



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

**HIDROCALCOGENAÇÃO DE AMINAS E ÁLCOOIS  
PROPARGÍLICOS CATALISADA POR CLORETO DE  
CÉRIO (III)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Samuel Rodrigues Mendes**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2008**

# **HIDROCALCOGENAÇÃO DE AMINAS E ÁLCOOIS PROPARGÍLICOS CATALISADA POR CLORETO DE CÉRIO (III)**

**por**

**Samuel Rodrigues Mendes**

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

**Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2008**

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

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

**HIDROCALCOGENAÇÃO DE AMINAS E ÁLCOOIS  
PROPARGÍLICOS CATALISADA POR CLORETO DE CÉRIO (III)**

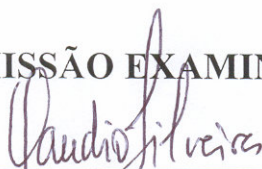
elaborada por

**Samuel Rodrigues Mendes**

como requisito parcial para obtenção do grau de

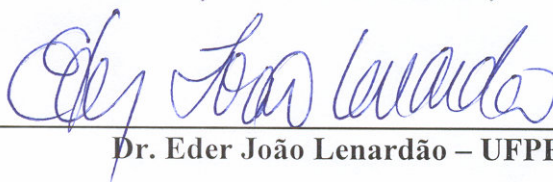
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**



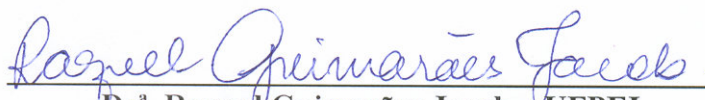
---

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



---

**Dr. Eder João Lenardão – UFPEL**



---

**Dr.<sup>a</sup>. Raquel Guimarães Jacob – UFPEL**

Santa Maria, Fevereiro de 2008.

*Aos meus pais, Paulo e Ivone,  
pelo amor, carinho e educação.*

*À Naiana,  
pelo companheirismo, amor e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira, pelos conhecimentos transmitidos, pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho, pela oportunidade concedida e pela contribuição para o meu crescimento científico.

Ao Prof. Dr. Gilson Zeni, pela valiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

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

Aos professores membros da banca examinadora: Dr<sup>a</sup>. Raquel Guimarães Jacob e Dr. Eder João Lenardão.

Aos alunos de iniciação científica que trabalharam junto comigo durante este período, pela convivência, amizade, parceria, colunas cromatográficas realizadas e muita vidraria lavada: Adriano, Daniel, Fabiana, Margiani, Maria, Michele e Lucas. Em especial ao Daniel que trabalhou diretamente neste projeto.

Aos meus colegas e ex-colegas de laboratório pela colaboração e companheirismo: Adriano Biro-Biro, Gabrieli, Francieli, Mariana, e PC.

Ao pessoal dos laboratórios do Prof. Gilson e Prof. Braga.

Ao Ademir e à Valéria da coordenação do PPGQ pelo excelente trabalho desenvolvido.

Ao Jurandir, da Universidade Estadual de Londrina-PR, pelas análises realizadas.

Às entidades financiadoras CNPq e CAPES pelos auxílios concedidos.

Aos integrantes do 2º Esquadrão (Camobi) do 4º RPMon da Brigada Militar, pelo companheirismo e ajuda no início desta batalha.

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

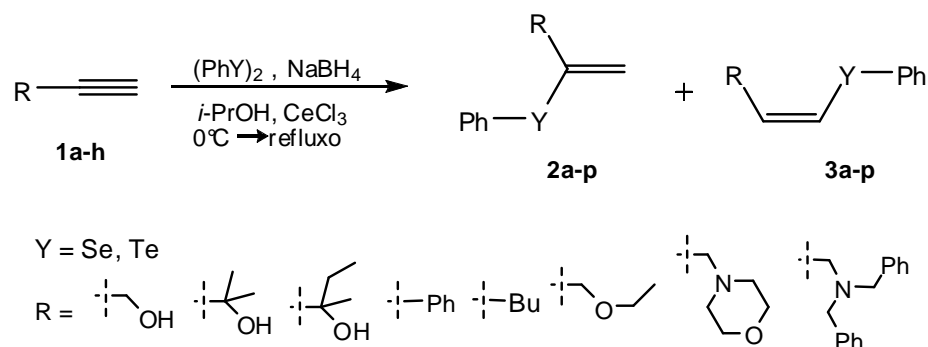
## RESUMO

Título: HIDROCALCOGENAÇÃO DE AMINAS E ÁLCOOIS PROPARGÍLICOS CATALISADA POR CLORETO DE CÉRIO (III)

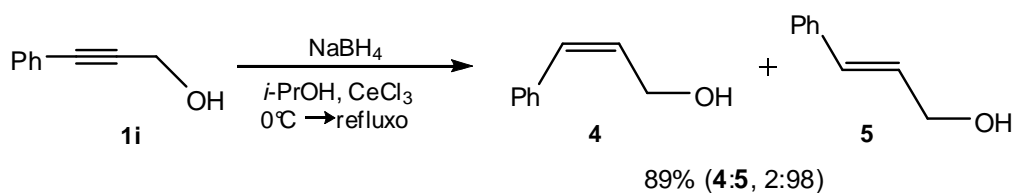
Autor: Samuel Rodrigues Mendes

Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

Neste trabalho, desenvolvemos uma nova metodologia para a obtenção estereosseletiva de calcogenetos vinílicos a partir da reação de hidrocalcogenação de amins e álcoois propargílicos. Os produtos **2a-p** foram obtidos em bons rendimentos e com boa estereosseletividade.



Durante o decorrer de nosso trabalho, descobrimos ainda uma outra possível aplicação para o cloreto de cério (III), a redução seletiva de derivados do 3-fenilprop-2-in-1-ol.



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

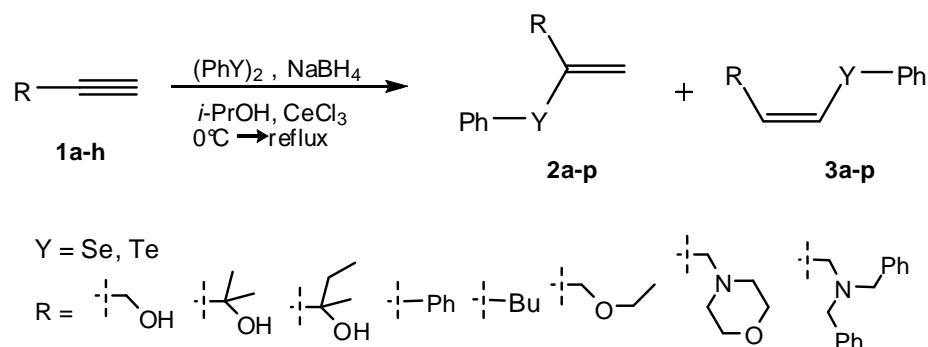
## ABSTRACT

Title: HIDROCHALCOGENATION OF PROPARGYLIC AMINES AND ALCOHOLS CATALYSED BY CERIUM (III) CHLORIDE

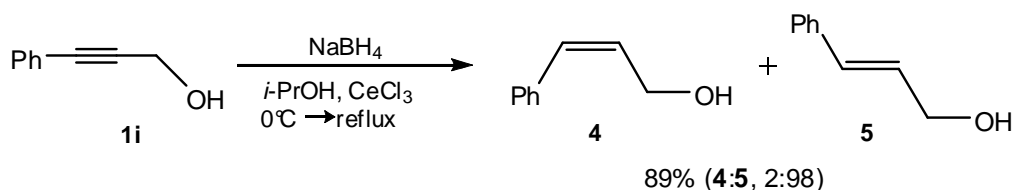
Author: Samuel Rodrigues Mendes

Academic Advisor: Dr. Claudio da Cruz Silveira

In the present work it was developed a new methodology for the stereoselective synthesis of vinylic chalcogenides by hydrochalcogenation of propargylic amines and alcohols catalysed by cerium (III) chloride. The products **2a-p** were obtained in good yield and with high stereoselectivity.



During the course of our work we observed another possible application for the cerium (III) chloride, the selective reduction of 3-phenylprop-3-yn-1-ol.



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

MSc. Dissertation in Chemistry

Santa Maria, February, 2008.

# ÍNDICE

<b>RESUMO .....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>2. CLORETO DE CÉRIO EM SÍNTESE ORGÂNICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 PROTEÇÃO E DESPROTEÇÃO DE ÁLCOOIS .....	5
2.2 DESIDRATAÇÃO DE COMPOSTOS $\beta$ -HIDRÓXI CARBONÍLICOS .....	7
2.3 ALILAÇÃO DE ALDEÍDOS .....	8
2.4 ABERTURA DE EPÓXIDOS E AZIRIDINAS .....	9
2.5 REAÇÃO DE ADIÇÃO INTRAMOLECULAR DE 7-HIDRÓXI-1,3-DIENOS .....	10
2.6 REAÇÃO DE MICHAEL DE COMPOSTOS 1,3-DICARBONÍLICOS.....	11
<b>3. REAÇÕES DE HIDROCALCOGENAÇÃO .....</b>	<b>14</b>
3.1 HIDROCALCOGENAÇÃO DE ÁLCOOIS E AMINAS PROPARGÍLICAS .....	14
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>20</b>
4.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS.....	20
4.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS .....	24
4.3 APRESENTAÇÃO DOS DADOS ESPECTRAIS .....	27
4.4 MECANISMO PROPOSTO.....	33
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>37</b>
<b>6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>40</b>
6.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
6.2. PROCEDIMENTOS GERAIS.....	43
<b>7. ESPECTROS SELECIONADOS .....</b>	<b>58</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>70</b>



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Otimização das condições reacionais. Estudo do solvente.....	21
<b>Tabela 2.</b> Otimização das condições reacionais. Estudo do Catalisador.....	23
<b>Tabela 3.</b> Otimização das condições reacionais. Estudo da temperatura de adição do calcogeneto. ....	23
<b>Tabela 4.</b> Síntese dos calcogenetos vinílicos via hidrocalcogenação catalisada por $\text{CeCl}_3$ anidro.....	26

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>2a</b> . .....	27
<b>Figura 2.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ dos compostos <b>2a</b> + <b>3a</b> .....	28
<b>Figura 3.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ dos compostos <b>2c</b> + <b>3c</b> .....	29
<b>Figura 4.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ dos compostos <b>2m</b> + <b>3m</b> .....	29
<b>Figura 5.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3o</b> . .....	30
<b>Figura 6.</b> Ampliação do espectro de HETCOR do composto <b>3o</b> .....	32
<b>Figura 7.</b> Ampliação do espectro de HETCOR do composto <b>3p</b> .....	33

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BOC	<i>t</i> -butoxicarbonil
BOM	Benziloximetila
d	Dubleto
dd	Dubleto de dubletos
DHP	Diidropirano
dt	Dubleto de tripletos
EM	Espectrometria de Massas
<i>J</i>	Constante de acoplamento (Hz)
m	Multiplete
MEM	Metoxietoximetila
M. O.	Microondas
MOM	Metoximetila
NOE	Efeito Nuclear Overhouse
P.F.	Ponto de Fusão
Ph	Fenila
PMB	<i>p</i> -metoxibenzila
ppm	Partes por milhão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Singleto
t	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
TBDMS	<i>t</i> -butildimetilsilila
TBDPS	<i>t</i> -butildifenilsilila
THF	Tetraidrofurano
THP	Tetraidropirano
TIPS	Triisopropilsilila
TMS	Tetrametilsilano
Ts	Tosila
uv	Ultra-violeta
$\delta$	Deslocamento Químico

## **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

---

# 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A química de compostos organocalcogênicos tem estado presente, nos últimos anos, em um grande número de métodos empregados na síntese de substâncias orgânicas. Isto deve-se, principalmente, pelas condições brandas com que estes compostos podem ser obtidos e também pela sua versatilidade sintética. Em geral, as reações de obtenção são realizadas à temperatura ambiente ou muito próxima desta. O átomo de calcogênio, uma vez incorporado a um substrato orgânico, confere a este uma série de propriedades, como a de estabilizar carbocátions<sup>1</sup> e carbânions<sup>2</sup> aos quais se encontra ligado.

Dentre os organocalcogênicos destacam-se os calcogenetos vinílicos. Um dos fatores que contribui para o crescente uso destes em síntese orgânica é a possibilidade de formação de novas ligações carbono-carbono com alto controle estereoquímico. Os calcogenetos vinílicos podem realizar reações de acoplamento, em geral catalisadas por sais de paládio,<sup>3</sup> níquel,<sup>4</sup> cobalto,<sup>5</sup> etc. Estas reações ocorrem com retenção da configuração e em bons rendimentos. Os teluretos vinílicos podem sofrer, ainda, reações de transmetalização, através da reação com compostos organometálicos, levando à formação dos ânions vinílicos correspondentes, também com total retenção de configuração. Os ânions vinílicos podem, então, ser capturados com diferentes eletrófilos, resultando na formação de novas ligações carbono-carbono (Esquema 1).<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Hevesi, L. *Bull. Soc Chim. Fr.* **1990**, 127, 697; Seebach, D. Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 511.

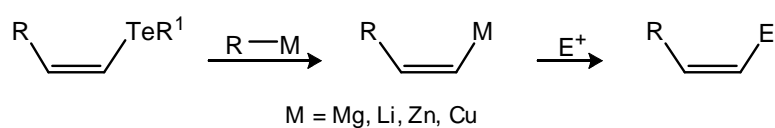
<sup>2</sup> Paulmier, C. "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", Pergamon; Oxford, **1986**.

<sup>3</sup> Braga, A. L.; Ludtke, D. S.; Vargas, F.; Donato, R. K.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 1779; Braga, A. L.; Vargas, F.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4399; Braga, A. L.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C.; Moro, A. V.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8563; Zeni, G.; Menezes, P. H.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2001**, 1473; Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 197; Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4619; Kang, S. K.; Lee, S. W.; Ryu, H. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2117; Kang, S. K.; Lee, S. W.; Kim, M. S.; Kwon, H. S. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 1721; Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 526, 335.

<sup>4</sup> Okamura, H.; Miura, M.; Kosugi, K.; Takei, H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 87; Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, A.; Pelizzi, G.; Bacci, A. *Tetrahedron* **1995**, 51, 4691; Gerard, J.; Hevesi, L. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9109; Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662; Huang, X.; Wang, Y. P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7417.

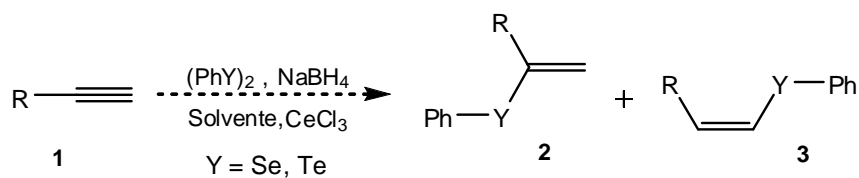
<sup>5</sup> Uemura, S.; Fukuzawa, S.; Patil, S. R. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 9; Uemura, S.; Fukuzawa, S. I. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1181.

<sup>6</sup> Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Guerrero, Jr. P. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron* **1997**, 53, 4199; Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, Jr. P. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7623; Silveira, C. C.; Cella, R.; Braga, A. L.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron* **2005**, 61, 7712.



### Esquema 1

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma nova metodologia para a reação de hidrocalcogenação de álcoois e aminas propargílicas. Para tal preparação, estudou-se o uso, como catalisador, de cloreto de cério e um álcool como solvente (Esquema 2).



### Esquema 2

A seguir será realizada uma breve revisão da literatura sobre reações catalisadas por cloreto de cério, bem como sobre reações de hidrocalcogenação de álcoois e aminas propargílicas. Após, será feita a apresentação e discussão dos resultados obtidos neste trabalho.

**CLORETO DE CÉRIO (III) EM  
SÍNTESE ORGÂNICA**

---

## 2. CLORETO DE CÉRIO (III) EM SÍNTESE ORGÂNICA

O elemento cério pertence à família dos lantanídeos, constituída de 15 elementos, os quais são comumente conhecidos como “terras raras”. No entanto, o átomo de cério é mais abundante do que, por exemplo, cobalto, zinco e estanho.<sup>7</sup> O seu íon trivalente, segundo a classificação de Pearson, é um “cátion duro”; logo, apresenta, uma forte afinidade com “bases duras”, como oxigênio e nitrogênio presentes em moléculas orgânicas.<sup>8</sup>

O cloreto de cério (III) heptaidratado é um reagente tolerante à água, não tóxico, facilmente adquirido, barato e que pode ser utilizado sem prévia purificação.<sup>9</sup> Este reagente foi introduzido por Luche<sup>10</sup> em 1978 na redução seletiva de enonas. Na década de 80, Imamoto e colaboradores<sup>11</sup> descreveram a preparação de compostos organocério, que atualmente são utilizados em reações de adição nucleofílica. Recentemente, Bartoli e colaboradores<sup>12</sup> demonstraram a reatividade do  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em combinação com iodeto de sódio para diversas transformações orgânicas.

Algumas das principais metodologias desenvolvidas nos últimos anos, que empregam reagentes de cério, serão descritas a seguir.

### 2.1 Proteção e Desproteção de Álcoois

A proteção de grupos hidroxila é muito importante na síntese de moléculas polifuncionais.<sup>13</sup> Desta forma, merece destaque o trabalho de Bartoli e colaboradores,<sup>14</sup> que descreveram a proteção de álcoois e fenóis com diidro-2-*H*-pirano (DHP), catalisada por

<sup>7</sup> Imamoto, T. *Lanthanides in Organic Synthesis*; Academic Press: New York, **1994**.

<sup>8</sup> Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533; Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.

<sup>9</sup> Paquette, L. A. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York, **1995**, 1031.

<sup>10</sup> Luche, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2226.

<sup>11</sup> Imamoto, T.; Takiyama, N.; Nakamura, K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4763.

<sup>12</sup> Bartoli, G.; Bosco, M.; Bellucci, M. C.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 617.

<sup>13</sup> Kocienski, P. J. *Protecting Groups*; Thieme: Stuttgart, 1994.

<sup>14</sup> Bartoli, G.; Giovannini, R.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Melchiorre, P.; Paoletti, M.; Sambri, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1476.



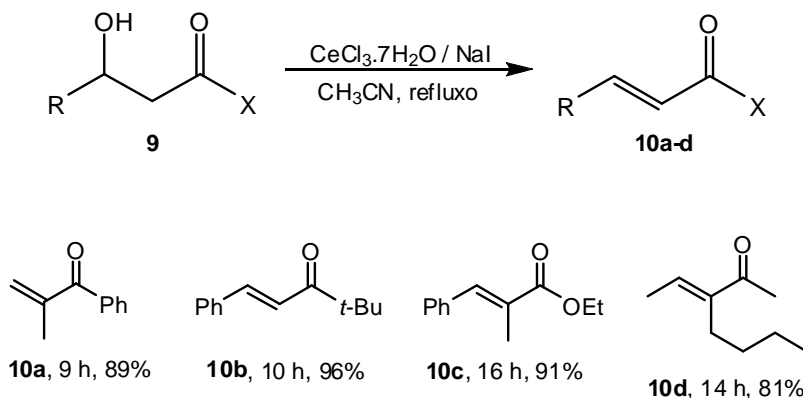


A desproteção mostrou-se seletiva mesmo quando outros grupos protetores, como THP, MOM, BOM, TBDPS, PMB, etc., estavam presentes na molécula. No entanto, não foi seletivo frente à TBDMS e a álcoois protegidos na forma de acetonídeos, que também foram desprotegidos nestas condições.

Outros álcoois também podem ser desprotegidos através de reações com cloreto de cério, como os protegidos na forma de tritil<sup>16</sup> e de *t*-butil éteres.<sup>17</sup>

## 2.2 Desidratação de Compostos $\beta$ -hidróxi Carbonílicos

Outra aplicação do cloreto de cério é a desidratação de  $\beta$ -hidróxi cetonas e  $\beta$ -hidróxi ésteres, descrita por Bartoli e col.<sup>18</sup> no ano de 2000 (Esquema 5). Neste trabalho, a combinação do cloreto de cério hidratado com o iodeto de sódio se mostrou uma ótima alternativa a outros ácidos de Lewis, como o tetracloreto de titânio, para realizar tal desidratação. Esta transformação é importante devido aos compostos  $\beta$ -hidroxicarbonílicos (**9**) serem convertidos nos produtos correspondentes  $\alpha,\beta$ -insaturados (**10**), os quais são intermediários sintéticos de grande interesse em síntese orgânica.



**Esquema 5**

<sup>16</sup> Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S. *Synlett* **2000**, 1275.

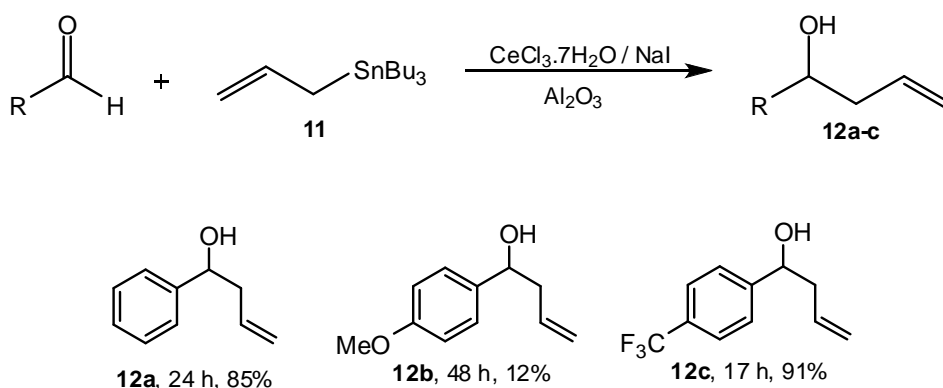
<sup>17</sup> Bartoli, G.; Bosco, M.; Carlone, A.; Locatelli, M.; Marcantoni, E.; Melchiorre, P.; Sambri, L. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 905.

<sup>18</sup> Bartoli, G.; Bellucci, M. C.; Petrini, M.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1791.

Todos os compostos foram obtidos em bons rendimentos e apresentaram a configuração *E*, sendo esta determinada por RMN <sup>1</sup>H e NOE. O mecanismo desta reação não é conhecido. No entanto, a presença de iodeto de sódio é indispensável para a reação acontecer. Este grupo também publicou, utilizando esta metodologia, a preparação de (*S*)-(-)-pulegonas.<sup>19</sup>

### 2.3 Alilação de Aldeídos

A adição de aliltributilestananas (**11**) à aldeídos leva aos álcoois homoalíficos (**12**), uma importante transformação em síntese orgânica e que tem recebido considerável atenção nos últimos anos.<sup>20</sup> Tal adição foi descrita por Bartoli e col.<sup>21</sup> utilizando cloreto de cério heptaidratado e quantidade catalítica de iodeto de sódio, em suporte sólido (alumina) ou em acetonitrila (Esquemas 6 e 7).



#### Esquema 6

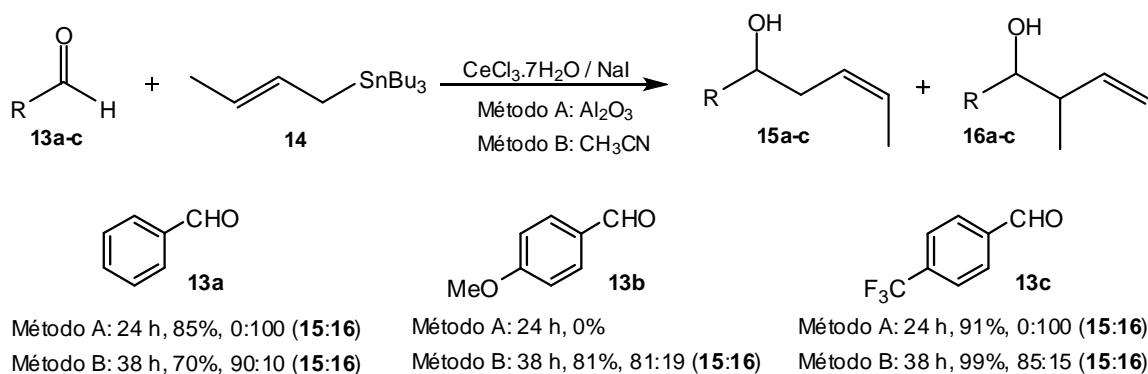
A reação em suporte sólido necessitou de aquecimento (50°C), levando aos correspondentes álcoois homoalíficos em bons rendimentos, com exceção de aldeídos com grupos elétron-doadores ligados ao anel aromático. No caso da reação com a estanana **14**

<sup>19</sup> Bartoli, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Mecozzi, T.; Sambri, L.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9111.

<sup>20</sup> Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabó, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026; Bode, J. W.; Gauthier, D. R.; Carreira, E. M. *Chem. Commun.* **2001**, 2560; Yamamoto, Y.; Asao, N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207.

<sup>21</sup> Bartoli, G.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Melchiorre, P.; Lanari, S.; Sambri, L. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1673.

(Esquema 7), dois produtos são possíveis,  $\alpha$ - e  $\gamma$ -adutos, sendo que, no caso dos adutos  $\alpha$ , o produto apresentou configuração Z.



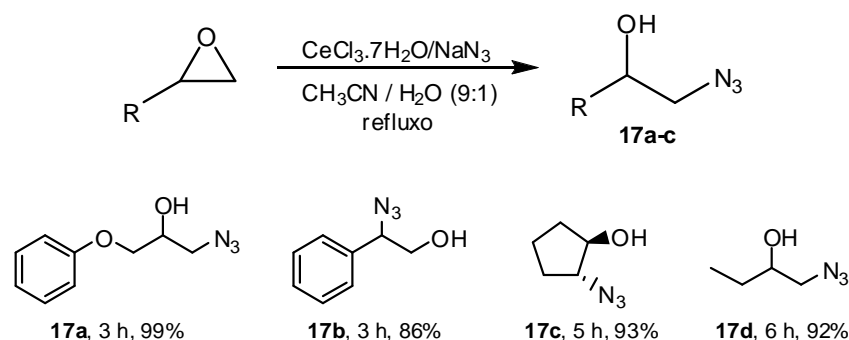
### Esquema 7

Como pode ser visto acima, quando utilizado o método A, ou seja, o suporte sólido, o produto obtido foi o  $\gamma$ -aduto e quando se utilizou o método B, ou seja, acetonitrila como solvente ao invés do suporte, o produto obtido foi preferencialmente o  $\alpha$ -aduto. Analisando os produtos formados, constata-se que a reação ocorre de forma diferente para cada método,  $S'_E2$  no caso do método A e por  $S_E2$  no caso do método B.

## 2.4 Abertura de Epóxidos e Aziridinas

Uma síntese conveniente de 1,2-azidoálcoois e 1,2-azidoaminas foi descrita por Sabitha e col.<sup>22</sup> através da abertura de epóxidos (Esquema 8) e aziridinas (Esquema 9), utilizando cloreto de cério (III) e azida de sódio em acetonitrila.

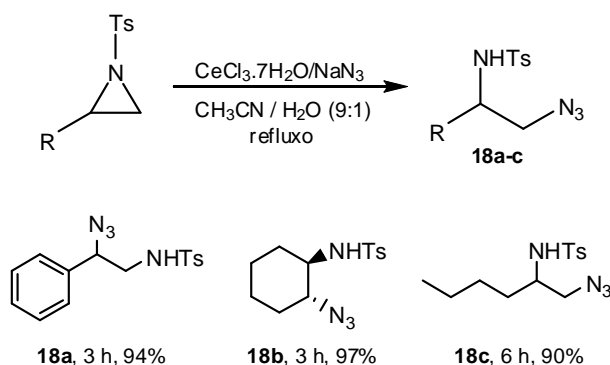
<sup>22</sup> Sabitha, G.; Babu, S.; Rajkumar, M.; Yadav, J. S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 343.



### Esquema 8

Como pode ser visto no Esquema 8, os 1,2-azidoálcoois **17a-d** foram obtidos com bom rendimento. No caso do produto **17b**, pode-se perceber que o composto obtido foi o 2-azido-2-feniletanol, diferentemente do **17a** e do **17d**; isto, segundo os autores, é devido à estabilidade do carbocátion benzílico formado durante a reação.

A reação de abertura das aziridinas ocorreu de maneira similar, obtendo-se as 1,2-azidoaminas **18a-c** em ótimos rendimentos (Esquema 9). Nesta reação, foi observada a formação da 2-azido-2-feniletanamina **18a**, resultado similar ao caso do azidoálcool **17b**.



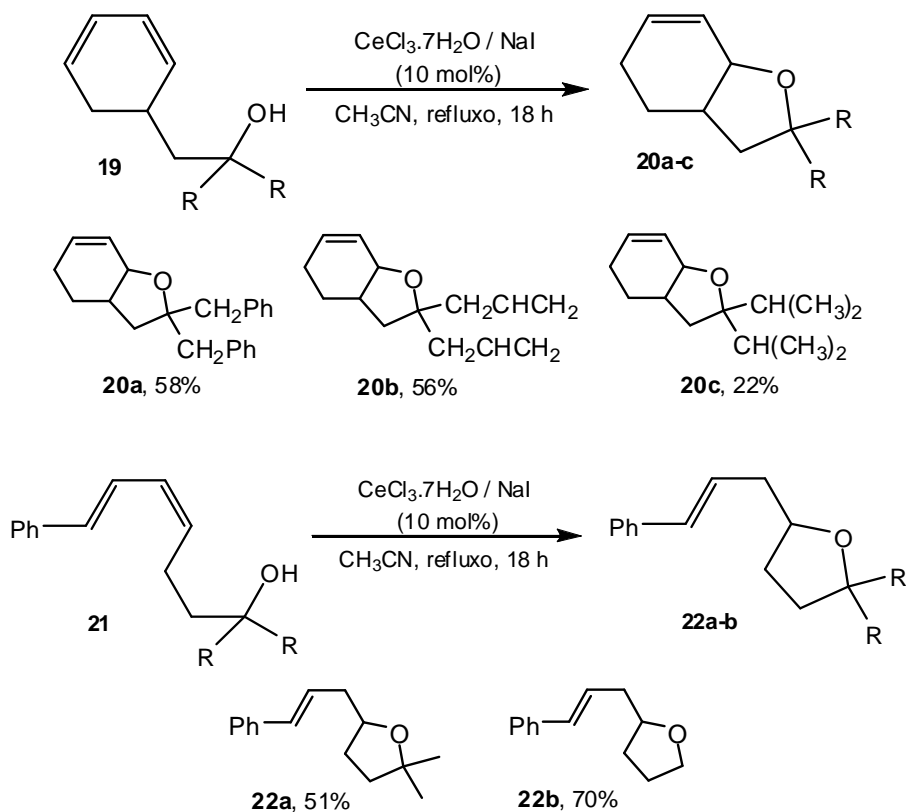
### Esquema 9

## 2.5 Reação de Adição Intramolecular de 7-hidróxi-1,3-dienos

Yeh e col.<sup>23</sup> descreveram a ciclização intramolecular de 7-hidróxi-1,3-dienos **19** e **21**, catalisada por  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{NaI}$  (10 mol%), fornecendo os respectivos hexaidrobenzofuranos **20** e tetraidrofuranos **22** (Esquema 10).

<sup>23</sup> Yeh, M.-C. P.; Yeh, W.-J.; Tu, L.-H.; Wu, J.-R. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7466.

Os rendimentos relativamente baixos podem ser justificados pelo fato de que  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{NaI}$  é um reagente que pode também converter álcoois terciários a iodetos de alquila, competindo, desta forma, com a reação de ciclização. Esta hipótese é reforçada pelo melhor rendimento obtido na formação do produto **22b**, derivado de um álcool primário.



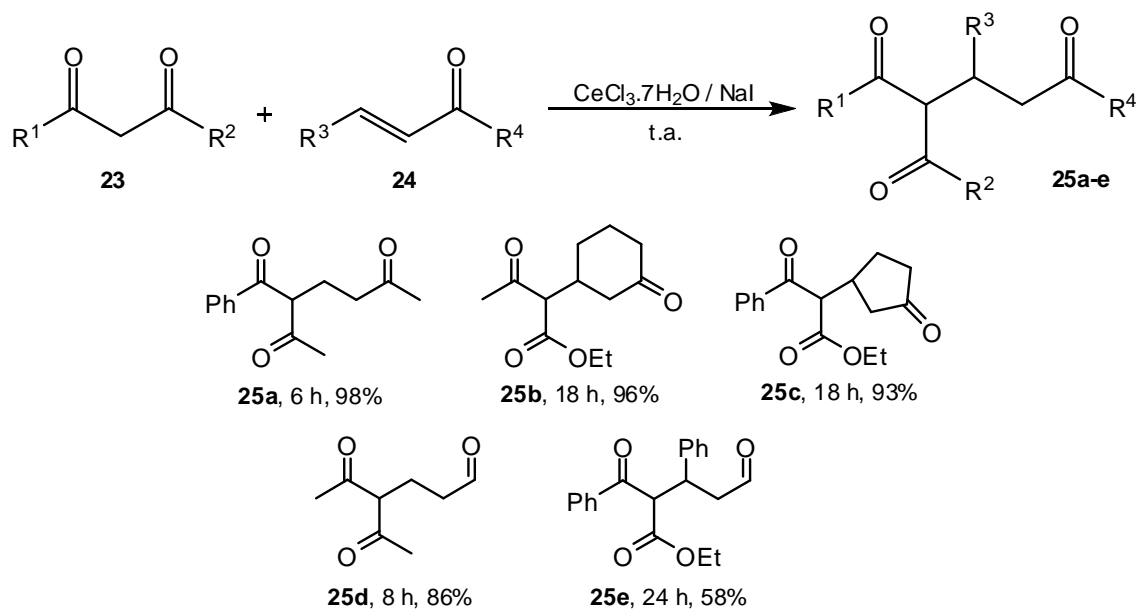
**Esquema 10**

## 2.6 Reação de Michael de Compostos 1,3-dicarbonílicos

A reação de Michael com compostos 1,3-dicarbonílicos é um eficiente método de formação de ligação carbono-carbono. Bartoli e colaboradores<sup>24</sup> realizaram esta reação, tendo como catalisador cloreto de cério (III) heptaidratado em presença de iodeto de sódio e na ausência de solventes (Esquema 11). Como pode ser observado no Esquema 11, os

<sup>24</sup> Bartoli, G.; Bosco, M.; Bellucci, M. C.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 617.

respectivos produtos foram obtidos em bons rendimentos. O menor rendimento, do produto **25e**, pode ser justificado, segundo os autores, pelo maior impedimento estérico.



### Esquema 11

Estes pesquisadores publicaram, ainda, outras reações análogas a de Michael, utilizando suporte sólido e  $CeCl_3 \cdot 7H_2O/NaI$ .<sup>25</sup>

<sup>25</sup> Bartoli, G.; Bosco, M.; Giuli, S.; Giuliani, A.; Lucarelli, L.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1941; Bartoli, G.; Bartolacci, M.; Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 169; Bartoli, G.; Bartolacci, M.; Bosco, M.; Foglia, G.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4594.

**REAÇÕES DE  
HIDROCALCOGENAÇÃO**

---



### 3. REAÇÕES DE HIDROCALCOGENAÇÃO

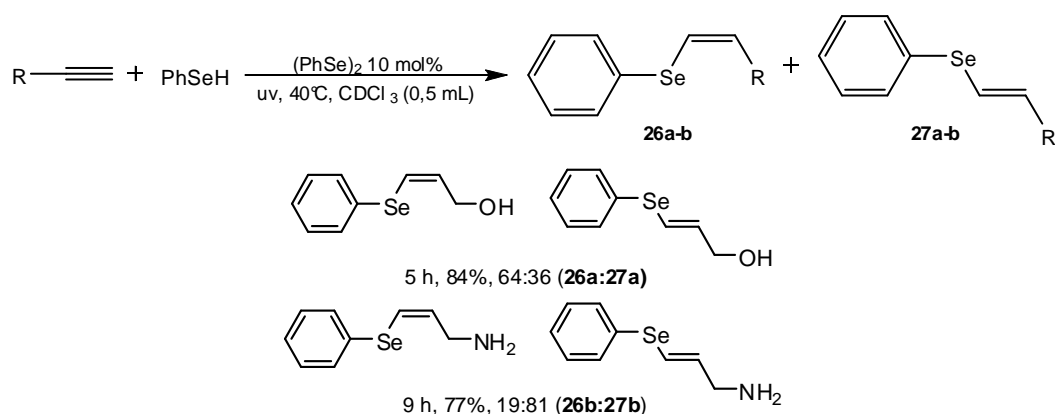
Por constituírem uma importante classe dos compostos organocalcogênios, os selenetos e teluretos vinílicos funcionalizados foram objeto de intensas pesquisas nos últimos anos.<sup>3, 4, 5, 26</sup>

Dentre as diversas metodologias de síntese destes calcogenetos, uma das mais importantes baseia-se na hidrocalcogenação de alquinos funcionalizados, que leva preferencialmente, na maioria dos métodos, a calcogenetos com estereoquímica **Z**.

O primeiro relato de obtenção de teluretos vinílicos ocorreu em 1976, quando Buzilova e colaboradores descreveram a adição de um ânion teluroolato a um alquino.<sup>27</sup> A seguir, será feita uma abordagem da síntese destes compostos através das reações de hidrocalcogenação em amins e álcoois propargílicos.

#### 3.1 Hidrocalcogenação de Álcoois e Amins Propargílicas

Um dos métodos de hidrocalcogenação, como descrito por Ogawa e col.<sup>28</sup>, é o radicalar, onde o disseleneto de difenila é utilizado como catalisador na adição do radical do benzenosselenol em alquinos desativados (Esquema 12).



**Esquema 12**

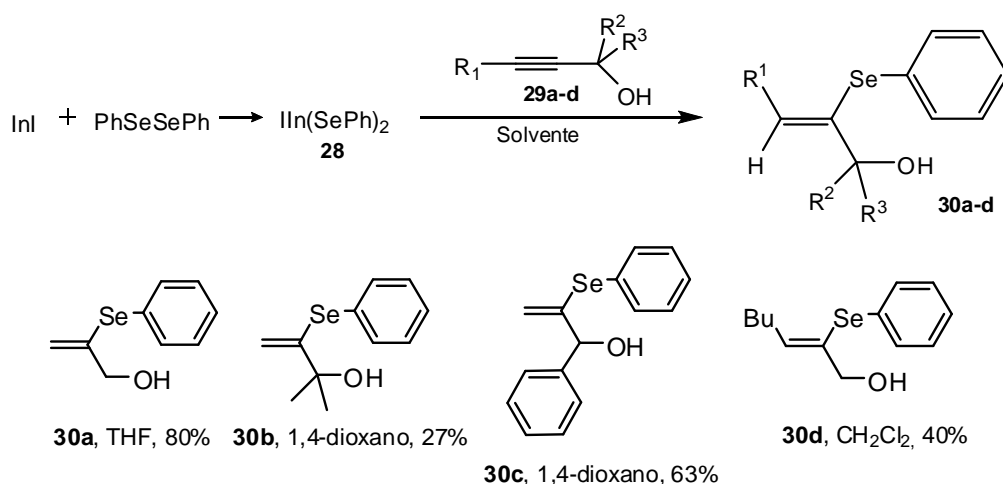
<sup>26</sup> Wadsworth, D. H.; Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4611; Zhao, C.-Q.; Huang, X.; Meng, J.-B. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1933; Huang, X.; Zhao, C.-Q. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 3491.

<sup>27</sup> Buzilova, S.R.; Vereshchagin, L. I.; Sadekov, I.D.; Minkin, V.I. *J. Org. Chem.(USSR)* **1976**, *46*, 932.

<sup>28</sup> Ogawa, A.; Obayashi, R.; Sekiguchi, M.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1329.

Neste método, os reagentes são submetidos à irradiação direta através de uma lâmpada de tungstênio. Quando a reação é realizada sem a presença do disseleneto de difenila, o rendimento obtido foi em torno de 10%. Quando na presença deste, os rendimentos obtidos ficaram na faixa dos 80% e o produto preferencial foi o *anti*-Markovnikov, como pode ser visto no Esquema 12.

Já no ano de 2002, Peppe e colaboradores<sup>29</sup> descreveram a hidrosselenação de derivados do 2-alquín-1-ol, mediada por iodeto de índio em diferentes solventes (Esquema 13).



Esquema 13

Com alquinos terminais **29a-c**, os melhores resultados, foram obtidos em THF à temperatura ambiente ou em 1,4-dioxano a temperatura de refluxo, levando aos produtos tipo Markovnikov. No caso do alquino interno **29d**, a reação apresentou o melhor resultado em diclorometano, levando, neste caso, exclusivamente ao isômero Z.

A hidrosselenação catalisada por paládio ou platina em tolueno foi descrita por Beletskaya e colaboradores.<sup>30</sup> Como pode ser visto no Esquema 14, o uso de diferente catalisador conduz à formação preferencial de um determinado produto. Quando utilizado paládio  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , ambos os produtos, o de Markovnikov (**31**) e o bis-seleneto (**32**), são formados. Quando o catalisador é a platina  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ , ocorre somente a formação dos produtos geminais **31a-c**. Os rendimentos foram mais baixos para as reações catalisadas por

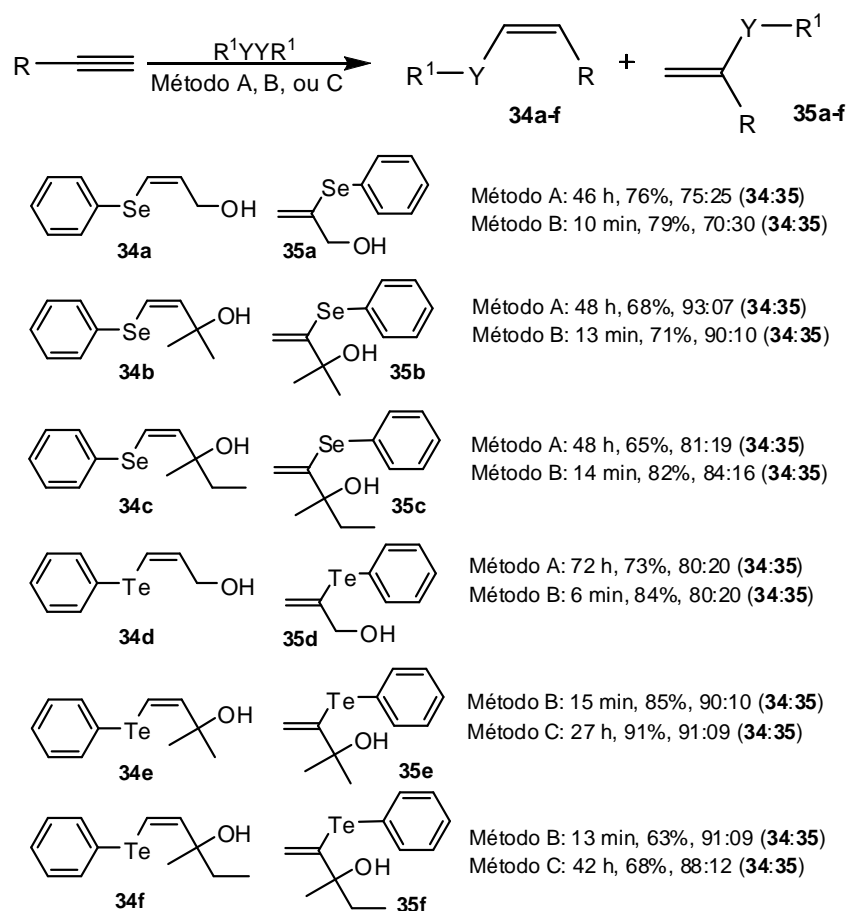
<sup>29</sup> Barros, O. S. R.; Lang, E. S.; Oliveira, A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7921.

<sup>30</sup> Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162.



Os produtos foram obtidos em bons rendimentos e com boa seletividade, levando preferencialmente aos produtos de Markovnikov **33a-b**. Percebe-se, no entanto, que com a aproximação do grupo hidroxila da tripla ligação (**33a**), houve perda na seletividade.

Recentemente, Perin e colaboradores<sup>32</sup> descreveram a adição de ânions calcogenolatos a álcoois propargílicos em meio livre de solvente, utilizando microondas e suporte sólido (Esquema 16).



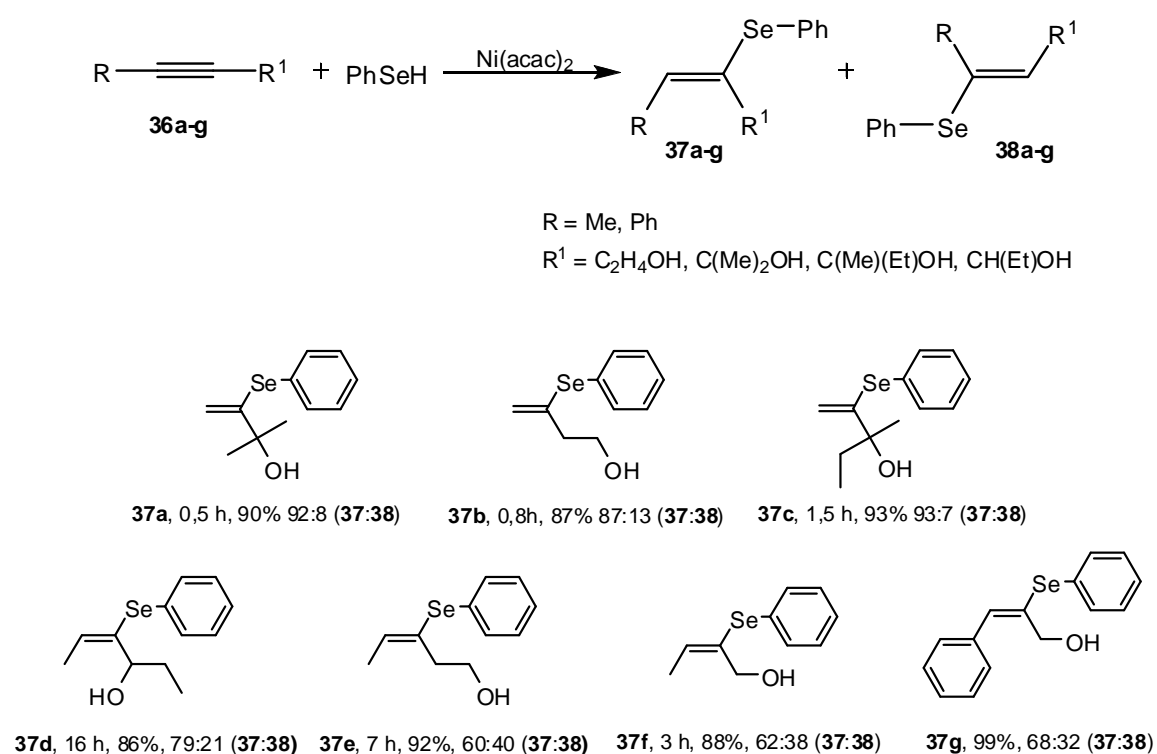
Método A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaBH<sub>4</sub> (50%), agitação à temperatura ambiente. Método B: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaBH<sub>4</sub> (50%), microondas (548 W). Método C: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaBH<sub>4</sub> (50%), agitação a 60°C.

## Esquema 16

<sup>32</sup> Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935.

Em todos os casos estudados pelos autores, foi obtida uma mistura dos produtos **34** e **35**. As condições empregadas, para cada material de partida, estão descritas no Esquema 16. Nos exemplos estudados, o aduto *anti*-Markovnikov **34** foi obtido em maior quantidade. Segundo os autores, isto se deve a fatores estéricos, já que a relação **34:35** aumenta com o aumento do tamanho do grupo R.

No ano de 2007, Beletskaya e col.<sup>33</sup> relataram a preparação de selenetos vinílicos através da reação de hidrosselenação catalisada por acetilacetonato de níquel em meio livre de solvente (Esquema 17).



### Esquema 17

Como esperado, a reação completou-se em um tempo menor para alquinos terminais **36a-c**, sendo também mais regioseletiva para estes do que para os internos **36d-g**, formando, em ambos os casos, preferencialmente o produto de Markovnikov.

<sup>33</sup> Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Organometallics* **2007**, 26, 740.

**APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO  
DOS RESULTADOS**

---

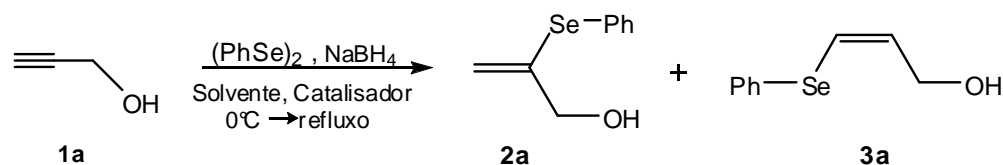
## **4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos relativos à preparação estereosseletiva dos calcogenetos vinílicos (Se e Te) a partir da reação de hidrocalcogenação. Será apresentada a otimização das condições reacionais, seguida da apresentação e discussão dos resultados e a apresentação dos dados espectroscópicos que permitiram a elucidação estrutural dos compostos preparados. Por fim, discutiremos também uma proposta mecanística para esta reação.

### **4.1 Otimização das Condições Reacionais**

As primeiras reações foram realizadas em um único balão reacional, sendo utilizado para tal estudo o álcool propargílico **1a** (1 mmol), disseleneto de difenila (0,5 mmol) e hidreto de boro e sódio (2 mmol), metanol como solvente, um equivalente de cloreto de cério (III) heptaidratado como catalisador e temperatura de refluxo. Estas condições levaram à formação de produtos com baixa regioseletividade e rendimentos próximos a 10%. A reação foi realizada novamente utilizando desta vez 1 mmol de disseleneto de difenila e 4 mmol de hidreto de boro e sódio, no entanto, não foi observado aumento significativo no rendimento da reação. O objetivo deste estudo inicial era verificar se um sal de cério teria condições de catalisar a reação de adição do ânion selenolato à tripla ligação e, eventualmente, contribuir para a regio- e diastereosseletividade da reação.

Posteriormente, realizamos a clivagem do disseleneto de difenila com hidreto de boro e sódio em um balão sob argônio e a seguir o selenolato formado foi transferido, com auxílio de uma cânula, para o balão reacional resfriado a 0°C, contendo o solvente, o catalisador e o alquino. Após o término da adição do selenolato, elevou-se a temperatura até o refluxo do solvente. Os produtos foram obtidos com bom rendimento (96%), mas ainda com baixa regioseletividade (45:55, **2a:3a**).



### Esquema 18

Com o objetivo de melhorar a esteroseletividade, resolveu-se utilizar isopropanol como solvente e, nestas condições, foi observado um pequeno aumento na regioseletividade (37:63, **2a:3a**), sendo que o rendimento foi mantido.

Em uma nova tentativa, utilizaram-se as melhores condições encontradas até aquele momento e, desta vez, tendo como catalisador o cloreto de cério (III) anidro, o que levou aos produtos com ótima regioseletividade (>98:2, **2a:3a**) (Tabela 1, linha 1; Tabela 2 linha 2). No entanto, observou-se uma surpreendente mudança na estereoquímica dos produtos, já que quando se utilizou o cloreto de cério heptaidratado, o isômero preferencial era o *Z*-**3a** e, ao utilizar o CeCl<sub>3</sub> anidro, o isômero preferencial passou a ser o geminal **2a**.

Desta forma, resolveu-se reavaliar o uso de isopropanol como solvente, já que a regioseletividade poderia ser atribuída somente ao uso do cloreto de cério anidro como catalisador. Mas, como pode ser observado na Tabela 1, o uso de isopropanol contribui significativamente na regioseletividade dos produtos.

**Tabela 1.** Otimização das condições reacionais. Estudo do solvente.

Linha	Solvente <sup>a</sup>	Relação 2:3 <sup>b</sup>
1	<i>i</i> -PrOH	>98:2
2	MeOH	40:60
3	<i>sec</i> -BuOH	70:30

<sup>a</sup> Reação realizada com alquino **1a** (1 mmol), (PhSe)<sub>2</sub> (1 mmol), NaBH<sub>4</sub> (3 mmol) e CeCl<sub>3</sub> (1 mmol).

<sup>b</sup> Relação determinada por RMN <sup>1</sup>H.



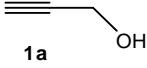
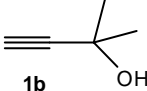
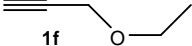
Passada a etapa de escolha do solvente, iniciou-se o estudo da quantidade de catalisador necessária à reação (Tabela 2). Pode-se perceber que a quantidade de catalisador influenciou diretamente na estereoquímica dos produtos. Quando foi utilizado 100 mol% de catalisador (1 equivalente) o produto preferencial foi o isômero geminal **2a** (Tabela 2, linha 2); no entanto, quando utilizou-se apenas 5 mol%, o produto formado em maior quantidade foi o de estereoquímica Z (**3a**). Contudo, o mesmo não foi observado no caso do álcool propargílico **1b** e do éter propargílico **1f**, que formaram preferencialmente o produto Z em ambos os casos (Tabela 2, linhas 8 a 11), o que será discutido juntamente com a proposta de mecanismo.

Verificou-se ainda a influência da temperatura de adição do selenolato na mistura reacional (Tabela 3). Observou-se perda de seletividade quando a temperatura de adição foi de 40°C ou a de refluxo (Tabela 3, linhas 4 e 5); resolveu-se, então, manter a temperatura inicial de 0°C.

Com o objetivo de reduzir a quantidade de dicalcogeneto de difenila utilizado, que inicialmente foi de 1 mmol para 1 mmol de alquino, foi realizada a reação com 0,5 mmol de disseleneto de difenila e verificou-se uma queda no rendimento para 83%. Desta forma, manteve-se a quantidade inicial do dicalcogeneto de difenila, já que o excesso utilizado pode ser recuperado na etapa de purificação.

Por fim, realizou-se a reação na ausência do cloreto de cério e observou-se a formação dos 3 isômeros. (Tabela 2, linha 7), o que somente comprovou a necessidade da utilização do catalisador.

**Tabela 2.** Otimização das condições reacionais. Estudo do catalisador.

Linha	Catalisador <sup>a</sup>	Catalisador mol %	Alquino	Relação 2:3 <sup>b</sup>
1	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100	 <b>1a</b>	37:63
2	CeCl <sub>3</sub>	100	<b>1a</b>	>98:2
3	CeCl <sub>3</sub>	50	<b>1a</b>	48:52
4	CeCl <sub>3</sub>	20	<b>1a</b>	25:75
5	CeCl <sub>3</sub>	10	<b>1a</b>	25:75
6	CeCl <sub>3</sub>	5	<b>1a</b>	20:80
7	-	-	<b>1a</b>	50:50 (Z:E = 20:30)
8	CeCl <sub>3</sub>	100	 <b>1b</b>	4:96
9	CeCl <sub>3</sub>	5	<b>1b</b>	4:96
10	CeCl <sub>3</sub>	100	 <b>1f</b>	3:97
11	CeCl <sub>3</sub>	5	<b>1f</b>	3:97

<sup>a</sup> Reação realizada com alquino (1 mmol) em isopropanol, (PhSe)<sub>2</sub> (1 mmol), NaBH<sub>4</sub> (3 mmol) e CeCl<sub>3</sub> (1 mmol).

<sup>b</sup> Relação determinada por RMN <sup>1</sup>H.

**Tabela 3.** Otimização das condições reacionais. Estudo da temperatura de adição do calcogeneto.

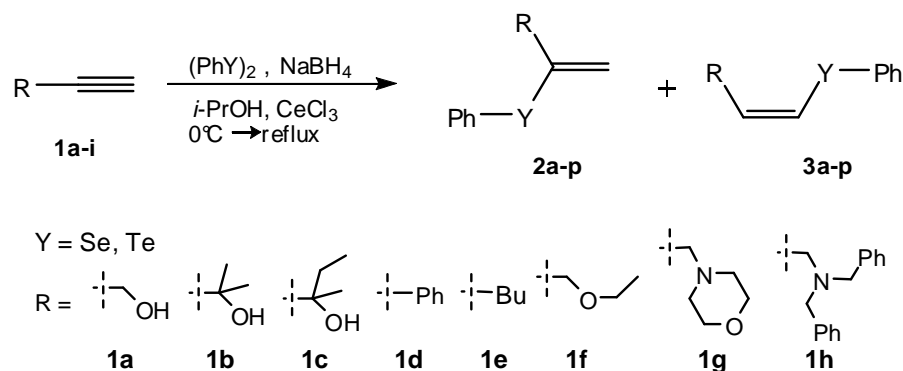
Linha	Temperatura (°C) <sup>a</sup>	Relação 2:3 <sup>b</sup>
1	-20	>98:2
2	0	>98:2
3	t.a.	96:4
4	40	90:10
5	refluxo	87:13

<sup>a</sup> Reação realizada com alquino **1a** em isopropanol, (PhSe)<sub>2</sub> (1 mmol), NaBH<sub>4</sub> (3 mmol) e CeCl<sub>3</sub> (1 mmol).

<sup>b</sup> Determinada por RMN <sup>1</sup>H.

## 4.2 Discussão dos Resultados Obtidos

Após a determinação das condições reacionais, iniciou-se a preparação dos demais exemplos, necessários a comprovação da abrangência e eficácia do método (Tabela 4, Esquema 19).



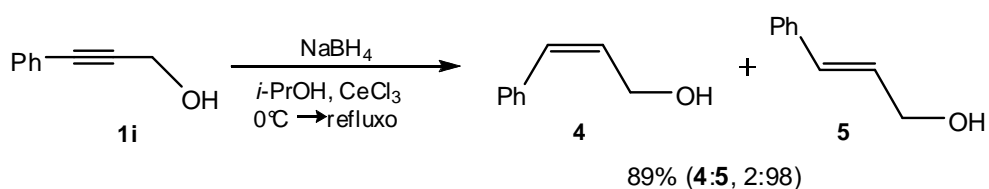
**Esquema 19**

A reação se mostrou estereosseletiva para a maioria dos casos estudados, com uma inversão da estereoquímica quando o álcool propargílico utilizado apresentava substituintes no carbono 1 (Tabela 4, linhas 5 a 8) ou quando este foi protegido na forma de éter (Tabela 4, linhas 13 e 14). O mesmo ocorreu com as aminas propargílicas substituídas (Tabela 4, linhas 15 a 18) e com o fenilacetileno (Tabela 4, linhas 9 e 10). Nestes casos, também a quantidade de catalisador, 5 ou 100 mol%, não teve qualquer efeito sobre a estereoquímica dos produtos.

Quando a reação foi realizada com hexino (**1e**), não houve estereosseletividade, resultando em uma mistura de isômeros e, mesmo após 12 horas de reação um baixo rendimento foi observado (Tabela 4, linhas 11 e 12).

No decorrer de nosso estudo, ao utilizar o alquino **1i** (3-fenilprop-2-in-1-ol) para a reação de hidrocalcogenação, não obteve-se os respectivos calcogenetos vinílicos como esperado e sim os produtos de redução, em baixos rendimentos. Isto provavelmente ocorreu devido à quantidade de hidreto de boro e sódio ser insuficiente para completar a reação de redução, já que somente o excesso deste utilizado para a clivagem do dicalcogeneto de difenila foi transferido para a mistura

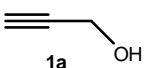

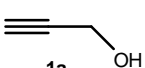
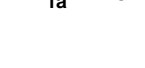
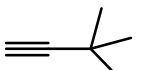
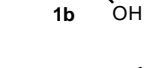

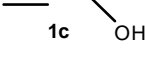
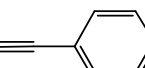
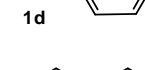
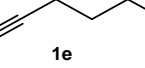

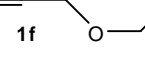
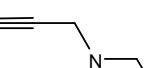
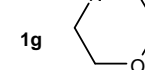

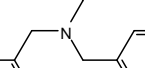
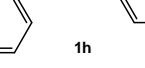
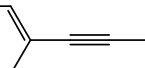
reacional. Desta forma, procedeu-se a reação, sob as mesmas condições, com 4 equivalentes de hidreto de boro e sódio, em um único balão reacional e sem a presença do dicalcogeneto de difenila, levando aos produtos da redução em bom rendimento e com ótima diastereosseletividade (Tabela 4, linha 19; Esquema 20). Quando a reação foi realizada sem a presença de cloreto de cério, após 5 horas e sob as mesmas condições, não houve seletividade na formação dos produtos e o rendimento não foi significativo. Desta forma, abre-se a possibilidade de realização de um novo trabalho, a redução seletiva de derivados do 3-fenilprop-2-in-1-ol.



**Esquema 20**

A metodologia desenvolvida para a hidrosselenação foi estendida aos correspondentes derivados de telúrio, com resultados similares, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4. Síntese dos calcogenetos vinílicos via hidrocalcogenação catalisada por CeCl<sub>3</sub> anidro.

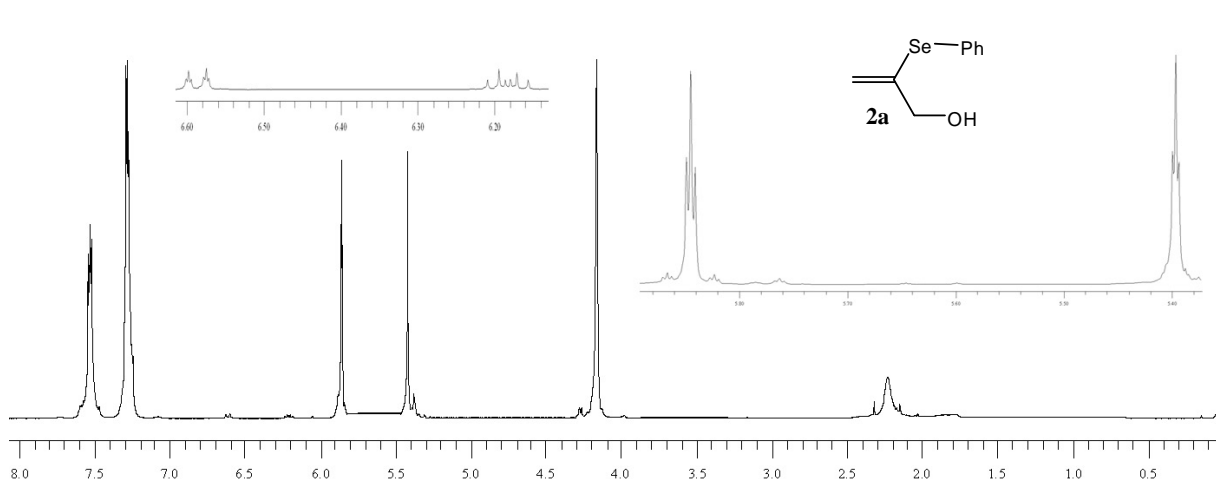
Linha	Alquino	CeCl <sub>3</sub> (equiv.)	Y	Produto	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>a</sup>	Relação 2:3 <sup>b</sup>
1		1,0	Se	<b>2a + 3a</b>	3,0	98	>98:2
2		1,0	Te	<b>2b+3b</b>	3,0	95	>98:2
3		0,05	Se	<b>2a + 3a</b>	3,0	98	20:80
4		0,05	Te	<b>2b + 3b</b>	3,0	95	21:79
5		0,05	Se	<b>2c + 3c</b>	4,5	98	4:96
6		0,05	Te	<b>2d + 3d</b>	4,5	94	4:96
7		0,05	Se	<b>2e + 3e</b>	4,5	97	7:93
8		0,05	Te	<b>2f + 3f</b>	4,5	94	6:94
9		0,05	Se	<b>3g</b>	6,0	79	>2:98 <sup>c</sup>
10		0,05	Te	<b>3h</b>	6,0	78	>2:98 <sup>c</sup>
11		0,05	Se	<b>2i + 3i +E</b>	12,0	14	20:80 (Z:E = 35:45)
12		0,05	Te	<b>2j + 3j +E</b>	12,0	13	10:90 (Z:E = 40:50)
13		0,05	Se	<b>2k + 3k</b>	4,5	96	3:97
14		0,05	Te	<b>2l + 3l</b>	4,5	94	7:93
15		0,05	Se	<b>2m + 3m</b>	4,5	92	2:98
16		0,05	Te	<b>2n + 3n</b>	4,5	90	2:98
17		0,05	Se	<b>3o</b>	24	73	>2:98 <sup>c</sup>
18		0,05	Te	<b>3p</b>	24	69	>2:98 <sup>c</sup>
19		0,05	-	<b>4 + 5</b>	5,0	89	2:98 ( <b>4:5</b> )

<sup>a</sup> Rendimento de produtos isolados.<sup>b</sup> Determinado por RMN <sup>1</sup>H.<sup>c</sup> Não foi detectado a presença do isômero geminal **2** por RMN <sup>1</sup>H.

### 4.3 Apresentação dos Dados Espectrais

#### 4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ )

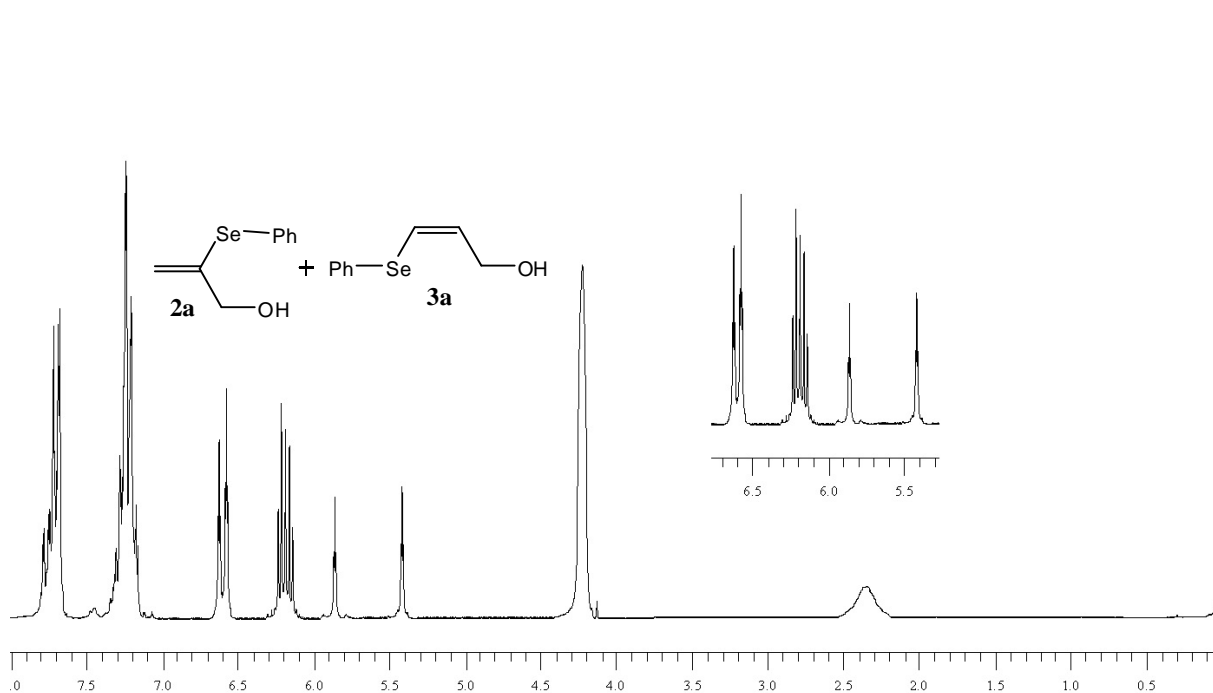
Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (item 6.2.7) apresentaram, como principais características, sinais nas regiões entre 7,6 e 7,2 ppm relativos aos átomos de hidrogênio aromáticos, entre 7,0 e 6,0 ppm referentes aos hidrogênios vinílicos dos produtos de estereoquímica *Z* e entre 6,0 e 5,0 ppm para os seus isômeros geminais. Outro indício da formação dos calcogenetos vinílicos é o desaparecimento de um sinal entre 2,0 e 3,0 ppm relativo ao hidrogênio da tripla ligação (quando comparado aos alquinos de partida), decorrente da reação de hidrocalcogenação.



Como se pode observar na Figura 1, espectro de RMN  $^1\text{H}$  do calcogeneto vinílico **2a**, proveniente da reação de hidrosselenação do composto **1a** com 100 mol% de catalisador, que levou à formação do isômero geminal, o espectro apresentou como principais sinais um singlete largo em 2,23 ppm com integral relativa a 1H, referente ao grupamento hidroxila; um singlete em 4,11 ppm com integral relativa a 2H, referente aos hidrogênios do metileno; dois tripletos em 5,39 e 5,84 ppm com  $^1J = 1,10$  e 1,47 Hz, respectivamente, referentes aos hidrogênios vinílicos; por fim, dois multipletos na região dos aromáticos referentes à fenila ligada ao átomo de selênio.

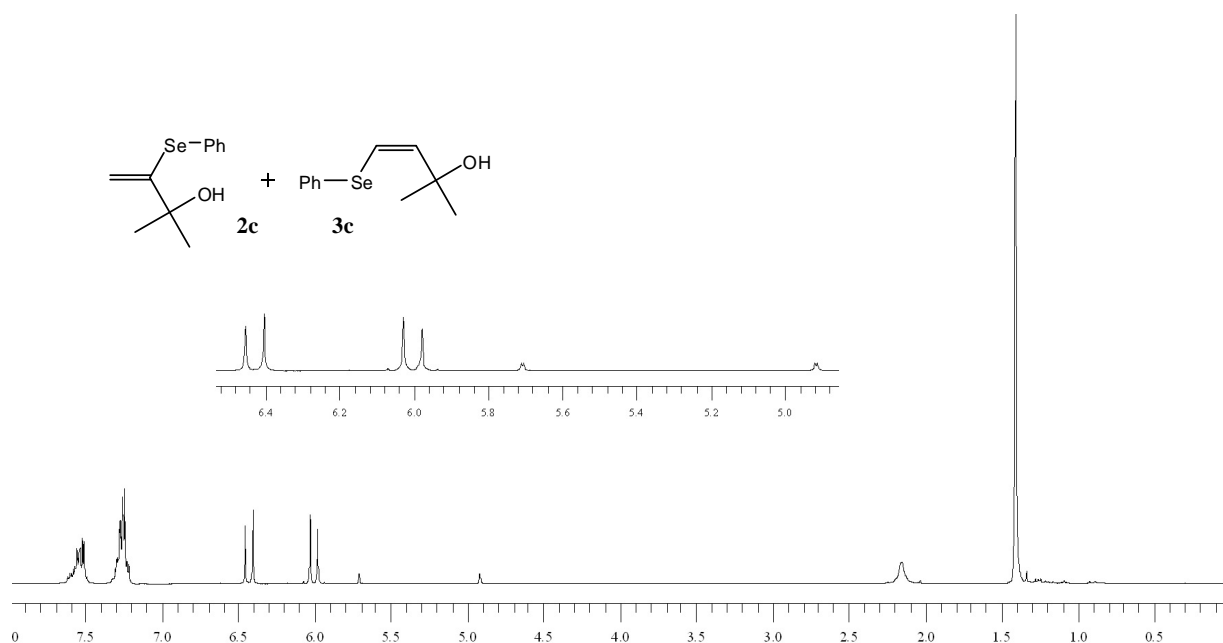
Pode-se observar ainda na Figura 1, entre 6,1 e 6,7 ppm, a presença de dois pequenos sinais, referentes ao isômero Z.

Na Figura 2 é mostrado o espectro da mesma reação anterior, porém utilizando apenas 5 mol% de catalisador. Observa-se a presença de dois novos sinais, relativos ao isômero Z-**3a**: dois dubletos de tripletos em 6,61 e 6,22 ppm apresentando  $^1J = 9,15$  Hz,  $^2J = 1,24$  Hz e  $^1J = 9,15$  Hz,  $^2J = 6,05$  Hz, respectivamente, cada um com integral relativa a 0,8H.

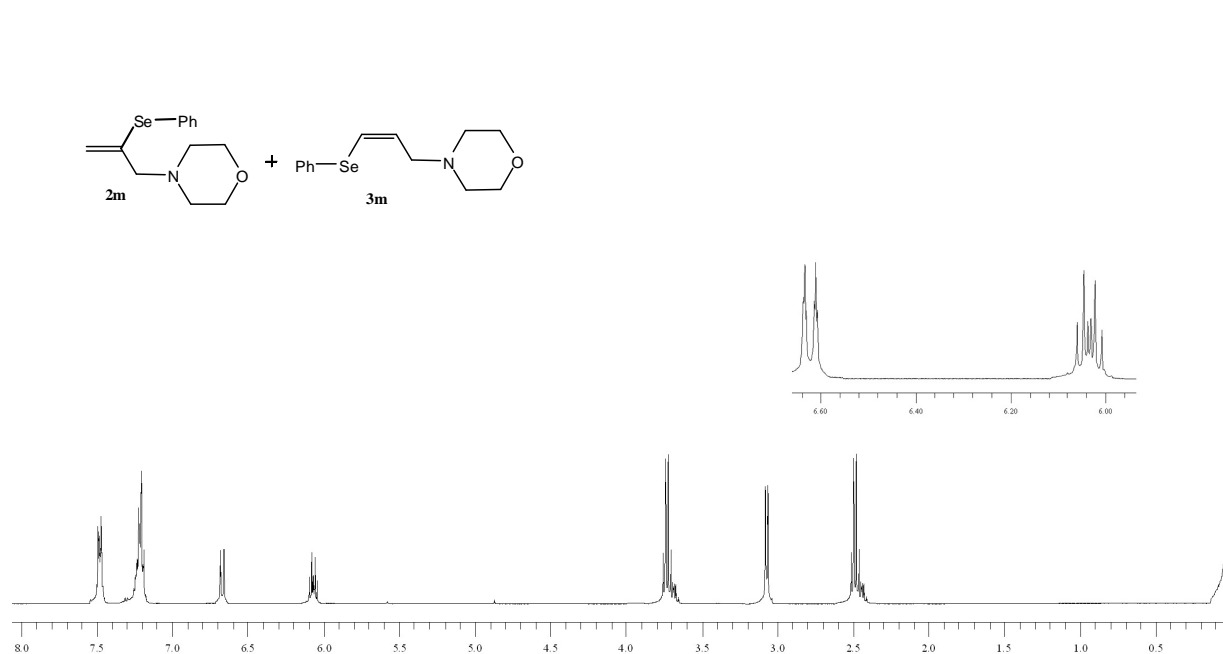


**Figura 2.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura dos compostos **2a** e **3a**.

Na Figura 3 é apresentado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  referente aos calcogenetos vinílicos **2c** e **3c**, provenientes da reação de hidrosselenação do alquino **1b**. Pode-se observar um singlete em 1,41 ppm com integral relativa a 6H, referente aos grupamentos metila presentes na molécula; um singlete largo em 2,15 ppm correspondente à hidroxila; dois sinais de pequena intensidade em 5,71 e 4,92 ppm referentes ao isômero geminal, formado em menor quantidade nesta reação; em 6,43 e 6,00 ppm observam-se dois dubletos, ambos com  $^1J = 10,0$  Hz e integral relativa a 0,96H e; por fim, os sinais referentes ao anel aromático da molécula (dois multipletos entre 7,2 e 7,7 ppm).



**Figura 3.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2c** + **3c**.

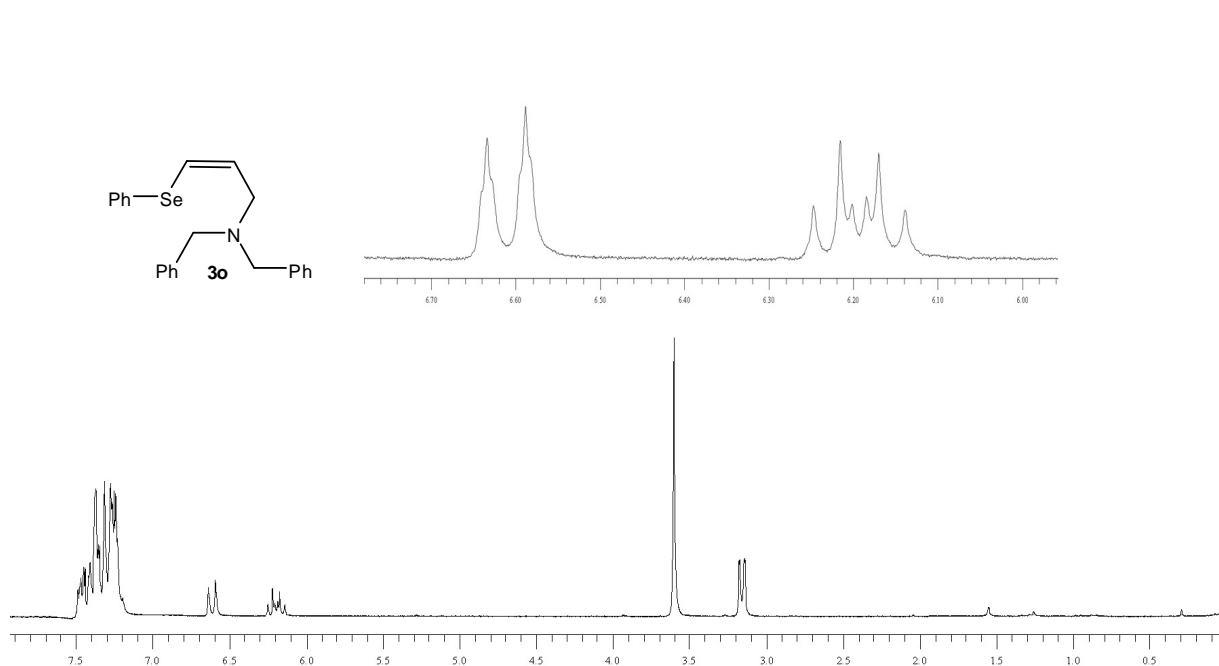


**Figura 4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2m** + **3m**.

O espectro da reação de hidrosselenação do composto **1g** é mostrado na Figura 4. Verifica-se novamente a presença de hidrogênios aromáticos, dois multipletos na região entre 7,52 e 7,23 ppm; dois hidrogênios vinílicos entre 6,75 e 6,10 ppm com  $^1J = 9,26$  Hz,  $^2J = 1,18$  Hz



e  $^1J = 9,26$  Hz,  $^2J = 6,32$  Hz, respectivamente, e integrais relativas a 0,98H para ambos. Observa-se ainda entre 5,90 e 4,87 ppm dois pequenos singletos, com integrais relativas a 0,02H, correspondentes aos sinais dos átomos de hidrogênio vinílicos do isômero geminal **2m** formado em menor quantidade. Por fim, na região dos alifáticos, nota-se um triplo em 3,74 ppm, com  $J = 4,70$  Hz e integral relativa a 4H (morfolina); um dubleto de dubletos em 3,09 ppm com  $^1J = 6,32$  e  $^2J = 1,18$  Hz, com integral de 2H (metileno ligado a dupla ligação) e na região de 2,5 ppm um multipeto com integral relativa a 4H (morfolina).



**Figura 5.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3o**.

O espectro do composto **3o**, formado exclusivamente na reação de hidrosselenação do alquino **1h**, é apresentado na Figura 5. Este apresenta apenas dois sinais relativos a hidrogênios alifáticos, um dubleto de dubletos em 3,15 ppm com  $^1J = 6,24$  e  $^2J = 1,22$  Hz e integral relativa a 2H, referente aos hidrogênios alílicos, e um singlete em 3,59 ppm com integral relativa a 4H, correspondentes aos hidrogênios benzílicos. Observa-se também em 6,60 e 6,18 ppm os sinais referentes ao hidrogênios vinílicos, dois dubletos de tripletos com  $^1J = 9,05$  Hz,  $^2J = 1,22$  Hz e  $^1J = 9,05$  Hz,  $^2J = 6,24$  Hz, respectivamente, ambos com integrais relativas a 1H. Por fim, um multipeto na região dos aromáticos com integral relativa a 15H.

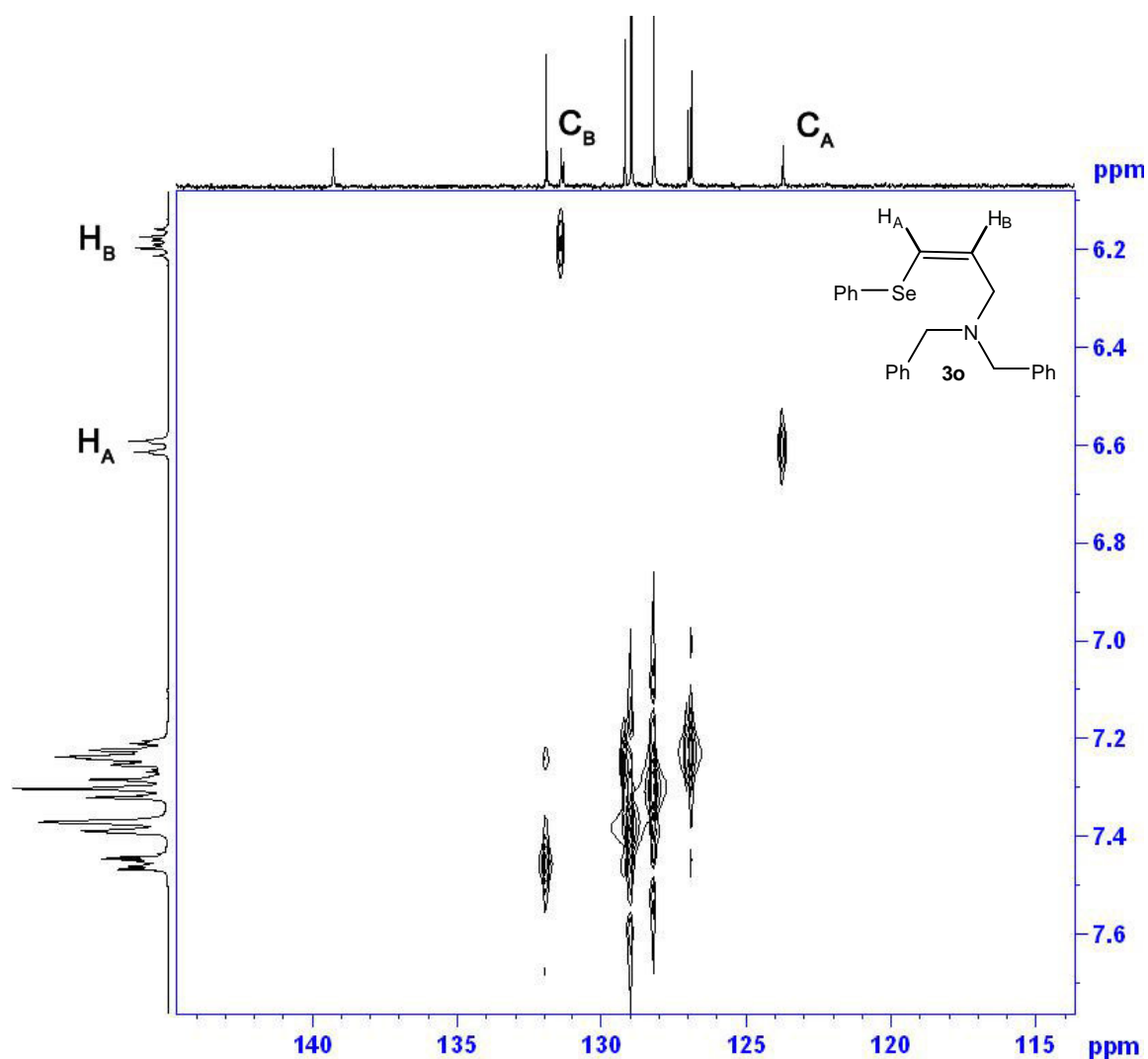
Os demais compostos apresentados na Tabela 4 apresentam espectros bastante semelhantes aos compostos discutidos anteriormente, ocorrendo apenas algumas diferenças, geralmente, na região dos alifáticos, devido aos diferentes substituintes presentes nos outros alquinos de partida.

#### **4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ )**

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e de massas (item 6.2.7) ratificam as estruturas dos compostos que ainda não estavam descritos na literatura, através da confirmação do número de carbonos presentes nas moléculas (RMN  $^{13}\text{C}$ ), bem como pela constatação dos sinais dos respectivos íons moleculares e de outros fragmentos característicos (E.M.).

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  apresentaram como principais características, sinais em duas regiões: entre 140 e 107 ppm, relativos aos carbonos aromáticos e vinílicos e, abaixo de 70 ppm, referentes a carbonos alílicos, benzílicos e alifáticos.

Através do HETCOR do composto **3o** e de sua ampliação (Figura 6) pode-se atribuir facilmente os sinais dos carbonos deste seleneto vinílico no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . Sendo os carbonos vinílicos representados pelos sinais em 131,37 e 123,70 ppm. Os demais sinais entre 140 e 123 ppm são referentes aos outros carbonos aromáticos das três fenilas presentes na molécula. Por fim, os sinais em 58,03 e 53,60 ppm são referentes aos carbonos benzílicos e alílico respectivamente.



**Figura 6.** Ampliação do espectro de HETCOR do composto **3o**.

Da mesma forma, através do HETCOR do composto **3p** e de sua ampliação (Figura 7), determina-se os sinais referentes aos carbonos deste telureto vinílico. Os sinais em 135,58 e 110,94 ppm são referentes aos carbonos vinílicos. Os demais sinais entre 140 e 110 ppm pertencem aos outros carbonos aromáticos presente na molécula. Os dois sinais em 68,76 e 57,45 ppm pertencem respectivamente aos carbonos benzílicos e alílico

Os demais compostos apresentados na Tabela 6 apresentam espectros bastante semelhantes aos compostos discutidos acima, ocorrendo apenas algumas diferenças, geralmente, na região dos alifáticos, devido aos diferentes substituintes presentes nos demais alquinos de partida.

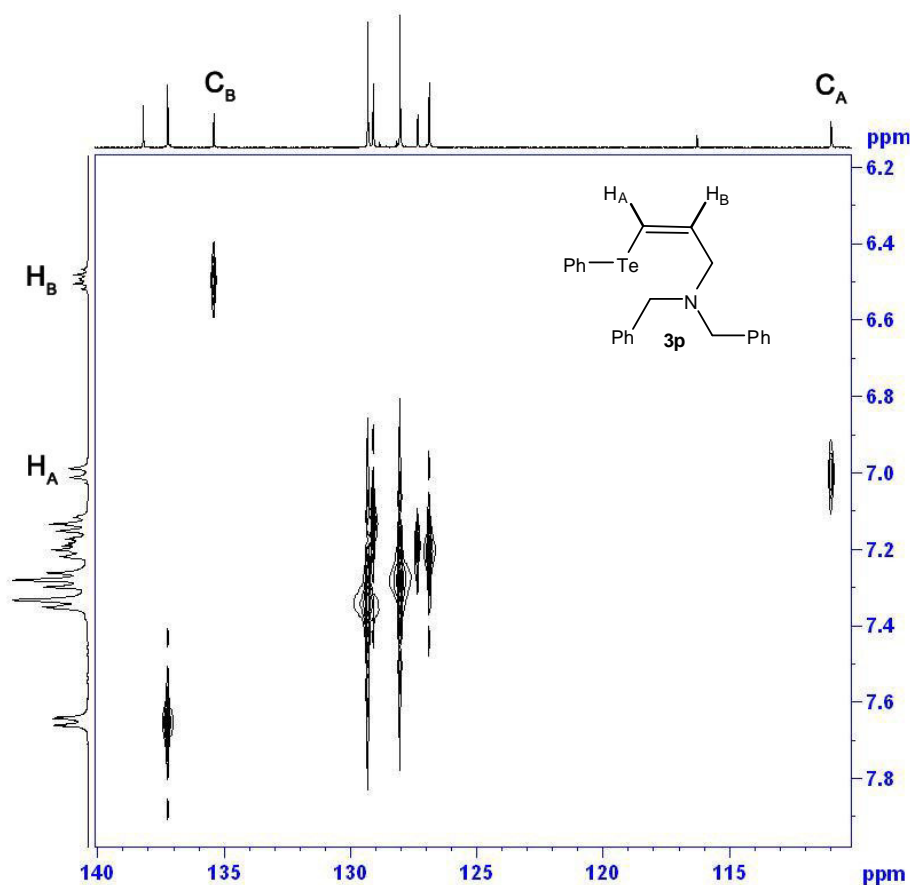


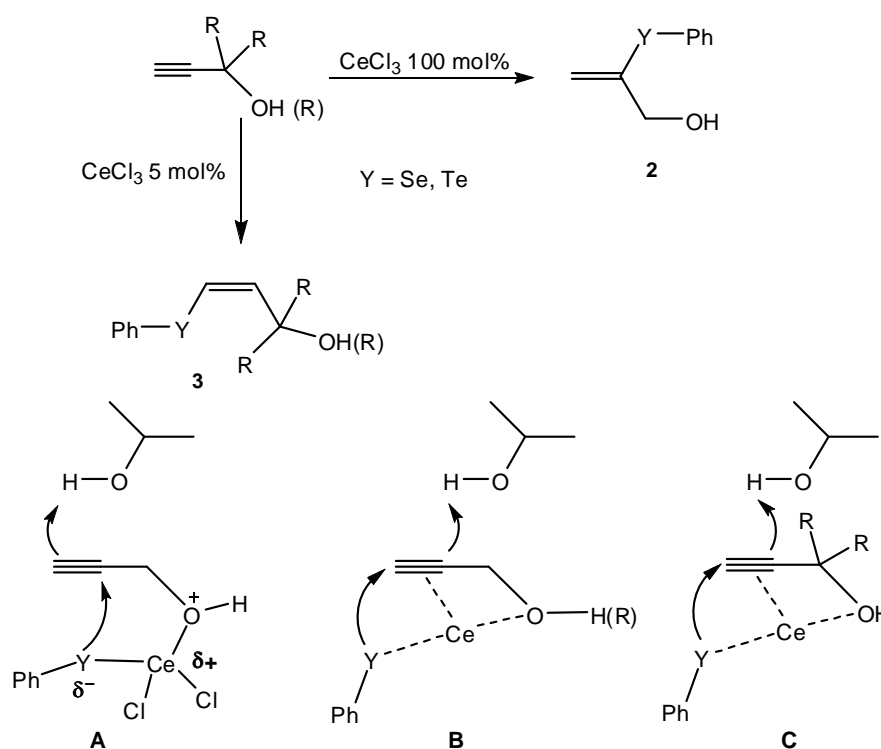
Figura 7. Ampliação do espectro de HETCOR do composto **3p**.

#### 4.4 Mecanismo Proposto

Analisando os dados da Tabela 2 (página 22), percebe-se que para o álcool propargílico **1a** (linhas 2-6) existe uma mudança na estereoquímica dos produtos dependendo da quantidade de catalisador utilizada. Quando foi utilizado 100 mol% de  $\text{CeCl}_3$ , o isômero geminal **2a** foi obtido quase que exclusivamente; no entanto, quando utilizou-se 5 mol% de cloreto de cério III, o isômero *Z* foi obtido preferencialmente. Isto não é observado quando o alquino utilizado é o **1b** (Tabela 2, linhas 8 e 9), que apresenta dois substituintes metila no carbono ao qual está ligada a hidroxila ou quando o alquino é o **1f** (Tabela 2, linhas 10 e 11), que apresenta a hidroxila protegida na forma de éter. Nestes dois últimos casos, independentemente da quantidade de

catalisador utilizada (5 ou 100 mol%), o isômero obtido em maior quantidade é o de estereoquímica *Z*. Realizou-se, ainda, a reação pela adição de butil-lítio ao disseleneto de difenila em THF, seguida da adição do cloreto de cério (III) anidro, com o objetivo de verificar a formação de alguma espécie intermediária, pela reação entre PhSeLi e CeCl<sub>3</sub>. Posteriormente, o álcool propargílico **1a** foi adicionado à mistura reacional, não havendo consumo deste até a adição do álcool isopropílico. Após a adição do isopropanol, aqueceu-se sob temperatura de refluxo até o consumo do alquino. Não foi observado mudança na estereoquímica dos produtos.

Desta forma, propõe-se que no caso do alquino **1a**, quando utilizado 100 mol% de cloreto de cério, a reação ocorreria através da formação do intermediário **A** (Esquema 20), onde o átomo de cério ligaria-se inicialmente ao de oxigênio e, quando ocorresse à adição do calcogenolato, o átomo de calcogênio (Y) ligar-se-ia ao de cério formando uma ligação polarizada, seguido do ataque do átomo de calcogênio ao carbono interno da ligação tripla e com simultânea captura de um átomo de hidrogênio do solvente pelo alquino.



Esquema 20

Quando é utilizado 5 mol% de catalisador ou quando o alquino é o **1g**, o caminho reacional passaria pela formação do intermediário **B**, onde o átomo de cério não formaria ligações com os demais átomos, ocorrendo apenas uma complexação entre eles, bem como do átomo de cério com a tripla ligação, o que levaria à formação preferencial do isômero **Z**. Para o alquino **1b** ocorreria de forma semelhante, passando pela formação do intermediário **C**.

## **CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

---

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir da revisão bibliográfica realizada no início deste trabalho pode-se perceber que a grande maioria dos calcogenetos vinílicos funcionalizados, importantes intermediários em síntese orgânica, podem ser obtidos por hidrocalcogenação de alquinos. As principais aplicações destes calcogenetos vinílicos estão em reações de acoplamento e de transmetalção, ambas levando à formação de novas ligações carbono-carbono com total retenção de configuração.

Apesar da viabilidade dos procedimentos experimentais existentes e de sua alta régio- e diastereosseletividade, a reação de hidrocalcogenação ainda apresenta algumas desvantagens, como o longo tempo de aquecimento, altas temperaturas e toxicidade de muitos reagentes utilizados.

A nova metodologia desenvolvida para síntese de calcogenetos vinílicos, a partir da hidrocalcogenação de álcoois e aminas propargílicas catalisada por cloreto de cério (III), mostrou-se régio e diastereosseletiva, formando os produtos com bons rendimentos. A grande vantagem deste método é a utilização de cloreto de cério como catalisador, já que este não é tóxico, pode ser facilmente adquirido e é muito barato quando comparado a outros catalisadores utilizados nestas reações.

Ao longo deste trabalho, encontramos ainda uma outra possível aplicação para nossa metodologia, a redução seletiva de derivados do 3-fenilprop-2-in-1-ol. Isto foi observado na tentativa da reação de hidrocalcogenação do composto **1i**, que não forneceu o respectivo calcogeneto vinílico e sim levou a formação do álcool alílico correspondente com boa esterosseletividade.

Durante o período de realização do mestrado os seguintes trabalhos foram publicados:

Silveira, C. C.; Caliarí, V.; Vieira, A. S.; Mendes, S. R. "Synthesis of Organothioacrylonitriles and Organoselenoacrylonitriles by reaction of 1-Halo-1-chalcogenoalkenes with CuCN" *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 1481.



Silveira, C. C.; Mendes, S. R. "Catalytic oxidation of thiols to disulfides using iodine and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in graphite" *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7469.

Petragnani, N.; Mendes, S. R.; Silveira, C. C. "Tellurium tetrachloride. An improved method of preparation" *Tetrahedron Lett.* ACEITO.

**PROCEDIMENTOS  
EXPERIMENTAIS**

---

## **6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

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

### **6.1. Materiais e Métodos**

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

#### **6.1.1. Destilador horizontal**

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

#### **6.1.2. Ponto de fusão**

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

#### **6.1.3. Cromatografia em camada delgada (CCD)**

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando-se cromatofolhas de sílicagel 60 (F254 - Merck No. 5765 com 0,2 mm de espessura) sobre lâminas de alumínio. Como eluente, utilizou-se hexano ou soluções de hexano/acetato de

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

#### **6.1.4. Cromatografia em coluna (CC)**

A purificação dos compostos foi feita através de cromatografia em coluna, utilizando-se silicagel 40-63  $\mu\text{m}$  (230-400 mesh) - Merck e, como eluente, empregou-se hexano ou soluções de hexano/acetato de etila em diferentes proporções.

#### **6.1.5. Cromatografia gasosa (CG)**

A pureza de alguns materiais de partida, bem como de alguns produtos obtidos, foi determinada no aparelho de cromatografia em fase gasosa GC 14B Shimadzu, equipado com detector de ionização de chamas e software MQI 12/8PCA – Microquímica (integrador).

#### **6.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-200 e DPX-400, operando nas frequências de 200 MHz e 400 MHz, respectivamente. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm), em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN  $^1\text{H}$ ) e  $\text{CDCl}_3$  (para os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ ). Colocando-se entre parênteses a multiplicidade, o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento ( $J$ ), expressa em Hertz (Hz).

#### **6.1.7. Espectrometria de Massas**

Os espectros de massa foram obtidos em um cromatógrafo gasoso GC-MS HP 5090-5890 acoplado ao detector de massa (UEL-PR). Seus fragmentos estão descritos na

relação entre unidade de massa atômica e a sua carga ( $m/z$ ), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).

### **6.1.8. Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de absorção no infravermelho, foram registrados na forma de filme líquido. Foram calibrados com filme de poliestireno de 0,05 mm de espessura, na absorção de  $1601\text{ cm}^{-1}$ , utilizando o seguinte aparelho: espectrofotômetro Bruker Tensor 27.

### **6.1.9. Solventes e reagentes**

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados conforme técnicas usuais.<sup>34</sup>

O THF foi refluxado sob sódio metálico, utilizando como indicador a benzofenona e destilado imediatamente antes do uso. O diclorometano foi destilado de  $\text{CaH}_2$  sob argônio e mantidos sob peneira molecular. O  $\text{CeCl}_3$  foi obtido através da desidratação do  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  obtido comercialmente conforme procedimento descrito no item 6.2.3. Os álcoois utilizados como solventes foram previamente destilados.

Os materiais de partida (aminas propargílicas, éter propargílico e 3-fenilprop-2-in-1-ol) foram obtidos no laboratório e convenientemente purificados. Os demais alquinos foram obtidos comercialmente.

---

<sup>34</sup> Perrin, D. D.; Armarego, W. L. "Purification of Laboratory Chemicals", 3ª Edição. Pergamon Press, New York, 1980.

## **6.2. Procedimentos Gerais**

### **6.2.1. Preparação do disseleneto de difenila**<sup>35</sup>

Em um balão de 2 litros, flambado, sob atmosfera de argônio, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e funil de adição, colocou-se magnésio metálico (27 g, 1,1 mol), alguns cristais de iodo e éter etílico seco (100 ml). Em seguida, adicionou-se, lentamente, 26 g de bromobenzeno (aproximadamente 17% em éter etílico, 60 mL). Após alguns minutos de agitação, adicionou-se, lentamente, os 131 g restantes de bromobenzeno em éter etílico (400 mL), através do funil de adição. Observou-se o refluxo do éter etílico. Após praticamente todo magnésio ter sido consumido, substituiu-se rapidamente o funil de adição de líquidos por um de sólidos, através do qual passou-se a adicionar selênio (79 g, 1 mol) em pequenas porções, durante um período de 30 minutos. Deixou-se em refluxo por uma hora, com agitação. Em seguida, a reação foi resfriada a 0°C e adicionou-se, cuidadosamente, solução saturada de cloreto de amônio até a neutralização da solução. Deixou-se a mistura em repouso durante 12 horas para a oxidação do selenol ao disseleneto de difenila. Extraiu-se algumas vezes com acetato de etila (5 x 200 mL), secou-se sob sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Recristalizou-se em hexano. P.F.: 61-63°C (Lit.= 63°C).

Rendimento: 124 g (80%).

### **6.2.2. Preparação do Ditelureto de Difenila**<sup>36</sup>

Em um balão de três bocas de 500 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação mecânica e funil de adição, contendo 24,12 g de magnésio em aparas (1,05 mol), alguns cristais de iodo em 100 mL de THF sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se lentamente uma solução de bromobenzeno (180 g, 1 mmol em 1000 mL de THF), durante aproximadamente 40 minutos. Agitou-se a mistura mecanicamente a t.a. durante 20 minutos após a adição total do brometo e consumo total do magnésio. Em seguida, adicionou-se em pequenas porções 127 g de telúrio (1 mol). Após a adição e consumo do telúrio, admitiu-se ar no sistema, observando-se imediatamente a coloração avermelhada do

<sup>35</sup> Sharpless, K. B.; Young, M. W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.

<sup>36</sup> Kohne, B.; Lohener, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 373.

ditelureto formado. Deixou-se o sistema aberto oxidando por 30 minutos, sob agitação. Logo após, resfriou-se a mistura reacional (em um banho de gelo) e adicionou-se, cuidadosamente, solução saturada de cloreto de amônio até a neutralização da solução. Extraíu-se a reação várias vezes com diclorometano (3 x 300 mL), lavou-se o extrato orgânico com água e secou-se com sulfato de magnésio anidro; evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e o produto foi purificado através de recristalização em hexano. P.F. 66-67 °C (Lit.= 68°C).

Rendimento: 139 g (69%)

### **6.2.3 Preparação do Cloreto de Cério (III) Anidro**

Em um balão de 100 mL adicionou-se 10g de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  e 50 mL de tolueno, a seguir evaporou-se o solvente em rota-evaporador (repetiu-se o processo cinco vezes). Após, colocou-se o balão em um banho de óleo a 140 °C, conectando-o à bomba de alto-vácuo durante 24 h, resultando um pó branco.

### **6.2.4. 3-Fenilprop-2-in-1-ol (1i) <sup>37</sup>**

Em um balão de três bocas de 250 mL, munido de agitação magnética, condensador de refluxo, funil de adição de líquidos e sob atmosfera de argônio, adicionou-se magnésio em aparas (1,45g, 0,06 mol) e alguns cristais de iodo. A seguir, colocou-se no funil de adição o THF (100 mL) e o bromoetano (4,5 mL, 0,06 mol), verteu-se aproximadamente 20% do volume total para o balão reacional, após a descoloração do iodo, adicionou-se o restante gota-à-gota. Após o consumo do magnésio, resfriou-se o sistema a 0 °C e adicionou-se, lentamente, com uma seringa, o fenilacetileno (5,49 mL, 0,05 mol). Passados 5 minutos, deixou-se atingir a temperatura ambiente e agitou-se por mais 30 minutos a esta temperatura, resfriou-se novamente o sistema a 0 °C e adicionou-se o paraformaldeído (1,5 g, 0,05 mol). Após 5 minutos, deixou-se atingir a t.a. e agitou-se por 45 minutos a esta temperatura. A seguir, resfriou-se o sistema a 0 °C e adicionou-se solução saturada de cloreto de amônio (75 mL) e extraíu-se com acetato de etila (3 x 50 mL), lavou-se com água (100 mL), secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente sob

---

<sup>37</sup> Brandsma, L. *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier: Amsterdam, 1988, p.81, 262, 273.

pressão reduzida. Purificou-se por coluna cromatográfica. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ 7,45-7,42 (m, 2H), 7,32-7,28 (m, 3H), 4,49 (s, 2H), 2,03 (s, 1H).

Rendimento: 5,08g (77%).

### 6.2.5 Éter propargílico (3-etoxiprop-1-ino) (1h) <sup>37</sup>

Em um balão de duas bocas de 250 mL, munido de agitação magnética e tubo secante, adicionou-se DMSO (25 mL), KOH (0,15 mol, 8,42g) e o álcool propargílico (6 mL, 0,10 mol) e agitou-se por 15 minutos. A seguir adicionou-se, gota-à-gota, sulfato de dietila (13,1 mL, 0,10 mol), mantendo-se a temperatura inferior a 60°C. Após encerrar-se a reação exotérmica, aqueceu-se em banho de óleo a temperatura de 60°C por mais uma hora. A seguir, adaptou-se um destilador com coluna de vigreux e colocou-se um banho de gelo seco/etanol no balão coletor. Aqueceu-se a aproximadamente 110°C e observou-se a coleta do éter propargílico. Lavou-se o destilado com solução saturada de cloreto de amônio e secou-se com sulfato de magnésio anidro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ 4,14 (d, *J* = 2,32 Hz, 2H), 3,58 (q, *J* = 6,97 Hz, 2H), 2,53 (t, *J* = 2,32 Hz, 1H), 1,24 (t, *J* = 6,97 Hz, 3H).

Rendimento: 6,65g (79%).

### 6.2.6 Aminas propargílicas <sup>37</sup>

Em um balão de duas bocas de 250 mL, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se brometo propargílico (4,45 mL, 0,05 mol) durante aproximadamente 20 minutos, sob agitação, em uma mistura de amina (0,11 mol) e 50 mL de éter seco. Formou-se quase que imediatamente uma suspensão de sal e então aqueceu-se à temperatura de refluxo por mais uma hora. A seguir resfriou-se o sistema a 0 °C e filtrou-se o sal lavando-se várias vezes com éter. O solvente foi removido sob pressão reduzida e a amina propargílica foi purificada, por coluna cromatográfica (*N,N*-dibenzilpropargilamina) e destilação horizontal (Morfolina propargílica - P.E. 75 °C/10 mmHg).

4-(prop-2-inil)morfolina (**1g**): RMN <sup>1</sup>H (400 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ 3,74 (t, *J* = 4,68 Hz, 4H), 3,29 (d, *J* = 2,63 Hz, 2H), 2,57 (t, *J* = 4,68 Hz, 4H), 2,27 (t, *J* = 2,63, 1H). Rend: 5,56g (89%);

*N,N*-dibenzilpropargilamina (**1h**): P.F. 39-41°C (Lit.<sup>38</sup> = 42 – 43,5 °C). Rend.: 9,51 g (81%).

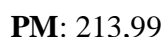
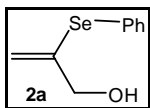
<sup>38</sup> Ireland, R. E.; Anderson, R. C.; Badoud, R.; Fitzsimmons, B. J.; McGarvey, G. J.; Thaisrivongs, S.; S.Wilcox, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1988.



### 6.2.7 Preparação dos calcogenetos vinílicos

**MÉTODO A:** Em um balão de duas bocas de 25 mL, munido de agitação magnética e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 3 mL de isopropanol, dicalcogeneto de difenila (1 mmol) e hidreto de boro e sódio (0,152 g, 4 mmol) e agitou-se até a descoloração. Em outro balão de duas bocas, também de 25 mL, munido de agitação magnética, condensador de refluxo, adicionou-se 2 mL de isopropanol, o alquino **1a-1h** (1 mmol) e o cloreto de cério (III) (0,246g, 1 mmol) e agitou-se por 15 minutos. Logo após, resfriou-se o balão a 0 °C e adicionou-se, via cânula, o dicalcogeneto de difenila previamente reduzido. A seguir, a mistura reacional foi refluxada pelo tempo indicado na Tabela 4. Resfriou-se o balão a temperatura ambiente e extraiu-se com acetato de etila (3 x 10 mL), lavou-se com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Os produtos foram convenientemente purificados por coluna cromatográfica, com exceção dos compostos **2q** e **2r** que, além da purificação por coluna, necessitaram ser purificados por destilação horizontal.

#### 2-(fenilseleno)prop-2-en-1-ol<sup>32</sup>



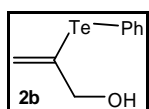
**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,54-7,49 (m, 2H), 7,28-7,24 (m, 3H), 5,84 (t, *J*= 1,47 Hz, 1H), 5,39 (t, *J*= 1,10 Hz, 1H), 4,14 (s, 2H), 2,23 (sl, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 141,37; 133,83; 129,24; 128,12; 127,72; 118,19; 66,25.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 214 (M<sup>+</sup>,49), 183 (38), 158 (31), 91 (49), 78 (100), 51 (36)

**I.V. v (cm<sup>-1</sup>):** 3356, 3057, 2922, 2858, 1615, 1577, 1476, 1438, 1037, 738, 690, 473.

**2-(fenilteluro)prop-2-en-1-ol** <sup>32</sup>



C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OTe  
PM: 263,98

**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,82-7,76 (m, 2H), 7,33-7,20 (m, 3H), 5,84 (t, *J* = 1,76 Hz 1H), 5,39 (t, *J* = 1,42 Hz, 1H), 4,24 (s, 2H), 2,05 (sl, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 138,96; 129,86; 129,33; 127,94; 123,31, 112,06; 69,19.

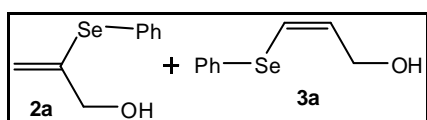
**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 264 (M<sup>+</sup>, 42), 207 (14), 117 (22), 77 (100), 57 (20), 51 (52).

**I.V. ν (cm<sup>-1</sup>):** 3356, 3057, 2922, 2858, 1615, 1577, 1476, 1438, 1037, 738, 690, 473.

**MÉTODO B:** Foi seguido o procedimento utilizado no Método A, no entanto foi utilizado 5 mol% de CeCl<sub>3</sub> (0,012g).

*As análises de RMN <sup>13</sup>C, Espectrometria de Massas e Infra-Vermelho foram realizadas somente com o isômero Z, os quais são formados preferencialmente.*

**2-(fenilseleno)prop-2-en-1-ol + (Z)-3-(fenilseleno)prop-2-en-1-ol** <sup>32</sup>



C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OSe  
PM: 213,99

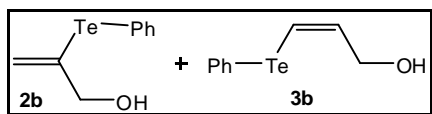
**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,54-7,46 (m, 2H), 7,29-7,24 (m, 3H), 6,61(dt, *J* = 9,15 e 1,24 Hz, 0,8H), 6,22 (dt, *J* = 9,15 e 6,05 Hz, 0,8H), 5,87 (t, *J* = 1,55 Hz, 0,2H), 5,42 (t, *J* = 1,08 Hz, 0,2H), 4,28 (d, *J* = 6,05 Hz, 1,6H), 4,17 (s, 0,4H), 2,37 (sl, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 134,54; 132,52; 131,81; 129,14; 127,07; 122,83; 61,26.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 214 (M<sup>+</sup>, 46), 158 (89), 115 (24), 78 (100), 57 (35), 51 (37).

**I.V. ν (cm<sup>-1</sup>):** 3355, 3056, 2921, 2860, 1609, 1577, 1476, 1438, 1072, 736, 690, 464.

**2-(fenilteluro)prop-2-en-1-ol + (Z)-3-(fenilteluro)prop-2-en-1-ol<sup>32</sup>**



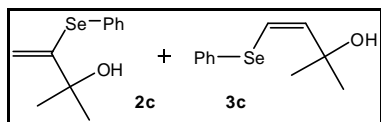
$C_9H_{10}OTe$   
**PM:** 263,98

**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,76-7,68 (m, 2H), 7,29-7,24 (m, 3H), 6,92(dt, *J*= 9,60 e 1,40 Hz, 0,79H), 6,53 (dt, *J*= 9,60 e 5,0 Hz, 0,79H), 6,26 (t, *J*= 1,20 Hz, 0,21H), 5,57 (t, *J*= 1,40 Hz, 0,21H), 4,24-4,22 (m, 2H), 2,50 (sl, 1H).

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 264 (M<sup>+</sup>, 46), 207 (38), 117 (24), 77 (100), 57 (36), 51 (38).

**I.V. v (cm<sup>-1</sup>):** 3359, 3051, 2920, 2853, 1610, 1582, 1472, 1434, 1035, 735, 692, 470.

**2-metil-3-(fenilseleno)but-3-en-2-ol + (Z)-2-metil-4-(fenilseleno)but-3-en-2-ol<sup>32</sup>**



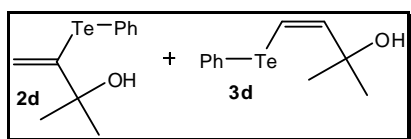
$C_{11}H_{14}OSe$   
**PM:** 242,02

**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,57-7,51 (m, 2H), 7,28-7,24 (m, 3H), 6,43 (d, *J*= 10,0 Hz, 0,96H), 6,00 (t, *J*= 10,0 Hz, 0,96H), 5,71 (d, *J*= 1,18 Hz, 0,04H), 4,92(d, *J*= 1,18 Hz, 0,04H), 2,15 (sl, 1H), 1,41 (s, 6H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 136,78; 132,82; 132,63; 128,99; 127,09; 120,59; 72,77; 29,48.

**I.V. v (cm<sup>-1</sup>):** 3385, 3057, 2972, 2928, 1604, 1578, 1476, 1438, 1143, 739, 691, 470.

**2-metil-3-(fenilteluro)but-3-en-2-ol + (Z)-2-metil-4-(fenilteluro)but-3-en-2-ol** <sup>32</sup>



$C_{11}H_{14}OTe$

PM: 292,01

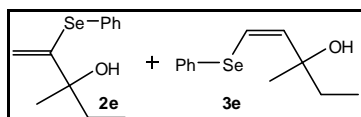
**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,81-7,55 (m, 2H), 7,25-7,17 (m, 3H), 6,68 (d,  $J= 9,85$  Hz, 0,96H), 6,43 (t,  $J= 9,85$  Hz, 0,96H), 5,96 (s, 0,04H), 5,05(s, 0,04H), 2,00 (sl, 1H), 1,50 (s, 0,25H), 1,36 (s, 5,75H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 141,28; 140,37; 137,75; 129,02; 127,42; 104,45; 73,31; 29,14.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 292 (M<sup>+</sup>,46), 197 (42), 147 (42), 129 (41), 85 (41), 77 (100), 67 (54), 51 (52).

**I.V. v (cm<sup>-1</sup>):** 3423, 3064, 2970, 2865, 1600, 1574, 1474, 1460, 1063, 732, 692, 458.

**3-metil-2-(fenilseleno)pent-1-en-3-ol + (Z)-3-metil-1-(fenilseleno)pent-1-en-3-ol** <sup>32</sup>



$C_{12}H_{16}OSe$

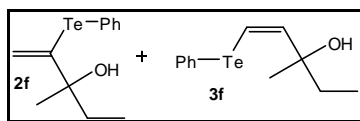
PM: 256,04

**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,60-7,51 (m, 2H), 7,29-7,22 (m, 3H), 6,48 (d,  $J= 10,14$  Hz, 0,93H), 6,00 (d,  $J= 10,14$  Hz, 0,93H), 5,65 (s, 0,07H), 4,93(s, 0,07H), 1,90 (sl, 1H), 1,66 (q,  $J= 7,50$  Hz, 2H), 1,35 (s, 3H), 0,96 (t,  $J= 7,50$ , 3H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 135,49; 132,95; 132,39; 128,97; 127,03; 121,21; 75,34; 35,00; 27,16; 8,21.

**I.V. v (cm<sup>-1</sup>):** 3443, 3057, 2968, 2927, 1606, 1578, 1477, 1458, 1142, 737, 691, 472.

**3-metil-2-(fenilteluro)pent-1-en-3-ol + (Z)-3-metil-1-(fenilteluro)pent-1-en-3-ol** <sup>32</sup>



$C_{12}H_{16}OTe$

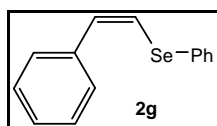
**PM:** 306,03

**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,78-7,76 (m, 2H), 7,28-7,22 (m, 3H), 6,72 (d, *J*= 10,04 Hz, 0,94H), 6,38 (d, *J*= 10,04 Hz, 0,94H), 5,91 (s, 0,06H), 5,08 (s, 0,06H), 2,04 (sl, 1H), 1,63 (q, *J*= 7,58 Hz, 2H), 1,31 (s, 3H), 0,95 (t, *J*= 7,50, 3H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 140,50; 139,97; 137,60; 128,90; 127,27; 105,15; 75,51; 34,70; 26,79; 7,99.

**I.V. v (cm<sup>-1</sup>):** 3442, 3064, 2967, 2925, 1596, 1574, 1474, 1457, 1063, 732, 692, 458.

**(Z)-1-(fenilseleno)-2-fenileteno** <sup>39</sup>



$C_{14}H_{12}Se$

**PM:** 260,01

**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 7,59-7,49 (m, 2H), 7,40-7,23 (m, 8H), 6,97 (d, *J*= 10,40 Hz, 1H), 6,77 (d, *J*= 10,40 Hz, 1H).

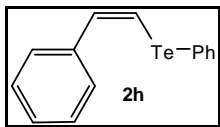
**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm):** 137,1; 132,6; 131,5; 130,0; 129,2; 128,3; 128,2; 127,5; 127,2; 123,8.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 260 (M<sup>+</sup>, 5), 258 (6), 179 (52), 103 (26), 91 (51), 77 (100), 51 (45).

**I.V. v (cm<sup>-1</sup>):** 3050, 3020, 1740, 1690, 1610, 1500, 1480, 1430, 1075, 730, 640.

<sup>39</sup> Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.

**(Z)-1-(fenilteluro)-2-fenileteno** <sup>39</sup>



$C_{14}H_{12}Te$   
**PM:** 310,00

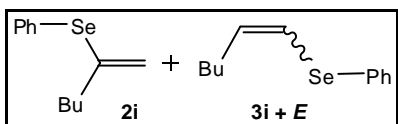
**RMN  $^1H$  (200MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,77-7,71 (m, 2H), 7,43 (d,  $J= 10,6$  Hz, 1H), 7,37-7,14 (m, 8H), 7,06 (d,  $J= 10,6$  Hz, 1H).

**RMN  $^{13}C$  (50 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 138,8; 137,9; 136,8; 129,3; 128,4; 128,0; 127,4; 127,3; 115,3; 109,15.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 309 ( $M^+$ , 8), 181 (42), 165 (39), 103 (28), 91 (54), 77 (100), 51(49).

**I.V. v ( $cm^{-1}$ ):** 3050, 3015, 1767, 1597, 1489, 1426, 1016, 769, 656.

**2-(fenilseleno)hex-1-eno + (Z)-1-(fenilseleno)hex-1-eno + (E)-1-(fenilseleno)hex-1-eno** <sup>40</sup>

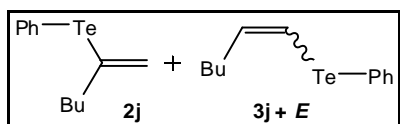


$C_{12}H_{16}Se$   
**PM:** 240,04

**RMN  $^1H$  (200MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,55-7,40 (m, 2H), 7,35-7,21 (m, 3H), 6,59 (d,  $J= 16,01$  Hz, 0,45H), 6,43 (dt,  $J= 8,94$  e 1,18Hz, 0,35H), 6,31 (dt,  $J= 16,01$  e 6,7 Hz, 0,45H), 6,10 (dt,  $J= 8,94$  e 7,01 Hz, 0,35H), 5,50 (s, 0,2H), 5,12 (s, 0,2H), 2,28-2,10 (m, 2H), 1,50-1,25 (m, 4H), 0,92 (t,  $J= 7,1$  Hz, 3H).

<sup>40</sup> Pérez-Balado, C.; Markó, I. E. *Tetrahedron* **2006**, 62, 2331.

2-(fenilteluro)hex-1-eno + (Z)-1-(fenilteluro)hex-1-eno + (E)-1-(fenilteluro)hex-1-eno <sup>41</sup>

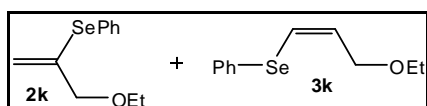


C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Te

PM: 290,03

RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm): 7,74-7,65 (m, 2H), 7,17-7,28 (m, 3H), 6,71 (d, J= 16,6 Hz, 0,5H), 6,56 (d, J= 8,92 Hz, 0,4H), 6,26-6,40 (m, 0,9H), 6,14 (s, 0,1H) 5,78 (s, 0,1H), 2,30-2,11 (m, 2H), 1,44-1,16 (m, 4H), 0,91 (t, J= 6,49 Hz, 3H).

3-etóxi-2-(fenilseleno)prop-1-eno + (Z)-3-etóxi-1-(fenilseleno)prop-1-eno



C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OSe

PM: 242,02

RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm): 7,52-7,47 (m, 2H), 7,31-7,26 (m, 3H), 6,66 (dt, J= 9,41 e 1,22 Hz, 0,97H), 6,18 (dt, J= 9,41 e 5,87 Hz, 0,97H), 5,80 (s, 0,03H) 5,28 (s, 0,03H), 4,11 (dd, J= 5,87 e 1,22 Hz, 2H), 3,54 (t, J= 7,09Hz, 2H), 1,25 (t, J= 7,09 Hz, 3H).

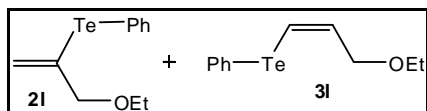
RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS) δ (ppm): 137,98; 131,99; 130,94; 129,15; 127,09; 123,91; 68,77; 65,81; 15,17.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 242 (M<sup>+</sup>, 24), 157 (25), 115 (51), 85 (95), 77 (26), 57 (100).

I.V. ν (cm<sup>-1</sup>): 3057, 2974, 2866, 1608, 1578, 1477, 1438, 1102, 737, 690, 467.

<sup>41</sup> Yan, J.; Chen, Z.-C. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2359; Huang, X.; Liang, C.-G. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1737.

**3-etóxi-2-(fenilteluro)prop-1-eno + (Z)-3-etóxi-1-(fenilteluro)prop-1-eno**



$C_{11}H_{14}OTe$

**PM:** 292,01

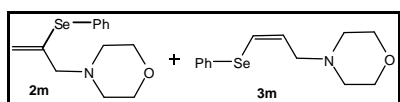
**RMN  $^1H$  (200MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,75-7,70 (m, 2H), 7,31-7,21 (m, 3H), 6,97 (dt,  $J= 10,00$  e 1,47 Hz, 0,93H), 6,51 (dt,  $J= 10,00$  e 4,56 Hz, 0,93H), 6,16 (s, 0,07H) 5,37 (s, 0,07H), 4,04 (dd,  $J= 4,56$  e 1,47 Hz, 2H), 3,52 (t,  $J= 7,06$  Hz, 2H), 1,27 (t,  $J= 7,06$  Hz, 3H).

**RMN  $^{13}C$  (50 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 139,83; 137,53; 133,69; 129,13; 127,51; 108,71; 70,94; 66,11; 15,28.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 292 ( $M^+$ , 17), 207 (7), 115 (18), 85 (54), 77 (41), 57 (100), 51 (16).

**I.V. v ( $cm^{-1}$ ):** 3064, 2973, 2866, 1574, 1474, 1433, 1104, 732, 692, 633, 456.

**4-(2-(fenilseleno)alil)morfolina + (Z)-4-(3-(fenilseleno)alil)morfolina <sup>42</sup>**



$C_{13}H_{17}NOSe$

**PM:** 283,05

**RMN  $^1H$  (200MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,52-7,45 (m, 2H), 7,28-7,23 (m, 3H), 6,68 (dt,  $J= 9,26$  e 1,18 Hz, 0,98H), 6,09 (dt,  $J= 9,26$  e 6,32 Hz, 0,98H), 5,58 (s, 0,02H) 4,87 (s, 0,02H), 3,74 (t,  $J= 4,70$  Hz, 4H), 3,09 (dd,  $J= 6,32$  e 1,18Hz, 2H), 2,59-2,49 (m, 4H).

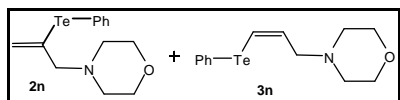
**RMN  $^{13}C$  (50 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 132,01; 131,42; 129,15; 128,48; 127,08; 125,37; 66,86; 58,40; 53,35.

**I.V. v ( $cm^{-1}$ ):** 3060, 2957, 2853, 2806, 1578, 1477, 1451, 1116, 1021, 738, 691, 467.

<sup>42</sup> Braga, A. L.; Zeni, G.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C. *Synlett* **1997**, 595.



**4-(2-(fenilteluro)alil)morfolina + (Z)-4-(3-(fenilteluro)alil)morfolina**



$C_{13}H_{17}NOTe$

**PM:** 333,04

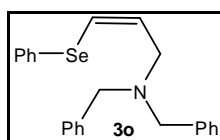
**RMN  $^1H$  (200MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,73-7,71 (m, 2H), 7,27-7,19 (m, 3H), 7,08 (dt,  $J= 9,40$  e  $1,50$  Hz, 0,98H), 6,47 (dt,  $J= 9,40$  e  $4,39$  Hz, 0,98H), 5,99 (s, 0,02H), 4,95 (s, 0,02H), 3,79(t,  $J= 4,70$  Hz, 4H), 2,96 (dd,  $J= 4,39$  e  $1,50$ Hz, 2H), 2,52-2,46 (m, 4H).

**RMN  $^{13}C$  (50 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 137,18; 130,74; 128,95; 127,17; 120,98; 112,72; 66,93; 59,67; 53,14.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):**333 ( $M^+$ , 11), 126 (100), 117 (50), 100 (65), 77 (52), 56 (53).

**I.V. v ( $cm^{-1}$ ):** 3062, 2854, 2814, 1594,1574, 1451, 1432, 1116, 1032, 733, 694, 456.

**(Z)-N,N-dibenzil-3-(fenilseleno)prop-2-en-1-amina**



$C_{23}H_{23}NSe$

**PM:** 393,10

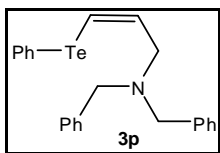
**RMN  $^1H$  (200MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,47-7,17 (m, 15H), 6,60 (dt,  $J= 9,05$  e  $1,22$  Hz, 1H), 6,18 (dt,  $J= 9,05$  e  $6,24$  Hz, 1H), 3,59 (s, 4H), 3,15 (dd,  $J= 6,24$  e  $1,22$  Hz, 2H).

**RMN  $^{13}C$  (50 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 139,23; 131,89; 131,37; 131,32; 129,14; 128,92; 128,15; 126,95; 126,86; 123,70; 58,03; 53,60.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 393 ( $M^+$ , 2), 312 (11), 236 (35), 144 (42), 115 (30), 91 (100), 77 (13), 65 (35), 51 (15).

**I.V. v ( $cm^{-1}$ ):** 3060, 3027, 2920, 2795, 1598, 1574, 1453, 1120, 1072, 737, 697, 464.

**(Z)-N,N-dibenzil-3-(fenilteluro)prop-2-en-1-amina**



$C_{23}H_{23}NTe$   
**PM:** 443,09

**RMN  $^1H$  (200MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,71-7,66 (m, 2H), 7,38-7,19 (m, 13H), 7,03 (dt,  $J= 9,41$  e  $1,12$  Hz, 1H), 6,53 (dt,  $J= 9,41$  e  $5,59$  Hz, 1H), 3,58 (s, 4H), 3,04 (dd,  $J= 5,59$  e  $1,12$  Hz, 2H).

**RMN  $^{13}C$  (50 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)  $\delta$  (ppm):** 138,34; 137,36; 135,58; 129,42; 129,21; 128,13; 127,46; 126,97; 116,24; 110,94; 68,76; 57,45.

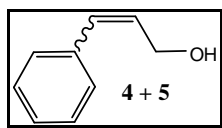
**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 443 ( $M^+$ , 4), 236 (31), 144 (56), 115 (30), 91 (100), 77(31), 65 (35), 51 (25).

**I.V.  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ):** 3061, 3026, 2922, 2797, 2709, 1596, 1574, 1295, 1119, 1069, 1028, 732, 697,454.

## 6.2.8 Preparação dos Álcoois Alílicos

Em um balão de duas bocas de 25 mL, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e sob argônio, adicionou-se 3 mL de isopropanol, o alquino **1i** (1 mmol), o cloreto de cério (III) (0,246g, 1 mmol) e o hidreto de boro e sódio (0,152 g, 4 mmol). Logo após, a mistura reacional foi refluxada por 5 h. Resfriou-se o balão a temperatura ambiente e extraiu-se com acetato de etila (3 x 10 mL), lavou-se com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Os produtos foram convenientemente purificados por coluna cromatográfica.

**(Z)-3-fenilprop-2-en-1-ol + (E)-3-fenilprop-2-en-1-ol** <sup>43</sup>



$C_9H_{10}O$

**PM:** 134,07

**RMN <sup>1</sup>H (200MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS)  $\delta$  (ppm):** 7,43-7,17 (m, 5H), 6,60 (d,  $J= 15,90$  Hz, 0,98H), 6,54 (t,  $J= 11,50$  Hz, 0,02H), 6,34 (dt,  $J= 15,90$  e  $5,90$  Hz, 0,98H), 5,86 (dt,  $J= 11,50$  e  $6,60$  Hz, 0,02H), (d,  $J= 5,90$  Hz, 2,0 H), 2,02 (sl, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS)  $\delta$  (ppm):** 136,59; 131,04; 128,51; 128,37; 127,60; 126,39; 63,58.

**E.M. (m/z) (intensidade relativa %):** 134 ( $M^+$ , 64), 115 (52), 105 (49), 92 (100), 78 (57), 63 (14), 51 (27).

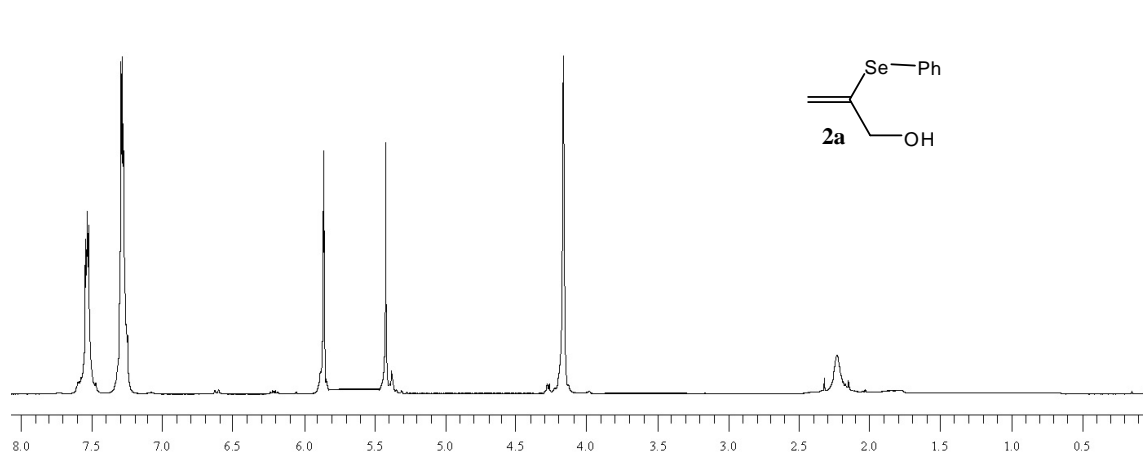
**I.V.  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):** 3356, 3026, 2956, 2857, 1598, 1494, 1449, 1092, 967, 734, 692, 534.

<sup>43</sup> Bartoli, G.; Bellucci, M. C.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Nino, A.; Sambri, L.; Tagarelli, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 99.

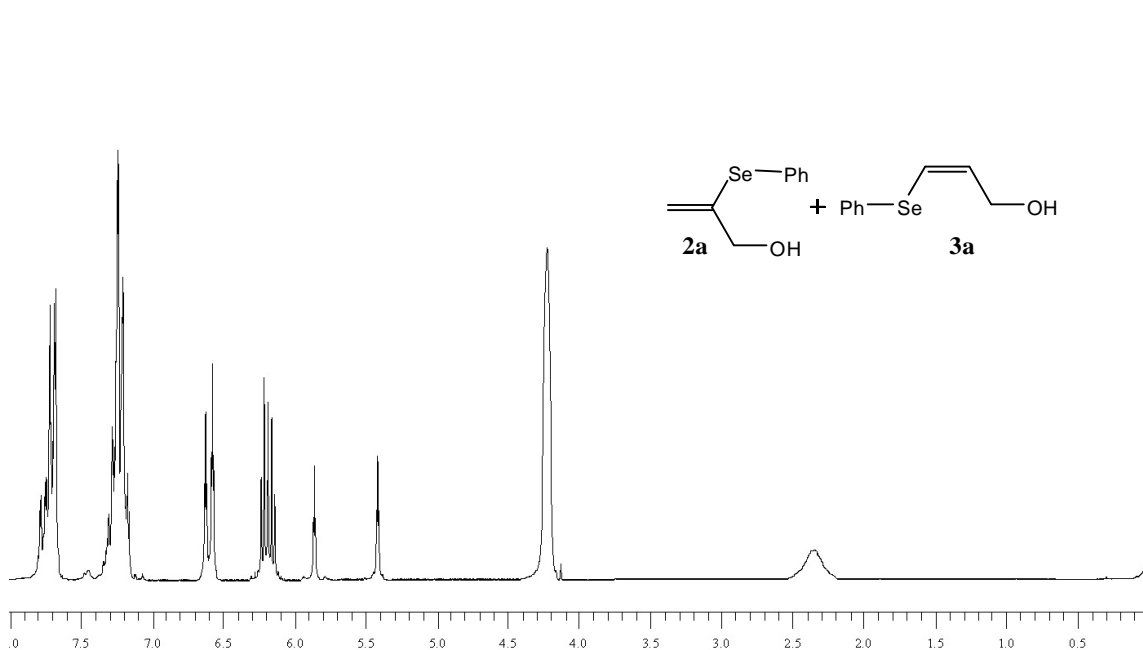
## **ESPECTROS SELECCIONADOS**

---

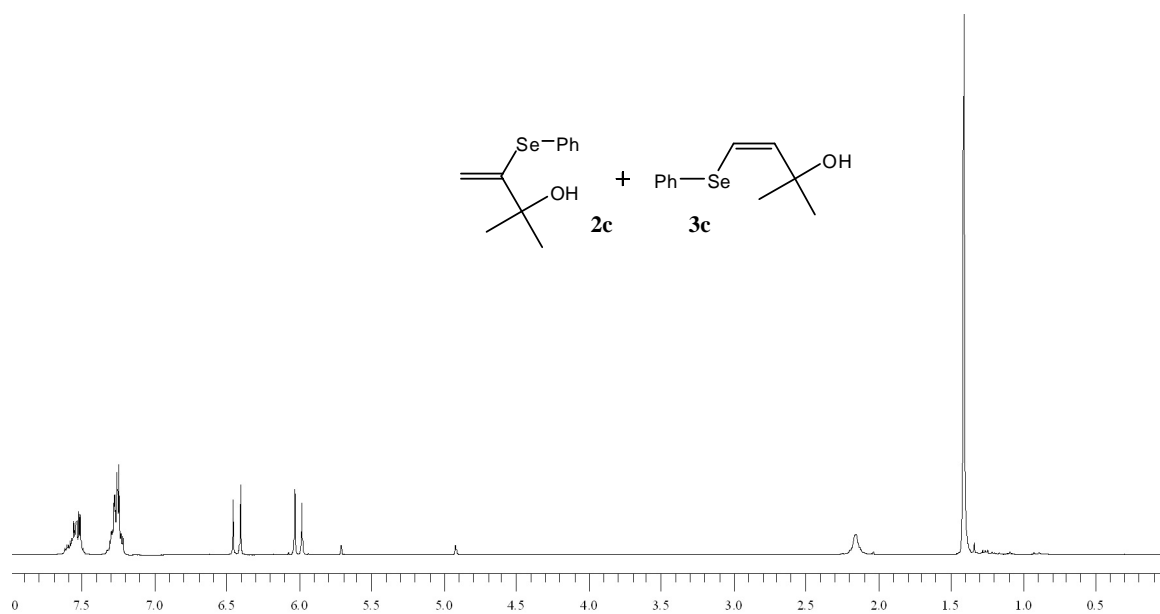
## 7. ESPECTROS SELECCIONADOS



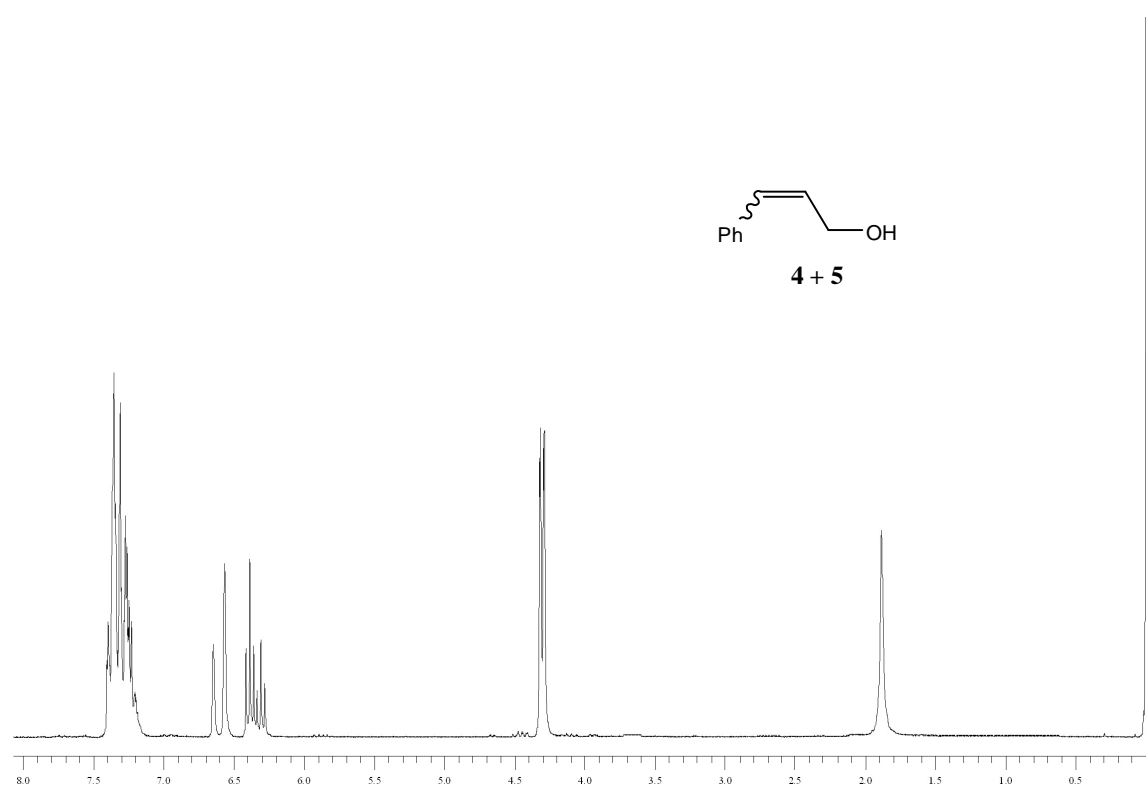
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2a** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.



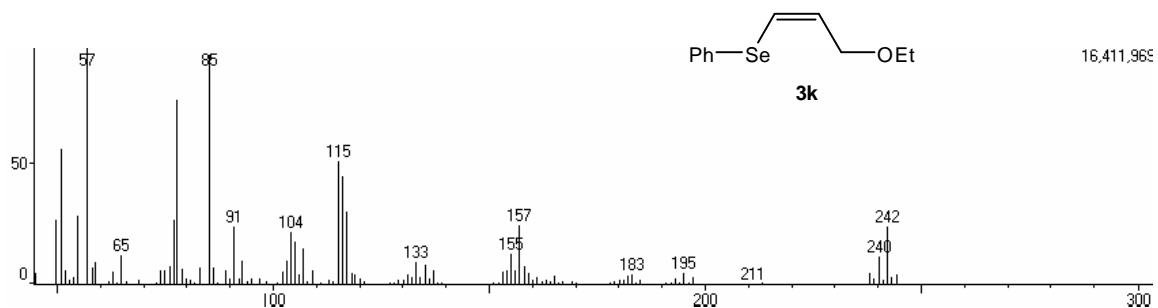
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura dos compostos **2a** e **3a** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.



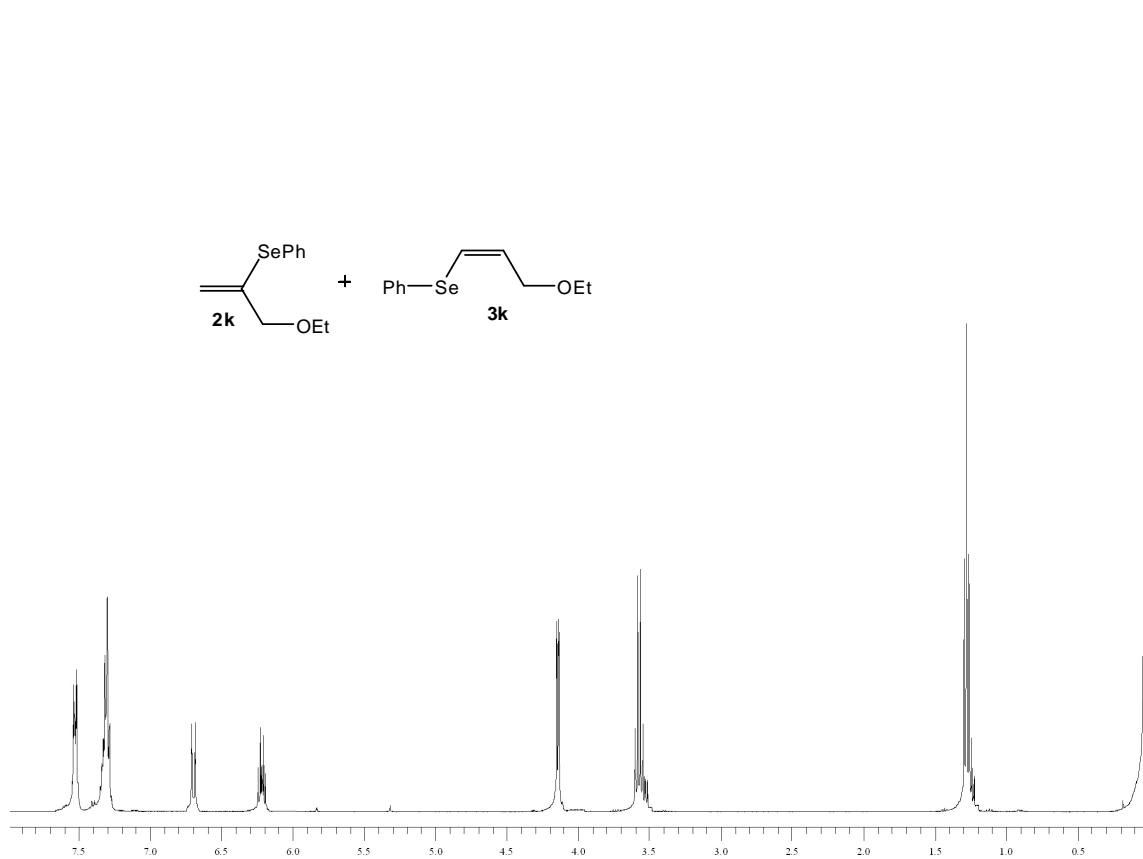
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura dos compostos **2c** e **3c** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.



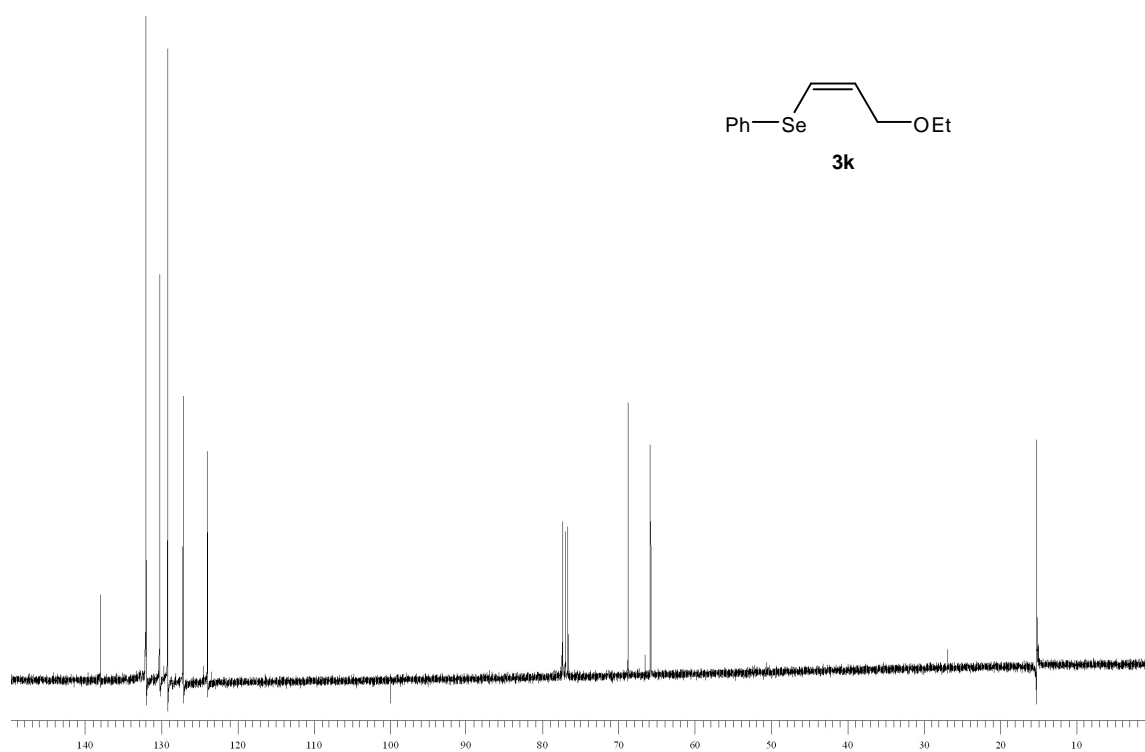
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura dos compostos **4** e **5** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.



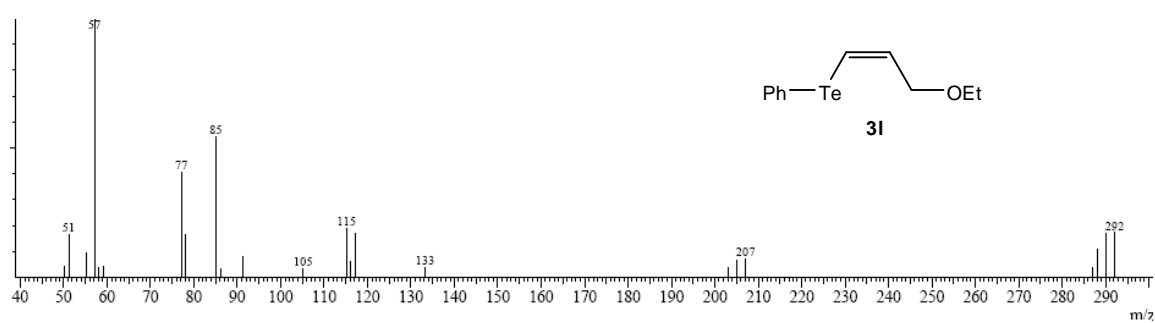
Espectro de massa do composto **3k**.



Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura dos compostos **2k** e **3k** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.

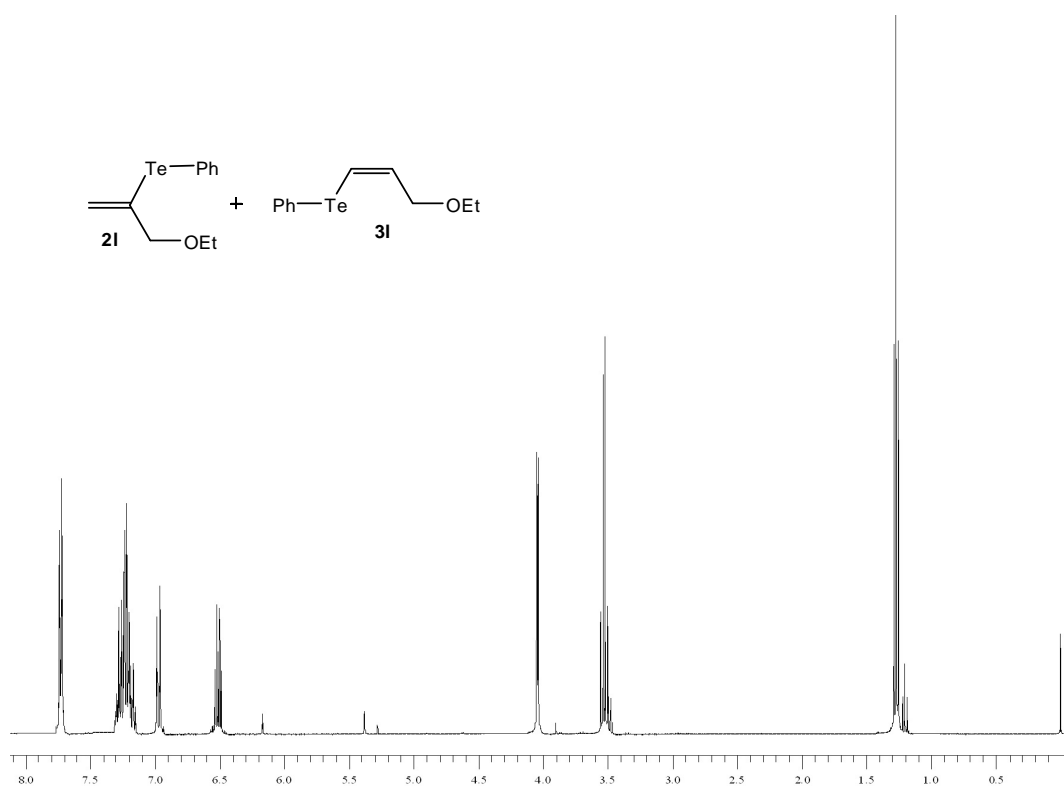


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3k** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

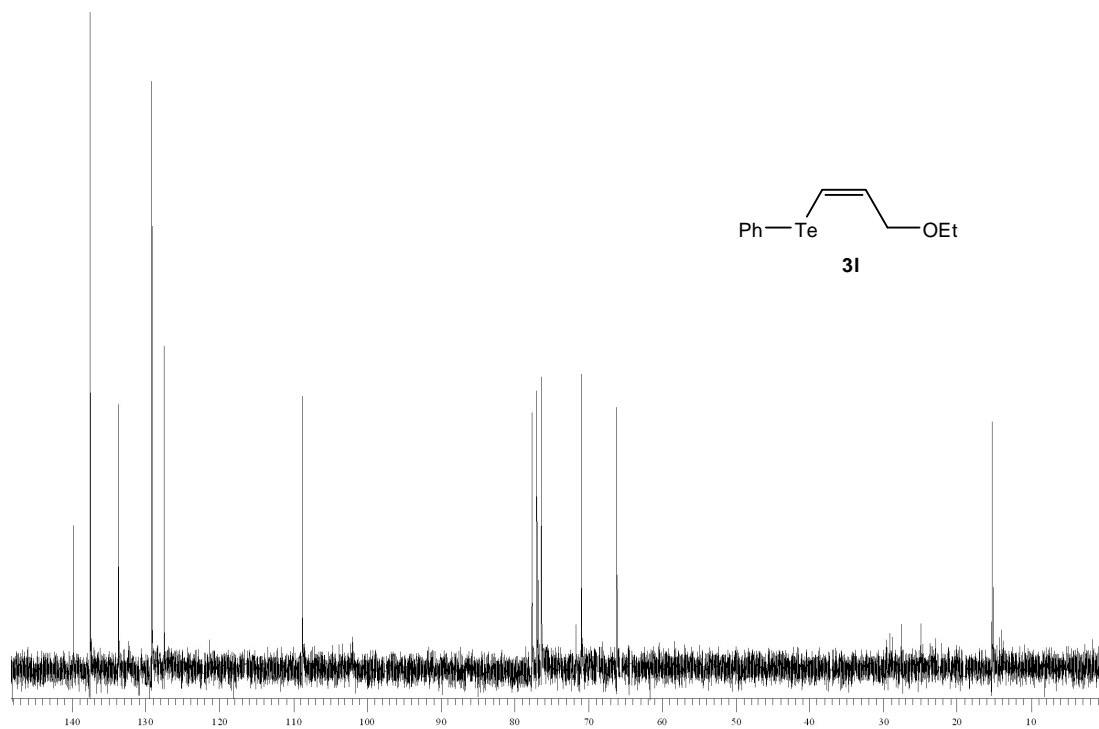


Espectro de massas do composto **3l**.

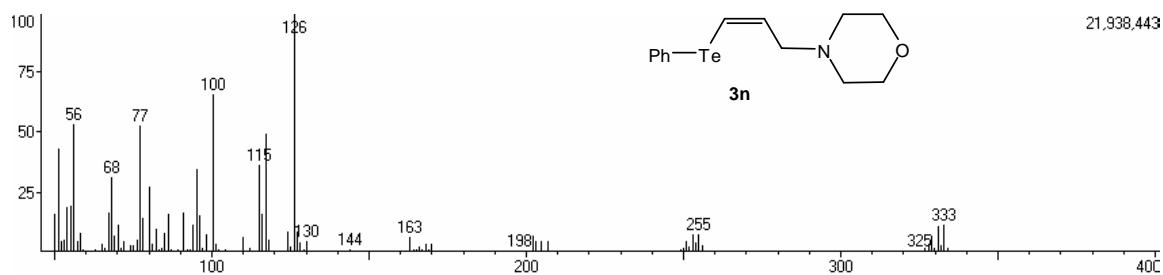




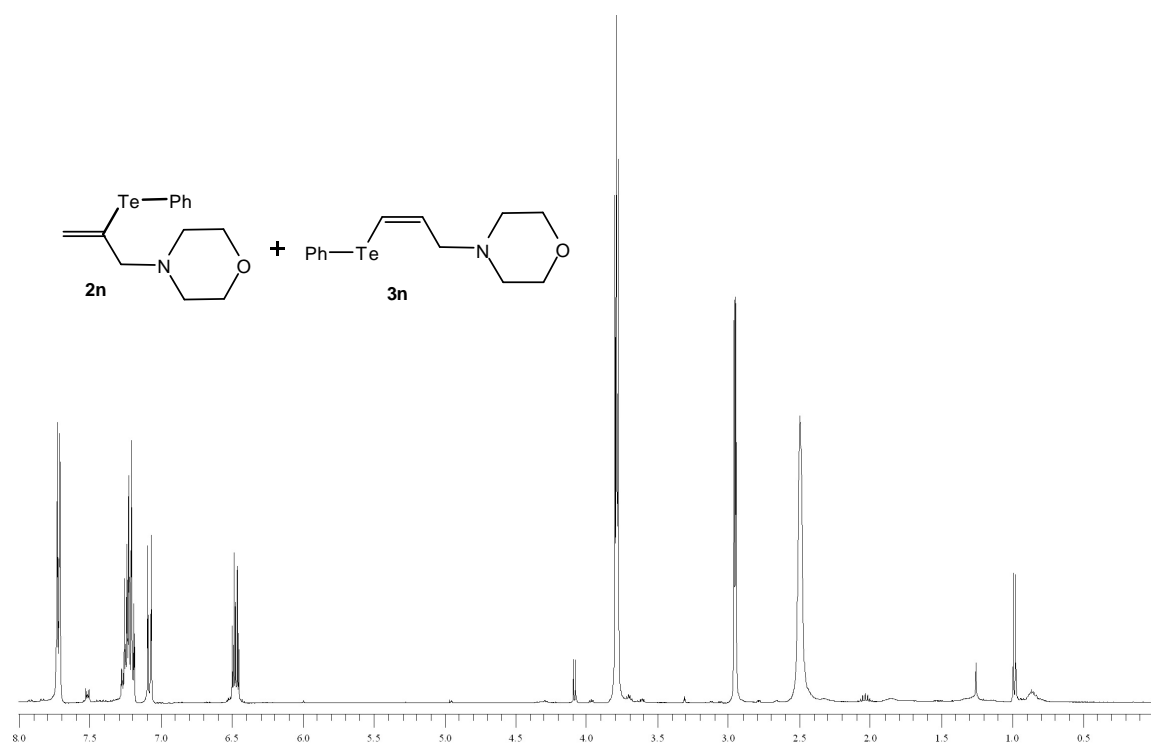
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura dos compostos **2I** e **3I** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.



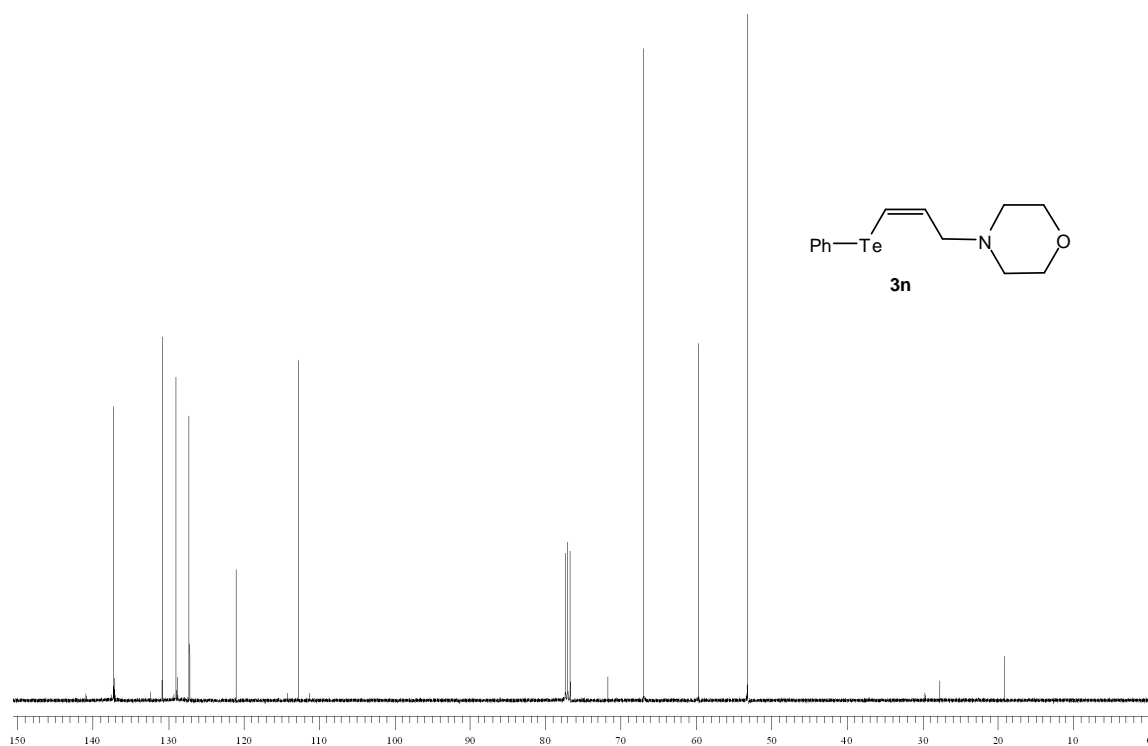
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3I** em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz.



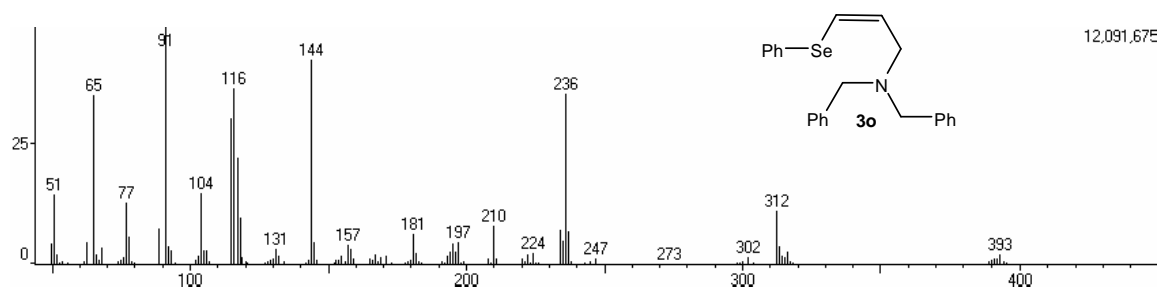
Espectro de massas do composto **3n**.



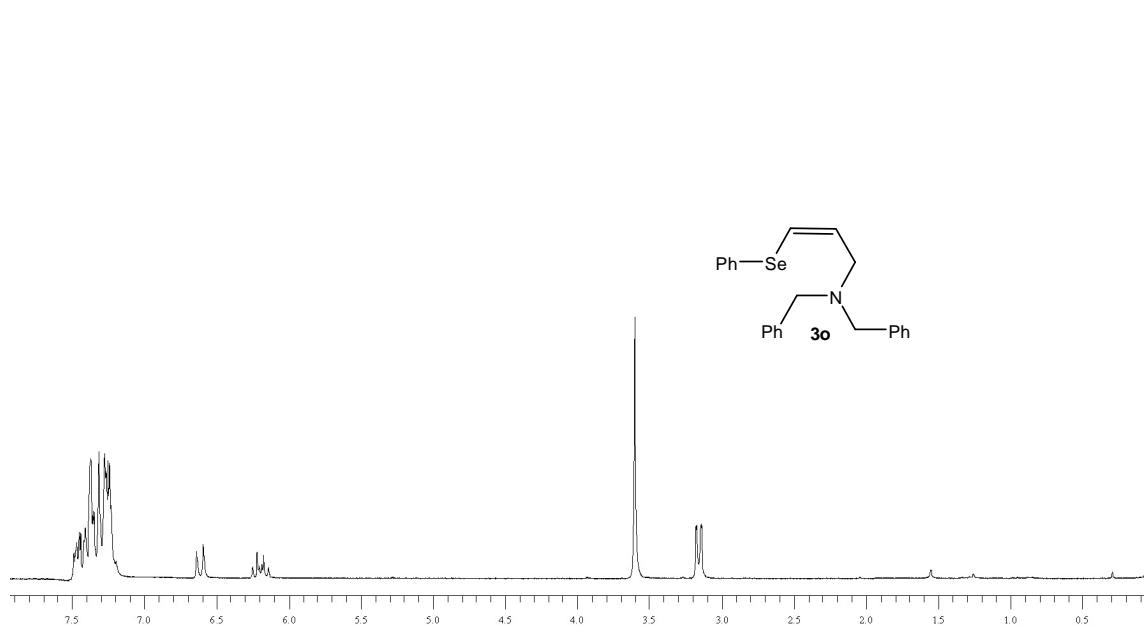
Espectro de RMN <sup>1</sup>H da mistura dos compostos **2n** e **3n** em CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz.



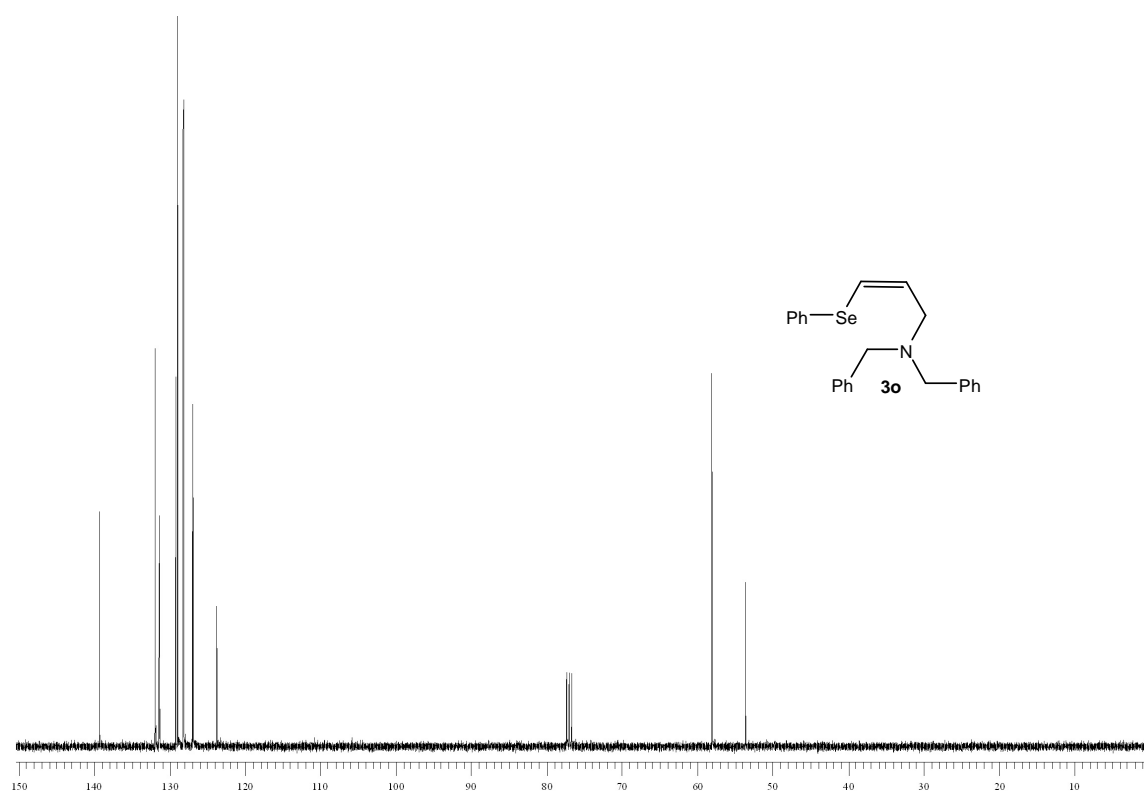
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3n** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.



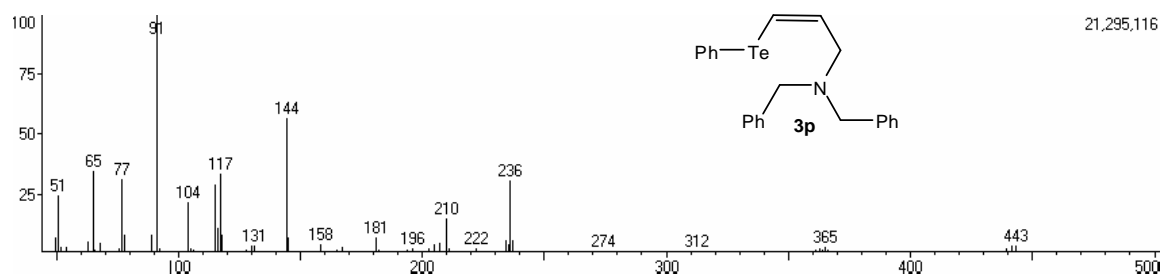
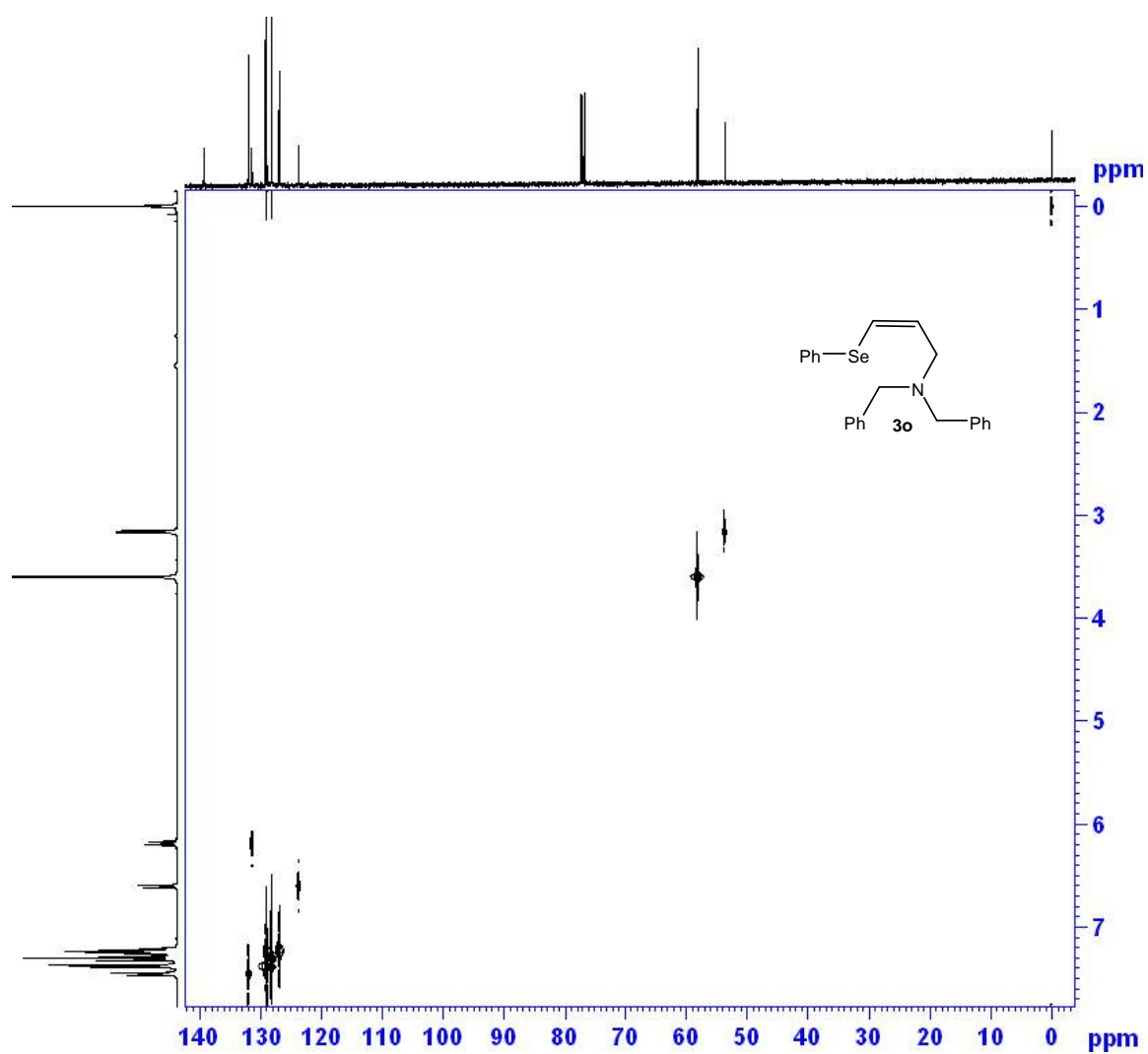
Espectro de massas do composto **3o**.

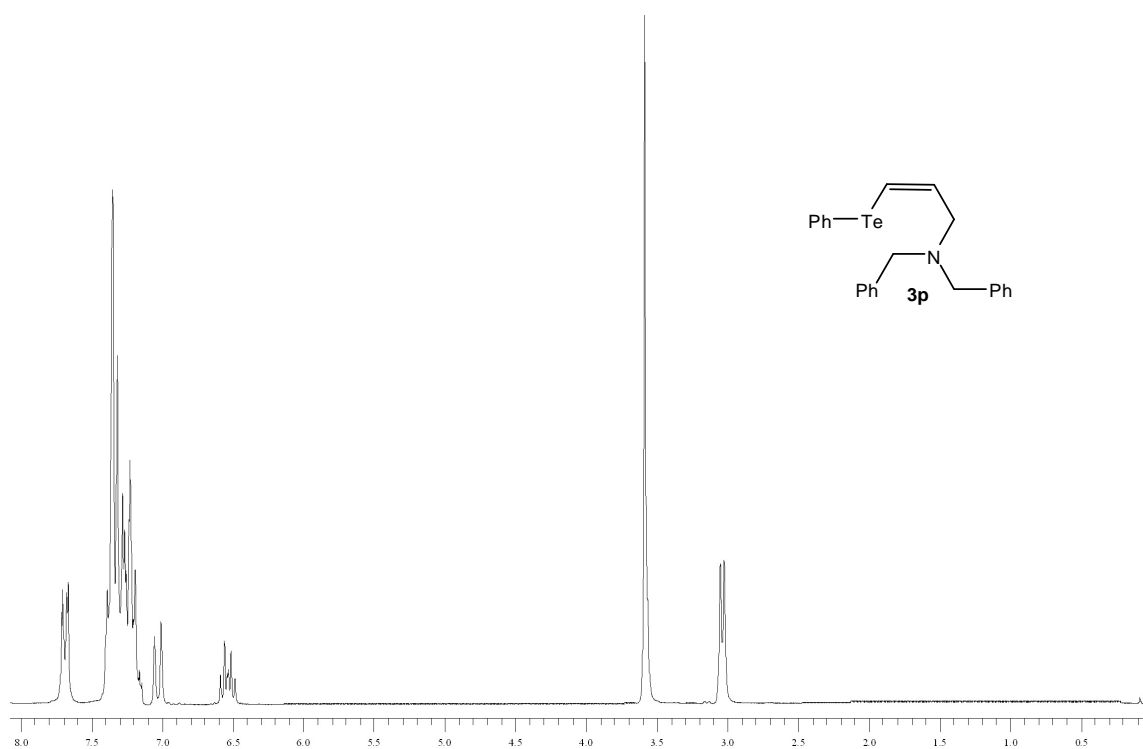


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3o** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.

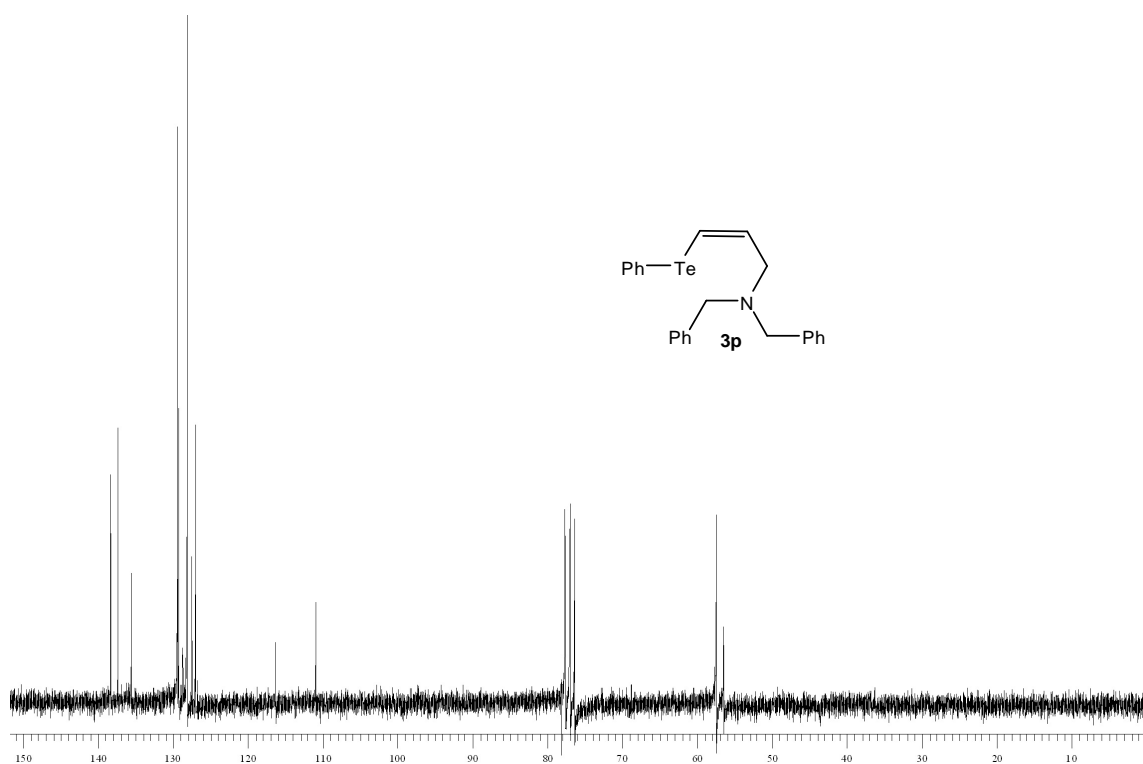


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3o** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

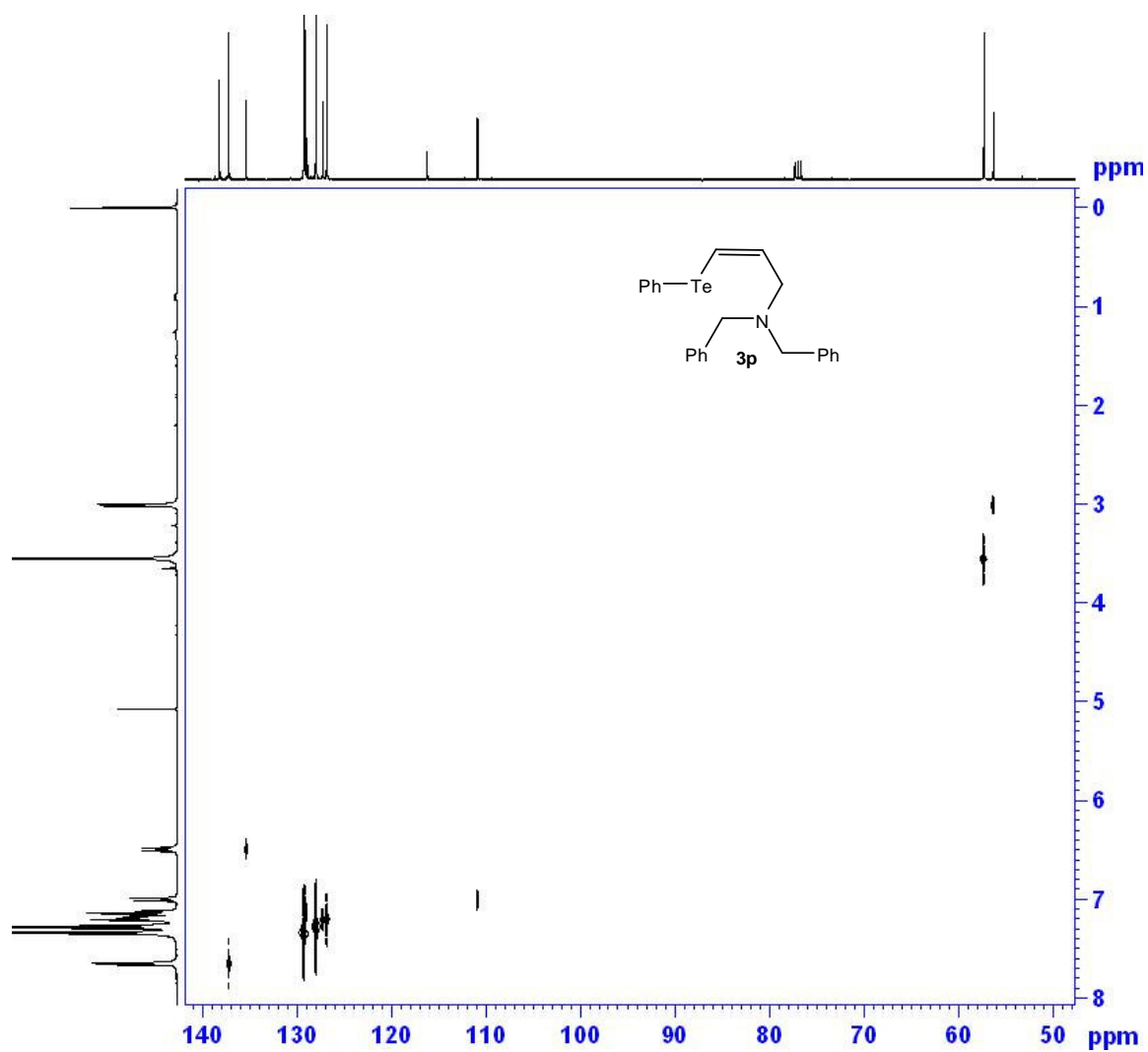




Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3p** em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.



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



Espectro de HETCOR do composto **3p** em CDCl<sub>3</sub>.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hevesi, L. *Bull. Soc Chim. Fr.* **1990**, *127*, 697; Seebach, D. Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511.
2. Paulmier, C. “*Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*”, Pergamon, Oxford, **1986**.
3. Braga, A. L.; Ludtke, D. S.; Vargas, F.; Donato, R. K.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1779; Braga, A. L.; Vargas, F.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4399; Braga, A. L.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C.; Moro, A. V.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8563; Zeni, G.; Menezes, P. H.; Moro, A. V.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2001**, 1473; Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 197; Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4619; Kang, S. K.; Lee, S. W.; Ryu, H. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2117; Kang, S. K.; Lee, S. W.; Kim, M. S.; Kwon, H. S. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1721; Nishibayashi, Y.; Cho, C. S.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 335.
4. Okamura, H.; Miura, M.; Kosugi, K.; Takei, H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 87; Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, A.; Pelizzi, G.; Bacci, A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4691; Gerard, J.; Hevesi, L. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9109; Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 662; Huang, X.; Wang, Y. P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7417.
5. Uemura, S.; Fukuzawa, S.; Patil, S. R. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 9; Uemura, S.; Fukuzawa, S. I. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1181.
6. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Guerrero, Jr. P. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4199; Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, Jr. P. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623; Silveira, C. C.; Cella, R.; Braga, A. L.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7712.
7. Imamoto, T. *Lanthanides in Organic Synthesis*; Academic Press: New York, **1994**.
8. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.

9. Paquette, L. A. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York, **1995**, 1031.
10. Luche, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226.
11. Imamoto, T.; Takiyama, N.; Nakamura, K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4763.
12. Bartoli, G.; Bosco, M.; Bellucci, M. C.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 617.
13. Kocienski, P. J. *protecting Groups*; Thieme: Stuttgart, 1994.
14. Bartoli, G.; Giovannini, R.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Melchiorre, P.; Paoletti, M.; Sambri, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1476.
15. Sabitha, G.; Babu, R. S.; Srividya, M. R. R.; Yadav, J. S. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1149.
16. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S. *Synlett* **2000**, 1275.
17. Bartoli, G.; Bosco, M.; Carlone, A.; Locatelli, M.; Marcantoni, E.; Melchiorre, P.; Sambri, L. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 905.
18. Bartoli, G.; Bellucci, M. C.; Petrini, M.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1791.
19. Bartoli, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Mecozzi, T.; Sambri, L.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9111.
20. Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabó, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026; Bode, J. W.; Gauthier, D. R.; Carreira, E. M. *Chem. Commun.* **2001**, 2560; Yamamoto, Y.; Asao, N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207.
21. Bartoli, G.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Melchiorre, P.; Lanari, S.; Sambri, L. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1673.
22. Sabitha, G.; Babu, S.; Rajkumar, M.; Yadav, J. S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 343.
23. Yeh, M.-C. P.; Yeh, W.-J.; Tu, L.-H.; Wu, J.-R. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7466.
24. Bartoli, G.; Bosco, M.; Bellucci, M. C.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 617.
25. Bartoli, G.; Bosco, M.; Giuli, S.; Giuliani, A.; Lucarelli, L.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1941; Bartoli, G.; Bartolacci, M.; Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 169; Bartoli, G.; Bartolacci, M.; Bosco, M.; Foglia, G.; Giuliani, A.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; Torregiani, E. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4594.

26. Wadsworth, D. H.; Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4611; Zhao, C.-Q; Huang, X.; Meng, J.-B. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1933; Huang, X.; Zhao, C.-Q. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 3491.
27. Buzilova, S.R.; Vereshchagin, L. I.; Sadekov, I.D.; Minkin, V.I. *J. Org. Chem.(USSR)* **1976**, *46*, 932.
28. Ogawa, A.; Obayashi, R.; Sekiguchi, M.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1329.
29. Barros, O. S. R.; Lang, E. S.; Oliveira, A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7921.
30. Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 162.
31. Kamiya, I.; Nishinaka, E.; Ogawa, A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 696.
32. Perin, G.; Jacob, R. G.; Dutra, L. G.; Azambuja, F.; Santos, G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935.
33. Ananikov, V. P.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 740.
34. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. "Purification of Laboratory Chemicals", 3<sup>a</sup> Edição. Pergamon Press, New York, 1980.
35. Sharpless, K. B.; Young, M. W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.
36. Kohne, B.; Lohener, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 373.
37. Brandsma, L. *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier: Amsterdam, 1988, p.81, 262, 273.
38. Ireland, R. E.; Anderson, R. C.; Badoud, R.; Fitzsimmons, B. J.; McGarvey, G. J.; Thaisrivongs, S.; S.Wilcox, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1988.
39. Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.
40. Pérez-Balado, C.; Markó, I. E. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2331.
41. Yan, J.; Chen, Z.-C. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2359; Huang, X.; Liang, C.-G. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1737.
42. Braga, A. L.; Zeni, G.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C. *Synlett* **1997**, 595.
43. Bartoli, G.; Bellucci, M. C.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Nino, A.; Sambri, L.; Tagarelli, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 99.