. P.; Tucci, F. C.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1993**, 761.
8. Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731.
9. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
10. Dieck, H. A.; Heck, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
11. Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749.
12. Scott, W. J.; Peña, M. R.; Sward, K.; Stoessel, S. J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302.
13. Campos, M. M.; Petraghani, N. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 527.
14. Uemura, S.; Miyoshi, H.; Okano, M. *Chem. Lett.* **1979**, 1357.
15. a) Comasseto, J. V.; Stefani, H. A.; Chieffi, A.; Schpector, J. Z. *Organometallics* **1991**, *10*, 845. b) Zeni, G.; Chieffi, A.; Cunha, R. L. O. R.; Zukerman-Shpector, J.; Stefani, H. A.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1999**, *18*, 803.
16. Huang, X.; Wang, Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7417.
17. Stefani, H. A.; Petraghani, N.; Schpector, J. Z.; Dornelles, L.; Silva, D. O.; Braga, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 127.
18. Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12971.
19. a) Sung, J. W.; Lee, C. W.; Oh, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1503. b) Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Gorrero, P. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623.
20. a) Ogawa, A. J. *Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 869. b) Back, T. G.; Krishna, M. V. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2533. c) Ogawa, A. J.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5721. d) Ogawa, A. J.; Takami, N.; Yokoyama, H.; Sekiguchi, M.; Kuniyasu, H.; Ryu, L.; Sonoda, N. *Chem. Lett.* **1991**, 2241. e) Ogawa, A. J.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayahi, R.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1748. f) Ogawa, A. J.; Yokoyama, K.; Obayashi, T.; Han, L. B.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1177.

21. a) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A. J.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7591. b) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A. J.; Sonoda, N. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **1992**, *67*, 243.
22. Marino, J. P.; Nguyen H. N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6291.
23. Comasseto, J. V. *Reviews on Heteroatom Chem.*, Shigeru Oae, Ed. MYU, Tokio, **1993**, *9*, 61.
24. a) Gusarova, N. K.; Tatarinova, A. A.; Sinegovskaya, L. M. *Sulfur Rep.* **1991**, *11*, 1. b) Buzilova, S. R.; Sadekov, I. D.; Lipovich, T. L.; Phillipova, T. M., Vereschchagin, L. I. *J. Gen. Chem. USSR* **1977**, *47*, 1828. c) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *Nippon Kagaku Kaishi* **1987**, 1508. d) Proidakov, A. G.; Kalabin, G. A.; Buzilova, S. R.; Verechchagin, L. I.; Panov, A. M.; Ratovskii, G. V. *J. Org. Chem. USSR* **1981**, *17*, 2157.
25. Comasseto, J. V.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2261.
26. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9839.
27. Rahmaier, L. H. S.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1997**, *16*, 651.
28. Luppold, M.; Müller, E.; Winter, W. Z., *Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1654.
29. Kauffmann, T. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 401.
30. Stefani, H. A.; Costa, I. M.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9215.
31. a) Comasseto, J. V.; Berriel, J. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1681. b) Tucci, F. C.; Chieffi, A.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5721.
32. Araujo, M. A.; Barrientos-Astigarraga, R.E; Ellensohn, R. M.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5115.
33. Zimm, F. K.; Ramos, E. C.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2415.
34. Corey, E. J.; Cheng, X. M. "The Logic of Chemical Synthesis", Wiley: New York, **1989**.
35. Araujo, M. A.; Comasseto, J. V. *Synlett* **1995**, 1145.
36. Terao, J.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4741.
37. Marino, J. P.; McClure, M.; Holub, D.; Comasseto, J. V.; Tucci, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1664.
38. Stüdemann, T.; Gupta, V.; Engman, L.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1005.
39. Huang, Y.; Mo, X. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1945.

40. Uchiyama, M.; Kameda, M.; Mishima, O.; Yokoyama, N.; Koike, M.; Kondo, Y.; Sakamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4934.
41. a) Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 197. b) Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 335.
42. Braga, A. L.; Rhoden, C. B.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 35.
43. Kang, S-K.; Lee, S-W.; Ryu, H-C. *Chem. Commun.* **1999**, 2117.
44. Kang, S-K.; Hong, Y-T.; Kim, D-H.; Lee, S-H. *J. Chem. Research (S)* **2001**, 283.
45. Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4619.
46. Zeni, G.; Menezes, P. H.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2001**, 1473.
47. Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 662.
48. Braga, A. L.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C.; Moro, A. V.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8563.
49. Braga, A. L.; Vargas, F.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4399.
50. 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.
51. 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.
52. 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*, 685.
53. 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.
54. Braga, A. L.; Lüdtke, D.; Vargas, F.; Donato, R. K.; Siveira, C. S.; Stefani, H. A.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1779.
55. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Marino, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 433.
56. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Marino, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 437.
57. a) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979. b) Negishi, E.: *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. Vol. 1 and 2. New York: Wiley

- and Sons, **2002**. c) Negishi, E. *In Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*; Brewster, J. H., Ed.: Plenum Press: New York, **1978**, 285. d) Negishi, E. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.
58. a) Negishi, E.; Takahashi, T.; Akiyoshi, K. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 181. b) Klusener, P. A. A.; Hanekap, J. C.; Brandsma, L.; Scheleyer, P. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1311. c) Yoneda, N.; Matsuoka, S.; Miyaura, N.; Fukuhara, T.; Suzuki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2124. d) King, A. O.; Negishi, E.; Villani, F. J.; Silveira, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 358. e) Löffler, A.; Himbert, G. *Synthesis* **1992**, 495. f) Tietze, L. F.; Görlitzer, J. *Synthesis* **1997**, 877.
- 59 Minato, A.; Tamao, K.; Hayashi, T.; Suzuki, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5319.
- 60 Negishi, E.; Luo, F. T.; Frisbee, R.; Matsushita, H. *Heterocycles* **1982**, *13*, 117.
- 61 Liu, F.; Negishi, E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8591.
- 62 Negishi, E.; Bagheri, V.; Chatterjee, S.; Luo, F. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5181.
- 63 Jasperse, C. P.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5601.
- 64 King, A.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683.
- 65 Gilchrist, T. L.; Summersell, R. J. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1469.
- 66 Negishi, E.; Owczarezyk, Z. *Tetrahedron* **1991**, *32*, 6683.
- 67 Knochel, P.; Rao, J. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 29.
- 68 Klement, I.; Rottländer, M.; Tucker, C. E.; Majid, T. N.; Venegas, P.; Cahiez, G.; Knochel, P. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7201.
- 69 Negishi, E.; Pour, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 525.
- 70 Negishi, E.; Qian, M.; Zeng, F.; Anastasia, L.; Babinski, D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1597.
- 71 a) Andrus, M. B.; Lepore, S. D.; Turner, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12159. b) Andrus, M. B.; Lepore, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2327.
- 72 Mapp, K.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 23.
- 73 Peyrat, J.; Thomas, E.; L'Hermite, N.; Alami, M.; Brion, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6703.
- 74 Jabri, N.; Alexakis, A. Normant, F. J. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3851.
- 75 a) Negishi, E.; Hata, M.; Xu, C. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3687. b) Negishi, E.; Alimardanov, A.; Xu, C. *Org. Lett.* **1999**, *2*, 65.

76. Zeni, G.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, **1999**.
77. a) Amatore, C.; Jutand, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 254. b) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009. c) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147. d) Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
- 78 Perrin, D.D.; Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a Edição, Pergamon Press, Oxford, New York, **1980**.
- 79 Watson, S.C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165.
- 80 Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.
- 81 Coulson, R. D. *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 121.
- 82 Hartely, F. R. *Organometal. Chem. Rev. A.* **1970**, 6, 119.
- 83 Doyle, J. R.; Slade, P. E.; Jonassen, H. B. *Inorg. Synth.* **1960**, 216.
- 84 Jenkins, J. M.; Verkade, J. G. *Inorg. Synth.* **1968**, 108.
- 85 Komiya, S. *Synthesis of Organometallic Compounds; A Practical Guide*; John Wiley & Sons Ed.; West Sussex, England, 1997.
- 86 Engman, L.; Cava, M. P. *Synth. Commun.* **1982**, 12, 163.

Capítulo 1

Parte Experimental

1. MATERIAS E MÉTODOS

1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-NMR, que operam na frequências 200 MHz e 400 MHz, respectivamente (Departamento de Química - UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm), em relação ao pico residual do tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de prótons) em CDCl_3 , colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, t = tripleto, quart = quarteto, quint = quinteto, sex = sexteto, m = multipletto), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz). Espectros de ressonância magnética nuclear de Carbono-13 foram obtidos em 50 MHz em aparelho Bruker DPX-200 NMR e 100 MHz, em aparelho Bruker DPX-400 NMR, e os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao pico central do CDCl_3 (77,0 ppm).

1.2. Rota – Evaporadores

Para remoção dos solventes das soluções orgânicas foram utilizados:

- Evaporador Heidolph VV 2000. (aparelho operando à pressão reduzida ~ 50 mmHg).
- Linha de vácuo equipada com uma bomba de alto-vácuo Vacuumbrand, modelo RD 4, 4,3 m³/ h.

1.3. Solventes e Reagentes

Os solventes e cloreto de zinco foram purificados de acordo com os métodos usuais.⁷⁸ O tetraidrofurano foi destilado de sódio e benzofenona imediatamente antes do uso. A trietilamina foi destilada de KOH.

⁷⁸ Perrin, D.D.; Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a Edição, Pergamon Press, Oxford, New York, 1980.

A concentração do reagente de alquil-lítio foi determinada através de titulação com isopropanol, utilizando-se 1,10-fenantrolina como indicador.⁷⁹ O telúrio elementar utilizado foi obtido comercialmente e seco em estufa a 85 °C, durante 12 horas.

Purificações por cromatografia em coluna foram efetuadas, utilizando-se sílica-gel Merck (230-400 mesh), seguindo método descrito por Still e colaboradores.⁸⁰ Cromatografia em camada delgada (CCD) foi efetuada, utilizando-se placas de sílica-gel GF ou placas GF Merck, bem como placas preparadas no laboratório, utilizando-se placas de vidro de 0,5 mm de espessura e uma mistura de gesso e sílica-gel (1 /8) em 1mL de água para cada placa. Para a visualização, as placas foram colocadas em luz ultravioleta, vapor de iodo e vanilina/H₂SO₄.

Os compostos utilizados neste trabalho, cuja preparação não se encontra descrita no procedimento experimental, foram obtidos comercialmente.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Preparação de Ditelureto de Dibutila⁸⁶

A uma suspensão de telúrio elementar (40,2g; 315,0 mmol) (previamente seco em estufa à 85°C) e THF (100 mL), sob atmosfera de argônio, foi adicionado, lentamente, a 0°C, *n*-BuLi (360,0 mmol, 144mL de uma solução 2,5 M em hexano). A mistura foi agitada durante 1h, à temperatura ambiente. Após este período, foi adicionada, lentamente, uma solução de cloreto de amônio (450 mL), e a mistura foi agitada durante 2h em contato com o ar. Diluiu-se com acetato de etila (300 mL) e a fase orgânica foi separada e lavada sucessivamente com água (2x 100 mL) e solução saturada de NaCl (2x 100 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄, e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Obteve-se um óleo, que foi utilizado sem posterior purificação. Rendimento: 105,4g (90%).

⁷⁹ Watson, S.C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.

⁸⁰ Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

2.2. Preparação do (Z)-1-(butilteluro)-2-fenileteno **1h**^{3d}

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de condensador de refluxo e agitação magnética, à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio, adicionou-se NaBH₄ (0,19g, 5 mmol) a uma solução de n-BuTe₂ (0,922g, 2,5 mmol) em etanol (40 mL). Em seguida, adicionou-se fenilacetileno (0,51g, 5 mmol). A mistura reacional foi mantida sob refluxo, por 5 horas. Após este tempo reacional, tratou-se a mesma com solução saturada de cloreto de amônio (30 mL) e extraiu-se a fase aquosa com acetato de etila (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e concentrada sob vácuo. O telureto vinílico foi purificado por cromatografia em coluna de gel de sílica. Rendimento: 1,29g (90%)

2.3. Preparação do 1-(fenilteluro)-butano **1i**^{1a}

Em um balão de duas bocas de 50 mL, provido de agitação magnética, sob atmosfera de argônio, contendo uma suspensão de Mg⁰ (0,12g, 5,2 mmol) em THF (10 mL) e I₂, adicionou-se bromobenzeno (0,78g, 5,0 mmol) e deixou-se reagir até todo o magnésio ter sido consumido. Após este período, adicionou-se, a 0°C, Te⁰ (0,66 g, 5,2 mmol) e deixou-se reagir à temperatura ambiente, por mais 3 horas. Quando todo telúrio foi consumido, adicionou-se 1-bromobutano (0,75g, 5,5 mmol) a 0° C. Deixou-se o sistema reagindo por 3 horas. Após este tempo reacional, tratou-se a reação com uma solução saturada de cloreto de amônio (30 mL) e extraiu-se a fase aquosa com acetato de etila (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e concentrada sob vácuo. Rendimento: 1,04g (80%).

2.4. Procedimento Geral para as Reações de Acoplamento

Em um tubo de ensaio sob argônio e agitação magnética, adicionou-se o CuI (10 mol%) e o DMF (3 mL). Em seguida, fez-se a adição do telureto **1a-m** (0,5 mmol) e posteriormente adicionou-se o iodeto **2a-e** (0,6 mmol) lentamente. A reação foi mantida sob agitação magnética e o consumo dos materiais de partida foi observado por TLC. O produto foi purificado em coluna cromatográfica em sílica gel.

⁸⁶ Engman, L.; Cava, M. P. *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 163.

(3aa): Yield: 0.111g (62%). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm): 7.35-7.24 (m, 5H), 6.60 (s, 1H), 2.41 (s, 1H), 1.60 (s, 1H), 1.24 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm): 141.20, 131.44, 129.06, 127.78, 127.61, 125.16, 118.58, 66.13, 43.17, 30.90, 17.67. MS (relative intensity) *m/z*: 362 ([M+2] 15), 149 (63), 134 (100), 116 (35), 102 (14), 76 (6).

(3ab). Yield: 0.075g (40%). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm): 7.42-7.39 (m, 2H), 7.34-7.29 (m, 3H), 7.19-7.18 (m, 3H), 7.07-7.04 (m, 2H), 6.65 (s, 1H), 2.41 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm): 132.08, 131.59, 131.12, 128.87, 127.93, 127.91, 127.83, 127.62, 124.84, 123.48, 113.40, 50.99, 17.69. MS (relative intensity) *m/z*: 360 ([M+2] 29), 188 (46), 173 (100), 148 (60), 101 (66), 81 (42).

(3ac). Yield: 0.134g (72%). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm): 7.37-7.19 (m, 5H), 6.59 (s, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.23 (t, *J* = 7.09Hz, 2H), 1.30-1.09 (m, 6H), 0.84 (t, *J* = 7.09Hz, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm): 141.13, 132.37, 128.72, 126.68, 127.36, 123.63, 114.81, 37.45, 30.67, 28.16, 22.04, 20.70, 17.59, 13.84. MS (relative intensity) *m/z*: 374 ([M+2] 15), 149 (53), 134 (100), 116 (35), 79 (9).

(3ad). Yield: 0.104g (52%). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz), δ (ppm): 7.39-7.22 (m, 5H), 6.59 (s, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.73-1.13 (m, 11H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm): 141.22, 131.78, 128.93, 127.83, 127.57, 124.63, 117.53, 69.77, 44.41, 39.58, 24.99, 23.08, 17.64. MS (relative intensity) *m/z*: 402 ([M+2] 7), 149 (62), 134 (100), 116 (35), 102 (18).

(3ae). Yield: 0.066g (40%). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm): 7.38-7.19 (m, 5H), 6.66 (s, 1H), 4.19 (s, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.25 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm): 141.10, 133.12, 128.87, 127.80, 127.67, 123.69, 112.15, 52.14, 47.33, 17.67. MS (relative intensity) *m/z*: 334 ([M+2] 14), 232 (7), 149 (65), 134 (100), 102 (32).

(3ba). Yield: 0.093g (44%). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz), δ (ppm): 7.43-7.25 (m, 10H), 6.81 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.25 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm): 140.95, 134.27, 129.25, 129.12, 128.85, 128.55, 128.00, 127.83, 127.15, 126.83, 118.95, 66.14, 43.54, 30.87. MS (relative intensity) *m/z*: 424 ([M+2] 16), 420 ([M-2] 10), 211 (100), 178 (73), 167 (20), 134 (35), 102 (26), 77 (15).

(3bb). Yield: 0.105g (48%). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm): 7.48-7.03 (m, 15H), 6.86 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm): 140.70, 134.40, 132.62, 131.11, 129.25, 129.01, 128.93, 128.05, 128.00, 127.95, 127.89, 127.22, 127.14, 123.44, 113.87, 51.39.

(3bc). Yield: 0.093g (43%). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz), δ (ppm): 7.43-7.23 (m, 10H), 6.81 (s, 1H), 2.24 (t, *J* = 6.8, 2H), 1.39-1.04 (m, 6H), 0.85 (t, *J* = 7.1, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz), δ (ppm): 140.93, 134.66, 131.50, 129.19, 128.97, 128.93, 127.85, 127.78, 127.42, 127.04, 118.64, 115.44, 30.77, 28.21, 22.11, 20.77, 13.90. MS (relative intensity) *m/z*: 434 ([M] 18), 249 (14), 211 (100), 178 (75), 167 (20), 102 (25), 77 (18).

(3ca). Yield: 0.102g (47%). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm): 7.34-7.20 (m, 10H), 6.53 (s, 1H), 3.98 (s, 2H), 1.60 (s, 1H), 1.22 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ (ppm): 141.09, 136.99, 129.44, 129.00, 128.91, 128.80, 128.67, 128.38, 127.90, 127.72, 127.50,

118.56, 66.09, 39.05, 30.85. MS (relative intensity) m/z : 434 ([M-2] 5), 192 (20), 134 (21), 91 (100), 77 (2).

(3cb). Yield: 0.122g (54%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7.33-7.17 (m, 15H), 6.59 (s, 6H), 4.00 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 140.86, 137.04, 131.09, 129.39, 128.93, 128.88, 128.66, 128.62, 128.45, 128.34, 127.91, 127.80, 127.73, 127.48, 113.50, 51.71, 39.13.

(3da). Yield: 0.102g (30%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.27-7.10 (m, 5H), 6.53 (s, 1H), 2.60 (t, $J = 7.3$, 2H), 1.58- 1.29 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 7.3$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 141.55, 134.48, 129.08, 127.97, 126.69, 120.07, 118.75, 66.34, 43.22, 39.37, 31.88, 31.41, 22.07, 13.93. MS (relative intensity) m/z : 342 ([M+2] 31), 155 (15), 112 (49), 87 (100), 81 (64), 59 (49).

(3db). Yield: 0.082g (46%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm): 7.44-7.38 (m, 2H), 7.34-7.17 (m, 8H), 6.34 (s, 1H), 2.76 (t, $J = 7.09\text{Hz}$, 2H), 1.68 (q, $J = 7.45\text{Hz}$, 2H), 1.42 (sext, $J = 7.58\text{Hz}$, 2H), 0.94 (t, $J = 7.33\text{Hz}$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm): 153.81, 150.86, 148.38, 147.61, 147.52, 147.26, 145.96, 142.91, 139.34, 132.71, 119.16, 70.21, 58.79, 51.24, 41.39, 33.20.

(3dc). Yield: 0.088g (50%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.28-7.18 (m, 5H), 6.57 (s, 1H), 2.67(t, $J = 7.3$, 2H), 2.49 (t, $J = 7.0$, 2H), 1.66-1.51 (m, 4H), 1.45-1.29 (m, 6H), 0.97-0.88 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz), δ (ppm): 141.77, 134.72, 128.98, 127.85, 126.47, 119.53, 114.92, 39.32, 37.83, 31.91, 30.97, 28.59, 22.14, 22.04, 20.94, 13.91, 13.88. MS (relative intensity) m/z : 354 ([M+2] 25), 209 (24), 167 (46), 153 (53), 87 (100), 81 (67).

(3ea). Yield: 0.064g (35%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm): 6.39 (s, 1H), 5.30 (m, 2H), 2.54 (t, $J = 7.09\text{Hz}$, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.07 (s, 1H), 1.54 (s, 6H), 1.37-1.22 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 6.6\text{Hz}$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ (ppm): 134.60, 123.80, 118.16, 66.32, 43.37, 39.27, 31.66, 31.41, 29.63, 28.54, 22.58, 17.84, 14.05.

(3eb). Yield: 0.083g (43%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7.41-7.27 (m, 5H), 6.42 (s, 1H), 2.61 (t, $J = 7.0$, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.65-1.54 (m, 2H), 1.41-1.29 (m, 6H), 0.84 (t, $J = 6.4$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 135.20, 131.55, 128.20, 128.15, 123.84, 123.72, 112.91, 51.04, 39.46, 31.59, 29.75, 28.58, 22.55, 17.86, 13.98. MS (relative intensity) m/z : 388 ([M+2] 26), 258 (18), 188 (45), 173 (100), 148 (48), 101 (40), 87 (58), 75 (15).

(3ec). Yield: 0.093g (49%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm): 6.35 (s, 1H), 2.57-2.45 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 1.58-1.47 (m, 4H), 1.42-1.26 (m, 10H), 0.93-0.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ (ppm): 134.27, 123.54, 114.33, 39.30, 37.80, 31.61, 30.97, 29.70, 28.63, 28.55, 22.56, 22.13, 20.93, 17.75, 14.01, 13.89.

(3fa). Yield: 0.110g (55%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.27-7.10 (m, 5H), 6.53 (s, 1H), 2.60 (t, $J = 7.3$, 2H), 1.58- 1.29 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 7.3$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 ,

100 MHz), δ (ppm): 141.55, 134.48, 129.08, 127.97, 126.69, 120.07, 118.75, 66.34, 43.22, 39.37, 31.88, 31.41, 22.07, 13.93.

(3fb). Yield: 0.243g (58%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm): 7.44-7.38 (m, 2H), 7.34-7.17 (m, 8H), 6.34 (s, 1H), 2.76 (t, $J = 7.09\text{Hz}$, 2H), 1.68 (q, $J = 7.45\text{Hz}$, 2H), 1.42 (sext, $J = 7.58\text{Hz}$, 2H), 0.94 (t, $J = 7.33\text{Hz}$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm): 153.81, 150.86, 148.38, 147.61, 147.52, 147.26, 145.96, 142.91, 139.34, 132.71, 119.16, 70.21, 58.79, 51.24, 41.39, 33.20. MS (relative intensity) m/z : 420 ([M] 29), 292 (45), 250 (100), 173 (38), 147 (35), 116 (40), 101 (52).

(3fc). Yield: 0.124g (89%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.28-7.18 (m, 5H), 6.57 (s, 1H), 2.67(t, $J = 7.3$, 2H), 2.49 (t, $J = 7.0$, 2H), 1.66-1.51 (m, 4H), 1.45-1.29 (m, 6H), 0.97-0.88 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz), δ (ppm): 141.77, 134.72, 128.98, 127.85, 126.47, 119.53, 114.92, 39.32, 37.83, 31.91, 30.97, 28.59, 22.14, 22.04, 20.94, 13.91, 13.88.

(3ga). Yield: 0.109g (51%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7.34-7.17 (m, 5H), 6.61 (s, 1H), 2.67 (t, $J = 6.7$, 2H), 1.98 (s, 1H), 1.71-1.46 (m, 8H), 1.45-1.18 (m, 6H), 0.90 (t, $J = 7.0$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz), δ (ppm): 141.65, 134.49, 129.07, 127.99, 126.67, 120.05, 118.74, 66.32, 43.22, 39.63, 31.65, 31.41, 29.72, 28.62, 22.60, 14.04. MS (relative intensity) m/z : 428 ([M-2] 15), 190 (10), 172 (53), 165 (10), 145 (73), 133 (76), 121 (47), 108 (67), 66 (33), 41 (100).

(3gb). Yield: 0.105g (47%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7.45-7.37 (m, 2H), 7.34-7.18 (m, 8H), 6.64 (s, 1H), 2.75 (t, $J = 7.58\text{Hz}$, 2H), 1.77-1.62 (m, 2H), 1.45-1.25 (m, 6H), 0.85 (t, $J = 6.60\text{Hz}$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 142.46, 134.57, 131.62, 129.10, 128.35, 128.23, 128.00, 127.98, 126.69, 120.02, 113.43, 50.86, 39.83, 31.63, 29.87, 28.70, 22.60, 14.01. MS (relative intensity) m/z : 446 ([M-2] 34), 316 (50), 246 (100), 228 (29), 207 (55), 171 (54), 145 (67), 114 (85), 108 (82), 100 (80).

(3gc):Yield: 0.155g (70%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.32-7.25 (m, 5H), 7.22-7.16 (m, 1H), 6.58 (s, 1H), 2.66 (t, $J = 7.3$, 2H), 2.50 (t, $J = 7.0$, 2H), 1.67-1.51 (m, 4H), 1.43-1.28 (m, 10H), 0.92-0.89 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz), δ (ppm): 141.81, 134.81, 129.01, 127.94, 126.52, 119.63, 114.97, 39.68, 37.82, 31.64, 31.03, 29.82, 28.67, 28.66, 22.63, 22.16, 20.99, 14.04, 13.93. MS (relative intensity) m/z : 440 ([M-2] 5), 240 (27), 172 (23), 145 (100), 121 (41), 114 (58), 108 (60).

(3ha):Yield: 0.074g (47%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.46 (d, $J = 10.2$, 1H), 7.38-7.24 (m, 4H), 7.07-7.05 (m, 3H), 2.4 (s, 1H), 1.54 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 138.54, 137.73, 128.69, 127.84, 126.72, 116.69, 107.10, 66.16, 40.39, 31.35. MS (relative intensity) m/z : 312 ([M-2] 18), 169 (15), 151 (21), 127 (100), 101 (62), 76 (34), 58 (19), 50 (19).

(3hb):Yield: 0.179g (54%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.48 (d, $J = 10.27\text{Hz}$, 1H), 7.44-7.21 (m, 8H), 7.16 (d, $J = 10.02\text{Hz}$, 1H), 7.09- 7.06 (m, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 138.59, 137.79, 131.78, 128.72, 128.47, 128.16, 127.87, 126.76,

123.20, 111.35, 107.35, 47.92. MS (relative intensity) m/z : 330 ([M-2] 9) 201 (100), 100 (74), 76 (21), 50 (14).

(3hc): Yield: 0.098g (60%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.45 (d, $J= 10.2$, 1H), 7.41-7.23 (m, 4H), 7.10-7.06 (m, 3H), 2.49 (t, $J= 7.1$, 2H), 1.59-1.51 (m, 2H), 1.45-1.24 (m, 4H), 0.90 (t, $J= 7.3$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 138.77, 137.41, 128.71, 127.76, 126.86, 113.03, 107.74, 67.99, 30.99, 28.55, 22.15, 20.87, 13.93. MS (relative intensity) m/z : 324 ([M-2] 17), 167 (17), 153 (30), 140 (100), 114 (30), 101 (56), 90 (12), 76 (23), 50 (11).

(3ia): Yield: 0.069g (48%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), d (ppm): 7.62-7.65 (m, 2H), 7.28-7.23 (m, 3H), 2.21 (s, 1H), 1.58 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz), d (ppm) 134.83, 129.70, 127.85, 119.64, 112.66, 68.48, 66.39, 31.41.

(3ib): Yield: 0.066g (43%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), d (ppm): 7.76-7.72 (m, 2H), 7.47-7.45(m, 2H), 7.34-7.25 (m 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), d (ppm): 135.07, 131.87, 129.72, 128.57, 128.20, 127.29, 123.34, 114.22, 113.10, 47.36.

(3ic): Yield: 0.070g (47%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), d (ppm) 7.67-7.65 (m, 2H), 7.27-7.21 (m, 3H), 2.52 (t, $J = 7.01\text{Hz}$, 2H), 1.58 (quint, $J = 7.30\text{Hz}$, 2H), 1.44-1.30 (m, 4H), 0.90 (t, $J = 7.01\text{Hz}$, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), d (ppm): 134.68, 129.55, 127.57, 116.18, 113.15, 34.65, 31.00, 28.61, 22.15, 21.06, 13.92. MS (relative intensity) m/z : 298 ([M-2] 33), 141 (34), 127 (31), 114 (100), 90 (14), 76 (21), 50 (22).

(3ja): Yield: 0.076g (34%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.39-7.35 (m, 2H), 7.31-7.28 (m, 3H), 6.35 (d, $J_{\text{cp}}= 17.3$, 1H), 4.17-4.08 (m, 4H), 1.35 (t, $J= 7.1$, 6H), 1.18 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 154.92 (d, $J_{\text{cp}}= 7.3$), 143.65 (d, $J_{\text{cp}}= 24.9$), 128.21, 128.04, 127.55, 120.42, 118.32 (d, $J_{\text{cp}}= 47.6$), 65.93, 62.54, 62.49, 31.03, 30.86, 16.39, 16.33. MS (relative intensity) m/z : 452 ([M+2] 33), 369 (15), 239 (74), 195 (60), 167 (100), 109 (48), 81 (29).

(3jb): Yield: 0.112g (48%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7.39-7.26 (m, 5H), 7.18-7.14 (m, 3H), 6.95-6.91 (m, 2H), 6.40 (d, $J = 17.12\text{Hz}$, 1H), 4.19-4.09 (m, 4H), 1.36 (t, $J = 7.09\text{Hz}$, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 155.23 (d, $J_{\text{CP}} = 7.32$ Hz), 143.01 (d, $J_{\text{CP}} = 24.15$ Hz), 130.80, 127.94, 127.93 (d. $J_{\text{CP}} = 73.9$), 127.76, 127.52, 123.54, 120.11, 118.24, 113.13, 62.47, 62.42, 59.51, 16.34, 16.28. MS (relative intensity) m/z : 470 ([M+2] 17), 239 (18), 202 (28), 167 (49), 102 (100), 77 (59), 51 (28).

(3kb): Yield: 0.105g (44%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7.44-7.35 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 6.30 (d, $J = 17.05\text{Hz}$, 1H), 4.15-3.96 (m, 4H), 2.92 (t, $J = 7.06\text{Hz}$, 2H), 1.68 (quint, $J = 7.64\text{Hz}$, 2H), 1.41-1.26 (m, 9H), 0.84 (t, $J = 6.76\text{Hz}$, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 157.75 (d, $J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz), 131.41, 128.12, 123.72, 116.00, 114.11, 112.95, 62.15, 62.10, 57.90, 43.55 (d, $J_{\text{CP}} = 21.9$ Hz), 31.54, 30.22, 28.56, 22.51, 16.28, 16.21, 13.90. MS (relative intensity) m/z : 476 ([M] 45), 376 (16), 247 (55), 191 (46), 109 (100), 81 (53), 67 (73).

(3lc): Yield: 0.048g (30%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7.48-7.39 (m, 2H), 7.38-7.20 (m, 3H), 2.52 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.62-1.22 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 132.04, 128.82, 128.20, 122.96, 114.95, 112.22, 43.15, 30.99, 30.92, 28.34, 22.15, 20.97, 13.92. MS (relative intensity) m/z : 322 ([M-2] 44), 278 (16), 204 (25), 165 (69), 151 (50), 138 (100), 125 (23), 114 (17), 100 (42), 75 (15), 50 (16).

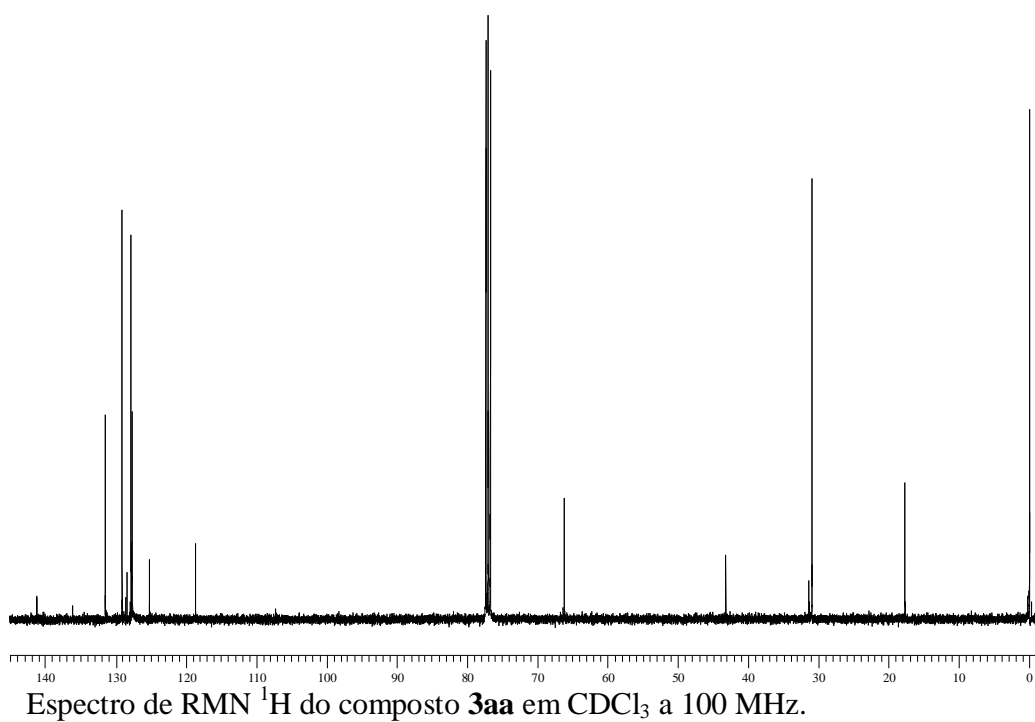
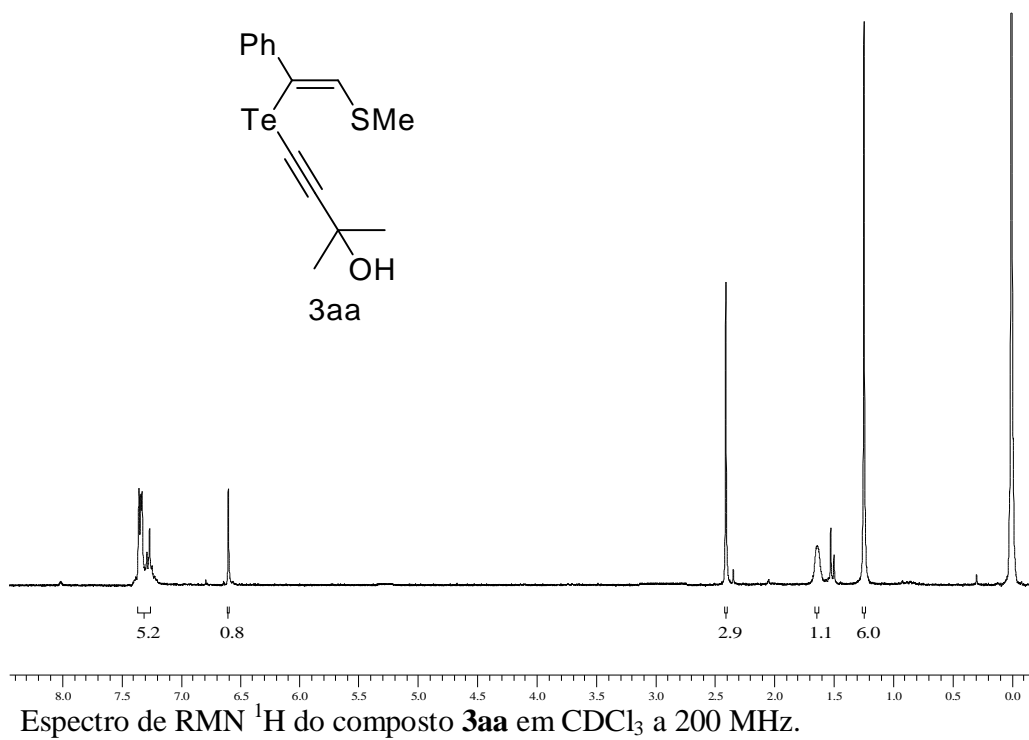
(3ma): Yield: 0.061g (40%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 2.5 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.06 (s, 1H), 1.57-1.50 (m, 8H), 1.40-1.26 (m, 4H), 0.9 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 114.77, 97.53, 68.60, 66.20, 31.16, 31.12, 30.89, 28.24, 22.07, 20.86, 13.88.

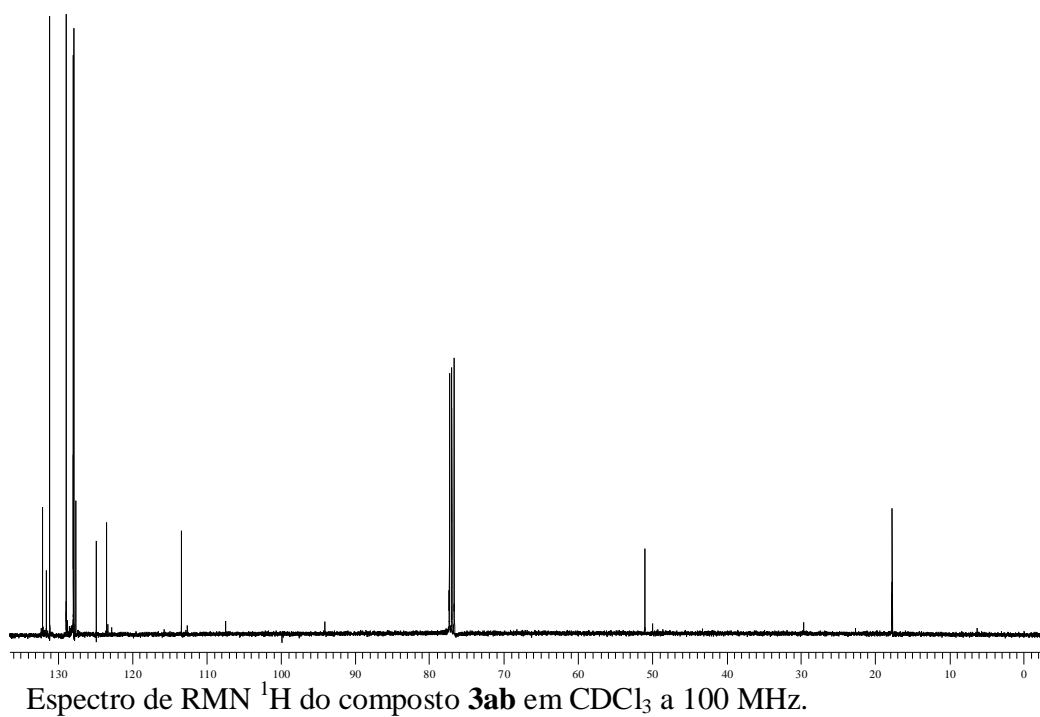
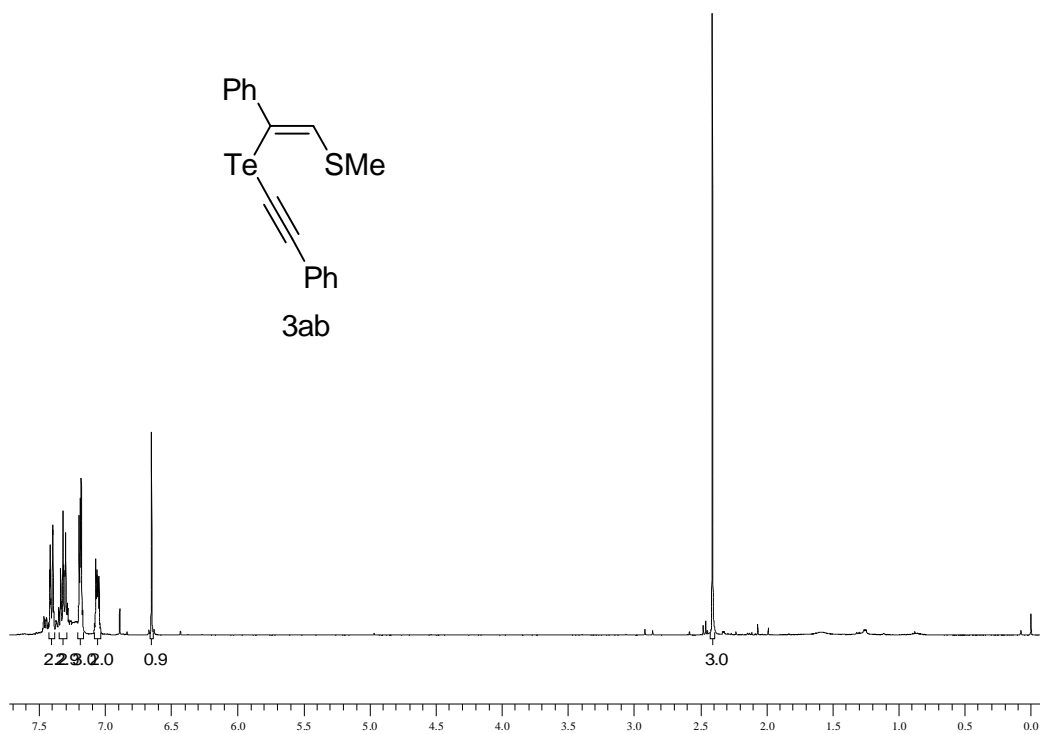
(3mb): Yield: 0.058g (36%). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7.48-7.39 (m, 2H), 7.38-7.20 (m, 3H), 2.52 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.62-1.22 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 132.04, 128.82, 128.20, 122.96, 114.95, 112.22, 43.15, 30.99, 30.92, 28.34, 22.15, 20.97, 13.92. MS (relative intensity) m/z : 322 ([M-2] 44), 278 (16), 204 (25), 165 (69), 151 (50), 138 (100), 125 (23), 114 (17), 100 (42), 75 (15), 50 (16).

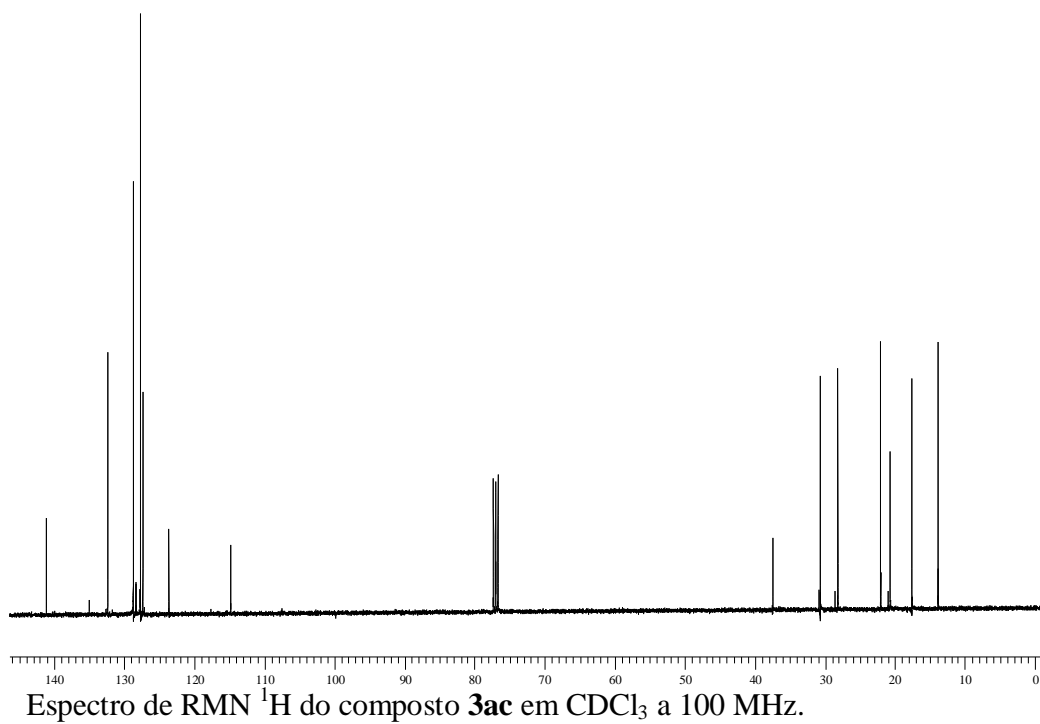
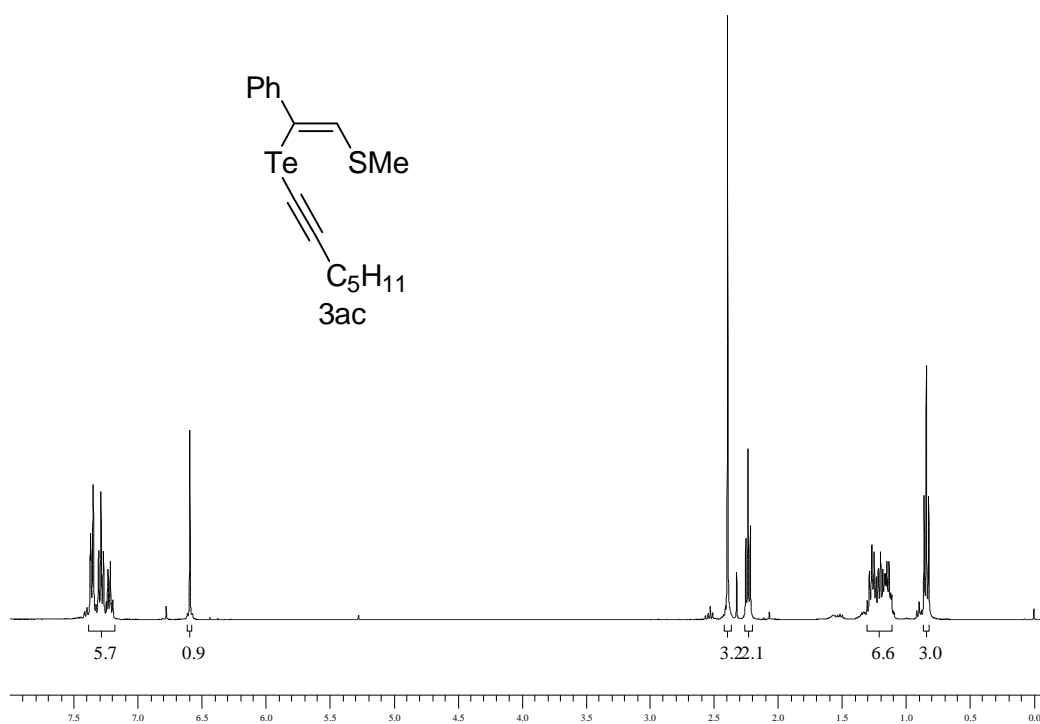
(3mc): Yield: 0.055g (35%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 2.51-2.47 (m, 4H), 1.57-1.49 (m, 4H), 1.47-1.25 (m, 8H), 0.96-0.88 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm): 114.34, 33.60, 30.96, 28.36, 24.67, 22.13, 20.92, 13.90. MS (relative intensity) m/z : 316 ([M-2] 57), 166 (14), 132 (18), 118 (38), 104 (76), 90 (100), 78 (59), 66 (57), 54 (55).

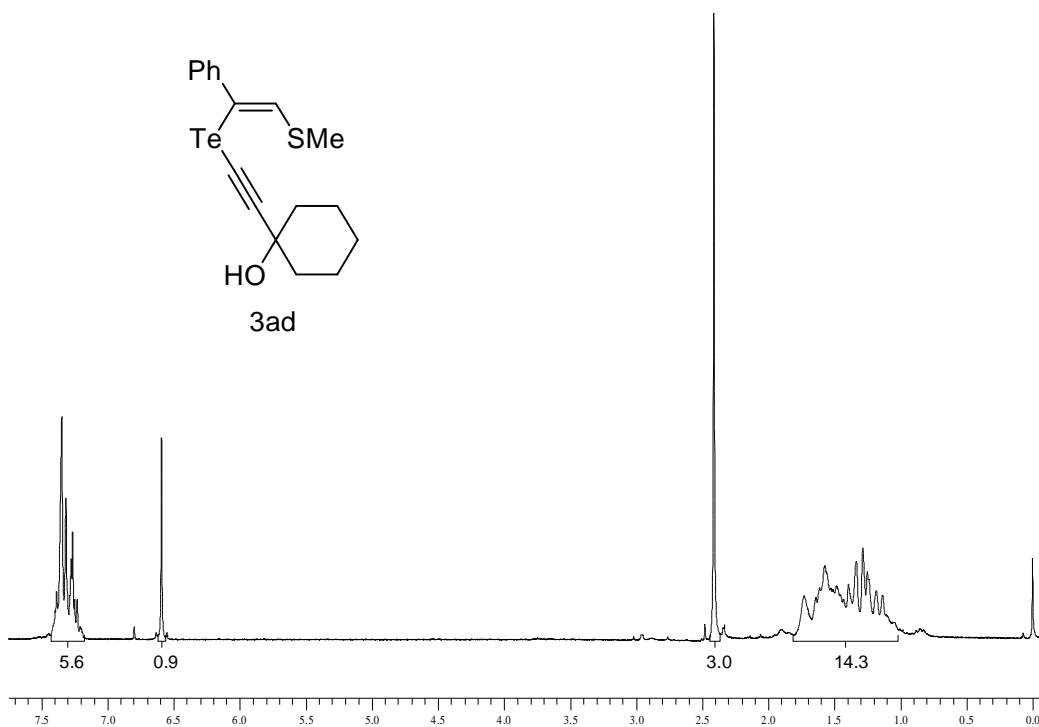
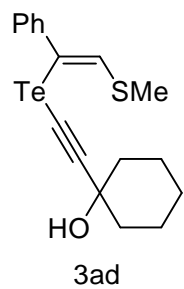
Anexos

Espectros Seleccionados

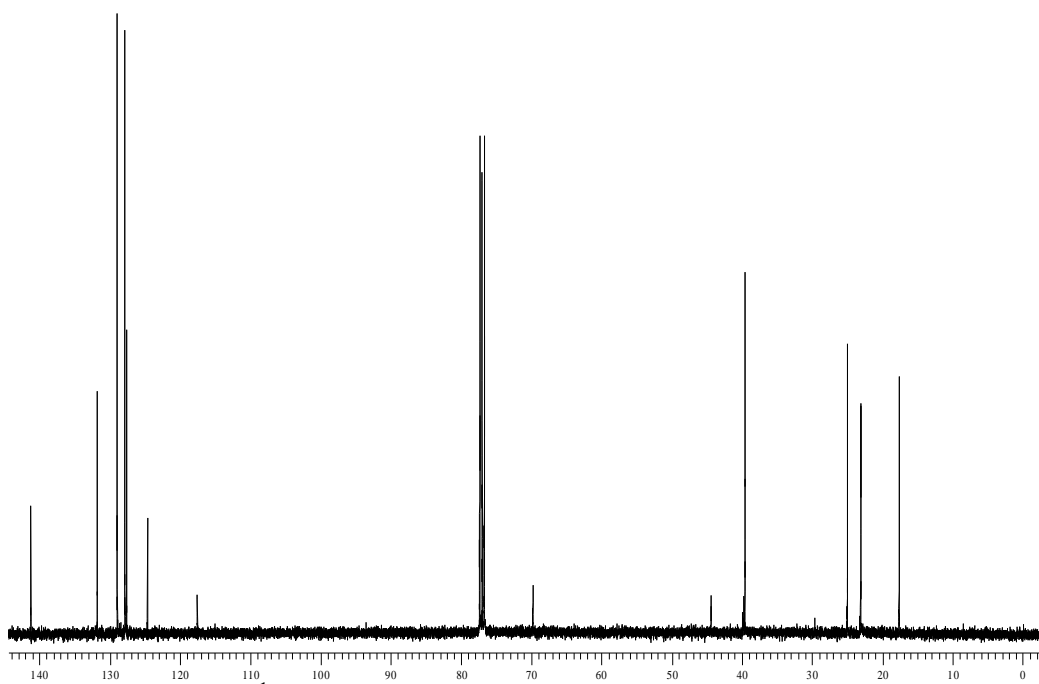




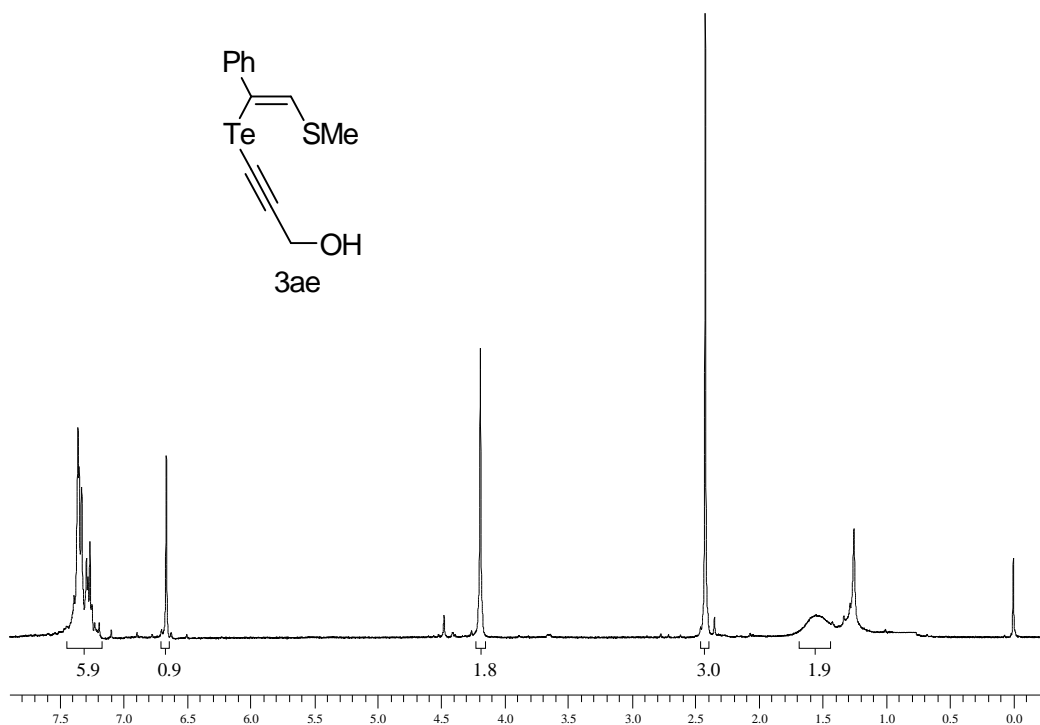




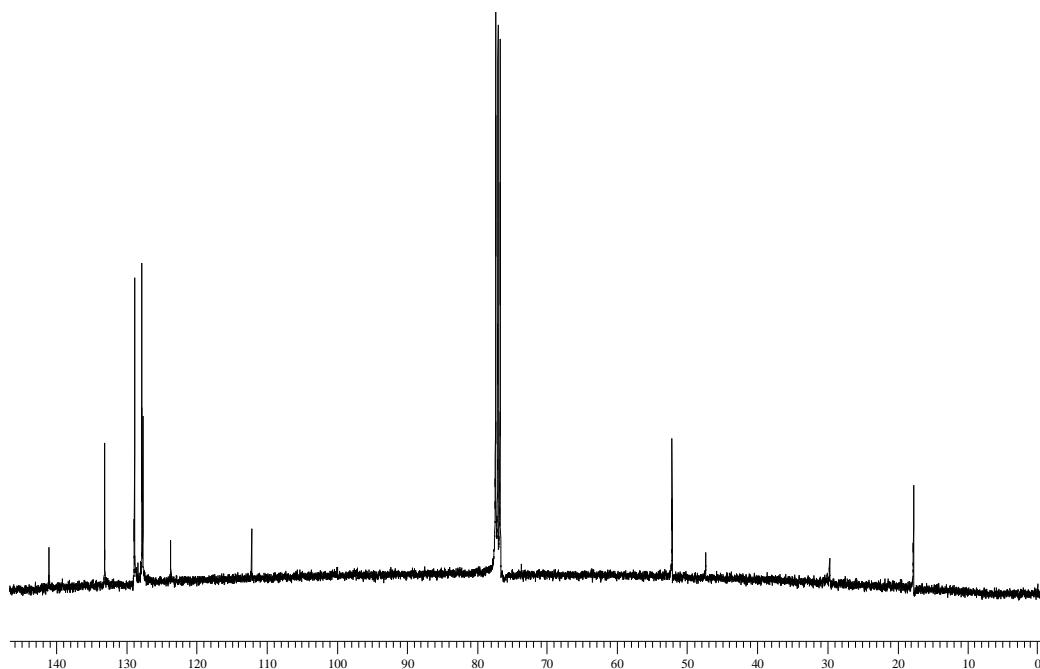
Espectro de RMN ^1H do composto **3ad** em CDCl_3 a 200 MHz.



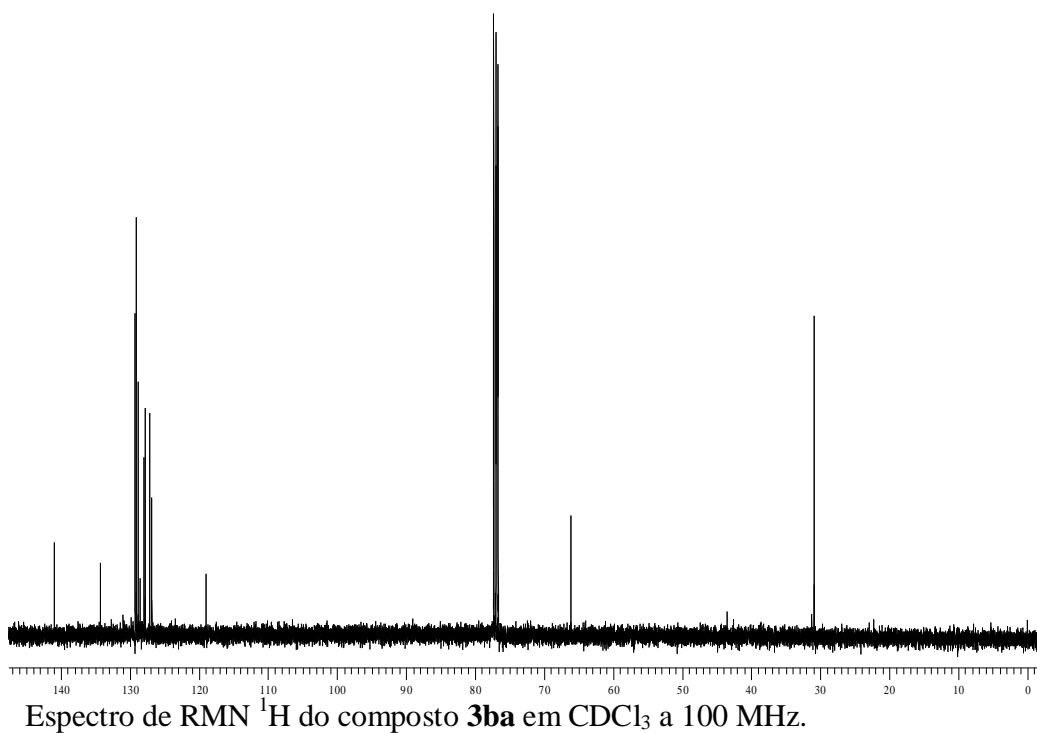
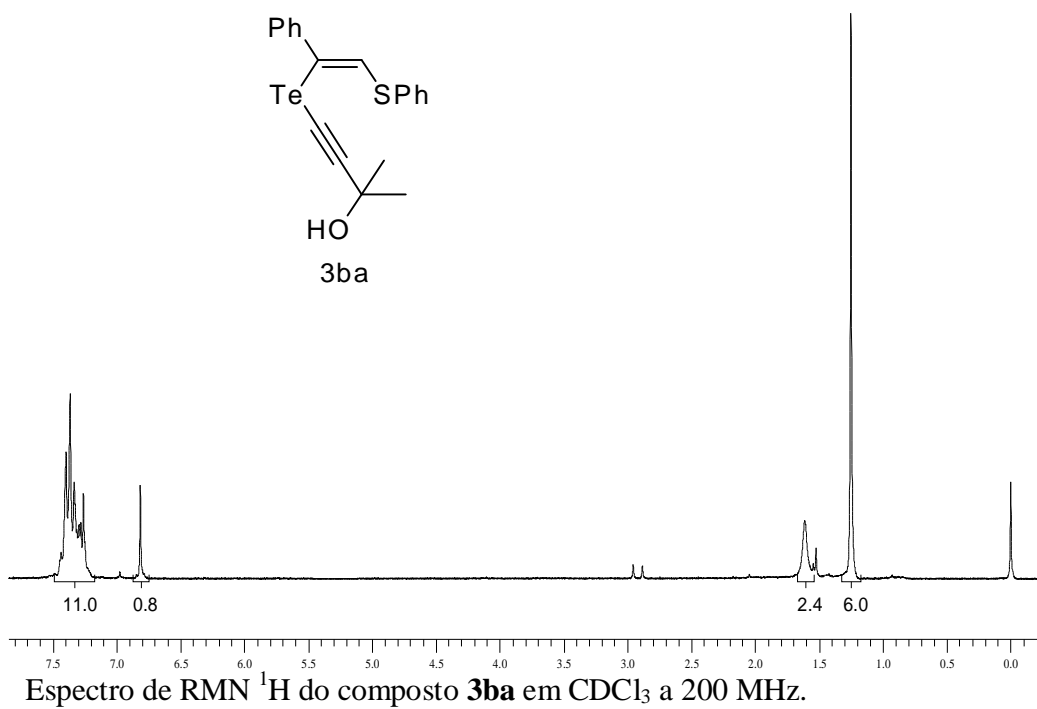
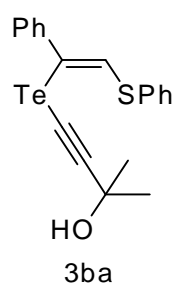
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3ad** em CDCl_3 a 100 MHz.

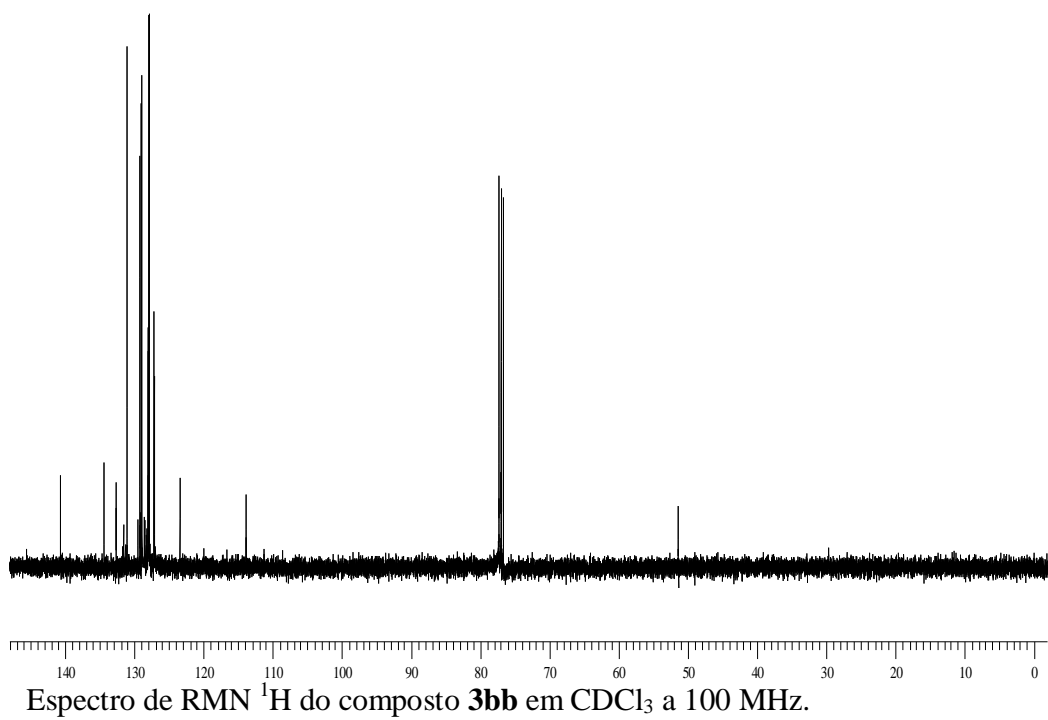
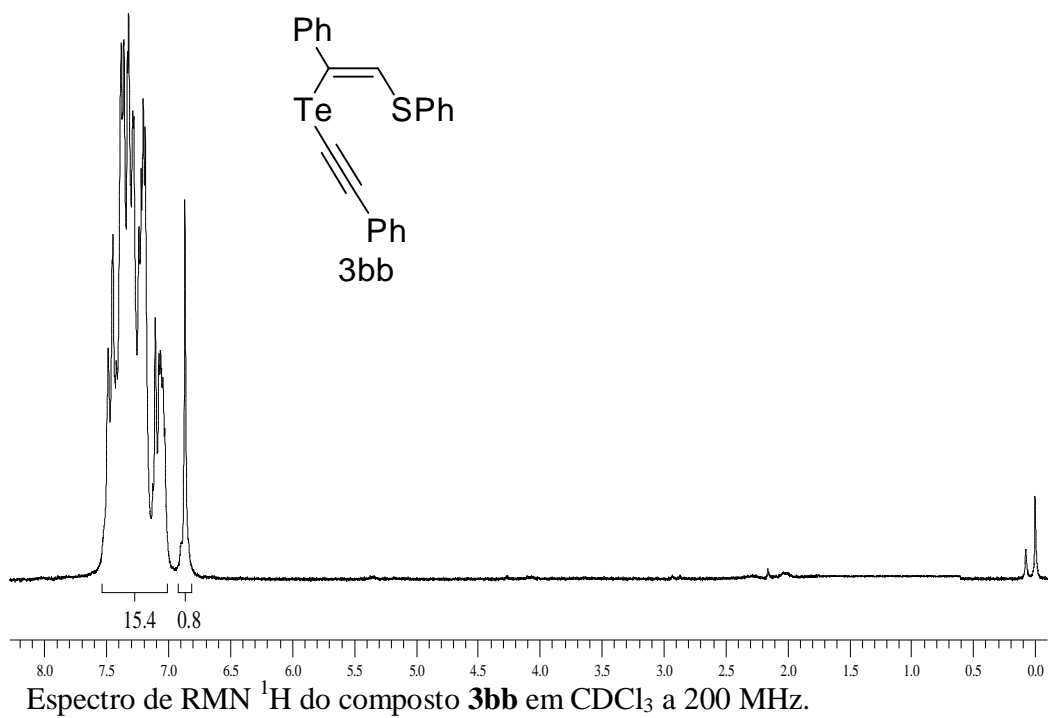


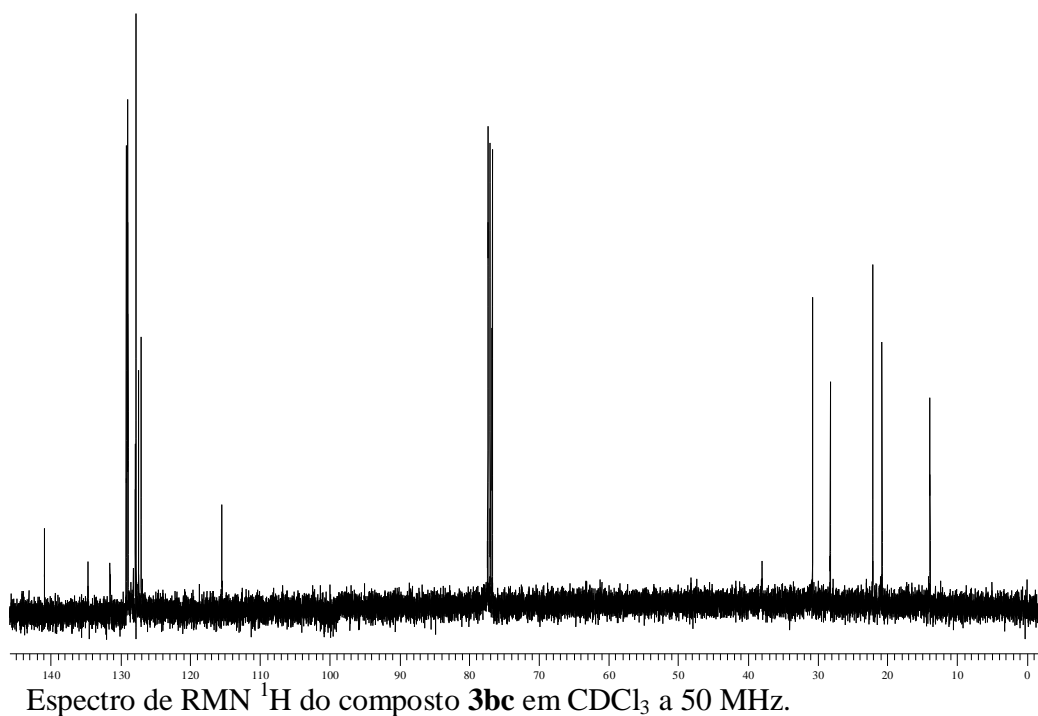
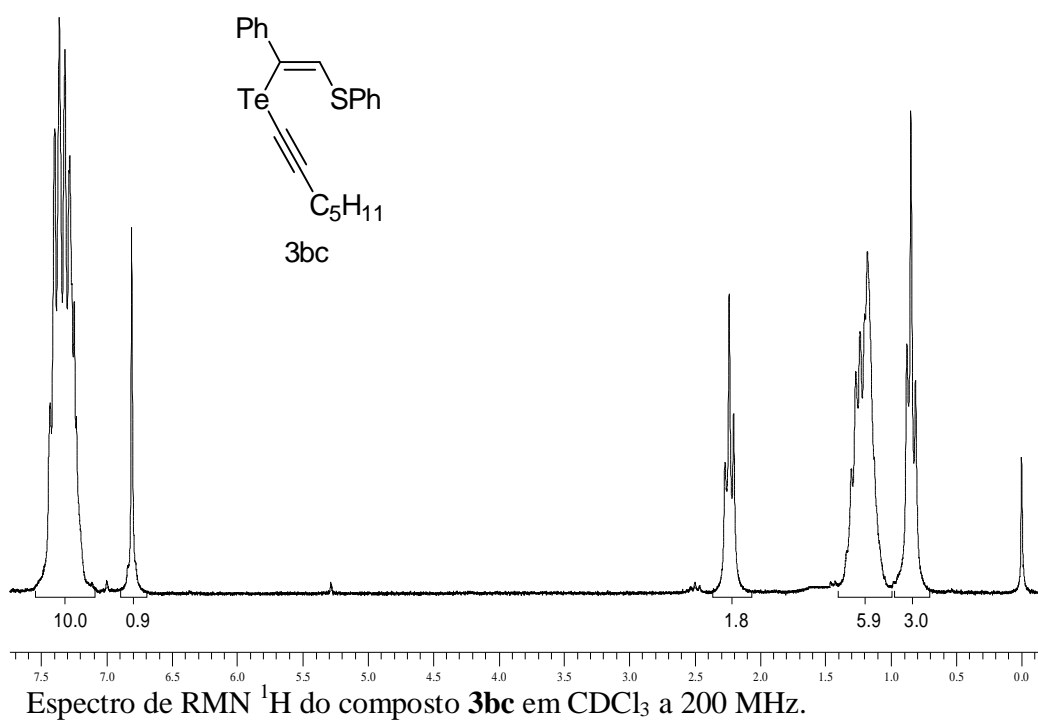
Espectro de RMN ¹H do composto **3ae** em CDCl₃ a 200 MHz.

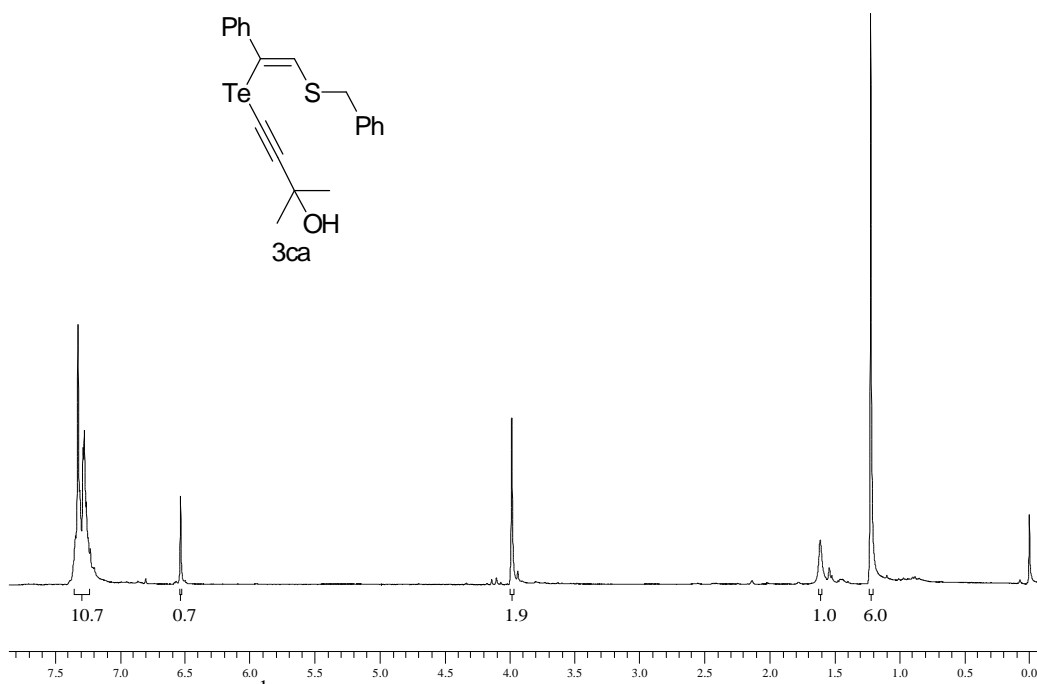
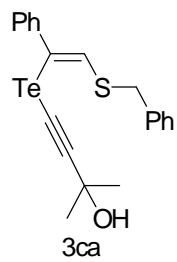


Espectro de RMN ¹H do composto **3ae** em CDCl₃ a 100 MHz.

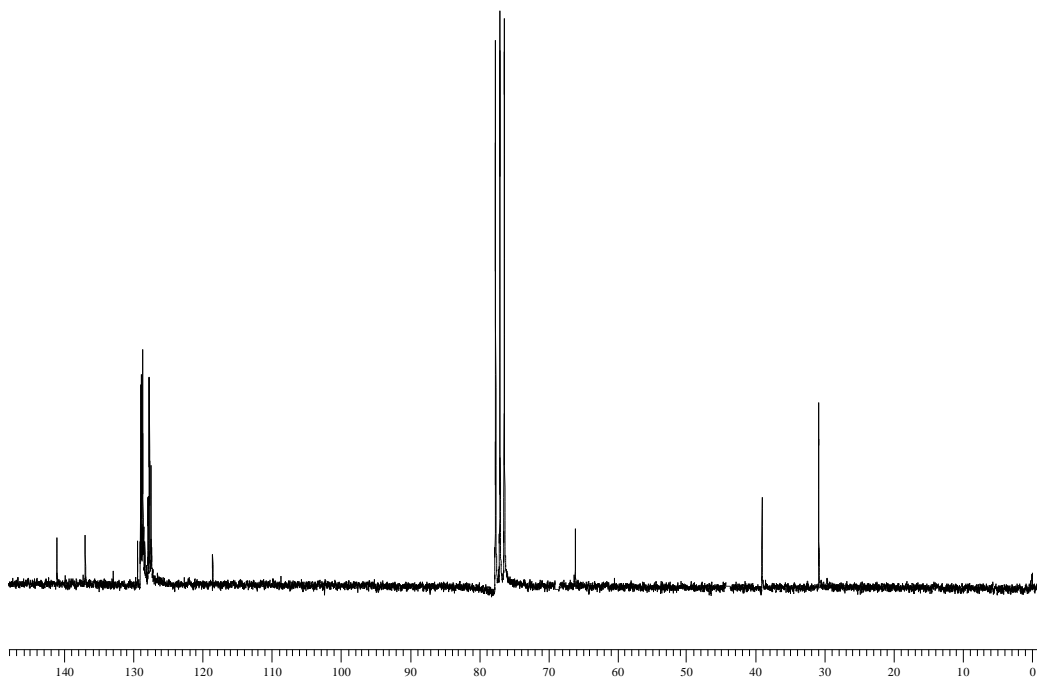




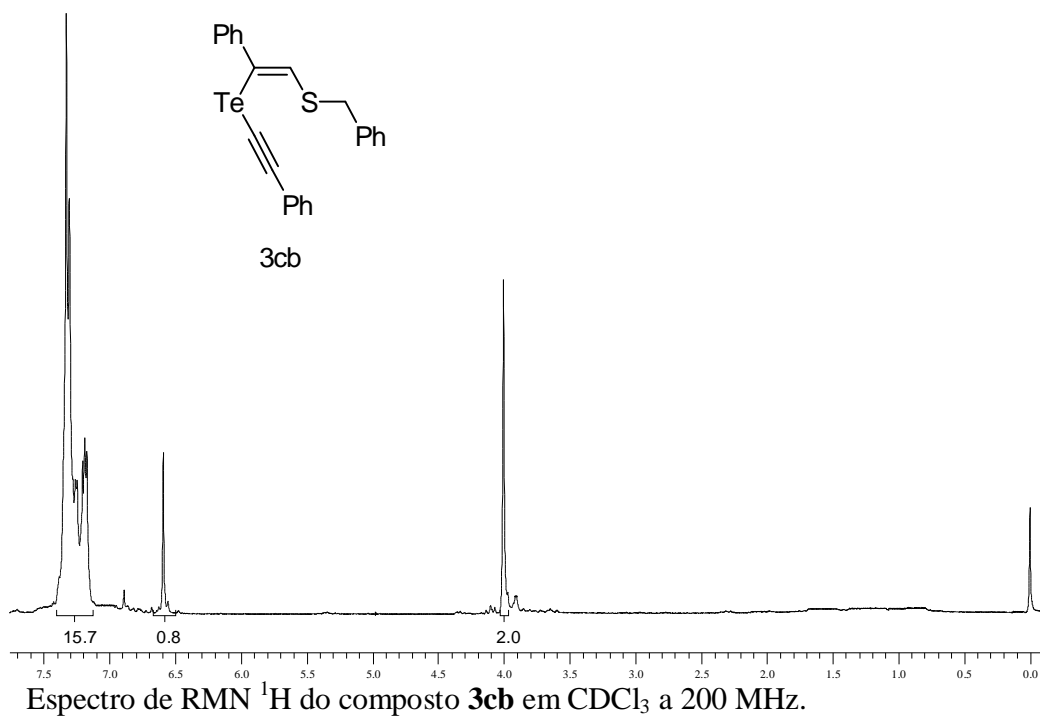




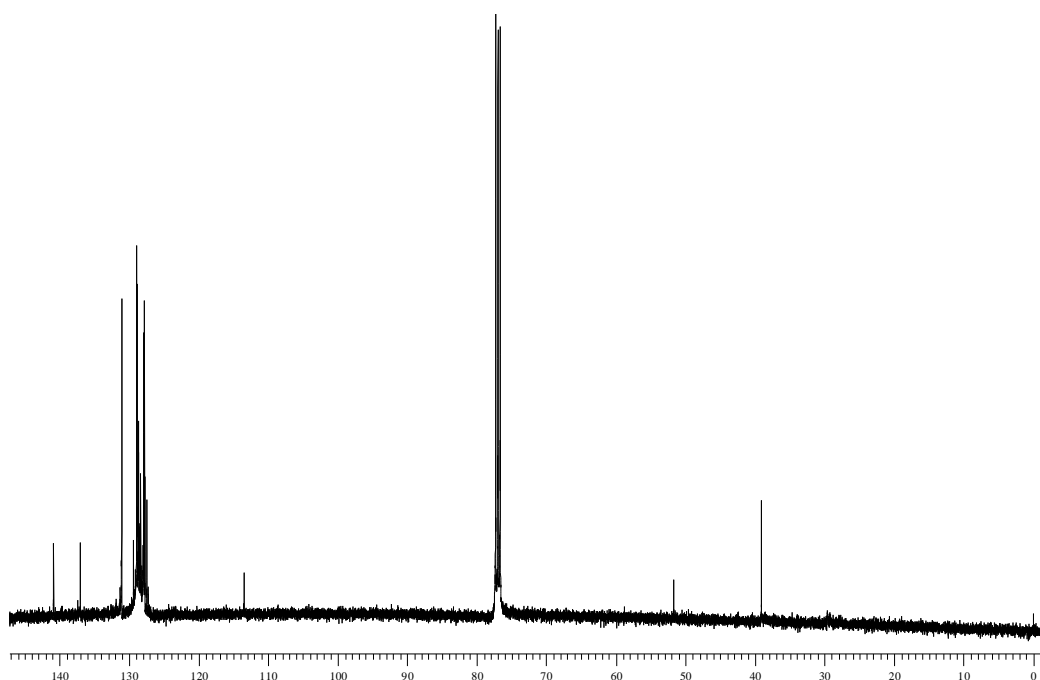
Espectro de RMN ^1H do composto **3ca** em CDCl_3 a 200 MHz.



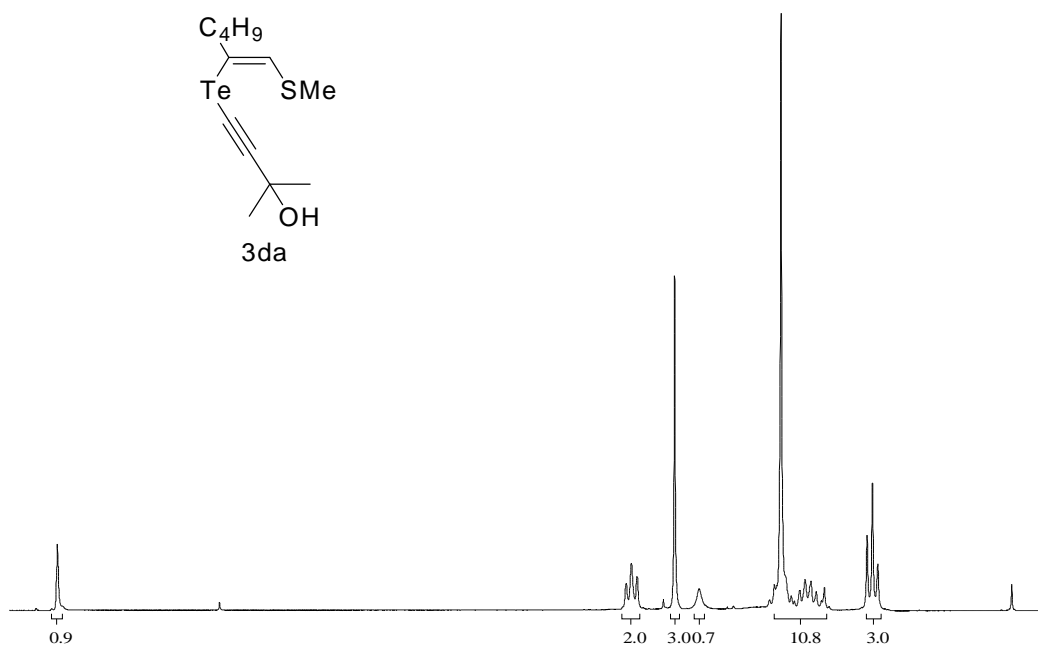
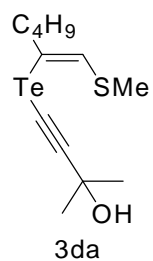
Espectro de RMN ^1H do composto **3ca** em CDCl_3 a 50 MHz.



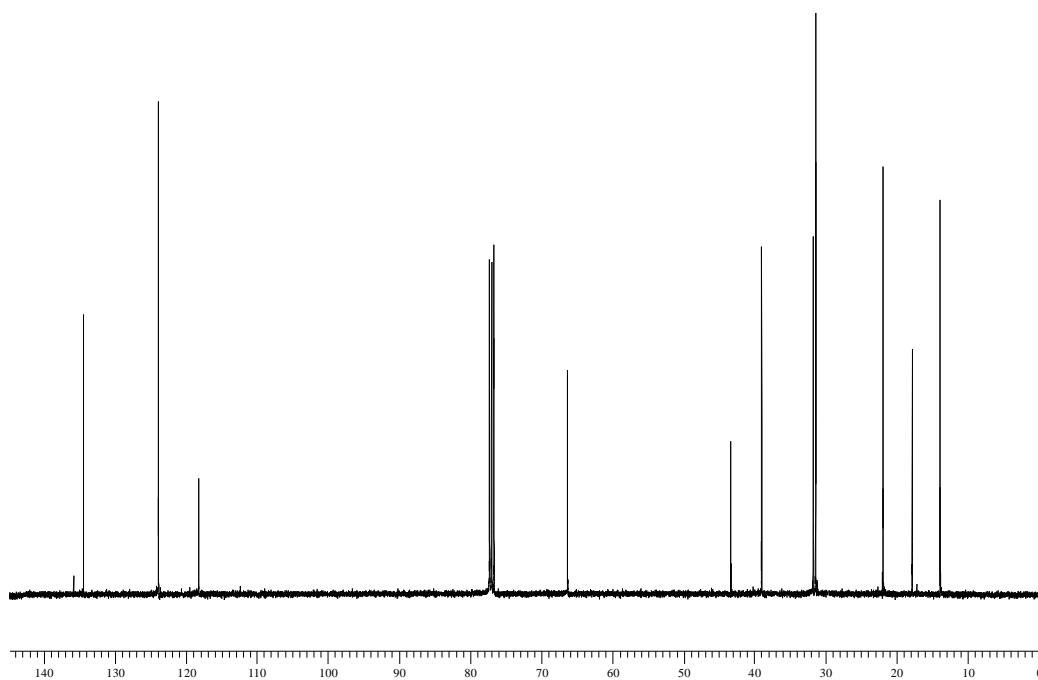
Espectro de RMN ^1H do composto **3cb** em CDCl_3 a 200 MHz.



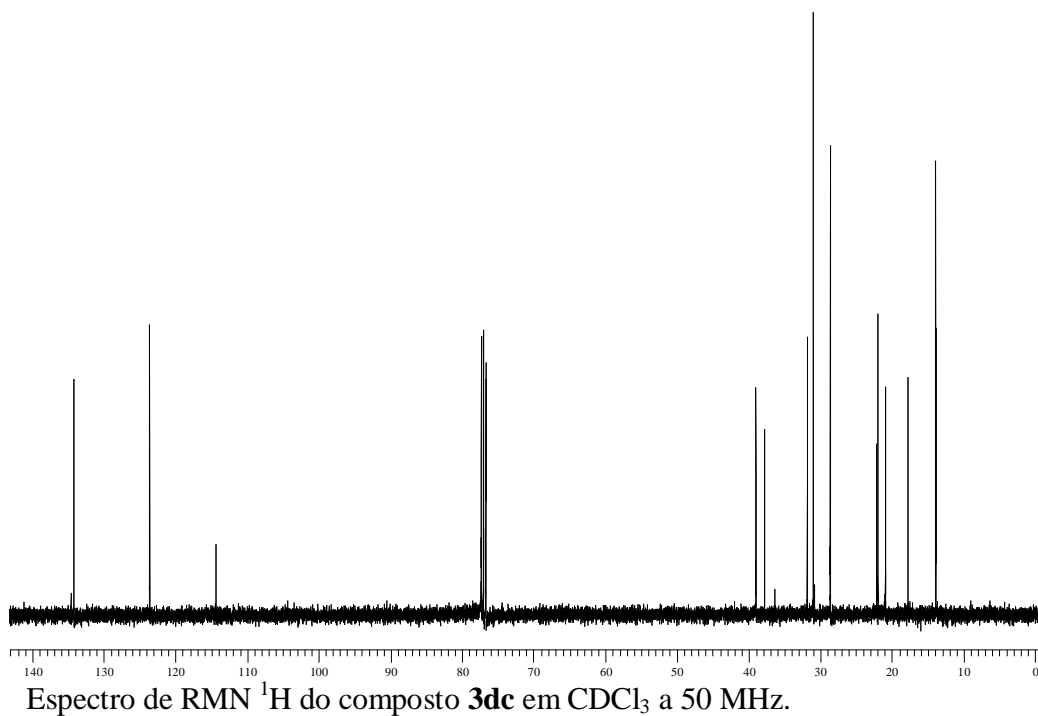
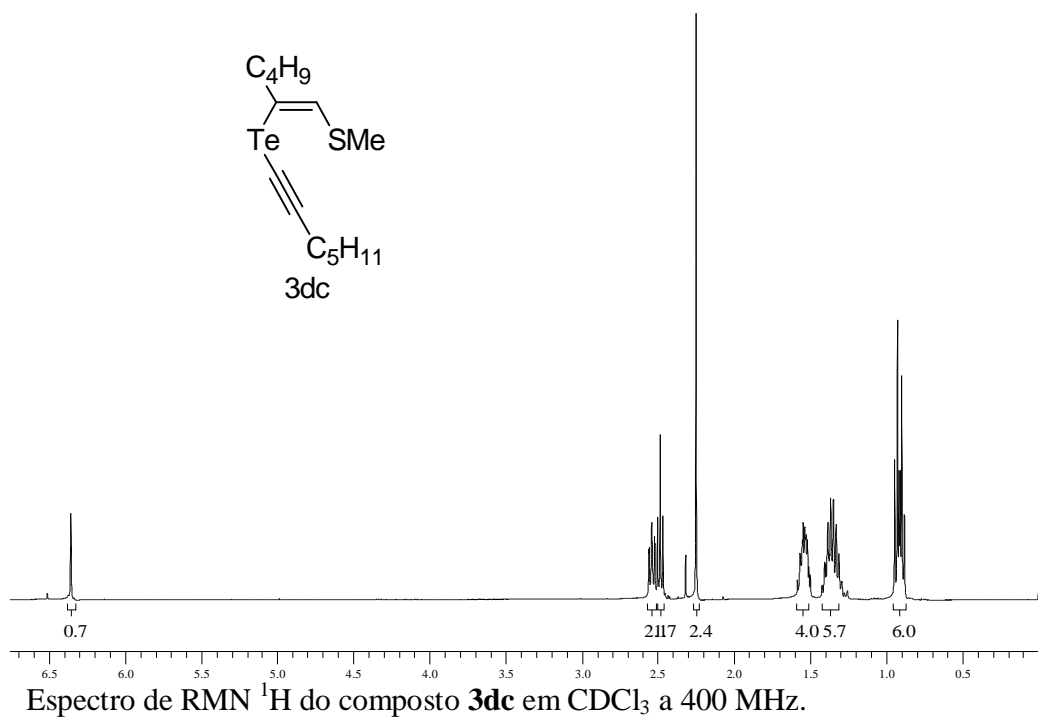
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3cb** em CDCl_3 a 100 MHz.

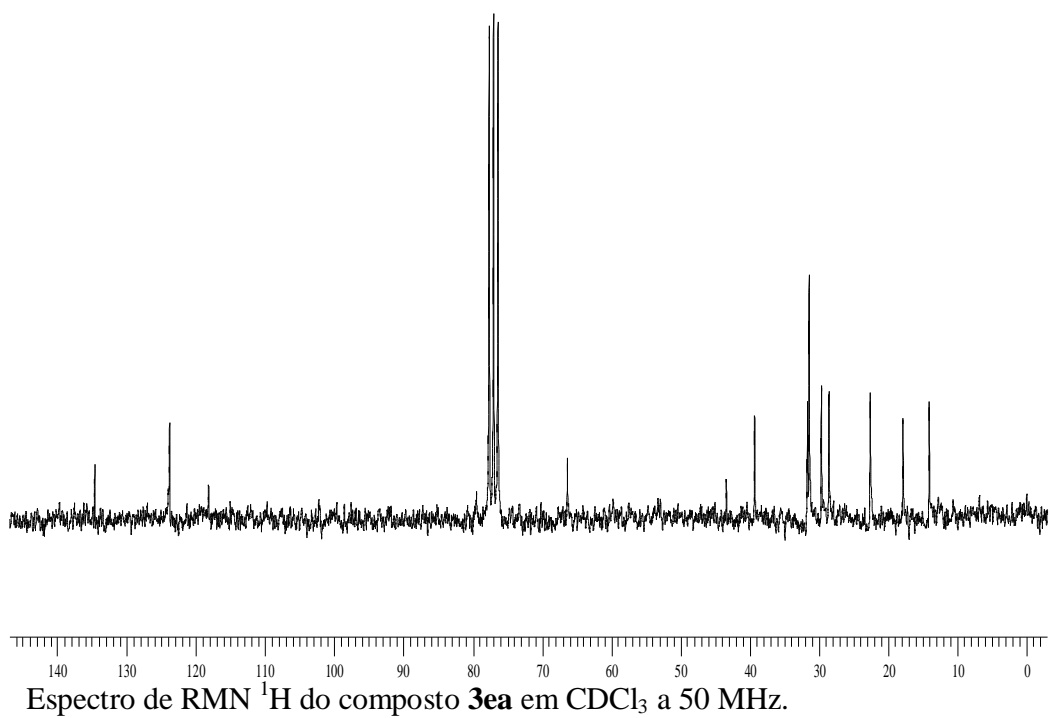
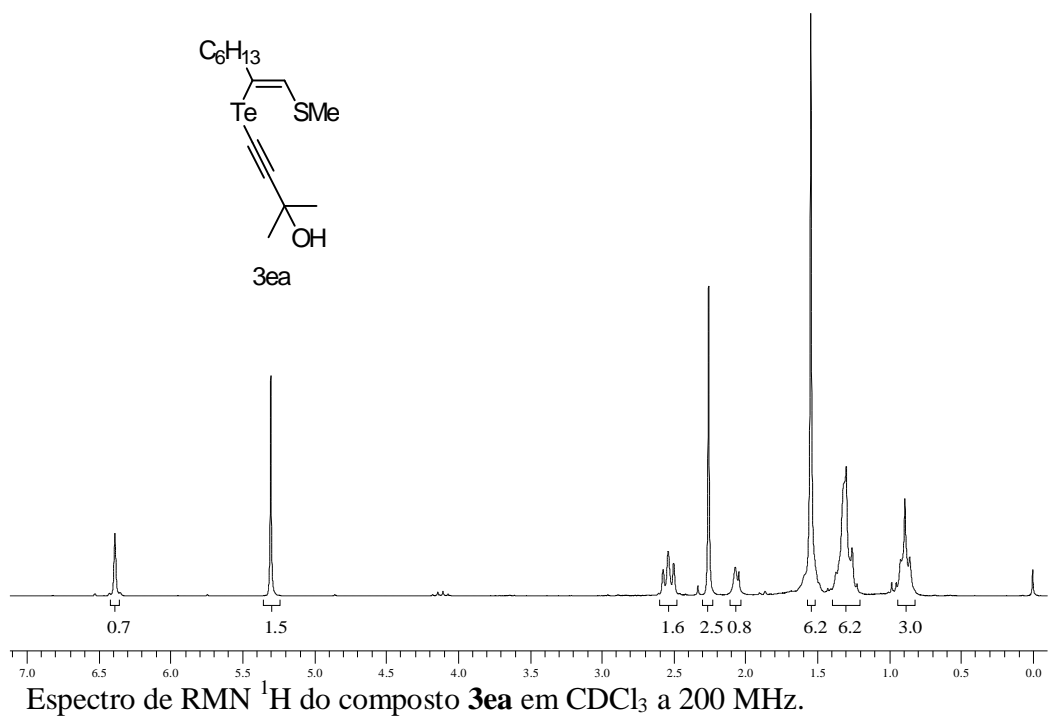


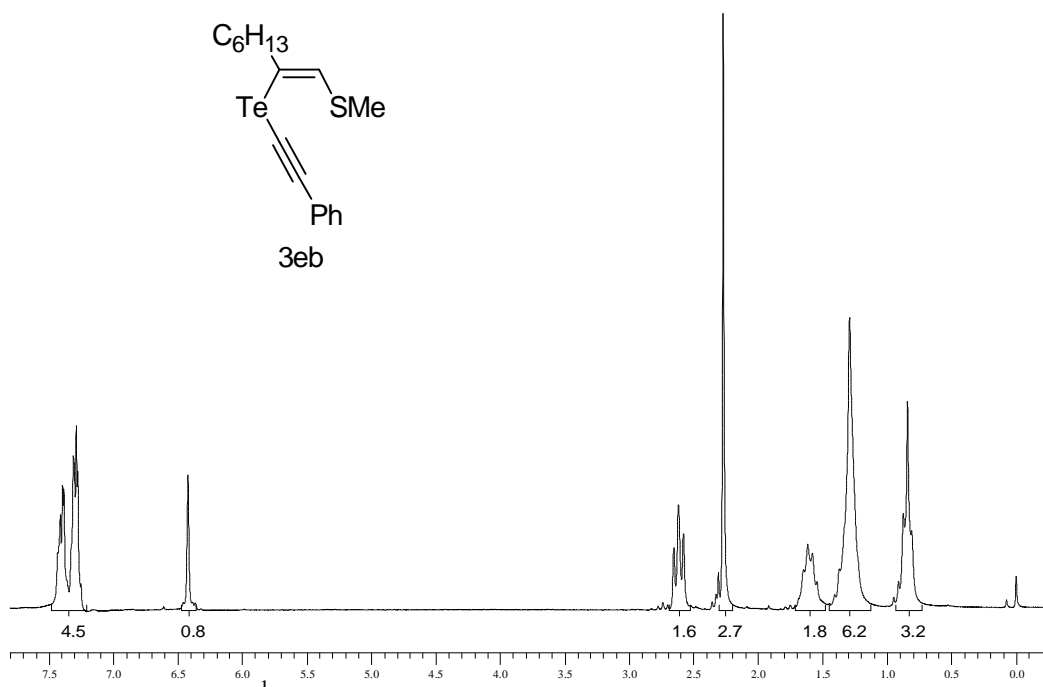
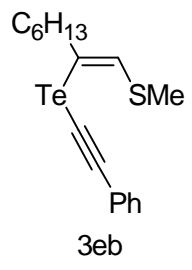
Espectro de RMN 1H do composto **3da** em $CDCl_3$ a 400 MHz.



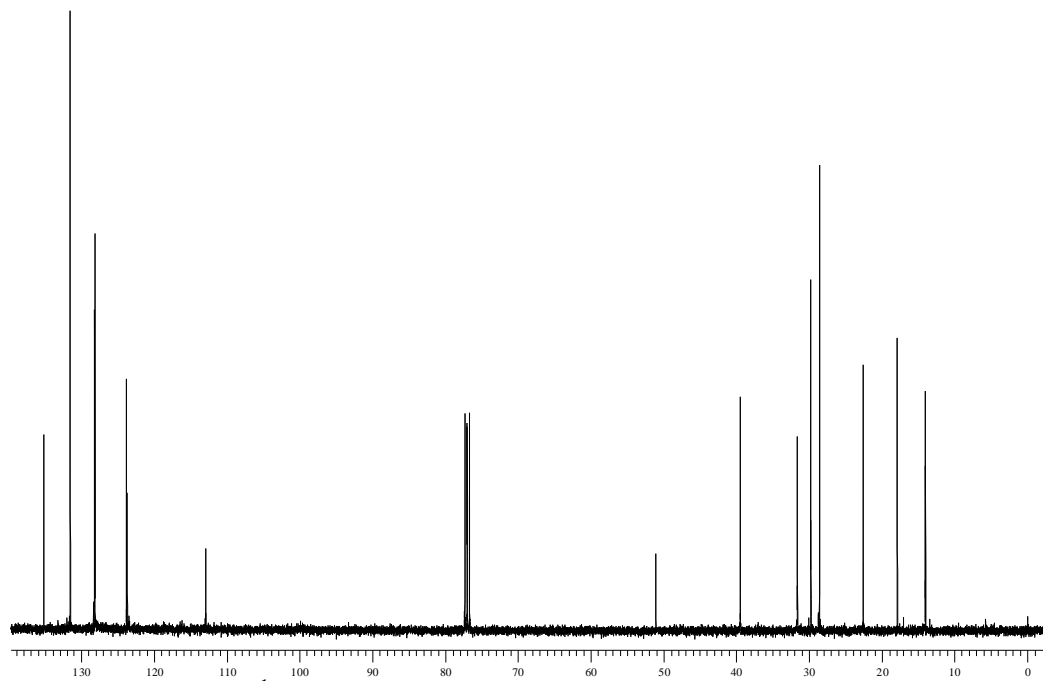
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3da** em $CDCl_3$ a 100 MHz.



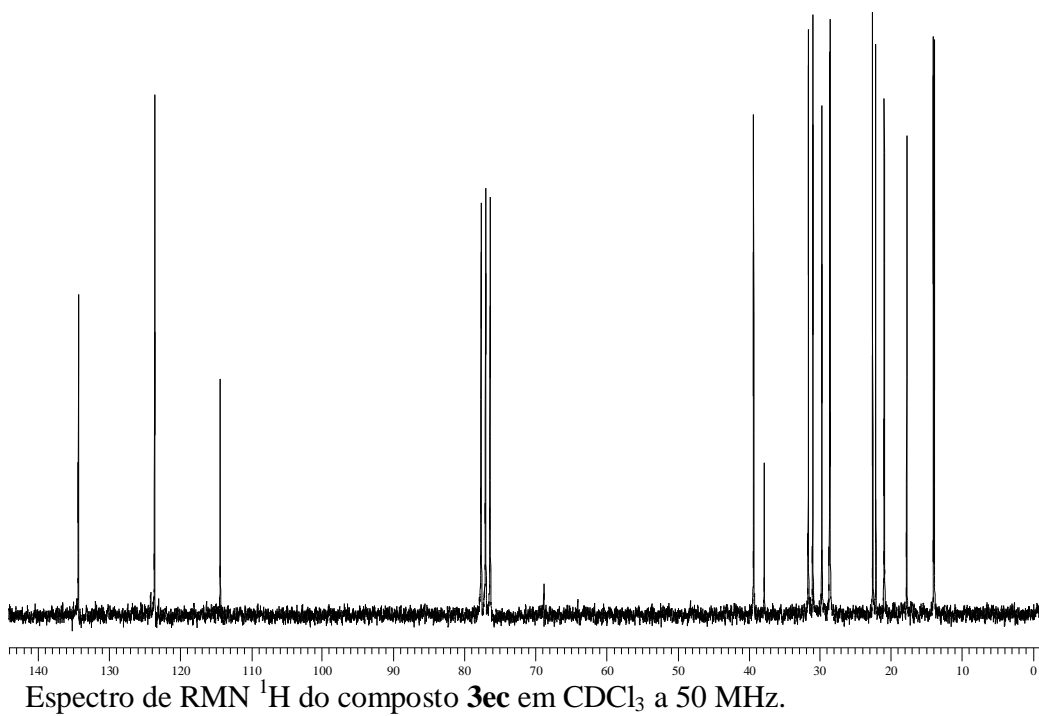
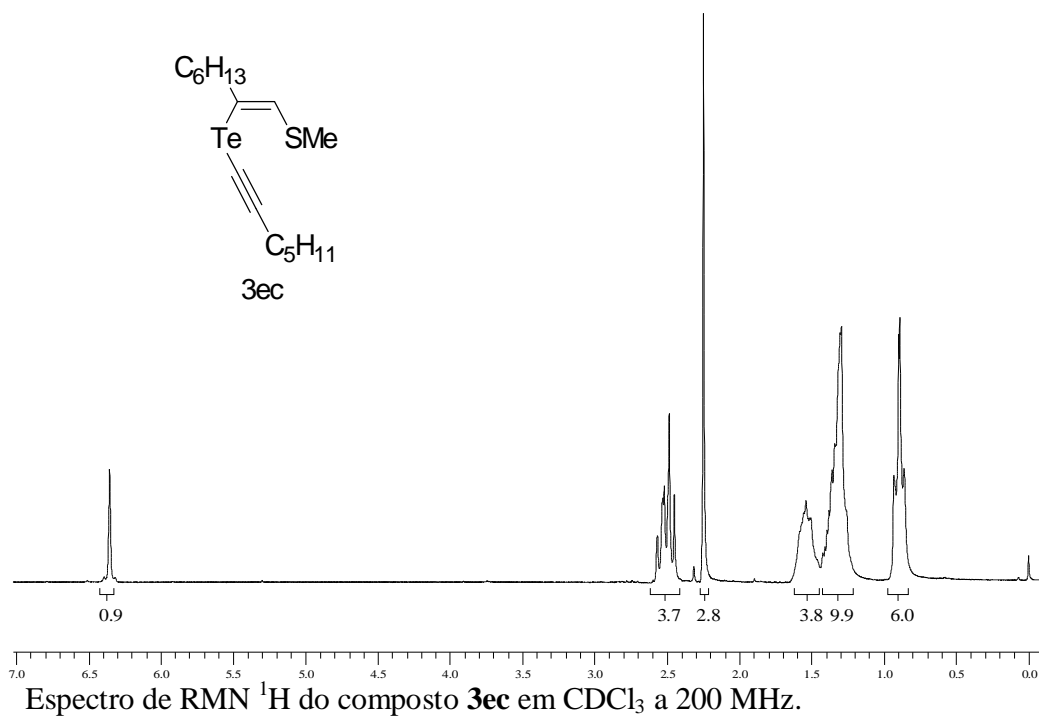


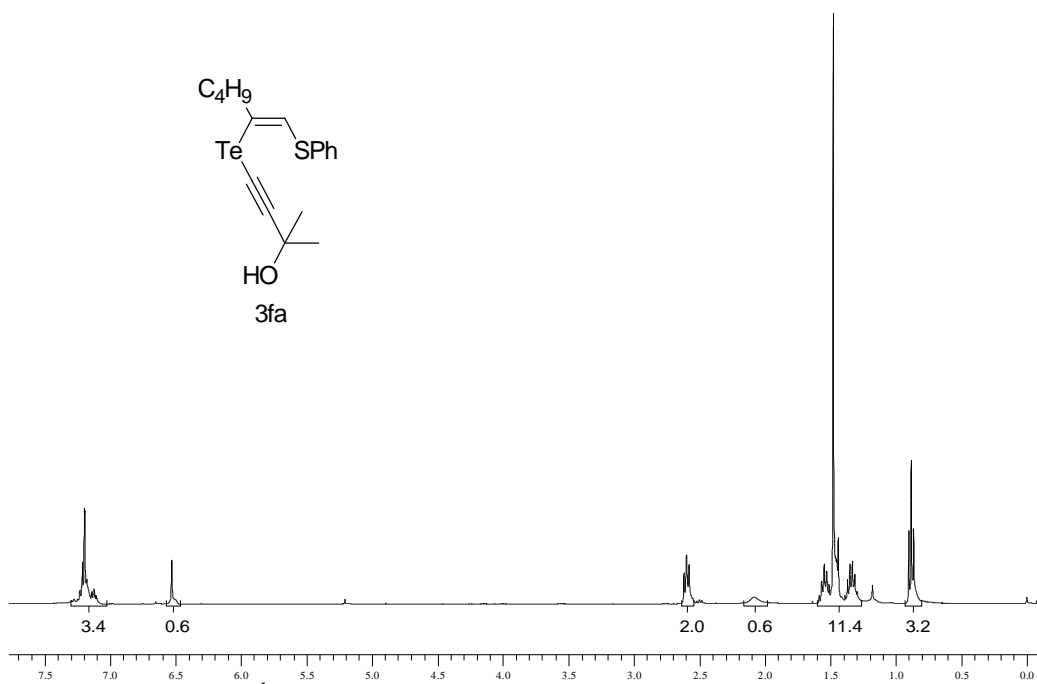
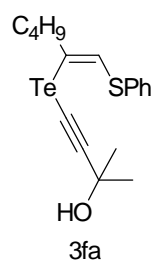


Espectro de RMN ¹H do composto **3eb** em CDCl₃ a 200 MHz.

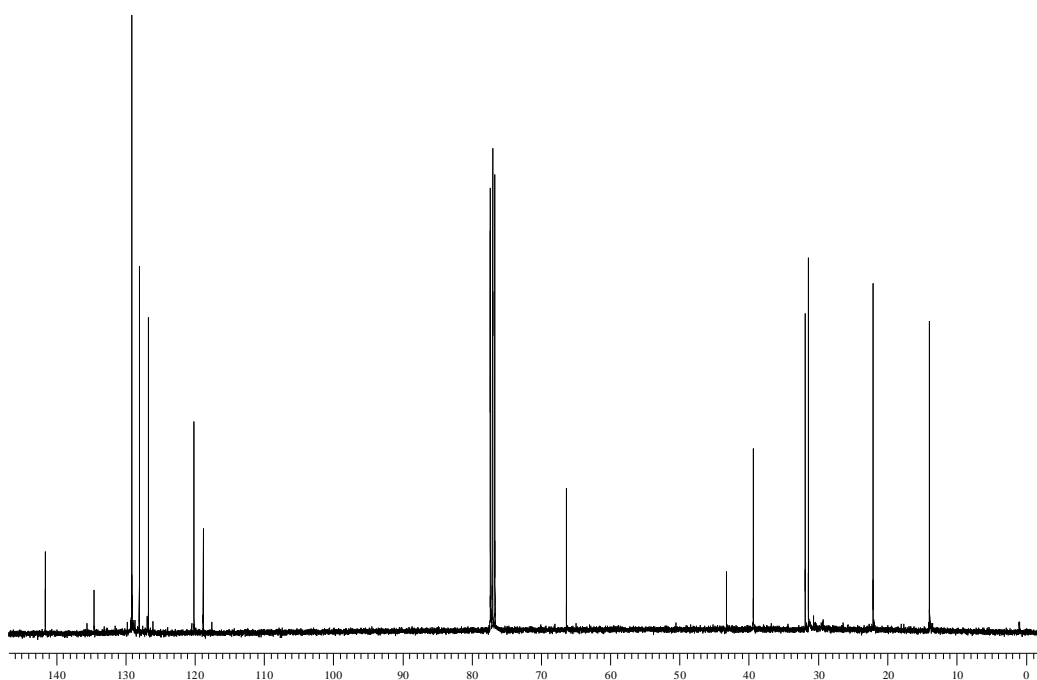


Espectro de RMN ¹H do composto **3eb** em CDCl₃ a 100 MHz.

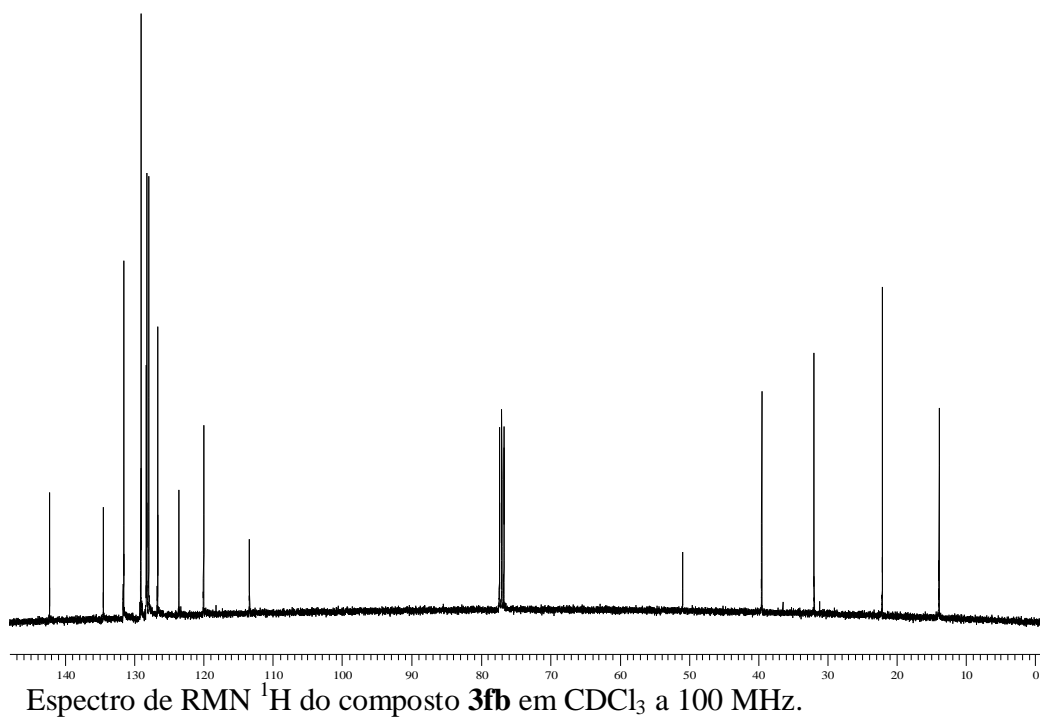
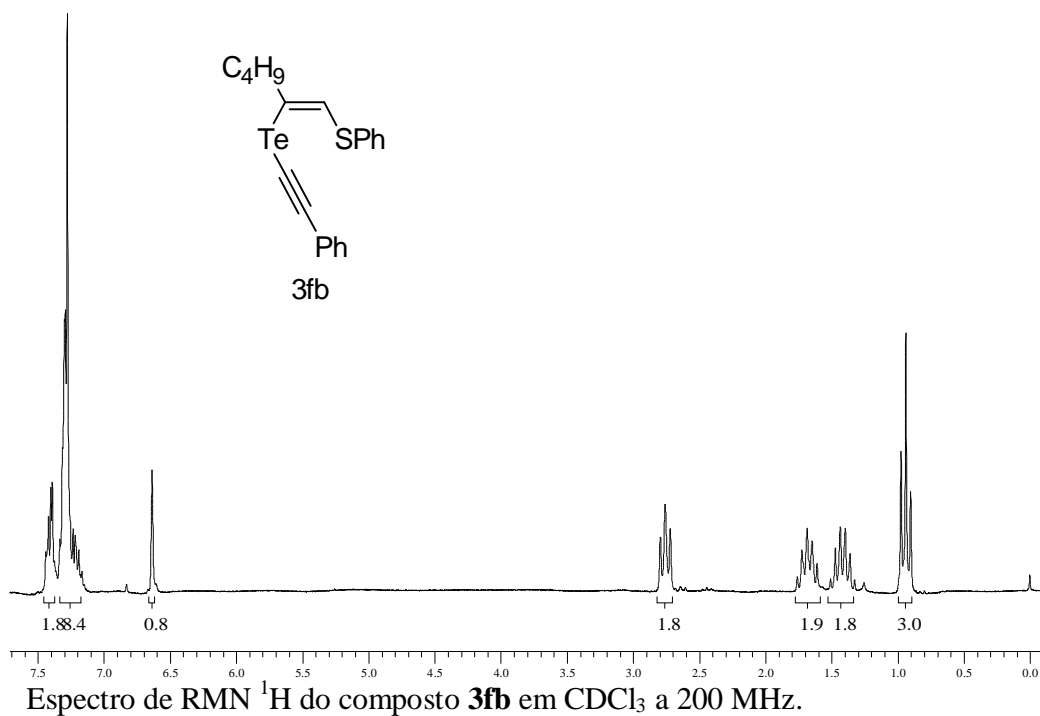


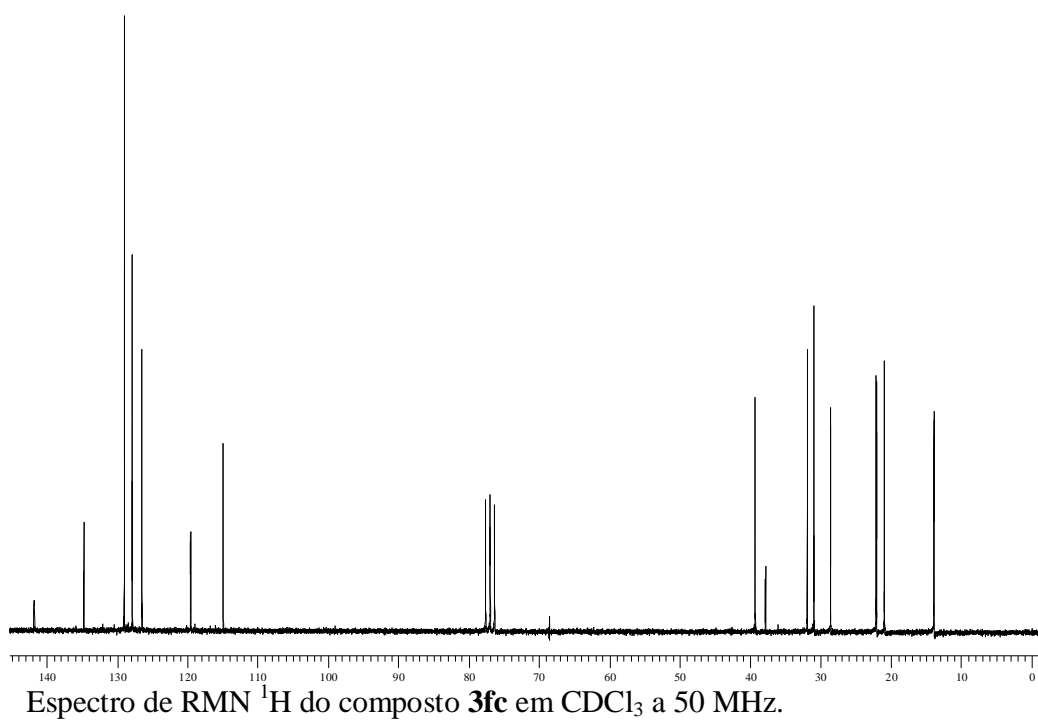
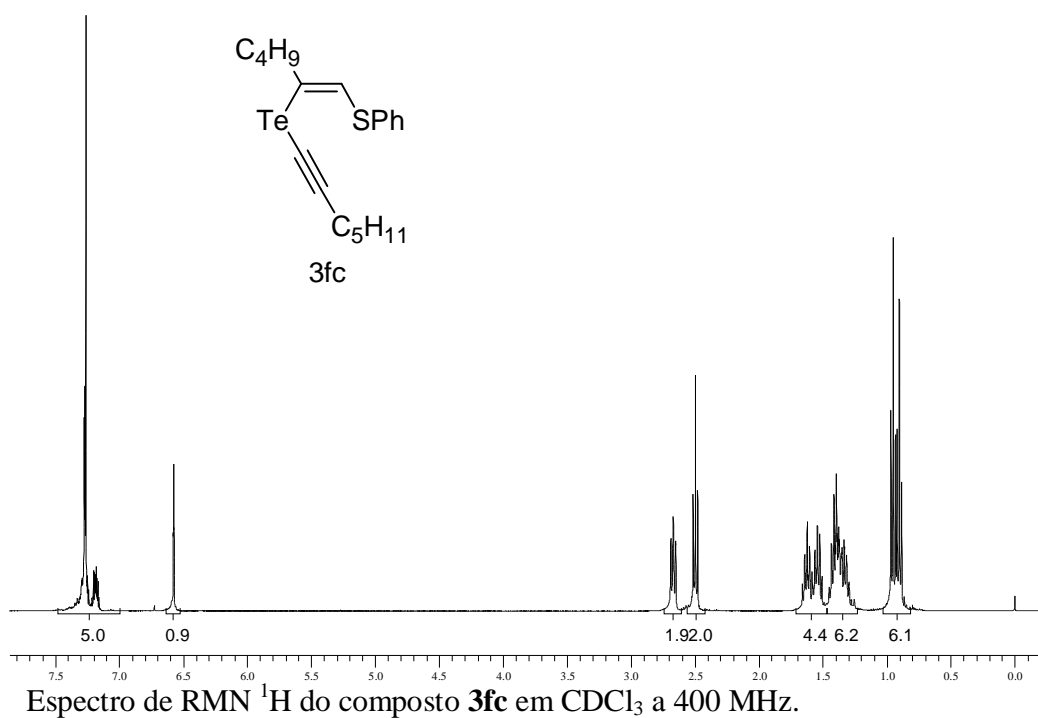


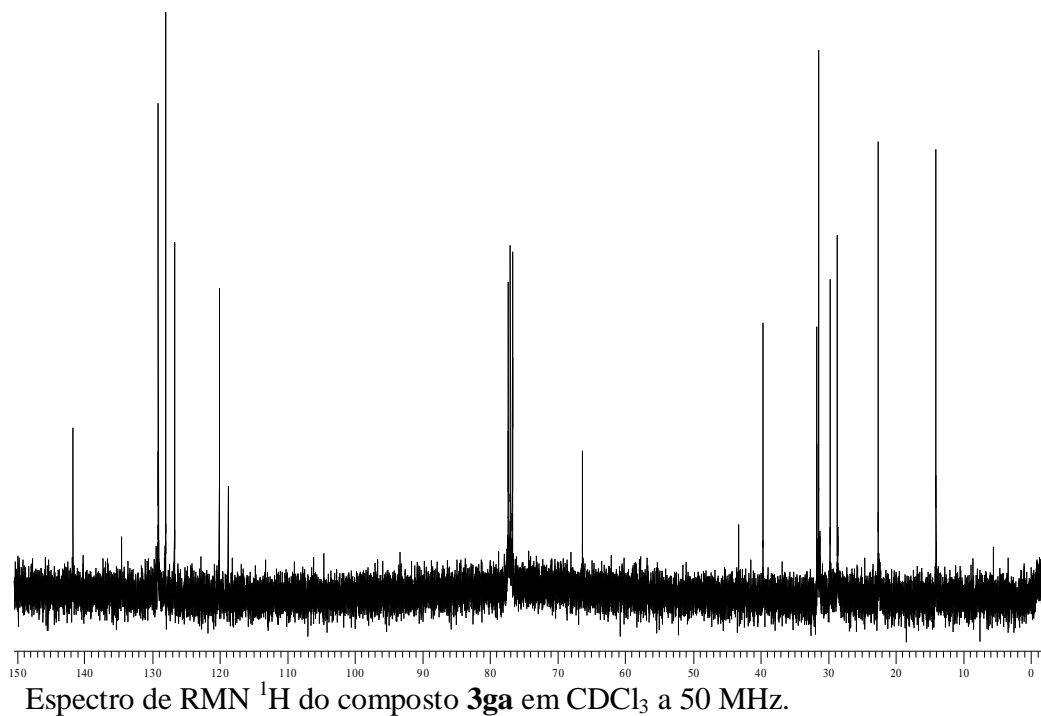
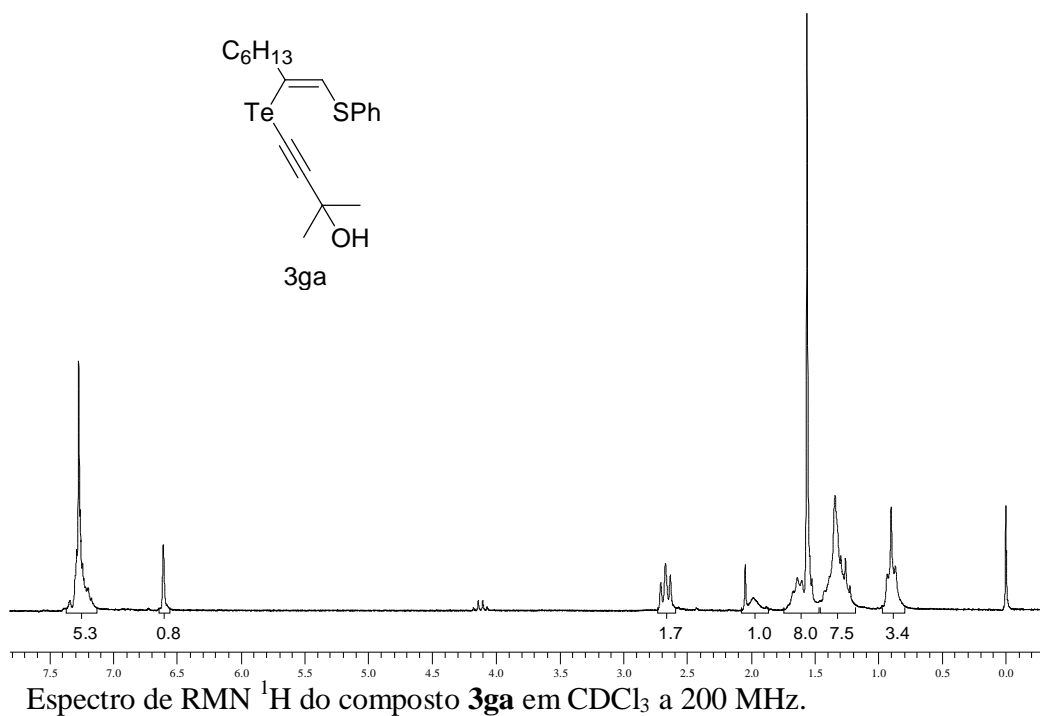
Espectro de RMN ^1H do composto **3fa** em CDCl_3 a 400 MHz.

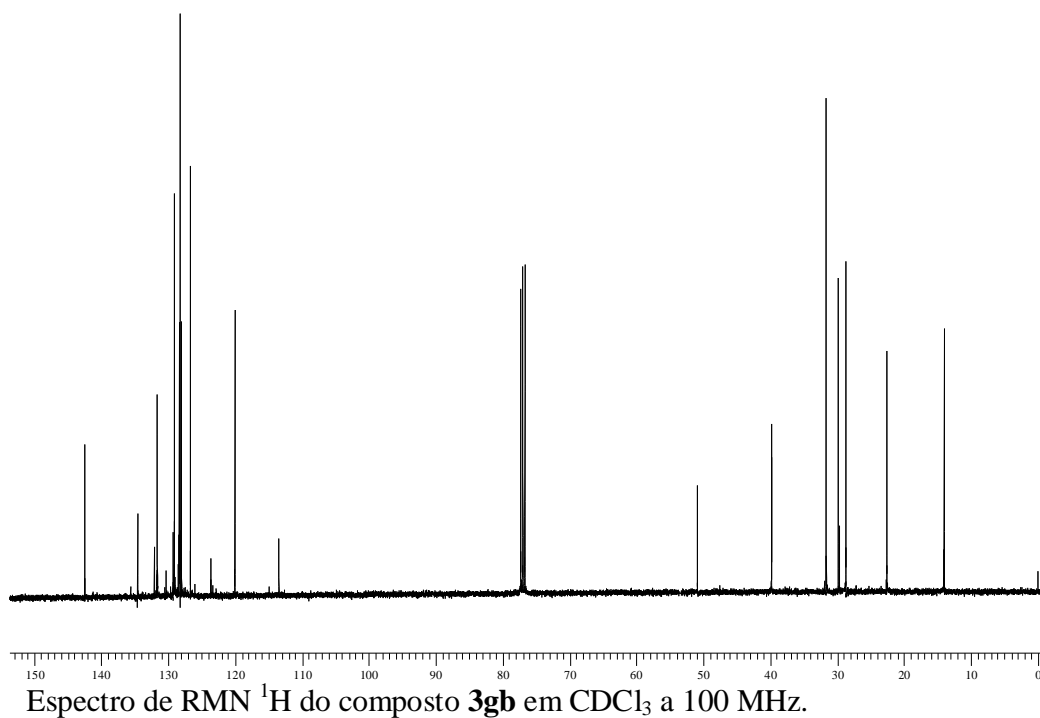
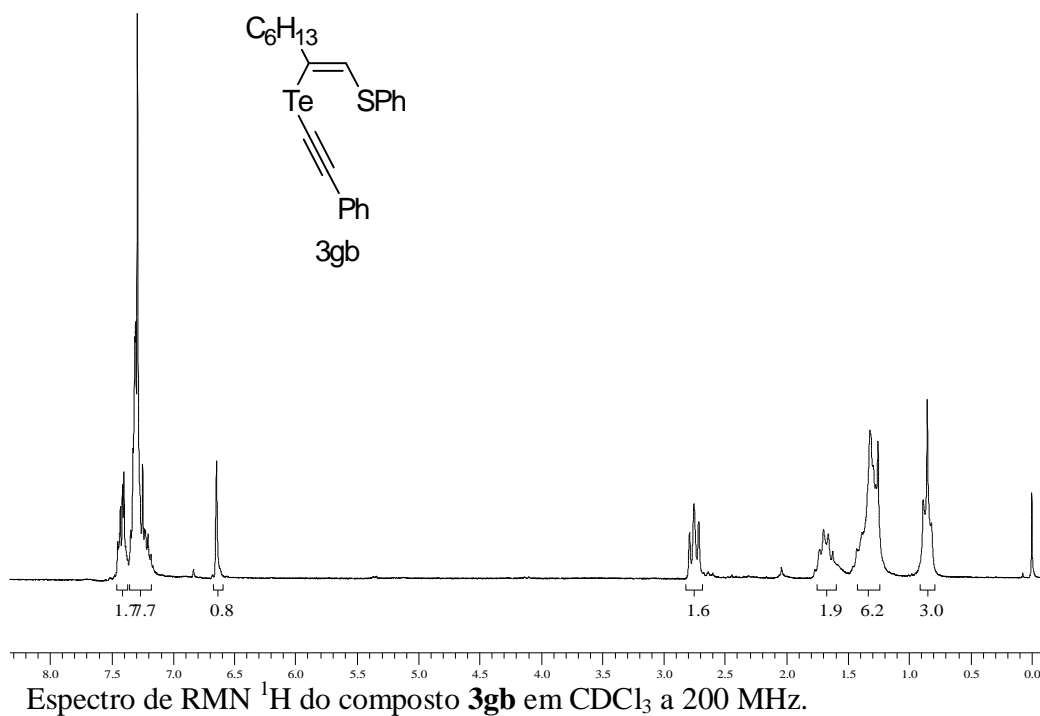


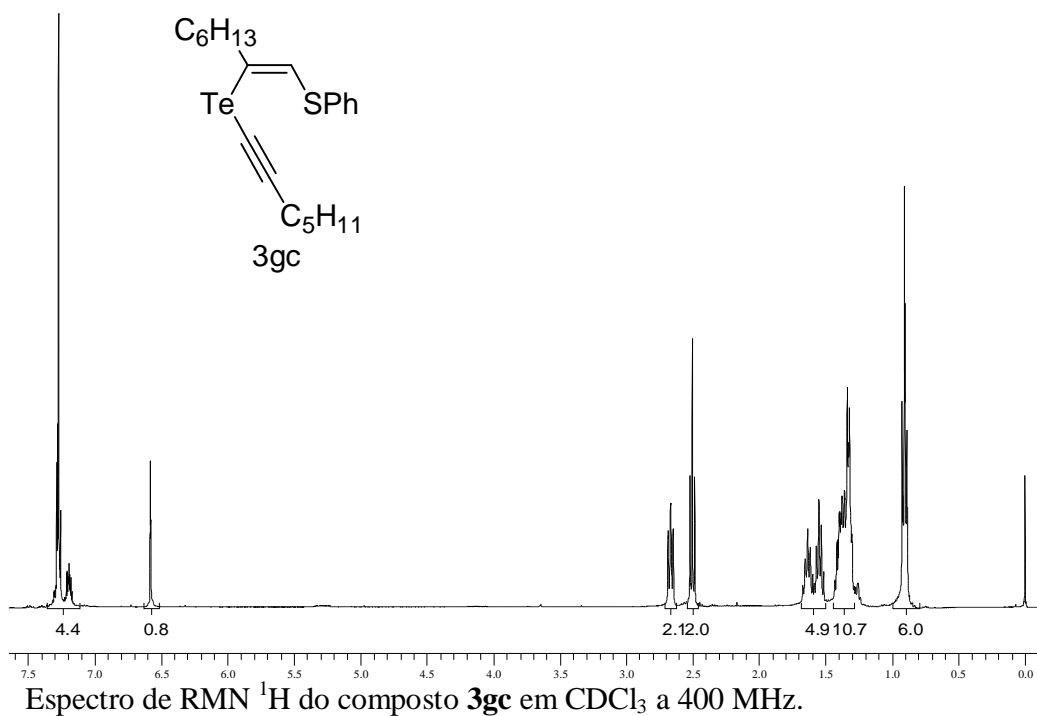
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3fa** em CDCl_3 a 100 MHz.



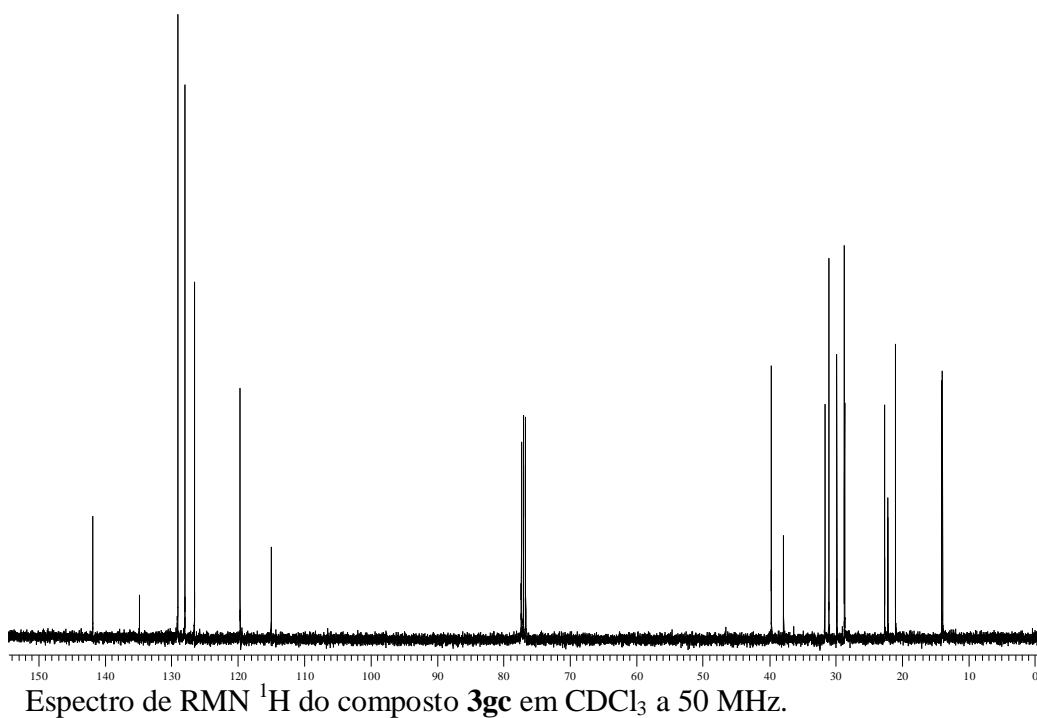




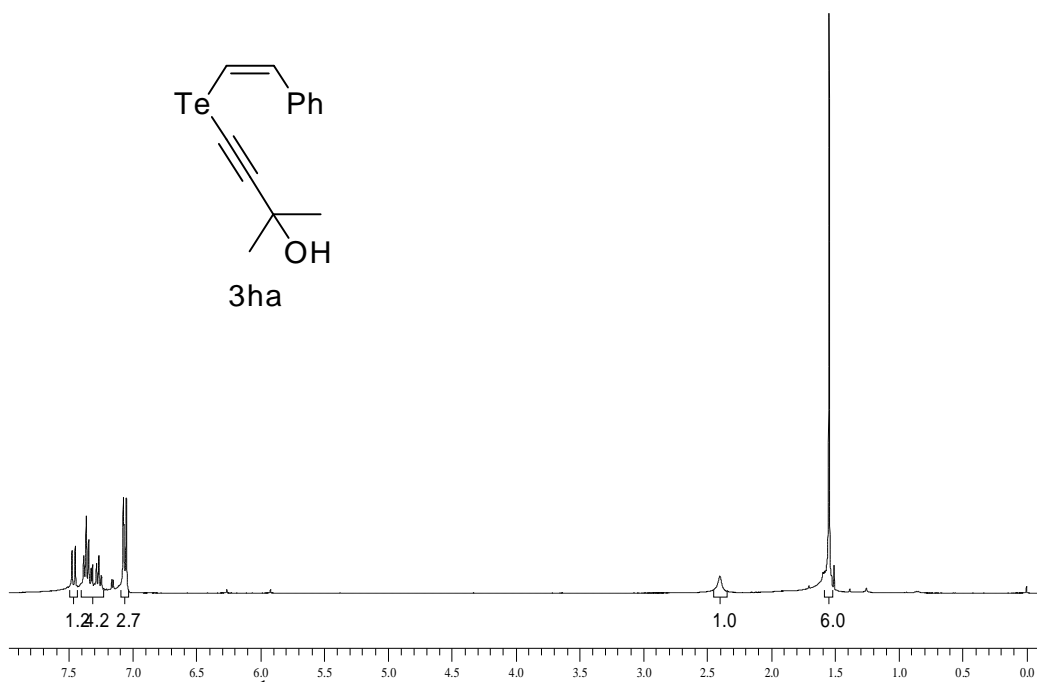
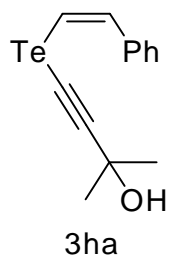




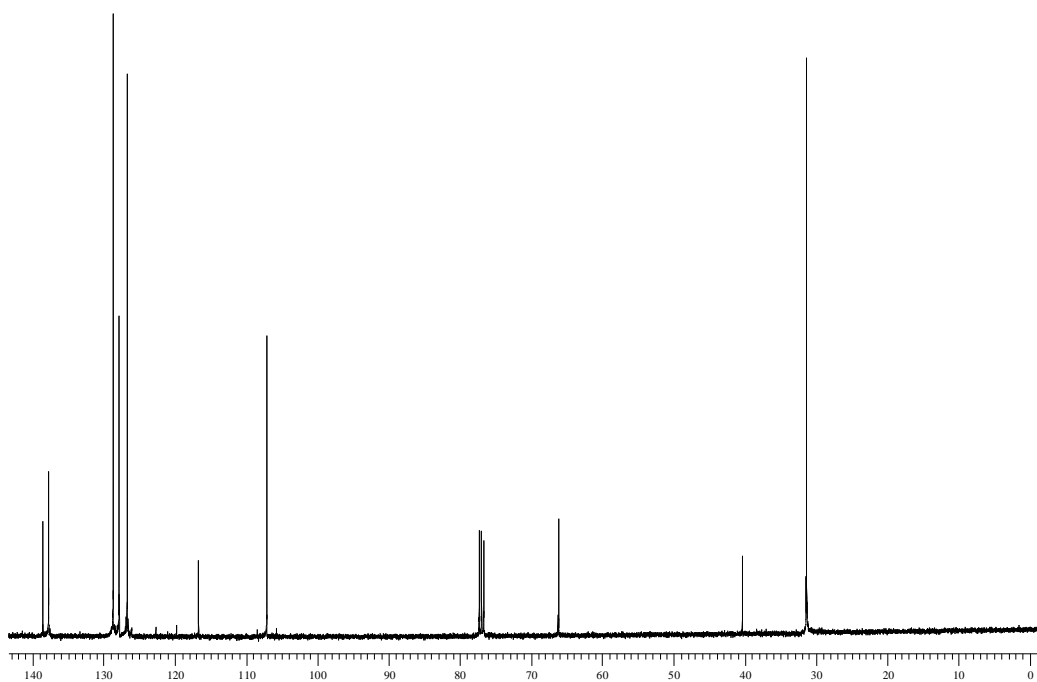
Espectro de RMN ^1H do composto **3gc** em CDCl_3 a 400 MHz.



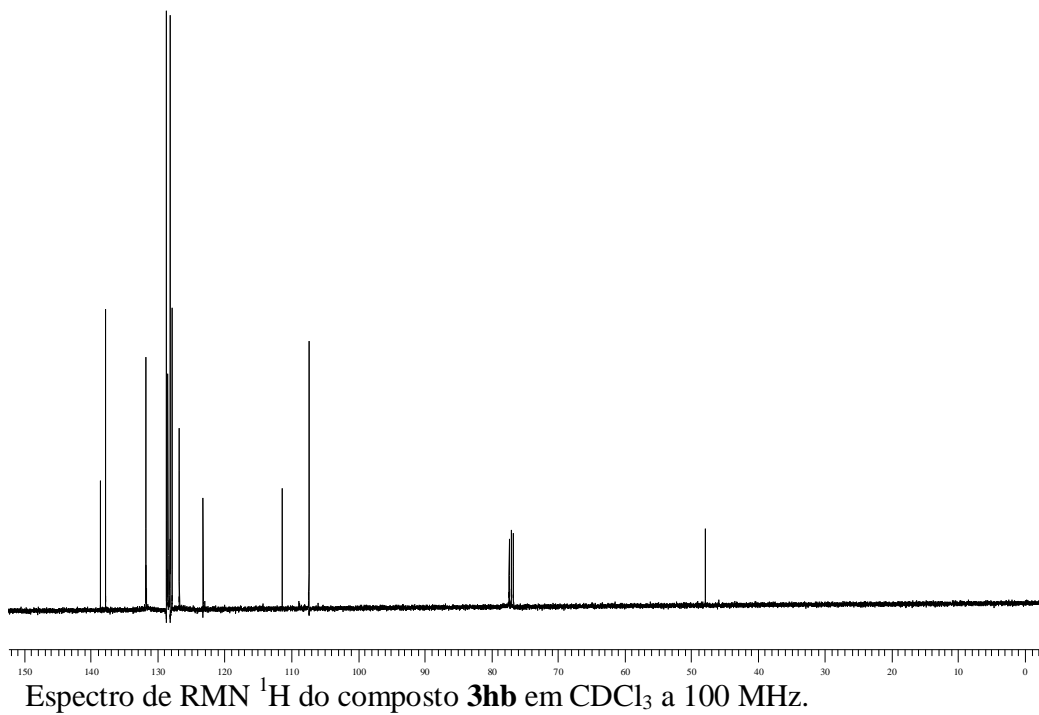
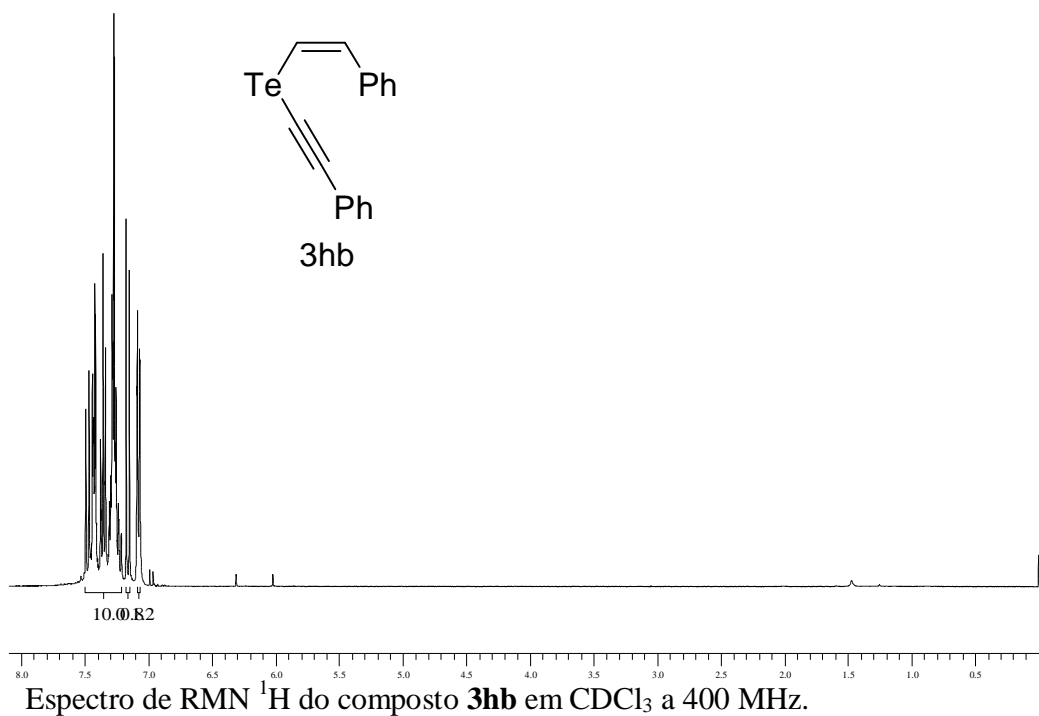
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3gc** em CDCl_3 a 50 MHz.

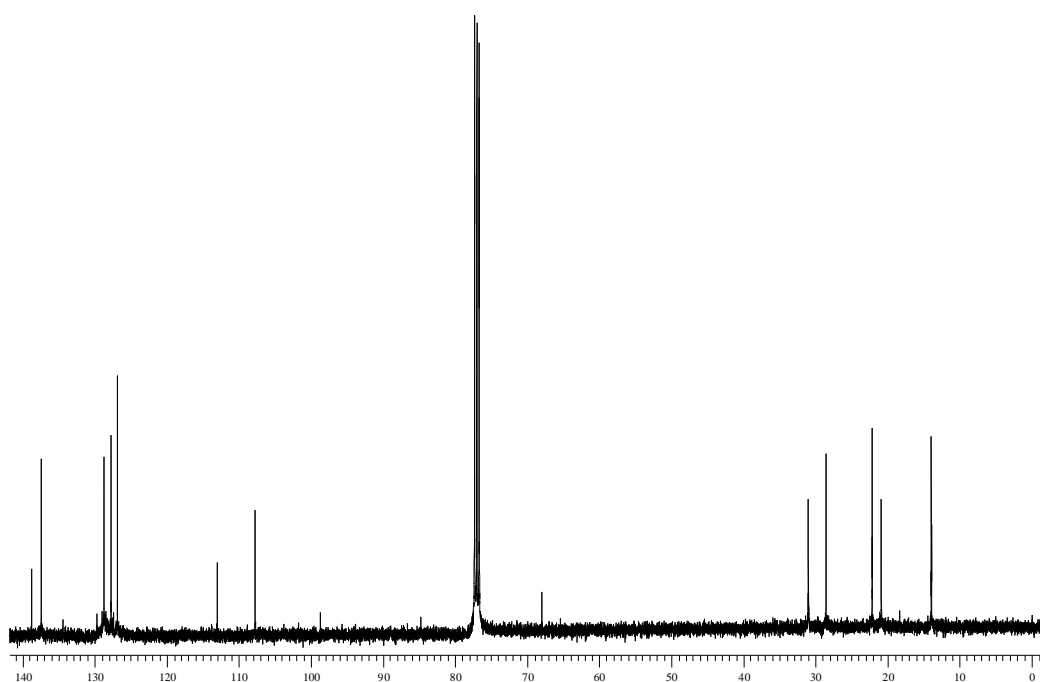
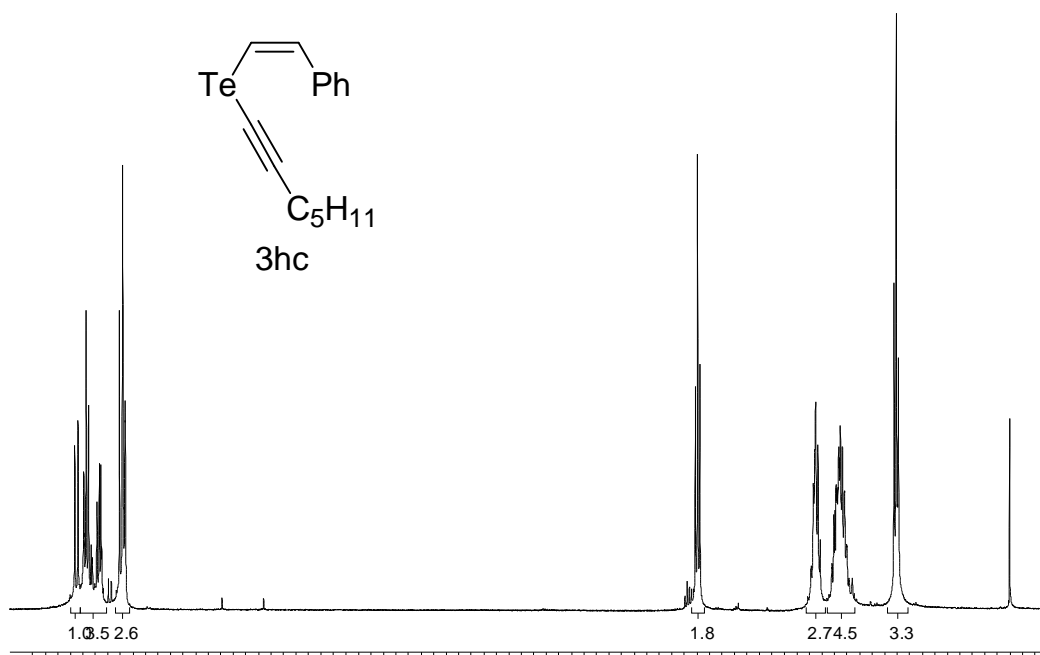


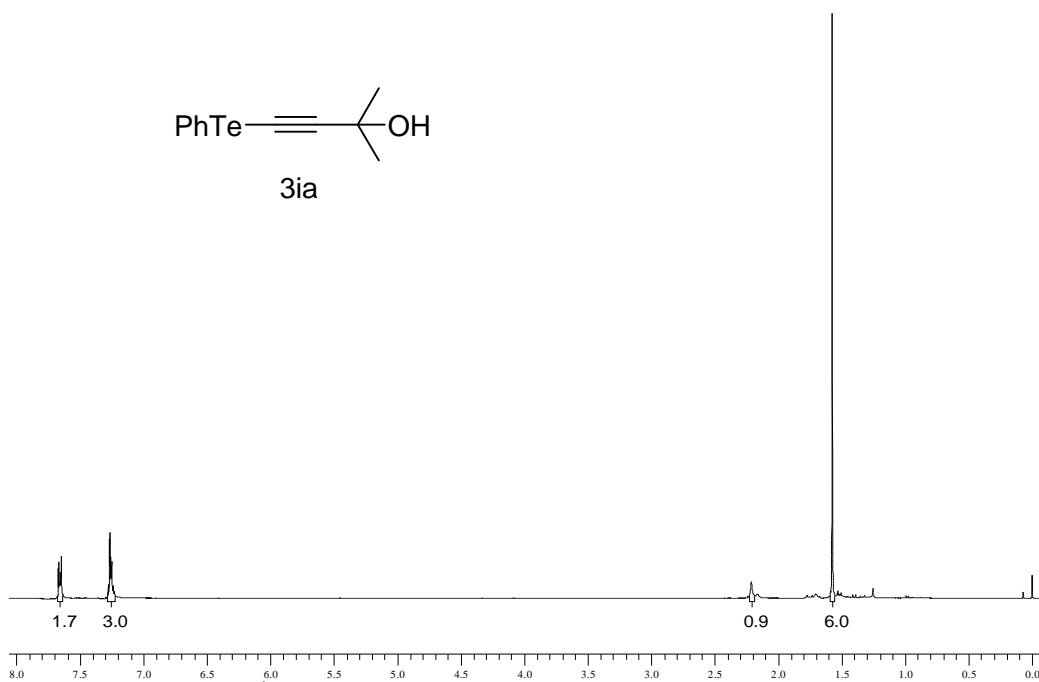
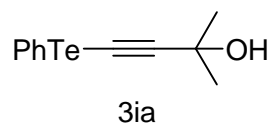
Espectro de RMN ^1H do composto **3ha** em CDCl_3 a 400 MHz.



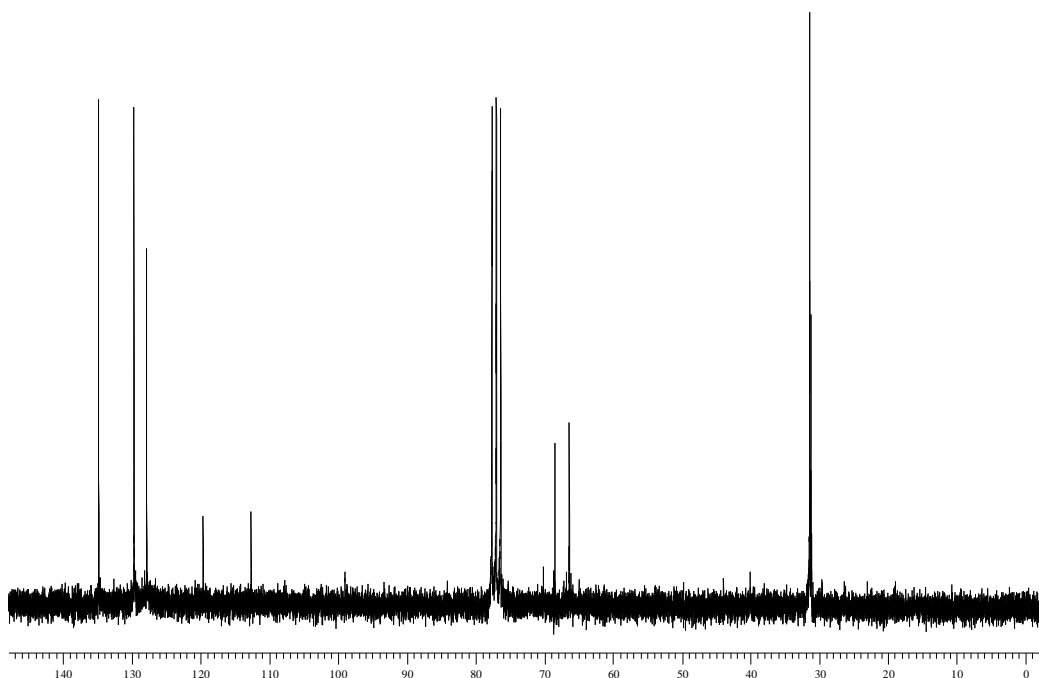
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3ha** em CDCl_3 a 100 MHz.



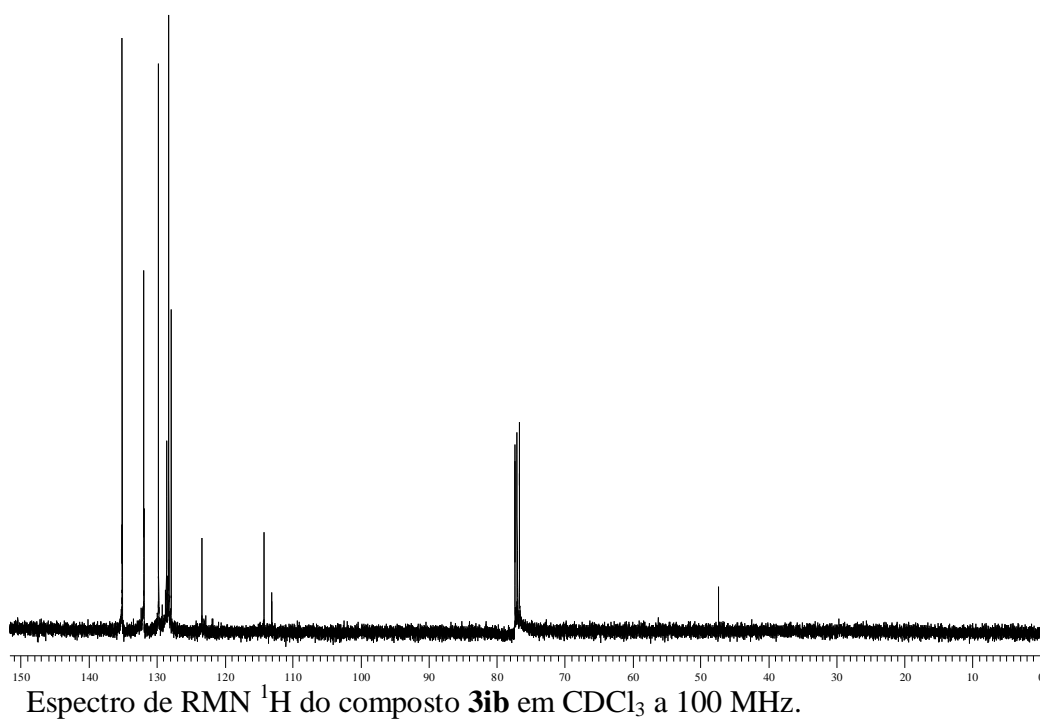
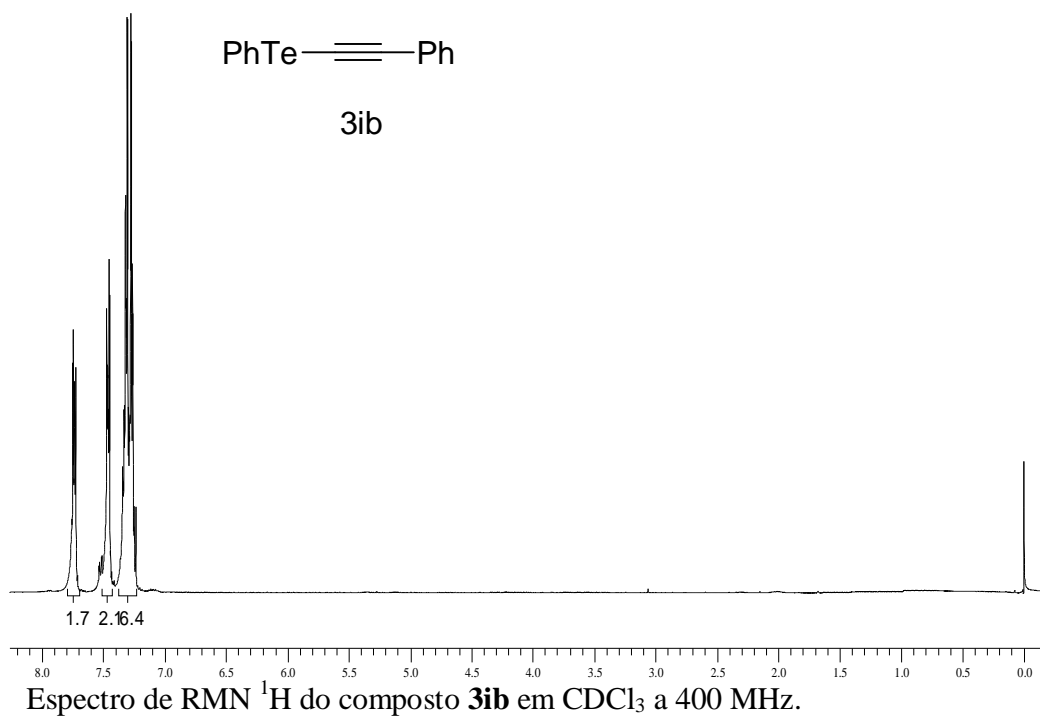


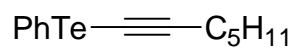


Espectro de RMN ^1H do composto **3ia** em CDCl_3 a 400 MHz.

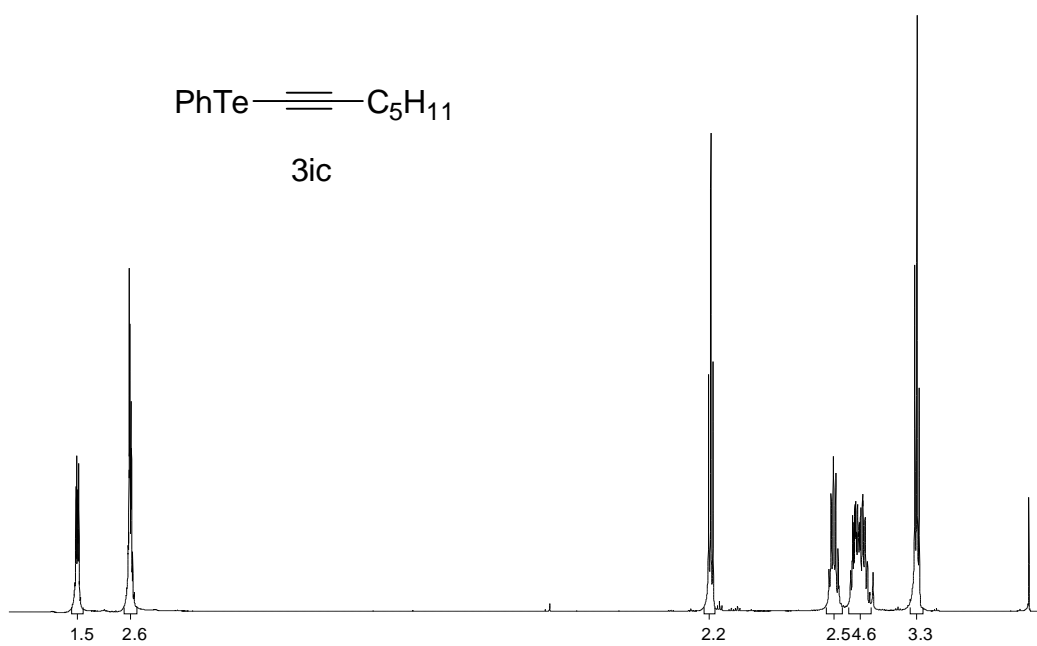


Espectro de RMN ^{13}C do composto **3ia** em CDCl_3 a 50 MHz.

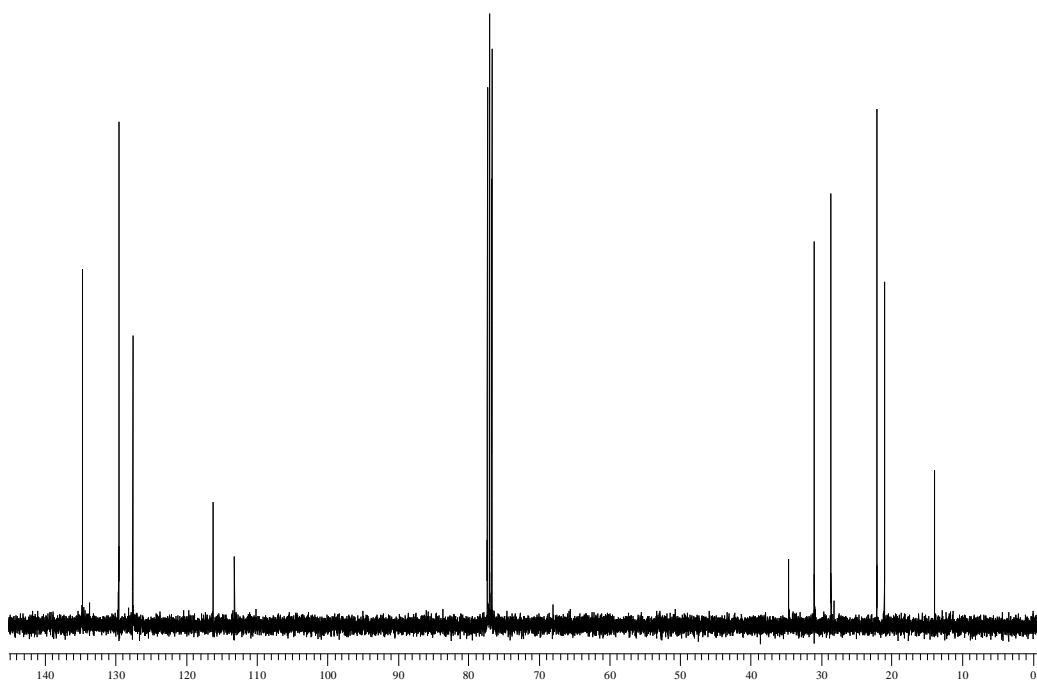




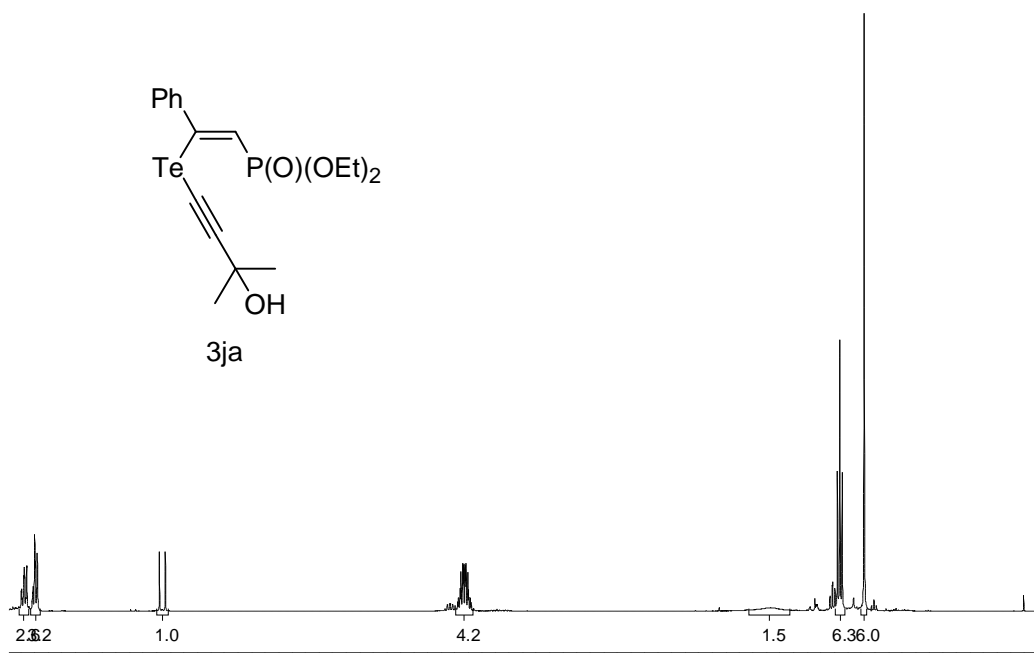
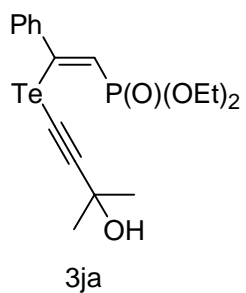
3ic



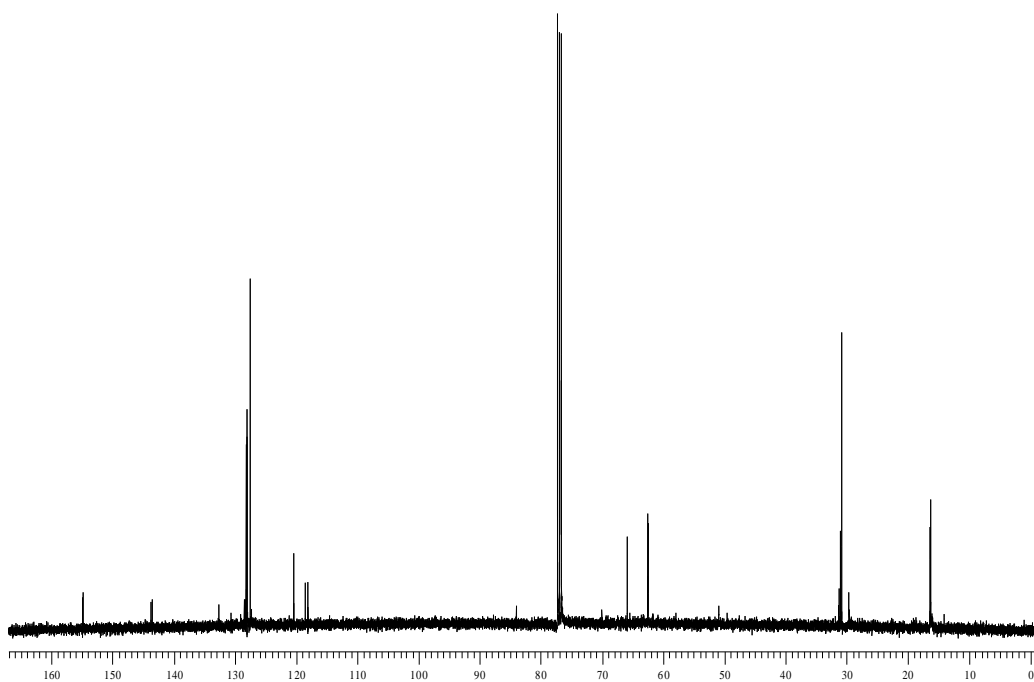
Espectro de RMN ¹H do composto **3ic** em CDCl₃ a 400 MHz.



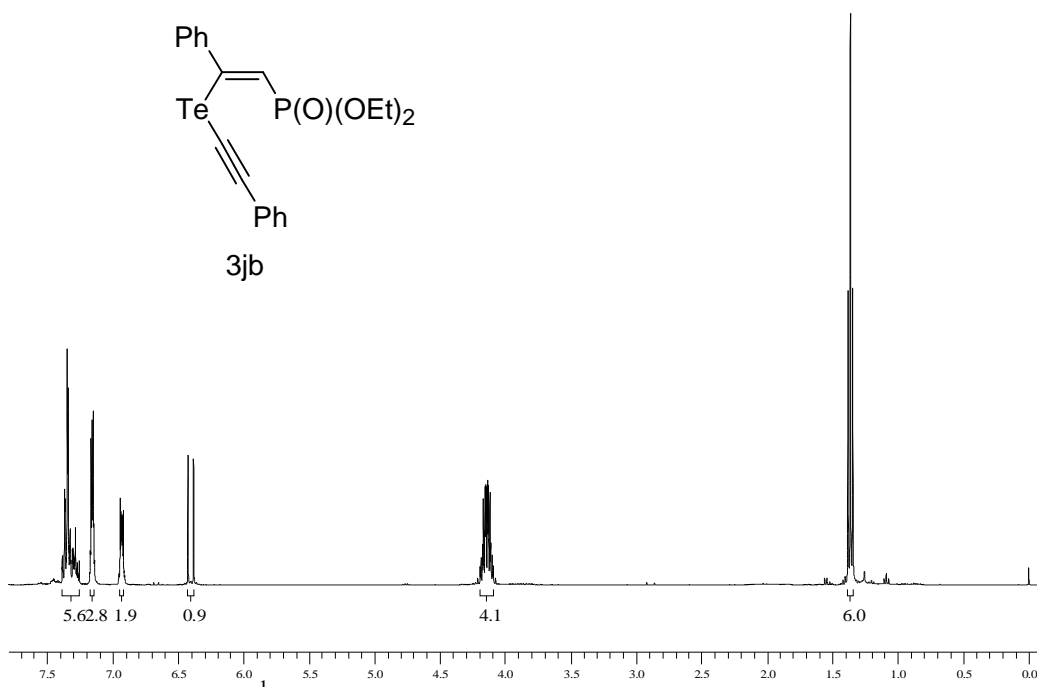
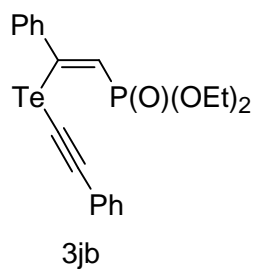
Espectro de RMN ¹H do composto **3ic** em CDCl₃ a 100 MHz.



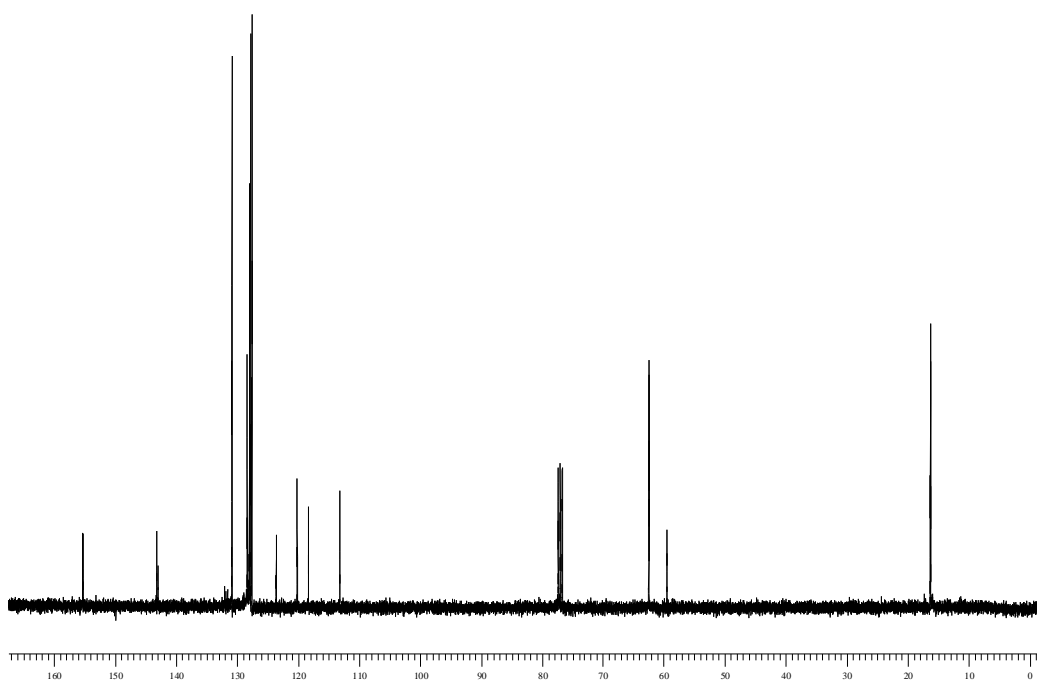
Espectro de RMN ¹H do composto **3ja** em CDCl₃ a 400 MHz.



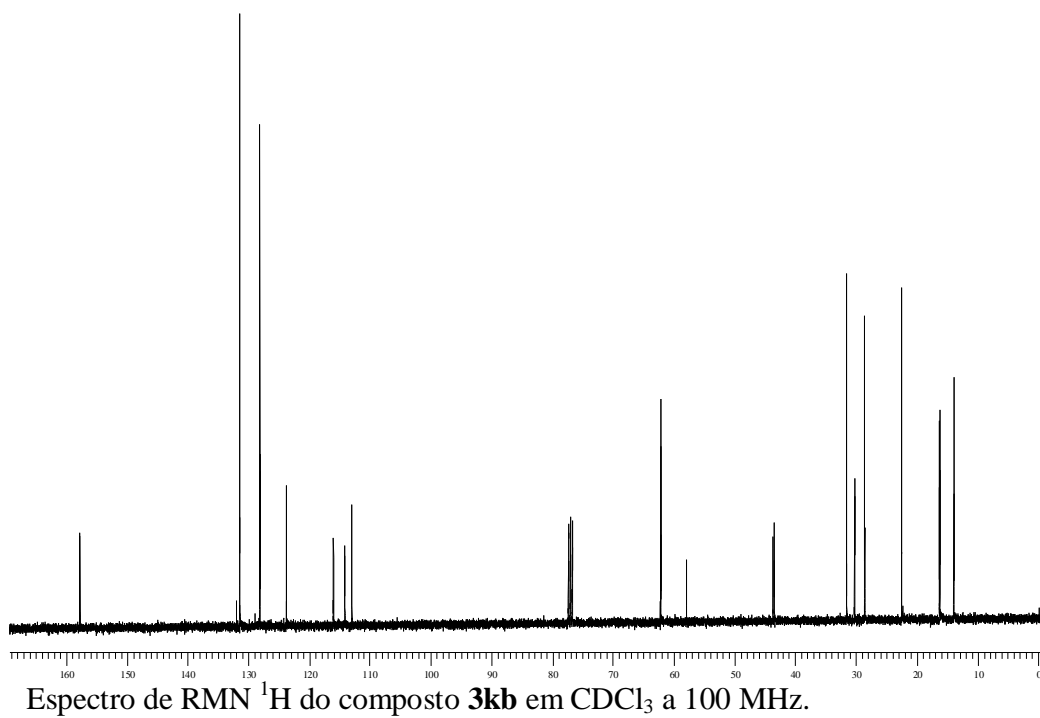
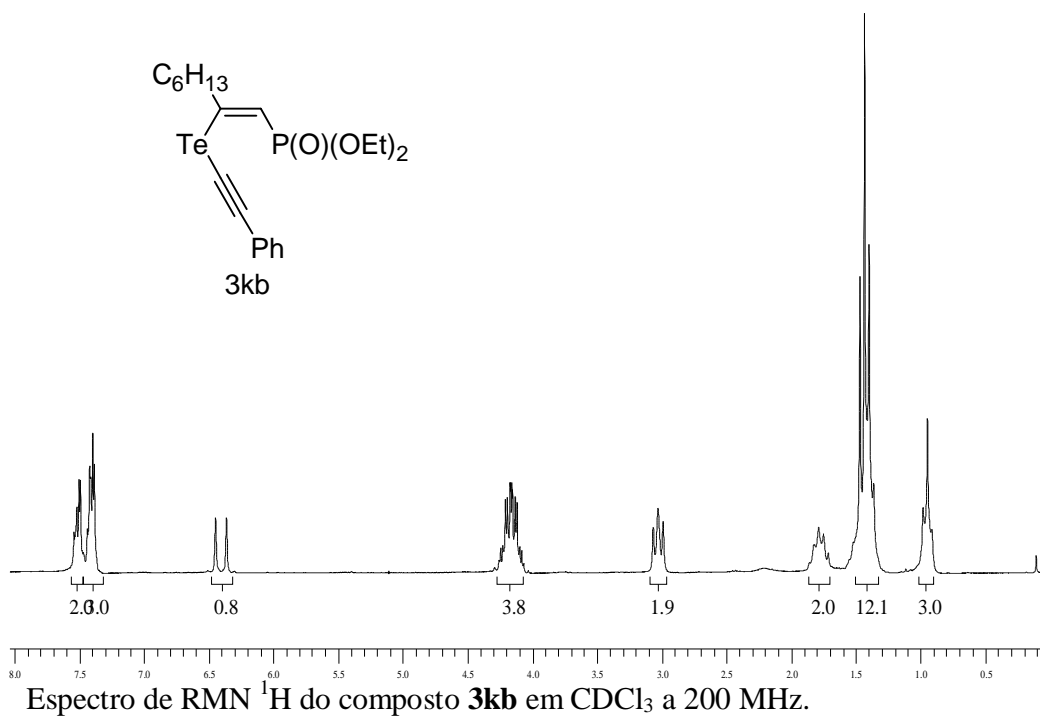
Espectro de RMN ¹H do composto **3ja** em CDCl₃ a 100 MHz.

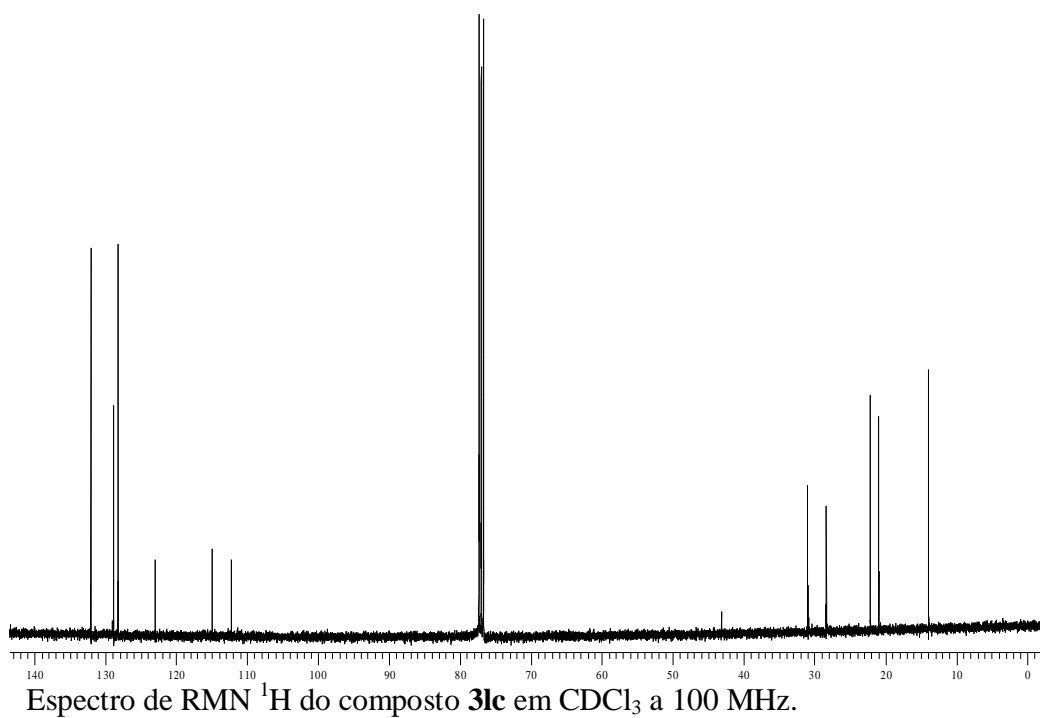
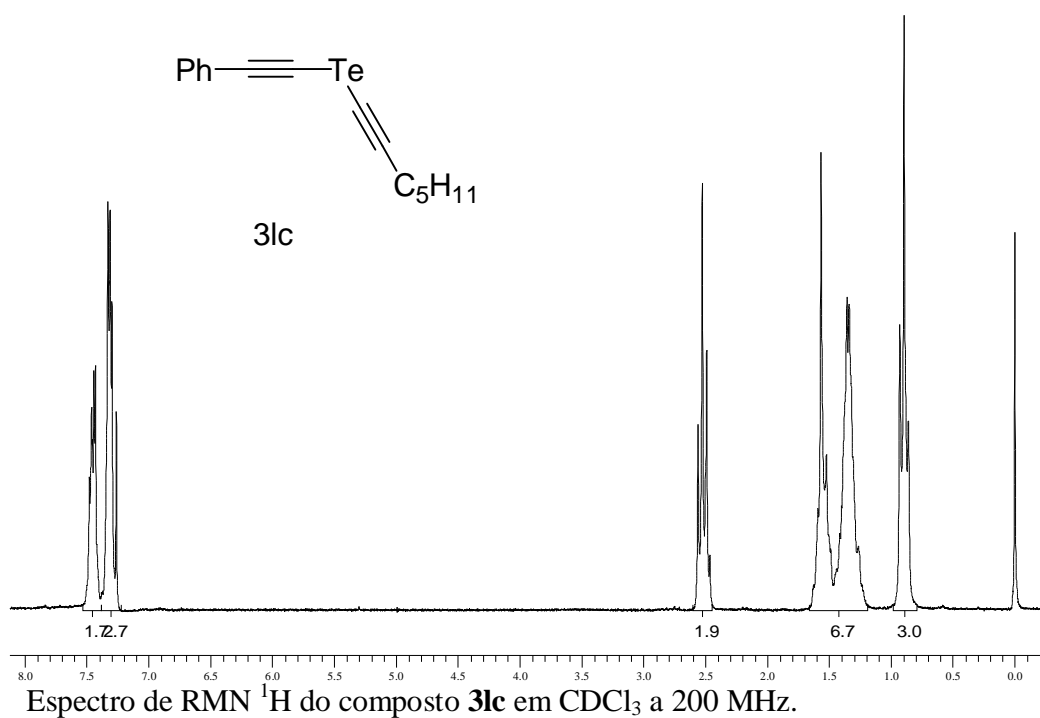


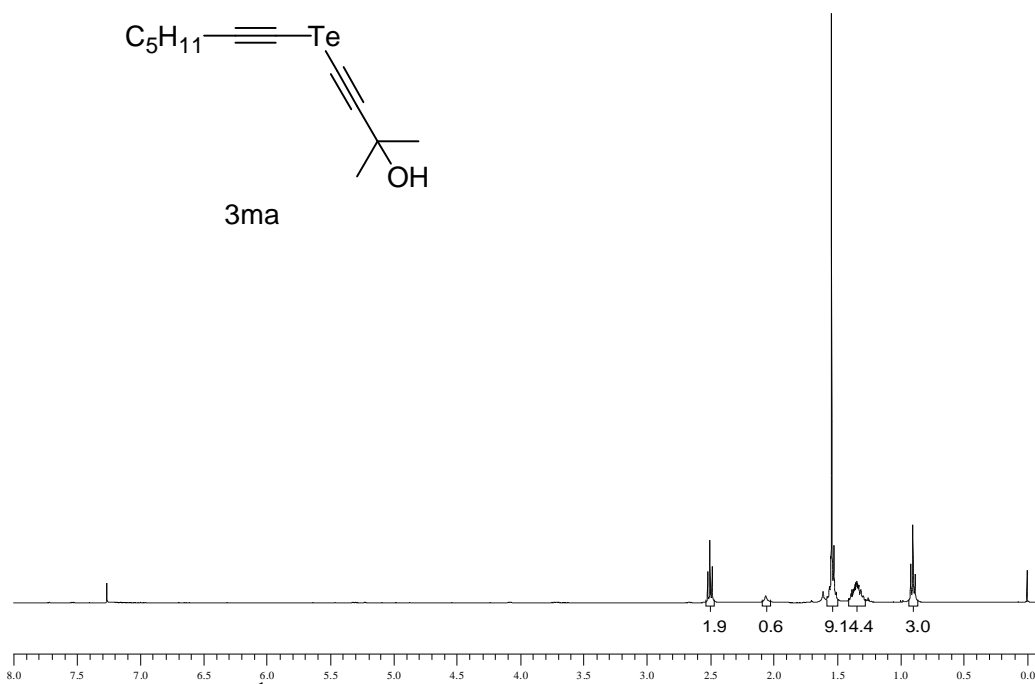
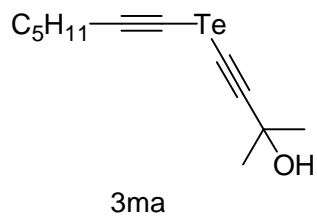
Espectro de RMN ^1H do composto **3jb** em CDCl_3 a 400 MHz.



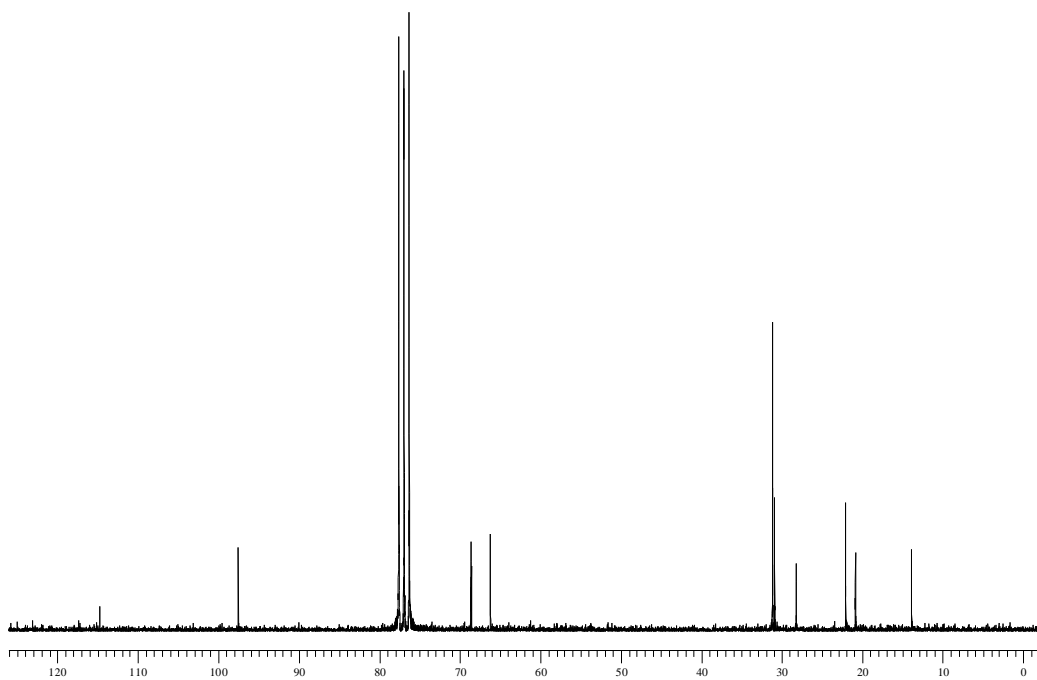
Espectro de RMN ^1H do composto **3jb** em CDCl_3 a 100 MHz.







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



Espectro de RMN ^1H do composto **3ma** em CDCl_3 a 100 MHz.

