

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

**NOVOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE
CALCOGENETOS VINÍLICOS VIA
CALCOGENOFOSFINÓXIDOS**

TESE DE DOUTORADO

Rafael Carlos Guadagnin

Santa Maria, RS, Brasil

2000

**NOVOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS
VINÍLICOS VIA CALCOGENOFOSFINÓXIDOS**

por

Rafael Carlos Guadagnin

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química – área
de concentração da Química Orgânica da Universidade Federal de
Santa Maria como requisito parcial para obtenção do grau de **DOUTOR
EM QUÍMICA.**

Orientador: Prof. Dr. Cláudio C. Silveira

Santa Maria, RS, Brasil.

2005

Universidade Federal de Santa Maria

Centro de Ciências Naturais e Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de
Doutorado:

**NOVOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS
VINÍLICOS VIA CALCOGENOFOSFINÓXIDOS**

Elaborada por

Rafael Carlos Guadagnin

como requisito parcial para obtenção do grau de

Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Dr. Cláudio C. Silveira

(Presidente/Orientador)

Dr. Hélio A. Stefani (USP)

Dr. Clovis Peppe (UFSM)

Dr. Gilson R. Zeni (UFSM)

Dr. Éder J. Lenardão (UFPEl)

Dedico

**A minha família e a Valéria,
companheiros eternos.**

AGRADECIMENTOS

**Um especialíssimo agradecimento ao
meu Pai e à minha querida Mãe,
que me deram a vida e o sangue
que corre nas minhas veias.**

**Agradeço ao meu orientador pela
oportunidade do aprendizado e
por colaborar com a minha
evolução.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cláudio C. Silveira, pelos conhecimentos transmitidos e pela orientação no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gilson, pelos conselhos, pela amizade e pelos vários jogos de futebol, churrascos....

Ao Prof. Dr. Alzir A. Batista, pelas diversas análises concedidas, pela amizade e pelo interesse em trabalharmos juntos futuramente.

Ao Prof. Hélio A. Stefani, pela colaboração junto à banca.

Aos professores Peppe e Lenardão pela amizade e colaboração de modo geral e junto à banca.

Aos colegas, amigos e ex-colegas de laboratório: Vinícius Caliari, Marcos Alexandre (Alemão), Diego Z., Renata, Dionísio, Gleice, Greice, Robson, Adriano, Carmem, Luciana, Diego (Schumacher), Patrícia, Fernanda e Lenardão, para o Paulo César (PC) pelas brincadeiras, pela descontração e também pelas brigas, que nos fizeram entender outros pontos de vista.

Aos colegas integrantes dos laboratórios dos professores Braga e Gilson, pela colaboração nesses anos que trabalhamos juntos.

Em especial aos amigos Lorenzo V., Euclésio S., Joselito T. e Daniel S., que sempre estiveram juntos nas dificuldades e nas alegrias.

A Valmir, Elena e Daniel Brondani pelo apoio e pela ajuda sempre que necessária.

Aos amigos de Três Passos, André, Maurício, Marco e Alexandre, que sempre serão lembrados.

Ao meu irmão Tomaz H. Guadagnin pela força, amizade e carinho, serei sempre grato.

À minha irmã Simone Guadagnin, Alexandre Biavaski de Souza e meus sobrinhos, Henrique e Guilherme, que me ajudaram a tornar esta etapa melhor e mais alegre.

E mais uma vez, à Valéria, que teve muita paciência em estar ao meu lado a mais de oito anos e chegar, junto comigo, ao final de mais esta etapa.

E a todos aqueles que não foram citados, mas corresponderam de alguma forma, para a conclusão deste trabalho, muito obrigado!!

RESUMO

Título: Novos Métodos de Síntese de Calcogenetos Vinílicos Via Calcogenofosfinóxidos

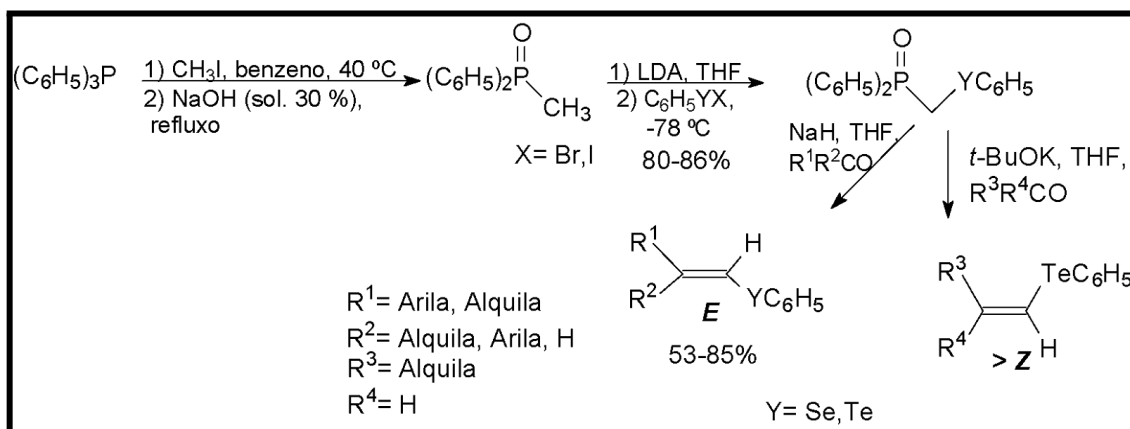
Autor: Rafael Carlos Guadagnin

Orientador: Prof. Dr. Cláudio da Cruz Silveira

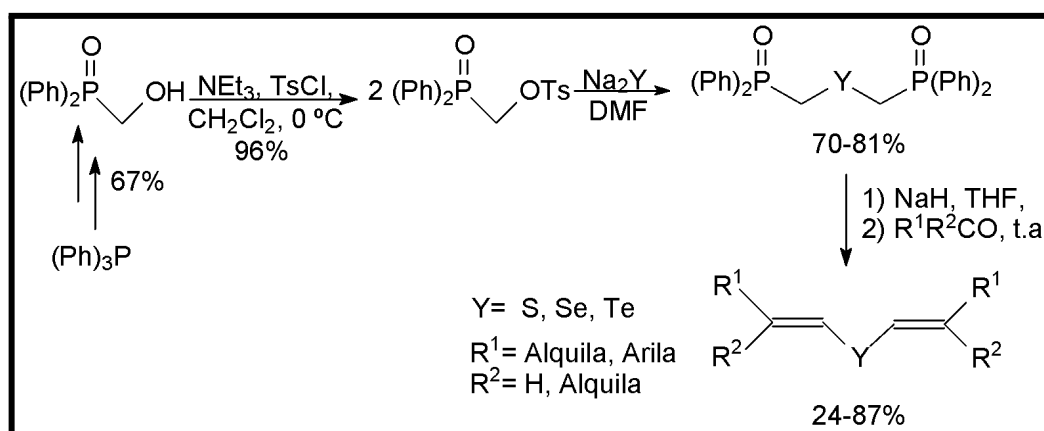
Neste trabalho, foram desenvolvidas três novas metodologias de síntese de calcogenetos vinílicos, baseadas em reações do tipo Wittig, empregando como materiais de partida calcogenodifenilfosfinóxidos.

Na primeira metodologia, preparou-se, principalmente, teluretos vinílicos, empregando feniltelurometildifenilfosfinóxido, sintetizado pela reação de metildifenilfosfinóxido com LDA, em THF, seguido da adição de um haleto de feniltelurenila. Este material de partida, quando submetido a condições de reação tipo Wittig, em THF, utilizando NaH como base, e com a posterior adição de compostos carbonílicos (aldeídos aromáticos e alifáticos e também cetonas), fornece os correspondentes teluretos vinílicos de configuração **E**, preferencialmente.

Trocando-se a base por *t*-BuOK, nas reações com aldeídos alifáticos, ocorre a inversão da configuração dos respectivos teluretos vinílicos, de acordo com o esquema abaixo:

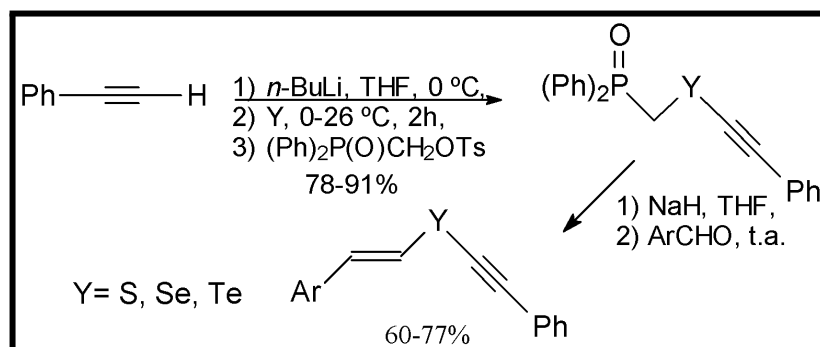


Na segunda metodologia, foi desenvolvida a preparação de calcogenetos de bis-vinila de configuração *E/E*, preferencialmente, empregando como materiais de partida calcogeno bis-(metildifenilfosfinóxidos), em condições de reação do tipo Wittig. Estes materiais de partida são sintetizados através da reação de 2 equivalentes de $(Ph)_2P(O)CH_2OTs$ com Na_2Y ($Y = S, Se, Te$) em DMF, como mostrado a seguir:

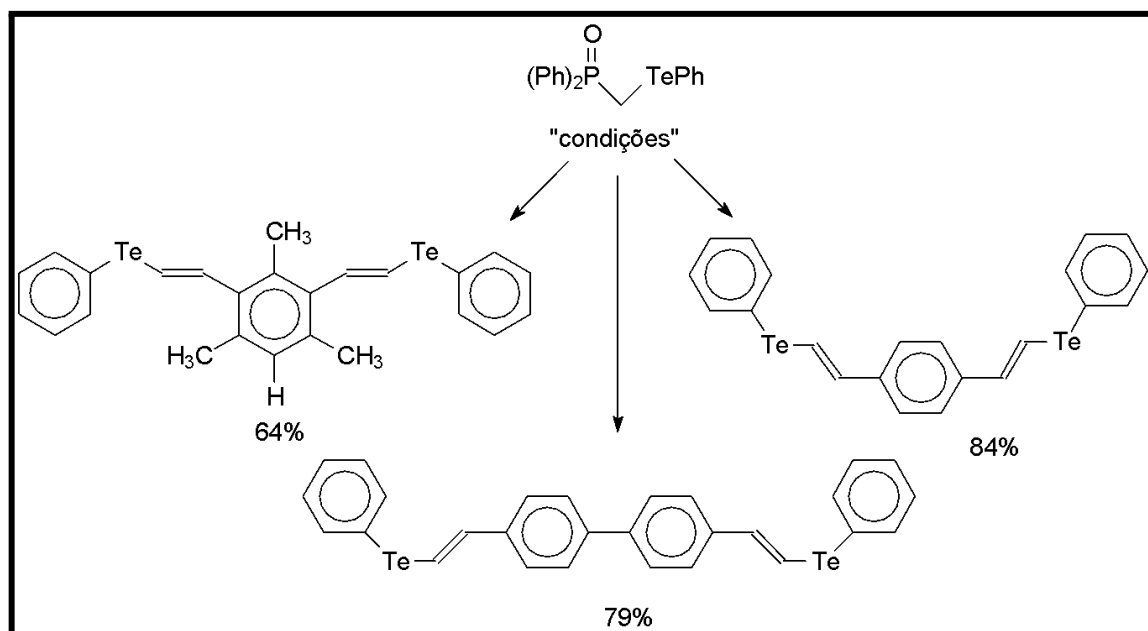


Na terceira metodologia, desenvolvemos a preparação de calcogenofosfinóxidos com o grupo fenilacetilênico em suas estruturas, a partir do mesmo precursor tosilado, $(Ph)_2P(O)CH_2OTs$, utilizado anteriormente. Estes fosfinóxidos, em testes preliminares, mostraram-se como ótimos materiais de

partida, frente às condições de reação do tipo Wittig, para a obtenção de eninos calcogenetos, como mostrado a seguir:



Além destas três metodologias descritas anteriormente, utilizamos o fenilteluretilfosfinóxido, empregado na metodologia 1, para, frente às condições de reação do tipo Wittig, e alguns dialdeídos aromáticos sintetizados por nós, obtermos teluretos vinílicos mais complexos, mostrados a seguir, cujas propriedades estruturais, relacionadas à química dos materiais, poderão ser futuramente estudadas.



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

Autor: Rafael Carlos Guadagnin

Orientador: Prof. Dr. Cláudio C. Silveira

Título: Novos Métodos de Preparação de Calcogenetos Vinílicos Via
Calcogenofosfinóxidos

Tese de Doutorado em Química

Área de Concentração: Química Orgânica

Santa Maria, 31 de Janeiro de 2005.

ABSTRACT

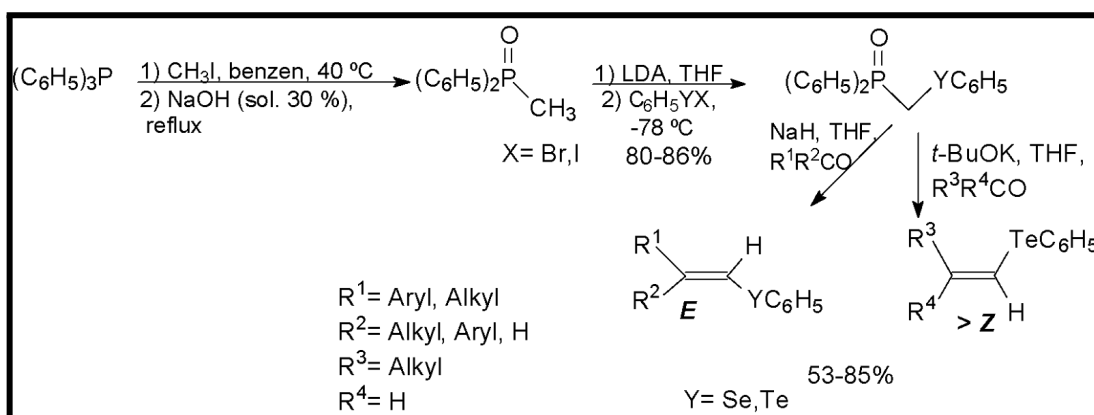
**Title: New Methodologies for Preparation of Vinylic Chalcogenides via
Chalcogenide Phosphine Oxides**

Author: Rafael Carlos Guadagnin

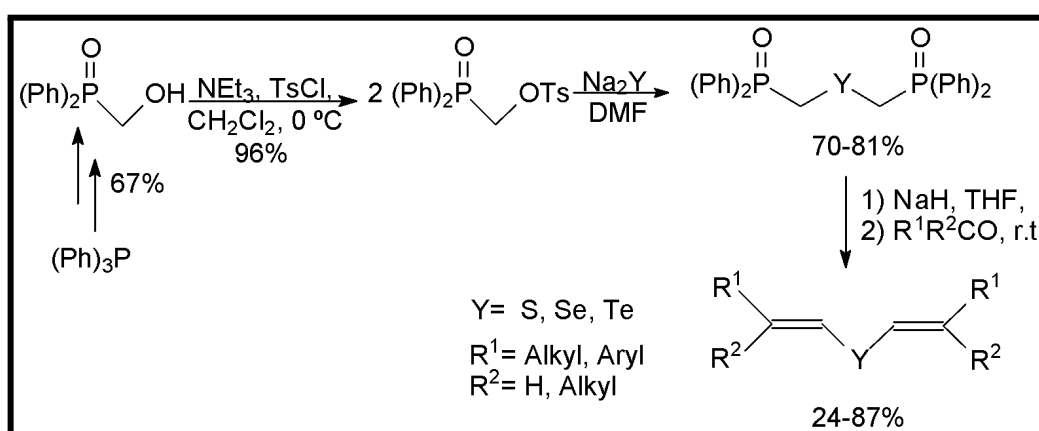
Academic Advisor: Prof. Dr. Cláudio da Cruz Silveira

In the present work, it was developed three new methodologies for the synthesis of vinylic chalcogenides, by Wittig-type reactions, and using chalcogeno diphenylphosphine oxides as starting materials.

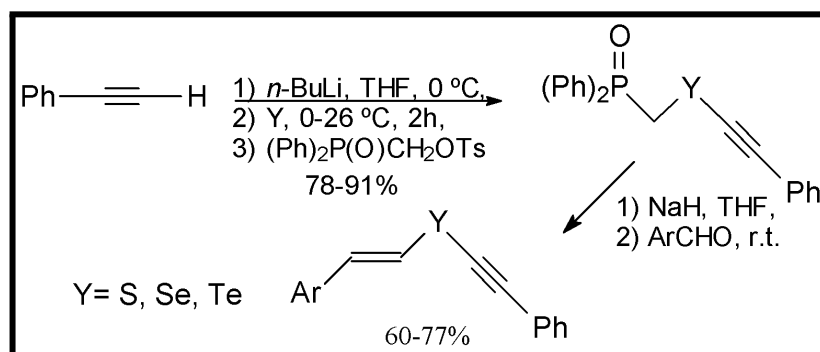
In the first methodology, it was prepared vinylic tellurides, utilizing the tellurium diphenylphosphine oxides, prepared by the reaction of methyl diphenylphosphinoyl with LDA, in THF, followed by the addition of phenyl tellurenyl halide. This starting material, under the conditions of Wittig-type reactions, in THF, using NaH as base, and further addition of the carbonyl compound (aliphatic and aromatic aldehydes and ketones), furnished the corresponding vinyl tellurides, with preferential *E* stereochemistry. Substitution of the base by *t*-BuOK, in the reaction with aliphatic aldehydes, an inversion of the configuration of the respective vinyl tellurides was observed:



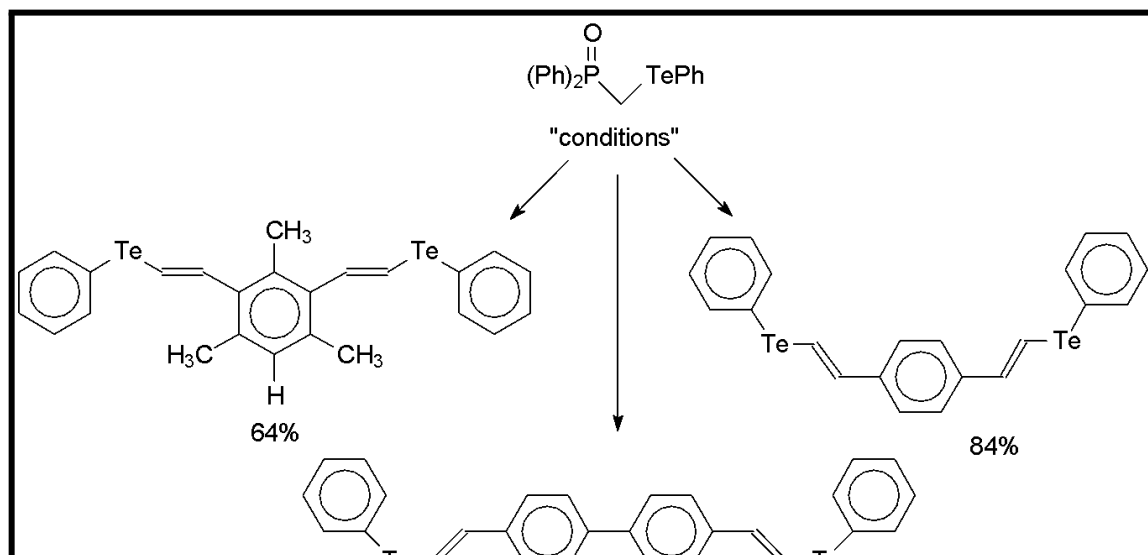
In the second methodology, it was developed the preparation of divinyl chalcogenides with preferential *E/E* configuration, employing the bis-(methyl diphenylphosphine oxides) chalcogenides, in conditions of Wittig-type reactions. The starting material were synthesized by the reaction of two equivalents of $(Ph)_2P(O)CH_2OTs$ with Na_2Y (Y = S, Se, Te), in DMF, as shown below:



In the third methodology, it was developed the preparation of methyl diphenylphosphinoxide chalcogenides having a phenylacetylene group in the structure. For the preparation, it was used also the same tosil precursory, $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OTs}$, as employed above. This phosphine oxides, in a few experiments, showed to be good starting materials, in conditions of Wittig-type reactions, for the preparation of enyne chalcogenides, as shown bellow:



We have also performed some experiments on the reaction of the tellurium diphenylphosphine oxides, used in the first methodology, with some aromatic dialdehydes, with the aim to obtain more complex vinyl tellurides, as shown bellow. These compounds are very interesting as having structural properties related with material chemistry, and these studies will be conducted in the future.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Author: Rafael Carlos Guadagnin

Academic Advisor: Cláudio da Cruz Silveira

Title: New Methodologies of Preparation of Vinylic Chalcogenides via
Chalcogenide Phosphine Oxides

Area: Organic Chemistry

Santa Maria, January 31, 2005.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XVIII

LISTA DE ESQUEMAS.....	XX
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XXIII
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
2. ASPECTOS SOBRE A QUÍMICA DE COMPOSTOS ORGANOCALCOGÊNIOS...7	
2.1. COMPOSTOS ORGANOENXOFRE.....	8
2.1.1. Propriedades e Preparação de Reagentes de Enxofre.....	9
2.2. COMPOSTOS ORGANOSSELÊNIO.....	11
2.2.2. Propriedades e Preparação de Reagentes de Selênio.....	12
2.3. COMPOSTOS ORGANOTELÚRIO.....	17
2.3.1. Propriedades e Preparação de Reagentes de Telúrio.....	18
3. PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS VINÍLICOS	
.....	25
3.1. INTRODUÇÃO.....	25
3.2. PREPARAÇÃO DE SULFETOS VINÍLICOS.....	26
3.2.1. Síntese de Sulfetos Vinílicos através da Reação de Wittig	
.....	26
3.2.2. Síntese de Sulfetos Vinílicos através da Reação de Wittig-Horner.....	28
3.3. PREPARAÇÃO DE SELENETOS VINÍLICOS.....	30
3.3.1. Síntese de Selenetos Vinílicos através da Reação de Wittig.....	30
3.3.2. Síntese de Selenetos Vinílicos através da Reação de Wittig-Horner.....	32
3.3.3. Síntese de Selenetos de bis-vinila através da Reação de Wittig-Horner	
.....	32
3.4. PREPARAÇÃO DE TELURETOS VINÍLICOS.....	33
3.4.1. Síntese de Teluretos Vinílicos Empregando Espécies Nucleofílicas de	
Telúrio.....	34
3.4.2. Síntese de Teluretos Vinílicos Empregando Espécies Eletrofílicas de	
Telúrio.....	34
3.4.3. Síntese de Teluretos Vinílicos via Reações Radicalares.....	35
3.4.4. Reações de Telúrio Elementar com Alquinos em Meio Alcalino.....	36
3.4.5. Síntese de Calcogenetos Vinílicos através da Substituição Nucleofílica de	
Haletos de Vinila.....	36
3.4.6. Síntese de Teluretos Vinílicos através da Reação de Wittig.....	37

3.4.7. Síntese de Teluretos Vinílicos através da Reação de Wittig-Horner.....	38
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	41
4.1. INTRODUÇÃO.....	41
4.2. METODOLOGIA 1: PREPARAÇÃO DE SELENETOS E TELURETOS VINÍLICOS.....	41
4.2.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida.....	41
4.2.2. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas para os Fosfinóxidos 51a-b.	50
4.2.3. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C para os Fosfinóxidos 51a-b	52
4.2.4. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C para os Teluretos e Selenetos Vinílicos Obtidos Pela Metodologia 1.....	55
4.2.5. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas dos Teluretos e Selenetos Vinílicos Obtidos Pela Metodologia 1.....	60
4.2.6. Preparação de Dicloretos de Diorganoíl Telúrio (IV), 55a-c	66
4.2.7. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz) dos Dicloretos de Diorganoíl Telúrio(IV).....	68
4.2.8. Síntese de Telurofosfinóxidos visando a Obtenção de Teluretos Vinílicos..	70
4.3. METODOLOGIA 2: SÍNTESE DE CALCOGENETOS DE BIS-VINILA VIA CALCOGENO BIS-(METILDIFENILFOSFINÓXIDOS).....	75
4.3.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida:.....	75
4.3.2. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz), dos fosfinóxidos 65 e 66	80
4.3.3. Discussão dos dados Espectrais de Infravermelho e Massas dos compostos 65 e 66	84
4.3.4. Discussão da Preparação do Sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) 69 e dos seus Derivados Sulfetos de Bis-Vinila.....	85
4.3.5. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C do Sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) 69 e dos seus Derivados Sulfetos de Bis-Vinila.....	89

4.3.6. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas do Sulfeto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 69 e dos Seus Derivados Sulfetos de Bis-Vinila.....	94
4.3.7. Discussão da Preparação do Seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) 70 e dos seus Derivados Selenetos de Bis-Vinila.....	98
4.3.8. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C do Seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) 70 e dos seus Derivados Selenetos de Bis-Vinila.....	102
4.3.9. Discussão dos Dados de Espectrais de Infravermelho e Massas do Seleneto-Bis-(metildifenilfosfinóxido) 70 e dos Seus Derivados Selenetos de Bis-Vinila.....	108
4.3.10. Discussão da Preparação do Telureto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 71 e dos seus Derivados Teluretos de Bis-Vinila.....	110
4.3.11. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C do Telureto bis-(metildifenilfosfinóxido) 71 e dos seus Derivados Teluretos de Bis-Vinila.....	115
4.3.12. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas (Alta e Baixa Resolução) do Telureto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 71 e dos Seus Derivados Teluretos de Bis-Vinila.....	120
4.4. METODOLOGIA 3: SÍNTESE DE CALCOGENO FOSFINÓXIDO ACETILÊNICOS.....	122
4.4.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida:.....	122
4.4.2. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos Calcogeno Fosfinóxido Acetilênicos 77-79 e dos seus Derivados Eninocalcogenetos.....	125
4.4.3. Apresentação dos Dados Espectrométricos de Massas dos Calcogeno Fosfinóxido Acetilênicos 77-79	129
4.5. METODOLOGIA 4: PREPARAÇÃO DE TELURETOS BIS-(VINÍLICOS) ARIL CONJUGADOS VIA TELUROFOSFINÓXIDO.....	131
4.5.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida: Aldeídos Aromáticos.....	133
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	137

6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	142
6.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	142
6.1.1. Solventes e Reagentes.....	142
6.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	142
6.1.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	142
6.1.4. Espectrometria de Massas.....	143
6.1.5. Análise Elementar.....	143
6.1.6. Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	143
6.1.7. Cromatografia em Coluna.....	143
6.1.8. Rota-Evaporadores.....	144
6.1.9. Destilador Horizontal.....	144
6.1.10. Ponto de Fusão.....	144
6.2. PREPARAÇÃO DOS REAGENTES E COMPOSTOS UTILIZADOS.....	144
6.2.1. Preparação do Disseleneto de Difenila.....	144
6.2.2. Preparação do Brometo de Fenilselenenila.....	145
6.2.3. Preparação do Iodeto de Fenilselenenila.....	145
6.2.4. Preparação de Ditelureto de Difenila (PhTeTePh).....	146
6.2.5. Preparação de Brometo de Feniltelurenila (PhTeBr).....	146
6.2.6. Preparação de Iodeto de Feniltelurenila (PhTel).....	147
6.2.7. Preparação de Diisopropilamideto de Lítio (LDA).....	147
6.2.8. Preparação do Iodeto de Metiltrifenilfosfônio $[(C_6H_5)_3P^+CH_3]I^-$	147
6.2.9. Preparação do Metildifenilfosfinóxido 52 $(C_6H_5)_2P(O)CH_3$	147
6.2.10. Preparação do Telurofosfinóxido 51a $(C_6H_5)_2P(O)CH_2TeC_6H_5$	148
6.2.11. Preparação do Selenofosfinóxido 51b $(C_6H_5)_2P(O)CH_2SeC_6H_5$	148
6.2.12. Procedimento Geral de Preparação dos Teluretos Vinílicos 53a-k	149
6.2.13. Procedimento Geral de Preparação dos Selenetos Vinílicos 54a-f	150
6.2.14. Procedimento Geral de Preparação dos Compostos Vinílicos Diclorados de Te (IV) 55a-c	150
6.2.15. Preparação do Brometo de Propiltrifenilfosfônio $[(C_6H_5)_3P^+(CH_2)_2CH_3]Br^-$	151

6.2.16. Preparação do Propildifenilfosfinóxido 61 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	151
6.2.17. Preparação de Iodeto de Butiltelurenila (BuTel).....	151
6.2.18. Preparação do Telurofosfinóxido 56 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{TeBu})\text{CH}_2\text{CH}_3$	152
6.2.19. Preparação do Octildifenilfosfinóxido 62 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	152
6.2.20. Preparação do Telurofosfinóxido 57 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{TeBu})(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	153
6.2.21. Preparação do Telurofosfinóxido 58 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{TePh})(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	153
6.2.22. Preparação do Telurofosfinóxido 59 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{TeCH}_2\text{CH}_3$	154
6.2.23. Preparação do Telurofosfinóxido 60 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$..	154
6.2.24. Preparação da Hidrogenodifenilfosfina 68 , $(\text{Ph})_2\text{PH}$	154
6.2.25. Preparação do Hidroximetildifenilfosfinóxido 65 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$	155
6.2.26. Preparação do Tosiloximetildifenilfosfinóxido 66 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OTs}$	156
6.2.27. Preparação do Sulfeto de Sódio utilizado, Na_2S	156
6.2.28. Preparação do Sulfeto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 69 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{S}$	156
6.2.29. Preparação do Seleneto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 70 , $[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{Se}$	157
6.2.30. Preparação do Telureto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 71 , $[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{Te}$:	158
6.2.31. Procedimento Geral de Preparação dos Calcogenetos de Bis-Vinila:...	158
6.2.32. Preparação do Tio Fosfinóxido Acetilênico 77 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SCCPh}$...	159
6.2.33. Preparação do Seleno Fosfinóxido Acetilênico 78 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SeCCPh}$	159
6.2.34. Preparação do Teluro Fosfinóxido Acetilênico 79 , $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{TeCCPh}$	160
6.2.35. Procedimento Geral de Preparação dos Eninocalcogenetos.....	161
6.2.36. Preparação do 4,4'-bis (bromometil)-1,1'-bifenil 83	161
6.2.37. Preparação do 4,4'-diformil-1,1'-bifenil.....	162
6.2.38. Preparação do 4,4'-bis (viniltelurofenil)-1,1'-bifenil 84	162
6.2.39. Preparação do 1,4-bis (bromometil)benzeno 85	163

6.2.40. Preparação do 1,4-diformilbenzeno 86	163
6.2.41. Preparação do 1,4-bis (viniltelurofenil)benzeno 87 :.....	164
6.2.42. Preparação do 1,3-bis (bromometil)mesitileno.....	164
6.2.43. Preparação do 1,3-diformilmesitileno 88	165
6.2.44. Preparação do 1,3-bis (viniltelurofenil)mesitileno 89	165
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168
8. ESPECTROS SELECIONADOS.....	170

LISTA DE TABELAS:

Tabela 1. Alguns teluretos encontrados na natureza.....	18
Tabela 2. Algumas propriedades fundamentais dos elementos do grupo 16.....	19
Tabela 3. Preparação dos calcogenofosfinóxidos 51a-b de acordo com Esquema 51.....	45
Tabela 4. Teluretos vinílicos preparados de acordo com Esquema 52.....	47
Tabela 5. Selenetos vinílicos preparados de acordo com Esquema 52.....	49
Tabela 6. Dados espectrais de infravermelho e massas dos fosfinóxidos 51a-b	51
Tabela 7. Dados espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) dos calcogenofosfinóxidos 51a-b	54
Tabela 8. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz), dos teluretos vinílicos obtidos.....	57
Tabela 9. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz) dos selenetos vinílicos obtidos.....	59
Tabela 10. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos 53a-k	60
Tabela 11. Dados de espectrais de infravermelho e massas dos selenetos vinílicos 54a-f	63
Tabela 12. Dados de análise elementar de alguns compostos obtidos pela metodologia 1.....	65
Tabela 13. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz) dos dicloretos de diorganoíl Telúrio (IV) 55a-c	69
Tabela 14. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (100 MHz) dos telurofosfinóxidos 56-60	72

Tabela 15. Dados espectrais de infravermelho e massas dos fosfinóxidos 56-60	74
Tabela 16. Dados espectrais de RMN ¹ H (400 MHz) e ¹³ C (100 MHz) dos fosfinóxidos 65 e 66	83
Tabela 17. Dados espectrais de infravermelho e massas dos fosfinóxidos 65 e 66 ..	84
Tabela 18. Resultados obtidos para a reação de obtenção dos sulfetos de bis-vinila 72a-j	87
Tabela 19. Dados espectrais de RMN ¹ H (400 MHz) e ¹³ C (100 MHz) do sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) 69	90
Tabela 20. Dados espectrais de RMN ¹ H e ¹³ C dos sulfetos de bis-vinila 72a-j	91
Tabela 21. Dados espectrais de infravermelho e massas do composto 69	94
Tabela 22. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos 72	94
Tabela 23. Dados de análise elementar de alguns sulfetos bis-vinílicos.....	97
Tabela 24. Resultados obtidos para as reações de obtenção dos selenetos de bis-vinila 73a-h	101
Tabela 25. Dados espectrais de RMN ¹ H (400 MHz) e ¹³ C (100 MHz) do seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) 70	104
Tabela 26. Dados espectrais de RMN ¹ H e ¹³ C dos selenetos de bis-vinila 73a-h ..	105
Tabela 27. Dados espectrais de infravermelho e massas do composto 70	108
Tabela 28. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos 73a-h	108
Tabela 29. Resultados obtidos para a síntese dos teluretos de bis-vinila 76a-g	114
Tabela 30. Dados Espectrais de RMN ¹ H (400 MHz) e ¹³ C (100 MHz) do telureto bis-(metildifenilfosfinóxido).....	117
Tabela 31. Dados espectrais de RMN ¹ H e ¹³ C dos teluretos de bis-vinila 76a-g ...	118
Tabela 32. Dados espectrais de infravermelho e massas do composto 71	120
Tabela 33. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos 76a-g	121
Tabela 34. Resultados obtidos para a síntese dos calcogeno fosfinóxido acetilênicos 77-79	124
Tabela 35. Dados espectrais de RMN ¹ H e ¹³ C dos calcogeno fosfinóxido acetilênicos 77-79	128

Tabela 36. Dados espectrométricos de massas dos compostos **77-79**.....129

LISTA DE ESQUEMAS:

Esquema 1. Síntese de calcogenetos vinílicos via calcogenofosfinóxidos.....	3
Esquema 2. Síntese de calcogenetos de bis-vinila via fosfinóxidos.....	3
Esquema 3. Preparação de diferentes fosfinóxidos empregando um precursor comum.....	4
Esquema 4. Formação de compostos carbonílicos α - β -insaturados.....	7
Esquema 5. Preparação de reagentes de enxofre e selênio.....	7
Esquema 6. Obtenção de espécies nucleofílicas de enxofre.....	9
Esquema 7. Cloreto de sulfenila como fonte eletrofílica de enxofre.....	10
Esquema 8. Tiosulfatos como fonte eletrofílica de enxofre.....	10
Esquema 9. Formação de carbânions adjacentes ao átomo de enxofre.....	10
Esquema 10. Alquilação de organossulfeto.....	11
Esquema 11. Inversão de dipolo com formação de ditianas.....	11
Esquema 12. Formação de reagentes de selênio a partir de selênio elementar.....	12
Esquema 13. Preparação de disselenetos aromáticos.....	12
Esquema 14. Preparação de disseleneto de dibenzila via disseleneto de sódio.....	13
Esquema 15. Métodos de obtenção de ânions selenolatos.....	13
Esquema 16. Formação de selenocarbânions.....	14
Esquema 17. Reação de troca selênio/lítio.....	14
Esquema 18. Aptidão do átomo de selênio em estabilizar carbocátions.....	15
Esquema 19. Eliminação de selenóxidos.....	15
Esquema 20. Remoção redutiva de grupos organosselênio.....	17
Esquema 21. Remoção de substituintes fenilselênio de compostos α -fenilselenocarbonílicos.....	17
Esquema 22. Obtenção de Na_2Te	20
Esquema 23. Formação de NaHTe e Na_2Te_2	21
Esquema 24. Formação de haletos de organoítelurenila.....	22
Esquema 25. Formação de haletos de viniltelurenila.....	22

Esquema 26. Formação de tricloreto de ariltelúrio.....	22
Esquema 27. Obtenção de sulfetos vinílicos via sal de fosfônio.....	26
Esquema 28. Síntese de sulfetos vinílicos através de tiofosforana.....	27
Esquema 29. Síntese de sulfetos de estirila.....	27
Esquema 30. Síntese de sulfetos vinílicos por sonicação.....	27
Esquema 31. Reação de Wittig-Horner para preparação de sulfetos vinílicos.....	28
Esquema 32. Obtenção de sulfetos vinílicos tetrassubstituídos.....	28
Esquema 33. Obtenção de sulfetos vinílicos com grupo fenila em posição α ao enxofre.....	29
Esquema 34. Obtenção de sulfetos vinílicos utilizando um fosfonato em condições de catálise por transferência de fase.....	29
Esquema 35. Obtenção de sulfetos vinílicos através de reação com difenilfosfinóxido.....	30
Esquema 36. Obtenção de selenetos vinílicos via reação de Wittig.....	31
Esquema 37. Síntese de selenetos vinílicos utilizando condições de catálise por transferência de fase.....	31
Esquema 38. Síntese de selenetos vinílicos via selenofosfonato.....	32
Esquema 39. Síntese de selenetos de bis-vinila aromáticos.....	33
Esquema 40. Síntese de teluretos vinílicos via hidroteluração de alquinos.....	34
Esquema 41. Emprego do reagente de Schwartz para obtenção de teluretos vinílicos.....	34
Esquema 42. Teluretos vinílicos derivados de alquinos.....	35
Esquema 43. Teluretos vinílicos derivados de teluroacetilenos.....	35
Esquema 44. Teluretos vinílicos a partir da carboteluração de alquinos.....	36
Esquema 45. Obtenção de teluretos de bis-vinila aromáticos.....	36
Esquema 46. Síntese de calcogenetos vinílicos via catálise de níquel.....	37
Esquema 47. Síntese de teluretos vinílicos via sais de fosfônio.....	37
Esquema 48. Síntese de teluretos vinílicos via sais de fosfônio.....	38
Esquema 49. Síntese de teluretos de bis-vinila via sais de fosfônio.....	38
Esquema 50. Síntese de teluretos vinílicos aromáticos de configuração E	39

Esquema 51. Síntese dos calcogenofosfinóxidos 51a-b	42
Esquema 52. Síntese de calcogenetos vinílicos via calcogenofosfinóxidos.....	45
Esquema 53. Reação do fosfinóxido 51a com outras cetonas.....	47
Esquema 54. Preparação dos dicloretos de diorganoíl Te (IV).....	67
Esquema 55. Preparação dos alquilfosfinóxidos 61 e 62 via sais de fosfônios.....	70
Esquema 56. Preparação dos telurofosfinóxidos 56-58	71
Esquema 57. Preparação dos telurofosfinóxidos 59 e 60	71
Esquema 58. Tentativa de obtenção de um halogenofosfinóxido 63	75
Esquema 59. Tentativa de obtenção dos fosfinóxidos 65 e 66 via sais de fosfônio..	76
Esquema 60. Obtenção do sal de fosfônio tosilado 67	77
Esquema 61. Clivagem da trifenilfosfina para obtenção de hidrogenodifenilfosfina..	77
Esquema 62. Obtenção do hidroximetilfosfinóxido 65	78
Esquema 63. Obtenção do tosilato 66	78
Esquema 64. Mecanismo proposto de reação SN ₂ para compostos contendo grupo difenilfosfinil no carbono do sítio ativo da reação.....	80
Esquema 65. Obtenção dos calcogeno bis-(difenilmetilfosfinóxidos) 69-71.....	80
Esquema 66. Obtenção dos sulfetos de bis-vinila 72a-j.....	85
Esquema 67. Mecanismo proposto para a decomposição in situ do seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) 70	99
Esquema 68. Obtenção dos selenetos de bis-vinila 73a-h	100
Esquema 69. Mecanismo proposto para a formação do ditelureto bis-(metildifenilfosfinóxido) 75	111
Esquema 70. Síntese dos teluretos de bis-vinila 76a-g	112
Esquema 71. Síntese de teluretos de bis-vinila via sais de fosfônio.....	113
Esquema 72. Reações testadas com o tosilato 66 e fenilteluroato de sódio.....	122
Esquema 73. Síntese dos calcogeno fosfinóxido acetilênicos 77-79	123
Esquema 74. Obtenção do primeiro composto vinilacetilênico 78a	123
Esquema 75. Diferentes nucleófilos testados para reação de substituição com o tosilato 66	130

Esquema 76. Transformações dos materiais de partida em aldeídos.....	132
Esquema 77. Síntese dos teluretos vinílicos aromáticos.....	132
Esquema 78. Síntese do dibrometo benzílico 83 , derivado do bifenil.....	133
Esquema 79. Síntese do 4,4'-bis(viniltelurofenil)-1,1'-bifenil 84	133
Esquema 80. Síntese do 1,4-diformilbenzeno 86	134
Esquema 81. Obtenção do composto dialdeídico 88 , derivado do mesitileno.....	135
Esquema 82. Procedimento geral de preparação de eninocalcogenetos.....	139

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

Cat.	Catalisador
d	Dupleto
Hz	Hertz
J	Constante de acoplamento (Hz)
PF	Ponto de Fusão
ppm	Partes por milhão
sep	Septeto
sex	Sexteto
qui	Quinteto
t	Tripleto
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetraidrofurano
δ	Deslocamento Químico
ν	Frequência (cm^{-1})
HMPA	Hexametilfosforamida
DME	1,2-Dimetoxietano
TMS	Tetrametilsilano
DMSO	Dimetilsulfóxido
CG	Cromatografia gasosa
AcOEt	Acetato de etila

AcOH	Ácido acético
eq.	equivalente
DIBAL-H	Hidreto de diisobutilalumínio
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -propil
AIBN	Azoisobutironitrila
RA	Raio atômico
RI	Raio iônico
DTU	Ditiouréia
TEBA	Tetraetilbrometo de amônia
CTF	Catalisador de transferência de fase

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Compostos organocalcogênios começaram a despertar grande interesse à química orgânica desde a descoberta de sua aplicação em síntese,^{1,2} pois, a partir do calcogênio elementar, são preparados vários compostos que podem ser manipulados sem dificuldades, de modo a dar origem a espécies radicalares, eletrofílicas e nucleofílicas.³ Desta forma, espécies contendo calcogênio podem ser introduzidas em substratos orgânicos como nucleófilos ou eletrófilos em condições geralmente brandas e em bons rendimentos, o que as torna realmente versáteis. O átomo de calcogênio, uma vez incorporado ao substrato orgânico, confere a este uma série de propriedades específicas, como a de estabilizar carbocátions^{4,5} e carbânions⁶ aos quais o átomo se encontra ligado. Além dessas propriedades, esses elementos podem ser facilmente removidos desses compostos orgânicos, podendo ser adaptados à químio-, régio- e estereosseletividade exigidas em síntese orgânica, tornando estas espécies úteis na síntese de substratos e moléculas funcionais complexas.

Dentre as diversas classes de compostos organocalcogênios, os calcogenetos vinílicos, principalmente teluretos vinílicos, constituem-se em uma das

¹ Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. "Selenium in Natural Products Synthesis" CIS, Inc., Philadelphia **1984**.

² Petragnani, N. "Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Synthesis", Academic Press, **1994**.

³ Liotta, D.; *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 28.

⁴ Hevesi, L. *Bull. Soc Chim. Fr.* **1990**, *127*, 697.

⁵ Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511.

⁶ Paulmier, C. "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", Pergamon, Oxford, **1986**.

classes mais úteis pela sua versatilidade sintética, especialmente utilizando ânions vinil metálicos obtidos pela troca telúrio/metál. Há várias metodologias⁷ descritas para a obtenção de calcogenetos vinílicos, porém a grande maioria destas metodologias leva à formação dos produtos sem aumento da cadeia carbônica. Desta forma, nos últimos anos, o nosso grupo de pesquisa⁸ vem

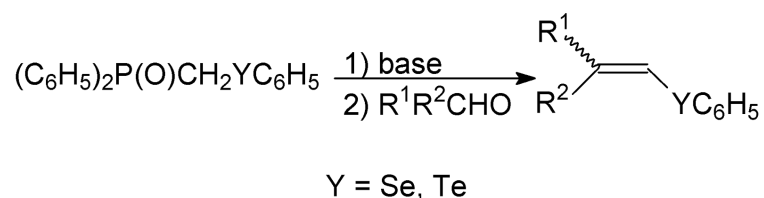
⁷(a) Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131. (b) Comasseto, J. V.; Ling, W. L.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373. (c) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, 33, 66. (d) Vieira, M. L.; Zinn, F. K.; Comasseto, J. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 586.

⁸ (a) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7361. (b) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 44. (c) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *Tetrahedron* **1999**, 55, 7421. (d) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1867. (e) Silveira, C. C.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Braga, A. L. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2001**, 172, 55.

estudando metodologias para a obtenção de calcogenetos vinílicos com o aumento da cadeia carbônica, utilizando as reações de Wittig e Wittig-Horner.

Em vista disso, planejou-se desenvolver novas rotas sintéticas para obtenção de calcogenetos vinílicos de forma sistemática, com uma ampla variedade de compostos inéditos, visando especialmente os teluretos vinílicos, via reações com calcogenodifenilfosfinóxidos, uma classe de compostos muito pouco explorada, mas de grande potencial sintético.

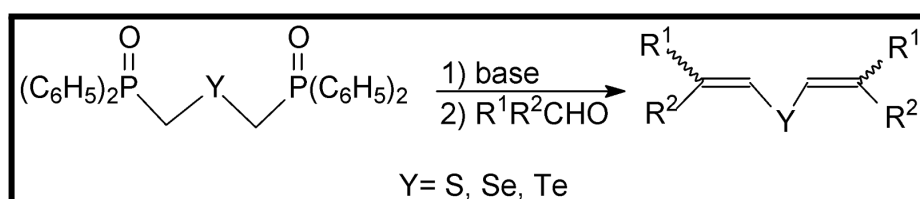
Inicialmente, nosso objetivo foi a obtenção de calcogenetos vinílicos empregando reações do tipo Wittig, a partir da utilização de difenilcalcogenometilfosfinóxidos (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese de calcogenetos vinílicos via calcogenofosfinóxidos.

Neste procedimento, os calcogenometilfosfinóxidos seriam obtidos através da reação do metilfosfinóxido com *n*-BuLi, seguido, da adição de haletos de selenenila e telurenila. A posterior reação destes materiais de partida com base, seguido de um composto carbonílico (aldeído ou cetona), levaria aos correspondentes selenetos e teluretos vinílicos.

Outra metodologia planejada por nós, envolveria a preparação de teluretos de bis-vinila, já que esta classe de compostos pode apresentar vantagens em reações com um reagente organolítico (R^1Li), fornecendo dois equivalentes de ânions vinil metálicos, os quais podem ser capturados com diferentes eletrófilos levando à formação de olefinas livres de telúrio. Esta metodologia envolveria a utilização de um bis-(metilfosfinóxido) (Esquema 2).



Esquema 2. Síntese de calcogenetos de bis-vinila via fosfinóxidos.

Outro objetivo almejado por nós, neste trabalho, seria o estudo da síntese e reatividade de diversos teluroalquildifenilfosfinóxidos (Figura 1), frente a condições de reação do tipo Wittig.

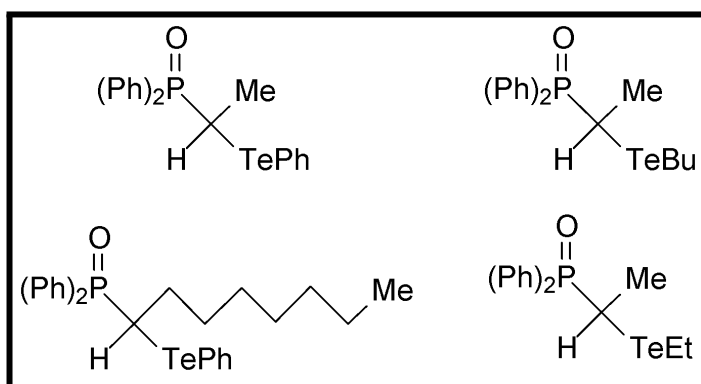
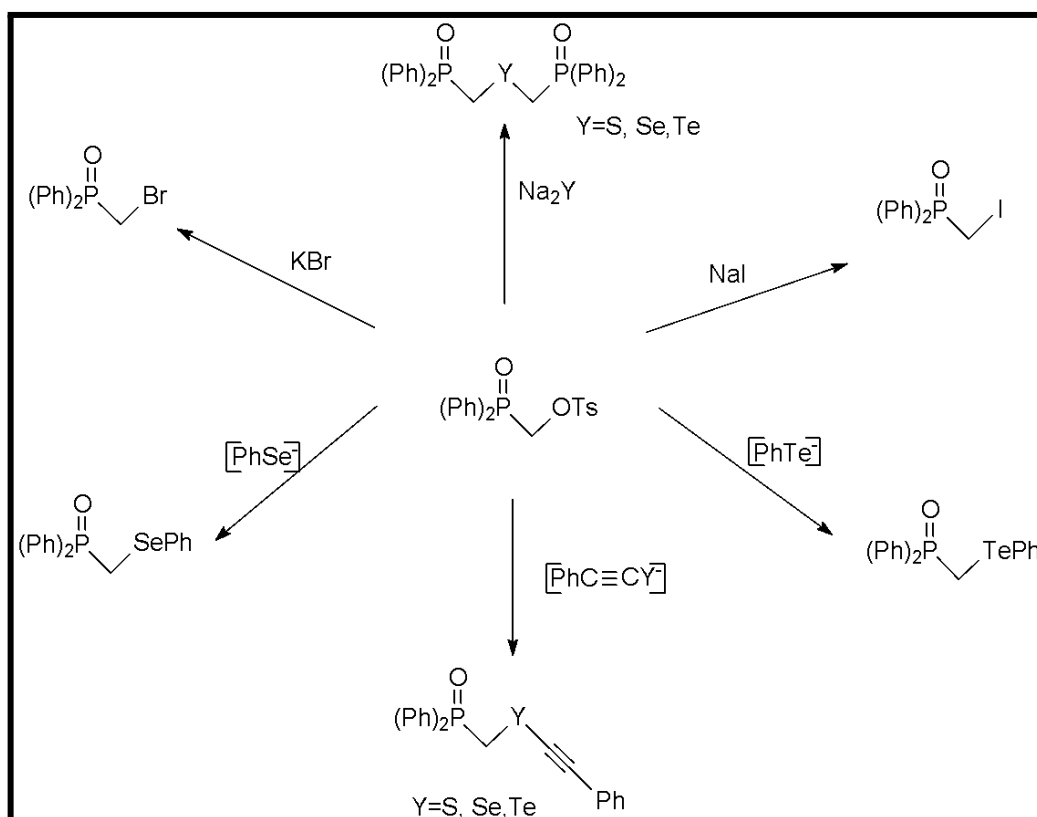


Figura 1. Teluroalquifosfinóxidos sintetizados.

Complementando o estudo e a utilização de difenilfosfinóxidos, esperavamos sintetizar difenilfosfinóxidos de maneira sistemática e eficiente, utilizando um precursor comum (Esquema 3).



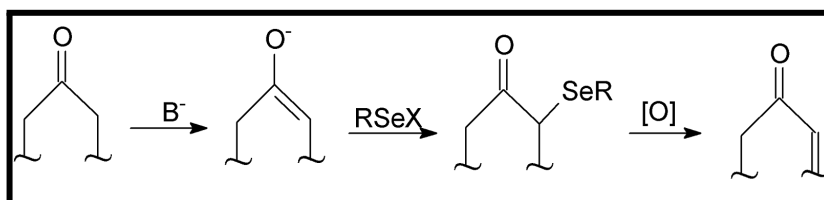
Esquema 3. Preparação de diferentes fosfinóxidos empregando um precursor comum.

Desta forma, obtidos os materiais de partida, utilizando reações do tipo Wittig poderíamos ter acesso a inúmeras espécies vinílicas, inéditas e de difícil obtenção por outros métodos.

**2. ASPECTOS SOBRE A QUÍMICA DE COMPOSTOS
ORGANOCALCOGÊNIOS**

2. ASPECTOS SOBRE A QUÍMICA DE COMPOSTOS ORGANOCALCOGÊNIOS

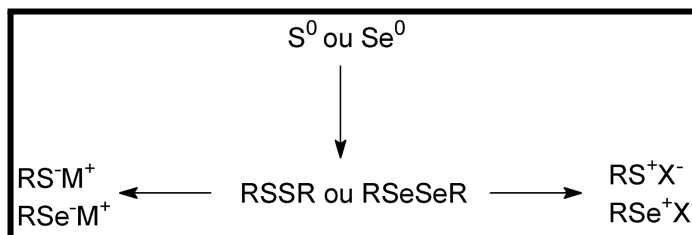
A partir da década de 1930, os compostos organocalcogênios começaram a despertar a atenção dos químicos orgânicos, em virtude da descoberta de suas aplicações sintéticas e de suas propriedades biológicas. Compostos derivados de enxofre e selênio são conhecidos há muitos anos, sendo que alguns foram descritos já no final do século XIX. No entanto, foi na década de 1970 que a química de compostos organocalcogênio recebeu um novo impulso. Este fato resultou da observação de que os selenetos orgânicos sofriam oxidação de maneira fácil e seletiva aos selenóxidos correspondentes, os quais sob condições brandas, sofriam eliminação, levando aos seus respectivos compostos insaturados⁶ (Esquema 4). Desta forma, esta metodologia vem ocupando lugar de destaque, por exemplo, entre as alternativas de preparação de compostos carbonílicos α,β -insaturados.



Esquema 4. Formação de compostos carbonílicos α,β -insaturados.

A partir desta descoberta, o desenvolvimento e a aplicação de compostos de selênio em química orgânica sofreu um crescimento acentuado, levando os químicos à síntese destes compostos, por diversas rotas sintéticas, das quais podemos destacar, o emprego de espécies nucleofílicas e eletrofílicas. Estas formas reativas

de selênio podem ser facilmente obtidas através de reações partindo-se de selênio elementar. De maneira similar, os reagentes de enxofre também podem ser obtidos. (Esquema 5).



Esquema 5. Preparação de reagentes de enxofre e selênio.

Como descrito na introdução e objetivos, os átomos de selênio e enxofre, quando incorporados a substratos orgânicos, conferem a esses uma série de propriedades específicas, que podem ser facilmente adaptadas à quimiosseletividade, à regioseletividade e à estereosseletividade exigidas em síntese orgânica, tais como propriedades de estabilização de carbocátions e carbânions gerados nos átomos de carbono aos quais estão ligados.

Como consequência, atualmente, estes compostos estão definitivamente incorporados na síntese orgânica, tendo uma função muito importante: intermediários sintéticos, que levam à obtenção de compostos de estruturas mais complexas, bem como na preparação de produtos naturais.

Assim como os sulfetos e selenetos, os derivados de telúrio também possuem propriedades características, porém, um tanto mais complexas no que se refere à sua manipulação. Teluretos orgânicos podem apresentar uma maior sensibilidade à luz, a solventes e exposição ao ar.

Dada a importância destes compostos e também por ser objeto de nosso estudo, neste capítulo, destacamos algumas de suas propriedades.

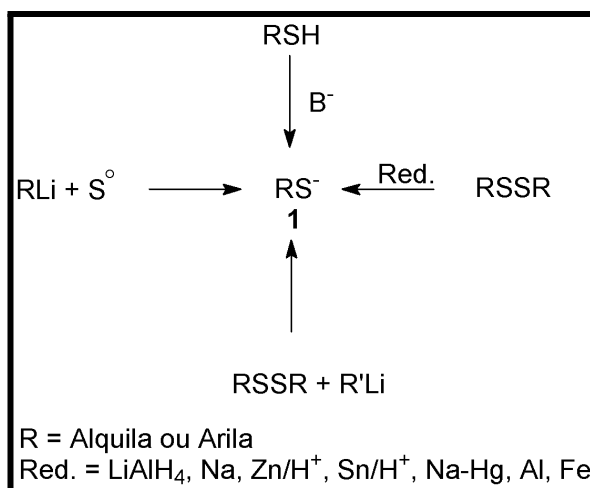
2.1. COMPOSTOS ORGANOENXOFRE

Em muitas substâncias naturais observa-se a presença do átomo de enxofre.⁹ Este fato despertou o interesse dos químicos para o desenvolvimento de uma química preparativa de novos compostos com esse elemento e, com isso, descobriram-se várias propriedades importantes dos compostos organoenxofre. Dentre essas propriedades, pode-se destacar a relativa facilidade com que o átomo de enxofre estabiliza carga negativa^{10,11,12} (devido à presença de orbitais *d* vazios, com simetria e energia adequadas para receber elétrons), bem como carga positiva (por possuir pares de elétrons livres), em um átomo de carbono em posição α .

Essas descobertas despertaram bastante interesse e passaram a receber grande atenção de pesquisadores.^{13,14}

2.1.1. Propriedades e Preparação de Reagentes de Enxofre

Existem diversas formas de obtenção de espécies de enxofre nucleofílico **1** e podemos destacar algumas principais (Esquema 6).



Esquema 6. Obtenção de espécies nucleofílicas de enxofre.

⁹ Kharasch, N.; Meyers, C. Y. "Organic Sulphur Compounds", Pergamon Press, New York, vol. 2, **1966**.

¹⁰ Carruters, W. "Some Modern Methods of Organic Synthesis", Second Edition, Cambridge, University Press, New York, **1978**.

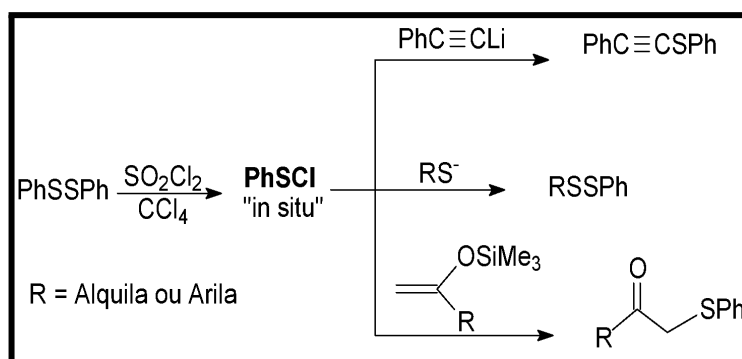
¹¹ Streiwieser, A.; Williams, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 191; Seebach, D.; Pelleties, N. *Chem. Ber.* **1975**, 108, 314.

¹² Coates, A. M.; Pigott, H.; Ollinger J. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3955.

¹³ Price, C. C.; Oae, S. "Sulfur Bonding", Ronald Press, New York, **1962**.

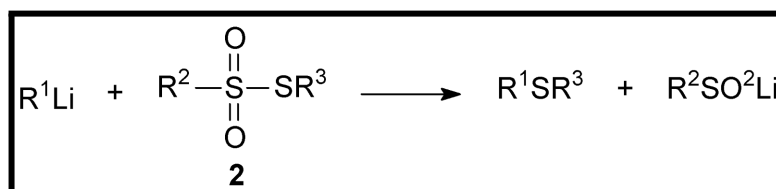
¹⁴ Tagaki, W.; Oae, S. "Organic Chemistry of Sulfur", Ronald Press, New York, **1977**.

Por outro lado, poucas formas de enxofre eletrofílico são encontradas. Uma das principais consiste no cloreto de sulfenila, que é normalmente gerado “*in situ*”, através do tratamento de dissulfeto de difenila com cloreto de sulfurila. Esta espécie reage com diversos nucleófilos, moles ou duros (Esquema 7).¹⁵



Esquema 7. Cloreto de sulfenila como fonte eletrofílica de enxofre.

Uma outra forma de enxofre eletrofílico consiste em tiosulfatos **2**, que podem sofrer adição nucleofílica, como por exemplo, a adição de alquil ou arilítio, empregados na obtenção de sulfetos de diarila ou dialquila¹⁶ (Esquema 8).

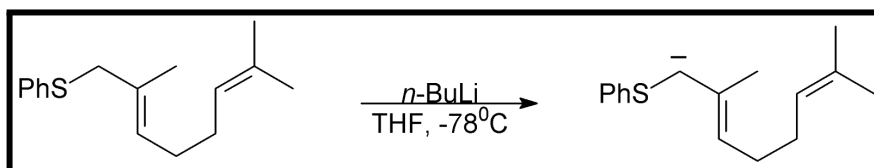


¹⁵ (a) Monteiro, H. J. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2324. (b) Seebach, D.; Teschner, M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 5113.

¹⁶ Palumbo, G.; Ferreri, C.; D'Ambrosio, C.; Caputo, R. *Phosphorous and Sulfur* **1984**, *19*, 235.

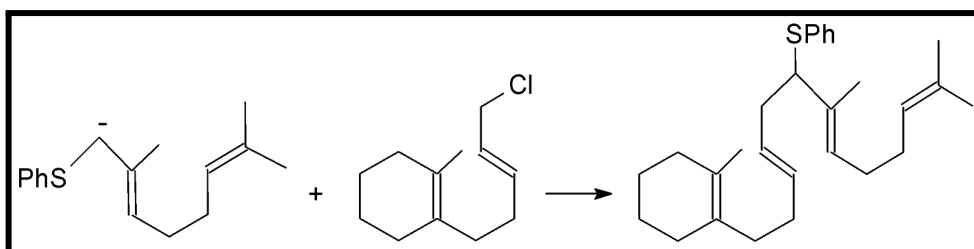
Esquema 8. Tiosulfatos como fonte eletrofílica de enxofre.

Devido à presença de orbitais **3d** vazios e de baixa energia, o átomo de enxofre possui a propriedade de estabilizar carbânions adjacentes¹³ (Esquema 9).



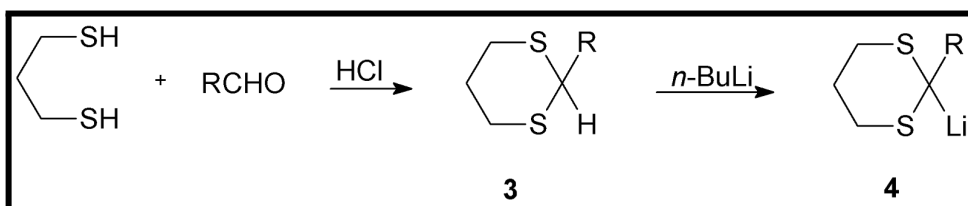
Esquema 9. Formação de carbânions adjacentes ao átomo de enxofre.

Em vista desta propriedade, podemos introduzir diversos grupamentos, nos átomos de carbono em posição α ao grupamento organoenxofre, através de simples alquilações (Esquema 10).



Esquema 10. Alquilação de organossulfeto.

Outra propriedade importante dentro da química dos sulfetos orgânicos é a fácil conversão de grupos carbonílicos em grupos 1-3-ditianas **3**, por exemplo. Estes, quando tratados com *n*-BuLi, fornecem carbonos nucleofílicos do tipo **4**, levando à inversão da reatividade do carbono carbonílico inicial¹⁴ (Esquema 11), o qual, após uma devida alquilação, pode ser regenerado facilmente por hidrólise.



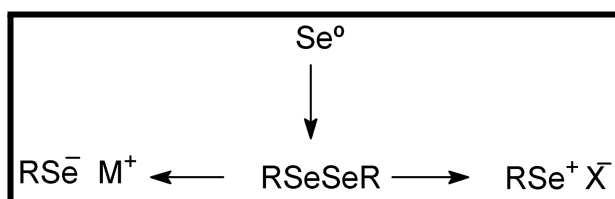
Esquema 11. Inversão de dipolo com formação de ditianas.**2.2. COMPOSTOS ORGANOSSELÊNIO**

O elemento selênio foi descoberto há cerca de quase dois séculos (1817) e, desde então, são conhecidos derivados orgânicos do mesmo. Entretanto, foi somente a partir de 1930 que surgiram descobertas com relação à aplicação sintética do elemento e também sobre suas propriedades biológicas. O selênio, em quantidades muito pequenas, é um elemento essencial na dieta animal, inclusive na do homem.

O crescimento e desenvolvimento da química de compostos organosselênio, nos últimos 30 anos, pode ser atribuído à química, régio e estereosseletividade que podem ser obtidas em suas reações, sob condições extremamente brandas, compatíveis com a estabilidade dos substratos e produtos. A reatividade dos compostos organosselênio associada, principalmente, à habilidade do átomo de selênio em estabilizar cargas positivas e negativas adjacentes, confere a esse elemento características exclusivas. Devido a essas propriedades, que o átomo de selênio confere a substratos orgânicos, o mesmo está sendo muito utilizado na introdução de insaturações e na construção de moléculas altamente funcionalizadas, especialmente no campo da síntese de produtos naturais.¹⁷

2.2.2. Propriedades e Preparação de Reagentes de Selênio

Reagentes organosselênio podem ser facilmente obtidos a partir de selênio elementar³ (Esquema 12) sendo estes manipulados sem dificuldades, de modo a originar espécies nucleofílicas ou eletrofílicas.

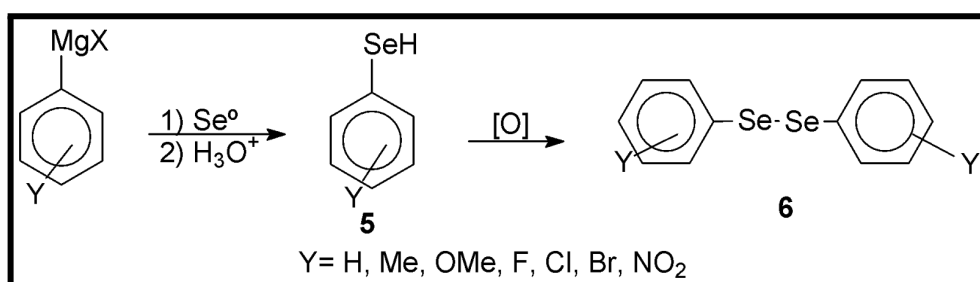


¹⁷ Van Ende, D.; Cravador, A.; Krief, A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 777, 1.

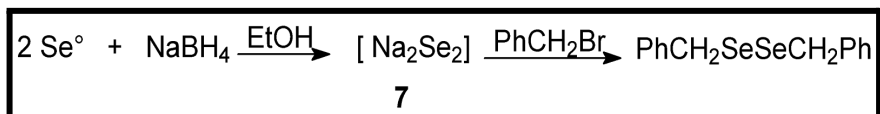
Esquema 12. Formação de reagentes de selênio a partir de selênio elementar.

Há vários métodos descritos para a preparação de reagentes organosselênio, porém, será feita uma breve abordagem das principais metodologias utilizadas para a preparação destes reagentes.

Selênio elementar reage muito bem com compostos de Grignard, fornecendo após acidificação, selenóis do tipo **5**.¹⁸ Estes selenóis, normalmente, são oxidados pelo ar aos disselenetos correspondentes do tipo **6** (Esquema 13).¹⁹

**Esquema 13. Preparação de disselenetos aromáticos.**

Disseleneto de sódio **7** pode ser facilmente preparado, “*in situ*”, adicionando-se etanol absoluto a uma mistura de hidreto de boro e sódio e selênio elementar,²⁰ o qual pode ser facilmente alquilado (Esquema 14).

**Esquema 14. Preparação de disseleneto de dibenzila via disseleneto de sódio.**

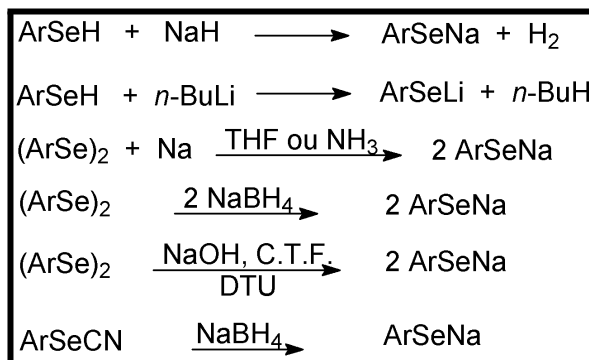
De um modo geral, reagentes nucleofílicos de selênio, em forma de ânions selenolatos, podem ser formados por diversas formas, sendo que a sua nucleofilicidade é dependente da maneira como este é gerado, podendo ser alterada pela mudança do contra-íon ou do grau de solvatação do ânion.³ Em geral, quando gerado com o uso de hidretos de boro, embora extremamente conveniente pela

¹⁸ Reich, H. J.; Regna, J. M.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 543.

¹⁹ Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697.

²⁰ Klayman, D. L.; Griffin, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 197.

facilidade de utilização, a nucleofilicidade do ânion selenolato é baixa.²¹ Alguns métodos de obtenção de ânions selenolatos estão representados a seguir, (Esquema 15).

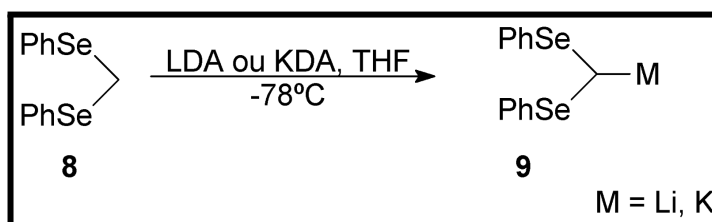


Esquema 15. Métodos de obtenção de ânions selenolatos.

Dentre os reagentes eletrofílicos de selênio, podemos destacar o cloreto e o brometo de arilselenenila. Estes podem ser facilmente preparados a partir do disseleneto de diarila correspondente e um reagente halogenante, tal como, Br_2 , Cl_2 , ou SO_2Cl_2 . Estes compostos reagem facilmente com enolatos de cetonas, enolacetatos, éteres enólicos de silício, e vários outros nucleófilos.⁶ Os haletos de selenenila podem ser utilizados *in situ*, ou após estocagem na forma de sólidos cristalinos.

O átomo de selênio também tem a capacidade de estabilizar carbânions adjacentes (posição α), porém esta capacidade é ligeiramente inferior à do enxofre.²²

Dois métodos principais são utilizados para a preparação de espécies seleno-carbaniônicas; a metalação de selenetos e a reação de troca selênio/lítio. O tratamento de selenoacetais **8** com LDA ou KDA fornecem, por desprotonação, os selenocarbânions **9**²³ (Esquema 16).



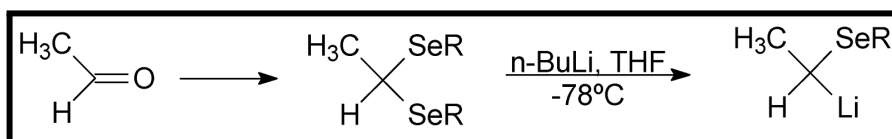
²¹ Solomons, T. W. J. "Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

²² Reich, H. J.; Willis, W. W.; Clark, P. D. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2775.

²³ Krief, A. *Tetrahedron* **1980**, 36, 2531.

Esquema 16. Formação de selenocarbânions.

O tratamento de selenocetais com *n*-BuLi permite a troca selênio/lítio, devido ao forte caráter selenofílico do alquil-lítio, comparado ao KDA e LDA (Esquema 17).

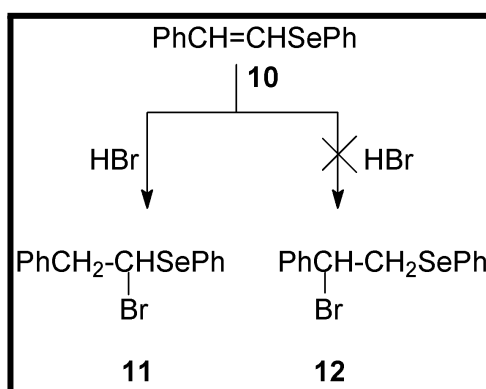


Esquema 17. Reação de troca selênio/lítio.

Os α -lítio-selenetos e α -lítio-selenocetais reagem com uma grande variedade de espécies eletrofílicas.

O selênio, assim como outros átomos (O, S, N), também tem a capacidade de estabilização de carbocátions adjacentes (em posição α), pela possibilidade de conjugação de seus elétrons desemparelhados (elétrons livres).²⁴

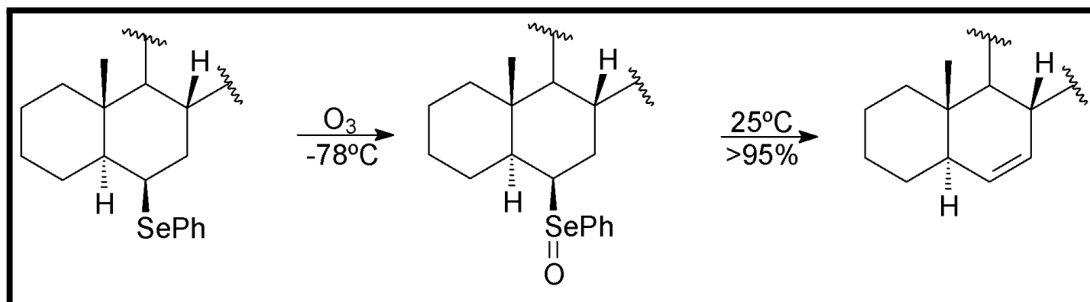
Comasseto⁷ observou que, ao se tratar 1-fenilseleno-2-fenil-eteno **10** com brometo de hidrogênio em benzeno, o único produto obtido foi 1-bromo-1-fenilseleno-2-fenil-etano **11**, sugerindo uma maior aptidão do átomo de selênio em estabilizar carbocátions em relação ao grupo fenila (Esquema 18).



Esquema 18. Aptidão do átomo de selênio em estabilizar carbocátions.

²⁴ (a) Hevesi, L. *Phosphorus and Sulfur* **1988**, 38, 191. (b) Hevesi, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 697. (c) Hevesi, L. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 67, 155. (d) Hevesi, L.; Piquard, J. L.; Wauthier, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 870. (e) Hevesi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3784.

Outra propriedade importante da química de compostos organosselênio foi descoberta quando Jones²⁵ e colaboradores, acidentalmente, comprovaram que selenóxidos decompõem-se à temperatura ambiente, sofrendo eliminação *syn*, formando a olefina correspondente em alto rendimento (Esquema 19).



Esquema 19. Eliminação de selenóxidos.

Após esta observação, verificou-se que condições extremamente brandas podem ser utilizadas, tanto na etapa de oxidação (O₃, NaIO₄, RCO₂OH, *t*-BuOOH) como na de eliminação, dando origem às olefinas correspondentes.

A introdução de insaturações em moléculas orgânicas, principalmente em sistemas sensíveis, constitui sempre um desafio ao químico orgânico sintético e os métodos clássicos exigem condições pouco atraentes, apresentando sérias desvantagens, tais como condensações promovidas por bases, competição com substituição e rearranjo do esqueleto carbônico.

Visto que a introdução de um grupo organosselênio em substratos orgânicos confere uma série de propriedades importantes à molécula, também é necessária a existência de diferentes métodos para se conseguir uma desselenilação sem afetar o resto da molécula. Neste sentido, uma série de metodologias podem ser empregadas para a remoção de selênio de substratos orgânicos^{6,26} seja de forma oxidativa, como discutido anteriormente, ou de forma redutiva, como abordaremos a seguir.

²⁵ Jones, D. N.; Mindy, D.; Whitehouse, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 86.

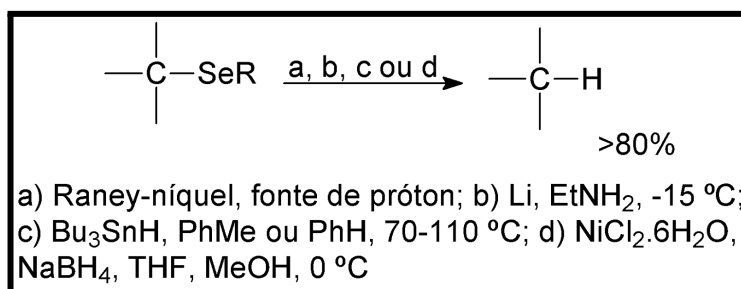
²⁶ Liotta, D. "Organoselenium Chemistry", Wiley-Interscience, New York, **1987**.

A exemplo do que ocorre com sulfetos, selenetos podem ser reduzidos com o uso de Raney-níquel a partir de um processo envolvendo radicais livres²⁷ (rota a, Esquema 20). Este método se aplica tanto a selenetos diarílicos como alquílicos.

Pode-se, também, conseguir a desselenilação com Li e etilamina a -15 °C (rota b, Esquema 20). Estes dois métodos, entretanto, são aplicáveis a selenetos mais simples.

Selenetos insaturados, substratos contendo grupos sulfeto, funções e grupos protegidos, requerem agentes redutores mais seletivos. Hidreto de trifenil e tributilestanho clivam a ligação C-Se seletivamente.²⁸ O método é aplicado para moléculas complexas muito sensíveis, envolvendo radicais livres, sendo utilizado AIBN como iniciador da reação (rota c, Esquema 20). A temperatura relativamente alta requerida, o longo tempo de reação, o alto custo, a sensibilidade dos hidretos ao ar e a difícil purificação são os inconvenientes desta metodologia.

Um procedimento mais simples foi descrito usando boreto de níquel, gerado no meio reacional por redução de cloreto de níquel hexaidratado com hidreto de boro e sódio²⁹ (rota d, Esquema 20). Ligações C-S não são afetadas por este método.



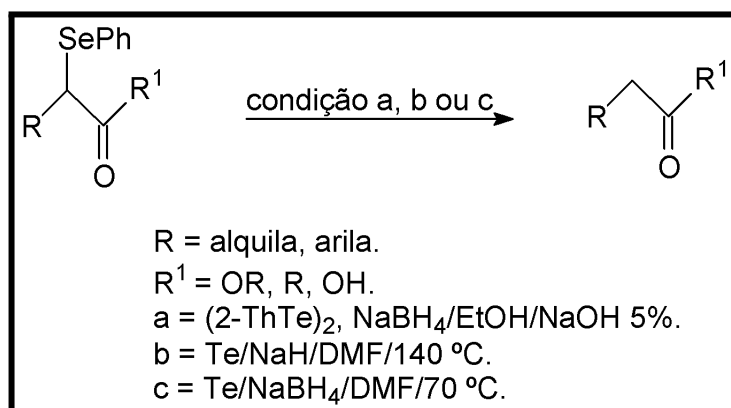
Esquema 20. Remoção redutiva de grupos organosselênio.

²⁷ Servin, M.; Van Ende, D.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 2643.

²⁸ (a) Clive, D. L. J.; Chittattu, G.; Wong, G. K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 41. (b) Nicolaou, K. C.; Gasic, G. P.; Barnette, W. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 293. (c) Corey, E. J.; Pearce, H. L.; Szekely, I.; Ishiguro, M. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 1023.

²⁹ (a) Barton, D. H. R.; Britten-Kelly, M. B.; Ferreira, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1978**, 1023. (b) Back, T. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 1417.

Silveira e colaboradores³⁰ desenvolveram uma nova metodologia para remoção de substituintes fenilselênio de compostos α -fenilselenocarbonílicos, por meio de reagentes de telúrio, que funciona como uma alternativa para os métodos já existentes, aplicável a ésteres, ácidos e cetonas (Esquema 21).



Esquema 21. Remoção de substituintes fenilselênio de compostos α -fenilselenocarbonílicos.

2.3. COMPOSTOS ORGANOTELÚRIO

O telúrio é encontrado na natureza com maior freqüência na forma de teluretos inorgânicos (Tabela 1), constituindo uma abundancia relativa de aproximadamente 10⁻⁷% da crosta terrestre. Pode ser encontrado, também, em pequenas quantidades, em forma de cristais, apresentando 90-99,5% de pureza. A maior parte do telúrio utilizado comercialmente vem de processos eletrolíticos aplicados aos lodos de cobre, os quais podem apresentar até 4% de telúrio em sua composição total.³¹

Tabela 1. Alguns teluretos encontrados na natureza.

Telureto	Fórmula
----------	---------

³⁰ Silveira, C. C.; Lenardão, E. J.; Comasseto, J. V. *Synth. Commun.* **1994**, 575.

³¹ Schloen, J. H.; Elkin, E. M. *J. Metals* **1950**, 188, 764.

Hessita	Ag ₂ Te
Calaverita	AuTe ₂
Altaita	PbTe
Frohbergita	FeTe ₂
Melonita	NiTe ₂
Weissita	Cu ₂ Te

Compostos orgânicos de telúrio são conhecidos desde o início do século XIX, quando Wöhler³² e Mallet³³ introduziram pela primeira vez o átomo de telúrio em uma molécula orgânica.

2.3.1. Propriedades e Preparação de Reagentes de Telúrio

Industrialmente, o telúrio tem encontrado várias aplicações, abrangendo áreas como as de fármacos, explosivos, borrachas, plásticos, vidros, lubrificantes sólidos e petroquímicos. Propriedades de semicondutores e de aditivos metalúrgicos (produção de ligas de aço e cobre), também são exploradas.

O telúrio, pertencente ao grupo 16 (6A) da tabela periódica, apresenta configuração eletrônica semelhante à do enxofre e selênio (Tabela 2), o que faz com que o comportamento químico desses elementos também possua uma certa relação.

Tabela 2. Algumas propriedades fundamentais dos elementos do grupo 16.

Ele-m	Número	Massa	Config.	Eletro-	Raio	
ento	Atôm. (Z)	Atôm.	Eletrônica da	negat.	Iônico	Raio
			camada de valência			Atôm.

³² (a) Wölher, F. *Ann.* **1840**, 35, 111. (b) Wölher, F. *Ann.* **1852**, 84, 111.

³³ Mallet, J. W. *Ann.* **1851**, 79, 223.

				do ânion		
O	8	15,99	$1s^2 2s^2 2p^4$	3,5	1,40	0,66
S	16	32,06	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	2,5	1,84	1,04
Se	34	78,96	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$	2,4	1,98	1,17
Te	52	127,6	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$	2,1	2,21	1,37

Devido às semelhanças eletrônicas entre os elementos deste grupo (16), tem-se, muitas vezes, tentado extrapolar reações já estabelecidas de preparação e utilização de compostos organoenxofre para os análogos de selênio e, mais recentemente deste para os de telúrio. Apesar do amplo desenvolvimento da química orgânica de selênio, a de telúrio se desenvolve em um ritmo um pouco mais lento.

Nota-se, entretanto, que nos últimos anos tem havido uma maior atenção por parte dos químicos orgânicos sintéticos aos compostos organotelúrio, o que se reflete no número de publicações^{7,8} e nos faz prever uma maior aplicação destes intermediários sintéticos em um futuro próximo.

O estudo de metodologias de obtenção e utilização de compostos organotelúrio, por analogia com a química orgânica do selênio, é muito importante, já que semelhanças e diferenças podem ser estabelecidas.

O telúrio apresenta uma diferença de eletronegatividade de 0,49 em relação ao átomo de carbono, podendo formar ligações covalentes com o carbono, porém com um maior caráter iônico do que ligações similares formadas pelo selênio ou enxofre.

O caráter iônico dessas ligações aumenta na seqüência $C_{sp^3}\text{-Te} < C_{sp^2}\text{-Te} < C_{sp}\text{-Te}$, sendo que a eletronegatividade do carbono aumenta com o aumento do caráter s.

O fator eletronegatividade, aliado ao grande volume do átomo de telúrio (RI = 2,21; RA = 1,37) leva a uma fácil polarização, conferindo às ligações C-Te um alto grau de reatividade, o que facilita a sua quebra heterolítica frente a agentes

nucleofílicos, que por conseqüência os torna mais instáveis, de um modo geral. Constantemente, surgem novos métodos de preparação levando a novas classes de compostos orgânicos de telúrio.^{2,3,7,8,34}

Devido à facilidade do telúrio em acomodar cargas positivas ou negativas (caráter bifílico),³⁵ que se formam em função dos elementos ligados ao telúrio e da sua eletronegatividade, é possível obter-se várias espécies de telúrio, orgânicas, inorgânicas, nucleofílicas e eletrofílicas.

O telúrio reage com vários agentes redutores para fornecer espécies nucleofílicas de telúrio com valência 2, assim como hidroteluretos alcalinos, teluretos alcalinos e diteluretos alcalinos. Os métodos para gerar essas espécies foram anteriormente revisados^{2,34,35,36} e podem ser vistos a seguir (Esquemas 22 e 23).

NaBH ₄ / H ₂ O ³⁷
NaBH ₄ / DMF ³⁸
KOH / SnCl ₂ / H ₂ O ³⁹
NaOH / DMF / N ₂ H ₄ .H ₂ O ⁴⁰
DTU / NaOH / H ₂ O ⁴¹
NaH / DMF ⁴²
KOH / HMPA ⁴³
KOH / DMSO ⁴⁴
Na / DMF ou HMPA ⁴⁵

³⁴ (a) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793. (b) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897.

³⁵ Irgolic, K. J.; "Houben-WeiyI Methods der Organischen Chemie", 4th Ed. Vol. E12b, George Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.

³⁶ Comasseto, J. V. *Química Nova* **1993**, 16, 138.

³⁷ Goodman, M. M.; Knapp, F. F. Jr. *Organometallics* **1983**, 2, 1106.

³⁸ Chem, J.; Zhou, X. Y. *Synthesis* **1987**, 586.

³⁹ Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A.; Tatarinova, S. V.; Potapov, V. A. *J. Org. Chem. USSR, (Engl. Transl.)*, **1988**, 24, 1686.

⁴⁰ Lue, P.; Chen, B.; Yu, X.; Chem, H.; Zhou, X. Y. *Synth. Commun.* **1986**, 16, 1849.

⁴¹ Ferreira, J. T. B.; Oliveira, A. R.; Comasseto, J. V. *Synth. Commun.* **1989**, 19, 239.

⁴² (a) Suzuki, H.; Inouye, M. *Chem. Lett.* **1986**, 403. (b) Suzuki, H.; Padmanabhan, S.; Ogawa, T. *Chem. Lett.* **1989**, 1017.

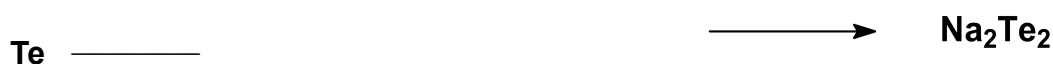
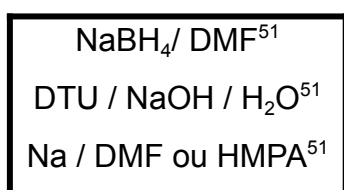
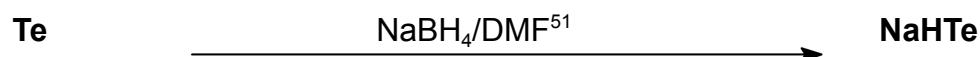
⁴³ Trofimov, B. A.; Amosova, S. V.; Gusarova, N. K.; Musorin, G. K. *Tetrahedron* **1982**, 38, 713.

⁴⁴ Trofimov, B. A.; Amosova, S. V.; Gusarova, N. K.; Tatarinova, A. A. *Sulfur Letters* **1983**, 1, 51.

⁴⁵ Sandman, D. J.; Stark, J. C.; Acampora, L. A.; Gagna, P. *Organometallics* **1983**, 2, 549.



Esquema 22. Obtenção de Na_2Te .



Esquema 23. Formação de NaHTe e Na_2Te_2 .

Os ânions organotelurolatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos também são utilizados como espécies nucleofílicas de Te (II), onde ocorre a inserção direta de Te elementar a um reagente de Grignard⁴⁶ ou um organolítio.⁴⁷

Espécies nucleofílicas de telúrio também podem ser formadas pela redução da ligação Te-Te dos diteluretos de diorganoíla como NaBH_4 em EtOH ⁴⁸ gerando organotelurolatos de sódio. Hidreto de alumínio e lítio também é utilizado para preparar organotelurolatos de lítio.⁴⁹ Existem, ainda, outros métodos para gerar espécies nucleofílicas de Te que utilizam diteluretos de diorganoíla em presença de sódio, ou potássio, em amônia líquida⁵⁰ ou lítio em THF.⁵¹ Também é utilizado NaOH

⁴⁶ Petragnani, N.; de Moura Campos, M. *Ber.* **1963**, 96, 249.

⁴⁷ Hope, E. G.; Kermitt, T.; Levason, W. *Organometallics* **1987**, 6, 207.

⁴⁸ (a) Knapp, F. F. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1077. (b) Goodman, M. M.; Knapp, F. F. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3004.

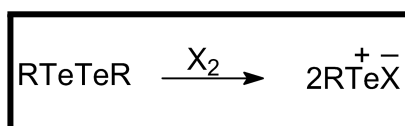
⁴⁹ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 211.

⁵⁰ Pierini, A. B.; Rossi, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 163.

⁵¹ Irgolic, K. J.; Busse, P. J.; Grigsby, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, 175.

aquoso na presença de D.T.U. para reagir com os diteluretos de diorganoíla, gerando assim os ânions organoiteluroatos.⁵²

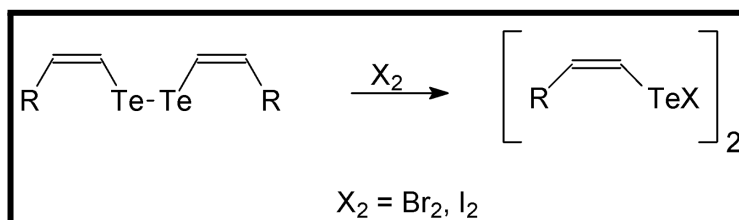
Assim como as espécies nucleofílicas, relatadas anteriormente, espécies eletrofílicas de telúrio também possuem grande importância. As principais fontes de espécies eletrofílicas de telúrio são o tetracloreto de telúrio e os diteluretos de diorganoíla, os quais podem ser transformados nos haletos de organoitelurenila correspondentes, em presença de uma fonte de halogênio adequada⁵² (Esquema 24).



Esquema 24. Formação de haletos de organoitelurenila.

Esses haletos de telurenila são, em geral, utilizados *in situ*, pois são estáveis somente em solução. Entre os poucos haletos de telurenila estáveis, pode-se citar o iodeto de naftil telurenila, que pode ser preparado e isolado. Outros são aqueles haletos de telurenila aromáticos, que contêm um grupamento que estabiliza o composto por complexação, como por exemplo, grupamento carbonílico,⁵³ nitro,⁵⁴ ou azo,⁵⁵ todos em posição orto.

Também podem ser preparados os haletos de viniltelurenila, utilizados *in situ*, pela reação do haleto e diteluretos de divinila, em THF/benzeno (Esquema 25).⁵⁶



Esquema 25. Formação de haletos de viniltelurenila.

⁵² Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 185.

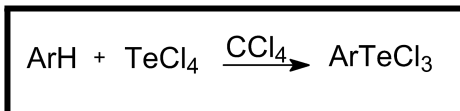
⁵³ Baiwir, M.; Llabres, G.; Diederberg, O.; Dupont, L.; Piette, J. L., *Acta Crystal. Sect B30*, **1974**, 139.

⁵⁴ Wiriyachita, P.; Falcone, S. J.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3957.

⁵⁵ Cobledick, R. E.; Einstein, F. W. B.; McWhinnie, W. R.; Musa, F. H. *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, 145.

⁵⁶ Dabdoub, M. J. *Tese de Doutorado*, IQ/USP, **1989**.

Outra forma bastante utilizada de telúrio eletrofílico são as espécies de Te (IV).⁵⁷ O tetracloreto de telúrio, ao reagir com hidrocarbonetos aromáticos, é transformado nos tricloreto de ariltelúrio correspondentes (Esquema 26).



Esquema 26. Formação de tricloreto de ariltelúrio.

Dicloreto de diorganoil Te (IV) podem ser preparados pela adição de espécies halogenantes, por exemplo, cloreto de sulfurila, aos respectivos teluretos. Estas espécies de Te (IV), também podem ser úteis em reações de acoplamento, utilizando catálise de paládio.⁵⁸

Verificamos, ao término deste capítulo uma grande diversidade de reações que, sem dúvida, são de grande valor para a síntese orgânica, empregando átomos de calcogênios. Foram apresentadas, até agora, as metodologias mais utilizadas e mais gerais, porém, existem ainda muitas outras, mais específicas, que não foram citadas, pois sairia um pouco dos objetivos desta tese. No próximo capítulo serão abordadas as principais metodologias existentes para a síntese de calcogenetos vinílicos, enfocando principalmente reações do tipo Wittig e Wittig-Horner.

⁵⁷ (a) Petraghani, N. *Tetrahedron* **1960**, *11*, 15. (b) Bergman, J. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3323.

⁵⁸ Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Vargas, F.; Donato, R. K.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1779.

3. PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS VINÍLICOS

3. PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS VINÍLICOS

3.1. INTRODUÇÃO

Os calcogenetos vinílicos continuam sendo bastante estudados e utilizados em síntese orgânica, principalmente por permitirem a formação de novas ligações carbono-carbono, e, conseqüentemente, a obtenção de olefinas altamente substituídas. A química de compostos organocalcogênios tem estado, nos últimos anos, presente em um grande número de metodologias empregadas na síntese de produtos naturais, devido, sobretudo, às condições bastante brandas com que essas substâncias podem ser obtidas, e também à versatilidade promovida por estes grupos em uma molécula orgânica. Dentre as diversas classes de compostos organocalcogênios, os sulfetos e selenetos vinílicos ainda são os mais estudados, tendo em vista o grande número de publicações envolvendo estas espécies.^{7,59}

Entretanto, a partir da década passada, muitos químicos demonstraram interesse na aplicação de compostos vinílicos de telúrio,^{35,60} relatando métodos de obtenção e aplicações destas espécies em síntese orgânica. Os teluretos vinílicos têm despertado grande interesse como intermediários sintéticos, principalmente, na utilização dos ânions vinil metálicos obtidos pela troca telúrio/metalo, que pode ocorrer a partir de uma espécie vinílica de telúrio com um organolítio.⁶¹ Baseados nisto, já existem várias metodologias que permitem a obtenção de calcogenetos vinílicos; entretanto, a grande maioria destas metodologias leva à formação dos produtos sem aumento da cadeia carbônica. Estas metodologias envolvem espécies eletrofílicas, nucleofílicas e reações radicalares. Além destas, as reações de Wittig e Wittig-Horner,⁸ também têm sido muito utilizadas para a obtenção de calcogenetos vinílicos.⁶²

⁵⁹ (a) Katritzky, A. R.; Meth-Cohn, O.; Rees, C. W. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Pergamon, London, **1995**. (b) Nebois, P.; Kann, N.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7690.

⁶⁰ Petragnani, N. *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Ed. A. Mckillop), vol. II, **1995**, 571, Pergamon Press, Exeter, UK.

⁶¹ Barros, S. M.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. M.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1661.

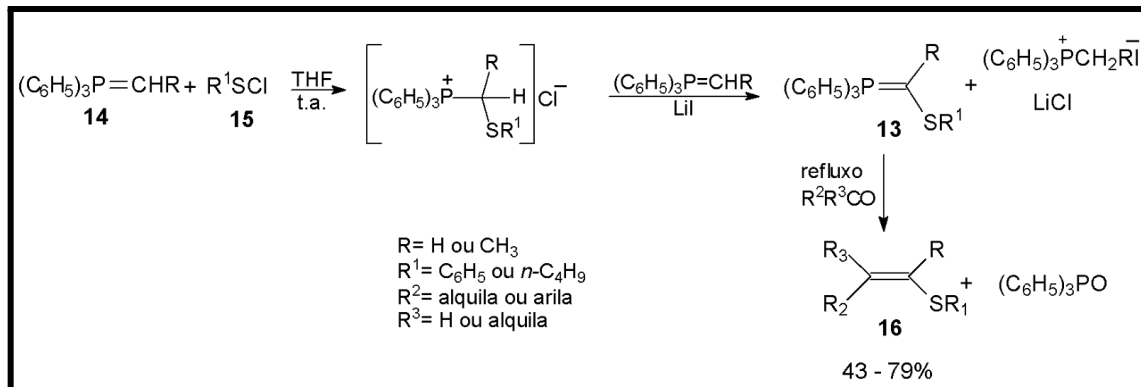
⁶² Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *Synlett* **1995**, 58.

A seguir, serão apresentadas as principais e mais recentes metodologias de preparação de calcogenetos vinílicos descritas na literatura, principalmente, envolvendo reações do tipo Wittig e Wittig-Horner.

3.2. PREPARAÇÃO DE SULFETOS VINÍLICOS

3.2.1. Síntese de Sulfetos Vinílicos através da Reação de Wittig

A primeira metodologia descrita para a obtenção de sulfetos vinílicos empregando sais de fosfônio, foi relatada em 1961, por Wittig e Schlosser.⁶³ Já em 1968, Mukaiyama e col.⁶⁴ descreveram uma variação desta metodologia, baseada na obtenção da tiosfosforana **13**, a partir da fosforana **14** e cloreto de fenilsulfenila **15**. A reação posterior com aldeídos e cetonas leva aos correspondentes sulfetos vinílicos **16** em bons rendimentos (Esquema 27).



Esquema 27. Obtenção de sulfetos vinílicos via sal de fosfônio.

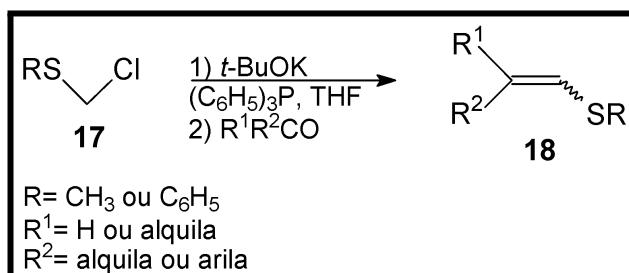
Nosso grupo de pesquisa,⁶⁵ descreveu uma modificação desta metodologia, onde a tiosfosforana foi obtida através da simples mistura do cloreto **17**, *t*-BuOK e trifetilfosfina em THF. A posterior reação com aldeídos ou cetonas levou à formação dos correspondentes produtos do tipo **18** em bons rendimentos (46-84%),

⁶³ Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373.

⁶⁴ Mukaiyama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3787.

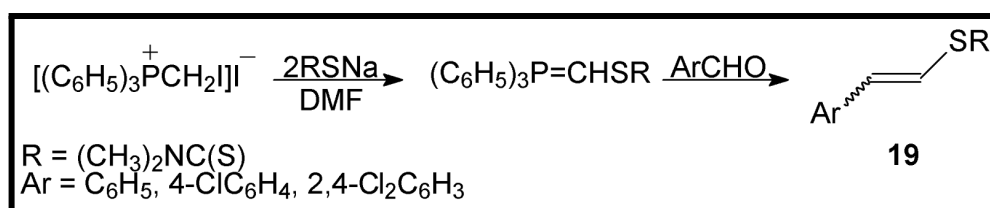
⁶⁵ Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.

preferencialmente, de configuração **Z** (Esquema 28). Esta metodologia também é aplicada para a síntese dos compostos análogos de selênio e telúrio, porém, com rendimentos menores e somente com a formação dos produtos derivados de aldeídos aromáticos.



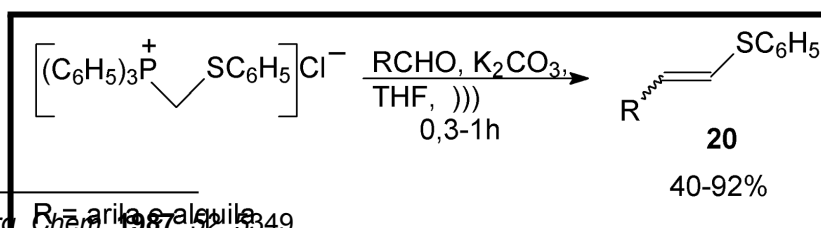
Esquema 28. Síntese de sulfetos vinílicos através de tiofosforana.

Sulfetos de estirila do tipo **19**⁶⁶ também podem ser preparados via formação de uma tiofosforana *in situ*, na presença de um dissulfeto, e subsequente reação com aldeídos aromáticos (Esquema 29).



Esquema 29. Síntese de sulfetos de estirila.

Em outra metodologia,⁶⁷ sulfetos vinílicos foram obtidos usando técnicas de sonicação sob ultrassom, os tempos de reação foram reduzidos, pode-se utilizar como base K_2CO_3 , e os procedimentos experimentais são bastante simples. Os sulfetos vinílicos do tipo **20** foram obtidos, preferencialmente, com configuração **E** (Esquema 30).



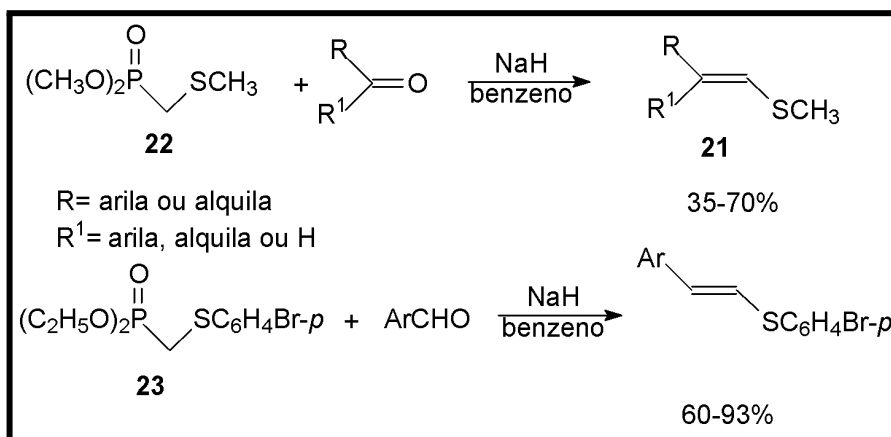
⁶⁶ Galli, R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5349.

⁶⁷ Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492.

Esquema 30. Síntese de sulfetos vinílicos por sonicação.

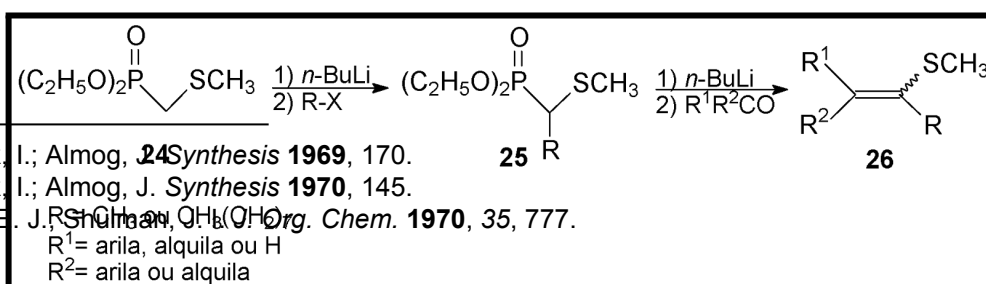
3.2.2. Síntese de Sulfetos Vinílicos através da Reação de Wittig-Horner

A reação de Wittig-Horner foi utilizada na preparação de sulfetos vinílicos **21** de configuração *E*, a partir do ânion gerado do dimetil(metiltiometil)fosfonato **22** com NaH e posterior reação com aldeídos e cetonas.⁶⁸ Além disto, a mesma reação foi realizada com o fosfonato **23**; entretanto, neste caso, a reação ocorreu apenas com aldeídos aromáticos (Esquema 31).⁶⁹



Esquema 31. Reação de Wittig-Horner utilizada na preparação de sulfetos vinílicos.

Olefinas tetrassubstituídas foram obtidas por uma reação semelhante, por Corey e Shulman.⁷⁰ Inicialmente, a reação envolve a alquilação do ânion derivado de **24** através da reação com *n*-BuLi e um cloreto alquílico. O posterior tratamento do fosfonato **25** com *n*-BuLi e um aldeído ou cetona, permite a formação dos correspondentes sulfetos vinílicos do tipo **26**, de configuração *E* (Esquema 32).



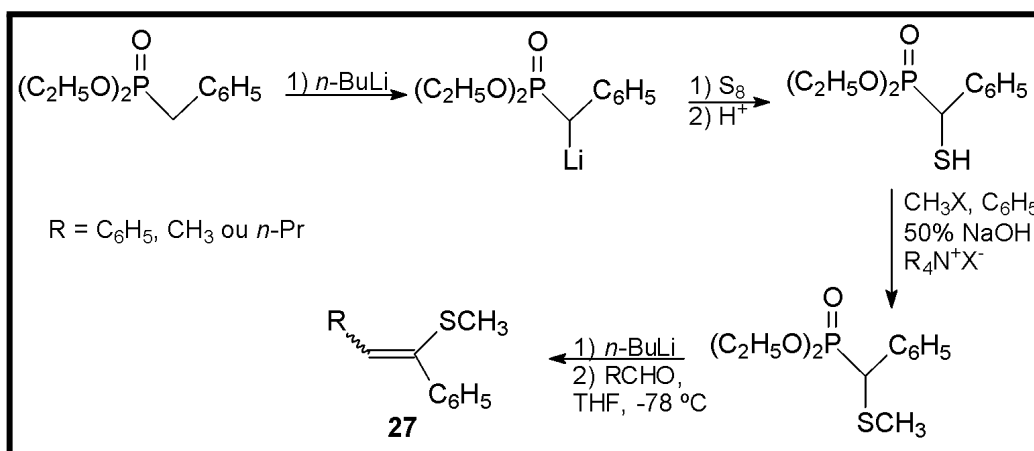
⁶⁸ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.

⁶⁹ Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.

⁷⁰ Corey, E. J.; Shulman, O. H. *Org. Chem.* **1970**, *35*, 777.

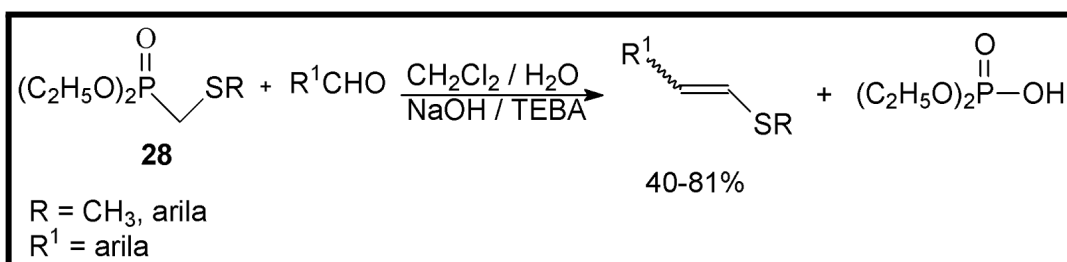
Esquema 32. Obtenção de sulfetos vinílicos tetrassubstituídos.

Mikolajczyk e colaboradores,⁷¹ descreveram uma metodologia complementar que permite a obtenção de sulfetos vinílicos do tipo **27**, com um grupamento fenila na posição α ao átomo de enxofre (Esquema 33).



Esquema 33. Obtenção de sulfetos vinílicos com grupo fenila em posição α ao enxofre.

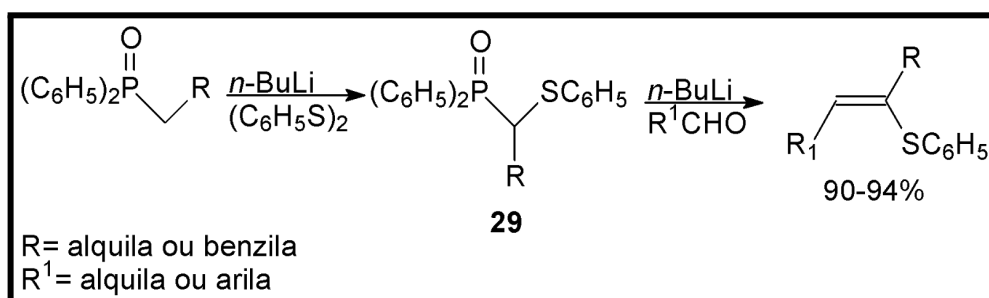
Uma outra variação, empregando a reação de Wittig-Horner, foi realizada com um sistema catalítico de duas fases. O uso do tiofosfonato **28**, juntamente com um catalisador de transferência de fase (TEBA) e aldeídos aromáticos, fornece os correspondentes sulfetos vinílicos em bons rendimentos. Cetonas e aldeídos enolizáveis não reagem nestas condições, (Esquema 34).



⁷¹ Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chęczyńska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2967.

Esquema 34. Obtenção de sulfetos vinílicos utilizando um fosfonato em condições de catálise por transferência de fase.

Warren e colaboradores⁷² descreveram a preparação, em altos rendimentos, de sulfetos vinílicos através da reação de um difenilfosfinóxido com *n*-BuLi e aldeídos (Esquema 35).



Esquema 35. Obtenção de sulfetos vinílicos através de reação com difenilfosfinóxido.

A preparação de espécies vinílicas de enxofre, um pouco mais complexas, foram recentemente descritas em artigo de revisão.^{8e}

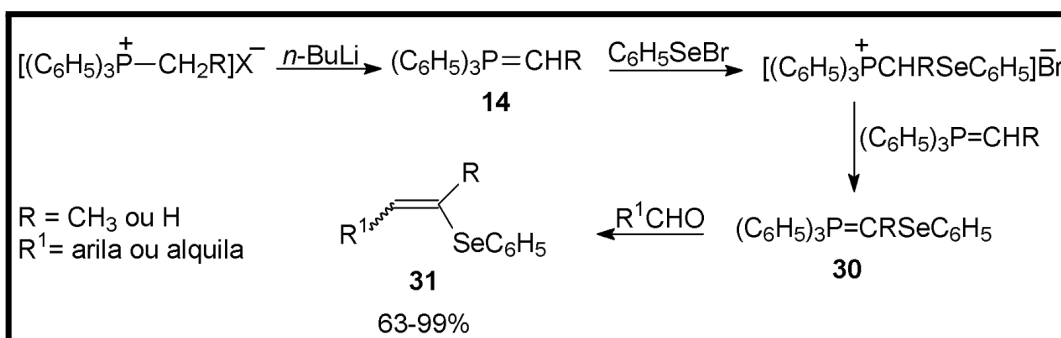
3.3. PREPARAÇÃO DE SELENETOS VINÍLICOS

Por constituírem uma das mais versáteis classes de compostos orgânicos de selênio, os selenetos vinílicos foram objeto de intensas pesquisas nos últimos anos. Dentre as diversas metodologias de síntese destes compostos, uma das mais importantes baseia-se na reação de Wittig e/ou Wittig-Horner, pois, nestas metodologias, obtém-se produtos com aumento da cadeia carbônica e com posição definida da dupla ligação.

⁷² Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 547.

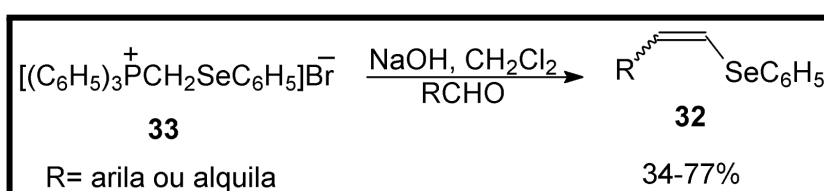
3.3.1. Síntese de Selenetos Vinílicos através da Reação de Wittig

Um dos primeiros métodos gerais para a obtenção de selenetos vinílicos, baseado na reação de Wittig, foi descrito por Petragani e col.⁷³ Neste método, são geradas fenilselenofosforanas **30** através da reação de transilidação entre brometo de fenilselenenila e dois equivalentes da fosforana **14** (Esquema 36). A posterior reação com aldeídos, alifáticos e aromáticos, leva à formação dos correspondentes selenetos vinílicos **31** em bons rendimentos (63-99%), porém com a desvantagem de se obter uma mistura de isômeros *E/Z*.



Esquema 36. Obtenção de selenetos vinílicos via reação de Wittig.

Posteriormente, Comasseto e Brandt,⁷⁴ descreveram a obtenção de selenetos vinílicos **32** utilizando brometo de fenilselenometiltrifenilfosfônio **33** e aldeídos, sob condições de catálise por transferência de fase (Esquema 37). A reação levou à formação das olefinas em bons rendimentos e, preferencialmente, de configuração *Z*.



⁷³ Petragani, N.; Rodrigues, R.; Comasseto, J. V. J. *Organomet. Chem.* **1976**, 114, 281.

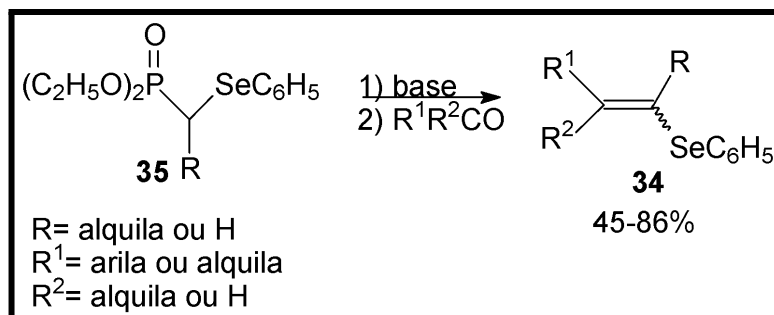
⁷⁴ Comasseto, J. V.; Brandt, C. A. *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 56.

Esquema 37. Síntese de selenetos vinílicos utilizando condições de catálise por transferência de fase.

Silveira e colaboradores⁶⁷ descreveram a síntese de selenetos vinílicos, reagindo o mesmo sal de fosfônio **33** com carbonato de potássio, em THF e sob condições de sonicação, obtendo resultados semelhantes.

3.3.2. Síntese de Selenetos Vinílicos através da Reação de Wittig-Horner

Comasseto e Petragnani⁷⁵ desenvolveram uma metodologia para a síntese de selenetos vinílicos **34**, baseada na reação do selenofosfonato **35** e um composto carbonílico, utilizando *n*-BuLi ou NaH como base (Esquema 38).



Esquema 38. Síntese de selenetos vinílicos via selenofosfonato.

Quando utilizado *n*-BuLi, a reação levou à formação dos produtos derivados de aldeídos aromáticos, alifáticos e cetonas, em bons rendimentos. Usando NaH como base, a reação ocorre apenas com aldeídos aromáticos. Esta metodologia levou à formação dos produtos, preferencialmente, de configuração **E**.

Outra variação desta reação foi descrita por Coutrot⁷⁶ para a obtenção de clorovinilselenetos. Primeiramente, forma-se o ânion do selenofosfonato e na

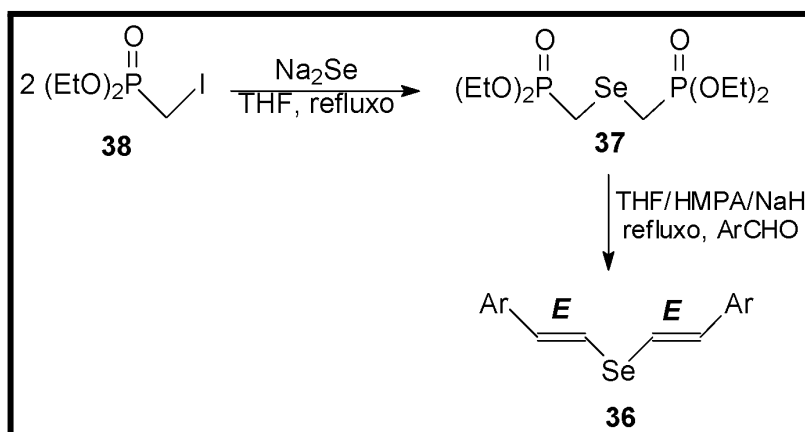
⁷⁵ Comasseto, J. V. Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, 295.

⁷⁶ Coutrot, Ph.; Grison, C.; Yossefi-Tabrizi, M. *Synthesis* **1987**, 169.

presença de tetracloreto de carbono, ocorre a formação do α -clorofosfonato e triclorometilítio, que atua como base. Posterior reação com aldeídos aromáticos fornecem os correspondentes selenetos vinílicos com um átomo de cloro na posição α ao átomo de selênio.

3.3.3. Síntese de Selenetos de bis-vinila através da Reação de Wittig-Horner

A preparação de espécies bis-vinílicas simétricas **36** de selênio já é conhecida há um bom tempo, porém, novas metodologias⁷⁷ ainda continuam surgindo, devido à grande importância que estes compostos possuem frente a reações de acoplamentos, para a obtenção de olefinas. O nosso grupo de pesquisa desenvolveu a preparação do seleno bis-(metilfosfonato) **37** pela reação de substituição do iodometilfosfonato **38** com Na_2Se , gerado *in situ*, (Esquema 39). A espécie reage bem, de forma geral, porém, somente são alcançados resultados positivos e rendimentos bons quando tratada com aldeídos aromáticos, não reagindo com cetonas e tampouco com aldeídos alifáticos. Os produtos obtidos são, preferencialmente, de configuração **E**.



Esquema 39. Síntese de selenetos de bis-vinila aromáticos.

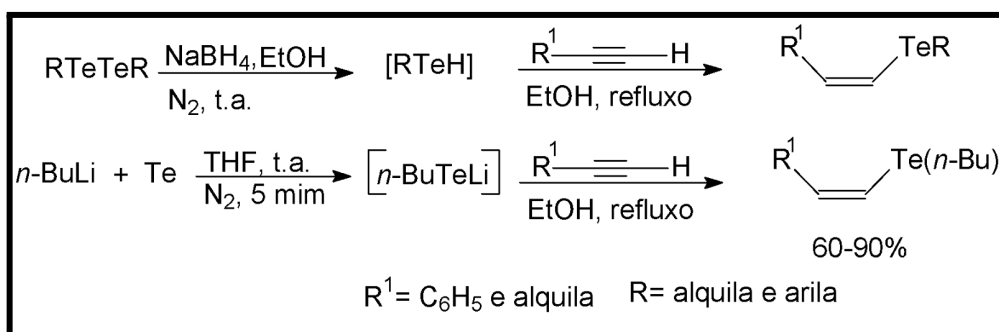
3.4. PREPARAÇÃO DE TELURETOS VINÍLICOS

⁷⁷ Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7517.

O estudo da síntese e preparação de teluretos vinílicos, de certa forma, está baseado em reações já conhecidas para a obtenção de sulfetos e selenetos vinílicos, porém, algumas vezes, são necessárias modificações nas metodologias já existentes, sem as quais, não seria viável a obtenção de teluretos vinílicos. Além destas alterações em metodologias pré-existentes, muitas das metodologias são bem específicas e só se aplicam para espécies vinílicas de telúrio, como será abordado a seguir.

3.4.1. Síntese de Teluretos Vinílicos Empregando Espécies Nucleofílicas de Telúrio

Entre os vários métodos de obtenção de teluretos vinílicos, a adição do ânion telurolato a alquinos é bastante conhecida^{8e,75,78}. Nesta reação, o organotelurolato pode ser gerado a partir do ditelureto de diorganoíla, hidreto de boro e sódio em EtOH, ou pela reação de *n*-BuLi com Te⁰ em THF, seguida pela adição de alquinos terminais. A reação ocorre de maneira *anti*, levando ao produto de estereoquímica **Z**, com predominância do produto contendo o átomo de telúrio ligado no carbono terminal da ligação tripla (Esquema 40).⁷⁹



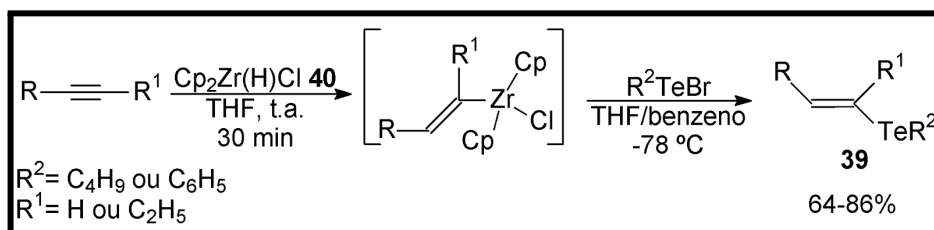
Esquema 40. Síntese de teluretos vinílicos via hidroteluração de alquinos.

3.4.2. Síntese de Teluretos Vinílicos Empregando Espécies Eletrofílicas de Telúrio

⁷⁸ (a) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 35. (b) Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4169.

⁷⁹ (a) Comasseto, J. V. *Reviews on Heteroatom. Chem.* **1993**, 9, 61. (b) Zeni, G.; Formiga, H. B.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1311.

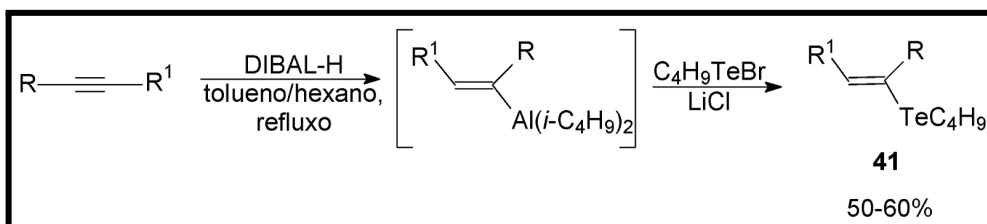
Em 1995, foi descrita uma metodologia para obtenção de teluretos vinílicos **39**, de configuração *E*, empregando um halogeneto de organoiltelurenila como reagente eletrofílico de telúrio.^{80,81} Esta reação baseia-se na hidrozirconação de compostos acetilênicos, com o reagente de Schwartz ($\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$) **40**, seguida da adição do brometo de butiltelurenila (Esquema 41). Mais recentemente, foi descrita a obtenção de selenotelurocetanoacetais a partir de selenoacetilenos⁸² e alquinos terminais,⁸³ empregando o mesmo reagente de Schwartz.



Esquema 41. Emprego do reagente de Schwartz para obtenção de teluretos vinílicos.

A hidrozirconação de teluretos acetilênicos levou à formação dos primeiros exemplos de intermediários 1,1-bimetaloalcenos de zircônio e telúrio.⁸⁴

Dabdoub e Cassol⁸⁵ desenvolveram outra metodologia, utilizando alquinos como matéria prima, para a obtenção de teluretos vinílicos do tipo **41**, de configuração *E*, em rendimentos moderados (Esquema 42).



Esquema 42. Teluretos vinílicos derivados de alquinos.

⁸⁰ Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, P. G. Jr.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623.

⁸¹ Sung, J. W.; Lee, C. W.; Oh, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1503.

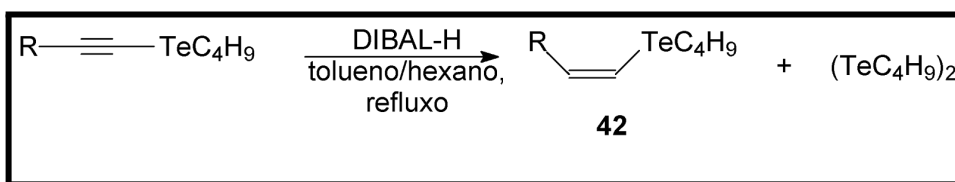
⁸² Dabdoub, M.; J. Begnini, M. L.; Guerrero, P. G. Jr. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371.

⁸³ Dabdoub, M.; J. Begnini, M. L.; Guerrero, P. G. Jr.; Baroni, A. C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 61.

⁸⁴ Sung, J. W.; Jang, W. B.; Oh, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7537.

⁸⁵ Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12971.

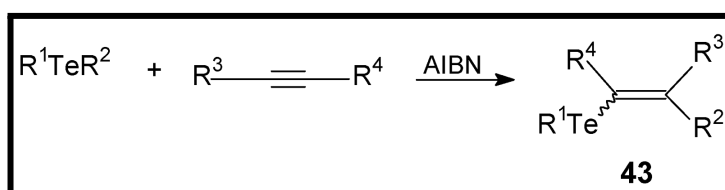
Os mesmos autores⁸⁵ descreveram ainda a obtenção de teluretos vinílicos do tipo **42**, de configuração **Z**, através do tratamento de teluretos acetilênicos com DIBAL-H, seguido de hidrólise (Esquema 43).



Esquema 43. Teluretos vinílicos derivados de teluroacetilenos.

3.4.3. Síntese de Teluretos Vinílicos via Reações Radicalares

Han e colaboradores⁸⁶ descreveram a reação de carboteluração de alquinos, na qual teluretos de diorganoíla são adicionados à tripla ligação carbono-carbono, de maneira regioseletiva, levando à misturas de estereoisômeros **E/Z**. Apesar disso, o principal aspecto desta reação está na obtenção de teluretos vinílicos tri- ou, tetrassubstituídos **43** (Esquema 44).



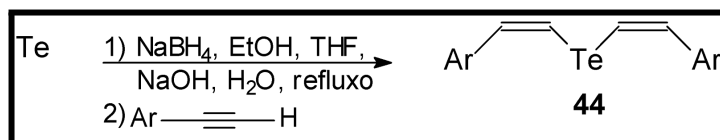
Esquema 44. Teluretos vinílicos a partir da carboteluração de alquinos.

3.4.4. Reações de Telúrio Elementar com Alquinos em Meio Alcalino

Através da reação do ânion telurolato, gerado a partir de telúrio elementar e hidreto de boro e sódio, com alquinos, é possível a obtenção de teluretos de

⁸⁶ Han, L.; Ishihara, K.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Ryu, I.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7591.

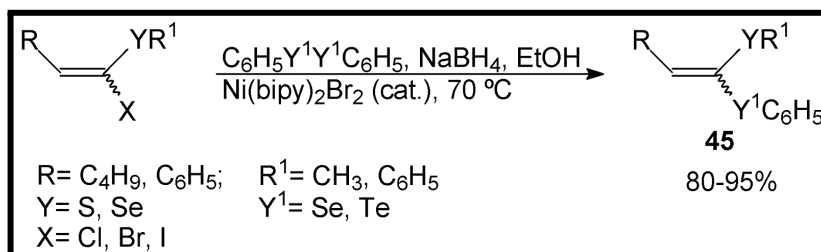
bis-vinila **44**, em bons rendimentos (Esquema 45). Entretanto, esta reação leva à formação dos produtos apenas com acetilenos arílicos e com estereoquímica **Z**.^{8b}



Esquema 45. Obtenção de teluretos de bis-vinila aromáticos.

3.4.5. Síntese de Calcogenetos Vinílicos através da Substituição Nucleofílica de Haletos de Vinila

Compostos 1-halo-1-sulfanil- e 1-halo-seleno alquenos reagem com ânions de fenilselenolato ou fenilteluroolato, sob catálise de $\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Br}_2$, levando aos correspondentes calcogenocetenoacetais **45** em bons rendimentos,⁸⁷ (Esquema 46). Os mesmos produtos podem ser obtidos por simples transmetalração com *n*-BuLi seguida por uma posterior captura do ânion com eletrófilos adequados.⁸⁸



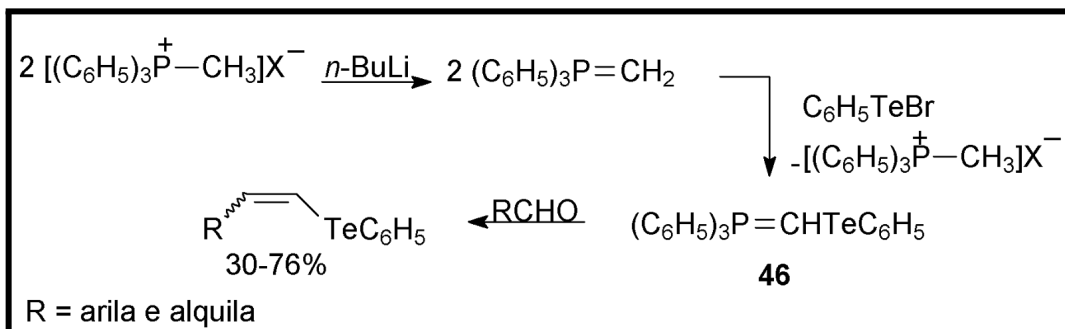
Esquema 46. Síntese de calcogenetos vinílicos catalizado por níquel.

⁸⁷ Stefani, H. A.; Comasseto, J. V.; Petraghani, N.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Gusevskaya, E. V. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1997**, 126, 211.

⁸⁸ Braga, A. L.; Zeni, G.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C. *Synlett* **1997**, 595.

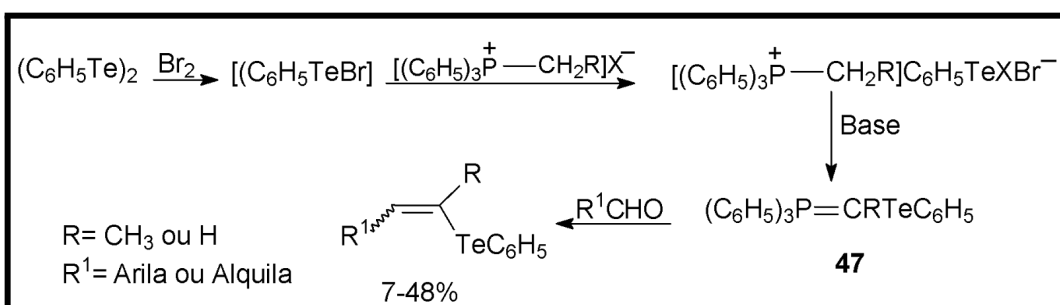
3.4.6. Síntese de Teluretos Vinílicos através da Reação de Wittig

Silveira e colaboradores⁸⁹ descreveram a preparação de teluretos vinílicos empregando a reação de Wittig com telurofosforanas **46**, as quais foram obtidas por reação de transilidação entre uma trifenilfosforana e brometo de feniltelurenila (Esquema 47).



Esquema 47. Síntese de teluretos vinílicos via sais de fosfônio.

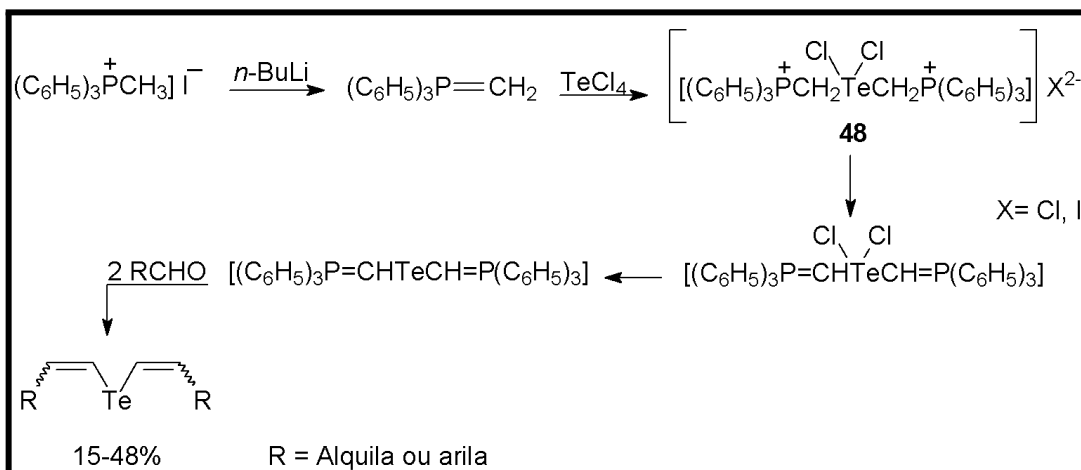
Os mesmos autores, utilizando a telurofosforana **47**, descreveram uma metodologia semelhante (Esquema 48). Em ambas as metodologias obtiveram-se, preferencialmente, os isômeros de configuração **Z**.



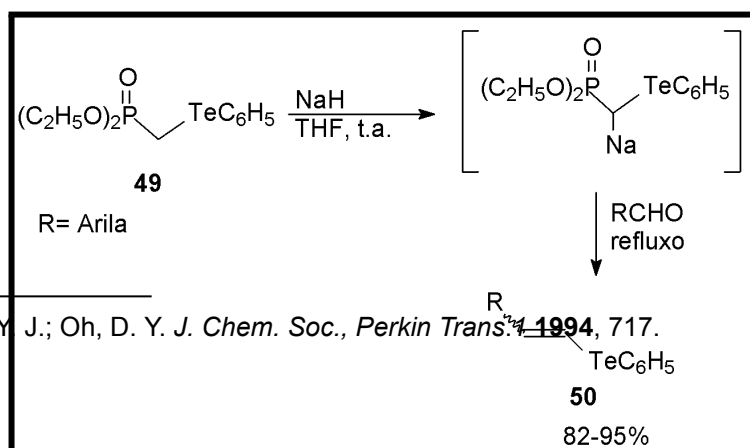
⁸⁹ Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragani, N. *Synlett* **1995**, 58.

Esquema 48. Síntese de teluretos vinílicos via sais de fosfônio.

Teluretos simétricos de bis-vinila^{8b}, derivados de aldeídos, foram preparados utilizando o sal de fosfônio precursor, bis-(trifenilmetilfosfônio) halotelureto **48** com base, ou por reação da trifenilmetilidenofosforana com TeCl₄, seguida da adição de aldeídos (Esquema 49).

**Esquema 49. Síntese de teluretos de bis-vinila via sais de fosfônio.****3.4.7. Síntese de Teluretos Vinílicos através da Reação de Wittig-Horner**

A reação do feniltelurometilfosfonato **49** com NaH em THF, seguida da adição de um aldeído aromático, leva à formação dos correspondentes teluretos vinílicos.⁹⁰ No entanto, os produtos só foram obtidos quando tratados com aldeídos aromáticos; aldeídos alifáticos ou cetonas não reagem nestas condições. Com esta metodologia obtêm-se teluretos vinílicos aromáticos em bons rendimentos, preferencialmente de configuração **E**, (Esquema 50).



⁹⁰ Lee, C. W.; Koh, Y. J.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 717.

Esquema 50. Síntese de teluretos vinílicos aromáticos de configuração E.

Comasseto demonstrou, recentemente, que teluretos vinílicos podem servir, facilmente, como precursores sintéticos para vinilcianocupratos de ordem superior.⁹¹

Como descrito anteriormente, várias metodologias de preparação de calcogenetos vinílicos foram desenvolvidas em nosso grupo, em especial aquelas baseadas na reação tipo Wittig.

Embora vários métodos tenham sido desenvolvidos para a preparação de teluretos vinílicos, a quase totalidade deles permite o acesso a espécies com substituintes aromáticos. Poucos métodos desenvolvidos até o momento, baseados na reação de Wittig, permite a preparação de teluretos vinílicos derivados de aldeídos alifáticos ou reação com cetonas. Neste sentido, nosso interesse recaiu sobre a preparação e reatividade de teluroalquildifenilfosfinóxidos, compostos desconhecidos até recentemente, mas de reatividade esperada intermediária entre fosfonatos e sais de fosfônio. Estas espécies, se acessíveis, poderiam permitir a reação com aldeídos aromáticos, alifáticos e, eventualmente, cetonas, para a obtenção de compostos vinílicos.

⁹¹ Araújo, M. A.; Raminelli, C.; Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 358.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. INTRODUÇÃO

A síntese de olefinas aplicando reações do tipo Wittig é conhecida há mais de 50 anos e ainda é bastante estudada. Uma das principais vantagens desta reação é a formação de ligação dupla C=C, com aumento da cadeia carbônica, além da posição da dupla ligação ser bem definida.

Conforme visto anteriormente, a preparação de materiais de partida utilizados para a síntese de calcogenetos vinílicos, derivados de reações do tipo Wittig, engloba, essencialmente, alguns tipos de sais de fosfônio e espécies de calcogenofosfonatos. A preparação de calcogenofosfinóxidos visando a obtenção de calcogenetos vinílicos, ainda é pouco explorada.

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos referentes a preparação de calcogenofosfinóxidos (materiais de partida), e suas utilizações para a síntese de espécies vinílicas, bis-vinílicas e também para uma classe de compostos completamente desconhecida, os α,α -vinilacetilcalcogenetos de maneira diastereosseletiva.

Calcogenofosfinóxidos, até recentemente desconhecidos,⁹² contendo um grupamento organocalcogênio ligado ao grupamento metildifenilfosfinóxido, frente a condições de reação do tipo Wittig, podem ser empregados para a obtenção de diversas espécies vinílicas, dentre as quais, muitas delas desconhecidas na literatura, de maneira sistemática, simples, diastereosseletiva e de fácil acesso.

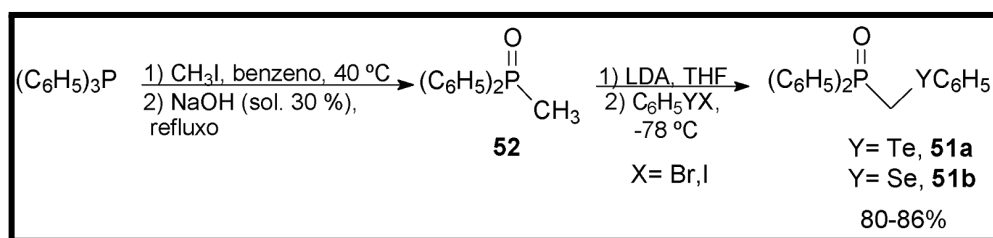
4.2. METODOLOGIA 1: PREPARAÇÃO DE SELENETOS E TELURETOS VINÍLICOS

4.2.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida:

⁹² Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Guadagnin, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5703.

O nosso estudo começou com a preparação dos calcogenofosfinóxidos **51a-b**, por analogia com um fosfonato, de estrutura semelhante, já descrito na literatura.

Os calcogenofosfinóxidos **51a-b** foram obtidos pela rota sintética descrita a seguir (Esquema 51), envolvendo a reação de trifetilfosfina com iodeto de metila, seguida por hidrólise do sal de fosfônio ao metilfosfinóxido correspondente **52**. Este, por tratamento com LDA ou *n*-BuLi, seguido pela adição do eletrófilo correspondente (PhTeX e PhSeX, X=Br, I) preparado *in situ*, fornecem **51a-b** em bons rendimentos.



Esquema 51. Síntese dos calcogenofosfinóxidos **51a-b**.

Primeiramente, nesta reação, nossa dificuldade foi otimizar as condições reacionais e de isolamento do telurofosfinóxido **51a**. Devido ao fato que os materiais de partida utilizados eram sólidos, era de se esperar que os produtos também fossem, o que mais tarde foi constatado para todos os fosfinóxidos obtidos. Porém, ao extrairmos a reação de maneira convencional (acetato de etila, H₂O, NH₄Cl), e retirarmos o solvente em bomba de vácuo, obtínhamos um óleo muito viscoso e bastante avermelhado (esta coloração oriunda da oxidação de parte da espécie eletrofílica de telúrio, brometo de feniltelurenila a ditelureto de difenila). O óleo foi submetido à análise por placa cromatográfica (TLC), onde se verificou a presença de uma mancha de polaridade intermediária entre o ditelureto de difenila e o metilfosfinóxido **52**. Encaminhou-se o resíduo oleoso para a análise de RMN ¹H (400 MHz) e confirmou-se a formação do produto.

Núcleos de ³¹P possuem número de spin igual a 1/2, assim como outros núcleos, tais como ¹H, ¹⁹F, ¹⁴N, ¹³C, ²H e ²⁹Si. Esses núcleos podem acoplar com

outros átomos, resultando em sinais com diferentes multiplicidades nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C . Para hidrogênios ligados diretamente ao fósforo, as constantes de acoplamentos, em geral, possuem valores bastante grandes, entre 200-700 Hz e 0,5-20 Hz para hidrogênios ligados a carbonos em posição α ao átomo de fósforo. Estes acoplamentos podem ser observados até no máximo quatro ligações. Todos os difenilfosfinóxidos nesta tese apresentaram acoplamentos característicos de organofosforados.⁹³

O composto **51a** apresentou a presença de um dubleto, devido ao acoplamento hidrogênio-fósforo, em δ 3,54 ppm (d, $^1J_{\text{P-H}} = 7,6$ Hz, 2H), relativo ao CH_2 α -Te, e a análise de RMN ^{13}C (100 MHz) nos confirmou o produto, pela presença de outro dubleto, devido acoplamento carbono-fósforo, na região de δ 4,86 ppm (d, $^1J_{\text{P-C}} = 68$ Hz), relativo ao CH_2 α -Te. De posse desta informação, retirou-se uma fração deste óleo e procedeu-se à tentativa de purificação, em coluna cromatográfica de gel de sílica, utilizando como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila. Este procedimento não se tornou viável devido a quase total decomposição de **51a** em seus materiais de partida iniciais, metilfosfinóxido e ditelureto de difenila. Testaram-se então outras purificações em coluna cromatográfica, utilizando como eluente, misturas de $\text{CCl}_4/\text{AcOEt}$ e $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, as quais também se mostraram ineficientes.

Devido à quase total ineficiência de purificação por cromatografia, começamos a fazer pequenas variações na estequiometria reacional, fazendo com que houvesse o total consumo do metilfosfinóxido; este não sobrando demasiadamente, poderíamos dar início aos posteriores testes de **51a** frente a condições de reação tipo Wittig, com base, solvente, e benzaldeído como aldeído padrão.

Utilizando, então, um pequeno excesso de LDA e um pequeno aumento no tempo reacional da primeira etapa da reação (desprotonação) e também um excesso (10%) do eletrófilo, na segunda etapa (substituição), conseguimos uma

⁹³ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 1991, (Wiley, 5^a Ed.), 187.

melhora significativa na pureza e aumentamos cerca de 80% (de 42% para 72%, aproximadamente) o rendimento da reação.

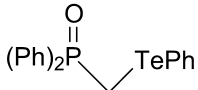
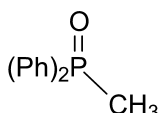
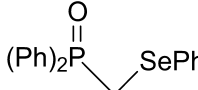
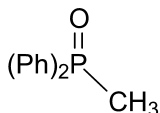
Juntamente com os primeiros testes de reação de **51a** com base e benzaldeído, para obtenção dos compostos vinílicos, começamos a testar algumas condições de recristalização do telurofosfinóxido **51a** sob diversos sistemas de solventes. Foram testados vários sistemas de recristalização utilizando misturas e concentrações diferentes de diversos tipos de solventes. A temperatura de recristalização também foi testada, variando da temperatura ambiente até resfriamento a -78 °C. Essas recristalizações eram sempre processadas dissolvendo o óleo bruto no solvente mais polar, utilizando o mínimo de solvente necessário para tornar-se homogênea, à temperatura ambiente (em torno de 20-30 °C), em um béquer ou em um balão. Após a mistura óleo/solvente mais polar tornar-se totalmente homogênea, adicionava-se o solvente de polaridade inferior, fazendo este escorrer pelas paredes do recipiente vagarosamente; nesta etapa notava-se imediatamente uma mudança de coloração, passando do vermelho escuro para um amarelo-esbranquiçado-leitoso, indicando o início da recristalização. Este fato ocorria com todos os sistemas de solventes testados, um polar e um apolar. Melhores resultados foram obtidos quando foi utilizada uma mistura de CH₂Cl₂/Et₂O (1:9). Feito isso, submeteu-se a mistura ao resfriamento, em geladeira, por aproximadamente 24 horas, em repouso, até ocorrer a formação de um sólido amarelo claro. Após este procedimento, com o sistema ainda resfriado, decanta-se o sobrenadante, lava-se o sólido com éter etílico ou hexano, seca-se sob vácuo, sem aquecimento e ao abrigo da luz. Após a otimização deste processo de recristalização, o telurofosfinóxido **51a** foi obtido em bons rendimentos como um sólido amarelado, o qual foi utilizado posteriormente.

Após identificarmos e otimizarmos o isolamento do composto **51a**, partimos, de forma semelhante, para a identificação e otimização do composto **51b**. Após procedermos à extração da reação, de maneira similar à utilizada a obtenção de **51a**, foi obtido um óleo viscoso e, neste caso, amarelo, coloração proveniente da oxidação de parte do nosso eletrófilo, halogeneto de fenilselenenila para disseleneto de difenila. O óleo foi submetido à análise por placa cromatográfica (TLC), onde se

verificou a presença de uma mancha de polaridade semelhante a **51a**. Encaminhou-se o resíduo oleoso para a análise de RMN ^1H (200 MHz), onde se verificou a presença de um dubleto, devido ao acoplamento hidrogênio-fósforo, em δ 4,74 ppm (d, $^1J_{\text{P-H}} = 5,3$ Hz, 2H,), relativo ao CH_2 α -Se. A análise de RMN ^{13}C (50 MHz) confirmou o produto, pela presença de outro dubleto, devido ao acoplamento carbono-fósforo, na região de δ 40,60 ppm (d, $^1J_{\text{P-C}} = 61,4$ Hz), relativo ao CH_2 α -Se, para o composto **51b** correspondente.

Para o isolamento do composto **51b** procedeu-se a uma purificação em coluna cromatográfica em sílica gel, utilizando uma mistura de acetato de etila/hexano, até atingir gradativamente 30% de acetato de etila, resultando em um sólido amarelo claro após evaporação do solvente e secado sob vácuo. As tentativas de recristalizações para este composto não foram eficientes, permanecendo um óleo bastante viscoso.

Tabela 3. Preparação dos calcogenofosfinóxidos 51a-b de acordo com Esquema 51.

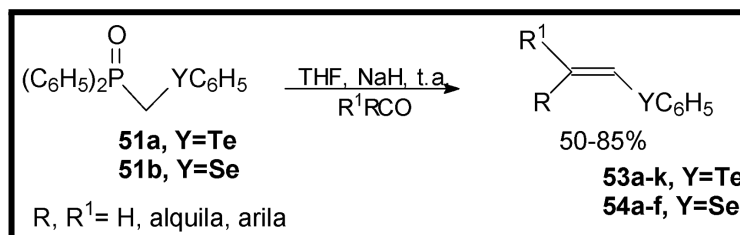
Compostos 51a-b	Material de Partida	Base 1,1 eq.	Eletrófilo 1,2 eq.	Rend. (%) ^a	Ponto de Fusão (°C)
		LDA	PhTeBr	78	123-124 ^b
51a	52		PhTel	83	
		LDA	PhSeBr	81	95-97 ^c
51b	52		PhSel	87	

^a Rendimentos referentes a produtos isolados.

^b Ponto de fusão obtido após recristalização em ($\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$).

^c Ponto de fusão obtido após coluna em sílica gel.

De posse dos materiais de partida **51a-b**, iniciamos estudos de suas reações com base, seguida por tratamento com aldeídos e cetonas (Esquema 52).



Esquema 52. Síntese de calcogenetos vinílicos via calcogenofosfinóxidos.

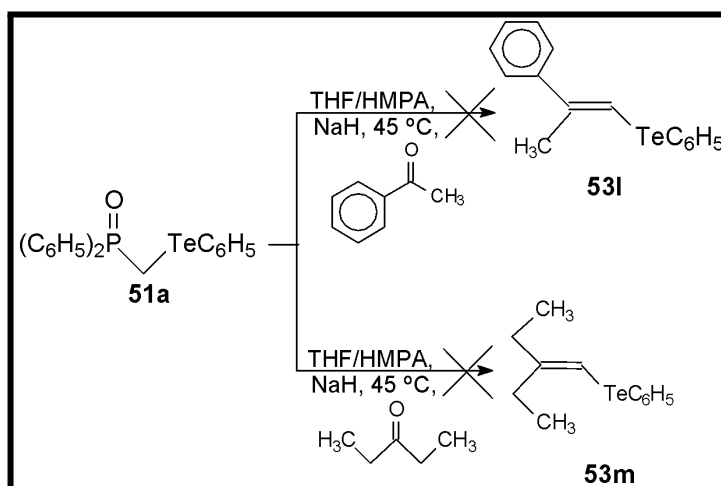
Nosso estudo começou utilizando o composto **51a** e aldeídos aromáticos (benzaldeído) à temperatura ambiente, em THF, usando NaH como base, e os correspondentes teluretos vinílicos **53a-d** foram isolados em bons rendimentos (64-85%, linhas 1-4, Tabela 4). Em todos os exemplos, a alta preferência para o isômero **E** pode ser detectada por cromatografia gasosa (CG), análise de RMN ¹H e ¹³C. Nosso próximo estudo foi com aldeídos alifáticos. A reação ocorreu à temperatura ambiente, com *n*-butiraldeído e *i*-butiraldeído, porém com rendimentos baixos (55-58%).

A respeito da estereoquímica, análises de RMN ¹H indicaram que usando NaH como base, uma mistura isomérica **Z+E** (3:1) foi formada. No entanto, melhores resultados foram obtidos quando a base utilizada foi substituída por *t*-BuOK, com rendimentos moderados (65 e 66%, linhas 9 e 10, Tabela 4), e com uma preferência para os isômeros **Z** (relação **Z/E** = 4/1). O uso de LDA como base, na reação com *i*-butiraldeído, forneceu o correspondente telureto vinílico em 63% de rendimento com uma relação isomérica **E/Z** de 3:1. Além de aldeídos, decidimos estudar a reação com cetonas, obtendo-se facilmente teluretos vinílicos trissubstituídos, espécies difíceis de serem obtidas pela maioria dos outros métodos descritos.⁷ Por este procedimento, espécies vinílicas nucleofílicas interessantes podem ser facilmente obtidas por reações bastante conhecidas de transmetalção de teluretos vinílicos.

O nosso primeiro exemplo estudado foi a reação com ciclohexanona, obtendo-se o produto desejado em 50% de rendimento isolado, após 24 horas de reação sob um aquecimento brando (45 °C) em banho de óleo. Uma pequena quantidade de HMPA como co-solvente foi utilizada e NaH foi a melhor base empregada. A reação se mostrou bastante geral e também obteve-se sucesso com outras ciclohexanonas substituídas (linhas 6-7, Tabela 4), benzofenona também pode ser utilizada para esta reação (linha 8, 68% de rendimento, Tabela 4). Fez-se, posteriormente, um estudo sobre a influência do solvente, testando-se vários tipos como: DMF, THF, Et₂O, benzeno, dioxano/H₂O, DMSO, HMPA. Verificou-se que utilizando THF obtivemos melhores resultados nas reações com aldeídos. Nas reações com cetonas os melhores resultados ocorreram utilizando-se uma mistura de THF e HMPA (3:1). A base empregada também foi estudada, testando-se reações com LDA, NaH, *t*-BuOK, K₂CO₃, LiOEt, LiOMe.

Estes resultados facilmente complementam outros métodos, baseados em reações do tipo Wittig, sendo que não foram observados previamente na literatura reações com aldeídos alifáticos e cetonas.^{7,8,77,94} Lamentavelmente, as reações não ocorrem com cetonas alifáticas e acíclicas, assim como 3-pentanona e acetofenona.

A fim de obtermos os teluretos vinílicos **53i** e **53m** (Esquema 53), testou-se a reação do telurofosfinóxido **51a** com outras cetonas em THF, mas não se observou a formação dos compostos esperados.

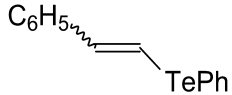
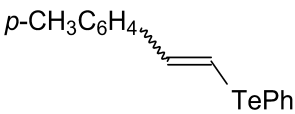
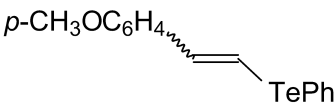
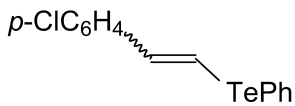
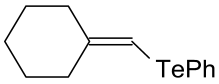


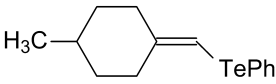
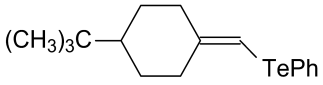
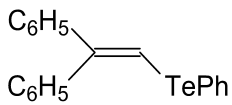
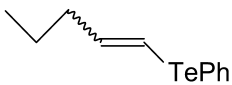
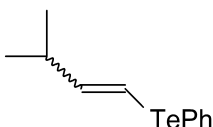
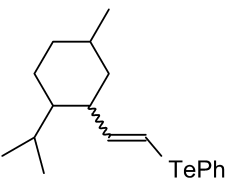
⁹⁴ (a) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5953.

Esquema 53. Reação do fosfinóxido 51a com outras cetonas.

Os resultados obtidos por este método são mostrados a seguir (Tabela 4).

Tabela 4. Teluretos vinílicos preparados de acordo com Esquema 52.

Linha	Compostos	Relação <i>E/Z</i> ^c	Tempo reacional (h)	Rend. (%)	P. de Fusão ^d (°C)
1	 53a	13,7/1	4	66	óleo
2	 53b	15,6/1	3	77	52-53
3	 53c	14,6/1	12	85	46-47
4	 53d	7,3/1	3	74	47-50
5 ^b	 53e	—	24	50	óleo
6 ^b		—	24	57	óleo

	 53f					
7 ^b	 53g	—	24	55	77-78	
8 ^b	 53h	—	24	68	48-49	
9 ^a	 53i	1/4	3	65	óleo	
10 ^a	 53j	1/4,5	3	66	óleo	
	 53k					
11		12/1	5	58	óleo	

^a *t*-BuOK foi utilizado como base.

^b As reações foram feitas utilizando uma mistura de THF/HMPA (3:1) à temperatura de 45 °C (banho de óleo).

^c Relação determinada por CG ou por RMN ¹H, comparado com exemplos autênticos.

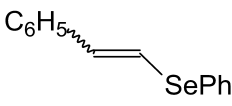
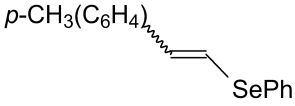
^d Pontos de fusão obtidos da mistura isomérica *E/Z*.

A análise da mistura de isômeros *E/Z*, por cromatografia gasosa, nos indicou a presença, preferencialmente, dos isômeros *E*, para os compostos aromáticos. Comparando o cromatograma obtido após a síntese, descrita anteriormente, do composto **53d**, com outro cromatograma, obtido após a síntese por uma metodologia já descrita,⁹⁵ verificamos uma proporção semelhante porém, para o isômero oposto.

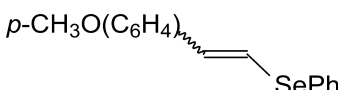
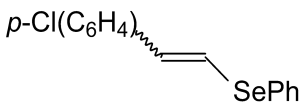
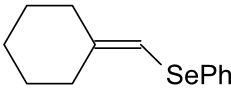
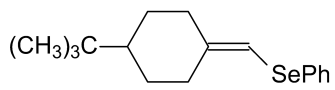
Com base nos estudos e nas reações feitas com o fosfinóxido **51a**, e após termos isolado o fosfinóxido **51b**, procedemos às reações tipo Wittig com o fosfinóxido **51b**, a fim de obtermos os correspondentes selenetos vinílicos.

Esta metodologia não se apresentou muito eficaz para a síntese dos correspondentes selenetos vinílicos, com alguns rendimentos isolados inferiores aos alcançados no caso dos teluretos. O selenofosfinóxido **51b** reagiu também com cetonas cíclicas alifáticas, obtendo-se os selenetos vinílicos trissubstituídos. De um modo geral, a diastereosseletividade obtida foi inferior nas reações com aldeídos, (Tabela 5).

Tabela 5. Selenetos vinílicos preparados de acordo com Esquema 52.

Linha	Compostos	Relação	Tempo reacional (h)	Rend. (%)
		<i>E/Z</i> ^a		
1	 54a	3/1	3	58
2	 54b	4/1	3	71

⁹⁵ Ohe, K.; Takahashi, H.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4859.

3		3,5/1	3	78
	54c			
4		1/1	3	69
	54d			
5		_____	24	56
	54e			
6		_____	24	53
	54f			

^a Relação determinada por CG ou por RMN ¹H, comparado com exemplos autênticos.

Os fosfinóxidos **51a-b**, assim como as espécies vinílicas deles derivadas, os teluretos **53a-k** e os selenetos **54a-f** foram identificados por análises espectrais de massas, infravermelho e por RMN ¹H e ¹³C, sendo que a pureza dos mesmos foi também determinada por cromatografia gasosa.

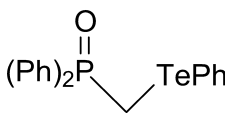
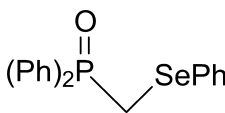
4.2.2. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas para os Fosfinóxidos 51a-b.

Com relação à análise por espectroscopia de infravermelho, dos fosfinóxidos **51a-b**, registrados no intervalo de aproximadamente 4000 a 400 cm⁻¹, estes apresentaram bandas de absorção características dos seus grupos funcionais. As principais frequências de absorção, responsáveis pelas bandas de absorção evidenciadas nos espectros são consequência de estiramentos simétricos,

assimétricos e deformações que os grupos (P=O), (P-C_{ar}), (P-CH₂) e (H-C_{ar}) apresentam. Especial atenção dedica-se para as frequências de absorção das ligações P=O característica dos fosfinóxidos.

Os fosfinóxidos de um modo geral apresentam bandas características de média amplitude, correspondente às ligações P-CH₂ em torno de 1390-1440 cm⁻¹, e às ligações P-C_{ar} em 1450-1500 cm⁻¹. As bandas relativas às ligações P=O normalmente são estreitas, na faixa de 1100-1200 cm⁻¹, podendo ocorrer variações devido a presença dos átomos de calcogênios. Os dados relativos à análise espectroscópica de infravermelho encontram-se a seguir (Tabela 6).

Tabela 6. Dados de espectrais de infravermelho e massas dos fosfinóxidos 51a-b.

Compostos 51a-b	IV ν (cm ⁻¹)		Massa (m/z) (intensidade relativa)
	Geral	P=O	
 51a	3055, 2923, 1569, 1438, 1099, 815, 738, 663.	1178	65, 77, 91 (100%), 183, 201, 215, 291, 420 (M ⁺), 422 (M ⁺ , +2).
 51b	3051, 2966, 2918, 1436, 1120, 885, 740, 694, 51.	1184	51, 77, 91, 183, 201 (100%), 279, 372 (M ⁺ , +1).

Com relação aos dados espectrométricos de massas (Tabela 6), obtidos para os compostos **51a-b**, notou-se a presença de sinais bem característicos, em 77 (M⁺, -C₆H₅), 201 (M⁺, -Ph₂P=O), 215 [M⁺, -Ph₂P(O)CH₂-], assim como os respectivos íons moleculares.

4.2.3. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C para os Fosfinóxidos 51a-b.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram importantes para a identificação das estruturas dos fosfinóxidos **51a-b**, uma vez que, somente após a confirmação destes, demos seguimento às reações posteriores.

Através da análise do espectro de RMN ^1H (Figura 2) do composto **51b**, podem-se observar os sinais referentes aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos, na região entre 7,13-7,88 ppm, como três multipletos.

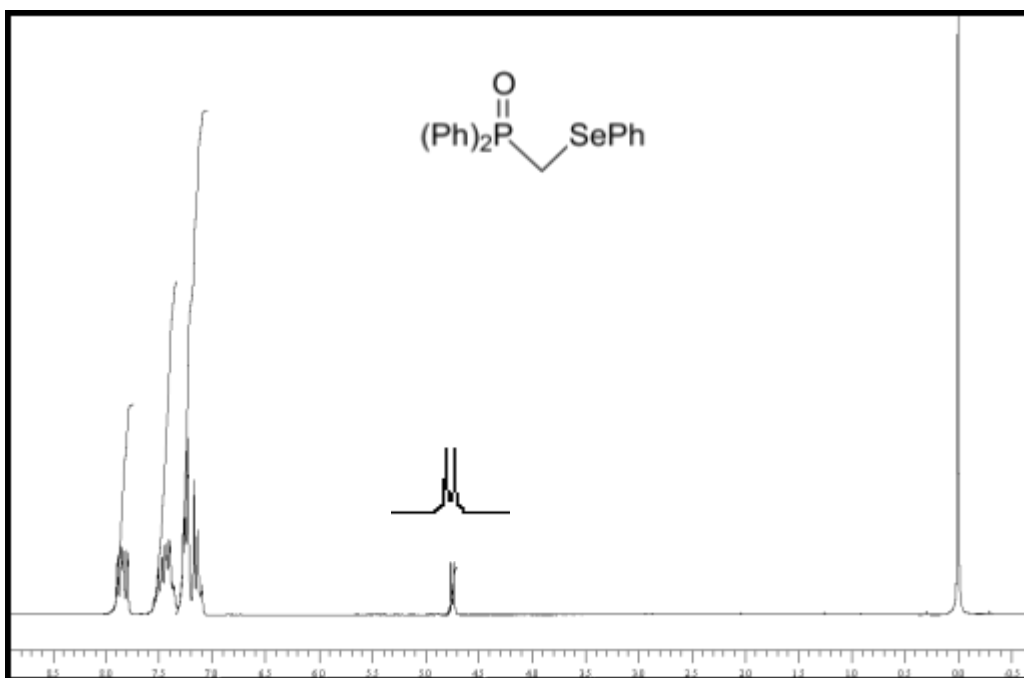


Figura 2. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 (200 MHz) do composto **51b**.

Neste espectro podemos observar, nitidamente, um dubleto referente ao sinal dos hidrogênios do grupamento CH_2 , e os hidrogênios aromáticos.

A título de exemplo, comentaremos os sinais de RMN ^{13}C em CDCl_3 do composto **51b**.

Analisando-se o espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 do composto **51b**, pode-se observar o acoplamento dos sinais entre os átomos de fósforo e os carbonos vizinhos (Figura 3).

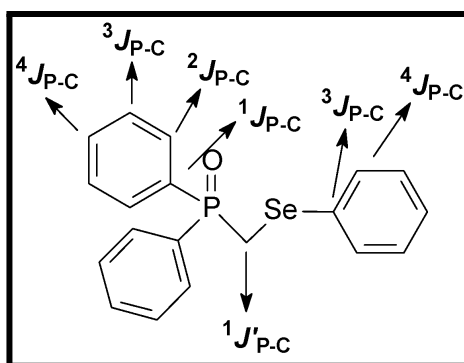


Figura 3. Sistema de acoplamento de spins entre carbono-fósforo.

No espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 (Figura 4), pode-se perceber os 9 sinais referentes aos carbonos encontrados no composto **51b**, considerando-se os sinais referentes aos carbonos que possuem equivalência.

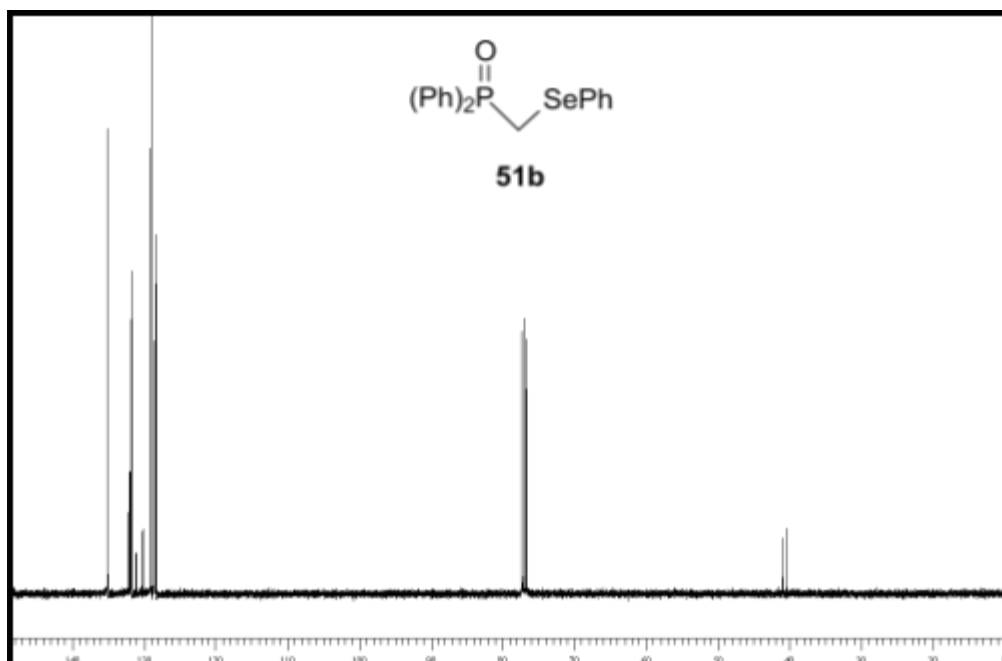


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 (100 MHz), do fosfinóxido 51b.

Na ampliação do espectro de RMN ^{13}C (Figura 5) podemos observar os sinais dos carbonos aromáticos e seus acoplamentos com o fósforo, desdobrando para dubletos, os carbonos distantes do fósforo em até 4 ligações. Também podemos destacar os sinais referentes ao acoplamento do carbono aromático α -selênio com o selênio (setas).

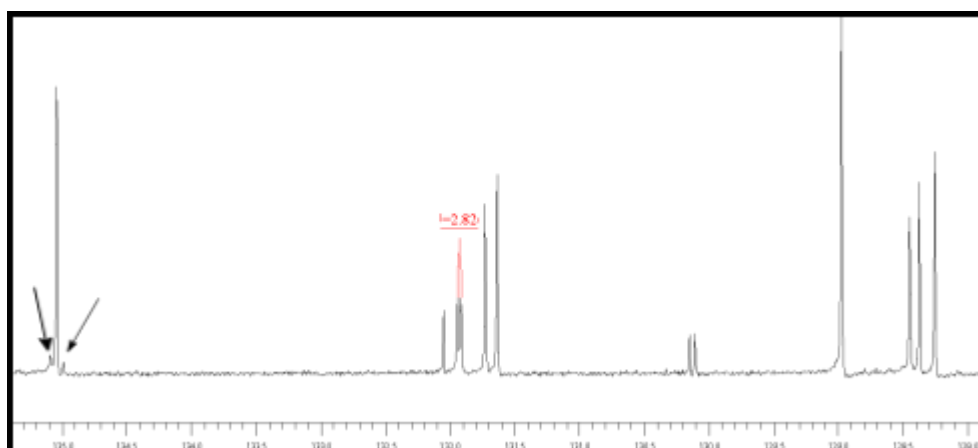
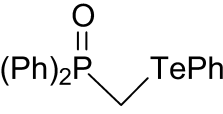
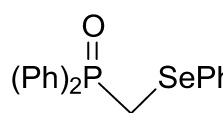


Figura 5. Expansão da região dos carbonos aromáticos do espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 (100 MHz), do fosfinóxido 51b.

Tabela 7. Dados espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) dos calcogenofosfinóxidos 51a-b.

Fosfinóxidos	RMN ^1H (CDCl_3/TMS)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS)
51a-b	$\delta(\text{ppm}); J$ (Hz)	$\delta(\text{ppm}); J$ (Hz)
	δ 3,54 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 7,6$, 2H), 6,84-8,0 (m, 15H).	δ 4,86 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 68$), 111,61, 127,86, 128,10 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,8$), 128,82, 130,58 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 9,3$),

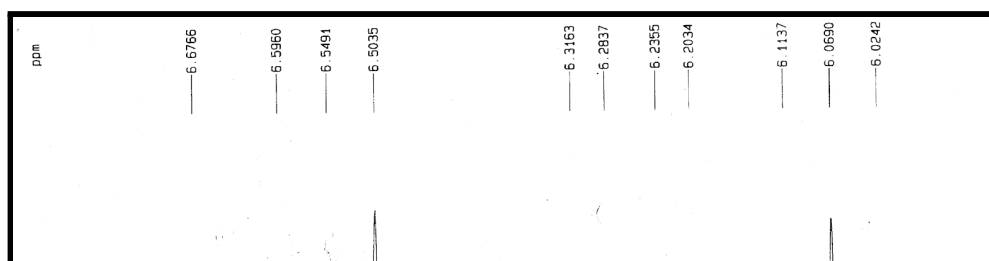
 51a	<p>131,43 (d, $^4J_{P-C} = 2,4$), 132,35 (d, $^1J_{P-C} = 102$), 138,74.</p>
 51b	<p>δ 4,74 (d, $^1J_{P-H} = 5,3$, δ 40,60 (d, $^1J_{P-C} = 61,4$), 128,30 2H), 7,13-7,47 (m, (d, $^1J_{P-C} = 12,00$), 128,44, 128,97, 10H), 7,79-788 (m, 130,12 (d, $^3J_{P-C} = 4,23$), 131,68 5H). (d, $^2J_{P-C} = 9,18$), 131,93 (d, $^4J_{P-C}$ = 2,86), 132,04, 135,03.</p>

4.2.4. Discussão dos Dados Espectrais de RMN 1H e ^{13}C para os Teluretos e Selenetos Vinílicos Obtidos Pela Metodologia 1

A presença de heteroátomos ligados a duplas ligações afeta fortemente o deslocamento químico do H e do C na ressonância magnética nuclear, normalmente causando uma desblindagem, levando-os para campos mais baixos no espectro em relação a olefinas sem a presença de heteroátomos.

Também é conhecido que as olefinas de configuração **Z** são diferenciadas das **E** pelo valor da constante de acoplamento (J) entre os prótons olefínicos. A constante de acoplamento típica entre prótons adjacentes de olefinas **Z** é de 9-11 Hz, enquanto que, para as olefinas de configuração **E** é de 14-17 Hz. Para sulfetos, selenetos e teluretos, estas constantes também são observadas.

A título de ilustração, na Figura 6 podemos comprovar, por RMN 1H o excesso diastereomérico obtido por esta metodologia para o composto **53j**.



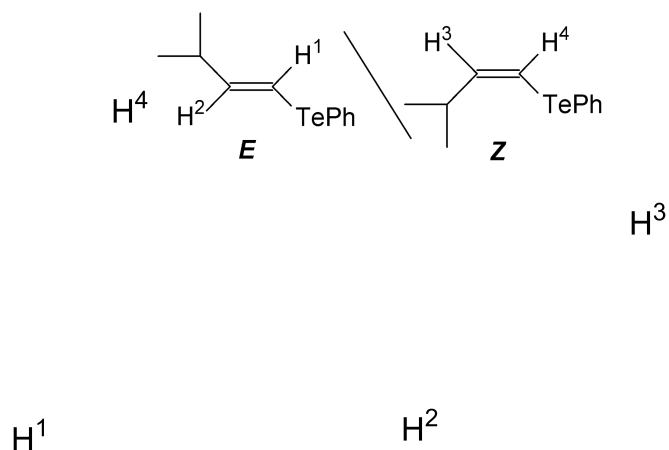


Figura 6. Expansão da região vinílica do espectro de RMN ^1H (200 MHz) para a mistura *E/Z* obtida do composto **53j**.

Na expansão do espectro de RMN ^1H (200 MHz) podemos evidenciar os sinais do isômero (**Z**)-**53j**, em maior quantidade.

Trocando-se a base por LDA, ao invés de *t*-BuOK, ocorre a inversão da diastereosseletividade da reação, obtendo-se o isômero (**E**)-**53j**, em maior quantidade (Figura 7).

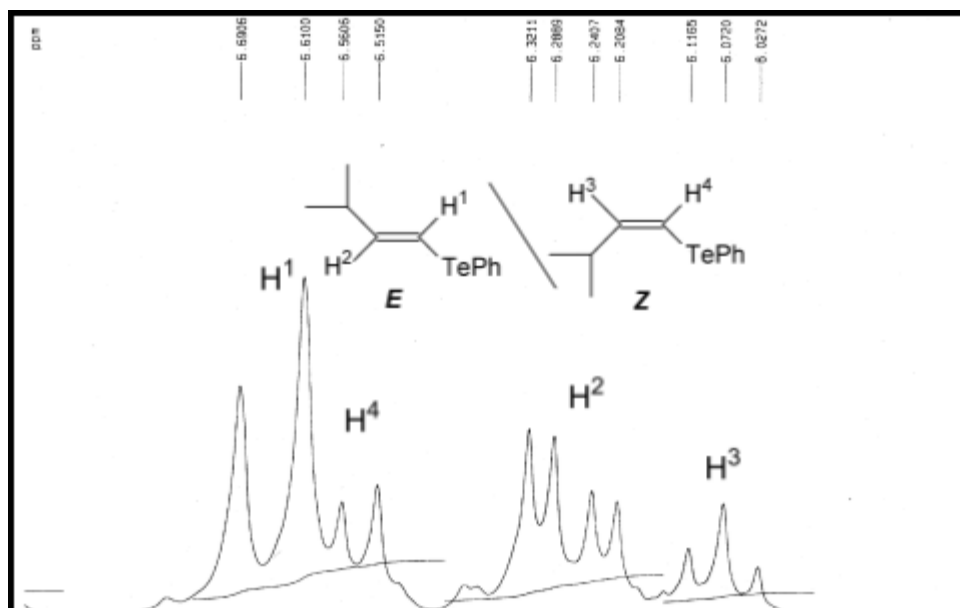
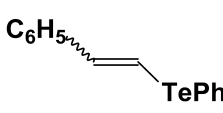
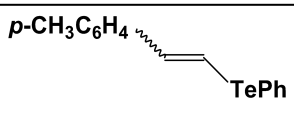
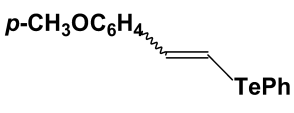
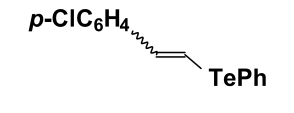
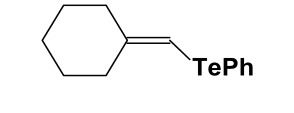
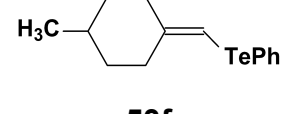
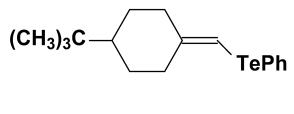


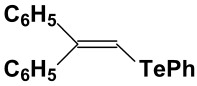
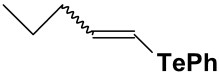
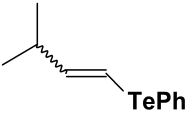
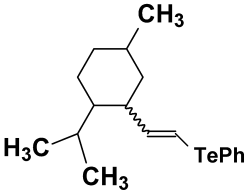
Figura 7. Expansão do espectro de RMN ^1H (200 MHz) evidenciando o isômero (*E*)-53j, em maior quantidade.

Os dados de espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C para os teluretos (Tabela 8) e selenetos (Tabela 9), são apresentados a seguir:

Tabela 8. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz), dos teluretos vinílicos obtidos.

Compostos 53a-k	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) $\delta(\text{ppm}); J$ (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 53a	δ <i>E</i> = 7,20 (d, $J= 16,6$, 1H), 7,15-7,33 (m, 8H), 7,64 (d, $J= 16,6$, 1H), 7,69-7,75 (m, 2H).	δ 101,57, 125,02, 27,85, 128,12, 128,97, 129,21, 137,05, 143,02.
	δ <i>E</i> = 2,32 (s, 3H), 7,05 (d, $J=16,58$, 1H), 7,14-7,29 (m,	δ 21,68, 99,69, 126,02, 127,72,

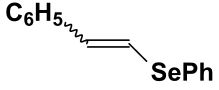
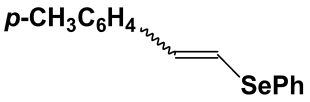
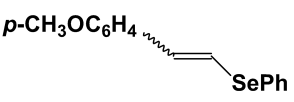
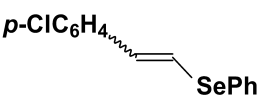
 <p>53b</p>	7H), 7,43 (d, $J=16,58$, 1H), 7,68-7,73 (m, 2H).	127,97, 129,12, 129,21, 136,95, 143,73.
 <p>53c</p>	δ $E=$ 3,79 (s, 3H), 6,99 (d, $J=16,52$, 1H), 6,86-7,30 (m, 7H), 7,26 (d, $J=16,52$, 1H), 7,62-7,64 (m, 2H).	δ 55,75, 99,16, 114,47, 128,48, 131,67, 138,33, 144,43.
 <p>53d</p>	δ $E=$ 6,99 (d, $J= 16,7$, 1H), 7,08-7,34 (m, 7H), 7,52 (d, $J= 16,7$, 1H), 7,71-7,76 (m, 2H).	δ 102,77, 110,13, 127,18, 127,20, 128,08, 129,46, 133,39, 138,10, 141,11.
 <p>53e</p>	δ 1,54-1,58 (m, 6H), 2,23-2,34 (m, 4H), 6,25 (s, 1H), 6,99-7,13 (m, 3H), 7,53-7,73 (m, 2H).	δ 26,16, 26,97, 27,57, 36,76, 38,46, 93,65, 114,62, 127,08, 129,18, 136,54, 153,75.
 <p>53f</p>	δ 0,89 (d, $J=6,4$, 3H), 0,95-1,13 (m, 2H), 1,51-1,56 (m, 1H), 1,68-1,78 (m, 2H), 1,85-2,12 (m, 1H), 2,23-2,32 (m, 1H), 2,40-2,55 (m, 2H), 6,32 (s, 1H), 7,11-7,18 (m, 3H), 7,57-7,63 (m, 2H).	δ 21,58, 32,00, 35,47, 35,88, 36,34, 37,55, 93,88, 114,45, 126,90, 129,00, 136,38, 155,95.
 <p>53g</p>	δ 0,85 (s, 9H), 0,91-1,11 (m, 2H), 1,80-2,09 (m, 3H), 2,10-2,40 (m, 1H), 2,49-2,60 (m, 2H), 6,31 (s, 1H), 7,15-7,24 (m, 3H), 7,61-7,66 (m, 2H).	δ 27,60, 28,27, 29,09, 32,34, 36,61, 38,23, 47,79, 93,32, 114,55, 127,09, 129,18, 129,44, 136,56, 37,95, 153,69.

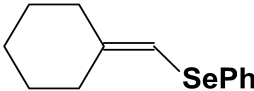
 <p style="text-align: center;">53h</p>	δ 7,16-7,39 (m, 14H), 7,74-7,79 (m, 2H).	δ 108,76, 115,20, 127,11, 127,17, 127,89, 128,01, 128,60, 128,67, 129,37, 137,98, 141,75, 142,79, 149,11.
 <p style="text-align: center;">53i</p>	δ <i>E</i> = 0,93 (t, <i>J</i> = 7,2, 3H), 1,41-1,52 (m, 2H), 2,03-2,22 (m, 2H), 6,30 (d, <i>J</i> = 9,16, 1H), 6,73 (d, <i>J</i> = 9,16, 1H), 7,10-7,27 (m, 3H), 6,64-7,7 (m, 2H).	δ <i>Z+E</i> = 13,54, 13,71, 21,91, 22,00, 37,58, 38,75, 98,21, 105,48, 113,79, 127,30, 127,44, 127,77, 129,24, 129,44, 136,80, 137,22, 137,94, 140,24, 141,22, 148,76.
 <p style="text-align: center;">53j</p>	δ <i>E</i> = 1,00 (d, <i>J</i> = 6,3, 6H), 2,37 (sept, <i>J</i> = 6,6, 1H), 6,25 (dd, <i>J</i> = 16,1, 6,4, 1H), 6,63 (d, <i>J</i> = 16, 1H); δ <i>Z</i> = 1,00 (d, <i>J</i> = 6,3, 6H), 2,37 (sept, <i>J</i> = 6,6, 1H), 6,06 (t, <i>J</i> = 8,9, 1H), 6,52 (d, <i>J</i> = 8,9, 1H), 7,10-7,21 (m, 3H), 7,50-7,75 (m, 2H) .	δ <i>Z+E</i> = 21,69, 22,00, 34,96, 35,25, 95,66, 102,41, 113,73, 127,11, 127,27, 129,10, 136,58, 137,90, 147,83, 154,97.
	δ <i>Z+E</i> = 0,70 (d, <i>J</i> = 6,6, 3H), 0,88 (d, <i>J</i> = 6,4, 6H), 1,30-1,36 (m, 2H), 1,62-1,89 (m, 6H), 2,00-2,05 (m, 2H), 6,17 (d, <i>J</i> = 16,1, 1H), 6,63	δ <i>Z+E</i> = 15,31, 21,29, 22,47, 23,96, 28,15, 32,26, 34,91, 41,35, 46,84, 49,03, 96,75,

53k	(d, $J=16,0$, 1H), 7,13-7,17 (m, 3H), 7,56-7,61 (m, 2H).	114,51, 127,0, 129,07, 136,31, 154,44.
------------	--	---

Análises cromatográficas dos compostos **53a-k** nos revelaram, mais precisamente, a relação diastereomérica dos isômeros sintetizados por esta metodologia.

Tabela 9. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz) dos selenetos vinílicos obtidos.

Compostos 54a-e	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 54a	δ $E=7,08$ (d, $J=15,6$, 1H), 7,52 (d, $J=15,6$, 1H), 7,18-7,28 (m, 8H), 7,71-7,73 (m, 2H).	δ $E=119,3$, 25,9, 127,2, 127,4, 28,5, 129,1, 130,1, 132,3, 134,9, 136,8.
 54b	δ $E=2,27$ (s, 3H), 7,02 (d, $J=16,50$, 1H), 7,11-7,31 (m, 7H), 7,43 (d, $J=16,01$, 1H), 7,61-7,80 (m, 2H).	δ 22,61, 98,69, 126,02, 126,82, 127,00, 129,12, 129,21, 136,95, 143,73.
 54c	δ $E=3,61$ (s, 3H), 6,87 (d, $J=16,2$, 1H), 6,68-7,20 (m, 7H), 7,24 (d, $J=16,49$, 1H), 7,53-7,67 (m, 2H).	δ 56,55, 98,11, 115,49, 118,48, 131,67, 138,33, 143,26.
 54d	δ $E=6,98$ (d, $J=16,4$, 1H), 7,51 (d, $J=16,4$, 1H), 7,15-7,35 (m, 7H), 7,72-7,75 (m, 2H).	δ $E=120,7$, 127,1, 127,6, 128,7, 129,4, 129,6, 132,8, 133, 133,1, 135,4.

 <p>54e</p>	δ 1,45-1,55 (m, 6H),	δ 26,24, 27,28, 28,23,
	2,22-2,33 (m, 4H),	32,30, 37,16, 108,91,
	6,07 (s, 1H),	126,11, 128,90, 130,75,
	7,16-7,21 (m, 3H),	132,14, 148,51.
	7,39-7,44 (m, 2H).	

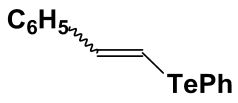
4.2.5. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas dos Teluretos e Selenetos Vinílicos Obtidos Pela Metodologia 1

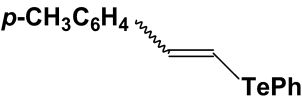
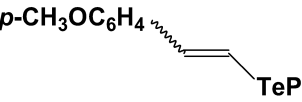
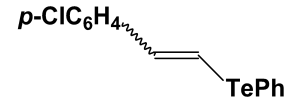
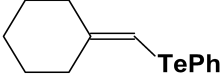
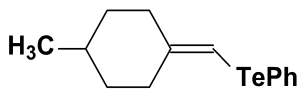
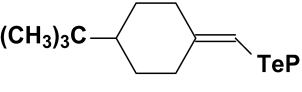
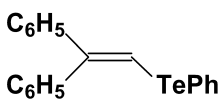
As olefinas obtidas apresentam um espectro de infravermelho com três bandas características. A banda correspondente ao estiramento da ligação C-H aromática acima de 3000 cm^{-1} , a banda correspondente às ligações C=C em torno de $1660\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ e a banda correspondente à deformação da ligação C-H olefínica em $1000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

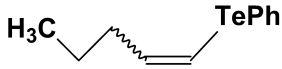
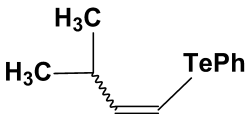
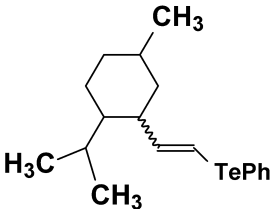
O grupo TeC_6H_5 ligado ao carbono vinílico exerce um efeito batocrômico na frequência de absorção da deformação da ligação C=C, deslocando para um número de onda mais baixo ($1580\text{-}1570$), normalmente.

Os espectros de massas confirmaram a obtenção dos respectivos compostos, pela presença de sinais característicos de seus fragmentos e pela presença, na maioria das vezes, dos seus íons moleculares.

Tabela 10. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos 53a-k.

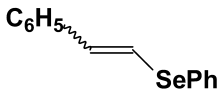
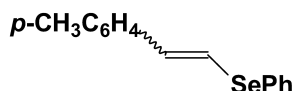
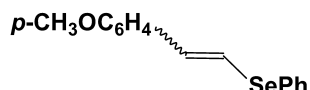
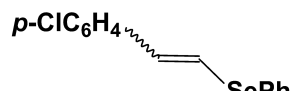
Compostos	IV ν (cm^{-1})		Massas (m/z) (intensidade relativa)
	Geral	C=C	
 <p>53a</p>	3052, 1473, 1433, 1017, 720, 690.	1573	51, 77, 103, 165, 179, 180 (100%), 307 (M^+), 308 ($M + 1$) 309 ($M + 2$), 310 ($M + 3$).

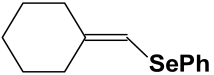
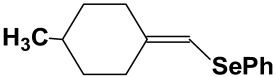
 <p>53b</p>	3043, 2987, 2914, 1506, 1431, 1325, 1176, 962, 730, 690.	1571	63, 90, 105, 118, 144, 157, 200, 224, 237, 281 (100%), 321 (M ⁺).
 <p>53c</p>	3050, 2931, 2831, 1604, 1504, 1249, 1172, 1033, 956, 732.	1465	51, 63, 77, 89, 118, 167, 195, 210 (100%), 337 (M ⁺), 338 (M + 1).
 <p>53d</p>	3051, 2950, 1487, 1265, 1091, 1012, 840, 734.	1573	51, 77, 102, 136, 179 (100%), 214, 343 (M ⁺), 344 (M + 1).
 <p>53e</p>	3435, 3058, 2918, 1433, 1269, 1016, 733.	1572	39, 41, 67, 77 (100%), 91, 104, 129, 172, 207, 301, 302 (M ⁺).
 <p>53f</p>	3054, 2985, 1427, 1266, 896, 739.	1573	39, 41, 67, 77 (100%), 95, 104, 129, 186, 207, 316 (M ⁺), 317 (M ⁺ , +1), 318 (M + 2).
 <p>53g</p>	3058, 2946, 1475, 1366, 1018, 732.	1573	29, 41, 57 (100%), 77, 91, 104, 129, 207, 356, 358 (M ⁺).
	3055, 2304, 1437, 1264, 1019, 896,	1573	51, 77, 102, 152, 178 (100%), 207, 241, 256,

53h	729, 468. 1573		383, 384, 385, 386 (M ⁺).
 53i	3055, 2954, 2869, 1465, 1296, 1180, 956, 732.	1573	27, 41, 51, 67, 77, 117 (100%), 207, 274 (M ⁺), 275 (M + 1), 276 (M + 2).
 53j	3054, 2343, 1433, 1265, 740.	1573	28, 41 (100%), 69, 91, 131, 207, 274 (M ⁺), 275 (M + 1).
 53k	3062, 2954, 2916, 1450, 1373, 1172, 964, 732, 694.	1573	29, 41 (100%), 55, 69, 95, 109, 117, 207, 370 (M ⁺), 271 (M + 1), 372 (M + 2).

Conforme mostrado para os teluretos vinílicos, apresentaremos na seqüência os dados espectrais de infravermelho e massas para os análogos de selênio.

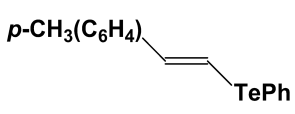
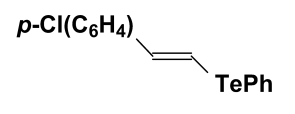
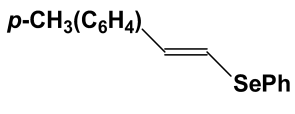
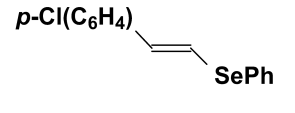
Tabela 11. Dados de espectrais de infravermelho e massas dos selenetos vinílicos 54a-f.

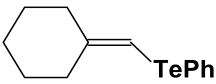
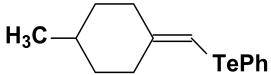
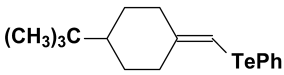
Compostos 54a-e	IV ν (cm^{-1})		Massa (m/z) (intensidade relativa)
	Geral	C=C	
 54a	3056, 3023, 2921, 2842, 1597, 1494, 1475, 1437, 1218, 1175, 1070, 1021, 943, 834, 801, 727.	1577	51, 65, 77, 91, 102, 154, 157, 159, 258 (M -2), 259 (M -1), 260 (M ⁺).
 54b	3051, 3022, 2951, 2830, 1480, 1461, 1188, 1100, 800, 750, 700, 500.	1580	51, 65, 77, 78, 89, 91, 102, 115, 169, 179, 182, 193, 194, 259, 272 (M -1), 273 (M ⁺), 274 (M +1).
 54c	3051, 2931, 2833, 1508, 1251, 1176, 1031, 875.	1604	44, 51, 77, 102, 103, 146, 288, (M -1).
 54d	3050, 3020, 2375, 1950, 1890, 1800, 1740, 1690,	1590	51, 77, 115, 136, 165, 167, 169, 179, 182, 203, 214, 215, 216, 259, 292, 293,

54d	1610, 1500, 1480, 1430, 1075, 1015, 1000, 950, 730, 640.		294 (M -2), 295 (M -1), 296 (M ⁺).
 54e	3055, 2931, 2854, 1704, 1434, 1180, 1118, 879, 740.	1573	55, 67, 77, 91 (100%), 115, 129, 143, 157, 171, 250 (M -2), 251 (M -1), 252 (M ⁺).
 54f	3064, 2923, 1471, 1433, 1066, 1018, 961, 665.	1569	51, 77, 107, 201, 215, 266 (M +1).

Alguns dos compostos foram submetidos a análises elementares, sendo que os respectivos dados encontram-se a seguir (Tabela 12).

Tabela 12. Dados de análise elementar de alguns compostos obtidos pela metodologia 1.

Compostos	Análise Elementar	
	Experimental; (Teórico)	
	C (%)	H (%)
<p><i>p</i>-CH₃(C₆H₄) </p> <p>53b</p>	56,01(55,97)	4,19 (4,35)
<p><i>p</i>-Cl(C₆H₄) </p> <p>53d</p>	49,15 (49,13)	3,13 (3,24)
<p><i>p</i>-CH₃(C₆H₄) </p> <p>54b</p>	65,94 (66,07)	5,12 (5,28)
<p><i>p</i>-Cl(C₆H₄) </p> <p>54d</p>	57,55 (57,26)	4,16 (3,78)

 53e	52,18 (52,07) 5,34 (5,38)
 54f	52,74 (53,57) 5,45 (5,78)
 54g	56,68 (57,36) 6,57 (6,80)

4.2.6. Preparação de Dicloreto de Diorganoílo de Telúrio (IV), 55a-c.

Compostos orgânicos de telúrio fazem parte de uma classe de espécies muito importantes, que despertam, também, um interesse intrínseco na elucidação de suas estruturas moleculares e supramoleculares. Recentemente, estes compostos foram utilizados em estudos de atividades biológicas com enzimas do tipo cisteína-protease⁹⁶. No entanto, as informações estruturais e propriedades de blindagem são importantes para o entendimento de sua ação em um sistema biológico.

Dicloreto de diorganoílo de telúrio, espécies de telúrio (IV), pertencem a uma das maiores classes de haletos de diorganoílo de telúrio, pois são preparados por uma grande variedade de métodos e suas estruturas podem ser facilmente caracterizadas por determinações através de difração de raio-X. Este estudo estrutural tem evidenciado interessantes características sobre a forma poliédrica de coordenação do telúrio e seu arranjo supramolecular.⁹⁷ Algumas destas particularidades são provenientes de ligações secundárias adicionais do telúrio (IV). Estas ligações podem se formar devido a interações intermoleculares do telúrio com

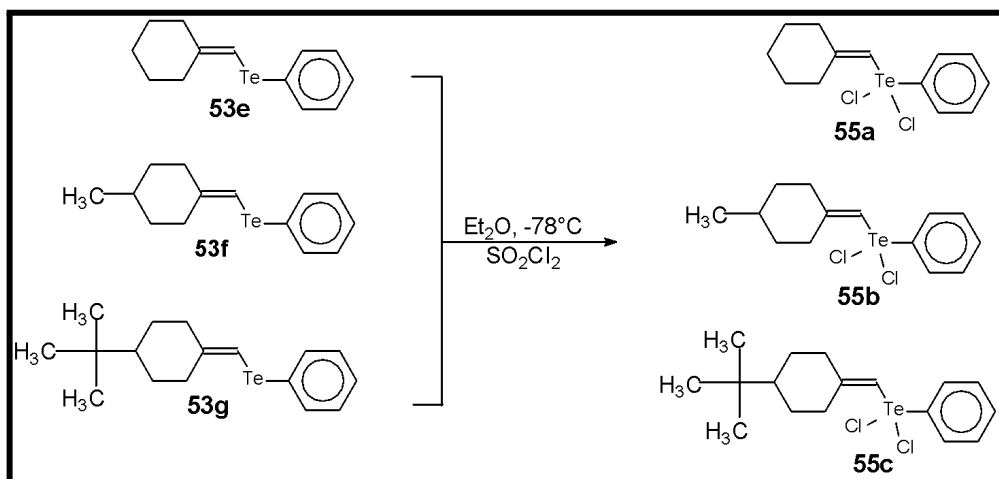
⁹⁶ Albeck, A.; Weitman, H.; Sredni, B.; Albeck, M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1704.

⁹⁷ Zukerman-Schpector, J.; Haiduc, I. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2001**, 171, 73.

átomos de halogênios (Cl), oxigênio ou outros átomos doadores de elétrons de moléculas adjacentes.

Recentemente, foi relatada a estrutura cristalina do [(*E*)-2-cloro-1-vinil-cicloexanol] (4-metoxi-fenil) Te (IV), como um interessante caso de polimorfismo conformacional.⁹⁸

Após a obtenção dos compostos sintetizados pela metodologia 1, escolhemos 3 exemplos de teluretos vinílicos, derivados de cetonas cíclicas, para proceder a transformação destes em seus correspondentes dicloretos de Te (IV). Escolhemos os teluretos vinílicos **53e-g**, devido ao fato de não existir outros relatos de suas sínteses, até o momento, e por representarem exemplos interessantes desta classe vinílica, para a respectiva transformação em espécies de diorganoil Te (IV), (Esquema 54).

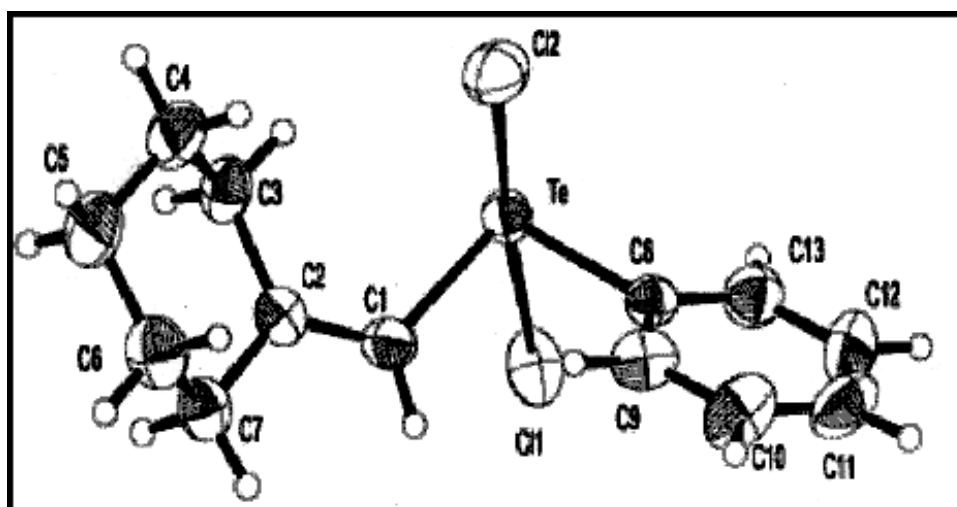


Esquema 54. Preparação dos dicloretos de diorganoil Te (IV).

Após termos adicionado o reagente halogenante, cloreto de sulfurila, (Esquema 54), em éter etílico, atmosfera de argônio e à temperatura de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a reação extraída com éter etílico, obteve-se um resíduo preto. Este resíduo foi

⁹⁸ Veja-Tejido, M.; Zukerman-Schpector, J.; Camillo, R. L.; Caracelli, I.; Stefani, H. A.; Chieffi, A.; Comasseto, J. V. Z. *Kristallogr.* **2003**, 218, 636.

purificado em coluna flash (hexano/acetato de etila 10%) e após, foi submetido à recristalização em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ na proporção 1:1 em um recipiente fechado, com aproximadamente 2ml da mistura $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ para cada 0,5 mmol do dicloreto. Procedeu-se da mesma maneira para os três dicloretos sintetizados, porém ao evaporar o solvente, com o passar de 20 dias, obtivemos monocristais de alta simetria apenas para os compostos **55a**⁹⁹ e **55b**. O composto **55c** também cristalizou, porém apresentou falhas em sua estrutura cristalina, não sendo possível sua análise por difração de raio-X. Os compostos **55a-b** foram submetidos à difração de raio-X e pode-se verificar de maneira exata, sua estrutura conformacional espacial. Nas Figuras 8 e 9 podem-se verificar as imagens espaciais dos compostos **55a** e **55b** respectivamente.



⁹⁹ Tejjido, M. V.; Schpector, J. Z.; Ventura, O. N.; Camillo, R. L.; Caracelli, I.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L.; Silveira, C. C. Z. *Kristallogr.* **2004**, 219, 652-658.

Figura 8. Imagem da estrutura espacial do composto 55a, submetido à difração de raio-X.

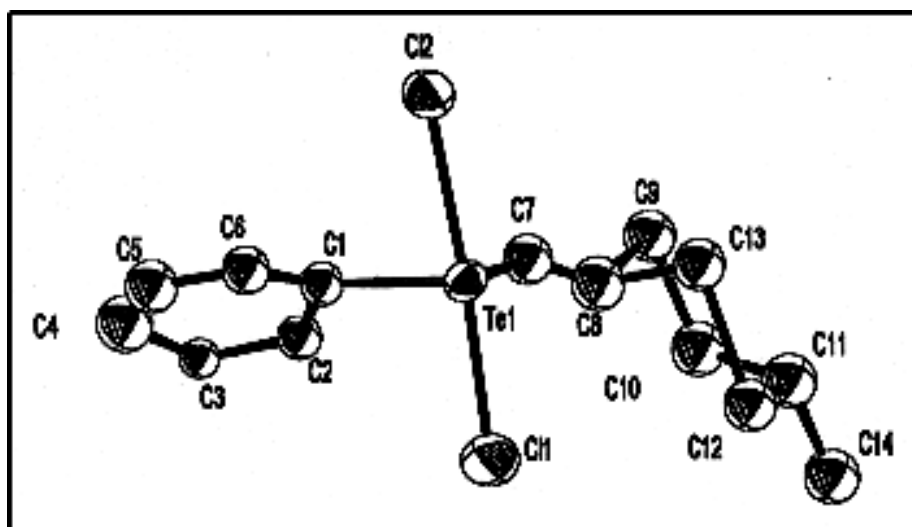


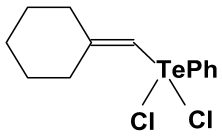
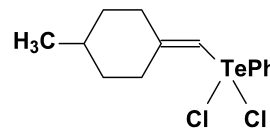
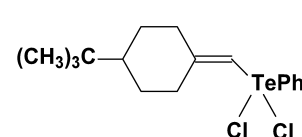
Figura 9. Imagem da estrutura espacial do composto 55b submetido à difração de raio-X.

4.2.7. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz) dos Dicloretos de Diorganoil Telúrio (IV)

Os compostos **55a-c**, antes de serem submetidos às cristalizações, foram analisados devidamente por análises de RMN ^1H e ^{13}C , onde se constatou os seus deslocamentos químicos (Tabela 13).

Comparativamente com os seus respectivos precursores de Te (II), os compostos **55a-c** apresentaram deslocamentos químicos semelhantes, porém todos os sinais foram deslocados para campo mais baixo nos espectros de RMN ^1H , devido à presença dos dois átomos de Cl ligados ao telúrio. Esta diferença de deslocamento químico foi mais pronunciada nos sinais dos hidrogênios vinílicos, chegando a aproximadamente 0,6 ppm.

Tabela 13. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (50 MHz) dos dicloretos de diorganoil Telúrio (IV) 55a-c.

Compostos 55a-c	RMN ¹ H (CDCl ₃ /TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ¹³ C (CDCl ₃ /TMS) δ (ppm); J (Hz)
 <p>55a</p>	δ 1,62-1,64 (m, 2H), 1,71-1,73 (m, 2H), 1,80-1,82 (m, 2H), 2,39-2,41 (m, 2H), 2,57-2,59 (m, 2H), 6,92 (s, 1H), 7,51-7,54 (m, 3H), 8,15-8,17 (m 2H).	δ 25,35, 27,31, 27,88, 37,30, 37,42, 119,30, 129,90, 130,79, 136,36, 136,54, 159,65.
 <p>55b</p>	δ 0,95 (d, J=6,0, 3H), 0,99-1,38 (m, 2 H), 1,56-1,67 (m, 1H), 1,88-1,94 (m, 2H), 2,38-2,53 (m, 3H), 2,71-2,79 (m, 1H), 6,94 (s, 1H), 7,50-7,55 (m, 3H), 8,12-8,17 (m, 2H).	δ 21,25, 31,40, 35,13, 35,68, 36,64, 119,15, 129,85, 131,50, 133,22, 159,50.
 <p>55c</p>	δ 0,87 (s, 9H), 1,23-1,29 (m, 3H), 1,95-2,00 (m, 2H), 2,38-2,48 (m, 3H), 2,76-2,82 (m, 2H), 6,91 (s, 1H), 7,49-7,51 (m, 3H), 8,12-8,14 (m, 2H).	δ 27,61, 28,28, 28,93, 32,34, 36,24, 36,62, 118,55, 129,67, 131,33, 133,21.

4.2.8. Síntese de Telurofosfinóxidos visando a Obtenção de Teluretos Vinílicos.

Dando continuidade ao estudo da reatividade de telurofosfinóxidos frente a condições de reação do tipo Wittig, visando a obtenção de teluretos vinílicos de um modo diastereosseletivo, desenvolvemos a síntese de cinco diferentes alquiltelurofosfinóxidos (Figura 10).

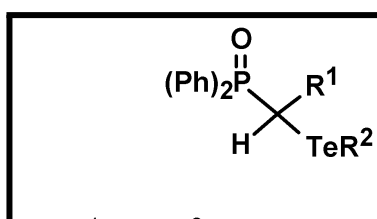
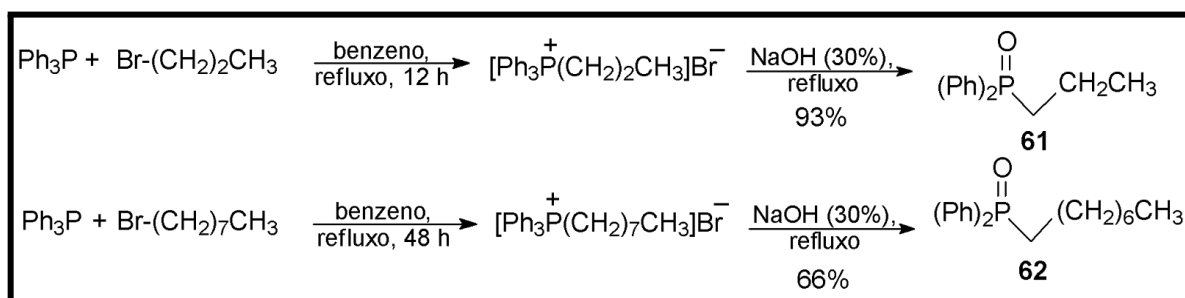


Figura 10. Alquiltelurofosfinóxidos sintetizados.

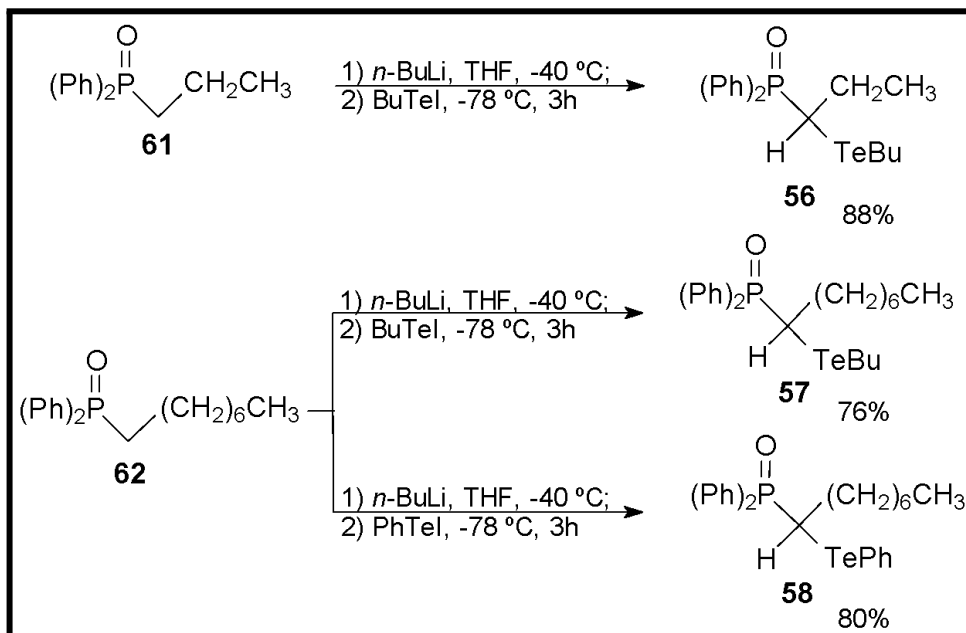
De maneira similar à preparação dos fosfinóxidos discutidos anteriormente, resolvemos verificar a influência de diferentes grupamentos alquílicos, assim como etil e heptil, em posição β -Te (compostos **56** e **58**), assim como diferentes grupamentos ligados em posição α -Te (compostos **57** e **59**).

Para a síntese dos compostos **56** e **57** resolvemos, primeiramente, sintetizar os seus precursores na forma de sais de fosfônio, seguido de uma oxidação destes, com NaOH 30% em refluxo, obtendo-se então, os seus respectivos alquiltelurofosfinóxidos (Esquema 55).



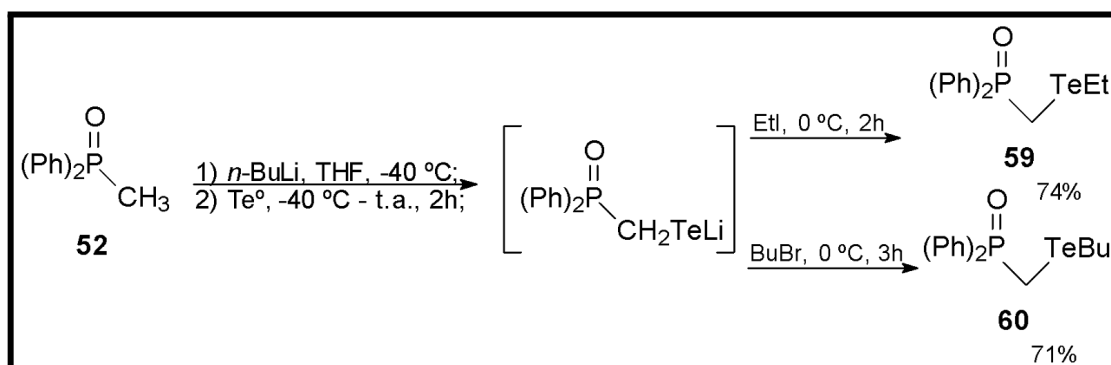
Esquema 55. Preparação dos alquiltelurofosfinóxidos 61 e 62 via sais de fosfônio.

De posse dos precursores intermediários **61** e **62**, seguiu-se a reação com *n*-BuLi, para a desprotonação dos CH_2 vizinhos ao fósforo e, posteriormente, a captura do ânion formado com iodeto de butiltelurenila (ou iodeto de feniltelurenila para **58**) gerado *in situ* (Esquema 56).



Esquema 56. Preparação dos telurofosfinóxidos 56-58.

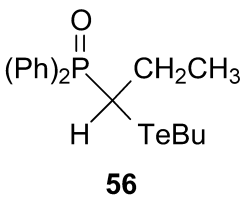
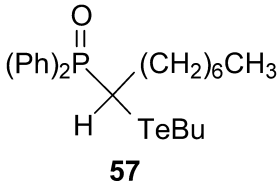
Para a síntese dos compostos **59** e **60** utilizamos o mesmo precursor metildifenilfosfinóxido **52**, utilizado anteriormente. Optamos, neste caso, pela inserção direta de telúrio metálico, previamente ativado por uma hora a $100\text{ }^\circ\text{C}$, ao organolítio derivado de **52**, formando um intermediário nucleofílico que, após, foi capturado com o haleto correspondente (Esquema 57).

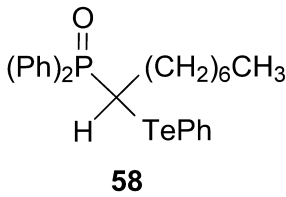
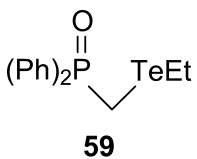
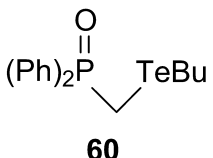


Esquema 57. Preparação dos telurofosfinóxidos 59 e 60.

Após termos feito as devidas purificações por recristalização dos fosfinóxidos **56-60**, caracterizando-os por RMN ^1H e ^{13}C , procedemos às reações do tipo Wittig. Porém, obtivemos resultados bastante insatisfatórios, detectando-se quantidades muito pequenas dos correspondentes teluretos vinílicos. Os dados espectrais de RMN de ^1H e ^{13}C dos telurofosfinóxidos **56-60** encontram-se a seguir (Tabela 14).

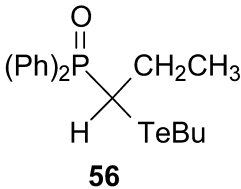
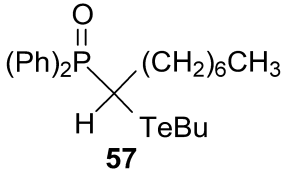
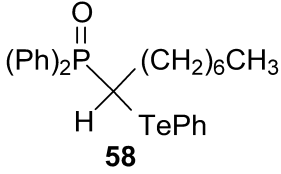
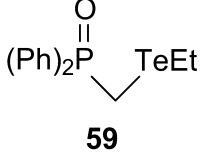
Tabela 14. Dados espectrais de RMN ^1H (200 MHz) e ^{13}C (100 MHz) dos telurofosfinóxidos 56-60.

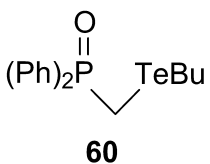
Compostos 56-60	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 <p style="text-align: center;">56</p>	0,85 (t, $^1J=7,3$, 3H), 1,19-1,37 (m, 3H), 1,55-1,70 (m, 2H), 1,77-1,89 (m, 4H), 2,65-2,75 (m, 2H), 3,48-3,54 (m, 1H), 7,42-7,50 (m, 6H), 7,77-7,9 (m, 4H).	4,91, 4,92, 13,11, 18,05, 24,67, 33,49, 9,98 (d, $^1J_{\text{P-C}}=68$), 128,08 (d, $^2J_{\text{P-C}}=11,3$), 128,27 (d, $^2J_{\text{P-C}}=11,3$), 130,85 (d, $^3J_{\text{P-C}}=8,4$), 131,05 (d, $^3J_{\text{P-C}}=8,4$), 131,24 (d, $^4J_{\text{P-C}}=2,8$), 131,30 (d, $^4J_{\text{P-C}}=2,1$), 131,33 (d, $^1J_{\text{P-C}}=94,6$), 133,07 (d, $^1J_{\text{P-C}}=101,7$).
 <p style="text-align: center;">57</p>	0,7-0,9 (m, 6H), 1,1-1,35 (m, 11H), 1,4-1,6 (m, 2H), 1,65-1,9 (m, 3H), 2,5-2,85 (m, 2H), 3,15-3,3 (m, 1H), 7,3-7,5 (m, 6H), 7,75-7,95 (m, 4H).	5,33, 5,34, 13,55 (d, $^1J_{\text{P-C}}=69,23$), 20,64 (d, $^2J_{\text{P-C}}=67,81$), 22,41, 24,74, 28,71 (d, $^3J_{\text{P-C}}=12,71$), 29,96, 30,10 (d, $^4J_{\text{P-C}}=11,30$), 31,53, 33,41, 128,12 (d, $^2J_{\text{P-C}}=12$), 128,38 (d, $^2J_{\text{P-C}}=11,3$), 130,04 (d, $^3J_{\text{P-C}}=8,47$),

		131,18 (d, $^3J_{P-C} = 8,47$), 131,27 (d, $^4J_{P-C} = 2,82$), 132,14 (d, $^1J_{P-C} = 92,9$), 133,74 (d, $^1J_{P-C} = 102,4$).
 <p style="text-align: center;">58</p>	0,83 (t, $^1J = 7$, 3H), 1,05-1,4 (m, 10H), 1,4-1,5 (m, 1H), 1,6-1,9 (m, 3H), 3,44-3,46 (m, 1H).	13,90, 22,39, 28,66 (d, $^3J_{P-C} = 14,83$), 28,70 (d, $^1J_{P-C} = 67,81$), 28,90 (d, $^2J_{P-C} = 21,19$), 29,82 (d, $^4J_{P-C} = 10,59$), 30,20, 31,48, 112,10 (d, $^4J_{P-C}$ $= 2,82$), 128,17 (d, $^2J_{P-C}$ $= 12,71$), 128,45 (d, $^2J_{P-C}$ $= 11,30$), 128,88, 131,04 (d, $^3J_{P-C} = 8,47$), 131,27 (d, $^3J_{P-C} = 17,66$), 131,74 (d, $^1J_{P-C} = 80,53$), 131,40, 133,28 (d, $^1J_{P-C} = 103,13$), 140,22.
 <p style="text-align: center;">59</p>	1,48 (t, $^1J = 7,45$ 3H), 2,66 (q, $^1J = 7,3$ 2H), 3,29 (d, $^1J =$ 2H), 7,36-7,5 (m, 6H), 7,75-7,90 (m, 4H).	-3,6 (d, $^1J_{P-C} = 69,23$), -2,77, 16,58, 132,5 (d $^1J_{P-C}$ $= 101,72$), 127,8 0 (d, $^2J_{P-C}$ $= 12,09$), 130,3 (d, $^3J_{P-C}$ $= 9,18$), 131,10, (d, $^4J_{P-C}$ $= 2,86$).
 <p style="text-align: center;">60</p>	0,83 (t, $J = 7,2$ 3H), 1,1-1,34 (m, 2H), 1,5-1,7 (m, 2H), 2,68 (t, $J = 7,4$, 2H), 3,25 (d, $J =$ 7,6, 2H) 7,4-7,85 (m, 10H).	

Os telurofosfinóxidos **56-60** foram submetidos também a análises espectrais de massas e infravermelho; seus dados encontram-se a seguir (Tabela 15).

Tabela 15. Dados espectrais de infravermelho e massas dos fosfinóxidos 56-60.

Compostos 56-60	IV ν (cm^{-1})		Massas (m/z) (Intensidade Relativa)
	Geral	P=O	
 <p>56</p>	33051, 2979, 2910, 1430, 1122, 740, 688, 528.	1180	51, 77, 105, 125, 152, 183, 201, 230 (100%), 358, 414, 430 (M^+).
 <p>57</p>	3053, 2954, 2916, 1473, 1118, 736, 740, 541.	1170	51, 77, 103, 149, 183, 201 (100%), 227, 358, 414.
 <p>58</p>	3053, 2920, 2850, 1436, 1116, 898, 717, 551, 520.	1174	51, 77 (100%), 154, 207, 231, 284, 355, 406.
 <p>59</p>	3030, 2964, 2916, 2808, 1479, 1474,	1200	51, 77, 91, 201, 215 (100%), 345, 373 ($M - 1$), 374 (M^+), 375 ($M + 1$).

	1348, 983,	
	815.	
	3051, 2960,	1193
 <p>60</p>	2927, 1436,	
	1265, 1120,	
	742, 572.	

4.3. METODOLOGIA 2: SÍNTESE DE CALCOGENETOS DE BIS-VINILA VIA CALCOGENO BIS-(METILDIFENILFOSFINÓXIDOS)

4.3.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida:

Visando a síntese de calcogenetos de bis-vinila, empregando como materiais de partida espécies de calcogeno bis-(difenilmetilfosfinóxidos), compostos desconhecidos antes da elaboração desta tese, começamos nosso estudo em busca de um fosfinóxido altamente reativo e versátil do tipo mostrado a seguir (Figura 11), onde X poderia ser igual a Cl, Br, I ou OTs.

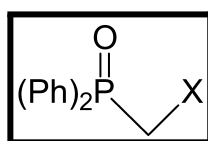
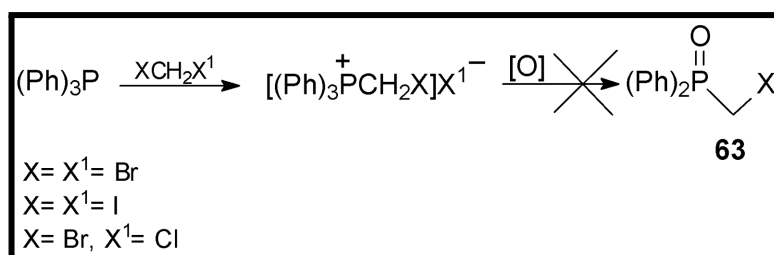


Figura 11. Modelo de fosfinóxido desejado.

Estes compostos, frente a condições de reação do tipo SN_2 , com reagentes calcogenodineofílicos (Na_2Y ; $Y = S, Se, Te$), formariam os respectivos calcogeno

bis-(difenilmetilfosfinóxidos), que por sua vez, frente a condições de reação do tipo Wittig, formariam os derivados calcogenetos de bis-vinila.

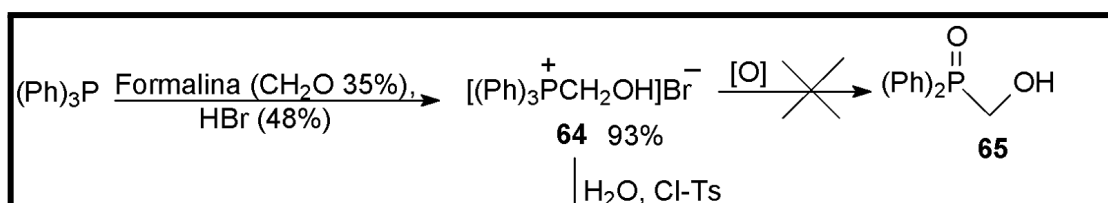
Nosso estudo começou de maneira similar à metodologia 1, apresentada anteriormente, partindo-se de sais de fosfônio específicos, os quais seriam, posteriormente, oxidados aos respectivos difenilfosfinóxidos (Esquema 58).



Esquema 58. Tentativa de obtenção de um halogenofosfinóxido 63.

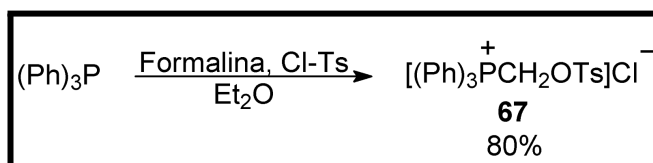
Porém, não obtivemos sucesso neste procedimento, pois na etapa de oxidação, os sais de fosfônio não foram estáveis, se decompondo, na maioria das vezes, ao metildifenilfosfinóxido **52**. Testaram-se diversas condições para proceder estas oxidações: NaOH (porcentagens variadas entre 1-30%; temperaturas variadas entre 0-100 °C), H₂O₂ (concentrações variadas entre 1-30 V; temperaturas variadas 0-26 °C).

Após inúmeras tentativas de oxidação destes sais de fosfônio e, não obtendo-se os compostos esperados, foram testados outros procedimentos para a obtenção de um sal de fosfônio do tipo **64**, com um grupamento OH em posição α ao átomo de fósforo (Esquema 59), que após uma devida oxidação, levaria ao respectivo hidroximetildifenilfosfinóxido **65**, o qual seria tosilado posteriormente, resultando no fosfinóxido **66**, com um ótimo grupo abandonador frente a reações de SN₂. Foi realizada a tosilação do sal de fosfônio **64**, em meio aquoso, para a obtenção do composto **67**, que após oxidação poderia formar, também, o fosfinóxido **66**. Lamentavelmente, as tentativas de oxidação destes compostos aos respectivos fosfinóxidos não foram viáveis devido, à total decomposição destes materiais (Esquema 59).



Esquema 59. Tentativa de obtenção dos fosfinóxidos 65 e 66 via sais de fosfônio.

A reação de trifetilfosfina com formalina em meio de HBr (48%) funcionou muito bem, levando a **67** como um sólido branco cristalino, de ponto de fusão 204-206 °C (literatura¹⁰⁰ = 203-204 °C). Porém, na etapa de oxidação, o sal **67** se decompôs totalmente em trifetilfosfina. Em uma outra tentativa, reagimos trifetilfosfina, formalina e cloreto de tosilato, sob refluxo de éter dietílico. Obtivemos o sal **67** tosilado em 80% de rendimento em uma única etapa, sem necessidade de passar pelo sal **64** (Esquema 60).



Esquema 60. Obtenção do sal de fosfônio tosilado 67.

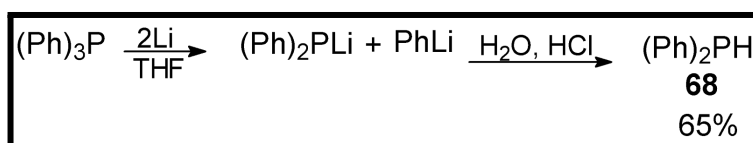
De posse do composto **67** resolvemos testar sua reatividade frente à reação com Na₂S em DMF, não se obtendo o respectivo sal do sulfeto bis-(metiltrifetilfosfônio), o qual poder-se-ia testar em reações do tipo Wittig, comparativamente às espécies de fosfinóxidos.

¹⁰⁰ Seyferth, D.; Heeren, J. K.; Singh, G. *J. Organometal. Chem.* **1966**, 5, 267.

Constatando-se, após várias tentativas, que não estávamos chegando aos resultados esperados, resolvemos deixar os sais de fosfônio de lado e começar a trabalhar com espécies de fosfinas, de certo modo, oxidativamente mais reativas.

Estas espécies de difenilfosfinas já são bastante conhecidas e podem ser sintetizadas de diversas formas, partindo-se de trifenilfosfina na maioria das vezes.

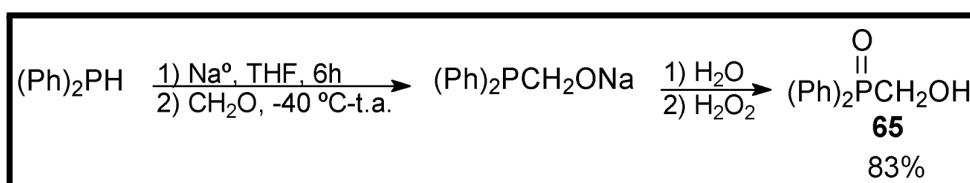
Clivando-se trifenilfosfina com Li⁰ ou Na⁰ em THF, obtém-se, após uma devida extração e destilação horizontal, um óleo límpido, transparente, de odor bastante irritante, a hidrogenodifenilfosfina [(Ph)₂PH] **68**,¹⁰¹ (Esquema 61).



Esquema 61. Clivagem da trifenilfosfina para obtenção de hidrogenodifenilfosfina.

Após algumas comparações das metodologias existentes para a obtenção da (Ph)₂PH e (Ph)₂PM (M= Li⁰, Na⁰ e K⁰), optamos pela que utiliza Na⁰ em ambas etapas, por apresentar uma reatividade satisfatória e por possuímos em nosso laboratório em maior quantidade.

Com a preparação do ânion [(Ph)₂P⁻Na⁺], em THF, sob atmosfera de argônio, adicionou-se *p*-formaldeído sólido, a temperaturas de -40-0 °C, para, após a devida oxidação, obtermos o composto **65** (Esquema 62).

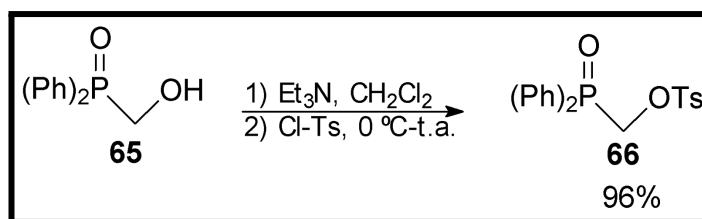


Esquema 62. Obtenção do hidroximetilfosfinóxido 65.

¹⁰¹ Wittenberg, D.; Gilman, H. *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1063.

O composto **65** foi obtido como um sólido branco de ponto de fusão 138-139 °C (literatura,¹⁰² 136-137 °C), após recristalização numa mistura de acetato de etila/hexano (1/ 9).

O hidroximetildifenilfosfinóxido **65**, após caracterização por RMN ¹H e ¹³C, foi facilmente transformado no seu derivado tosilato **66**, após o tratamento com Et₃N e Cl-Ts em CH₂Cl₂ (Esquema 63).



Esquema 63. Obtenção do tosilato **66**.

O composto **66** foi obtido em 96% de rendimento por esta metodologia, sendo um sólido branco de ponto de fusão 115-117 °C (literatura,¹⁰³ 118-120 °C) após recristalização em uma mistura de CH₂Cl₂/hexano (1: 9).

Tkachenko e colaboradores,¹⁰⁴ no “Instituto de Substâncias Fisiologicamente Ativas”, Chernogolovka (USSR), estudaram a influência do grupo abandonador (nucleofuga) na reatividade de halogenometildifenilfosfinóxidos e verificaram que a reatividade destas espécies não pode ser simplesmente explicada pelos conceitos convencionais de eletronegatividade, polarizabilidade e energia de ligação C-X (X= Cl, Br, I ou OTs). Nenhum destes parâmetros é criterioso o suficiente para prever a nucleofugacidade. Pode ser observado, em casos raros, que a reatividade de brometos é maior que de iodetos, em reações de substituição nucleofílica, para substratos alifáticos, em sistemas do tipo metanossustituídos (R-CH₂-X).

¹⁰² Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 20, 724.

¹⁰³ Tkachenko, S. E.; Yarkevich, A. N.; Timofeev, S. V.; Tsvetkov, E. N. *J. Gen. Chem. USSR* (Engl. Transl.), **1988**, 58, 465.

¹⁰⁴ Tkachenko, S. E.; Yarkevich, A. N.; Timofeev, S. V.; Tsvetkov, E. N. *J. Gen. Chem. USSR* (Engl. Transl.), **1988**, 58, 465.

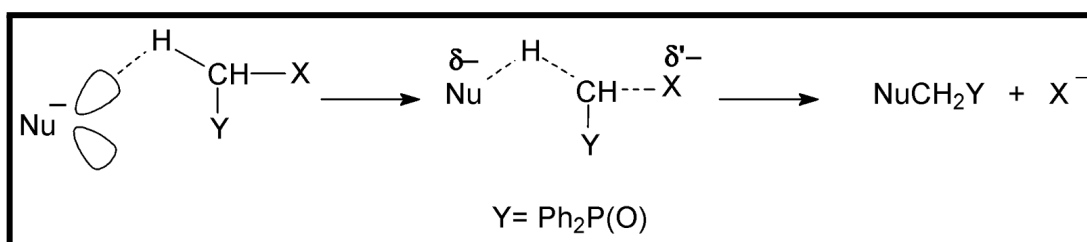
Para compostos alifáticos do tipo R-CH₂-X o mecanismo para a substituição nucleofílica está baseado em uma ionização preliminar do substrato. No entanto, para compostos do tipo (Ph)₂P(O)CH₂-X (X= Cl, Br, I ou OTs), este não é o mecanismo mais provável, devido às fortes propriedades eletro-aceptoras do grupamento difenilfosfinil [(Ph)₂P(O)-].

Constatou-se que para compostos do tipo (Ph)₂P(O)CH₂-X (X= Cl, Br, I), a energia de ativação é relativamente alta para reações do tipo S_N2, apresentando um grande decréscimo na reatividade devido à presença do grupo fosforil em posição α ao centro da reação nucleofílica. Baseados em cálculos teóricos e experimentais, que relacionam as velocidades das reações de substituição nucleofílica e parâmetros de nucleofugacidade, o tosilato **66** apresentou-se como o mais reativo da série estudada por eles [(Ph)₂P(O)CH₂-X (X= Cl, Br, I ou OTs)].

As reações com os fosfinóxidos (Ph)₂P(O)CH₂-X (X= Cl, Br, I ou OTs) indicaram que o mecanismo de substituição nucleofílica, para estes compostos, é diferente do mecanismo padrão, em sistemas utilizando CH₃-X (X= Cl, Br, I ou OTs) como substratos.

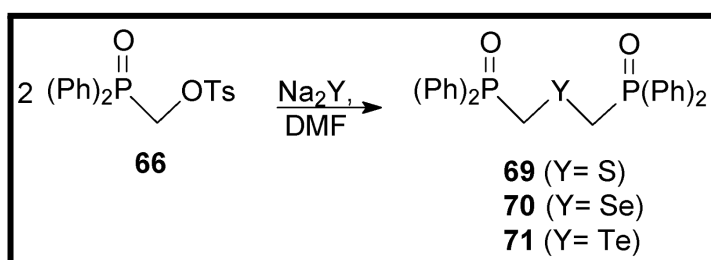
Um mecanismo alternativo foi proposto, onde ocorre um ataque inicial do nucleófilo a um hidrogênio do grupo CH₂, o qual possui uma acentuada acidez, ao invés do ataque direto ao carbono.

A polarização da ligação C-H, com a influência do nucleófilo, leva a formação de um estado de transição “carbanionóide” com ângulos maiores entre os grupamentos volumosos. O efeito estérico do “leaving group” favorece a formação deste estado de transição. A reação do nucleófilo com o orbital σ_{CX}^{*}, a acentuada eletrofilicidade do carbono, resultado da polarização C-H, e a formação do estado de transição, levam à saída do grupo abandonador (X⁻) e à formação do produto da reação (Esquema 64). Todas as etapas deste processo ocorrem de maneira sincronizada.



Esquema 64. Mecanismo proposto de reação S_N2 para compostos contendo grupo difenilfosfinil no carbono do sítio ativo da reação.

Após termos obtido o tosilato **66** em rendimento bastante superior ao encontrado na literatura, e conhecendo um pouco mais sobre a sua reatividade em reações de S_N2 , iniciamos os estudos para a preparação de espécies inéditas de calcogeno-bis-(difenilmetilfosfinóxidos), como demonstrado a seguir (Esquema 65). Estas espécies podem ser consideradas materiais de partida para os correspondentes calcogenetos de bis-vinila, frente a condições de reação do tipo Wittig.



Esquema 65. Obtenção dos calcogeno bis-(difenilmetilfosfinóxidos) 69-71.

4.3.2. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz), dos fosfinóxidos 65 e 66

O composto **65** foi caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C , como pode ser observado nas Figuras 12 e 13, respectivamente. No espectro de RMN ^1H podemos verificar, nitidamente, os sinais dos hidrogênios do CH_2 α -P, δ 4,38 ppm (s, 2H); em 5,64 ppm aparece um pequeno sinal do hidrogênio do OH (s largo, 1H) e na região dos hidrogênios aromáticos, dois multipletos, 7,37-7,50 ppm (m, 6H) e 7,71-7,76 ppm (m, 4H) (Figura 12).

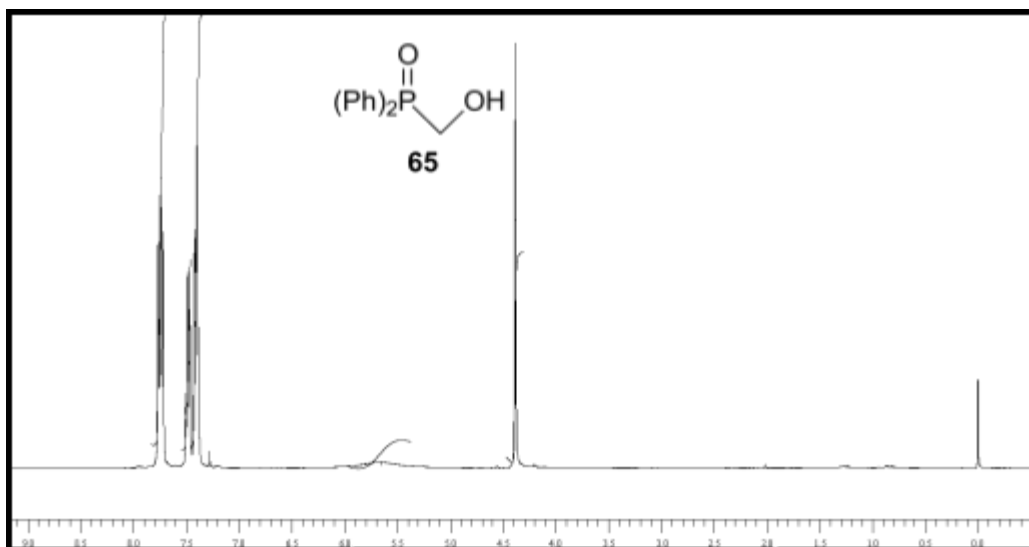


Figura 12. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 65.

No espectro de RMN ^{13}C (100 MHz), (Figura 13), pode-se verificar facilmente todos os sinais referentes aos carbonos, com seus desdobramentos para dubletos devido ao acoplamento C-P. Em 60,93 ppm podemos notar o sinal do CH_2 α -P (d, $^1J_{\text{C-P}} = 84,65$ Hz), enquanto que na região dos carbonos aromáticos evidencia-se, também, todos os sinais como sendo dubletos, podendo-se atribuir de maneira exata a ordem dos carbonos. Sendo que, quanto maior o valor da constante de acoplamento maior é a proximidade do carbono com o fósforo.

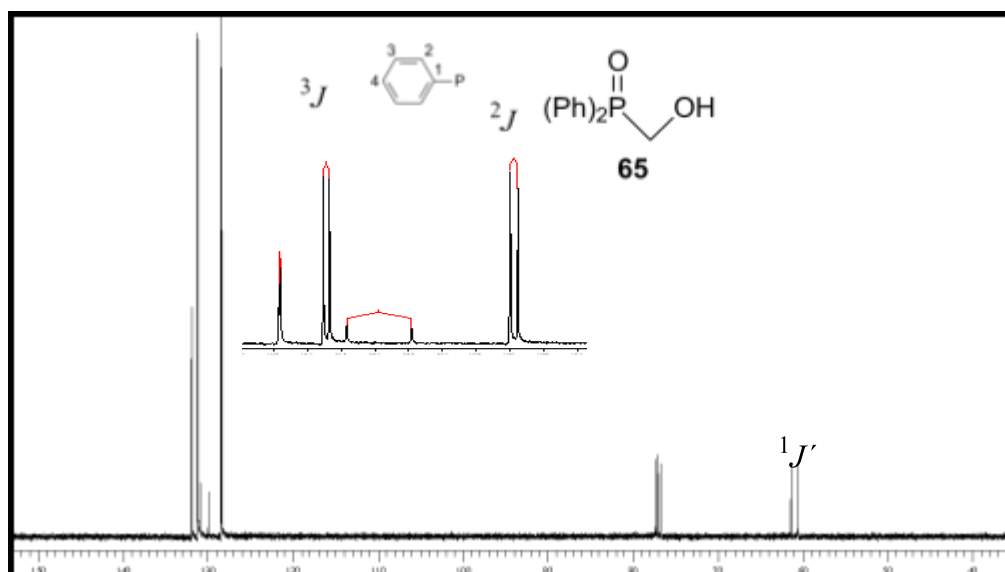


Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **65 e expansão da região aromática.**

O composto **65** possui constantes de acoplamento bem características, onde $^1J_{\text{C-P}} = 96,07$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 11,30$ Hz, $^3J_{\text{C-P}} = 9,18$ Hz, $^4J_{\text{C-P}} = 2,82$ Hz, correspondem aos carbonos aromáticos 1, 2, 3, 4, respectivamente, mostrado anteriormente (Figura 13).

O composto **66** foi caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C (Figuras 14 e 15), respectivamente. No espectro de RMN ^1H podemos verificar, nitidamente, os sinais dos hidrogênios da metila do grupamento tosila, δ 2,43 ppm (s, 3H). Em 4,62 ppm temos um dubleto referente aos hidrogênios do CH_2 α -P (d, $^1J_{\text{H-P}} = 7,16$ Hz), e na região dos hidrogênios aromáticos dois multipletos, 7,25-7,27 ppm (m, 2H) e 7,47-7,72 ppm (m, 12H), (Figura 14).

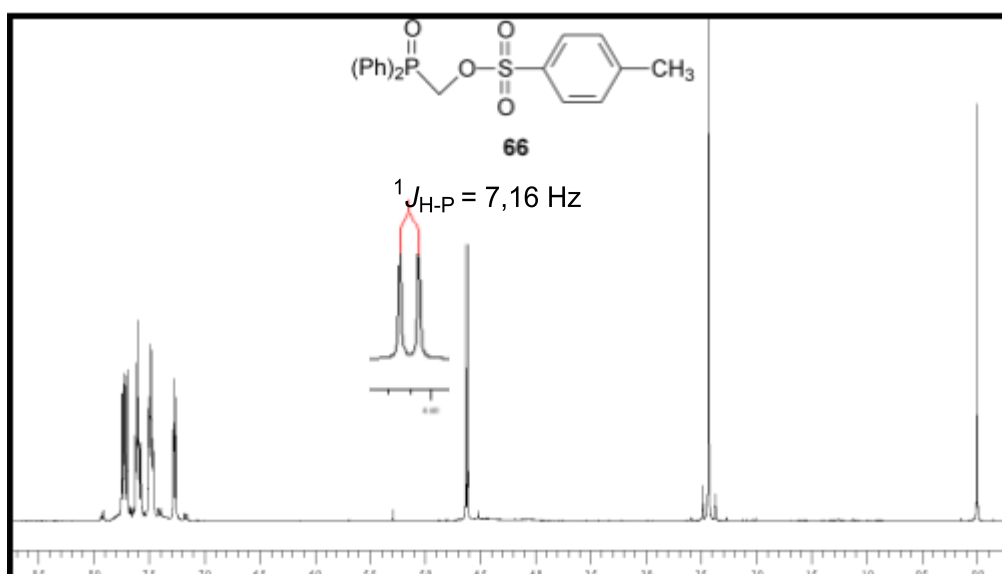


Figura 14. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **66.**

No espectro de RMN ^{13}C pode-se verificar os sinais referentes aos carbonos com seus desdobramentos para dubletos, devido ao acoplamento C-P. Em 64,41 ppm podemos notar o sinal do CH_2 α -P (d, $^1J_{\text{C-P}} = 82,30$ Hz), enquanto que na região dos carbonos aromáticos evidencia-se, também, todos os sinais como sendo dubletos, de maneira similar ao composto **65**, porém com constantes de acoplamento um pouco maiores (Figura 15).

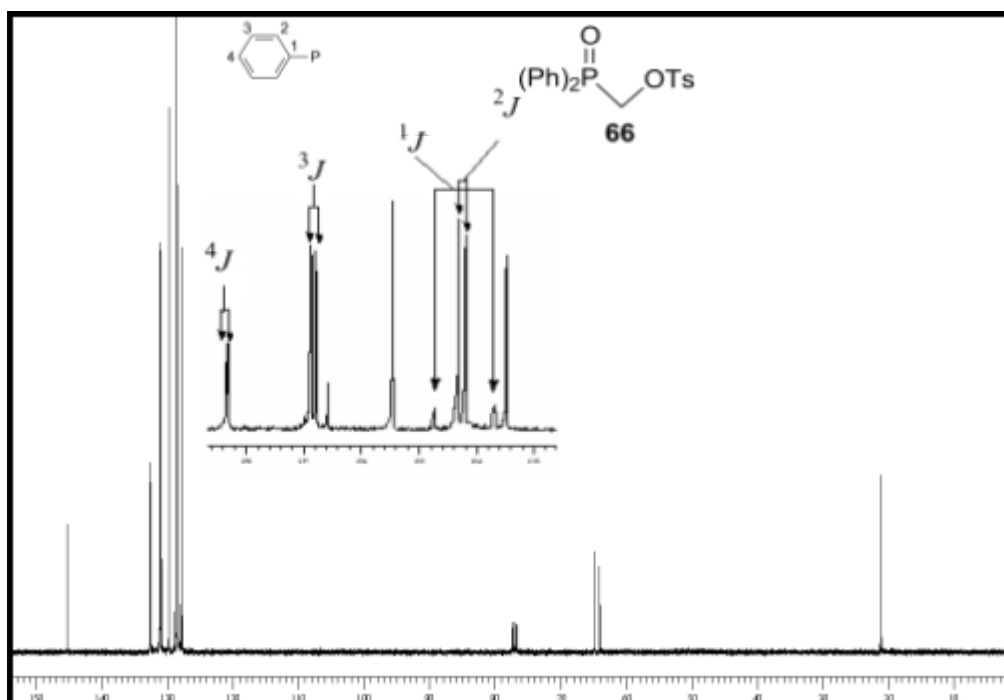


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **66**.

Os dados de espectroscopia de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) dos fosfinóxidos **65** e **66** são apresentados a seguir (Tabela 16).

Tabela 16. Dados Espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) dos fosfinóxidos **65 e **66**.**

Fosfinóxidos	RMN ¹ H (CDCl ₃ /TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ¹³ C (CDCl ₃ /TMS) δ (ppm); J (Hz)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \mathbf{65} \end{array}$	δ 4,38 (s, 2H), 5,64 (s, 1H, OH), 7,27-7,76 (m, 10H).	δ 60,93 (d, ¹ J _{P-C} = 84,06, CH ₂), 128,43 (d, ² J _{P-C} = 11,30), 130,45 (d, ¹ J _{P-C} = 96,07), 131,21 (d, ³ J _{P-C} = 10,59), 131,90 (d, ⁴ J _{P-C} = 2,82).
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{OTs} \\ \mathbf{66} \end{array}$	δ 2,43 (s, 3H), 4,62 (d, ¹ J _{P-H} = 7,2, 2H), 7,25-7,27 (m, 2H), 7,47-7,72 (m, 12H).	δ 21,25, 64,41 (d, ¹ J _{P-C} = 82,3, CH ₂), 127,91, 128,40 (d, ¹ J _{P-C} = 103,84), 128,48 (d, ² J _{P-C} = 12,71), 129,68, 130,80, 131,05 (d, ³ J _{P-C} = 9,89), 132,54 (d, ⁴ J _{P-C} = 2,82), 145,24.

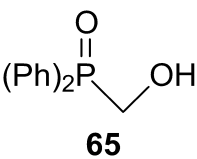
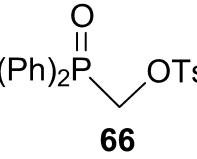
4.3.3. Discussão dos dados Espectrais de Infravermelho e Massas dos compostos 65 e 66.

Em relação à espectroscopia de infravermelho, os compostos **65** e **66** apresentam bandas referentes aos estiramentos das ligações C-H dos carbonos aromáticos na região de 3050 cm⁻¹ (Tabela 17). Além dessas bandas, podemos observar também as bandas relativas às ligações P=O (1250-1050 cm⁻¹) e P-CH₂ em torno de 1400 cm⁻¹. As bandas relativas às ligações P-C_{ar} para esses compostos aparecem nas regiões em torno de 1400 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹.

Os espectros de massas também confirmaram as estruturas destes compostos, pela constatação dos sinais dos respectivos íons moleculares e outros fragmentos característicos (Tabela 17).

Tabela 17. Dados espectrais de infravermelho e massas dos fosfinóxidos 65 e 66.

Compostos	IV v (cm ⁻¹)		Massas (m/z) (intensidade relativa)
	Geral	P=O	
65-66			

 <p>65</p>	3230 (OH),	1150.	45, 67, 79, 91,
	3050, 2900,		109, 124, 135,
	1600, 1505,		232, (M ⁺ , 100%),
	1490, 1250,		233 (M +1).
	1150, 1050,		
	750.		
 <p>66</p>	3050, 2920,	1200.	51, 65, 77, 91,
	1600, 1450,		152, 201 (100%),
	1390, 1200,		292, 307, 322,
	1000, 750.		356, 387 (M +1).

4.3.4. Discussão da Preparação do Sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) **69** e dos seus Derivados Sulfetos de Bis-Vinila

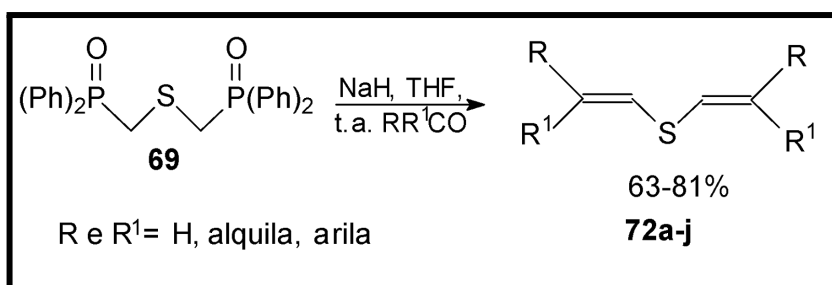
Os sulfetos fazem parte de uma classe de compostos de grande importância, seja ela biológica, ou em síntese orgânica.¹⁰⁵ Visando a obtenção de uma série desses compostos, o nosso estudo começou com a preparação do bis-fosfinóxido **69** (Esquema 66), acreditando-se que este seria o mais estável da série **69-71**, relacionado com a energia das ligações C-S, formadas após a reação de SN₂.

Procedemos a reação para a formação do composto **69**, reagindo 2 equivalentes do composto **66**, em DMF, à temperatura ambiente, com 1 equivalente de Na₂S sólido, obtido comercialmente. A reação ocorreu de forma lenta, levando aproximadamente 24 horas para a obtenção de 74% de **69**, restando ainda em torno de 25% do material de partida, detectado por RMN ¹H. Quando a reação foi realizada em temperaturas um pouco mais elevadas, 50-60 °C, a reação se completou entre 2-3 horas, rendendo 81% do composto e ainda material de partida, sem apresentar o aparecimento de outros subprodutos.

¹⁰⁵ Amosova, S. V.; Gostevskaya, V. I.; Afonin, A. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39 (5), 713.

O composto **69**, sólido branco, de ponto de fusão 149-150 °C, pode ser isolado por extração com H₂O/Acetato de etila e, recristalização com CH₂Cl₂/Et₂O (3:7), podendo ser purificado em coluna de sílica, usando uma mistura de hexano/acetato de etila (7:3) como eluente.

Após a caracterização do sulfeto **69** por RMN ¹H e ¹³C, realizou-se as reações do tipo Wittig, para a obtenção dos sulfetos de bis-vinila (Esquema 66).



Esquema 66. Obtenção dos sulfetos de bis-vinila **72a-j**.

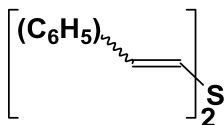
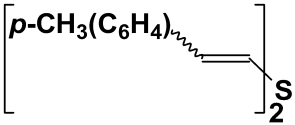
Realizamos a reação com o composto **69** em THF, à temperatura ambiente, utilizando dois equivalentes de NaH e, assim como foi realizado com os calcogenofosfinóxidos descritos anteriormente, utilizando benzaldeído como aldeído padrão. A reação ocorreu como planejávamos, obtendo-se o sulfeto de bis-vinila correspondente com bom rendimento (78%), preferencialmente de configuração **E/E**. Observou-se, também, no espectro de RMN ¹H, os sinais do isômero **Z/Z** em intensidades muito pequenas. A reação ocorreu de forma semelhante com diversos aldeídos aromáticos utilizados (Tabela 18, linha 2-4).

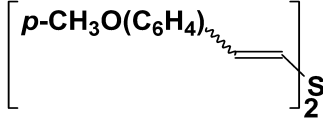
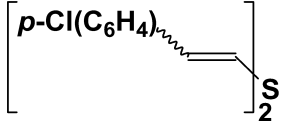
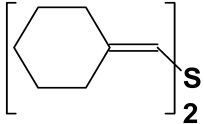
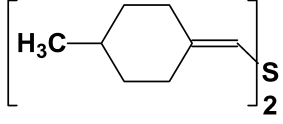
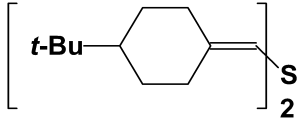
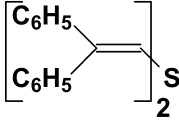
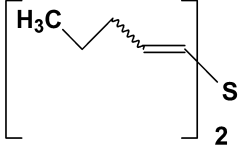
Além de aldeídos, decidimos proceder a reação com cetonas cíclicas, obtendo-se facilmente os sulfetos de bis-vinila trissubstituídos, espécies não produzidas pela maioria dos outros métodos descritos. O nosso primeiro exemplo estudado foi a reação com cicloexanona, obtendo-se o produto desejado e isolado em 71% de rendimento, após 24 horas de reação sob aquecimento brando (55 °C) em banho de óleo. O uso de uma pequena quantidade de HMPA como co-solvente foi testado, porém não alterou o resultado da reação. A base empregada também foi estudada, testando-se reações com LDA, NaH, *t*-BuOK, K₂CO₃, LiOEt, LiOMe, sendo

que, a melhor base empregada foi NaH. A reação mostrou-se bastante geral e também ocorreu com outras cicloexanonas substituídas (linhas 6-7, Tabela 18) e com a benzofenona (linha 8, 68% de rendimento, Tabela 18). Fêz-se, posteriormente, um estudo sobre a influência do solvente, testando-se vários tipos como: DMF, Et₂O, benzeno, THF, DMSO e HMPA. Verificou-se que THF apresentou os melhores resultados. Não tivemos os resultados esperados com reações empregando outras cetonas, como 3-pentanona e acetofenona.

Cabe ressaltar que estes resultados são os primeiros para síntese de sulfetos de bis-vinila simétricos de forma sistemática e geral. Os resultados obtidos por este método são mostrados a seguir (Tabela 18).

Tabela 18. Resultados obtidos para a reação de obtenção dos sulfetos de bis-vinila 72a-j.

Linha	Compostos 72a-j	Relação <i>EE/ZZ</i>	Tempo reacional (h)	Rend. (%)	P. de Fusão (°C)
1	 72a	80/20 ^a	3	81	43-46 ^d
2	 72b	100/0 ^b	3	84	99-101

3	 <p style="text-align: center;">72c</p>	90/10 ^c	4	87	105-107 ^d
4	 <p style="text-align: center;">72d</p>	80/20 ^a	4	90	89-91 ^d
5	 <p style="text-align: center;">72e</p>	-----	24	74	óleo
6	 <p style="text-align: center;">72f</p>	-----	24	69	óleo
7	 <p style="text-align: center;">72g</p>	-----	24	71	69-70
8	 <p style="text-align: center;">72h</p>	-----	24	65	85-86
9	 <p style="text-align: center;">72i</p>	*	2	63	óleo



^a Detectado por RMN ¹H (200 MHz) e cromatografia gasosa.

^b Após recristalização com Et₂O a 0 °C.

^c Detectado por RMN ¹H (400 MHz) e cromatografia gasosa.

^d Medido da mistura isomérica.

* Mistura isomérica **EE/ZZ/EZ** detectada por cromatografia gasosa.

A análise por cromatografia gasosa do composto **72g** indicou a presença de dois isômeros em proporções semelhantes (52:48), com tempos de retenção bastante próximos.

Propriedades estruturais de sulfetos de bis-vinila estão sendo constantemente estudadas, tanto experimentalmente, como teoricamente. De acordo com cálculos experimentais, que relacionam estrutura/estabilidade, as energias potenciais de torção C-S podem ser mapeadas e suas diferentes conformações podem ser constatadas. Normalmente, os sulfetos de bis-vinila possuem dois rotâmeros estáveis, de conformações s-trans, s-trans e s-cis, s-cis (s= Enxofre). Porém, existe outro rotâmero de conformação s-trans, s-cis, menos estável (Figura 16). A geometria ótima para os sulfetos de bis-vinila ocorre quando os grupos vinílicos estão a um ângulo de 45° e em direções opostas para a conformação s-trans, s-trans.

A conformação planar é favorecida pela conjugação dos pares de elétrons do átomo de enxofre com os orbitais das duplas ligações. Também se acredita que o efeito estéreo dos hidrogênios vinílicos force para uma conformação cerca de 5° fora do plano.¹⁰⁶

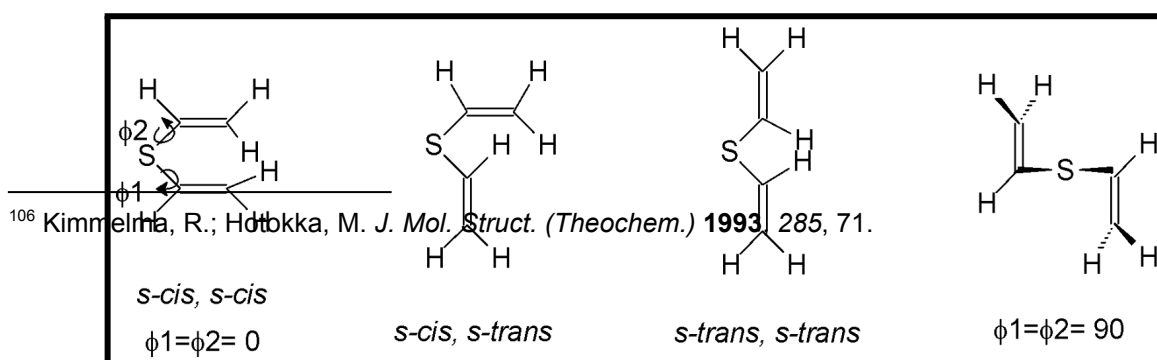


Figura 16. Rotâmeros existentes para os sulfetos de bis-vinila.

4.3.5. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C do Sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) **69** e dos seus Derivados Sulfetos de Bis-Vinila

No espectro de RMN ^1H do composto **69** (Figura 17), pode-se notar a presença do dubleto em δ 3,57 ppm ($^1J_{\text{H-P}} = 6$ Hz), caracterizando os dois grupamentos CH_2 α -fósforo, simétricos. Também podemos notar os sinais relativos aos hidrogênios aromáticos como dois multipletos, em δ 7,41-7,53 ppm (12 H) e δ 7,72-7,77 ppm (8 H).

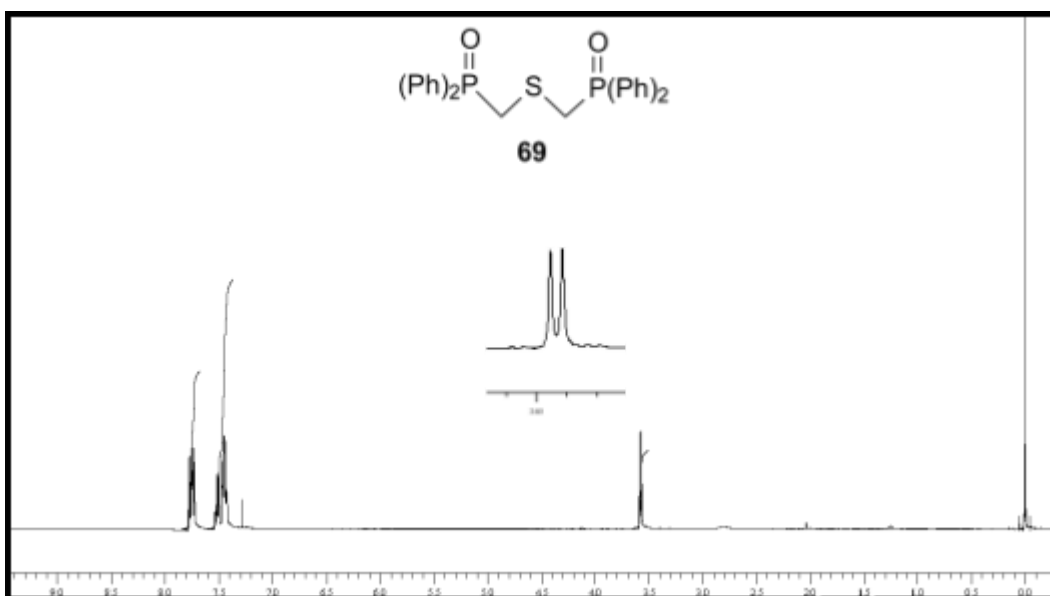


Figura 17. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), do composto **69**.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **69** (Figura 20), pode-se notar a presença do dubleto em δ 29,77 ($^1J_{\text{C-P}} = 69,4$ Hz), caracterizando os dois grupamentos CH_2 α ao átomo de fósforo, simétricos. Devido à sobreposição dos

sinais dos carbonos aromáticos, no espectro, não podemos atribuir os valores das constantes de acoplamentos (J_{C-P}) com absoluta certeza.

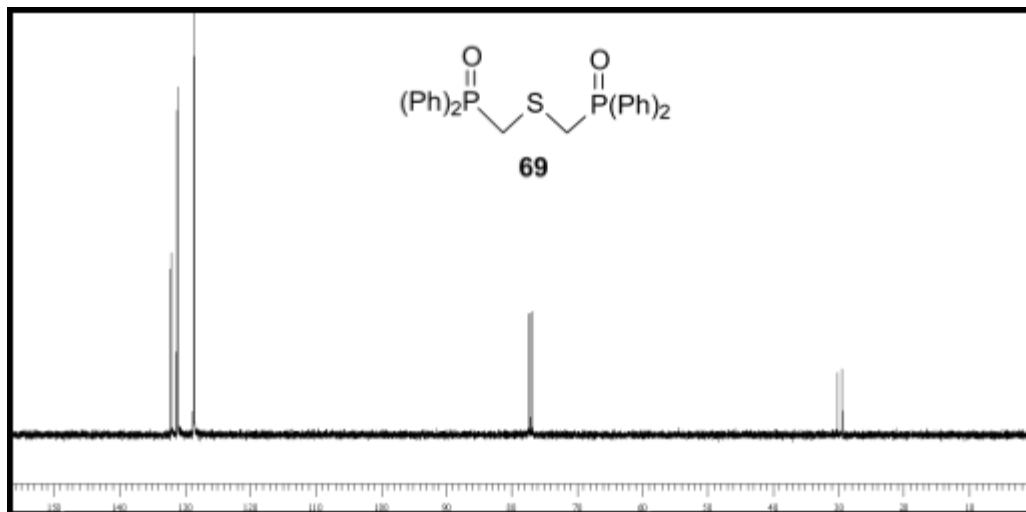


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$), do composto 69.

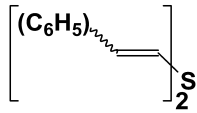
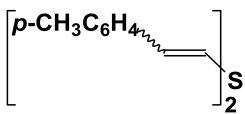
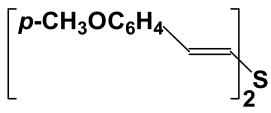
Os dados espectrais de RMN 1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) do sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) 69 encontram-se a seguir (Tabela 19):

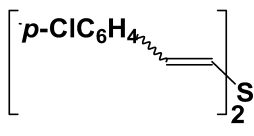
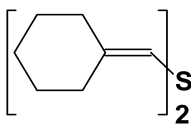
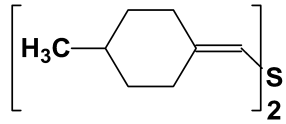
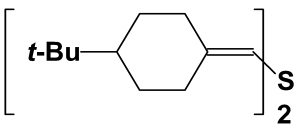
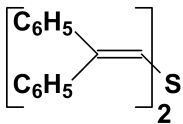
Tabela 19. Dados espectrais de RMN 1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) do sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) 69.

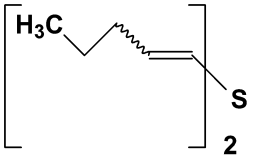
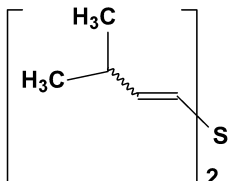
Composto 69	RMN 1H ($CDCl_3/TMS$) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C ($CDCl_3/TMS$) δ (ppm); J (Hz)
	3,57 (d, $J_{H-P} = 6$, 4H), 7,43-7,51 (m, 12H), 7,72-7,77 (m, 8H)	29,77 (d, $^1J_{C-P} = 69,4$), 128,47, 128,53, 128,59, 131,01, 131,06, 131,19, 131,99, 132,19.

Os dados espectrais de RMN 1H e ^{13}C dos sulfetos de bis-vinila sintetizados encontram-se a seguir (Tabela 20):

Tabela 20. Dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos sulfetos de bis-vinila 72a-j.

Compostos 72a-j	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 <p>72a</p>	<p>E/E = δ 6,65 (d, J = 15,43, 2H), 6,82 (d, J = 15,58, 2H), 7,10-7,40 (m, 10H); Z/Z = δ 6,43 (d, J = 10,73, 2H), 6,57 (d, J = 11,32, 2H), 7,40-7,50 (m, 10H).</p>	<p>E/E/Z/Z = δ 121,86, 25,81, 123,74, 123,85, 125,89, 127,11, 127,31, 127,47, 128,28, 128,64, 130,59, 136,42.</p>
 <p>72b</p>	<p>E/E = δ 2,32 (s, 6H), 6,64 (d, J = 15,43, 2H), 6,77 (d, J = 15,43, 2H), 7,11 (d, J = 7,93, 4H), 7,23 (d, J = 8,08, 4H); Z/Z = δ 2,32 (s, 6H), 6,37 (d, J = 10,58, 2H), 6,54 (d, J = 10,73, 2H), 7,19-7,40 (m, 8H).</p>	<p>E/E/Z/Z = δ 21,14, 21,19, 120,78, 123,01, 125,74, 125,82, 27,16, 128,67, 128,97, 129,34, 130,66, 133,80, 137,28, 137,31.</p>
 <p>72c</p>	<p>E/E = δ 3,80 (s, 6H), 6,63 (d, J = 15,49, 2H), 6,68 (d, J = 15,34, 2H), 6,85 (d, J = 8,76, 4H), 7,28 (d, J = 8,76, 4H); Z/Z = δ 3,82 (s, 6H), 6,32 (d, J = 10,66, 2H), 6,52 (d, J = 10,66, 2H), 6,91 (d, J = 8,76, 4H), 7,43 (d, J = 8,62, 4H).</p>	<p>E/E/Z/Z = δ 55,71, 113,67, 114,05, 119,41, 121,02, 121,76, 127,04, 127,10, 129,43, 130,08, 130,40, 158,53, 159,12.</p>

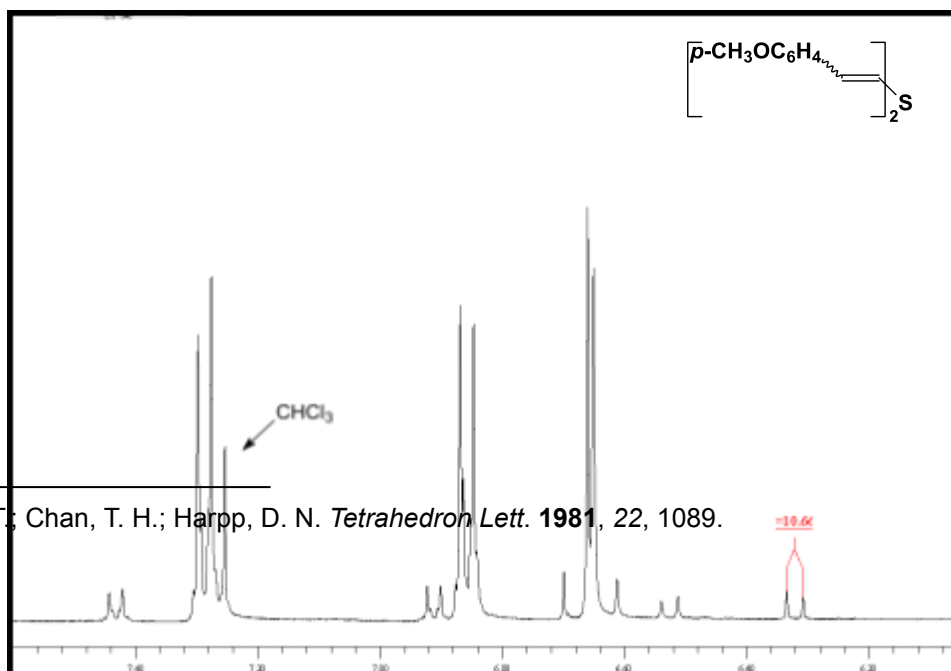
 <p style="text-align: center;">72d</p>	<p>Z/E= δ 6,49 (d, $J= 6,61$, 2H) 6,77 (d, $J= 15,58$, 2H), 7,33-7,38 (m, 8H), E/E= 6,60 (d, $J= 15,43$, 2H), 6,80 (d, $J= 15,58$, 2H), 7,20-7,31 (m, 8H).</p>	<p>δ E/E = 122,49, 127,00, 127,07, 128,86, 129,43, 134,8.</p>
 <p style="text-align: center;">72e</p>	<p>δ 1,30-1,70 (m, 12H), 2,00-2,40 (m, 8H), 5,65 (s, 2H)^a.</p>	<p>δ 26,36, 26,93, 28,10, 30,18, 36,24, 114,67, 141,12.</p>
 <p style="text-align: center;">72f</p>	<p>δ 0,89 (d, $J=6,7$, 6H), 0,93-1,10 (m, 4 H), 1,44-1,58 (m, 2H), 1,69-1,86 (m, 6H), 2,00-2,10 (m, 2H), 2,20-2,30 (m, 2H), 2,61-2,67 (m, 2H), 5,65 (s, 2H).</p>	<p>δ 21,84, 29,43, (29,44), 32,27, 34,99, (35,01) 35,52, 36,16, 114,74, (114,76), 140,59, (140,62).</p>
 <p style="text-align: center;">72g</p>	<p>δ 0,84 (s, 18H), 0,99-1,14 (m, 6H), 1,76-1,85 (m, 6H), 2,8-2,2 (m, 2H), 2,20-2,24 (m, 2H), 2,70-2,80 (m, 2H), 5,65 (s, 2H).</p>	<p>δ 27,57, 27,65, 28,77, 30,10, 32,40, 36,18, 47,97, 114,29, 141,14.</p>
 <p style="text-align: center;">72h</p>	<p>δ 6,77 (s, 2H), 7,15-7,32 (m, 20H).</p>	<p>δ 124,50, 127,13, 127,61, 128,22, 128,33, 129,61, 138,92, 139,84, 141,61.</p>

 <p style="text-align: center;">72i</p>	$\delta = 0,95$ (t, $J = 7,2$, 6H), 1,41-1,52 (m, 4H), 2,03-2,22 (m, 4H), 6,30-6,83 (m, 4H).*	$\delta = 13,54, 13,71,$ 21,91, 22,00, 37,58, 38,75, 98,21, 105,48, 113,79, 127,30, 127,44, 127,77, 129,24, 129,44, 136,80, 137,22, 137,94, 140,24, 141,22, 148,76.*
 <p style="text-align: center;">72j</p>	$\delta = 1,00$ (d, $J = 6,3$, 12H), 2,37 (sept, $J = 6,6$, 2H), 6,25-6,63 (m, 4H).*	$\delta = 21,69, 22,00,$ 34,96, 35,25, 95,66, 102,41, 113,73, 127,11, 127,27, 129,10, 136,58, 137,90, 147,83, 154,97.*

^a Os dados de RMN ¹H obtidos para **72e** conferem com dados encontrados na literatura.¹⁰⁷

* Mistura de isômeros *E/E*, *Z/E* e *Z/Z*.

No espectro apresentado a seguir (Figura 19), podemos verificar os sinais relativos aos hidrogênios vinílicos e aromáticos para os compostos **72c** *E/E* (de maior intensidade) e *Z/Z*.



¹⁰⁷ Aida, T.; Chan, T. H.; Harpp, D. N. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1089.

Figura 19. Expansão da região aromática e vinílica do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) dos isômeros *E/E* e *Z/Z* composto 72c

4.3.6. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas do Sulfeto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 69 e dos seus Derivados Sulfetos de Bis-Vinila

Em relação à análise espectroscópica de infravermelho do composto **69**, o espectro apresenta bandas características referentes às ligações P=O em 1186 e 1120 cm^{-1} , conforme visto a seguir (Tabela 21). Além dessas bandas, podemos observar também a banda relativa aos estiramentos das ligações C-H aromático em 3056 cm^{-1} . Em torno de 2960-2906 a banda relativa aos estiramentos das ligações C-H alquílicas.

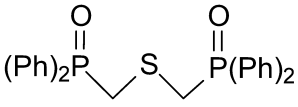
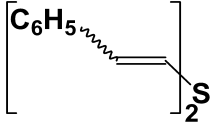
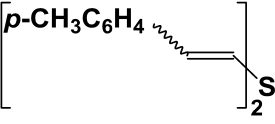
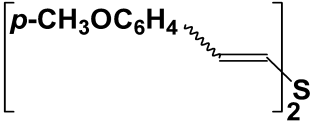
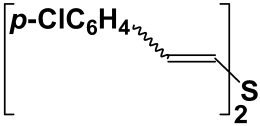
Composto 69	IV ν (cm^{-1})		Massas (m/z) (intensidade relativa)
	Geral	P=O	
 69	3056, 2960,	1186,	51, 77, 152, 183, 199, 215,
	2906, 1571,	1120.	277 (100%).
	1434, 997, 784,		
	692.		

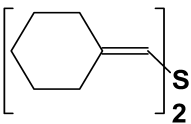
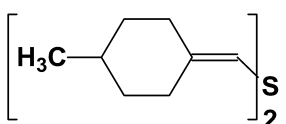
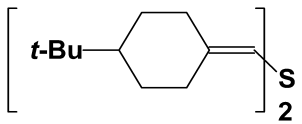
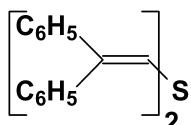
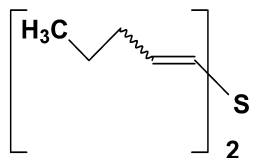
Tabela 21. Dados espectrais de infravermelho e massas do composto **69**.

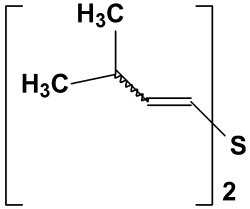
Os espectros de infravermelho para os compostos **72a-j** apresentaram todas as bandas características esperadas. Os sinais referentes às ligações duplas destes

compostos variaram um pouco, ficando em torno de 1582-1436 cm^{-1} para os compostos **72a-d** e **72h** e para os compostos com substituintes alifáticos os valores das bandas ficaram em torno de 1450-1479 cm^{-1} (Tabela 22).

Tabela 22. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos **72**.

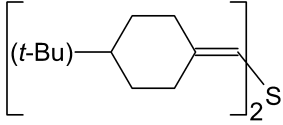
Compostos 72	IV ν (cm^{-1})		Massas (m/z) (intensidade relativa)	
	Geral	C=C		
 72a	3005, 1904, 1509, 1360, 953, 690.	3001, 1602, 1495, 1090, 710,	1580 	51, 65, 77, 91, 115, 129, 147, 205, 238 (M^+ , 100%), 239 ($M+1$).
 72b	3002, 2700, 1600, 1200, 800.	2900, 1900, 1520, 905,	1571 	65, 91, 105, 115, 135, 143, 161, 174, 218, 233, 251, 266 (M^+ , 100%).
 72c	3010, 2800, 1700, 1500, 1050, 850.	2950, 2030, 1600, 1280,	1530 	77, 89, 121, 151, 159, 190, 253, 265, 298 (M^+ , 100%), 299 ($M+1$).
 72d	3055, 2904, 1483, 1191, 750, 524, 495.	2960, 1589, 1496, 1120, 698,	1436 	51, 75, 102, 115, 134, 155 (100%), 202, 238, 271, 306 (M^+), 307 (M +1).

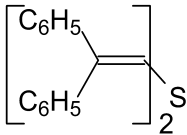
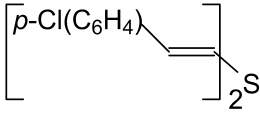
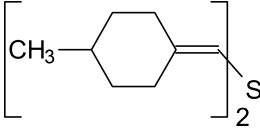
 <p style="text-align: center;">72e</p>	2915, 2840, 1295, 1210, 980, 850, 810.	1450	55 (100%), 67, 79, 93, 105, 126, 139 (100%), 222 (M ⁺), 223 (M +1).
 <p style="text-align: center;">72f</p>	2902, 2850, 1380, 1290, 1206, 950, 820, 790.	1450	55 (100%), 67, 79, 97, 107, 125, 140, 153, 193, 250 (M ⁺), 251 (M +1).
 <p style="text-align: center;">72g</p>	2960, 2831, 1618, 1362, 1239, 988, 855, 819, 639.	1479	57 (100%), 67, 79, 93, 125, 195, 334 (M ⁺).
 <p style="text-align: center;">72h</p>	3047, 3021, 1915, 1495, 1444, 1336, 1070, 1018, 824, 757, 696.	1582	51, 77, 121, 152, 165, 178, 192 (100%), 199, 223, 279, 390 (M ⁺), 391 (M +1).
 <p style="text-align: center;">72i</p>	2952, 2914, 1450, 1373, 1172, 964, 732, 694.	1575	45, 55, 65, 85 (100%), 99, 107, 141, 170 (M ⁺), 171 (M+1).

 <p style="text-align: center;">72j</p>	2954, 2820, 1463, 1002, 690.	2905, 1492, 1405, 720,	1580 45, 55, 69 (100%), 85, 99, 155, 170 (M ⁺), 171 (M +1).
---	--	---------------------------------	--

Na Tabela 23, a seguir, encontram-se alguns dados de análises elementares dos sulfetos de bis-vinila sintetizados.

Tabela 23. Dados de análise elementar de alguns sulfetos bis-vinílicos.

Compostos 72	Análise Elementar	
	Experimental; (Teórico)	
	C(%)	H(%)
 <p style="text-align: center;">72g</p>	78,77 (78,97)	11,03 (11,45)

 <p style="text-align: center;">72h</p>	85,82 (86,11) 6,09 (5,68)
 <p style="text-align: center;">72d</p>	62,56 (62,55) 4,28 (3,94)
 <p style="text-align: center;">72f</p>	76,95 (76,73) 10,24 (10,46)

Após termos obtidos resultados bastante satisfatórios com o sulfeto bis-(metildifenilfosfinóxido) **69** frente a reações do tipo Wittig, sendo considerada a primeira metodologia de síntese sistemática para os sulfetos de bis-vinila sintetizados, resolvemos partir para a síntese dos correspondentes selenetos de bis-vinila.

4.3.7. Discussão da Preparação do Seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) **70** e dos seus Derivados Selenetos de Bis-Vinila

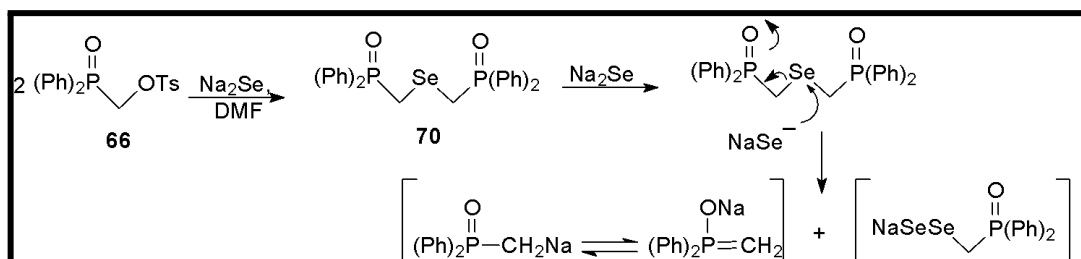
Os selenetos, assim como os sulfetos, também foram preparados, de maneira semelhante, utilizando o tosilato **66**. O tosilato **66** em presença de DMF e Na₂Se, preparado previamente, formou o correspondente seleneto

bis-(metildifenilfosfinóxido) **70**. Visando a investigação da reatividade deste composto **70** e a obtenção de uma série de compostos de selênio, como selenetos de bis-vinila, seguimos o nosso estudo fazendo uso do seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) **70** como material de partida, frente a condições de reação do tipo Wittig.

Para a formação do composto **70**, reagiu-se 2 equivalentes do composto **66**, em DMF, à temperatura ambiente, com 1 equivalente de Na₂Se, preparado *in situ*. Tentou-se proceder a reação, diversas vezes, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas negativas (-78 até 0 °C), adicionando o tosilato **66**, dissolvido em DMF, com seringa, sob a solução de Na₂Se, preparada *in situ*. Ao extrairmos essas reações, de maneira convencional, e analisarmos por RMN ¹H (200 MHz) o resíduo na sua forma bruta, somente constatávamos a presença de cerca de 10% do material de partida, e em torno de 50% de um subproduto da reação, difenilmetilfosfinóxido (Ph₂P(O)CH₃) **52**, restando ainda vários compostos não identificados, instáveis, com odor forte irritante.

Realizamos, então, a reação de formação do reagente nucleofílico (Na₂Se), optando pela utilização do sistema Na/THF/Benzofenona/Se, sob refluxo por 2 horas, retirando-se, após, o THF com “Dean-Stark” e adicionando DMF. Notou-se, também, que a reação do tosilato **66** com Na₂Se somente em THF, não formou o produto de substituição desejado, **70**, detectando-se por RMN ¹H diversos subprodutos, material de partida e (Ph₂P(O)CH₃) **52**, no extrato bruto da reação. Este composto **52** poderia estar se formando da seguinte maneira proposta:

Ao adicionarmos o composto **66**, dissolvido em DMF, sob a solução de Na₂Se, começava a ocorrer a formação do produto **70**. Este, em presença de excesso de Na₂Se sofreria outra substituição nucleofílica, sendo o átomo de selênio o centro da reação, liberando como grupo de saída o grupamento fosforilado (Ph₂P(O)CH₂-) (Esquema 67).



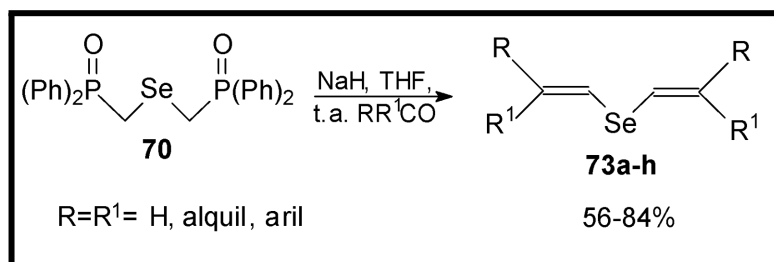
Esquema 67. Mecanismo proposto para a decomposição *in situ* do seleneto de bis-(metildifenilfosfinóxido) **70.**

Para contornarmos este problema, além de pequenas variações na estequiometria da reação, começamos a fazer a reação de “adição inversa”, ou seja, preparou-se o Na₂Se da mesma maneira, porém, adicionou-se o Na₂Se, com seringa, vagorosamente à temperatura ambiente, sobre uma solução do composto **66** em DMF. Notávamos que ocorria forte liberação de energia, na forma de calor, e a formação do produto **70** pode ser detectada, por análise em cromatografia em placa (TLC). Melhores rendimentos puderam ser alcançados procedendo a reação com “adição inversa” do nucleófilo, em temperaturas em torno de 0 °C, deixando-se subir à temperatura ambiente vagorosamente.

A reação leva, aproximadamente, 6 horas para a obtenção de 79% de **70**, restando ainda subproduto **52** e material de partida **66** (5-10%), detectado por RMN ¹H. Quando o procedimento é realizado a temperaturas mais baixas, em torno de -60 °C, a reação não ocorreu. Foi observado que, iniciando a adição do Na₂Se a -78 °C e deixando-se subir a temperatura vagorosamente, ocorreu a formação do produto **70** somente quando a temperatura reacional atingiu 0 °C.

O composto **70**, sólido branco, de ponto de fusão 174-176 °C, pode ser isolado por extração com H₂O/acetato de etila. Este composto pode ser utilizado na sua forma bruta e/ou após recristalização com acetato de etila/hexano (3:7), podendo ser purificado em coluna de sílica, utilizando uma mistura de CH₂Cl₂/hexano/acetato de etila (2:6:2) como eluente.

Após a caracterização do seleneto **70** por RMN ^1H e ^{13}C , realizou-se as reações do tipo Wittig, para a obtenção dos selenetos de bis-vinila **73a-h** (Esquema 68).



Esquema 68. Obtenção dos selenetos de bis-vinila 73a-h.

Realizamos a reação com o composto **70** em THF, à temperatura ambiente, utilizando dois equivalentes de NaH e benzaldeído como aldeído padrão. A reação ocorreu conforme prevíamos, obtendo-se o seleneto de bis-vinila correspondente **73a**, em rendimento de 78%, preferencialmente, de configuração *E/E*. A reação ocorreu de forma semelhante com diversos aldeídos aromáticos utilizados (Tabela 24, linhas 2-4).

Além de aldeídos, as reações com cetonas cíclicas foram muito bem, obtendo-se os selenetos de bis-vinila trissubstituídos simétricos, espécies não descritas na literatura. O primeiro exemplo estudado foi a reação com ciclohexanona, obtendo-se o produto desejado com 63% de rendimento, após 24 horas de reação à temperatura ambiente. O uso de HMPA como co-solvente foi testado, porém não alterou o resultado da reação. A base empregada também foi estudada, testando-se reações com diversas bases como, LDA, NaH, *t*-BuOK, K_2CO_3 , sendo que, a melhor base foi NaH. A reação é geral e também obteve-se sucesso com as outras ciclohexanonas substituídas (linhas 6-7, Tabela 24), sendo que benzofenona, neste caso, não reagiu. Os testes com diferentes solventes, DMF, Et_2O , benzeno, THF, DMSO, HMPA, somente apresentaram bons resultados com THF e Et_2O . Da mesma forma como com o sulfeto análogo **69**, estudado anteriormente, não obtivemos os produtos esperados com as reações empregando outras cetonas, tais como 3-pentanona e acetofenona.

Comparativamente a estes resultados, o uso do composto análogo, já descrito pelo nosso grupo de pesquisa, anteriormente, na forma do seleneto de bis-(metilfosfonato) **74** (Figura 20), o composto **70** mostrou ser bem mais reativo, fornecendo produtos com cetonas, as quais não reagiram em condições semelhantes, para formarem os respectivos compostos bis-vinílicos, produtos esperados da reação de Wittig-Horner.

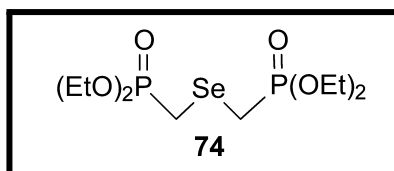
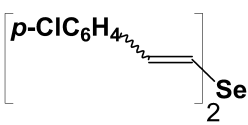
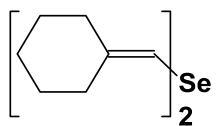
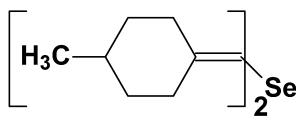
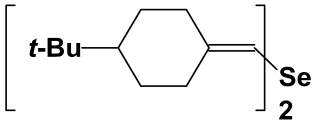
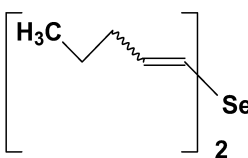


Figura 20. Selenofosfonato **74** análogo ao composto **70**.

Os resultados obtidos por este método são mostrados a seguir (Tabela 24).

Tabela 24. Resultados obtidos para as reações de obtenção dos selenetos de bis-vinila **73a-h**

Linha	Compostos 73a-h	Relação <i>EE/ZZ</i>	Tempo reacional (h)	Rend. ^c (%)	P. de Fusão ^d (°C)
1	<p style="text-align: center;">73a</p>	90/10 ^a	3,5	78	43-44
2	<p style="text-align: center;">73b</p>	90/10 ^a	4	81	110-111
3	<p style="text-align: center;">73c</p>	99/1 ^b	4	75	116-117

4	 73d	90/10 ^a	3	70	127-128
5	 73e	-----	24	64	óleo
6	 73f	-----	24	62	óleo
7	 73g	-----	24	68	58-59
8	 73h	*	2	24	óleo

a Detectado por RMN ¹H (400 MHz) e cromatografia gasosa.

b Após recristalização com Et₂O a 0 °C.

c Rendimentos isolados após purificação.

d Medido da mistura isomérica.

* Mistura isomérica **EE/ZZ/EZ** detectada por cromatografia gasosa.

4.3.8. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ¹H e ¹³C do Seleneto

bis-(metildifenilfosfinóxido) 70 e dos seus Derivados Selenetos de Bis-Vinila

No espectro de RMN ^1H do composto **70** (Figura 21), pode-se notar a presença do dubleto em δ 3,48 ppm ($^1J_{\text{H-P}} = 4,7$ Hz), caracterizando os dois grupamentos CH_2 α -fósforo, simétricos. Também podemos notar os sinais relativos aos hidrogênios aromáticos como dois multipletos, em δ 7,35-7,60 ppm (12 H) e δ 7,70-7,90 ppm (8 H).

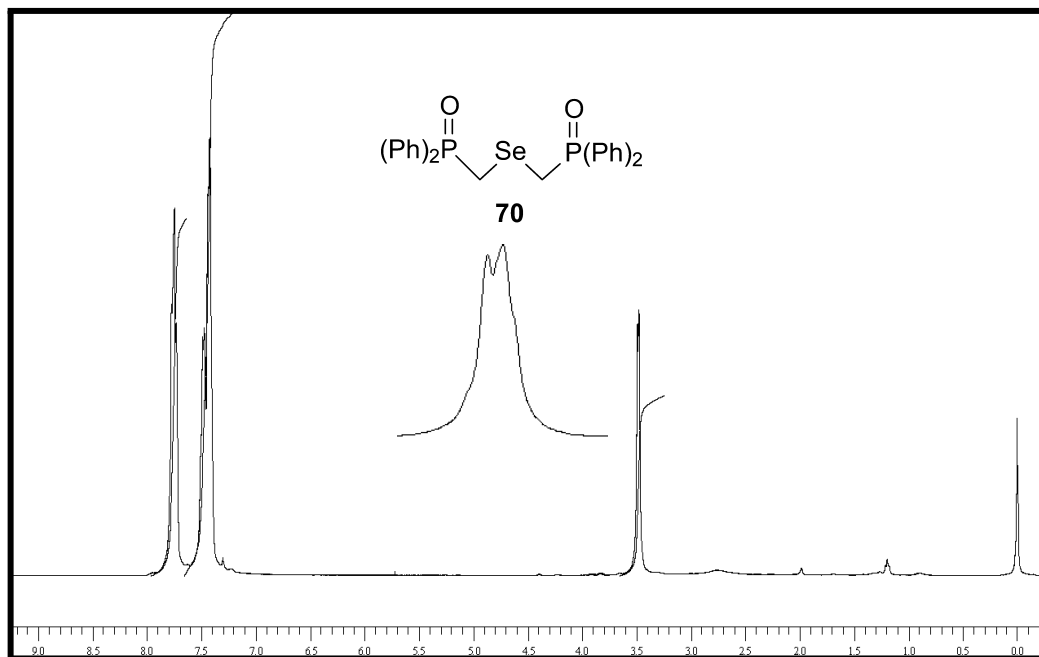


Figura 21. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **70**.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **70** (Figura 22), pode-se notar a presença do dubleto em δ 19,35 ($^1J_{\text{C-P}} = 69,5$ Hz), caracterizando os dois grupamentos CH_2 α -fósforo, simétricos.

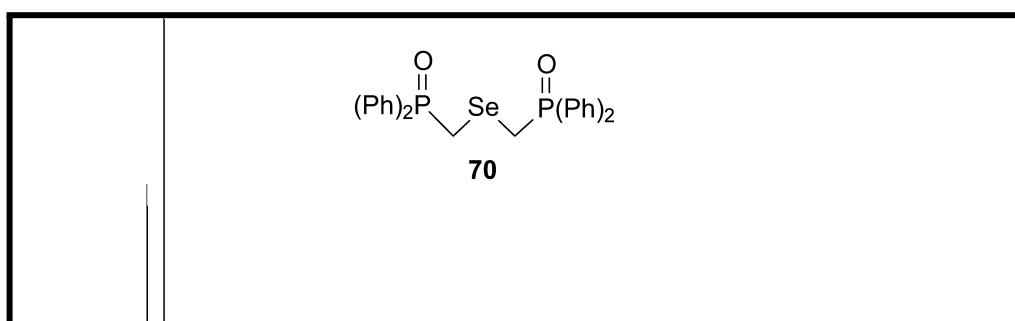


Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 70.

Expandindo a região dos sinais dos carbonos aromáticos, no espectro, podemos ver os dubletos relativos aos acoplamentos C-P, (Figura 23).

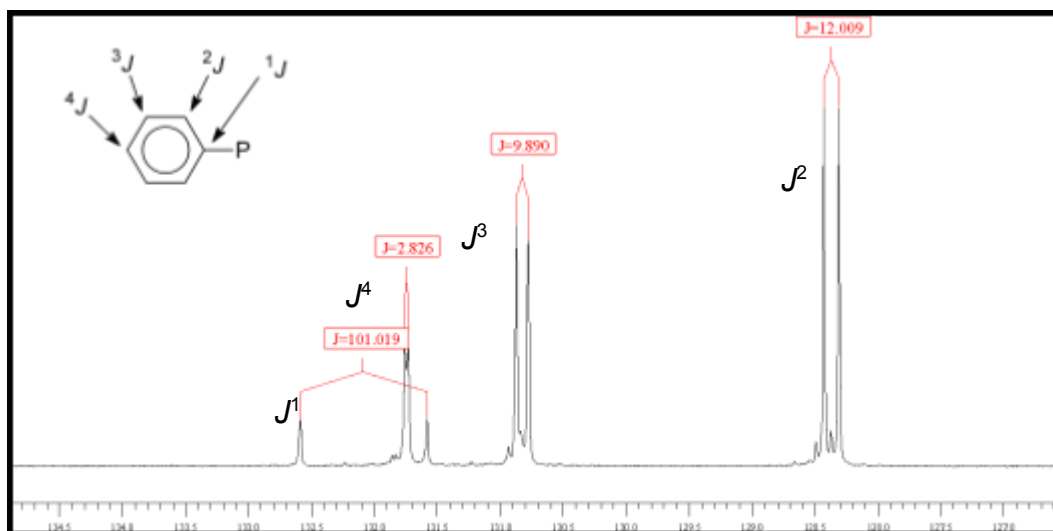
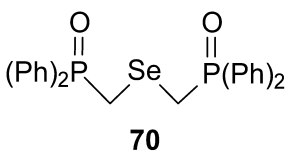


Figura 23. Expansão da região dos carbonos aromáticos do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto 70.

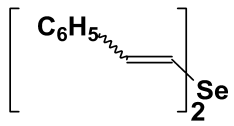
Os valores dos deslocamentos de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) e suas constantes de acoplamento, $J_{\text{C-P}}$ (Hz), do seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) **70** encontram-se a seguir (Tabela 25).

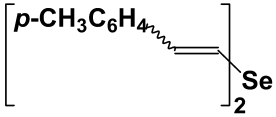
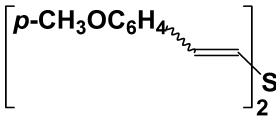
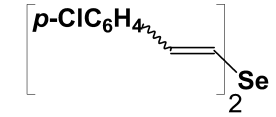
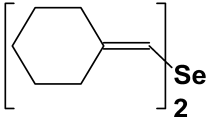
Tabela 25. Dados espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) do seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) 70.

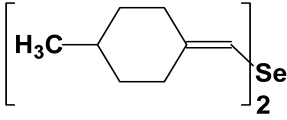
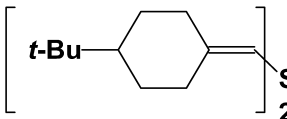
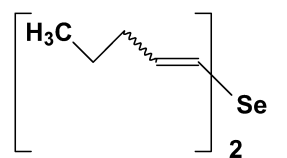
Composto 70	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 <p style="text-align: center;">70</p>	3,48 (d, $J_{\text{H-P}} = 5,2, 4\text{H}$), 7,29-7,48 (m, 12H), 7,62-7,77 (m, 8H).	19,35 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 69,9$), 128,36 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 12,0$), 130,80 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9,89$), 131,73 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 2,82$), 132,07 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 101,0$).

Os dados espectrais de RMN de ^1H e ^{13}C dos selenetos de bis-vinila sintetizados encontram-se a seguir (Tabela 26).

Tabela 26. Dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos selenetos de bis-vinila 73a-h.

Compostos 73a-h	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 <p style="text-align: center;">73a</p>	$E/E = \delta$ 6,84 (d, $J = 15,78$, 2H), 7,10 (d, $J = 15,78$, 2H), 7,20-7,35 (m, 10H); $Z/Z = \delta$ 6,73 (d, $J = 10,37$, 2H), 6,96 (d, $J = 10,37$, 2H), 7,20-7,35 (m, 10H).	$E/E/Z/Z = \delta$ 117,66, 121,34, 125,89, 125,93, 127,23, 127,56, 128,23, 128,31, 128,59, 134,13, 134,66, 136,86.
	$E/E = \delta$ 2,32 (s, 6H), 6,85 (d, $J = 15,78$, 2H), 7,06 (d, $J = 15,78$, 2H), 7,12 (d, $J = 8,03$, 4H) 7,24 (d, $J = 8,18$,	$E/E/Z/Z = \delta$ 21,15, 21,20, 116,45, 118,20, 120,47, 125,90, 128,16, 128,21,

 <p style="text-align: center;">73b</p>	<p>4H); Z/Z = δ 2,34 (s, 6H), 6,96 (d, $J=10,37$, 2H), 7,18 (d, $J=8,03$, 4H), 7,27 (d, $J=8,18$, 4H).</p>	<p>129,02, 129,31, 130,36, 134,27, 134,78, 137,44.</p>
 <p style="text-align: center;">73c</p>	<p>Z/Z=δ 3,82 (s, 6H), 6,32 (d, $J=10,66$, 2H), 6,52 (d, $J=10,66$, 2H), 6,91 (d, $J=8,76$, 4H) 7,43 (d, $J=8,62$, 4H); E/E = δ 3,80 (s, 6H), 6,63 (d, $J=15,49$, 2H), 6,68 (d, $J=15,34$, 2H), 6,85 (d, $J=8,76$, 4H) 7,27 (d, $J=8,76$, 4H).</p>	<p>E/E/Z/Z= δ 55,14, 113,71, 114,40, 114,90, 116,41, 119,20, 127,17, 129,59, 129,90, 134,18, 134,49, 158,65, 159,17.</p>
 <p style="text-align: center;">73d</p>	<p>E/E= 6,78 (d, $J=15,34$, 2H), 7,07 (d, $J=15,63$, 2H), 7,20-7,35 (m, 8H).</p>	<p>E/E/Z/Z= δ 118,36, 119,96, 121,83, 127,11, 128,52, 128,81, 129,47, 129,61, 133,32, 132,99, 133,45, 135,26.</p>
 <p style="text-align: center;">73e</p>	<p>δ 1,44-1,60 (m, 12H), 2,10-2,30 (m, 8H), 5,86 (s, 2H).</p>	<p>δ 26,21, 26,99, 28,01, 32,25, 36,94, 109,83, 144,19.</p>
	<p>δ 0,9 (d, $J=6,57$, 6H), 0,95-1,07 (m, 4 H), 1,50-1,57 (m, 2H), 1,70-1,80 (m, 4H), 1,82-1,92 (m, 2H),</p>	<p>δ 21,84, 31,61, 32,24, 35,12, 36,15, 36,30, 109,96, 143,85.</p>

 <p style="text-align: center;">73f</p>	<p>2,03-2,13 (m, 2H), 2,27-2,35 (m, 2H), 2,52 -2,58 (m, 2H), 5,87 (s, 2H).</p>	
 <p style="text-align: center;">73g</p>	<p>δ 0,84 (s, 18H), 0,99-1,16 (m, 6H), 1,70-1,90 (m, 6H), 1,95-1,15 (m, 2H), 2,31-2,42 (m, 2H), 2,50-2,70 (m, 2H), 5,86 (s, 2H).</p>	<p>δ 27,58, 27,74, 28,71, 32,21, 32,40, 36,87, 47,85, 109,48, 144,25, 144,27.</p>
 <p style="text-align: center;">73h</p>	<p>δ =0,93 (t, J= 7,2, 3H), 1,41-1,52 (m, 4H), 2,03-2,22 (m, 4H), 6,30-6,78 (m, 2H).*</p>	<p>δ 13,54, 13,71, 21,91, 22,00, 37,58, 38,75, 98,21, 105,48, 113,79, 127,30, 127,44, 127,77, 129,24, 129,44, 136,80, 137,22, 137,94, 140,24, 141,22, 148,76.*</p>

* Mistura de isômeros *E/E*, *Z/E* e *Z/Z*.

A título de ilustração e para a visualização dos sinais dos hidrogênios aromáticos e vinílicos obtidos da mistura *EE/ZZ* do composto **73c**, a expansão do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) encontra-se a seguir (Figura 24).

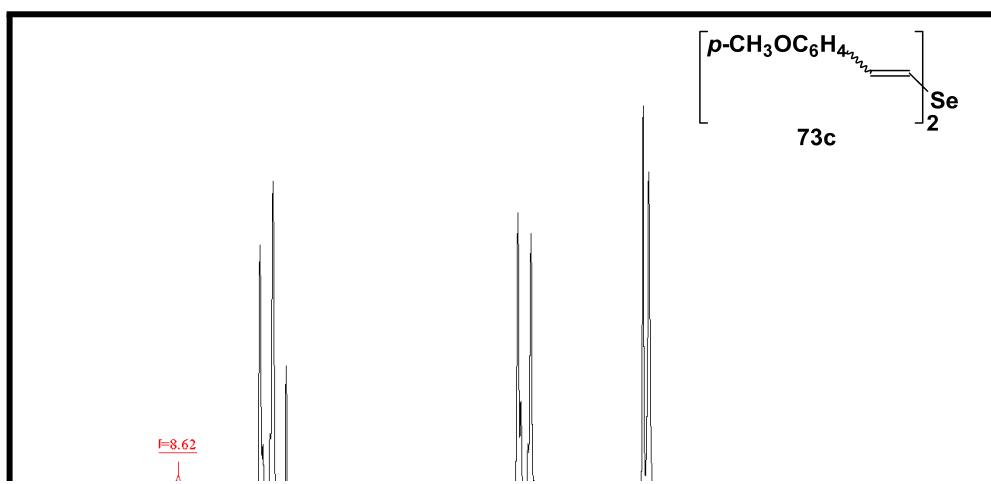


Figura 24. Expansão da região aromática e vinílica do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **73c**.

A análise por cromatografia gasosa do composto **73d** também pode confirmar a diastereosseletividade deste método (Figura 25).

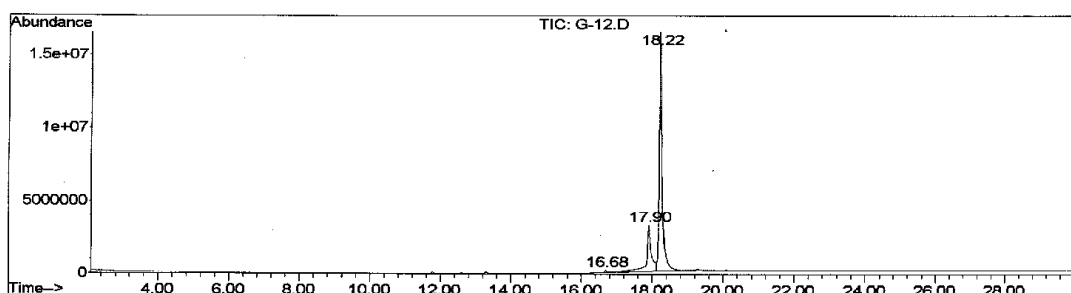


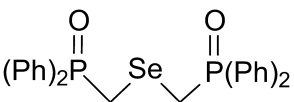
Figura 25. Cromatograma do composto **73d**.

4.3.9. Discussão dos Dados Espectrais de Infravermelho e Massas do Seleneto-Bis-(metildifenilfosfinóxido) **70** e dos Seus Derivados Selenetos de Bis-Vinila

Em relação à espectroscopia de infravermelho do composto **70**, o espectro apresenta bandas referentes às ligações $\text{P}=\text{O}$ na região de 1191 e 1120 cm^{-1} (Tabela

27). Além dessas bandas, podemos observar também a banda relativa aos estiramentos das ligações C-H aromático em 3054 cm^{-1} . Em torno de $2900\text{-}2959\text{ cm}^{-1}$ a banda relativa às ligações C-H alquílicas.

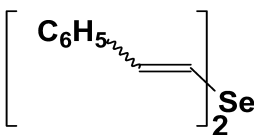
Tabela 27. Dados espectrais de infravermelho e massas do composto 70.

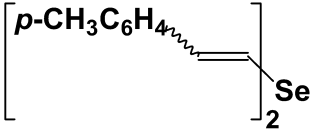
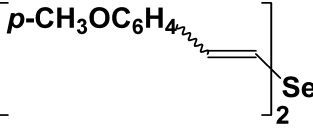
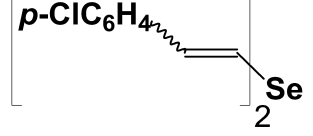
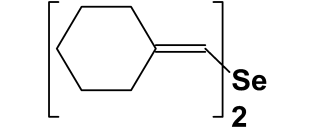
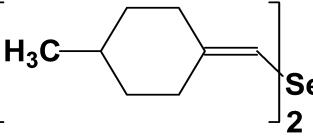
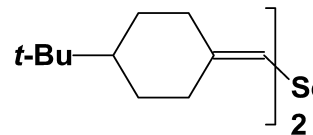
Composto 70	IV ν (cm^{-1})		Massas (m/z) (intensidade relativa)
	Geral	P=O	
 <p style="text-align: center;">70</p>	3054, 2959, 2903, 1437, 750, 697, 524.	1191, 1120.	51, 77, 152, 183, 199, 215, 277 (100%).

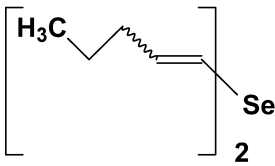
Foram feitos dois tipos de análises de massas do composto **70**, baixa resolução (Tabela 27) e alta resolução: (M +Na) teórico = 533,0314; (M +Na) encontrado = 533,0309 para o isótopo de Se^{80} .

Os espectros de infravermelho para os compostos **73a-h** foram semelhantes aos padrões normais, característicos destes compostos (Tabela 28).

Tabela 28. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos 73a-h.

Compostos 73a-h	IV ν (cm^{-1})		Massas (m/z) (intensidade relativa)
	Geral	C=C	
 <p style="text-align: center;">73a</p>	3050, 3021, 1954, 1502, 1430, 1350, 1080, 951, 750, 690.	1600.	76 (100%), 102, 128, 190, 286 (M +1).

 <p style="text-align: center;">73b</p>	3020, 2910, 2721, 1905, 1600, 1510, 1200, 970, 820, 790.	1580	105,91, 115 (100%), 203, 219, 234, 314 (M +1).
 <p style="text-align: center;">73c</p>	3020, 2980, 2830, 2740, 2023, 1705, 1602, 1501, 1281, 1031, 840.	1579	91, 121, 134, 158, 207, 220, 235, 251, 266 (100%), 344 (M +1).
 <p style="text-align: center;">73d</p>	3002, 2990, 1400, 1100, 940, 839, 777, 503.	1488	75, 101, 125, 182, 203, 239, 274, 353 (M ⁺), 354 (M +1), 355 (M +2).
 <p style="text-align: center;">73e</p>	2915, 2840, 1298, 1220, 1000, 850, 800, 700.	1450	55, 67, 80, 93, 121, 147, 189, 227, 269 (M ⁺), 270 (M +1), 271 (M +2).
 <p style="text-align: center;">73f</p>	2910, 2835, 1385, 1294, 1216, 1120, 960, 795.	1453	55, 79, 92, 107, 135, 161, 217, 241, 297 (M ⁺), 298 (M +1), 299 (M +2).
 <p style="text-align: center;">73g</p>	2949, 2870, 1650, 1402, 1392, 1295, 1251, 990, 920, 800, 703.	1472	57, 93, 243, 283, 301, 381(M ⁺), 382 (M +1).

 <p style="text-align: center;">73h</p>	2930, 2923, 1203, 1604, 1504, 1450, 1311, 1265, 1203, 972, 740.	1475	41, 51, 77, 132, 141, 155, 201, 217 (M -2) 219 (M +1), 220 (M +2).
---	--	------	---

A análise do composto **73g** por cromatografia gasosa comprovou a presença de 2 isômeros estruturais, com tempos de retenção de 17,26 min (48,1%) e 17,34 min (51,9%).

Após termos obtido resultados satisfatórios com o seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) **70**, frente a reações do tipo Wittig, sendo considerada a primeira metodologia de síntese, sistemática, para selenetos de bis-vinila derivados de cetonas cíclicas, resolvemos partir para o último estudo desta metodologia, realizar as reações para a síntese dos correspondentes teluretos de bis-vinila.

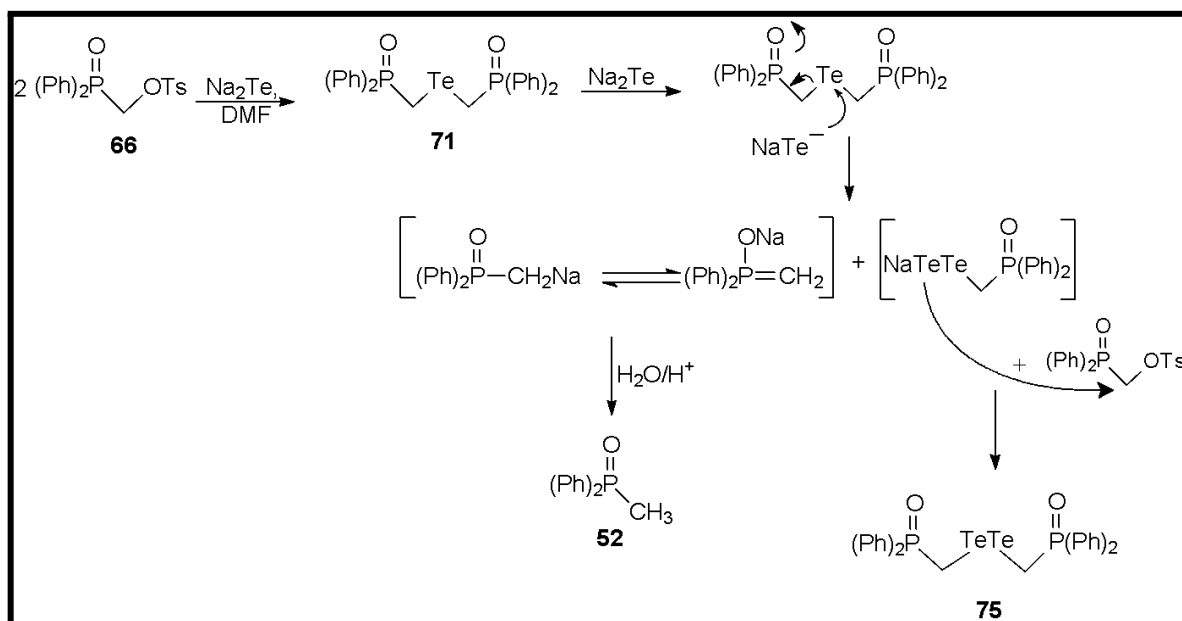
4.3.10. Discussão da Preparação do Telureto de Bis-(metildifenilfosfinóxido) **71** e dos seus Derivados Teluretos de Bis-Vinila

Teluretos, assim como selenetos e sulfetos, também foram preparados, seguindo procedimentos semelhantes, porém com algumas particularidades, utilizando o tosilato **66**. Nossa primeira dificuldade foi em estabelecer um sistema de formação do reagente nucleofílico Na_2Te . Como descrito no capítulo 2, existem diversas formas de preparação de derivados de telúrio nucleofílico, e a eficiência deste reagente está diretamente relacionada com a sua forma de geração, com características específicas do substrato e do meio em que este se encontra.

Na primeira tentativa para obtenção do telureto **71** utilizamos o sistema $\text{Na/Te/THF/naftaleno}$, em refluxo, para a formação do Na_2Te . Este sistema foi eficiente para a formação do Na_2Te . Porém ao reagirmos com o tosilato **66**, em THF, *in situ*, ocorreu a quase total decomposição dos dois reagentes, sobrando ao final de

duas horas, grande quantidade de telúrio metálico, formando um resíduo preto viscoso. Acreditando-se que o THF não foi um bom solvente para esta reação, tanto em termos de suposta solubilidade do produto, como grau de polaridade, repetimos a mesma reação de formação de Na_2Te como anteriormente, porém, ao final da formação do Na_2Te , em THF, este foi substituído por DMF, com o auxílio de um “Dean-Stark”.

A reação ocorreu de maneira semelhante, formando um resíduo preto de telúrio metálico, metildifenilfosfinóxido **52** (50%) e com a formação de apenas 10% do produto desejado **71**, após extração e filtração sob terra diatomácea (ou Celite^R). Observamos também, por RMN ^1H (200 MHz) a presença do ditelureto bis-(metildifenilfosfinóxido) formado, supostamente, como mostrado a seguir (Esquema 69).



Esquema 69. Mecanismo proposto para a formação do ditelureto bis-(metildifenilfosfinóxido) 75.

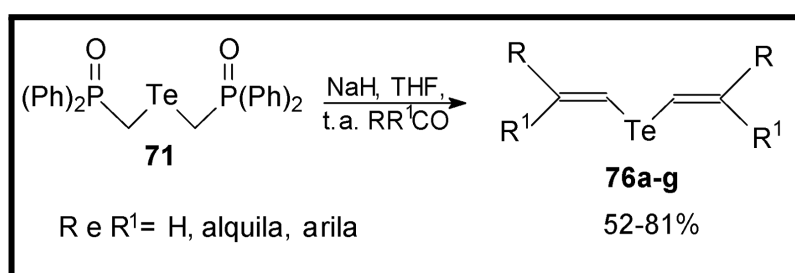
Os compostos **71** e **75** foram identificados por RMN ^1H (200 MHz), porém o ditelureto **75** não foi isolado, devido a sua espontânea decomposição em condições normais.

Realizando a reação de adição do nucleófilo de maneira inversa, ou seja, sobre uma solução de **66** em DMF, preparada previamente, à temperatura ambiente, conseguimos um rendimento de 35%. Melhores rendimentos foram obtidos quando preparamos o reagente nucleofílico, Na₂Te, utilizando o sistema NaH/Te/DMF a 140 °C por 3 horas. A solução de Na₂Te/DMF é adicionada, à temperatura ambiente, sobre outra solução do tosilato **66** em DMF a aproximadamente 10 °C, formando ao final de 4 horas o correspondente telureto bis-(metildifenilfosfinóxido) **71** em 71% de rendimento.

Visando a investigação da reatividade deste composto **71** e a obtenção de uma série de compostos de telúrio, na forma de teluretos de bis-vinila simétricos, fizemos nosso estudo usando o telureto bis-(metildifenilfosfinóxido) **71**, frente a condições de reação tipo Wittig.

Na tentativa de aumentarmos o rendimento da reação, repetimos a mesma diversas vezes, tanto à temperatura ambiente como em temperaturas negativas, (-78 até 0 °C), adicionando a solução de Na₂Te/DMF, com seringa, sob uma solução de **66** e DMF. Constatamos que a reação não ocorre a temperaturas abaixo de -15 °C e que a temperatura ideal para a adição do nucleófilo é em torno de 10 °C, agitando-se a mistura sob aquecimento a 50 °C por mais 4 horas. Acima dessa temperatura, começa a evidenciar-se a liberação de telúrio metálico. Ao extrairmos estas reações nota-se um odor bastante forte e característico de subprodutos de telúrio.

O composto **71**, sólido branco, de ponto de fusão 165-166 °C, pode ser isolado por extração com H₂O/acetato de etila. Este composto pode ser utilizado na sua forma bruta ou após recristalização com CH₂Cl₂/Et₂O (2:8), podendo ser purificado em coluna de sílica, utilizando-se uma mistura de acetato de etila/hexano (3:7) como eluente. Após a caracterização do telureto **71** por RMN ¹H e ¹³C, realizou-se as reações do tipo Wittig, para a obtenção dos teluretos de bis-vinila (Esquema 70).



Esquema 70. Síntese dos teluretos de bis-vinila 76a-g.

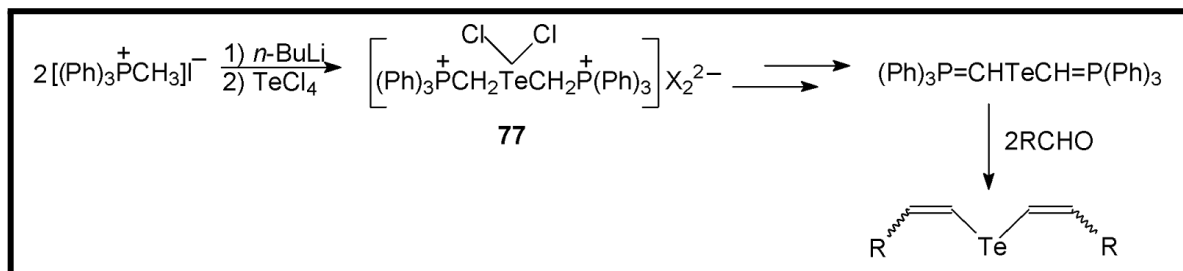
Realizamos a reação com o composto **71** seguindo os padrões normais de reação, já relatado anteriormente, em THF, à temperatura ambiente, utilizando dois equivalentes de NaH e tolualdeído como aldeído padrão. A reação ocorreu como planejávamos, obtendo-se o telureto de bis-vinila correspondente em rendimento de 72%, preferencialmente, de configuração *E/E*. O aparecimento no espectro de RMN ¹H (400 MHz), dos sinais dos hidrogênios vinílicos do isômero *Z/Z* também podem ser notados. A reação ocorreu de forma semelhante com os diversos aldeídos aromáticos utilizados (Tabela 29). Aldeídos alifáticos não forneceram os correspondentes teluretos nas condições de reação empregadas.

Além de aldeídos, as reações com cetonas cíclicas também deram bons resultados, obtendo-se os teluretos de bis-vinila trissubstituídos, espécies não descritas por outros métodos. Na primeira reação com cetonas utilizamos ciclohexanona, obtendo-se o produto desejado com 52% de rendimento, após 24 horas de reação à temperatura ambiente. O uso de HMPA como co-solvente foi testado, porém não alterou o resultado da reação. A melhor base empregada continuou sendo NaH. Outras ciclohexanonas substituídas (linhas 6-7, Tabela 29), também deram bons resultados, sendo que benzofenona, neste caso, também não reagiu.

Testou-se o uso de diferentes solventes, tais como DMF, Et₂O e benzeno, porém somente apresentaram bons resultados as reações com THF. Da mesma forma como o sulfeto e seleneto, análogos, **69** e **70** respectivamente, estudados anteriormente, não obtivemos os produtos esperados com as reações empregando outras cetonas, como por exemplo, 3-pentanona e acetofenona.

Comparativamente ao composto análogo à espécie **71**, já descrito pelo nosso grupo de pesquisa, na forma do sal de fosfônio **77** (Esquema 71), o composto **71** mostrou ser mais reativo frente a cetonas cíclicas, as quais não reagiram em

condições semelhantes, para formarem os respectivos compostos bis-vinílicos, produtos esperados da reação tipo Wittig.

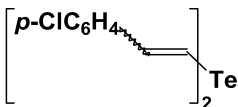
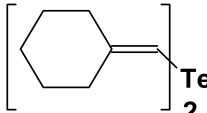
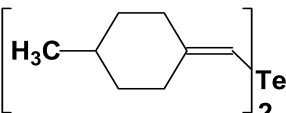
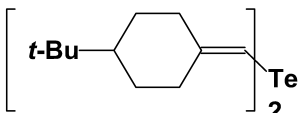


Esquema 71. Síntese de teluretos de bis-vinila via sais de fosfônio.

Os resultados obtidos para a síntese dos teluretos de bis-vinila (Esquema 70) são mostrados a seguir (Tabela 29).

Tabela 29. Resultados obtidos para a síntese dos teluretos de bis-vinila 76a-g.

Linha	Compostos 76a-g	Relação <i>EE/EZ/ZZ</i>	Tempo Reacional (h)	Rend. ^c (%)	P. de Fusão ^d (°C)
1	 76a	80/20/0 ^a	3,5	72	50-51
2	 76b	100/0/0 ^a	4	81	110-111
3	 76c	100/0/0 ^b	4	67	115-116

4		90/0/10 ^b	3	79	95-96
	76d				
5		-----	24	61	óleo
	76e				
6		-----	24	69	óleo
	76f				
7		-----	24	52	77-78
	76g				

^a Detectado por RMN ¹H (400 MHz), após purificação.

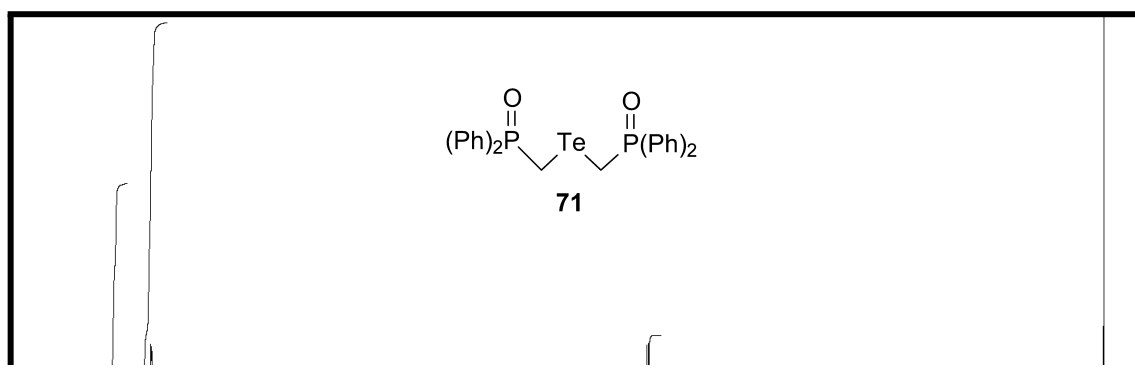
^b Detectado por RMN ¹H (200 MHz), após purificação.

^c Rendimentos isolados após purificação.

^d Medido da mistura isomérica.

4.3.11. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ¹H e ¹³C do Telureto de bis-(metildifenilfosfinóxido) **71** e dos seus Derivados Teluretos de Bis-Vinila

No espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **71** (Figura 26), pode-se notar a presença do dubleto em δ 3,56 ppm ($^1J_{\text{H-P}} = 6,2$ Hz, 4H), caracterizando os dois grupamentos CH₂ α -fósforo. Também podemos notar os sinais relativos aos hidrogênios aromáticos como dois multipletos, em δ 7,40-7,54 ppm (12 H) e δ 7,71-7,78 ppm (8 H).



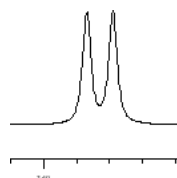


Figura 26. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **71**.

No espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **71** (Figura 27), pode-se observar a presença do dubleto em δ -1,54 ppm ($^1J_{\text{C-P}} = 68,5$ Hz), indicando a região extremamente blindada em que se encontra os dois grupamentos CH_2 α -fósforo e α -telúrio.

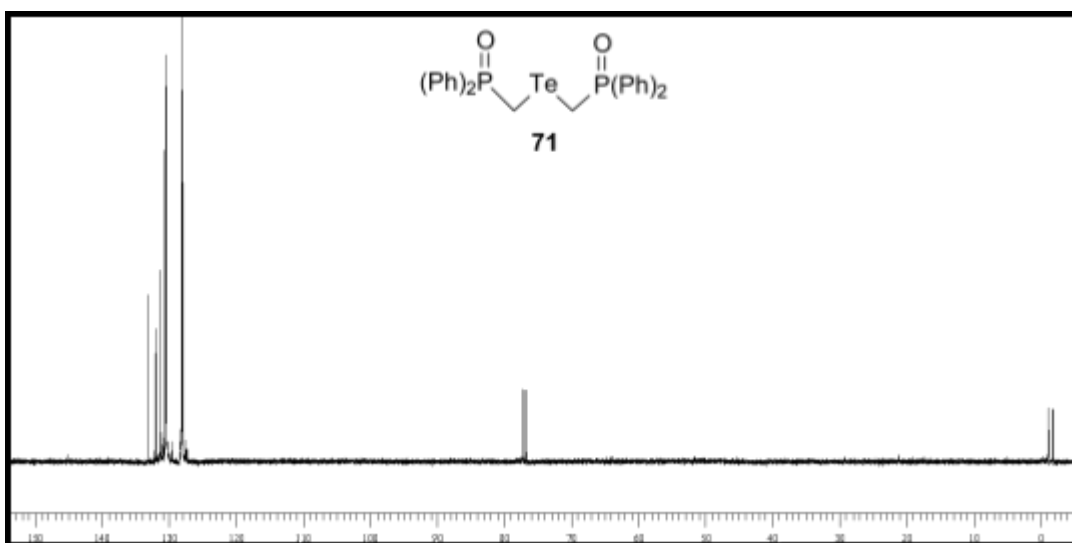


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 71.

Na região dos sinais dos carbonos aromáticos, no espectro, podemos atribuir os valores das constantes de acoplamentos ($J_{\text{C-P}}$), (Figura 28).

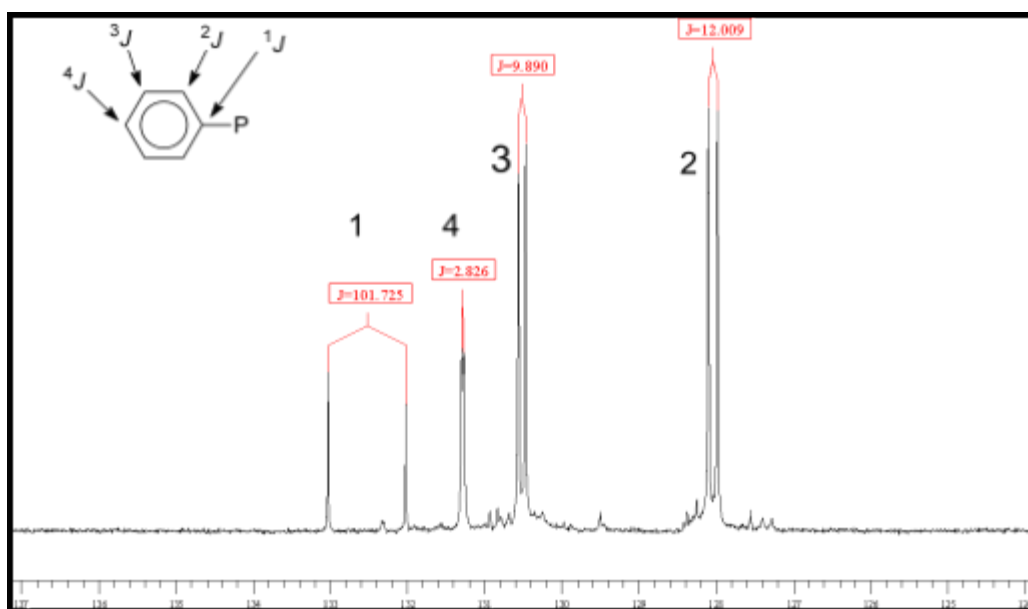


Figura 28. Expansão da região dos sinais dos carbonos aromáticos do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 71.

Os dados espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) e suas constantes de acoplamento, $J_{\text{C-P}}$, do telureto bis-(metildifenilfosfinóxido) 71 encontram-se a seguir (Tabela 30).

Tabela 30. Dados espectrais de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) do telureto bis-(metildifenilfosfinóxido).

Composto 71	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
<p style="text-align: center;">71</p>	3,56 (d, $J_{\text{H-P}} = 6,2$ 4H),	-1,54 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 68,2$),
	7,40-7,54 (m, 12H),	128,04 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 12,0$),
	7,71-7,78 (m, 8H).	130,50 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9,6$),

		131,27 (d, $^4J_{C-P} = 2,82$), 132,51 (d, $^1J_{C-P} = 101,2$).
--	--	---

A expansão da região vinílica do espectro de RMN 1H (400 MHz) da mistura de isômeros formada na reação de obtenção do composto **76a** (Esquema 73) é mostrada na Figura 29. É possível identificarmos a formação de dois isômeros (**E/E** e **E/Z**), pois são encontrados 3 dubletos referentes aos hidrogênios vinílicos em posição α ao átomo de telúrio (chamados de H^1 , H^3 e H^5 , Figura 29), dois com constantes de acoplamento $J = 16,6$ Hz e um com $J = 11,54$ Hz (o valor exato desta constante não pode se verificar com precisão, pois o sinal está sobreposto). As constantes de acoplamento para os hidrogênios que estão em posição β ao átomo de telúrio (chamados de H^2 , H^4 e H^6 , Figura 29), também podem ser evidenciadas. Através da análise do espectro, é possível visualizar, pela intensidade dos sinais, que ocorre a formação preferencial da olefina de configuração **E**. Entretanto, é necessária bastante atenção para determinar com certeza a relação isomérica obtida.

A atribuição da configuração **E/E** e **E/Z** foi feita pelo valor das constantes de acoplamentos, relacionadas com as intensidades de cada sinal no espectro. O isômero de configuração **E/E** é formado em maior quantidade, comparado ao isômero de configuração **E/Z**. O isômero de configuração **E/E** apresenta os sinais dos hidrogênios vinílicos H^1 e H^2 absorvendo em 7,12 e 7,46 ppm, respectivamente, com $J = 16,6$ Hz.

Para o isômero de configuração **Z/E** podemos observar os hidrogênios vinílicos, referentes a olefina **Z**, H^3 e H^4 , absorvendo em 7,09 e 7,49 ppm, com constantes de acoplamentos $J = 11,54$ Hz e $J = 10,4$ Hz, sendo que os hidrogênios referentes a olefina **E**, H^5 e H^6 absorvem em 7,11 e 7,38 ppm, com constantes de acoplamentos $J = 16,6$ Hz e $J = 16,2$ Hz, respectivamente. Não foi observada a presença do isômero de configuração **Z/Z**, o qual a literatura¹⁰⁸ apresenta o

¹⁰⁸ Barros, S. M.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. M.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1661.

deslocamento dos sinais dois dubletos, referentes aos hidrogênios vinílicos, α e β ao telúrio, em 7,00 e 7,43 ppm, respectivamente.

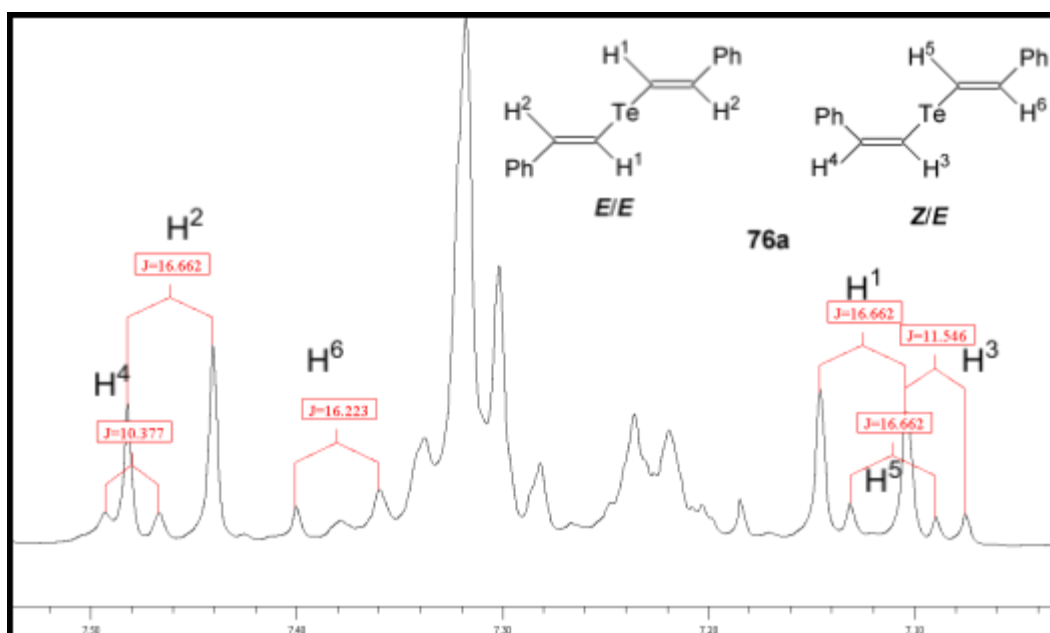
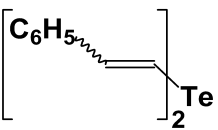
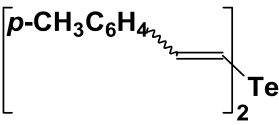
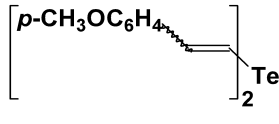
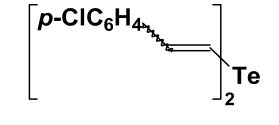
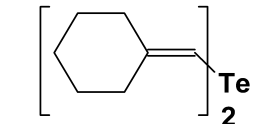
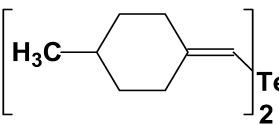


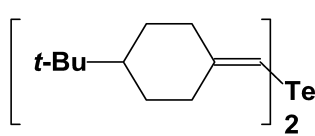
Figura 29. Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 76a obtido.

Os dados de RMN ^1H e ^{13}C dos teluretos de bis-vinila, sintetizados de acordo com o Esquema 70, podem ser identificados a seguir (Tabela 31).

Tabela 31. Dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos teluretos de bis-vinila 76a-g.

Compostos 76a-g	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 76a	<i>E/E</i> = δ 7,12 (d, J = 16,6, 2H), 7,46 (d, J = 16,6, 2H), 7,27-7,35 (m, 10H); <i>Z/E</i> = δ 7,09 (d, J = 11,5, 1H),* 7,12 (d, J = 16,6, 1H), 7,48 (d, J = 10,3, 1H), 7,38 (d,	<i>EEIZE</i> = δ 99,89, 101,66, 106,71, 126,02, 127,34, 127,39, 127,51, 127,80, 127,84, 128,41, 128,53, 137,42, 138,00, 138,75, 142,81, 143,07.

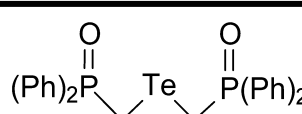
	$J= 16,6, 1H), 7,18-7,24 (m, 10H).$	
 <p>76b</p>	$E/E = \delta 2,34 (s, 6H), 7,11 (d, J=16,8, 2H), 7,13 (d, J=7,9, 4H), 7,25 (d, J=8,0, 4H) 7,40 (d, J=16,5, 2H);$	$E/E= \delta 21,16, 98,40 125,96, 129,23, 135,45, 137,70, 143,13.$
 <p>76c</p>	$E/E = \delta 3,80 (s, 6H), 6,85 (d, J=8,8, 4H), 7,08 (d, J=16,7, 2H), 7,29 (d, J=8,6, 4H) 7,30 (d, J=16,6, 2H).$	$E/E = \delta 55,28, 96,54, 113,97, 127,33, 131,23, 142,98, 159,43.$
 <p>76d</p>	$E/E= \delta 7,06 (d, J= 16,7, 2H), 7,47 (d, J= 16,6, 2H), 7,20-7,35 (m, 8H).$	$E/E= \delta 100,71, 127,19, 128,75, 133,58, 136,37, 141,71.$
 <p>76e</p>	$\delta 1,40-1,60 (m, 12H), 2,08-2,21 (m, 4H), 2,21-2,35 (m, 4H), 6,05 (s, 2H).$	$\delta 26,06, 27,30, 28,16, 36,51, 38,25, 92,73, 151,03.$
 <p>76f</p>	$\delta 0,84 (d, J=6,47, 6H), 0,86-0,92 (m, 2 H), 0,95-1,13 (m, 4H), 1,40-1,60 (m, 1H), 1,62-1,82 (m, 3H), 1,85-2,10 (m, 2H), 2,10-2,26 (m, 2H), 2,30-2,46 (m, 4H), 6,06 (s, 2H).$	$\delta 21,68, 27,53, 28,01, 28,82, 32,07, 32,25, 35,39, 35,82, 36,40, 37,52, 38,05, 47,68, 94,45, 92,45, 150,63, 150,97, 151,05.$

 <p style="text-align: center;">76g</p>	δ 0,84 (s, 18H), 0,95-1,25 (m, 6H), 1,75-2,0 (m, 6H), 2,09-2,25 (m, 2H), 2,35-2,55 (m, 4H), 6,05 (s, 2H).	δ 27,60, 28,09, 28,88, 32,36, 36,51, 38,13, 47,75, 92,40, 151,23, 151,30.
--	--	--

4.3.12. Discussão dos Dados de Espectrais de Infravermelho e Massas (Alta e Baixa Resolução) do Telureto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 71 e dos Seus Derivados Teluretos de Bis-Vinila

Em relação à espectroscopia de infravermelho do composto **71**, o espectro apresenta bandas semelhantes à dos outros fosfinóxidos análogos, de enxofre e selênio, anteriormente descritos (Tabela 32).

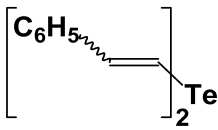
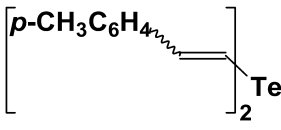
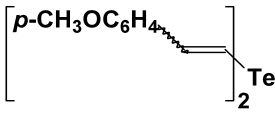
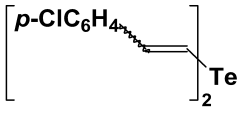
Tabela 32. Dados espectrais de infravermelho e massas do composto 71.

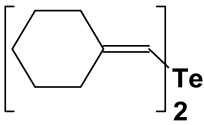
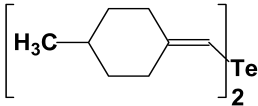
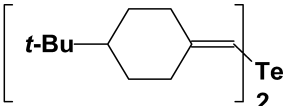
Composto 71	IV ν (cm ⁻¹)		Massas (<i>m/z</i>) (intensidade relativa)
	Geral	P=O	
 <p style="text-align: center;">71</p>	3050, 2920, 1600, 1450, 1380, 998, 780, 600.	1200, 1130.	65, 77, 91, 201 (Ph ₂ P(O), 100%), 307, 290, 356 (M -201).

Também foram feitos dois tipos de análises de espectrometria de massas do composto **71**, baixa resolução (Tabela 30) e alta resolução (M +Na) teórico = 583,012; (M +Na) encontrado = 583,019, para o isótopo de Te¹²⁷.

As bandas de absorção no infravermelho, referentes às ligações vinílicas dos teluretos de bis-vinila ficaram em torno de 1601-1487 cm⁻¹ para os compostos **76a-d**. Para os compostos com substituintes alifáticos cíclicos, ocorreu um decréscimo nos valores das bandas, ficando em torno de 1450-1430 cm⁻¹ (Tabela 33).

Tabela 33. Dados espectrais de infravermelho e massas dos compostos **76a-g**.

Compostos 76a-g	IV v (cm ⁻¹)		Massas (m/z) (intensidade relativa)	
	Geral	C=C		
 76a	3050, 1501, 1180, 730, 690.	3040, 1450, 947,	1484.	51, 63, 77, 89, 103, 118, 133, 152, 167, 179, 195, 210 (100%), 336 (M ⁺), 338 (M +2).
 76b	3010, 2700, 1502, 981, 770.	2900, 1900, 1180, 814,	1575.	51, 65, 77, 91, 105, 115 (100%), 142, 155, 204, 219, 234, 360 (M-2), 362 (M ⁺), 364 (M +2).
 76c	3001, 2830, 1241, 1020, 840.	2995, 1505, 1195,	1601.	63, 77, 89, 121, 159, 191, 207, 235, 266 (100%), 396 (M ⁺), 397, (M +1).
 76d	2920, 1094, 962, 768, 500.	1586, 1011, 838,	1487.	51, 75, 101, 138, 162, 204, 239, 274, 401 (M ⁺), 402 (M +1), 403 (M +2).

76d				
	2910, 1298, 700.	2870, 1260,	1430.	51, 65, 77, 91, 102, 115, 179 (100%), 194, 320 (M ⁺), 322 (M +2).
76e				
	2920, 1355, 792.	2910, 1264,	1450.	51, 77, 91, 107, 129, 153, 183, 201, 215 (100%), 231, 345 (M -1), 346 (M ⁺).
76f				
	2942, 1363, 789, 621.	2861, 1273,	1444.	57 (100%), 77, 93, 121, 149, 302, 429 (M ⁺), 430 (M +1).
76g				

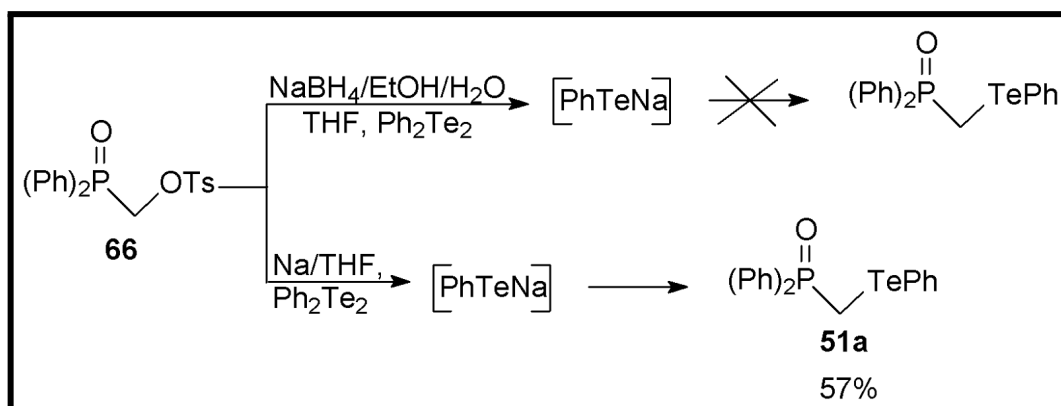
Estes resultados, obtidos com o telureto bis-(metildifenilfosfinóxido) **71**, podem ser considerados como a primeira metodologia de síntese sistemática, de teluretos de bis-vinila, derivados de cetonas cíclicas, alcançando uma boa diastereosseletividade para derivados de aldeídos aromáticos. Após estes resultados frente a reações do tipo Wittig, resolvemos partir para a síntese de uma nova classe de compostos, também derivada do tosilato **66**, porém com a função calcogenoacetilênica em sua estrutura, compostos ainda não relatados na literatura.

4.4. METODOLOGIA 3: SÍNTESE DE CALCOGENO FOSFINÓXIDO ACETILENOS

4.4.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida

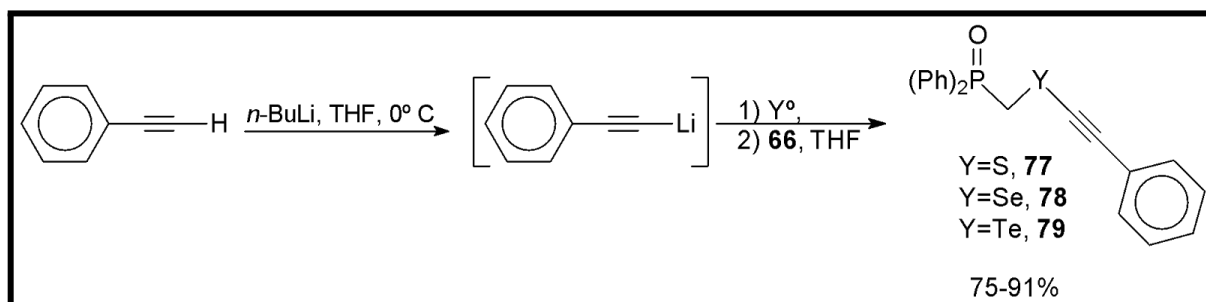
Continuando o estudo da reatividade do tosilato **66**, de modo geral, testamos reações com mesmos reagentes nucleofílicos, porém, gerados de maneiras distintas. Verificou-se que o tosilato **66** não reagiu com fenilteluroolato de sódio

quando este foi gerado na presença de $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, quando ditelureto de difenila foi clivado com sódio em THF, a reação ocorreu, porém em rendimento bastante inferior (57%) ao alcançado, anteriormente, pela metodologia 1 (83%), para o composto **51a** (Esquema 72).



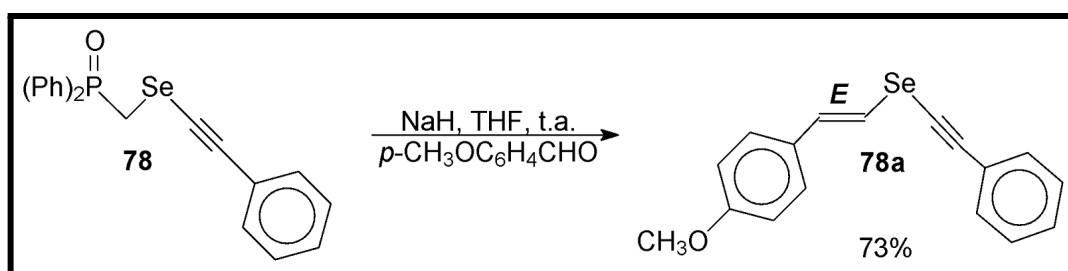
Esquema 72. Reações testadas com o tosilato **66** e fenilteluro de sódio

Obtivemos ótimos resultados quando o tosilato **66** foi tratado com calcogenoacetiletos de lítio, preparados *in situ*, pela reação de *n*-BuLi com fenilacetileno, em THF à 0 °C, seguida pela adição do calcogênio (S, Se ou Te) (Tabela 32). A temperatura da reação é aumentada até a temperatura ambiente, gradativamente, e após algumas horas nesta temperatura, obtêm-se os respectivos calcogeno fosfinóxido acetilênicos **77-79**, espécies bastante interessantes e totalmente desconhecidas até o momento (Esquema 73).



Esquema 73. Síntese dos calcogeno fosfinóxido acetilênicos **77-79**.

Começamos nossos estudos sintetizando o fosfinóxido **78** (Y=Se). Após a obtenção, purificação e a identificação deste composto por RMN ^1H (200 MHz), procedemos à reação do tipo Wittig. Nosso primeiro composto vinílico sintetizado empregando esta nova metodologia, foi obtido com o seleno fosfinóxido acetileno **78**, em THF, utilizando NaH como base e *p*-anisaldeído como composto carbonílico. Obtivemos, em nossa primeira tentativa, o derivado seleneto vinilacetilênico **78a** de configuração 100% *E*, confirmado pelo valor da constante de acoplamento entre os prótons vinílicos no espectro RMN ^1H (400 MHz) (Esquema 74).

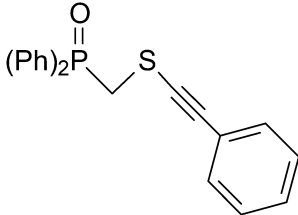
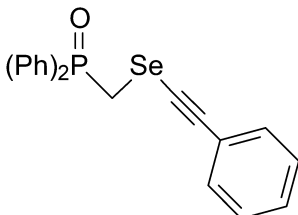
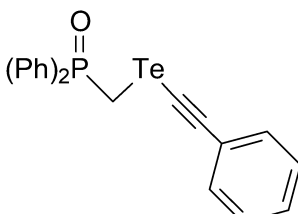


Esquema 74. Obtenção do primeiro composto vinilacetilênico 78a.

Utilizando procedimento semelhante, sintetizamos os fosfinóxidos análogos de enxofre e telúrio, **77** e **79**, respectivamente. As reações de formação destes compostos apresentaram-se bastante limpas e ocorreram em condições brandas 0-26 °C, em THF. Estes compostos, após serem sintetizados em ótimos rendimentos (75-91%), foram isolados por recristalização de hexano/acetato de etila (5%), ou por coluna flash utilizando uma mistura de hexano/acetato de etila como eluente, aumentando gradativamente a polaridade até 40% de acetato de etila. Estes fosfinóxidos foram identificados por RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (50 MHz, CDCl_3). Os resultados obtidos encontram-se a seguir (Tabela 34).

Tabela 34. Resultados obtidos para a síntese dos calcogeno fosfinóxido acetilenos 77-79.

Linha	Compostos	Tempo reacional ^a (h)	Rend. ^b (%)	P. de Fusão ^c (°C)
	77-79			

1		3,5	86	105-106
77				
2		2	91	117-118
78				
3		2	78	126-128
79				

^a Tempo reacional após a adição do tosilato **66**, a 0° C.

^b Rendimentos isolados utilizando 1,2 equivalente do acetileno e do calcogênio.

^c Pontos de fusão medidos após purificação em coluna.

Os compostos **78** e **79** foram testados frente a condições de reação do tipo Wittig e apresentaram ótimos resultados preliminares, indicando um grande potencial sintético para a produção de eninocalcogenetos, espécies ainda não descritas na literatura.

4.4.2. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ¹H e ¹³C dos Calcogeno Fosfinóxido Acetilênicos **77-79**.

Os calcogeno fosfinóxido acetilênicos **77-79**, sintetizados neste trabalho, foram submetidos à ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, sendo estes, facilmente identificados através dos sinais característicos (dubletos) dos hidrogênios metilênicos α-calcogênio (Figura 30).

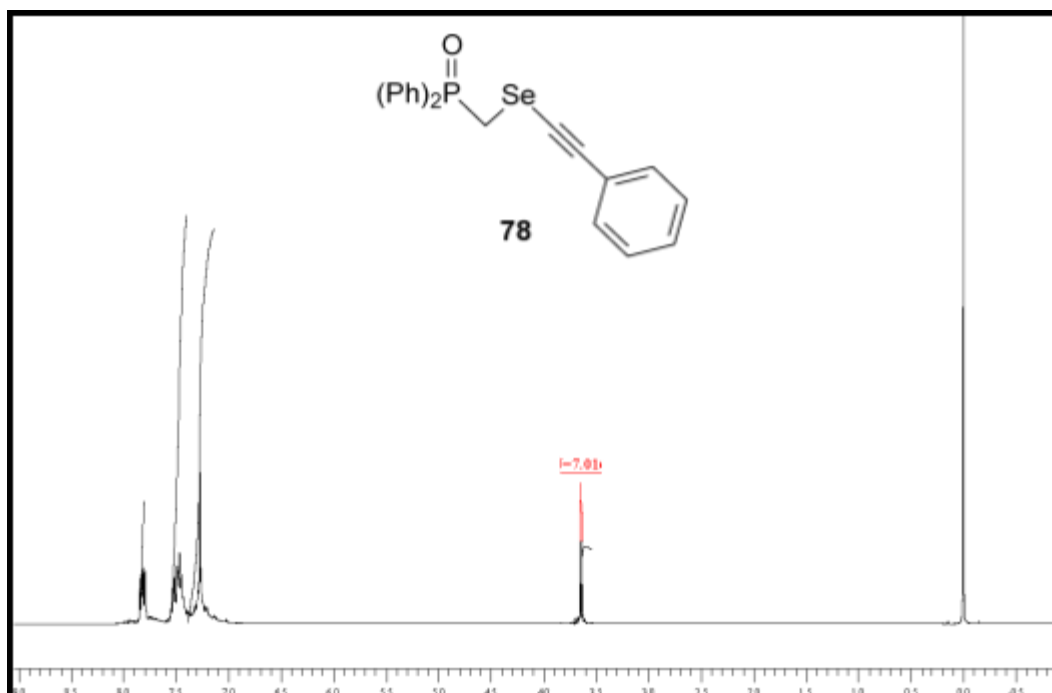


Figura 30. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 78.

Também podemos observar, no espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3), nitidamente, os sinais relativos aos seus respectivos carbonos (Figura 31).

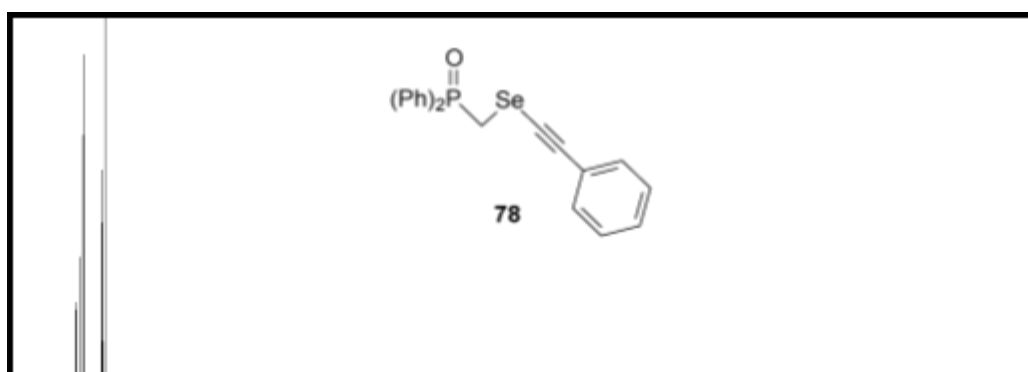


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 78.

Podemos observar, também, no espectro de RMN ^{13}C , as respectivas constantes de acoplamento, para os carbonos aromáticos, vizinhos ao fósforo.

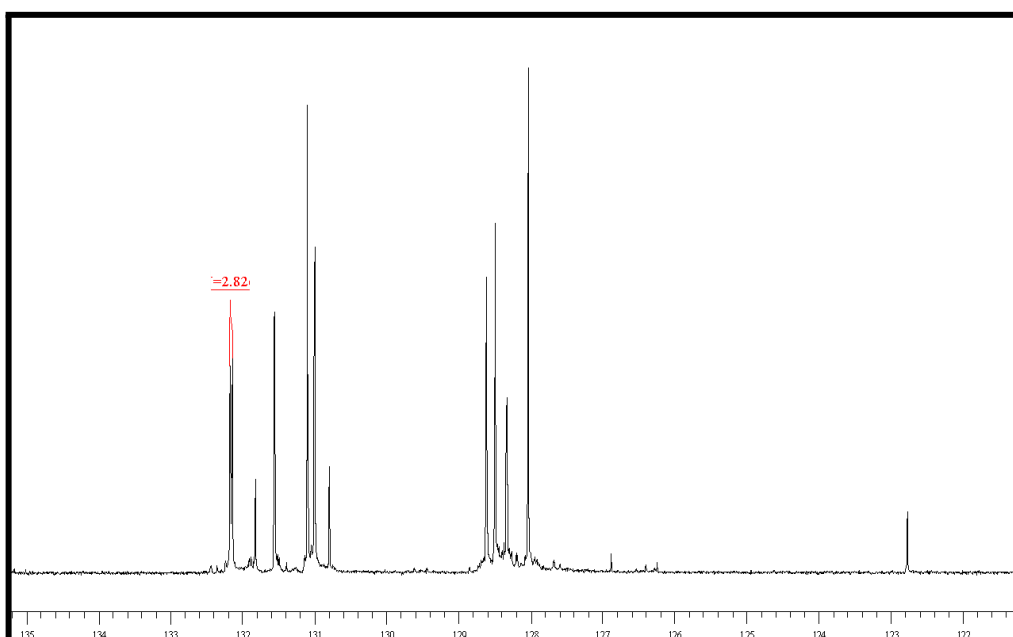


Figura 32. Ampliação da região aromática do espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 78.

Os espectros de RMN ^1H (200 MHz) dos composto **77** e **79** (Figuras 33 e 34) se apresentaram bastante semelhantes ao espectro do composto **78**, mostrado anteriormente.

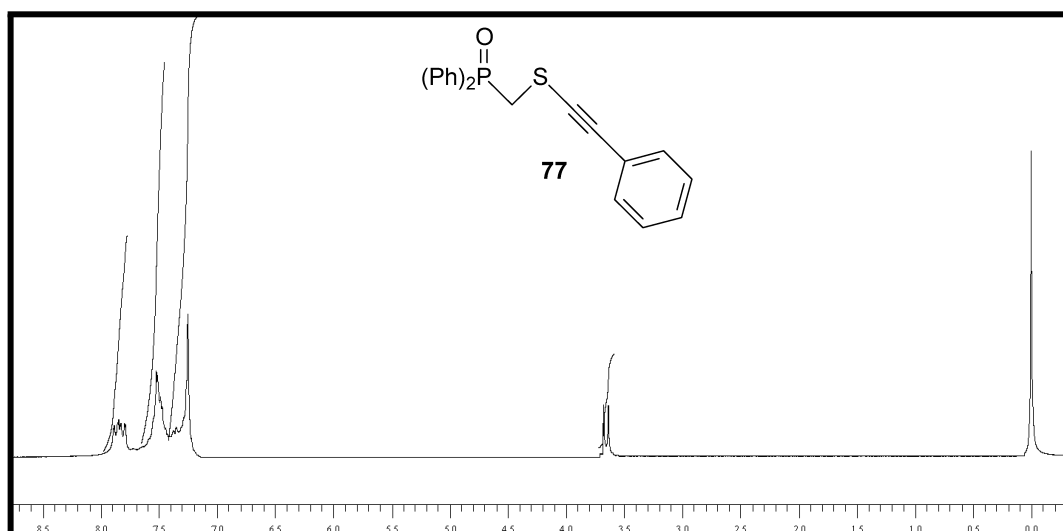


Figura 33. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do composto 77.

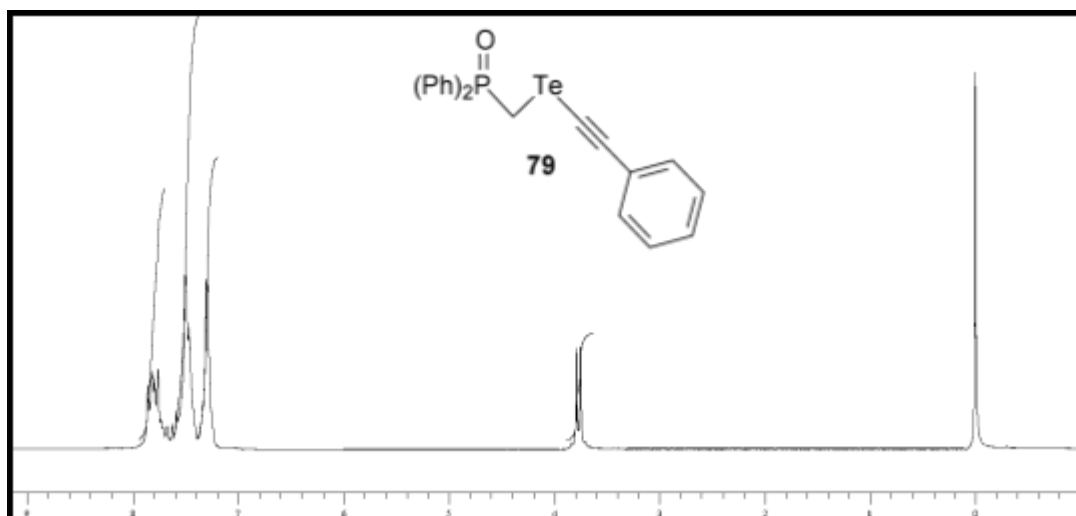
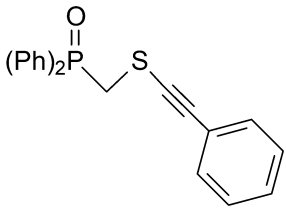
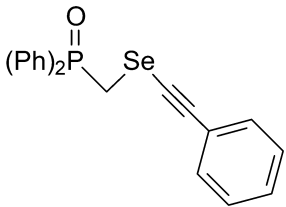
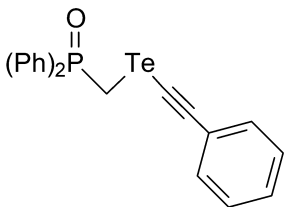


Figura 34. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do composto 79.

A seguir, podemos observar os dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos calcogeno fosfinóxido acetilênicos sintetizados (Tabela 35).

Tabela 35. Dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos calcogeno fosfinóxido acetilênicos 77-79.

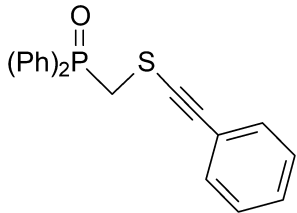
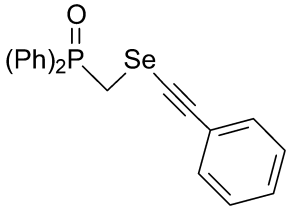
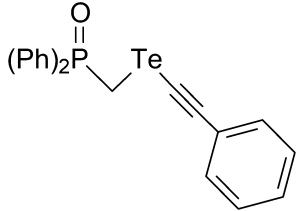
Compostos 77-79	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
 <p style="text-align: center;">77</p>	3,65 (d, $J' = 8$, 2H), 7,24-7,26 (m, 5H), 7,49-7,56 (m, 6H), 7,78-7,88 (m, 4H) ^a	34,2 (d, $^1J' = 64$), 93,29, 122,5, 127,98, 128,28, 128,47, 128,59, 130,32, 131,12, 131,22, 131,34, 131,52, 132,24 ^b .
 <p style="text-align: center;">78</p>	3,64 (d, $^1J' = 7$, 2H), 7,26-7,28 (m, 5H), 7,44-7,52 (m, 6H), 7,79-7-84 (m, 4H) ^b	25,8 (d, $^1J' = 67$), 69,8 (d, $^3J' = 6,35$), 99,63, 122,76, 128,03, 128,32, 128,54 (d, $^2J = 12$), 130,05 (d, $^3J =$ $9,89$), 131,3 (d, $^1J =$ $103,13$), 131,54, 132,14 (d, $^4J = 2,86$) ^b .
 <p style="text-align: center;">79</p>	3,76 (d, $^1J' = 7,3$, 2H), 7,25-7,33 (m, 5H), 7,42-7,52 (m, 6H), 7,70-7-86 (m, 4H) ^a	6,85 (d, $^1J' = 66$), 45,84, 111,90, 122,95, 127,87, 127,96, 128,35, 128,40, 128,52, 128,62, 129,75, 130,78, 131,21, 131,52, 131,67, 131,89, 132,54 ^b .

^a Dados do espectro de RMN ^1H (200 MHz).

^b Dados do espectro de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz).

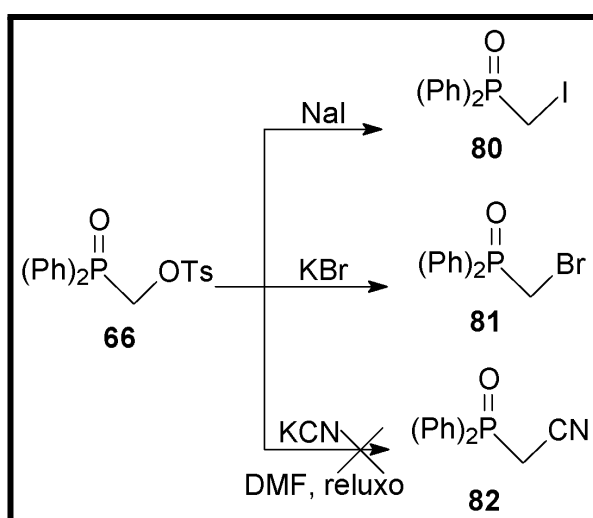
4.4.3. Apresentação dos Dados Espectrométricos de Massas dos Calcogeno Fosfinóxido Acetilênicos 77-79.

Tabela 36. Dados espectrométricos de massas dos compostos 77-79.

Compostos 77-79	Massas (<i>m/z</i>) (intensidade relativa)
 <p style="text-align: center;">77</p>	51, 77, 103, 121, 152, 178, 201 (100%), 218, 262, 303, 347, (M - 1), 348 (M ⁺), 349 (M + 1).
 <p style="text-align: center;">78</p>	65, 91, 115, 133, 152, 178, 201(100%), 225, 258, 303, 395 (M - 1) 396 (M ⁺), 397 (M + 1).
 <p style="text-align: center;">79</p>	65, 77, 91, 183, 201 (100%), 291, 307, 323, 357 (M - CPh).

Continuando o estudo da versatilidade do tosionato **66** para a formação de materiais de partida do tipo difenilfosfinóxidos, visando a obtenção de espécies vinílicas inéditas, o tosionato **66** não se mostrou reativo frente a sistemas utilizando

nucleófilos como KI, NaI, KBr, CuCN, KCN, NaCN em solventes como THF ou acetona. Porém, em refluxo de DMF, o composto **66** reage com KI e KBr, para formar os correspondentes iodometildifenilfosfinóxido¹⁰³ **80** e bromometildifenilfosfinóxido **81**, após aproximadamente 4 horas, em bons rendimentos (87-93%). Empregando-se reagentes como CuCN, KCN e NaCN, em condições semelhantes às empregadas anteriormente, para reação com o tosilato **66**, não evidenciou-se, por RMN ¹H, a formação do cianometildifenilfosfinóxido **82** (Esquema 75).



Esquema 75. Diferentes nucleófilos testados, para reação de substituição nucleofílica, com o tosilato 66.

Estas reações forneceram os respectivos fosfinóxidos após extração com acetato de etila e lavagens com H₂O. Os fosfinóxidos foram utilizados na sua forma bruta para testes frente a condições de reação tipo Wittig, porém, até o momento não foram identificados os respectivos compostos vinílicos, produtos esperados das reações do tipo Wittig.

4.5. METODOLOGIA 4: PREPARAÇÃO DE TELURETOS BIS-(VINÍLICOS) ARIL CONJUGADOS VIA TELUROFOSFINÓXIDO

Durante o passar de duas décadas e com o surgimento de um número cada vez maior de novos materiais sintéticos, criados em laboratório, o estudo das propriedades ópticas e eletroquímicas dessas substâncias também se intensificou.¹⁰⁹

Oligômeros e polímeros têm atraído grande atenção em muitas áreas, incluindo, eletroluminescência, transistores, células solares e fotocopiadoras.¹¹⁰ Dentre uma variedade de polímeros condutores, os materiais baseados em oligotiofenos e polifenilenos têm sido intensamente investigados.¹¹¹ O interesse está nas suas formas e estruturas bem definidas e na facilidade de possuírem propriedades eletroquímicas e ópticas através de simples modificações estruturais. Polifenilenos, por exemplo, têm atraído muita atenção em função de suas propriedades líquido-cristalinas, emissoras de luz e alta estabilidade térmica.¹¹²

Naftaleno contendo oligômeros e polímeros conjugados pertencem a uma classe única de materiais eletronicamente ativos. Em particular, a incorporação de polímeros, no naftaleno, em posição 1,5, mostra-se como uma boa alternativa para a produção de materiais com alto potencial eletroluminescente.¹¹³

¹⁰⁹ Liu, X.-M.; Xu, J.; He, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1507-1510.

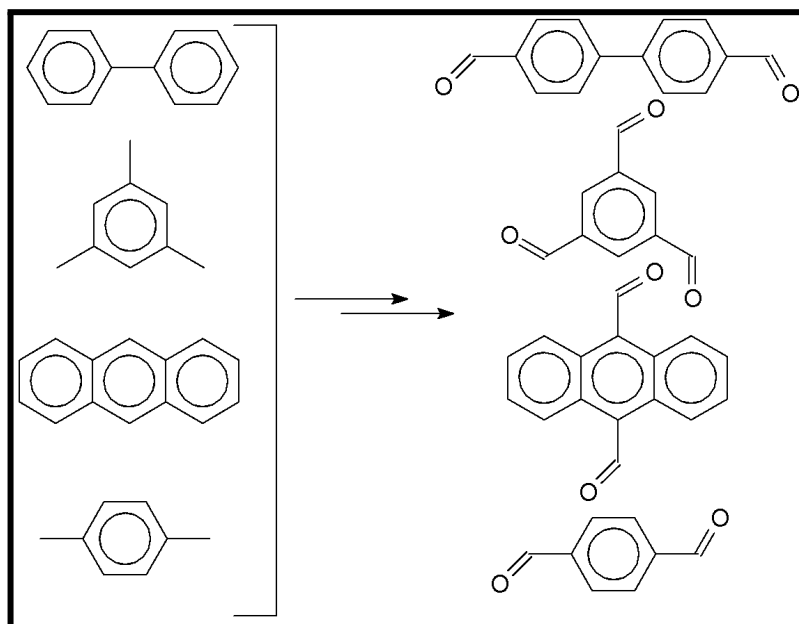
¹¹⁰ Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 402-428.

¹¹¹ Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.

¹¹² (a) Basu, B.; Das, P.; Bhuiyan, M. M. H.; Jha, S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3817-3820. (b) Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B. C.; Pattern, P. G. V.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778-1787.

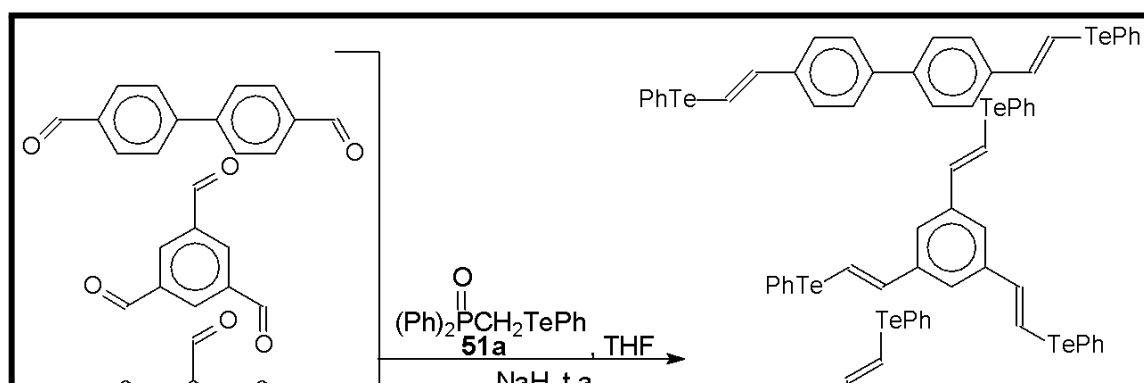
¹¹³ Pan, Y.; Peng, Z. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4537-4540.

O interesse na síntese de teluretos aromáticos também vem aumentando, devido a uma considerável conexão destes materiais com a investigação de novos condutores orgânicos e sistemas de imagens. Com o objetivo de incorporarmos grupamentos viniltelurofenila em sistemas aromáticos, visando um futuro estudo de suas propriedades eletrônicas e eletroluminescentes, neste capítulo será descrito a preparação de alguns aldeídos aromáticos derivados de matérias primas baratas e de fácil acesso, tais como antraceno, bifenil, mesitileno e *p*-xileno. Após algumas transformações destes materiais com o objetivo de criar grupamentos aldeídicos em posições estratégicas, tentamos primeiramente realizar a preparação dos correspondentes brometos, os quais poderiam ser facilmente oxidados, posteriormente, aos aldeídos (Esquema 76).



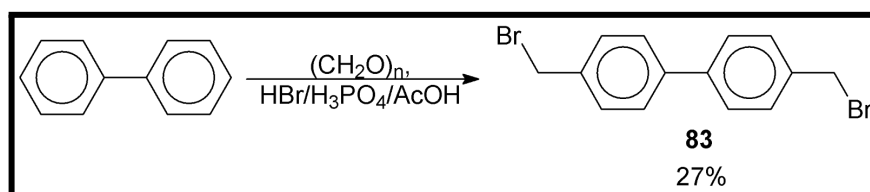
Esquema 76. Possíveis transformações dos materiais de partida em aldeídos.

De posse destes aldeídos e em condições de reação do tipo Wittig, utilizando o primeiro fosfinóxido apresentado nesta tese, o feniltelurometildifenilfosfinóxido **51a**, poderíamos ter acesso aos compostos desejados (Esquema 77).



Esquema 77. Síntese dos teluretos vinílicos aromáticos.**4.5.1. Preparação e Reatividade dos Materiais de Partida: Aldeídos Aromáticos.**

O nosso estudo começou utilizando como reagente inicial o bifenil. Este é transformado, sob condições de metilenobromação,¹¹⁴ usando paraformaldeído e uma mistura de ácido acético/HBr/H₃PO₄, sob aquecimento, ao composto desejado “dibrometo benzílico” **83**, em 27%, na forma de um sólido branco, após resfriamento, filtração e lavagens com hexano (Esquema 78).

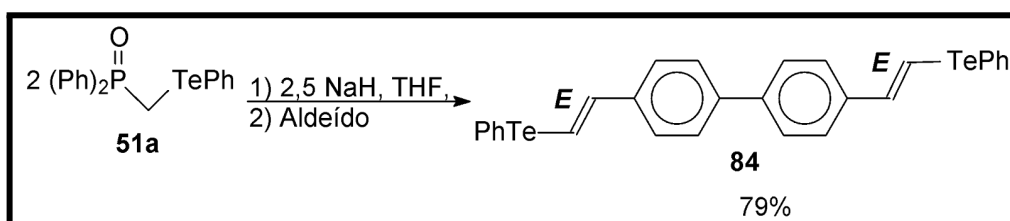
**Esquema 78. Síntese do dibrometo benzílico 83, derivado do bifenil.**

De posse deste intermediário dibromado, realizamos posteriormente a sua transformação oxidativa para o composto derivado dialdeídico. Para essa transformação ocorrer foi dissolvido o dibrometo obtido em DMSO, juntamente com excesso de NaHCO_3 e aquecido a 115 °C por 4 horas. Após o resfriamento da

¹¹⁴ Helms, A.; Heiler, D.; McLendon, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6221-6238.

mistura reacional e adição de água, obtém-se um precipitado, branco-amarelado, que é filtrado, dissolvido em diclorometano e extraído normalmente com água. O composto puro foi obtido em 50% de rendimento após purificação em coluna cromatográfica, utilizando-se uma mistura de hexano/acetato de etila como eluente, aumentando a polaridade gradativamente até atingir 20% de acetato de etila.

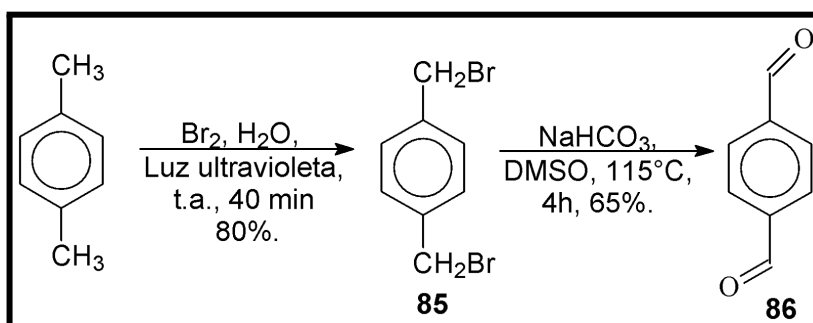
Após a obtenção do material de partida dialdeídico desejado, realizamos a reação com o telurofosfinóxido **51a**, para a obtenção do respectivo telureto vinílico 4,4'-bis(viniltelurofenil)-1,1'-bifenila **84**, (Esquema 79).



Esquema 79. Síntese do 4,4'-bis(viniltelurofenil)-1,1'-bifenila **84**.

Como se previu anteriormente, obtivemos uma boa diastereosseletividade para o composto de configuração *E/E*. Ao analisarmos o produto obtido, não se evidenciou a presença de outros isômeros, *Z/Z*, *E/Z*, por RMN de ^1H e ^{13}C .

O *p*-xileno também pode ser facilmente transformado em um composto dialdeídico. Primeiramente, realizamos uma bromação nas duas metilas, sob condições radiculares, utilizando água como solvente e luz ultravioleta como ativador radicalar.¹¹⁵ Obtém-se o composto dibromado **85**, após extração com diclorometano, também na forma de um sólido branco, em 80% de rendimento. Após a obtenção do composto **85** realizamos a sua oxidação, como anteriormente, para a obtenção do composto 1,4-diformilbenzeno **86** (Esquema 80).



¹¹⁵ Shaw, H.; Perlmutter, H. D.; Gu, C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 236-237.

Esquema 80. Síntese do 1,4-Diformilbenzeno 86.

Após uma purificação em coluna, o 1,4-diformilbenzeno **86** foi transformado no telureto vinílico **87** (Figura 35), nas mesmas condições reacionais anteriores (Esquema 79), em 84% de rendimento e com configuração *E/E*.

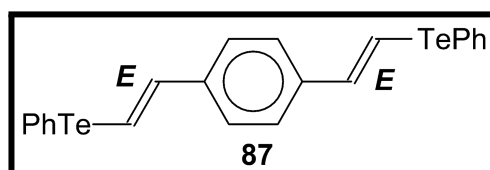
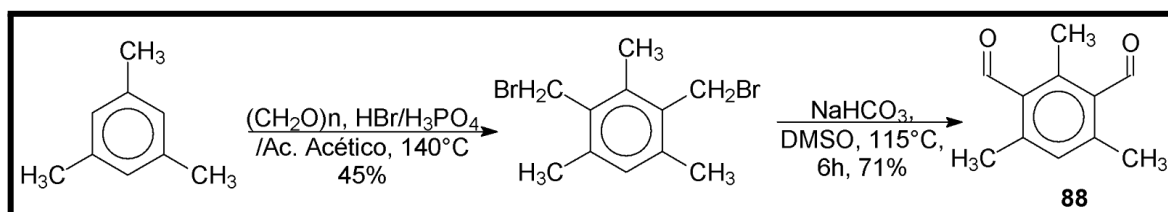


Figura 35. Telureto vinílico **87** derivado do *p*-xileno.

Seguindo a mesma estratégia, de formação dos brometos, o mesitileno também foi modificado. Primeiramente, numa tentativa de bromar radicalmente as metilas do anel aromático, como feito anteriormente com o *p*-xileno, não obtivemos resultados satisfatórios, devido à formação de produtos polibromados de difícil separação e identificação.

Porém, utilizando outro procedimento,¹¹⁶ que faz uso de paraformaldeído e uma mistura de ácido acético/HBr/H₃PO₄, conseguimos introduzir o grupo bromo metileno em duas posições entre as metilas aromáticas do mesitileno. Estas foram posteriormente oxidadas aos correspondentes grupamentos aldeídicos, obtendo-se, então, o composto dialdeídico **88** (Esquema 81).



Esquema 81. Obtenção do composto dialdeídico **88**, derivado do mesitileno.

Posteriormente, sob condições de reação do tipo Wittig, empregando o telurofosfinóxido **51a**, como anteriormente (Esquema 79), obteve-se o derivado telureto vinílico **89** (Figura 36), em 71% de rendimento.

¹¹⁶ Made, A. W.; Made, R. H. J. *Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262-1263.

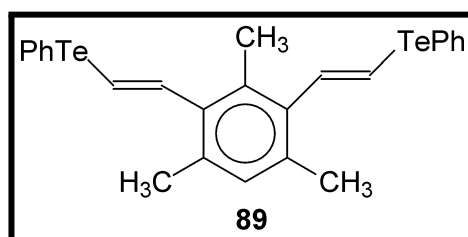


Figura 36. Telureto vinílico 89, derivado do mesitileno.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Verificamos ao término deste trabalho que a utilização de difenilfosfinóxidos pode ser de grande importância para a síntese de diversos tipos de calcogenetos vinílicos. Estes difenilfosfinóxidos podem ser facilmente transformados em espécies contendo centros nucleofílicos ou eletrofílicos, permitindo assim a construção de uma ampla variedade de fosfinóxidos e de calcogenofosfinóxidos.

O emprego dos calcogenofosfinóxidos, sintetizados e descritos nesta tese, nos proporcionou a síntese de vários compostos inéditos e de difícil obtenção por outros métodos descritos, anteriormente, na literatura. Dos diversos calcogenometildifenilfosfinóxidos estudados neste trabalho, podemos destacar alguns, como sendo de maior importância, para a síntese de espécies vinílicas de forma diastereosseletiva.

Dentre eles, está o feniltelurometildifenilfosfinóxido **51a**, material de partida, frente a condições de reação do tipo Wittig, para a síntese de teluretos vinílicos de configuração **E**, preferencialmente. Sua reatividade demonstrou ser muito maior que espécies semelhantes contendo o grupamento fosfonato. Esta reatividade pode ser constatada ao reagirmos o composto **51a** com cetonas, resultando nos respectivos teluretos vinílicos sob condições brandas. O telurofosfinóxido **51a** é bastante eficiente para a síntese de diversos dicalcogenetos divinílicos aromáticos (Figura 37), espécies interessantes para estudos de propriedades eletrônicas e de grande potencial relacionado à química dos materiais, visto que o telúrio, nestes compostos, se encontra em um ambiente entre ligações duplas, conjugadas com anéis aromáticos, o que pode favorecer transições eletrônicas características que poderão absorver e refletir comprimentos de ondas específicos.

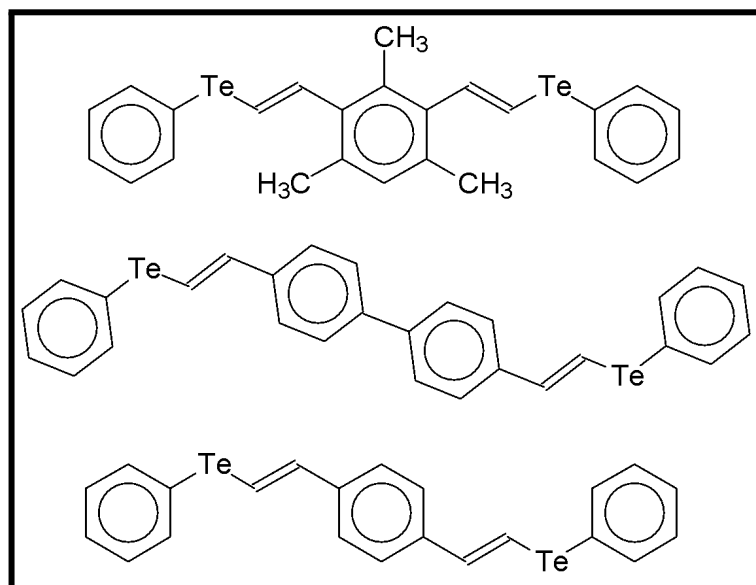


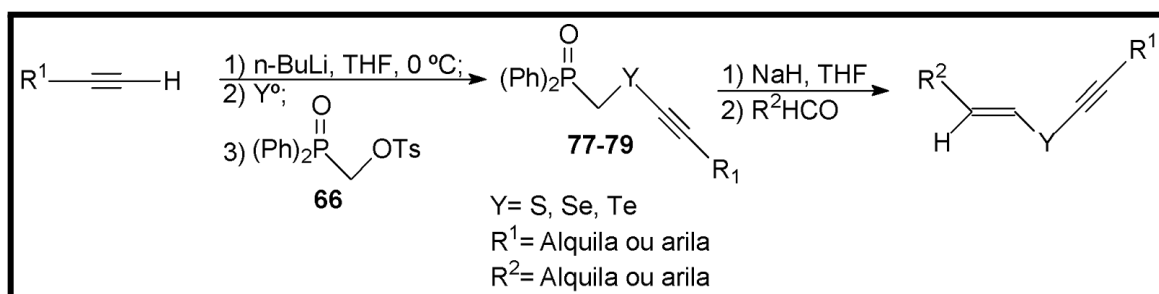
Figura 37. Teluretos vinílicos sintetizados empregando dialdeídos aromáticos e o fosfinóxido 51a.

O sulfeto de bis-(metildifenilfosfinóxido) **69** mostrou-se um excelente material de partida para a síntese de vários sulfetos de bis-vinila, compostos que possuem um grande potencial para estudos de atividade biológica, visto que os sulfetos são encontrados em diversos sistemas naturais e podem ser metabolizados com funções distintas, em animais e até no organismo humano. A utilização do composto **69**, para a síntese de espécies bis-vinílicas, pode ser considerada como a primeira e única metodologia existente, até o momento, que emprega reações do tipo Wittig, de maneira geral e diastereosseletiva, apresentando produtos de configuração *E/E*, preferencialmente, e produtos derivados de cetonas cíclicas.

O seleneto bis-(metildifenilfosfinóxido) **70**, semelhante ao composto **69**, pode ser considerado de grande valor para a síntese dos correspondentes selenetos de bis-vinila. Este composto também mostrou-se mais reativo que o seu análogo seleneto bis-(metilfosfonato), o qual não reage com cetonas, conforme descrito e estudado, anteriormente, em nosso laboratório, frente a condições de reação do tipo Wittig. Os derivados selenetos de bis-vinila, obtidos utilizando o composto **70**, também apresentaram, preferencialmente, configuração *E/E*.

O último composto que podemos destacar, da classe dos bis-fosfinóxidos, de grande importância nesta tese, é o telureto bis-(metildifenilfosfinóxido) **71**, do qual, frente a condições de reação do tipo Wittig, derivam diversos teluretos de bis-vinila, provenientes de aldeídos aromáticos e de cetonas cíclicas. Estes compostos podem ser facilmente transmetalados, com *n*-BuLi, gerando dois equivalentes dos respectivos vinil lítios, espécies que podem ser incorporadas a outros substratos orgânicos, mais complexos, assim como produtos naturais ou para a síntese de outros compostos mais específicos.

A última metodologia desenvolvida por nós, já no final deste trabalho, e por isso, ainda, não totalmente explorada, mas que já nos proporcionou ótimos resultados preliminares, foi a síntese dos três fenilacetilcalcogenodifenilfosfinóxidos (com S, Se e Te) **77-79**. Estes materiais de partida já evidenciaram ser ótimos precursores de uma classe de compostos, ainda não relatada na literatura, os eninocalcogenetos. Estes compostos poderão ser sintetizados diastereosseletivamente, podendo ocorrer uma ampla variação de substituintes tanto na dupla ligação quanto na tripla, de maneira bastante simples (Esquema 82).



Esquema 82. Procedimento geral de preparação de eninocalcogenetos.

Poderíamos ainda, reagir os compostos **77-79**, sintetizados como mostrado anteriormente, com os aldeídos aromáticos sintetizados de acordo com o capítulo anterior (4.5.1), obtendo-se compostos de estruturas bastante interessantes, como por exemplo, os mostrados a seguir (Figura 38).

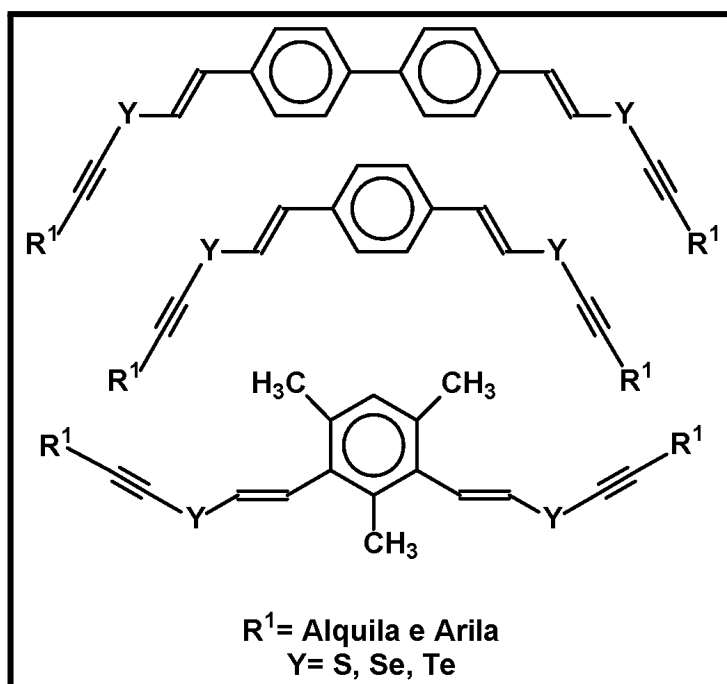


Figura 38. Exemplos de possíveis compostos a serem sintetizados futuramente.

Pode-se ainda, futuramente, dando continuidade ao desenvolvimento deste trabalho, investigar a adição de diferentes eletrófilos, na tripla ligação dos calcogeno

fosfinóxido acetilênicos, estudando a variação da regioquímica desta adição, com a presença do grupamento fosforil ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-$).

Por fim, foi encaminhado um projeto de pós-doutorado, cujo título é **“Complexos de rutênio com ligantes tridentados contendo O e S(Te) ou N e S: síntese, caracterização e reatividade”**, que será realizado na Universidade Federal de São Carlos, onde utilizaremos os compostos calcogeno bis-fosfinóxidos **69-71**, descritos nesta tese.

É sabido que compostos de rutênio contendo fósforo ou nitrogênio em suas estruturas foram amplamente estudados. Entretanto, pouco tem sido feito, utilizando-se ligantes tridentados, onde os pontos de coordenação possam ser o O, N ou S (Se, Te). Por esta razão nos parece bastante atrativo o estudo que nos propomos realizar, onde serão estudadas as propriedades eletroquímicas, espectroscópicas e catalíticas, em reações de hidrogenação de substratos orgânicos insaturados. Alguns estudos preliminares já estão sendo feitos na UFSCar utilizando os, agora, “ligantes tridentados” **69** e **70**.

CAPÍTULO 6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será apresentada a descrição dos equipamentos e dos procedimentos experimentais realizados para a obtenção e caracterização dos compostos obtidos.

6.1.1. Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme normas usuais.¹¹⁷ Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados. O THF foi destilado de sódio e benzofenona imediatamente antes do uso.

6.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos nos seguintes espectrômetros:

- Bruker DPX-200 (200 e 50 MHz) (DQ-USFM);
- Bruker DPX-400 (400 e 100 MHz) (DQ-UFSM).

Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de hidrogênio) e CDCl_3 (para os espectros de ^{13}C). Colocou-se, entre parênteses, a multiplicidade (s= singleto, d= duplete, t= tripleto, qui= quintuplete, m= mutiplete), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

6.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho, foram registrados na forma de filme líquido ou pastilha de KBr. Foram calibrados com filme de poliestireno de 0,05 mm de espessura, na absorção a 1601 cm^{-1} , utilizando o seguinte aparelho: espectrofotômetro-Nicollet-Magna 440 (CA-UNISC).

6.1.4. Espectrometria de Massas

Os espectros de massas foram obtidos no aparelho:

- Shimadzu GCMS-QP5050A (FCF-USP)

¹¹⁷ Perrin, D. D; Arnarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals", 3th ed. Pergamon Press, Oxford, 1988.

Seus fragmentos estão descritos na relação entre unidade de massa atômica e a carga destes (m/z), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).

6.1.5. Análise Elementar

As análises elementares dos produtos obtidos foram realizadas utilizando um analisador Perkin-Elmer mod. 2400 (Central Analítica-IQ-USP).

6.1.6. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Todas as reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando cromatofolhas de sílicagel 60 (F254- Merck No. 5765) com 0,2mm de espessura sobre lâminas de alumínio. Como eluente, utilizou-se hexano ou solução de hexano/acetato de etila em diferentes proporções. Os reveladores utilizados foram iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

6.1.7. Cromatografia em Coluna

A purificação dos compostos foi feita através de cromatografia em coluna "flash",¹¹⁸ utilizando sílicagel 40-63 μm (230-400 mesh)- Merck No. 9385 e como eluente hexano ou solução de hexano/acetato de etila em diferentes proporções.

6.1.8. Rota-Evaporadores

Para remoção do solvente das soluções orgânicas, foram utilizados:

- Evaporador Heidolph VV2000;
- Evaporador Büchi modelo R-114.

Todos os aparelhos operaram à pressão reduzida (~20mmHg).

¹¹⁸ Stille, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

-Linha de vácuo equipada com uma bomba de alto-vácuo Vacuubrand, modelo RD 4, 4,3m³/h e a Edwards modelo E-2 M-8.

6.1.9. Destilador Horizontal

O aparelho de destilação horizontal (Kugelrohrfen) Büchi foi empregado para a purificação de alguns materiais de partida, sendo que as temperaturas de destilação indicadas referem-se à temperatura do forno.

6.1.10. Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (P.F.) foram determinados em um aparelho MQAPF 301, após as amostras estarem secas, purificadas ou recristalizadas.

6.2. PREPARAÇÃO DOS REAGENTES E COMPOSTOS UTILIZADOS

6.2.1. Preparação do Disseleneto de Difenila¹¹⁹

Em um balão de 3 bocas de 2 litros, conectou-se um condensador de refluxo eficiente, um agitador magnético e um funil de adição, adicionou-se magnésio metálico (27 g; 1,1 atg), cristais de iodo e éter etílico (100 mL). Em seguida, adicionou-se aproximadamente 17% de uma solução de bromobenzeno (157 g) em éter etílico (400 mL). Após alguns minutos de agitação (ou seja, após ter desaparecido a coloração de iodo, indicando ter iniciado a reação), foi adicionado, gota a gota, o restante da solução de bromobenzeno e mantido sob agitação até praticamente todo o magnésio ser consumido. Em seguida, substituiu-se rapidamente o funil de adição de líquidos por um de adição de sólidos, através do qual passou-se a adicionar o selênio elementar (79 g; 1,0 atg) em pequenas porções por um período de 30 minutos. A mistura reacional foi mantida sob agitação à

¹¹⁹ Sharpless, K. B.; Young, M. W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.

temperatura de refluxo por 1 hora. Após o consumo de todo o selênio, o balão foi resfriado com um banho de gelo e adicionou-se, cuidadosamente, uma solução saturada de cloreto de amônio até a completa acidificação do meio reacional. Deixou-se o sistema aberto durante a noite para que ocorresse a oxidação para disseleneto de difenila. Extraiu-se cinco vezes com éter etílico (5 x 100 mL), secou-se sobre sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto, um sólido amarelo, foi obtido puro após recristalização de etanol.

Rendimento: 124,8 g (80%)

Ponto de Fusão: 61-63 °C

6.2.2. Preparação do Brometo de Fenilselenenila¹²⁰

Em um balão de 200 mL munido de funil de adição e agitação magnética, adiciona-se disseleneto de difenila (9,4 g; 30 mmol) e CCl₄ (100 mL). O balão é envolto em um banho de gelo, iniciando a adição, gota a gota, de uma solução de bromo (4,9 g; 30 mmol) em CCl₄ (30 mL), durante 25 min. Após o término da adição, a mistura reacional foi agitada por 15min, a 0 °C. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida sem aquecimento, obtendo-se um sólido de cor púrpura, que foi recristalizado de hexano.

Rendimento: 18,2 g (80%)

Ponto de Fusão: 60-61 °C

6.2.3. Preparação do Iodeto de Fenilselenenila

Em um balão de 50 mL munido de agitação magnética, adicionou-se disseleneto de difenila (3,12 g; 10 mmol) e THF (20 mL). Após completa dissolução, resfria-se o sistema em um banho de gelo e adiciona-se o I₂ (2,8 g; 11mmol) rapidamente. A mistura reacional foi agitada por 10 min a 0 °C e mais 30 min a temperatura ambiente, resultando em uma solução escura, que é utilizada *in situ*, logo após.

¹²⁰ Sharpless, K.B.; Young, M.W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.

6.2.4. Preparação de Ditelureto de Difenila (PhTeTePh):¹²¹

Em um balão de 3 bocas de 2 litros, sob argônio, equipado com condensador de refluxo, agitação mecânica e funil de adição, colocou-se magnésio elementar (24,12 g; 1,05 mol), alguns cristais de iodo em THF seco (100 mL). Em seguida, adicionou-se uma solução de bromobenzeno (180 g; 1,15 mol em 1000 mL de THF) durante, aproximadamente, 40 minutos. Agitou-se a mistura a t.a. até 20 minutos após o evidente consumo total do magnésio. Em seguida, substituiu-se o funil de adição de líquidos por um de sólidos, com o qual passou-se a adicionar o telúrio (127 g; 1,0 mol), previamente ativado, em um forno, por uma hora a 90 °C, em intervalos regulares e em pequenas porções, por um período de 30 minutos. Deixou-se em refluxo por uma hora (podendo esse tempo variar de acordo com a escala utilizada e o aparente consumo do telúrio), com agitação. Em seguida, o sistema foi aberto, para que entrasse ar e ocorresse a oxidação para ditelureto de difenila, durante mais 2 horas sob agitação. A seguir a mistura reacional foi resfriada a 0 °C e tratada com solução saturada de cloreto de amônio. Extraiu-se com acetato de etila (3 x 300 mL), secou-se sob sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Recristalizou-se em etanol.

Rendimento: 139 g (68%)

Ponto de Fusão: 66-67 °C (Lit. = 68 °C)

6.2.5. Preparação de Brometo de Feniltelurenila (PhTeBr):

Em um balão de duas bocas munido de agitação magnética, contendo uma solução de ditelureto de difenila (4,51g; 11 mmol) em THF (20 mL), sob atmosfera de argônio a t.a., adicionou-se uma solução de Br₂ (1,76 g ; 11 mmol) em benzeno seco (10 mL). Agitou-se por 30 minutos e utilizou-se *in situ*.

¹²¹ Kohne, B.; Lohner, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 373.

6.2.6. Preparação de Iodeto de Feniltelurenila (PhTel):

Em um balão de duas bocas munido de agitação magnética, contendo uma solução de ditelureto de difenila (4,51g; 11 mmol) em THF (20 mL), sob atmosfera de argônio e a t.a., adicionou-se I₂ (2,8 g ; 11 mmol) em THF seco (10 mL). Agitou-se por 30 min e utilizou-se *in situ*.

6.2.7. Preparação de Diisopropilamideto de Lítio (LDA):

Em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética, contendo uma solução de diisopropilamina (3,1 mmol; 0,47 mL) em THF seco (3 mL), sob atmosfera de argônio a -30 °C, foi adicionado, gota a gota, com uma seringa, uma solução de *n*-BuLi em hexano (3,1 mmol). A mistura reacional foi mantida sob agitação, na mesma temperatura (-30 °C), por 30 minutos, sendo então utilizada *in situ*.

6.2.8. Preparação do Iodeto de Metiltrifenilfosfônio [(C₆H₅)₃P⁺CH₃]I⁻:

Em um balão de 250 mL, de 3 bocas, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e funil de adição, contendo uma solução de trifenilfosfina (26,2 g; 100 mmol) e benzeno seco (150 mL), adicionou-se, lentamente, o iodometano (15,6 g; 110 mmol). Após a total adição, a mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Obteve-se um precipitado, sólido branco, que foi filtrado e lavado com porções de benzeno e hexano, secado sob vácuo, sem necessitar purificação. O produto foi obtido em ótimo rendimento.

Ponto de Fusão: 187-189 °C

Rendimento: 43 g (98%)

6.2.9. Preparação do Metildifenilfosfinóxido 52 (C₆H₅)₂P(O)CH₃:

Em um balão de 250 mL, de 3 bocas, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e funil de adição, contendo uma solução 130 mL de NaOH

30%, foi adicionado o iodeto de metiltrifenilfosfônio (43 g; 80 mmol) e agitado sob refluxo por 12 horas. Após, a mistura reacional foi resfriada a t.a., extraída com diclorometano (3x 50mL), secada com MgSO_4 , evaporada sob pressão reduzida, sem necessidade de purificação, obtendo-se um sólido branco.

Ponto de Fusão: 109-111 °C

Rendimento: 21 g (96%)

6.2.10. Preparação do Telurofosfinóxido 51a (C_6H_5)₂P(O)CH₂TeC₆H₅:

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera de argônio, foi preparado uma solução contendo 10 mmol de LDA, em THF (10 mL), preparado *in situ*, adicionando 11 mmol de *n*-BuLi sob uma solução de THF e 10 mmol de diisopropilamina à -30 °C e subindo-se a temperatura até temperatura ambiente por aproximadamente 30 min. Após, resfria-se o sistema a -78 °C e adiciona-se a este balão, uma solução de metildifenilfosfinóxido (2,160 g; 10 mmol) em THF (15 mL). Após 40 minutos nesta temperatura de -78 °C (a solução torna-se amarela escura) adiciona-se o eletrófilo, brometo ou iodeto de feniltelurenila (12 mmol), preparado como descrito anteriormente, também a temperatura de -78 °C. Nota-se o consumo do eletrófilo pelo desaparecimento total de sua cor escura. A mistura reacional é agitada por 1 hora a -78 °C e então se deixa subir a temperatura até temperatura ambiente por 3 horas. Após, trata-se a mistura reacional com 20 mL de água deionizada e faz-se a extração com acetato de etila (60 mL), cloreto de amônio (uma lavagem com solução saturada, 60 mL) e água (duas lavagens com 60 mL). A fase orgânica é seca com MgSO_4 e evaporado o solvente sob vácuo. Ocorre a formação de um sólido amarelo avermelhado. O resíduo oleoso é recristalizado com diclorometano e éter etílico (1:9). Após resfriamento em geladeira por 24 horas o sólido é decantado, lavado com hexano, secado sob vácuo e armazenado em geladeira ao abrigo da luz.

Ponto de Fusão: 123-124 °C

Rendimento: 3,86 g (80%)

6.2.11. Preparação do Selenofosfinóxido 51b (C₆H₅)₂P(O)CH₂SeC₆H₅:

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera de argônio, foi preparado uma solução de THF (10 mL) e LDA (10 mmol) preparado *in situ*, adicionando *n*-BuLi (11 mmol) sob uma solução de THF e diisopropilamina (1,4 g; 10 mmol) a -30 °C, deixando subir a temperatura até temperatura ambiente por, aproximadamente, 30 min. Após, resfria-se o sistema a -78 °C e adiciona-se a este balão, uma solução de metildifenilfosfinóxido (2,160 g; 10 mmol) em THF (15 mL). Após 40 minutos nesta temperatura de -78 °C (a solução torna-se amarela), adiciona-se o eletrófilo, brometo ou iodeto de fenilselenenila (12 mmol), preparado como descrito anteriormente, também a temperatura de -78 °C. Nota-se o consumo do eletrófilo pelo desaparecimento total de sua cor escura. A mistura reacional é agitada por 1 hora a -78 °C e então se deixa subir a temperatura até temperatura ambiente por 3 horas. Após, trata-se a mistura reacional com 20 mL de água deionizada e faz-se a extração com acetato de etila (60 mL), cloreto de amônio (uma lavagem com solução saturada, 60 mL) e água (duas lavagens com 60 mL). A fase orgânica é seca com MgSO₄ e evaporado o solvente sob vácuo. Ocorre a formação de um sólido amarelo. O resíduo oleoso é purificado em coluna (hexano acetato de etila 20%). Após é secado sob vácuo e armazenado em geladeira.

Ponto de Fusão: 95-97 °C

Rendimento: 3,23 g (87%)

6.2.12. Procedimento Geral de Preparação dos Teluretos Vinílicos 53a-k

Em um balão de duas bocas, de 50 mL, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio, adiciona-se o telurofosfinóxido **51a** (0,420 g; 1 mmol) em THF (5 mL). Após completa dissolução do material de partida, adiciona-se, então, a base NaH (para derivados cetônicos e aromáticos) (0,037 g; 1,5 mmol) ou *t*-BuOK (para obtenção de derivados alifáticos) (0,146 g; 1,3 mmol). Agita-se a mistura por 30 min e após adiciona-se o composto carbonílico desejado. A reação é agitada, em média, por 3 horas (tempo de acordo com a Tabela 4; pág. 47). Após, retira-se a

linha de argônio, adiciona-se H₂O (10 mL) e extrai-se a reação, com funil de extração e acetato de etila (3 x 10 mL), lavando os extratos orgânicos com H₂O (2 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl (15 mL). Seca-se a solução com MgSO₄, filtra-se e evapora-se o solvente em rota-evaporador. O resíduo é seco sob vácuo e purificado em coluna flash, eluída somente com hexano, pois todos os compostos obtidos são consideravelmente apolares. Rendimentos e pontos de fusão encontram-se na Tabela 4, pág. 47.

6.2.13. Procedimento Geral de Preparação dos Selenetos Vinílicos 54a-f

Em um balão de duas bocas, de 50 mL, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio, adiciona-se o selenofosfinóxido **51b** (0,371g; 1 mmol) em THF (5 mL). Após completa dissolução do material de partida, adiciona-se, então, a base NaH (0,037 g; 1,5 mmol). Agita-se a mistura por 30 min e após adiciona-se o composto carbonílico desejado. A reação é agitada de acordo com o tempo indicado, (Tabela 5, pág. 57). Após, retira-se a linha de argônio, adiciona-se H₂O (10 mL) e extrai-se a reação, com funil de extração e acetato de etila (3 x 10 mL), lavando os extratos orgânicos com H₂O (2 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl (15 mL). Seca-se a solução com MgSO₄, filtra-se e evapora-se o solvente em rota-evaporador. O resíduo é seco sob vácuo e purificado em coluna flash, eluída com hexano. Rendimentos e pontos de fusão encontram-se na Tabela 5, (pág. 50).

6.2.14. Procedimento Geral de Preparação dos Compostos Vinílicos Diclorados de Te (IV) 55a-c.

Em um balão de duas bocas, de 50 mL, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio, adiciona-se o telureto vinílico desejado (1 mmol), purificado previamente, em éter etílico seco (5 mL). Após completa dissolução do material de partida, resfria-se o sistema a -78 °C e adiciona-se cloreto de sulfúria (0,15 g; 1,1 mmol). Agita-se a mistura por 30 min subindo a temperatura até temperatura ambiente, notando-se a formação de um precipitado branco. Após, retira-se a linha

de argônio, adiciona-se H₂O (10 mL) e extrai-se a reação, com funil de extração e acetato de etila (3 x 10mL), lavando os extratos orgânicos com H₂O (2 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl (15 mL). Seca-se a solução com MgSO₄, filtra-se e evapora-se o solvente em rota-evaporador. O resíduo é seco sob vácuo e purificado em coluna flash, eluida com hexano/acetato de etila 10%. Após a purificação, os compostos foram cristalizados em uma mistura de CH₂Cl₂/Et₂O (5 mL/mmol) na proporção 1:1, em recipiente cuja evaporação do solvente demore aproximadamente, 15 dias, para se obter cristais analisáveis por difração de raio-X. Os rendimentos são quantitativos.

6.2.15. Preparação do Brometo de Propiltrifenilfosfônio [(C₆H₅)₃P⁺(CH₂)₂CH₃]Br:

Em um balão de 100 mL, de 3 bocas, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e funil de adição, contendo uma solução de trifenilfosfina (13,1 g; 50 mmol) e benzeno seco (75 mL), adicionou-se, lentamente, o bromopropano (6,75 g; 55 mmol). Após a total adição, a mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Obteve-se um precipitado, sólido branco, que foi filtrado em funil sinterizado e lavado com porções de benzeno e hexano, secado sob vácuo, não necessitando purificação.

Ponto de Fusão: 212-213 °C

Rendimento: 24,6 g (94%)

6.2.16. Preparação do Propildifenilfosfinóxido 61, (Ph)₂P(O)(CH₂)₂CH₃:

Em um balão de 250 mL, de 3 bocas, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e funil de adição, contendo uma solução de 100 mL de NaOH 30%, foi adicionado o brometo de propiltrifenilfosfônio (43 g; 50 mmol) e agitado sob refluxo por 24 horas. Após, a mistura reacional foi resfriada a t.a., extraída com diclorometano (3 x 50mL), lavada com H₂O (3 x 50 mL), secada com MgSO₄, evaporada sob pressão reduzida, sem a necessidade de purificação, obtendo-se um sólido branco.

Ponto de Fusão: 131-132 °C

Rendimento: 17,7 g (93%)

6.2.17. Preparação de Iodeto de Butiltelurenila (BuTel):

Em um balão de duas bocas munido de agitação magnética, contendo uma solução de ditelureto de dibutila (4,06 g; 11 mmol) em THF (20 mL), sob atmosfera de argônio e a t.a., adicionou-se I₂ (2,8 g ; 11 mmol) em THF seco (10 mL). Agitou-se por 30 min e utilizou-se *in situ*.

6.2.18. Preparação do Telurofosfinóxido 56, (Ph)₂P(O)CH(TeBu)CH₂CH₃:

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera de argônio, foi dissolvido o propildifenilfosfinóxido **61** (2,44 g; 10 mmol), preparado anteriormente, em THF (20 mL). Resfria-se o sistema a -78 °C e adiciona-se *n*-BuLi (11 mmol), com seringa. Agita-se a mistura por 30 min, deixando-se subir a temperatura até no máximo -30 °C. Após, resfria-se novamente a solução a -78 °C e adiciona-se iodeto de butil telurenila, preparado previamente, como descrito anteriormente. Deixa-se subir a temperatura até temperatura ambiente, por aproximadamente 3 horas. Após, trata-se a mistura reacional com 20 mL de água deionizada e faz-se a extração com acetato de etila (40 mL), água (duas lavagens com 50 mL) e cloreto de amônio (uma lavagem com solução saturada, 60 mL). A fase orgânica é seca com MgSO₄ e evaporado o solvente sob vácuo. Ocorre a formação de um óleo viscoso avermelhado. O resíduo oleoso é purificado em coluna, eluindo-a com uma mistura de hexano/acetato de etila 30%.

Ponto de Fusão: 102-104 °C

Rendimento: 3,75 g (80%)

6.2.19. Preparação do Octildifenilfosfinóxido 62, (C₆H₅)₂P(O)(CH₂)₇CH₃:

Em um balão de 250 mL, de 3 bocas, munido de agitação magnética, condensador de refluxo, contendo trifenilfosfina (13,1 g; 50 mmol) e benzeno seco (50 mL), adicionou-se o bromooctano (9,49 g; 50 mmol). Após a adição, a mistura reacional foi agitada por 48 horas sob refluxo. Obtém-se um óleo bastante viscoso, quase sólido, de difícil remoção do balão reacional, este resíduo é submetido à hidrólise, adicionando-se, no mesmo balão, 100 mL de uma solução de NaOH (30%) e refluxado por mais 24 horas. Após, a reação é extraída com CH₂Cl₂ (100 mL) e lavagens com H₂O (3 x 70 mL), em seguida a fase orgânica é seca com MgSO₄, evaporado o solvente em rotaevaporador e após, sob vácuo, obtendo-se um sólido branco.

Rendimento: 10,32 g (66%)

Ponto de Fusão: 167-168 °C

6.2.20. Preparação do Telurofosfinóxido 57, (Ph)₂P(O)CH(TeBu)(CH₂)₆CH₃:

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera de argônio, foi dissolvido o octildifenilfosfinóxido **62** (3,14 g; 10 mmol), preparado anteriormente, em THF (20 mL). Resfria-se o sistema a -78 °C e adiciona-se *n*-BuLi (11 mmol). Agita-se a mistura por 30 min, deixando-se subir a temperatura até no máximo -30 °C. Após, resfria-se novamente a solução a -78 °C e adiciona-se o iodeto de butiltelurenila, previamente preparado, com seringa. Deixa-se subir a temperatura até temperatura ambiente, por aproximadamente 2 horas. Após, trata-se a mistura reacional com 20 mL de água deionizada e faz-se a extração com acetato de etila (40 mL), H₂O (2 x 50 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 50 mL). A fase orgânica é seca com MgSO₄ e evaporado o solvente sob vácuo. Ocorre a formação de um óleo viscoso avermelhado. O resíduo oleoso é purificado em coluna, eluindo-a com uma mistura de hexano/acetato de etila 40%.

Ponto de Fusão: 101-103 °C

Rendimento: 3,78 g (76%)

6.2.21. Preparação do Telurofosfinóxido 58, $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{TePh})(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$:

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera de argônio, foi dissolvido o octildifenilfosfinóxido **62** (3,14 g; 10 mmol), preparado anteriormente, em THF (20 mL). Resfria-se o sistema a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ e adiciona-se *n*-BuLi (11 mmol), agitando-se a mistura por 30 min, deixando-se subir a temperatura até no máximo $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Após, resfria-se novamente a solução a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ e adiciona-se o iodeto de feniltelurenila, previamente preparado, com seringa. Deixa-se subir a temperatura até temperatura ambiente, gradativamente por 2 horas, agitando-se a mistura por mais uma hora. Após, trata-se a mistura reacional com H_2O (20 mL) e faz-se a extração com acetato de etila (40 mL). A fase orgânica é lavada com H_2O (2 x 50 mL) e solução saturada de NH_4Cl (1 x 50 mL). A fase orgânica é seca com MgSO_4 e evaporado o solvente sob vácuo. O resíduo oleoso é purificado em coluna, eluindo-a com uma mistura de hexano/acetato de etila 40%.

Ponto de Fusão: $90\text{-}92\text{ }^\circ\text{C}$

Rendimento: 4,14 g (80%)

6.2.22. Preparação do Telurofosfinóxido 59, $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{TeCH}_2\text{CH}_3$:

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera de argônio, foi dissolvido o metildifenilfosfinóxido **52** (2,16 g; 10 mmol), preparado anteriormente, em THF (20 mL). Resfria-se o sistema a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ e adiciona-se *n*-BuLi (11 mmol), com seringa. Agita-se a mistura por 30 min, em torno de $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Após, resfria-se novamente a solução a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ e adiciona-se o telúrio, previamente ativado à $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Deixa-se subir a temperatura até $0\text{ }^\circ\text{C}$, por uma hora, agitando a mistura, nesta temperatura, por mais 30 min. Adiciona-se então, o iodeto de etila, a $0\text{ }^\circ\text{C}$, agitando a mistura por 30 min nesta temperatura e após, 2 horas a temperatura ambiente. Então, faz-se a extração com acetato de etila (40 mL). A fase orgânica é lavada com H_2O (2 x 50 mL) e solução saturada de NH_4Cl (1 x 50 mL). A fase orgânica é seca com MgSO_4 e evaporado o solvente sob vácuo. Ocorre a formação de um óleo viscoso avermelhado. O resíduo oleoso é purificado em coluna, eluindo-a com uma mistura de hexano/acetato de etila 10%.

Ponto de Fusão: $97\text{-}98\text{ }^\circ\text{C}$

Rendimento: 2,75 g (74%)

6.2.23. Preparação do Telurofosfinóxido 60, $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:

Seguindo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém, adicionando bromobutano ao invés de iodoetano, obtém-se o telurofosfinóxido desejado. Deixa-se em agitação por 3 horas, a temperatura ambiente, após a adição do bromobutano.

Ponto de Fusão: 121-123 °C

Rendimento: 2,84 g (71%)

6.2.24. Preparação da Hidrogenodifenilfosfina 68, $(\text{Ph})_2\text{PH}$:

Em um balão de duas bocas, de 250 mL, seco, sob atmosfera de argônio e agitação magnética, adiciona-se THF (100ml) seco sob sódio, após, adiciona-se Na (2,53 g; 110 mmol) picado em pequenos pedaços, resfria-se o sistema a 0 °C, com banho de gelo, e após adiciona-se a trifenilfosfina (13,1 g; 50 mmol). A mistura reacional é protegida da luz e torna-se, rapidamente, vermelha escura. Agita-se a mistura a 0 °C por vinte minutos, e após, a temperatura ambiente, por aproximadamente, 16 horas. Então, o sistema é resfriado novamente a 0 °C, retirado a sua linha de Ar, colocado um tubo secante, sem deixar a entrada de ar, adicionado vagorosamente, com seringa, H₂O (15 mL), desgaseificada previamente (agitando-se com agitação magnética, 50 mL de água desionizada, em um balão de 100 mL, sob vácuo, em bomba de vácuo, por 30 min). Deixa-se o sistema sob agitação forte, por 20 min, e após adiciona-se com seringa HCl (3 N, 20 mL) permanecendo em agitação por mais 20 minutos. Após, a mistura é rapidamente filtrada sob uma mistura de MgSO₄ e Celite^R (ou similar), em funil sinterizado, adicionando acetato de etila (50 mL). O solvente é rotaevaporado e retirado totalmente sob pressão reduzida, em bomba de vácuo, a temperatura ambiente. O resíduo oleoso, de cor amarelada, é rapidamente submetido a uma destilação horizontal sob pressão de 10 mm Hg a 150 °C, obtendo-se, no final deste procedimento, a hidrogenodifenilfosfina.

Rendimento: 5,58 g (65%)

Óleo límpido e transparente

6.2.25. Preparação do Hidroximetildifenilfosfinóxido 65, $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$:

Em um balão de duas bocas de 100 mL, seco, sob atmosfera de argônio e agitação magnética, adiciona-se THF (60 mL) seco sob sódio, após adiciona-se Na (0,8 g; 35 mmol) picado em pequenos pedaços, resfria-se o sistema a 0 °C, com banho de gelo, e após, adiciona-se com uma seringa a difenilfosfina (5,58 g; 30 mmol) sob a solução. O sistema reacional rapidamente torna-se vermelho escuro sendo protegido da luz e mantido a 0 °C por vinte minutos e após a temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. Então, o sistema é resfriado a -40 °C e adicionado formaldeído. A mistura é aquecida, naturalmente, deixando-se subir a temperatura até a temperatura ambiente. Deixa-se o sistema sob agitação a t.a. por mais 24 horas. Após, o sistema é aberto, adicionado água (30 mL) e ajustado o seu pH para pH 6-7 utilizando uma solução de HCl 4N. Após, com funil de extração a fase orgânica é separada para um erlenmeyer de 250 mL, adiciona-se, então, H_2O_2 (30 V, aproximadamente 6mL) gota a gota a 0 °C. A reação é acompanhada por CCD (cromatografia em placa), nitidamente. A mistura é agitada por 2 horas a t.a. e, posteriormente, extraída com acetato de etila (60 mL), lavando a fase orgânica com água (2 x 100 mL), NH_4Cl (solução saturada, 1 x 60 mL). Após, a fase orgânica é seca com MgSO_4 , filtrada, e o solvente é retirado em rotaevaporador e utilizando bomba de vácuo, obtendo-se o hidroximetildifenilfosfinóxido como um sólido branco.

Ponto de Fusão: 138-139 °C

Rendimento: 5,77 g (83%)

6.2.26. Preparação do Tosiloximetildifenilfosfinóxido 66, $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OTs}$:

Em um balão de duas bocas de 100 mL, seco, sob atmosfera de argônio e agitação magnética, adiciona-se o hidroximetildifenilfosfinóxido (4,64 g; 20 mmol) em CH_2Cl_2 (50 mL), previamente seco sob refluxo de pentóxido de fósforo, após, adiciona-se com seringa, Et_3N (2,14 g; 21 mmol) a 0 °C. Agita-se a solução por 30

min a t.a., resfria-se o sistema a 0 °C, com banho de gelo, e após adiciona-se o cloreto de tosila (4 g; 21 mmol) sob a solução. O sistema reacional é mantido a 0 °C por 30 min e após a temperatura ambiente por 4 horas. Em seguida, o sistema é aberto, adicionado água (50 mL) e a mistura é extraída, em funil de extração, com CH₂Cl₂ (50 mL). Depois de separada a fase orgânica, esta é seca sob MgSO₄, o solvente é evaporado em rotaevaporador obtendo-se o tosilmetildifenilfosfinóxido **66** como um sólido branco que é seco sob pressão reduzida em bomba de vácuo.

Ponto de Fusão: 115-117 °C

Rendimento: 7,41 g (96%)

6.2.27. Preparação do Sulfeto de Sódio utilizado, Na₂S:

O sulfeto de sódio hidratado (Aldrich), 15 g é desidratado por evaporação em rotaevaporador com acetato de etila (3 x 50 mL), para retirar o excesso de água e após, seco em bomba de alto vácuo por 12 horas a temperatura de, aproximadamente, 60 °C.

6.2.28. Preparação do Sulfeto Bis-(metildifenilfosfinóxido) **69, [(Ph)₂P(O)CH₂]₂S:**

Para uma solução de tosilmetildifenilfosfinóxido **66** (3,86 g; 10 mmol), em DMF (30 mL) seca previamente sob CaH₂, sob atmosfera de argônio e a temperatura ambiente, foi adicionado Na₂S em excesso (2 x 0,5 g, 12 mmol) em pequenas porções.

A mistura reacional é aquecida a 60 °C e acompanhada por placa cromatográfica até total desaparecimento do material de partida, aproximadamente 3 horas. Então o sistema é aberto e adicionado água (50 mL), a mistura é extraída com acetato de etila (3 x 40 mL), lavada com bastante H₂O (para retirar a DMF, 4 x 150 mL). A fase orgânica é seca com (MgSO₄), filtrada, o solvente é evaporado em rotaevaporador e o resíduo é seco sob vácuo, resultando em um sólido branco. Este sólido é recristalizado em uma mistura de CH₂Cl₂/Et₂O (3:7) ou purificado em coluna de sílica, eluída com acetato de etila/hexano (3:7), fornecendo, após secagem sob vácuo, um pó branco.

Ponto de Fusão: 149-150 °C

Rendimento: 1,87g (81%)

**6.2.29. Preparação do Seleneto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 70,
[(Ph)₂P(O)CH₂]₂Se:**

Em um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética e atmosfera de argônio, é adicionado sódio metálico em raspas (0,32 g; 14 mmol) em uma solução de THF (15 mL) e naftaleno (0,256 g; 2 mmol). Agita-se a solução até tornar-se azul escura (aproximadamente 20 min), então é adicionado selênio metálico (0,474 g; 6 mmol), previamente ativado por 1 hora em forno a 90 °C. A mistura é agitada sob refluxo por 3 horas e, após tornar-se amarela clara, é adicionado DMF (15 mL). Nesse momento, aumenta-se o fluxo de argônio e coloca-se rapidamente um “Dean-Stark”, com o qual o THF é retirado do meio reacional. Resfria-se o sistema a temperatura ambiente e adiciona-se com seringa, em pequenas porções, sobre uma solução do tosilmetildifenilfosfinóxido **66** (3,86 g; 10 mmol), em DMF a 0 °C, sob argônio e agitação magnética. Agita-se o sistema por 1 hora a 0 °C e após por 4 horas a t.a., até o desaparecimento, por placa cromatográfica, do fosfinóxido de partida. Após, o sistema é aberto e adicionado água (30 mL), a mistura é extraída com acetato de etila (3 x 30 mL). A fase orgânica é lavada com água (3 x 100 mL), em funil de extração, seca com (MgSO₄) e o solvente evaporado em rotaevaporador. O resíduo é recristalizado de uma mistura de acetato de etila/hexano (3:7) ou purificado em coluna de sílica eluída com CH₂Cl₂/hexano/acetato de Etila (2:6:2), fornecendo um pó branco, após a devida secagem sob vácuo.

Ponto de Fusão: 174-176 °C

Rendimento: 2 g (79%)

**6.2.30. Preparação do Telureto Bis-(metildifenilfosfinóxido) 71,
[(Ph)₂P(O)CH₂]₂Te:**

Em um balão de 100 mL, sob agitação magnética e atmosfera de argônio, é adicionado Te^o (0,77 g; 6 mmol), previamente ativado, por 1 hora, em forno a 100 °C, em uma solução de NaH (95%, 0,35 g; 14 mmol) em DMF (20 mL). A mistura é agitada por 3 horas a 140 °C ficando com uma coloração violeta escura. Após, resfria-se a solução a temperatura ambiente e adiciona-se sobre uma solução de tosilmetilidifenilfosfinóxido **66** (3,1 g; 8 mmol), em DMF (20 mL) a 10 °C, vagorosamente, com seringa e agulha de plástico, em pequenas porções, sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Após a total adição do nucleófilo, agita-se a mistura por 4 horas a 50 °C, ou até o desaparecimento, por placa cromatográfica, do material de partida tosilado **66**. Após, a mistura é filtrada sob Celite^R (ou similar), adicionado água (50 mL), e extraída com acetato de etila (4 x 50 mL). A fase orgânica é lavada com água (4 x 100 mL) para a remoção da DMF, seca com MgSO₄ e o solvente evaporado em rotaevaporador. O resíduo é recristalizado de CH₂Cl₂/Et₂O (2:8) ou purificado em coluna de sílica, eluída com acetato de etila/hexano (3:7), fornecendo, após secagem sob vácuo, um pó amarelado.

Ponto de Fusão: 165-166 °C

Rendimento: 1,58 g (71%)

6.2.31. Procedimento Geral de Preparação dos Calcogenetos de Bis-Vinila:

Em um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adiciona-se 1mmol do respectivo calcogeneto bis-(metildifenilfosfinóxido) em THF (5mL), dissolvendo-o completamente. Então, se adiciona a base, NaH (0,072 g; 3 mmol) sobre a solução. Agita-se o sistema, a temperatura ambiente, por aproximadamente 20 min, adiciona-se após, o respectivo composto carbonílico, agitando a mistura por um tempo de 2-24 horas, dependendo do composto utilizado. Para os sulfetos os tempos de reação, relação diastereomérica obtida e os rendimentos encontram-se na Tabela 18, (pág. 87). Para os selenetos e teluretos, esses dados encontram-se nas Tabelas 24 e 29, (pág. 101 e 114, respectivamente). Assim como os dados espectrais de RMN ¹H e ¹³C para estes compostos encontram-se no Capítulo 4: Apresentação e Discussão dos Resultados.

6.2.32. Preparação do Tio Fosfinóxido Acetilênico 77, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SCCPh}$:

Em um balão de 50 mL, flambado sob Ar, com agitação magnética e atmosfera de argônio, é adicionado *n*-BuLi (11 mmol), sob uma solução de fenilacetileno (1,12 g; 11 mmol) em THF (15 mL) a 0 °C. Deixa-se o sistema sob agitação por 20 min nesta temperatura (a mistura torna-se amarela leitosa) e após adiciona-se S⁰, seco, (0,35 g; 11 mmol), a 0 °C, deixando-se subir a temperatura a t.a. e agitando a mistura por mais 1 hora nesta temperatura. Após, resfria-se o sistema novamente a 0 °C e adiciona-se com seringa uma solução de THF (15 mL) e o tosilato **66** (3,86 g, 10 mmol), vagorosamente. Deixa-se a mistura sob agitação a 0 °C por 30 min e após a t.a. por aproximadamente 3,5 horas. Após este período o sistema é aberto, adicionado H₂O (10 mL) sendo a reação extraída com acetato de etila (50 mL). A fase orgânica é lavada com H₂O (3 x 50 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 50 mL), em funil de extração. A fase orgânica é seca com MgSO₄ e o solvente é removido em rotaevaporador, resultando em um óleo bastante viscoso, que é seco sob vácuo. Este resíduo oleoso pode ser purificado em coluna de sílica, eluída com uma mistura de acetato de etila/hexano, aumentando gradativamente a polaridade da solução até atingir, aproximadamente, 40% de acetato de etila. Pode também, ser recristalizado com uma mistura de acetato de etila/hexano (5:95).

Ponto de Fusão: 105-106 °C

Rendimento: 3 g (86%)

6.2.33. Preparação do Seleno Fosfinóxido Acetileno 78, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{SeCCPh}$:

Em um balão de 50 mL, flambado sob Ar, com agitação magnética e atmosfera de Ar, é adicionado *n*-BuLi (11 mmol), sob uma solução de fenilacetileno (1,12 g; 11 mmol) em THF (15 mL) a 0 °C. Deixa-se o sistema sob agitação por 20 min nesta temperatura (a mistura torna-se amarela leitosa) e após, adiciona-se, à 0 °C, Se⁰ (0,87 g; 11 mmol), ativado previamente por uma hora a 90 °C. Deixa-se subir a temperatura à t.a. e agita-se a mistura por mais 1 hora. Resfria-se o sistema novamente à 0 °C e adiciona-se com seringa uma solução de THF (15 mL) e o tosilato **66** (3,86 g, 10 mmol), vagorosamente. Deixa-se a mistura sob agitação à 0

°C por 30 min e após a t.a. por aproximadamente 2 horas. Após este período, o sistema é aberto, adicionado H₂O (10 mL), sendo a reação extraída com acetato de etila (50 mL). A fase orgânica é lavada com H₂O (3 x 50 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 50 mL), em funil de extração. A fase orgânica é seca com MgSO₄ e o solvente é removido em rotaevaporador e sob vácuo. Este resíduo oleoso pode ser purificado em coluna de sílica, eluída com uma mistura de acetato de etila/hexano, aumentando gradativamente a polaridade da solução até atingir, aproximadamente, 50% de acetato de etila. Pode também, ser recristalizado com uma mistura de acetato de etila/hexano (10:90).

Ponto de Fusão: 117-118 °C

Rendimento: 3,6 g (91%)

6.2.34. Preparação do Teluro Fosfinóxido Acetileno 79, Ph₂P(O)CH₂TeCCPh:

Em um balão de 50 mL, flambado, sob argônio, com agitação magnética, é adicionado *n*-BuLi (11 mmol), sob uma solução de fenilacetileno (1,12 g; 11 mmol) em THF (15 mL) a 0 °C. Deixa-se o sistema sob agitação por 20 min nesta temperatura (a mistura torna-se amarela leitosa) e após, adiciona-se, à 0 °C, telúrio (1,4 g; 11 mmol), ativado previamente por uma hora a 100 °C. Deixa-se subir a temperatura até a temperatura ambiente (a mistura torna-se avermelhada) e agita-se a mistura por mais 1 hora nesta temperatura ou até o desaparecimento total do telúrio. Após, resfria-se o sistema novamente à 0 °C e adiciona-se com seringa uma solução de THF (15 mL) e o tosilato **66** (3,86 g, 10 mmol), vagarosamente. Deixa-se a mistura sob agitação à 0 °C por 30 min e após a t.a. por aproximadamente 2 horas. Após este período, o sistema é aberto, adicionado H₂O (10 mL), sendo a reação extraída com acetato de etila (50 mL). A fase orgânica é lavada com H₂O (3 x 50 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 50 mL), em funil de extração. A fase orgânica é seca com MgSO₄ e o solvente é removido em rotaevaporador e sob vácuo. Este resíduo oleoso pode ser purificado em coluna de sílica, eluída com uma mistura de acetato de etila/hexano, aumentando gradativamente a polaridade da solução até atingir, aproximadamente, 50% de acetato de etila.

Ponto de Fusão: 126-128 °C

Rendimento: 3,1 g (71%)

6.2.35. Procedimento Geral de Preparação dos Enino Calcogenetos:

Em um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética e atmosfera de argônio, adiciona-se 1mmol do respectivo fosfinóxido de partida, dissolvendo-o em THF (5mL). Em seguida, adiciona a base NaH (0,046 g; 2 mmol) sobre a solução. Agita-se o sistema a temperatura ambiente, por aproximadamente 20 min, adicionando, após, 1,5 mmol do respectivo composto carbonílico, agitando a mistura por um tempo de, aproximadamente, 3 horas, dependendo do composto utilizado. Podendo a reação ser facilmente acompanhada por placa cromatográfica, utilizando uma mistura de hexano/acetato de etila (5%) como eluente. Após este período, o sistema é aberto, adicionado H₂O (10 mL), sendo a reação extraída com acetato de etila (20 mL). A fase orgânica é lavada com H₂O (3 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 20 mL), em funil de extração. A fase orgânica é seca com MgSO₄ e o solvente é removido em rotaevaporador e sob vácuo. O resíduo oleoso pode ser purificado em coluna de sílica, eluída com uma mistura de acetato de etila/hexano, aumentando gradativamente a polaridade da solução até atingir, aproximadamente, 5% de acetato de etila. **78a**: RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 3,79 (s, 3H), 6,74 (d, *J*= 15,45 Hz, 1H), 6,84 (d, *J*= 8,8 Hz, 2H), 6,96 (d, *J*=15,28 Hz, 1H), 7,23-7,35 (m, 5H), 7,44-7,50 (m, 2H); RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 55,20, 68,28, 102,95, 112,01, 114,06, 123,09, 127,42, 128,29, 128,46, 129,38, 131,61, 133,66, 159,37; I.V. (cm⁻¹): 3032, 2961, 1598, 1487, 1464, 1439, 1304, 1249, 1179, 1026, 952, 836, 757, 689, 542; GC/MS (*m/z*): 63, 77, 89, 117, 169, 191, 218, 234 (100%), 269, 313 (M⁺), 314 (M +1). **79a**: 2,34 (s, 3H), 7,10-7,49 (m, 11H); GC/MS (*m/z*): 51, 77, 91, 103, 115, 128, 166, 179, 191, 206, 334 (M⁺), 335 (M +1).

6.2.36. Preparação do 4,4'-bis (bromometil)-1,1'-bifenila 83:¹¹⁵

Em um balão de 250 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e aquecimento é adicionado bifenil (10 g; 65 mmol) e paraformaldeído (7,75; 258 mmol). Em seguida, prepara-se uma solução de HBr (48%; 22,3 mL), H₃PO₄ (85%; 13 mL) e adiciona-se, vagarosamente, no balão reacional. Então, (30 mL) de

uma solução de HBr (33%) em ácido acético é preparada e adicionada. A mistura é, então, agitada e aquecida a 80 °C sobre argônio por 1 h e, posteriormente, por 5 h a 120 °C. Após, a mistura é resfriada a temperatura ambiente, ocorrendo a formação de precipitados sólidos, brancos. Estes sólidos são filtrados e lavados com hexano, podendo ser purificados por recristalização em éter de petróleo. Não se pode verificar com exatidão o seu ponto de fusão, pois com aquecimento acima de 180 °C ocorre a liberação de Br₂, nitidamente, permanecendo ainda sólido, escurecendo com o aumento da temperatura.

Rendimento: 6,4 g (29%)

6.2.37. Preparação do 4,4'-diformil-1,1'-bifenila:¹¹⁵

Em um balão de 250 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e aquecimento é adicionado o 4,4'-Bis(bromometil)-1,1'-bifenil (3 g; 8,8 mmol), preparado como descrito anteriormente, juntamente com NaHCO₃ (12,5 g; 150 mmol). Em seguida, adiciona-se DMSO (95 mL) e a mistura é, então, agitada e aquecida a 115 °C por 3,5 h sob argônio. Após, a mistura é resfriada a temperatura ambiente, adicionado H₂O (120 mL), ocorrendo a formação de precipitados que são filtrados, dissolvidos em CH₂Cl₂, lavando a fase orgânica com H₂O, seca com MgSO₄, removendo o solvente em rotaevaporador e após sob vácuo. O resíduo é purificado em coluna cromatográfica, eluída com uma mistura de hexano/acetato de etila, aumentando a polaridade gradativamente até atingir 20% de acetato de etila, obtendo-se 50% de rendimento após purificação.

Rendimento: 0,92 g (50%)

Ponto de Fusão: 165-168 °C (literatura), 162-165 °C (exper.)

6.2.38. Preparação do 4,4'-bis (viniltelurofenil)-1,1'-bifenila 84:

Em um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio e contendo THF (10 mL), é dissolvido o feniltelurometildifenilfosfinóxido **51a** (0,84 g; 2 mmol) previamente preparado⁹⁵, em seguida, adiciona-se sob a mistura, NaH (0,06 g; 2,5 mmol). Agita-se a mistura reacional por 20 min e, então,

adiciona-se o 4,4'-diformil-1,1'-bifenil (0,42 g; 2 mmol), preparado como descrito anteriormente, deixando o sistema sob agitação por 3 horas, a temperatura ambiente, extraindo a reação, posteriormente, com acetato de etila (20 mL) e lavagens com H₂O (2 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 20 mL), em funil de extração. A fase orgânica é seca com MgSO₄ e o solvente é removido em rotaevaporador e após sob vácuo. O resíduo oleoso é purificado em coluna cromatográfica de sílica, eluindo-a com uma mistura de hexano e acetato de etila aumentando a polaridade, gradativamente, até atingir 5% acetato de etila. Obtém-se, após este procedimento, um sólido cristalino amarelo. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 7,12 (d, *J*=16,6 Hz, 2H), 7,22-7,54 (m, 14H), 7,6 (d, *J*=16,4 Hz, 2H) 7,73-7,79 (m, 4H).

Rendimento: 0,97 g (79%)

Ponto de Fusão: 156-157 °C

6.2.39. Preparação do 1,4-bis (bromometil)benzeno 85: ¹¹⁶

Em um balão de 100 mL, de uma boca, equipado com, funil de adição, agitação magnética e lâmpada de mercúrio, modificada para emissão de luz ultra violeta, é adicionado *p*-xileno (2 g, 20 mmol) em H₂O (50 mL), após, inicia-se a agitação, coloca-se a lâmpada ligada, posicionada a uma distância de 5 cm do balão e adiciona-se Br₂ (3,14 g, 20 mmol), vagarosamente. Deixa-se sob agitação nestas condições, por 40 min, desaparecendo completamente a coloração inicial vermelha escura do bromo e a formação de precipitados brancos. A reação é resfriada a temperatura ambiente e, posteriormente, extraída com CH₂Cl₂ (50 mL) sendo a sua fase orgânica lavada com H₂O (2 x 50 mL) e solução de tiosulfato de sódio 10% (1 x 30 mL). A fase orgânica é seca com MgSO₄, evaporada em rotaevaporador e seca sob vácuo. O resíduo sólido, branco, pode ser macerado em presença de éter de petróleo e filtrado, para purificação.

Rendimento: 4,21 g (80%)

6.2.40. Preparação do 1,4-diformilbenzeno 86:

Da mesma maneira que realizamos a reação de preparação do 4,4'-Diformil-1,1'-bifenil, anteriormente, em um balão de 250 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e aquecimento é adicionado o 1,4-Bis(bromometil)benzeno (2,31 g; 8,8 mmol), preparado como descrito anteriormente, juntamente com NaHCO₃ (12,5 g; 150 mmol). Em seguida, adiciona-se DMSO (95 mL) e a mistura é, então, agitada e aquecida a 115 °C por 4 horas sob argônio. Após, a mistura é resfriada a temperatura ambiente, adicionado H₂O (120 mL), ocorrendo a formação de precipitados que são filtrados, dissolvidos em CH₂Cl₂, lavando a fase orgânica com H₂O, seca com MgSO₄, removendo o solvente em rotaevaporador e após sob vácuo. O óleo resultante pode ser purificado em coluna de sílica eluída com CH₂Cl₂.

Rendimento: 0,76 g (65%)

Ponto de Fusão: 80-81 °C

6.2.41. Preparação do 1,4-bis (viniltelurofenil)benzeno 87:

Em um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio e contendo THF (10 mL), é dissolvido o feniltelurometildifenilfosfinóxido **51a** (0,84 g; 2 mmol) previamente preparado, em seguida, adiciona-se sob a mistura, NaH (0,06 g; 2,5 mmol). Agita-se a mistura reacional por 20 min e, então, adiciona-se o 1,4-Diformilbenzeno (0,27 g; 2 mmol), preparado como descrito anteriormente, deixando o sistema sob agitação por 3 horas, a temperatura ambiente, extraído a reação, posteriormente, com acetato de etila (20 mL) e lavagens com H₂O (2 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 20 mL), em funil de extração. A fase orgânica é seca com MgSO₄ e o solvente é removido em rotaevaporador e após sob vácuo. O resíduo oleoso é purificado em coluna cromatográfica de sílica, eluindo-a com uma mistura de hexano e acetato de etila aumentando a polaridade, gradativamente, até atingir 5% acetato de etila. Obtém-se, após, um sólido cristalino amarelo. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 7,04 (d, *J*=16,75 Hz, 2H), 7,2-7,3 (m, 10H), 7,55 (d, *J*= 16,6 Hz, 2H), 7,70-7,78 (m, 4H); I.V. (cm⁻¹): 3004, 2950, 1571, 1489, 1472, 1431, 1384, 1175, 997, 961, 835, 768, 731, 690, 495.

Rendimento: 0,9 g (84%)

Ponto de Fusão: 126-127 °C

6.2.42. Preparação do 1,3-bis (bromometil)mesitileno:

Em um balão de 250 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e aquecimento é adicionado mesitileno (6 g; 50 mmol) e paraformaldeído (7,75; 200 mmol). Em seguida, prepara-se uma solução de HBr (48%; 20 mL), H₃PO₄ (85%; 10 mL) e adiciona-se, vagarosamente, no balão reacional. Então, uma solução de HBr (33%) em ácido acético (30 mL) é preparada e adicionada. A mistura é agitada e aquecida sobre argônio por 10 h a 140 °C. Após o sistema reacional ser devidamente resfriado, a temperatura ambiente, adiciona-se H₂O (50 mL), extraíndo a reação com acetato de etila (3 x 40 mL). A fase orgânica é lavada com H₂O (5 x 50 mL), seca com MgSO₄, sendo o solvente evaporado em rotaevaporador e, posteriormente, sob vácuo. O resíduo resultante pode ser utilizado na sua forma bruta para a posterior oxidação.

Rendimento: 6,8 g (45%)

Ponto de Fusão: 116-117 °C

6.2.43. Preparação do 1,3-diformilmesitileno 88:

Em um balão de 500 mL, equipado com agitação magnética, condensador de refluxo e aquecimento é adicionado o 1,3-Bis(bromometil)mesitileno (5,4 g; 17,4 mmol), preparado como descrito anteriormente, juntamente com NaHCO₃ (25 g; 300 mmol). Em seguida, adiciona-se DMSO (200 mL) e a mistura é, então, agitada e aquecida a 115 °C por 6 horas sob argônio. O sistema é resfriado a 0 °C e após, nele adicionado H₂O (150 mL), ocorrendo a formação de precipitados, que são filtrados e dissolvidos em CH₂Cl₂. A fase orgânica é lavada com H₂O (3 x 30 mL), seca com MgSO₄, removendo o solvente em rotaevaporador e após sob vácuo. O resíduo é purificado em coluna cromatográfica, eluída com uma mistura de hexano/acetato de etila, aumentando a polaridade gradativamente até atingir 40% de acetato de etila, obtendo-se 71% de rendimento após purificação.

Rendimento: 2,1 g (71%)

Ponto de Fusão: 67-68 °C

6.2.44. Preparação do 1,3-bis (viniltelurofenil)mesitileno 89:

Em um balão de 50 mL, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio e contendo THF (10 mL), é dissolvido o feniltelurometildifenilfosfinóxido **51a** (0,84 g; 2 mmol), em seguida, adiciona-se NaH (0,06 g; 2,5 mmol) sob a mistura. Agita-se a mistura reacional por 20 min e, então, adiciona-se o 1,3-diformilmesitileno (0,350 g; 2 mmol) e agita-se o sistema por 4 horas, a temperatura ambiente, extraíndo a reação, posteriormente, com acetato de etila (20 mL). A fase orgânica é lavada com H₂O (2 x 20 mL) e solução saturada de NH₄Cl (1 x 20 mL), em funil de extração, seca com MgSO₄ e o solvente é removido em rotaevaporador e após sob vácuo. O resíduo é purificado em coluna cromatográfica de sílica, eluindo-a com uma mistura de hexano e acetato de etila aumentando a polaridade, gradativamente, até atingir 10% acetato de etila. Obtém-se, após, um sólido cristalino amarelo. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 2,15 (s, CH₃), 2,17 (s, 2CH₃), 6,80 (s, 1H) 6,86 (d, J=16,8 Hz, 2H), 7,02 (d, 16,9 Hz, 2H), 7,11-7,21 (m, 6H), 7,67-7,71 (m, 4H); RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 18,44, 20,76, 105,12, 113,59, 127,59, 129,25, 129,51, 132,94, 134,12, 136,79, 137,62, 142,73; I.V. (cm⁻¹): 3062, 3009, 2915, 2855, 1572, 1472, 1432, 1167, 1017, 951, 733, 688, 454; GC/MS (*m/z*): 51, 77, 118, 128, 155 (100%), 170 (M – 2TePh), 206 (TePh), 232.

Rendimento: 0,74g (64%)

Ponto de Fusão: 134-136 °C

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. “*Selenium in Natural Products Synthesis*” CIS, Inc., Philadelphia **1984**.
2. Petragnani, N. “*Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Synthesis*”, Academic Press, **1994**.
3. Liotta, D.; *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 28.
4. Hevesi, L. *Bull. Soc Chim. Fr.* **1990**, 127, 697.
5. Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 511.
6. Paulmier, C. “*Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*”, Pergamon, Oxford, **1986**.
7. (a) Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131. (b) Comasseto, J. V.; Ling, W. L.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373. (c) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, 33, 66. (d) Vieira, M. L.; Zinn, F. K.; Comasseto, J. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 586.

8. (a) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7361. (b) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petraghani, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 44. (c) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petraghani, N. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7421. (d) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1867. (e) Silveira, C. C.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Braga, A. L. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2001**, *172*, 55.
9. Kharasch, N.; Meyers, C. Y. "Organic Sulphur Compounds", Pergamon Press, New York, *vol. 2*, **1966**.
10. Carruters, W. "Some Modern Methods of Organic Synthesis", Second Edition, Cambridge, University Press, New York, **1978**.
11. Streiwieser, A.; Willians, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 191; Seebach, D.; Pelleties, N. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 314.
12. Coates, A. M.; Pigott, H.; Ollinger J. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3955.
13. Price, C. C.; Oae, S. "Sulfur Bonding", Ronald Press, New York, **1962**.
14. Tagaki, W.; Oae, S. "Organic Chemistry of Sulfur", Ronald Press, New York, **1977**.
15. (a) Monteiro, H. J. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2324. (b) Seebach, D.; Teschener, M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 5113.
16. Palumbo, G.; Ferreri, C.; D'Ambrosio, C.; Caputo, R. *Phosphorous and Sulfur* **1984**, *19*, 235.
17. Van Ende, D.; Cravador, A.; Krief, A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *777*, 1.
18. Reich, H. J.; Regna, J. M.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 543.
19. Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697.
20. Klayman, D. L.; Griffin, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 197.
21. Solomons, T. W. J. "Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, **1992**.
22. Reich, H. J.; Willis, W. W.; Clark, P. D. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2775.
23. Krief, A. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2531.

24. (a) Hevesi, L. *Phosphorus and Sulfur* **1988**, 38, 191. (b) Hevesi, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 697. (c) Hevesi, L. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 67, 155. (d) Hevesi, L.; Piquard, J. L.; Wauthier, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 870. (e) Hevesi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3784. (d) Jones, D. N.; Mindy, D.; Whitehouse, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 86.
25. Liotta, D. "Organoselenium Chemistry", Wiley-Interscience, New York, **1987**.
26. Servin, M.; Van Ende, D.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 2643.
27. (a) Clive, D. L. J.; Chittattu, G.; Wong, G. K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 41. (b) Nicolaou, K. C.; Gasic, G. P.; Barnette, W. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 293. (c) Corey, E. J.; Pearce, H. L.; Szekely, I.; Ishiguro, M. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 1023.
28. (a) Barton, D. H. R.; Britten-Kelly, M. B.; Ferreira, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1978**, 1023. (b) Back, T. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 1417.
29. Silveira, C. C.; Lenardão, E. J.; Comasseto, J. V. *Synth. Commun.* **1994**, 575.
30. Schloen, J. H.; Elkin, E. M. *J. Metals* **1950**, 188, 764.
31. (a) Wölher, F. *Ann.* **1840**, 35, 111. (b) Wölher, F. *Ann.* **1852**, 84, 111.
32. Mallet, J. W. *Ann.* **1851**, 79, 223.
33. (a) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793. (b) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 897.
34. Irgolic, K. J.; "Houben-WeiyI Methods der Organischen Chemie", 4th Ed. Vol. E12b, George Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
35. Comasseto, J. V. *Química Nova* **1993**, 16, 138.
36. Goodman, M. M.; Knapp, F. F. Jr. *Organometallics* **1983**, 2, 1106.
37. Chem, J.; Zhou, X. Y. *Synthesis* **1987**, 586.
38. Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A.; Tatarinova, S. V.; Potapov, V. A. *J. Org. Chem. USSR, (Engl. Transl.)*, **1988**, 24, 1686.
39. Lue, P.; Chen, B.; Yu, X.; Chem, H.; Zhou, X. Y. *Synth. Commun.* **1986**, 16, 1849.
40. Ferreira, J. T. B.; Oliveira, A. R.; Comasseto, J. V. *Synth. Commun.* **1989**, 19, 239.
41. (a) Suzuki, H.; Inouye, M. *Chem. Lett.* **1986**, 403. (b) Suzuki, H.; Padmanabhan, S.; Ogawa, T. *Chem. Lett.* **1989**, 1017.

42. Trofimov, B. A.; Amosova, S. V.; Gusarova, N. K.; Musorin, G. K. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 713.
43. Trofimov, B. A.; Amosova, S. V.; Gusarova, N. K.; Tatarinova, A. A. *Sulfur Letters* **1983**, *1*, 51.
44. Sandman, D. J.; Stark, J. C.; Acampora, L. A.; Gagna, P. *Organometallics* **1983**, *2*, 549.
45. Petragnani, N.; de Moura Campos, M. *Ber.* **1963**, *96*, 249.
46. Hope, E. G.; Kermmitt, T.; Levason, W. *Organometallics* **1987**, *6*, 207.
47. (a) Knapp, F. F. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1077. (b) Goodman, M. M.; Knapp, F. F. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3004.
48. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 211.
49. Pierini, A. B.; Rossi, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 163.
50. Irgolic, K. J.; Busse, P. J.; Grigsby, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 175.
51. Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 185.
52. Baiwir, M.; Llabres, G.; Diederberg, O.; Dupont, L.; Piette, J. L., *Acta Crystal. Sect B30*, **1974**, 139.
53. Wiriyachita, P.; Falcone, S. J.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3957.
54. Cobledick, R. E.; Einstein, F. W. B.; McWhinnie, W. R.; Musa, F. H. *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, 145.
55. Dabdoub, M. J. *Tese de Doutorado*, IQ/USP, **1989**.
56. (a) Petragnani, N. *Tetrahedron* **1960**, *11*, 15. (b) Bergman, J. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3323.
57. Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Vargas, F.; Donato, R. K.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1779.
58. (a) Katritzky, A. R.; Meth-Cohn, O.; Rees, C. W. "Comprehensive Organic Functional Group Transformations", Pergamon, London, **1995**. (b) Nebois, P.; Kann, N.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7690.
59. Petragnani, N. "Comprehensive Organometallic Chemistry II" (Ed. A. Mckillop), vol. II, **1995**, 571, Pergamon Press, Exeter, UK.
60. Barros, S. M.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. M.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1661.

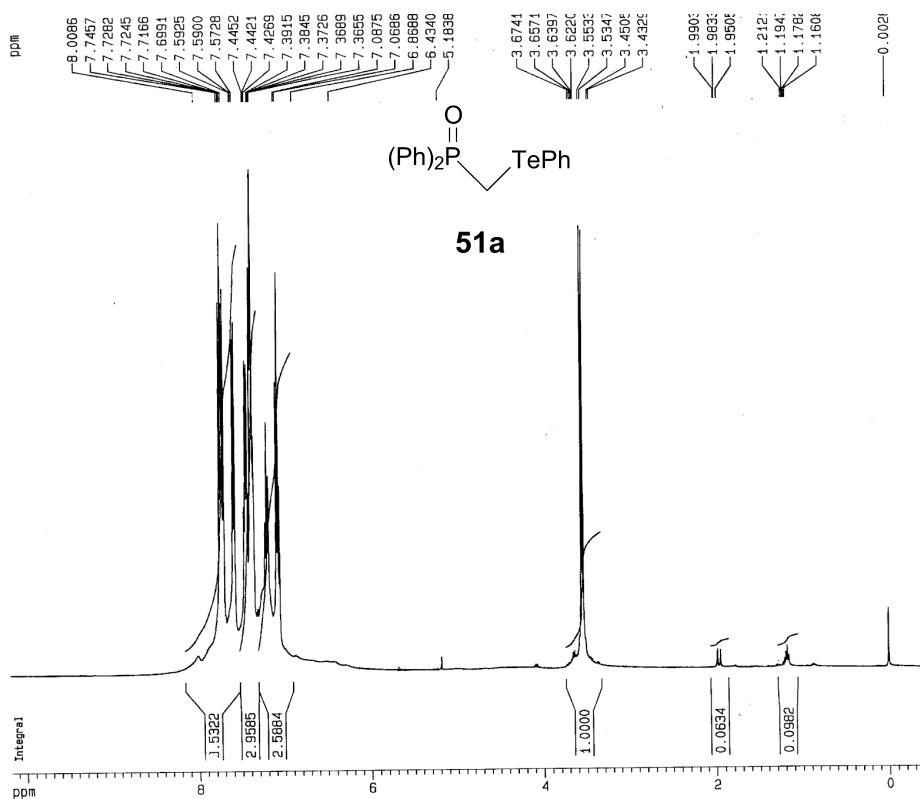
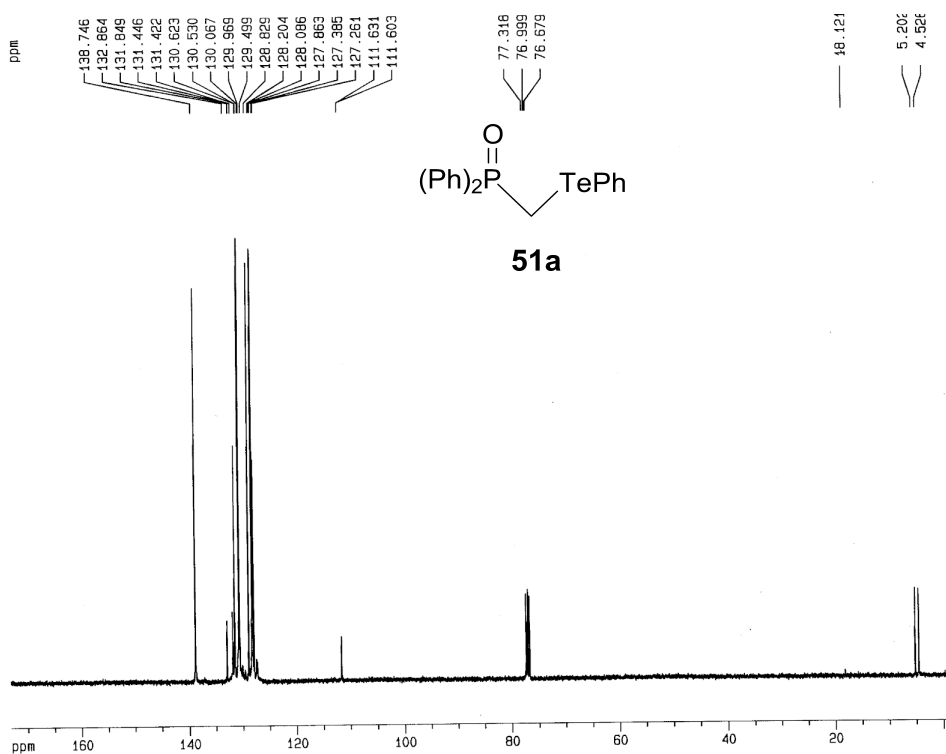
61. Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *Synlett* **1995**, 58.
62. Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373.
63. Mukaiyama, T.; Fukuyama, S.; Kumamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3787.
64. Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Synthesis* **1997**, 221.
65. Galli, R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5349.
66. Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 492.
67. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1969**, 170.
68. Shahak, I.; Almog, J. *Synthesis* **1970**, 145.
69. Corey, E. J.; Shulman, J. I. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 777.
70. Mikolajczyk, M.; Grzejszczak, S.; Chęfczyńska, A.; Zatorski, A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2967.
71. Blatcher, P.; Grayson, J. I.; Warren, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 547.
72. Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 281.
73. Comasseto, J. V.; Brandt, C. A. *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 56.
74. Comasseto, J. V. Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 295.
75. Coutrot, Ph.; Grison, C.; Yossefi-Tabrizi, M. *Synthesis* **1987**, 169.
76. Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517.
77. (a) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 35. (b) Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4169.
78. (a) Comasseto, J. V. *Reviews on Heteroatom. Chem.* **1993**, *9*, 61. (b) Zeni, G.; Formiga, H. B.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1311.
79. Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, P. G. Jr.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623.
80. Sung, J. W.; Lee, C. W.; Oh, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1503.
81. Dabdoub, M.; J. Begnini, M. L.; Guerrero, P. G. Jr. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371.
82. Dabdoub, M.; J. Begnini, M. L.; Guerrero, P. G. Jr.; Baroni, A. C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 61.
83. Sung, J. W.; Jang, W. B.; Oh, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7537.
84. Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12971.

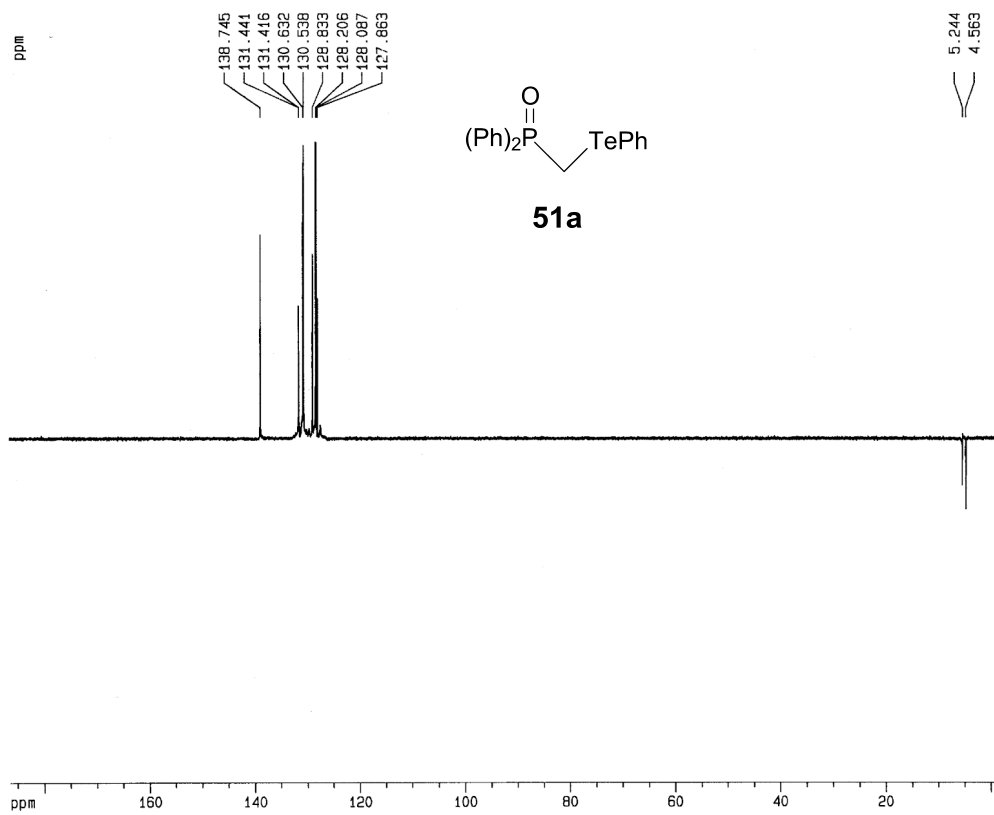
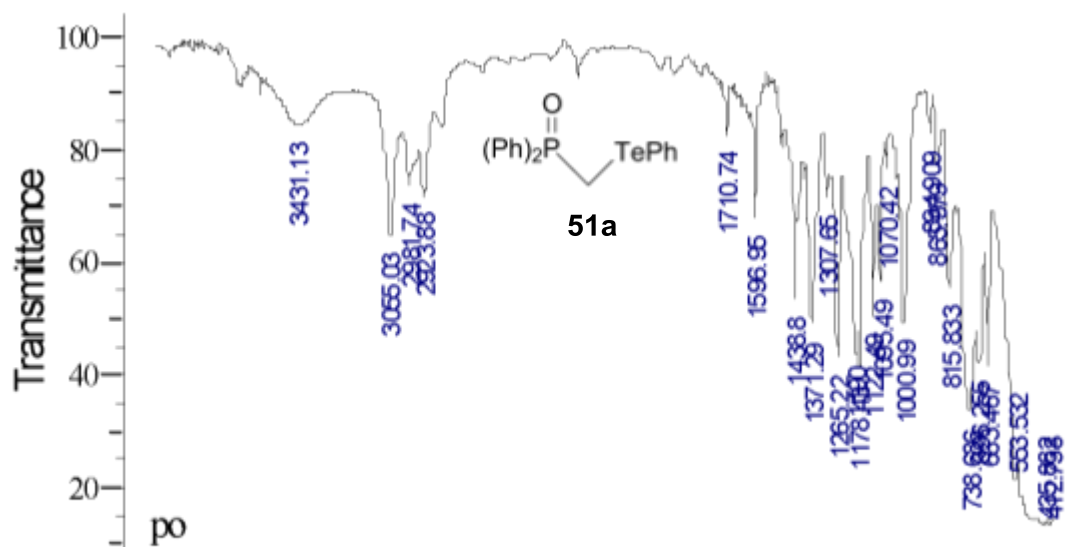
85. Han, L.; Ishihara, K.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Ryu, I.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7591.
86. Stefani, H. A.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Gusevskaya, E. V. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1997**, *126*, 211.
87. Braga, A. L.; Zeni, G.; Andrade, L. H.; Silveira, C. C. *Synlett* **1997**, 595.
88. Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *Synlett* **1995**, 58.
89. Lee, C. W.; Koh, Y. J.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1994**, 717.
90. Araújo, M. A.; Raminelli, C.; Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 358-365.
91. Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Guadagnin, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5703.
92. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. "Spectrometric Identification of Organic Compounds" **1991**, (Wiley, 5^a Ed.), 187.
93. (a) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5953.
94. Ohe, K.; Takahashi, H.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4859.
95. Albeck, A.; Weitman, H.; Sredni, B.; Albeck, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1704.
96. Zukerman-Schpector, J.; Haiduc, I. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2001**, *171*, 73.
97. Veja-Teijido, M.; Zukerman-Schpector, J.; Camillo, R. L.; Caracelli, I.; Stefani, H. A.; Chieffi, A.; Comasseto, J. V. *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 636.
98. Teijido, M. V.; Schpector, J. Z.; Ventura, O. N.; Camillo, R. L.; Caracelli, I.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L.; Silveira, C. C. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 652-658.
99. Seyferth, D.; Heeren, J. K.; Singh, G. *J. Organometal. Chem.* **1966**, *5*, 267.
100. Wittenberg, D.; Gilman, H. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1063.
101. Hellmann, H.; Bader, J. *Tetrahedron Lett.* **1961**, *20*, 724.
102. Tkachenko, S. E.; Yarkevich, A. N.; Timofeev, S. V.; Tsvetkov, E. N. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1988**, *58*, 465.
103. Amosova, S. V.; Gostevskaya, V. I.; Afonin, A. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*(5), 713.
104. Kimmelma, R.; Hotokka, M. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1993**, *285*, 71.
105. Aida, T.; Chan, T. H.; Harpp, D. N. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1089.

106. Barros, S. M.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. M.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1661.
107. Liu, X.-M.; Xu, J.; He, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1507-1510.
108. Kraft, A.; Grimdsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 402-428.
109. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.
110. (a) Basu, B.; Das, P.; Bhuiyan, M. M. H.; Jha, S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3817-3820. (b) Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B. C. ; Pattern, P. G. V.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778-1787.
111. Pan, Y.; Peng, Z. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4537-4540.
112. Helms, A.; Heiler, D.; McLendon, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6221-6238.
113. Shaw, H.; Perlmutter, H. D.; Gu, C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 236-237.
114. Made, A. W.; Made, R. H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262-1263.
115. Perrin, D. D; Arnarego, W. L. F. "*Purification of Laboratory Chemicals*", 3th ed. Pergamon Press, Oxford, **1988**.
116. Stille, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
117. Sharpless, K. B.; Young, M. W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.
118. Sharpless, K.B.; Young, M.W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.
119. Kohne, B.; Lohner, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 373.

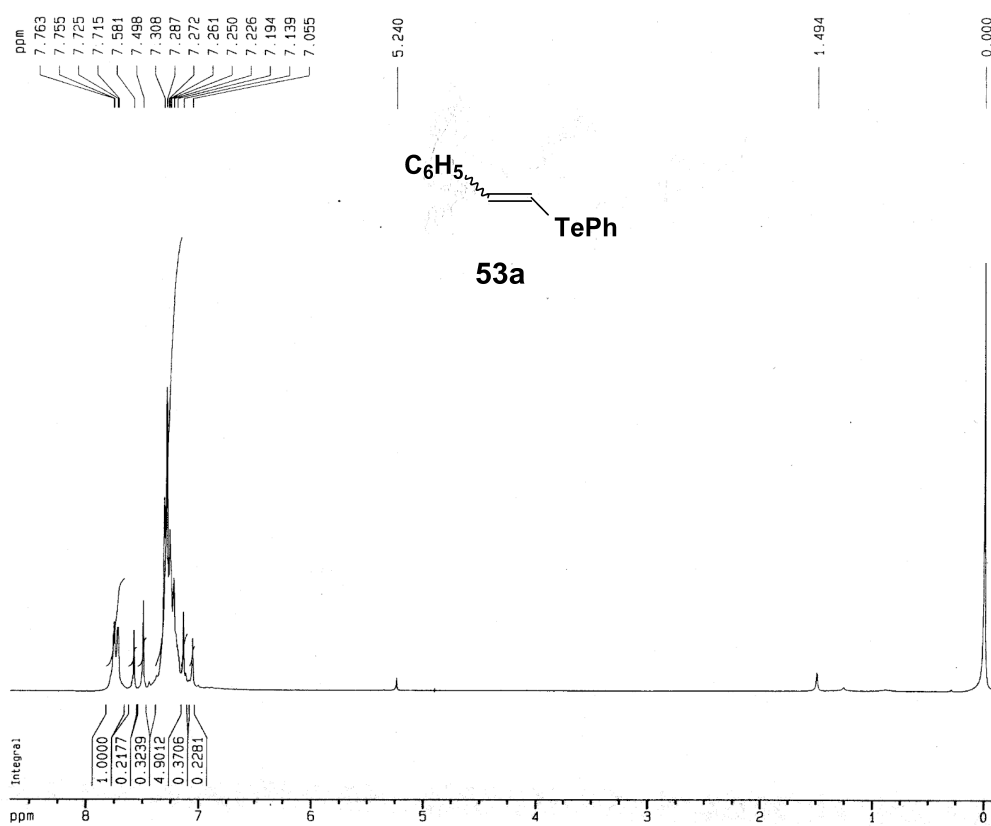
VIII. ESPECTROS SELECCIONADOS

8. ESPECTROS SELECCIONADOS:

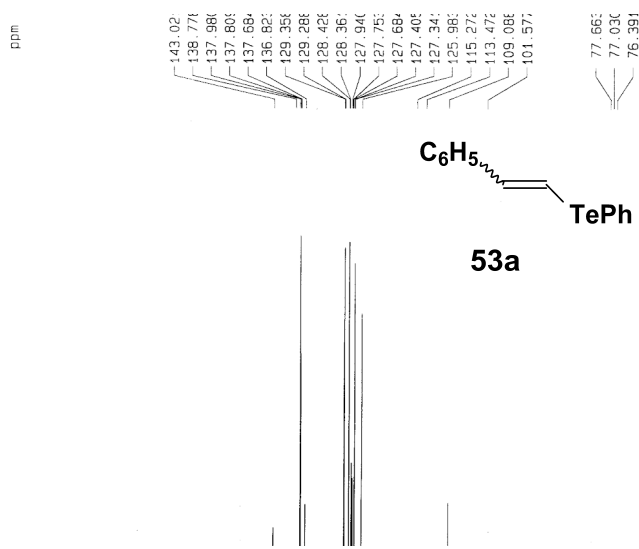
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **51a**.

Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **51a**.Espectro de Dept 135 do composto **51a**.

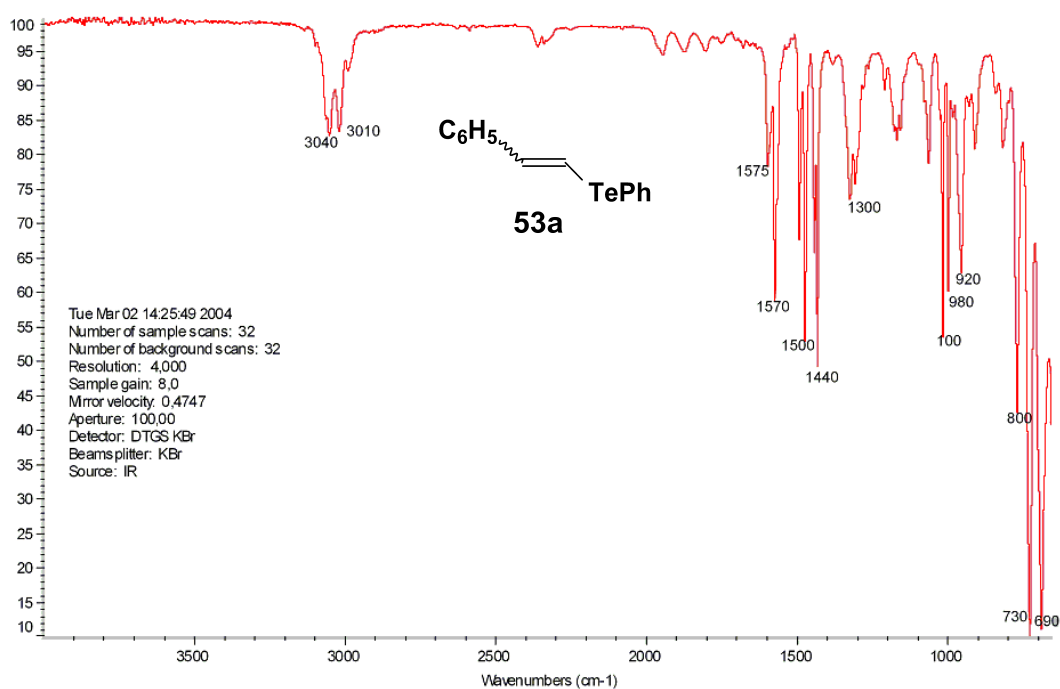
Espectro de infravermelho do composto **51a**.



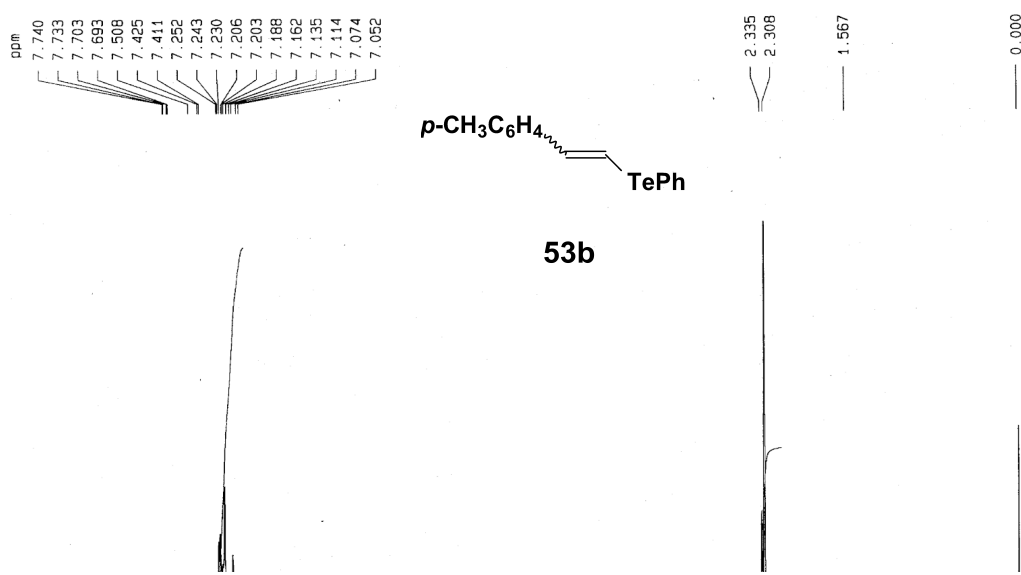
Espectro de RMN ^{13}C (200 MHz) do composto **53a**.



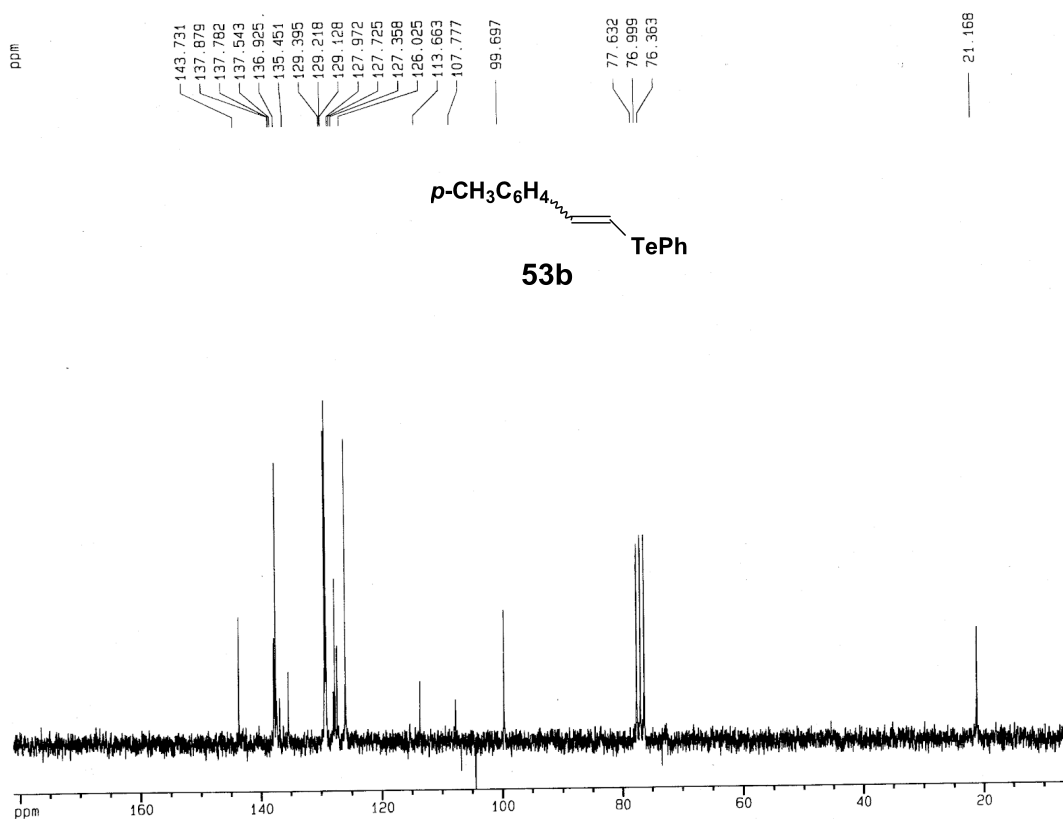
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **53a**.



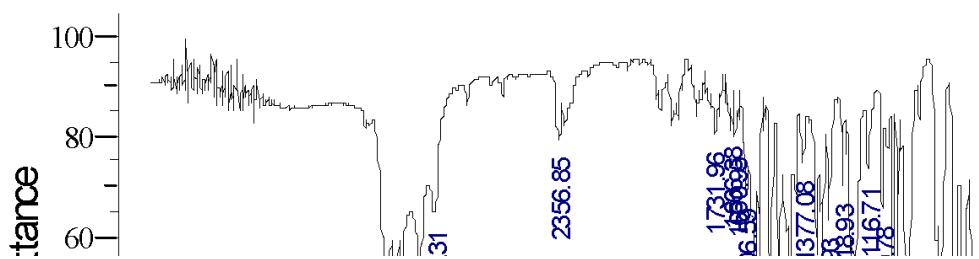
Espectro de infravermelho do composto **53a**.

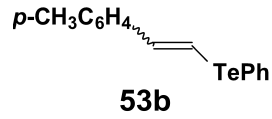


Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53b**.

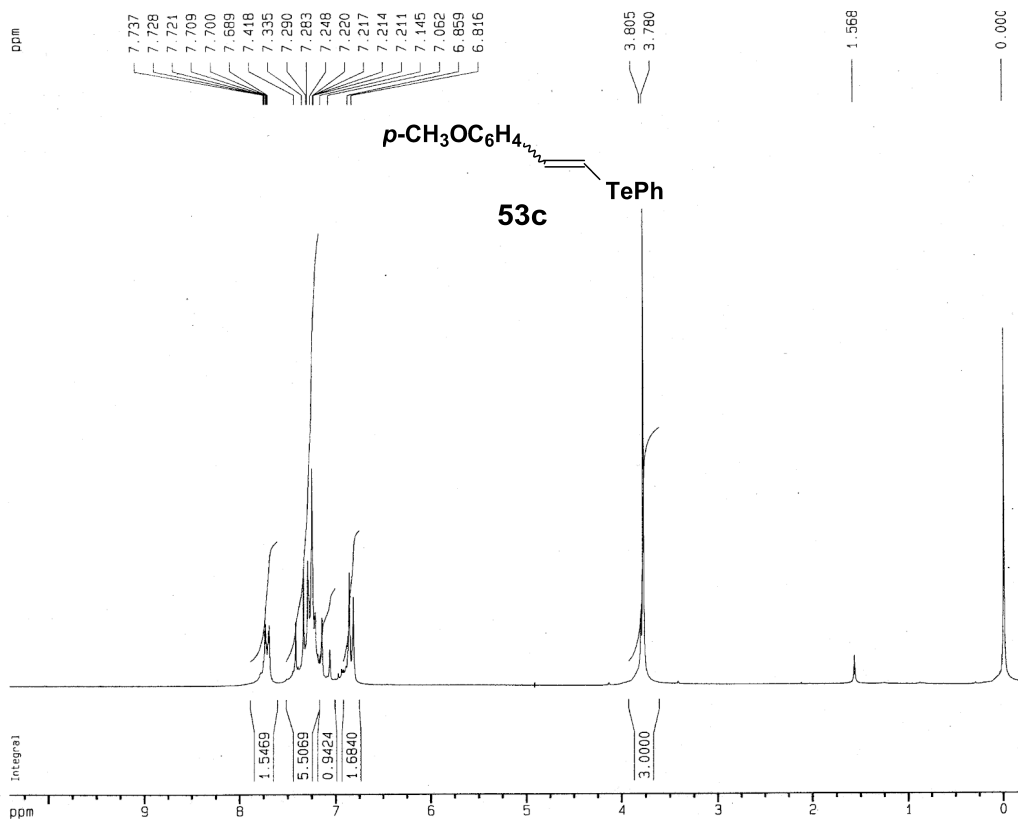


Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **53b**.

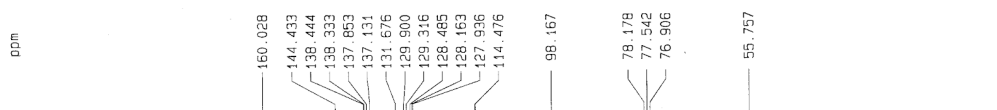


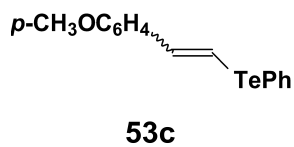


Espectro de infravermelho do composto **53b**.

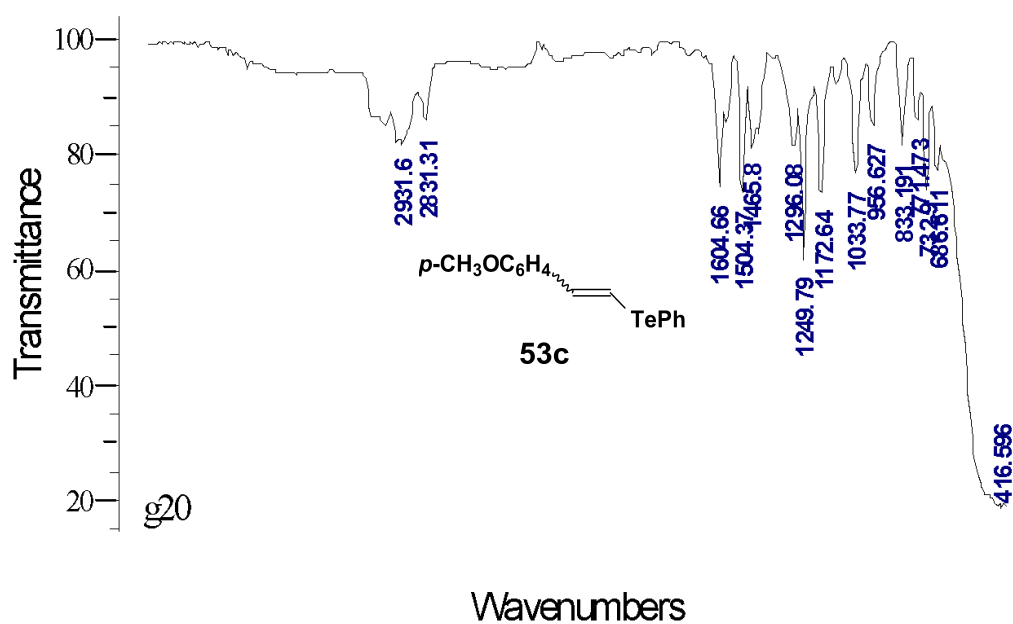


Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53c**.





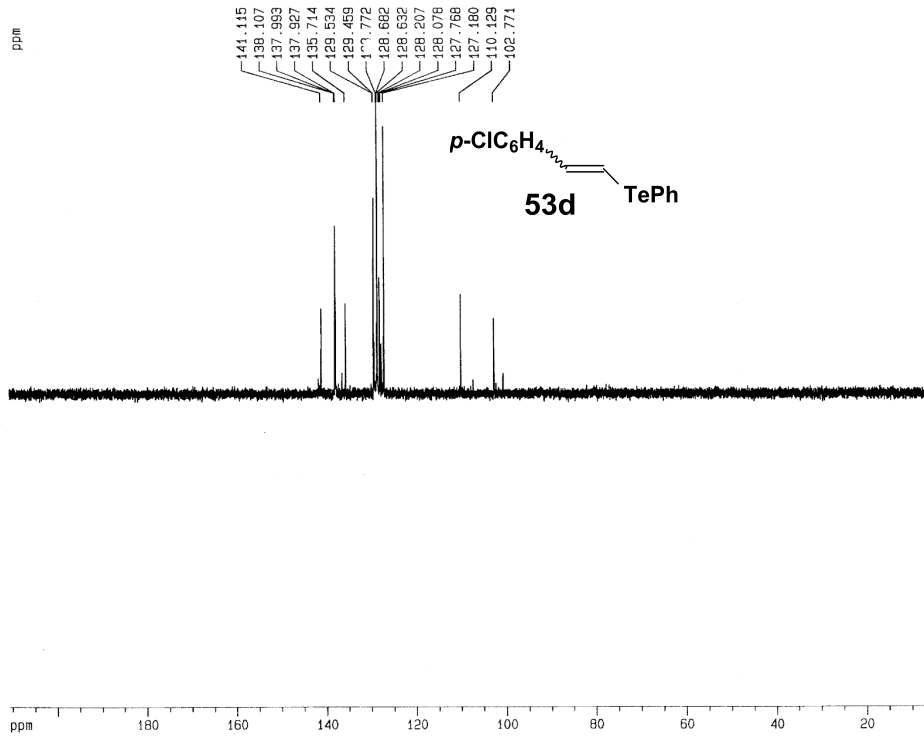
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53c**.



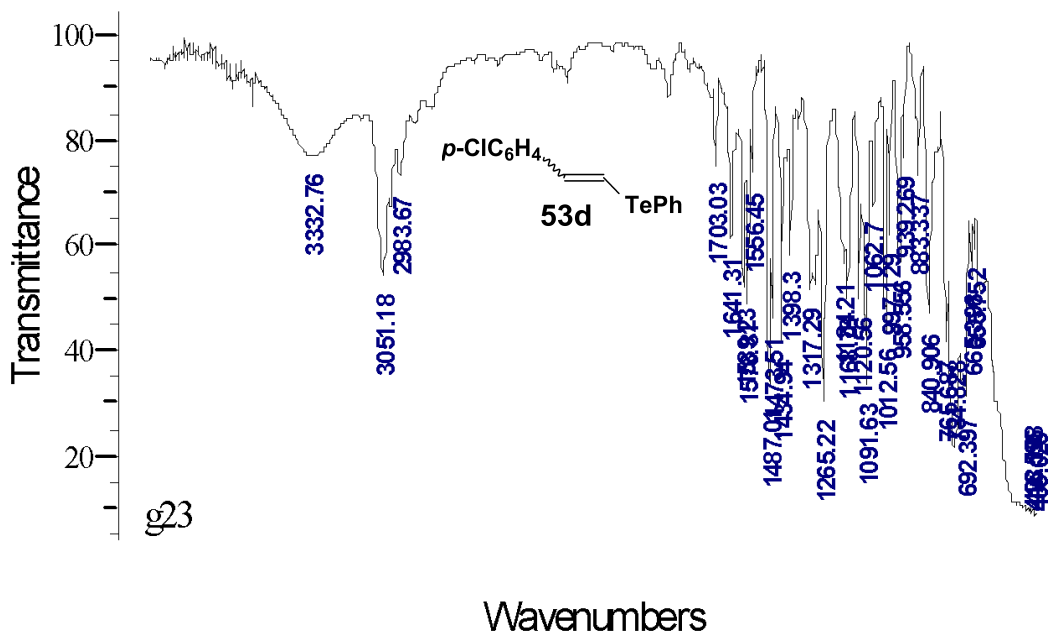
Espectro de infravermelho do composto **53c**.



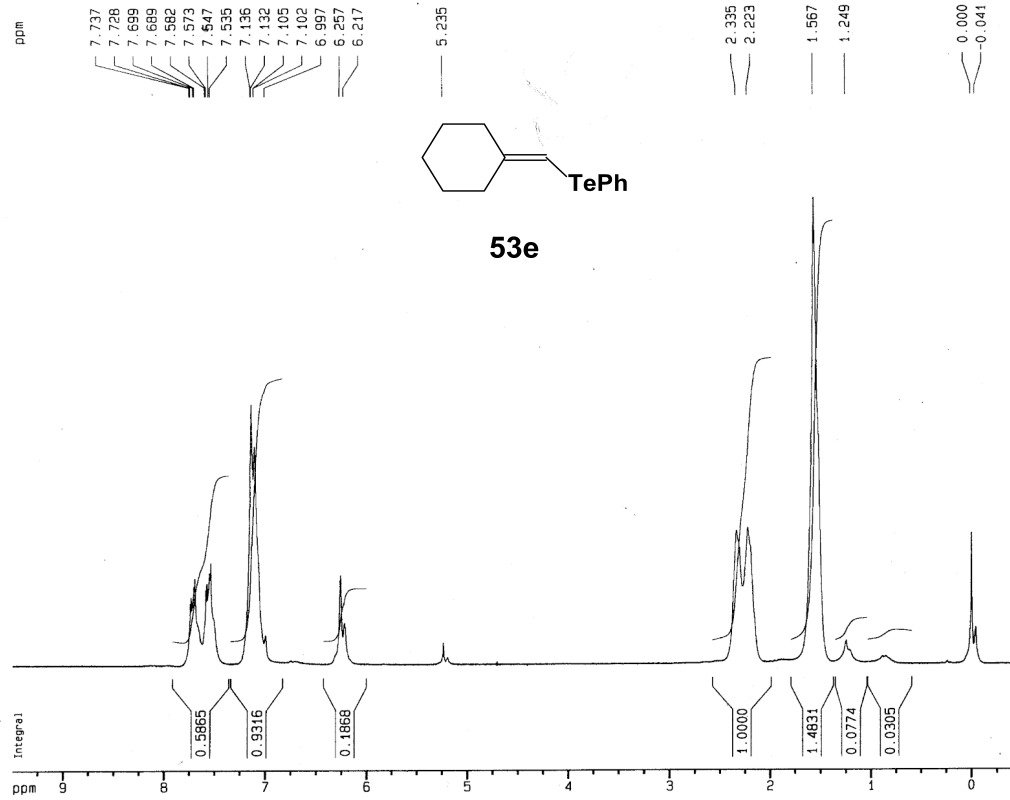
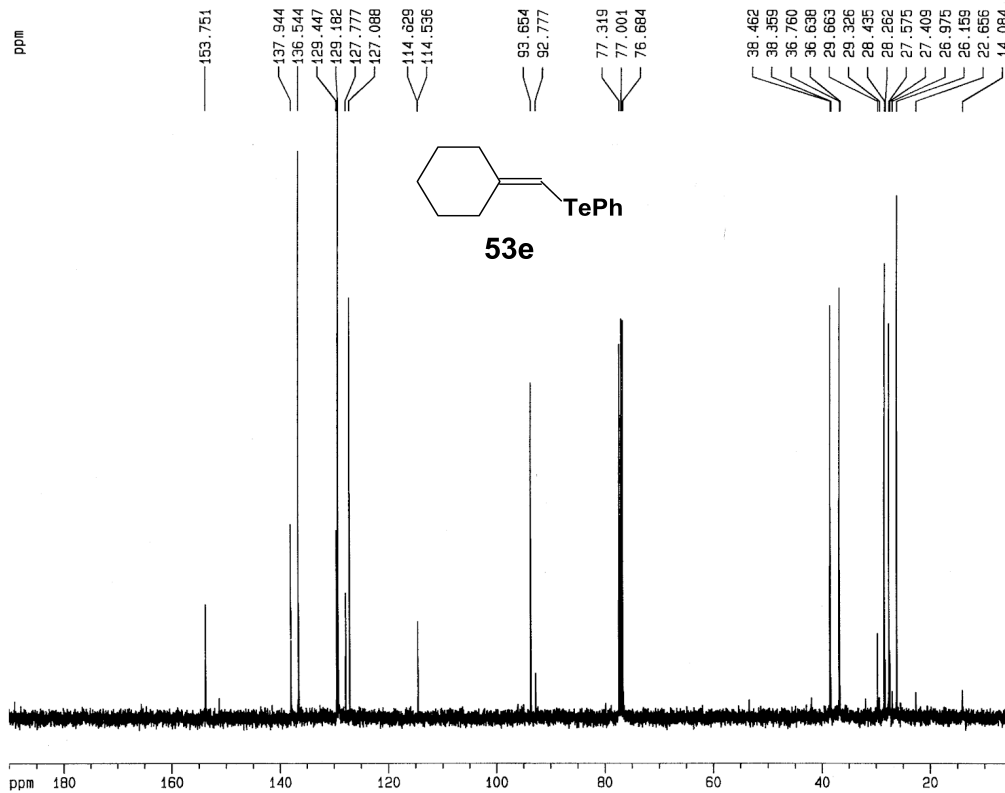
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **53d**.



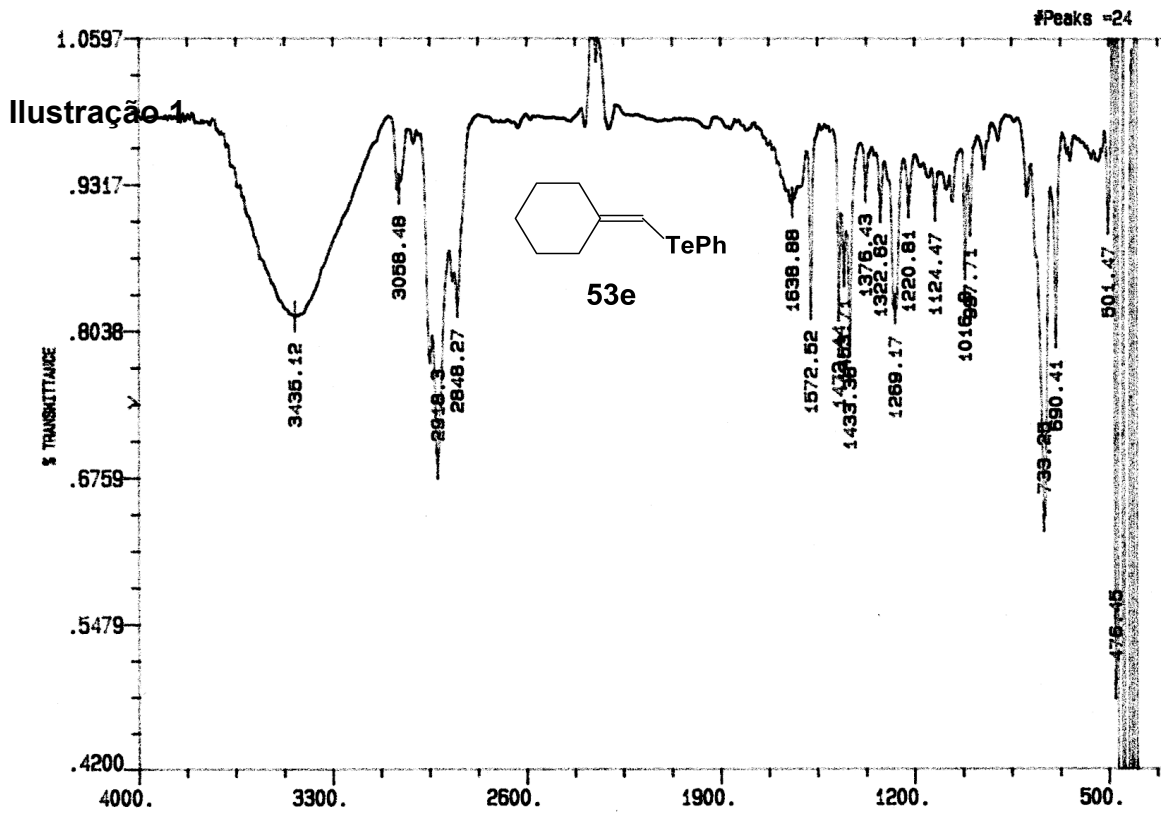
Espectro de Dept 135 do composto **53d**.



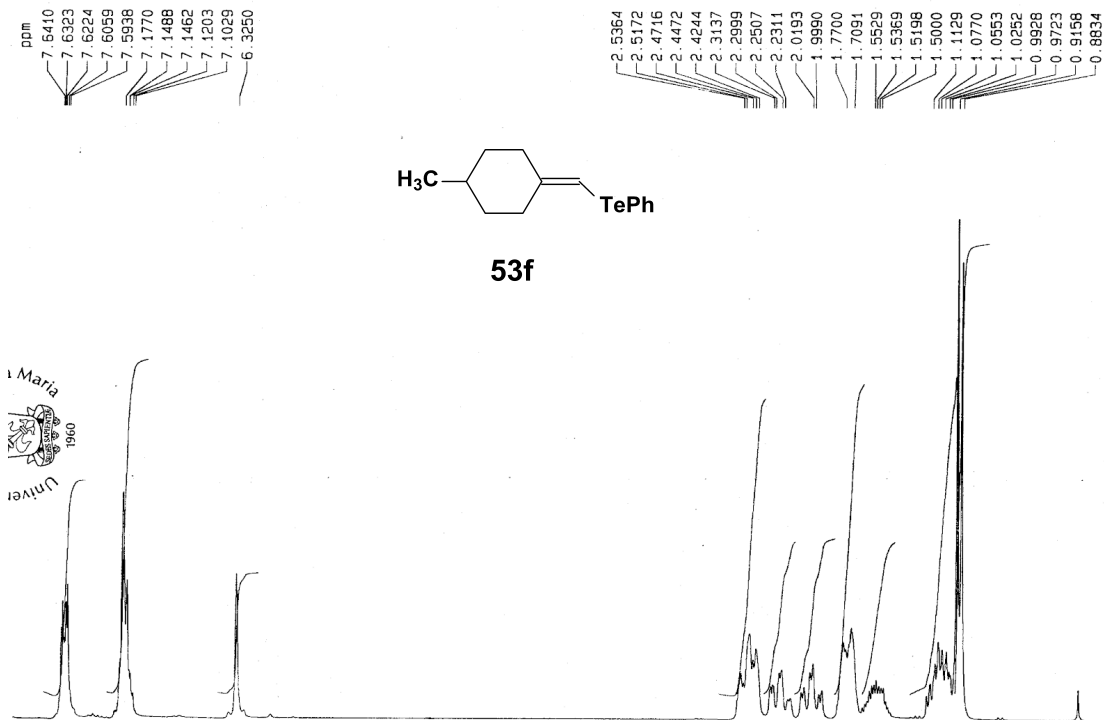
Espectro de infravermelho do composto **53d**.

Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53e**.

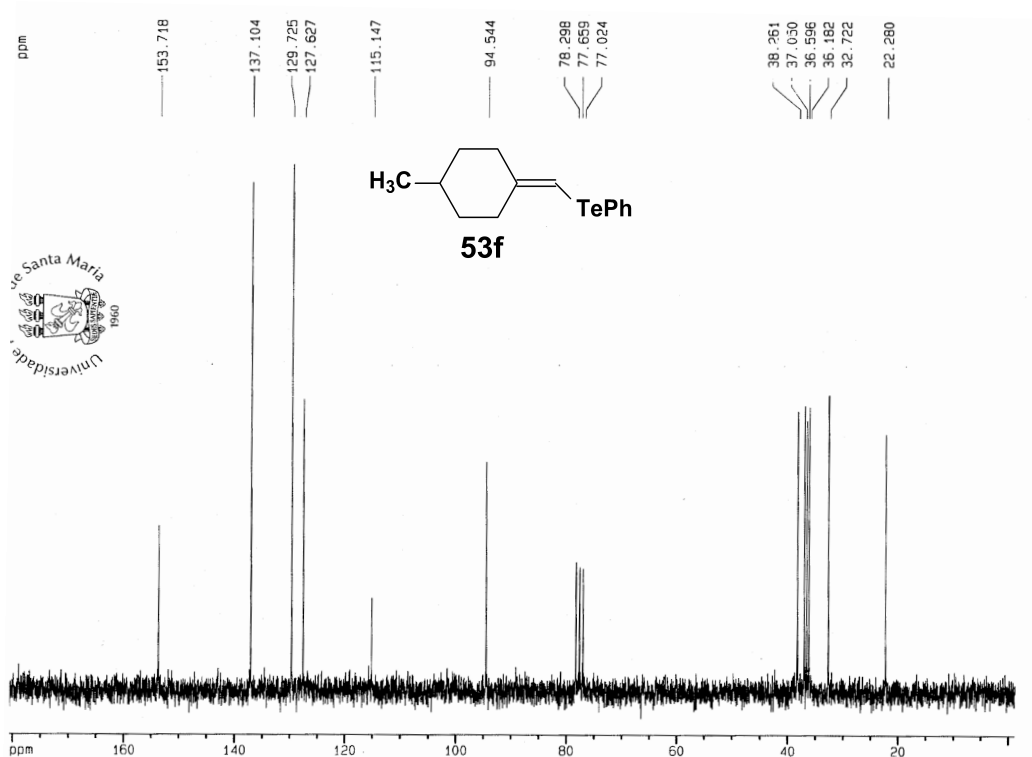
Espectro de RMN ¹³C (50 MHz) do composto **53e**.



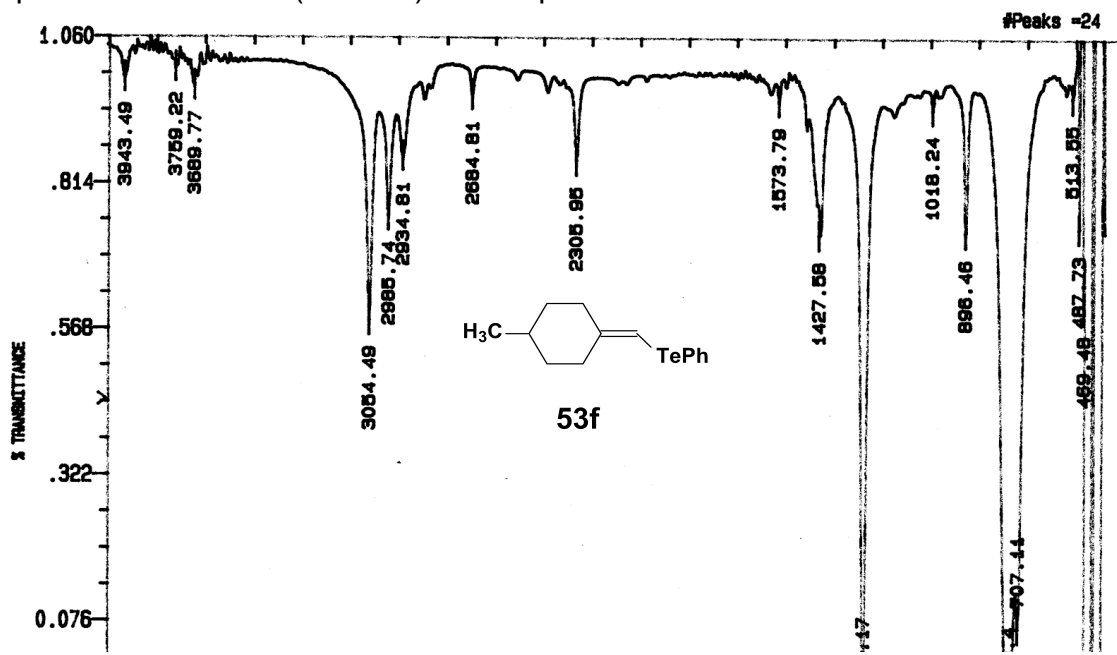
Espectro de infravermelho do composto **53e**.



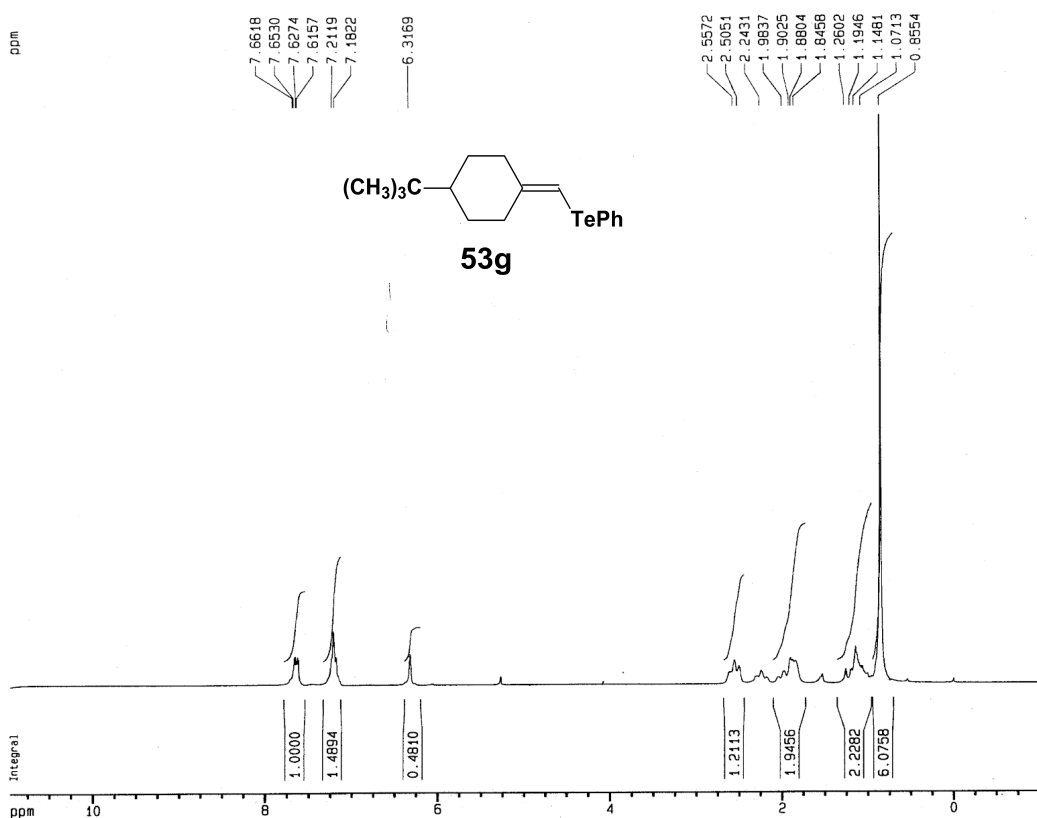
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53f**.



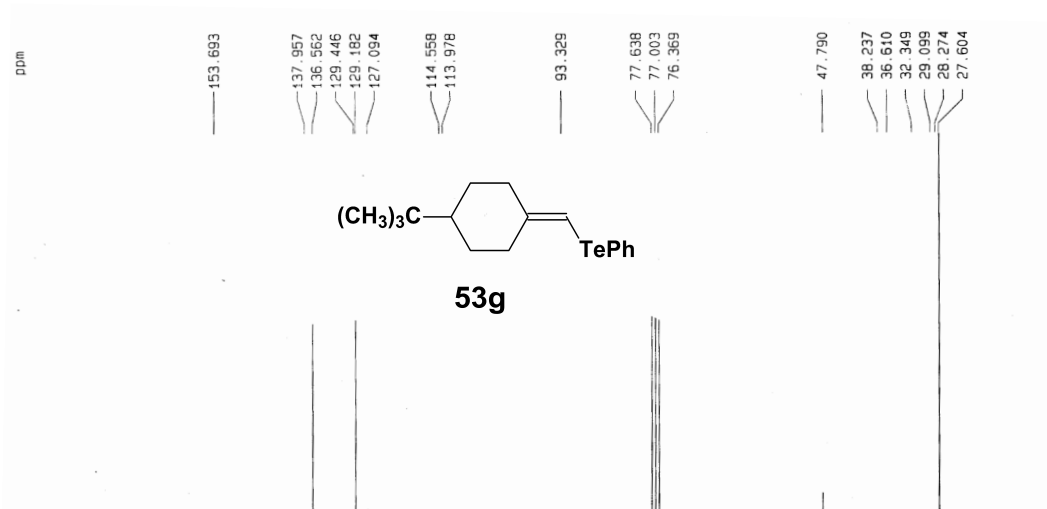
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **53f**.



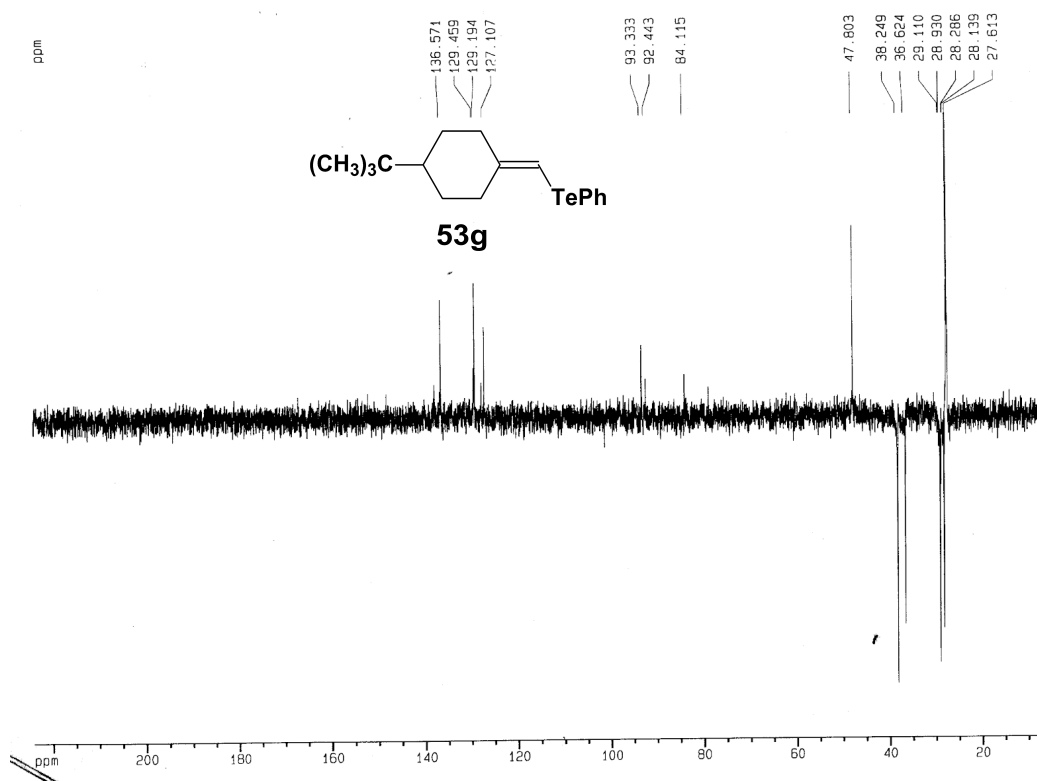
Espectro de infravermelho do composto **53f**.



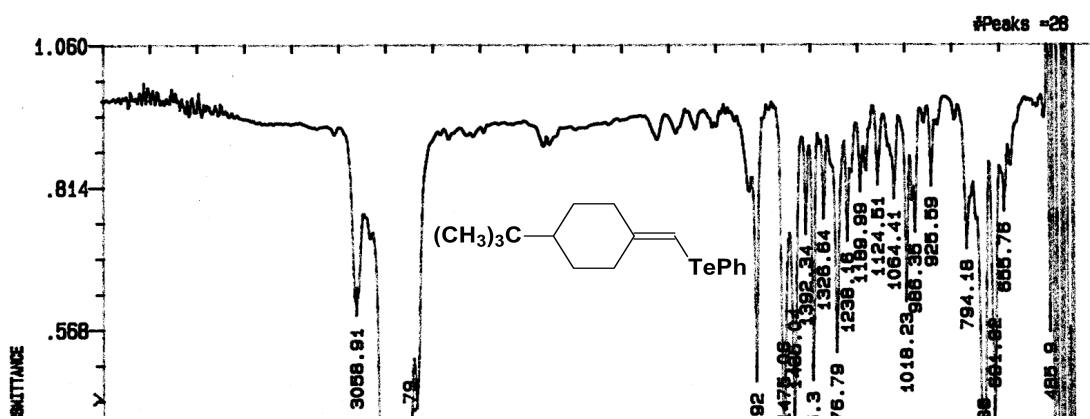
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53g**.



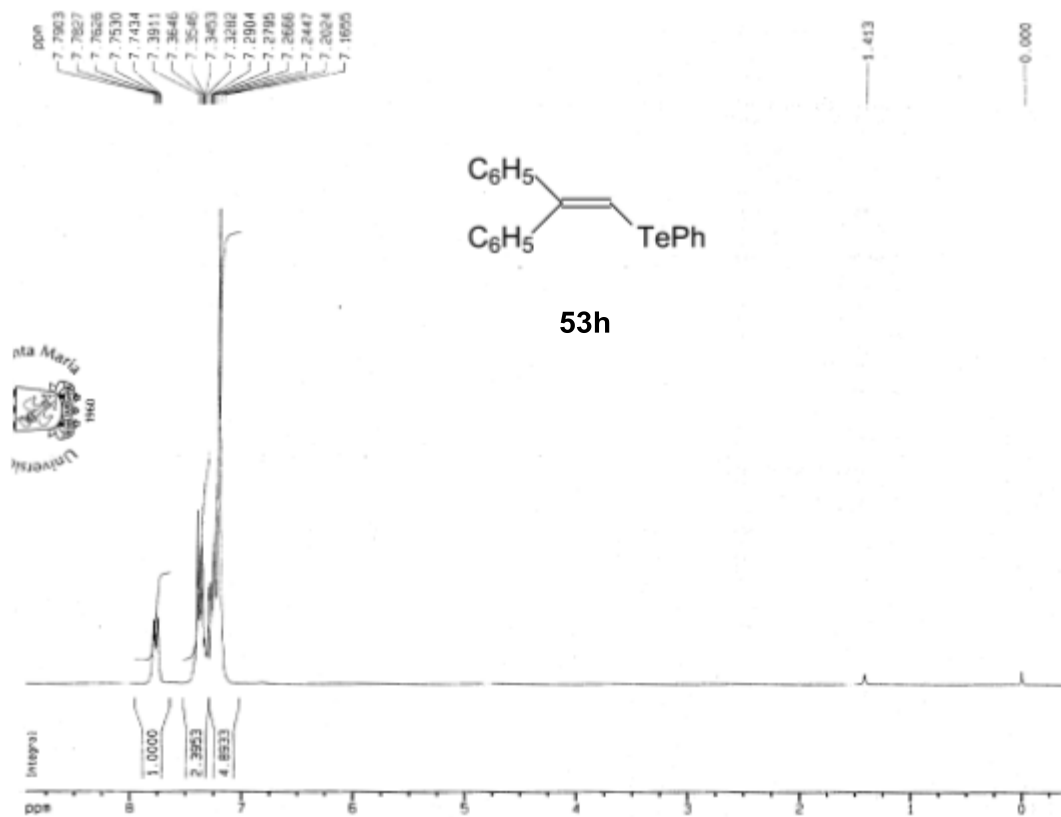
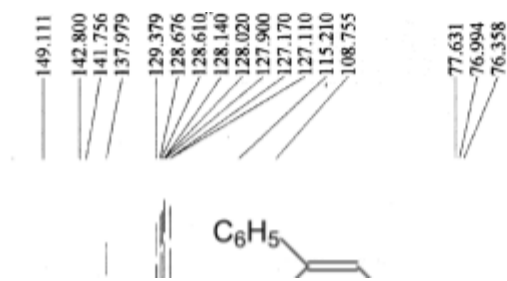
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **53g**.



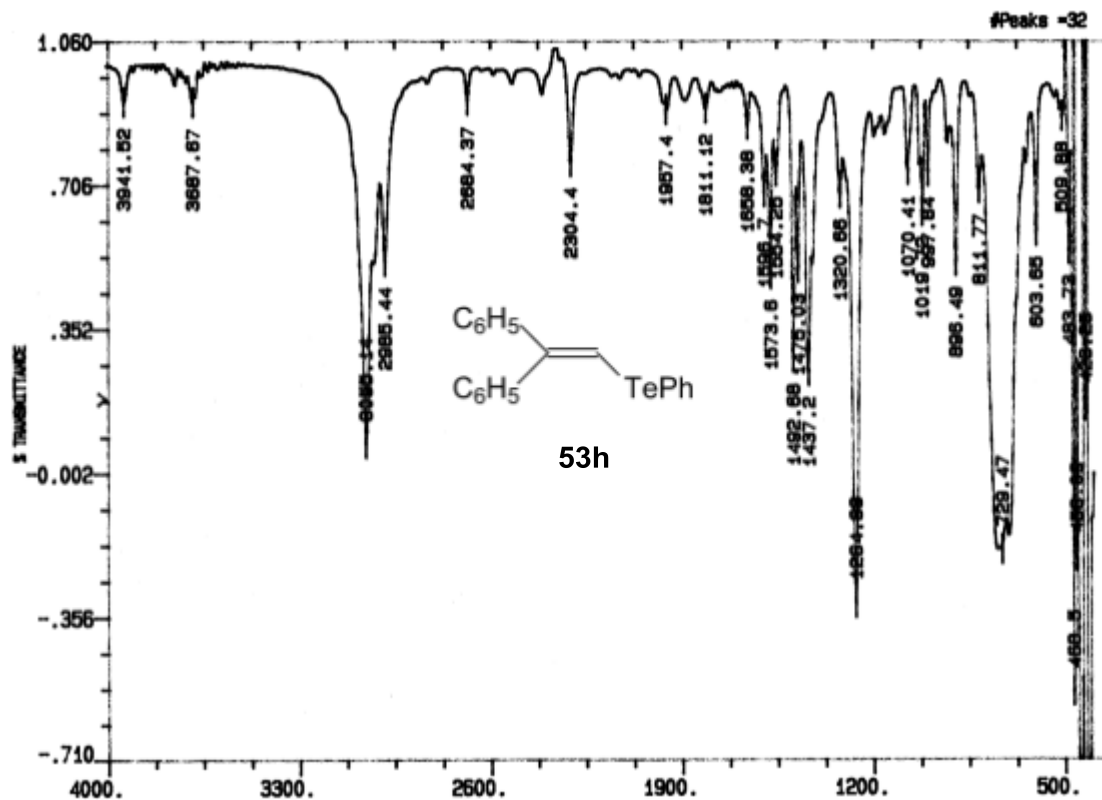
Espectro de RMN de Dept 135 do composto **53g**.



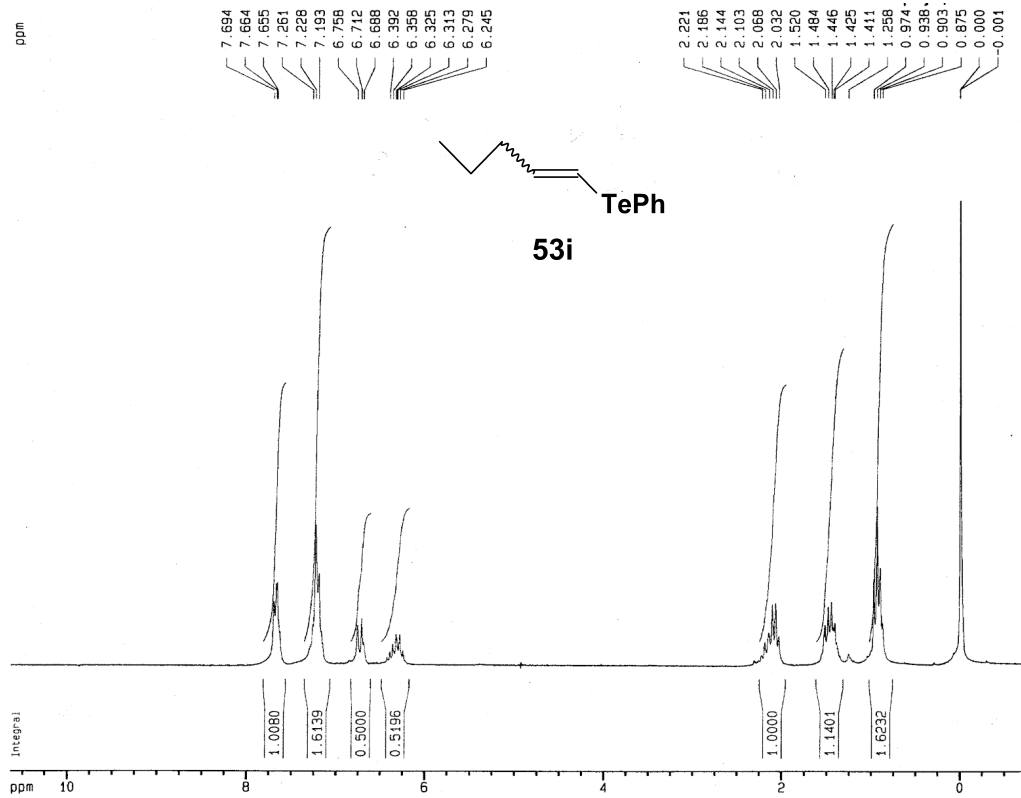
53g

Espectro de infravermelho do composto **53g**.Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **53h**.

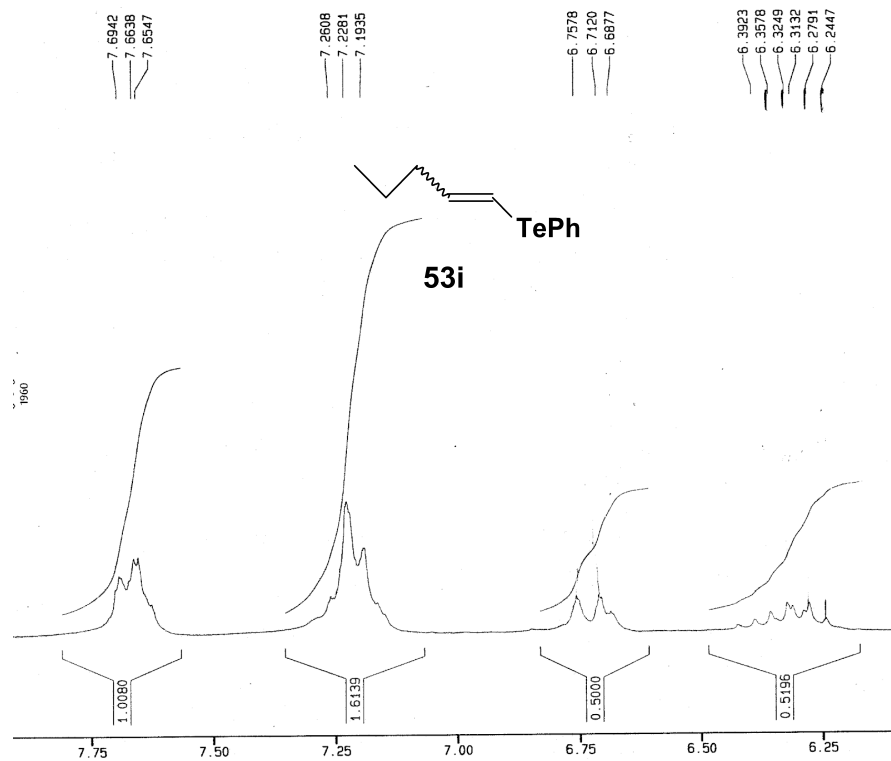
53h

Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto 53h.

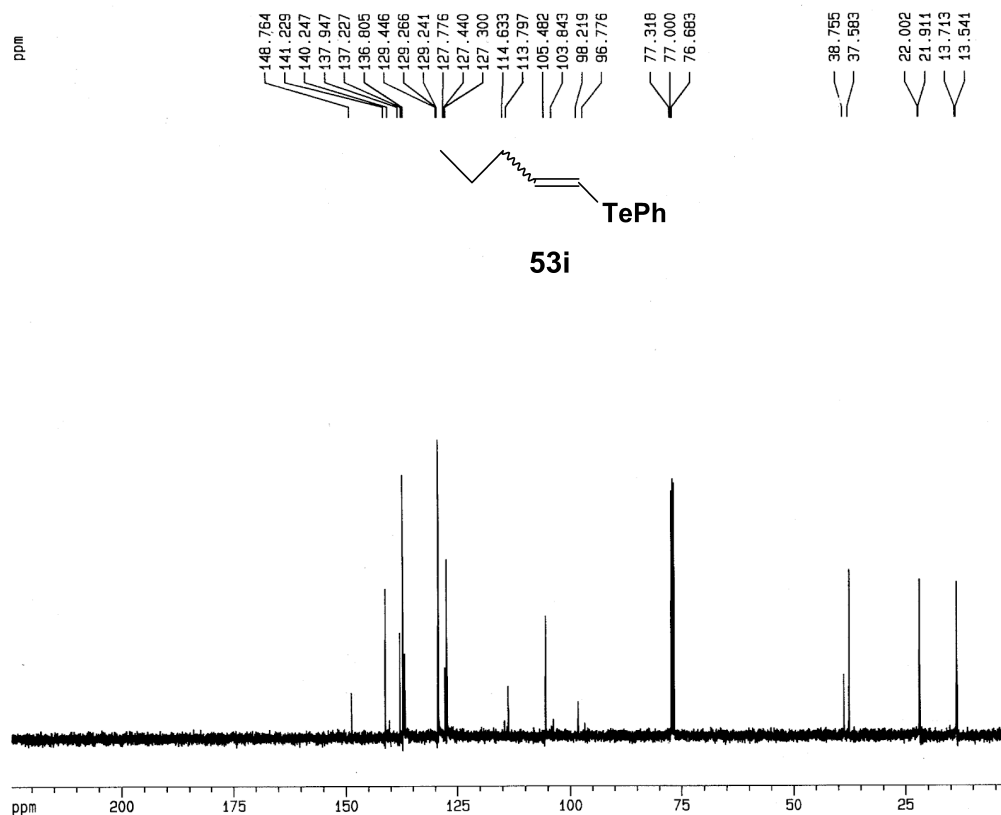
Espectro de infravermelho do composto **53h**.



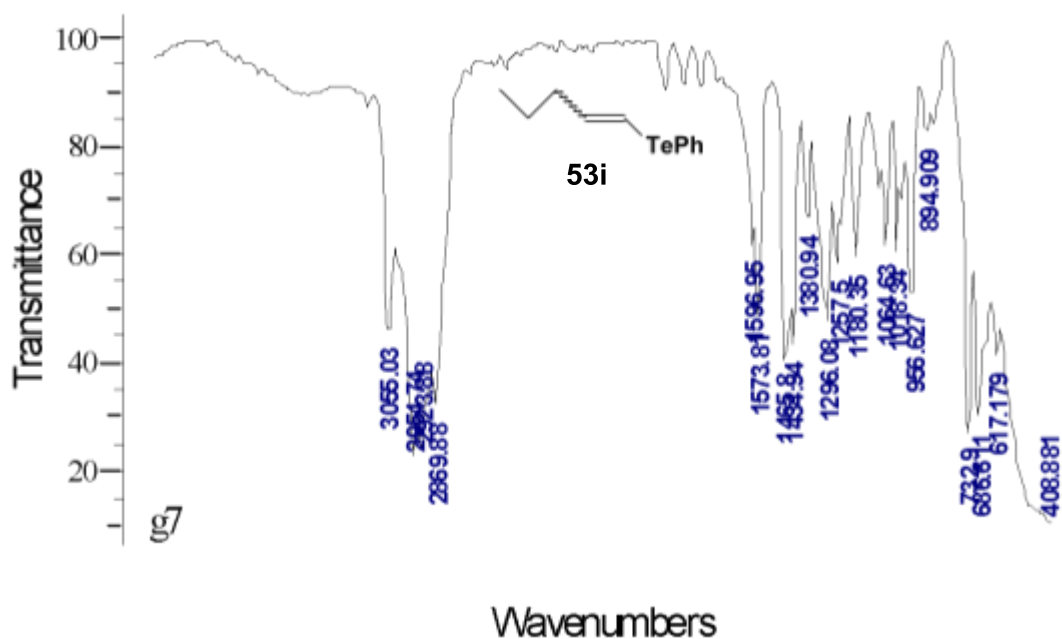
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53i**.



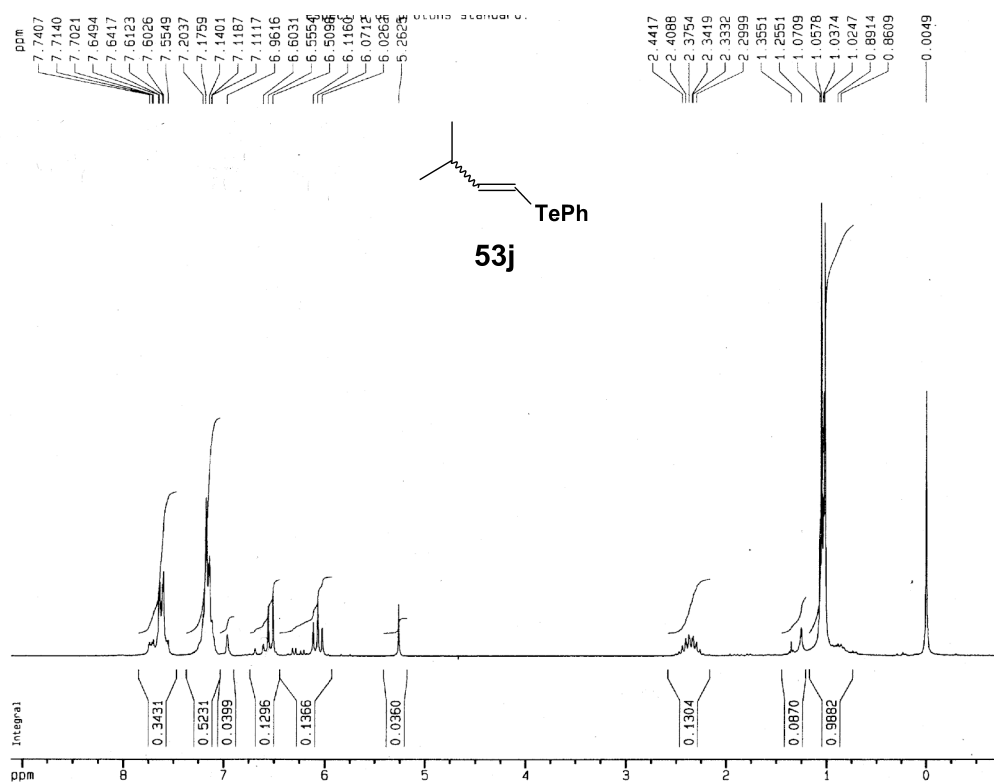
Expansão do espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53i**.



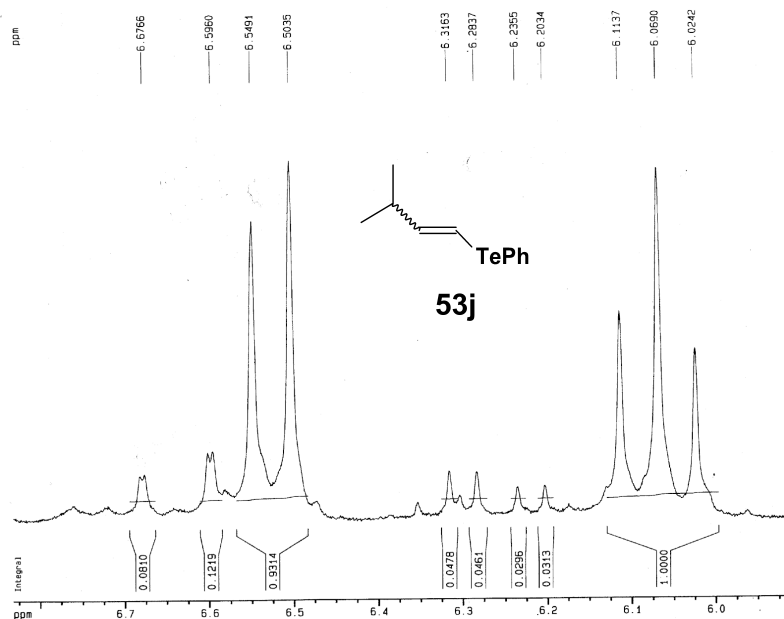
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **53i**.



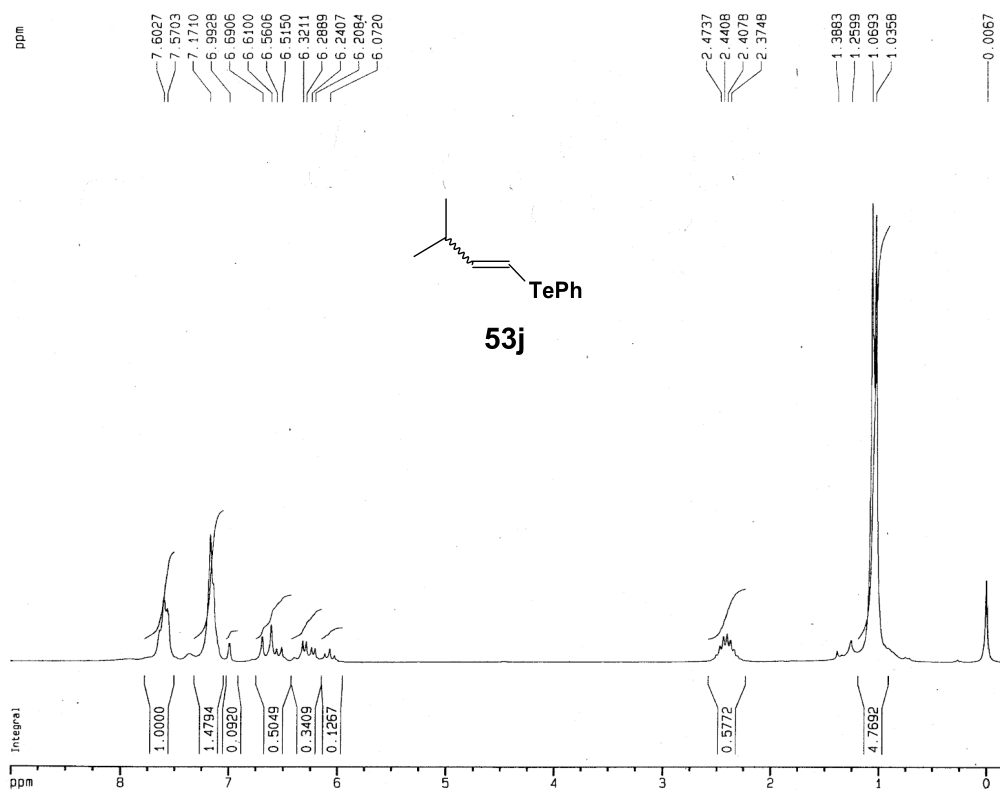
Espectro de infravermelho do composto **53i**.



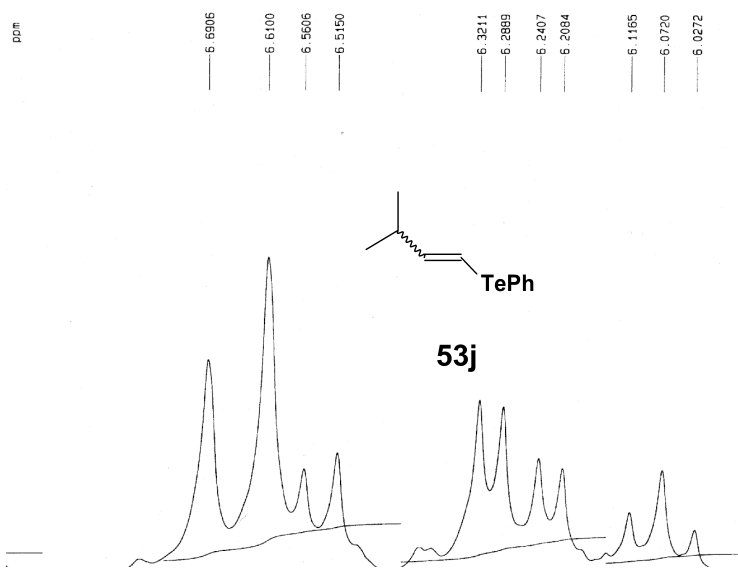
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53j** (de configuração **Z**, em maior quantidade).



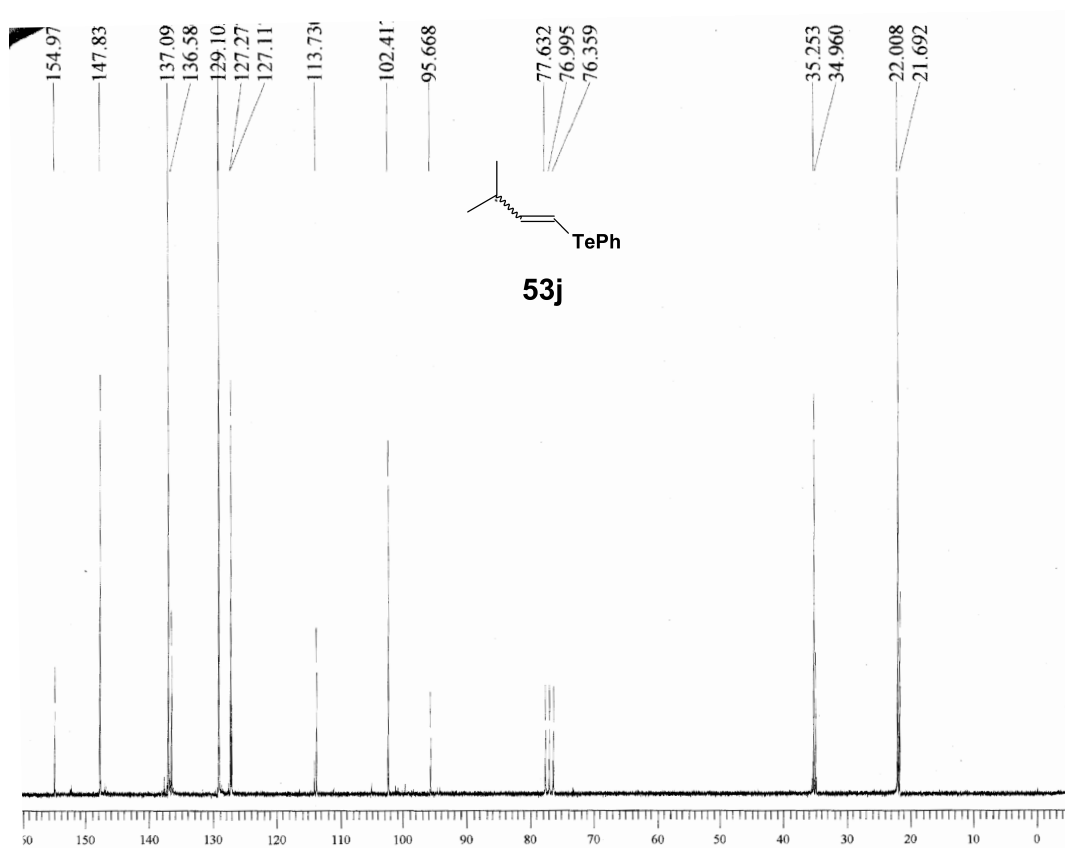
Expansão da região vinílica do espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53j** (de configuração **Z**, em maior quantidade).



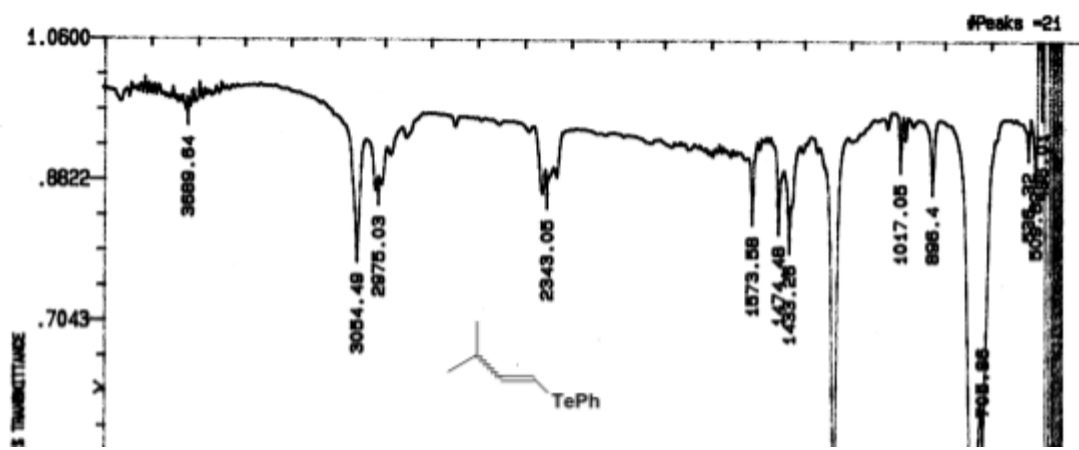
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53j** (de configuração **E**, em maior quantidade).



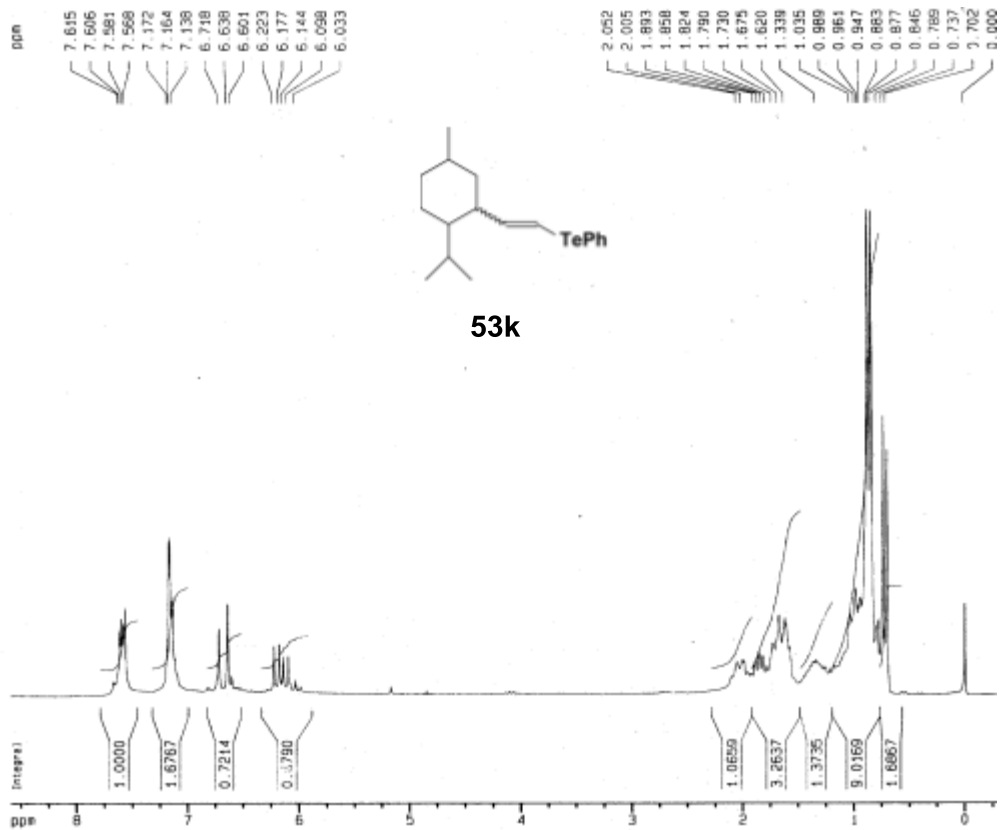
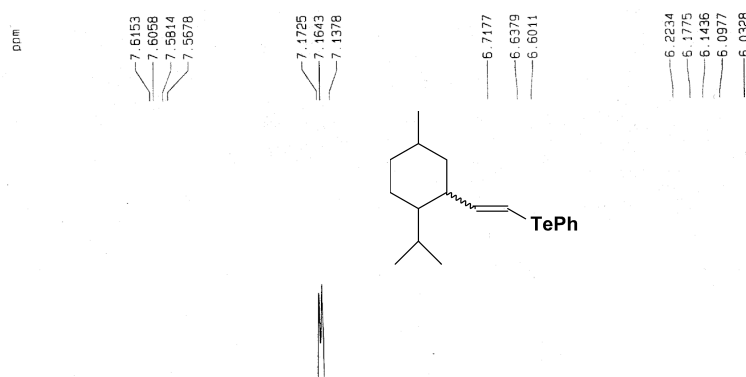
Expansão da região vinílica do espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53j** (de configuração **E**, em maior quantidade).



Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **53j** (de configuração **Z**, em maior quantidade).

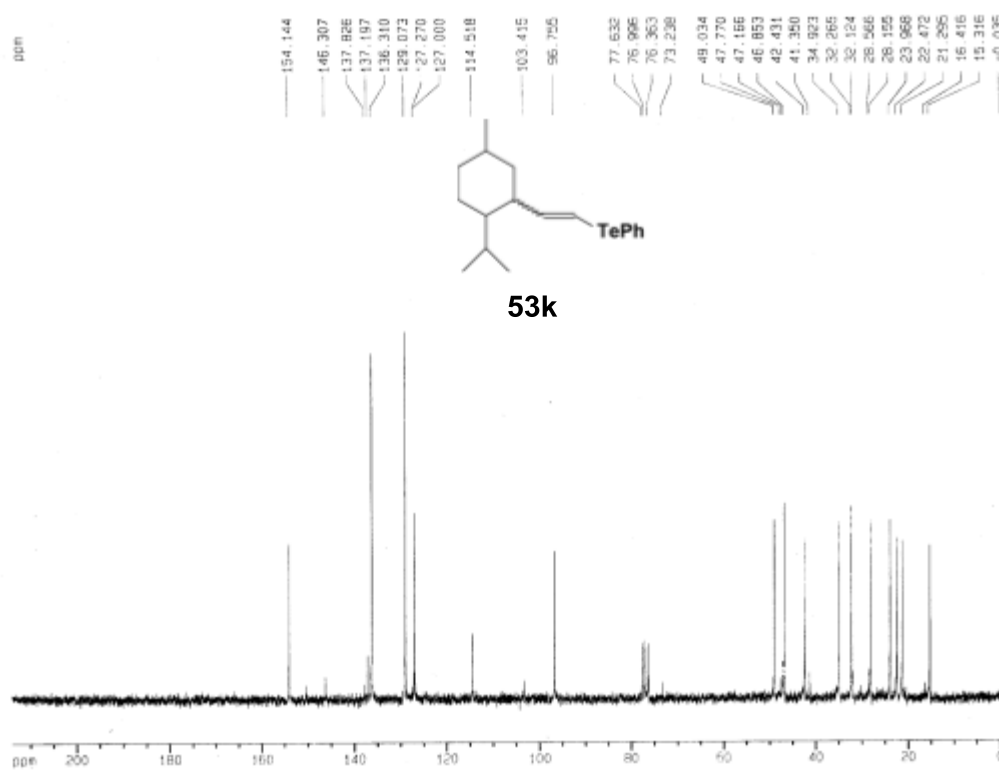


53j

Espectro de infravermelho do composto **53j**.Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **53k**.

53k

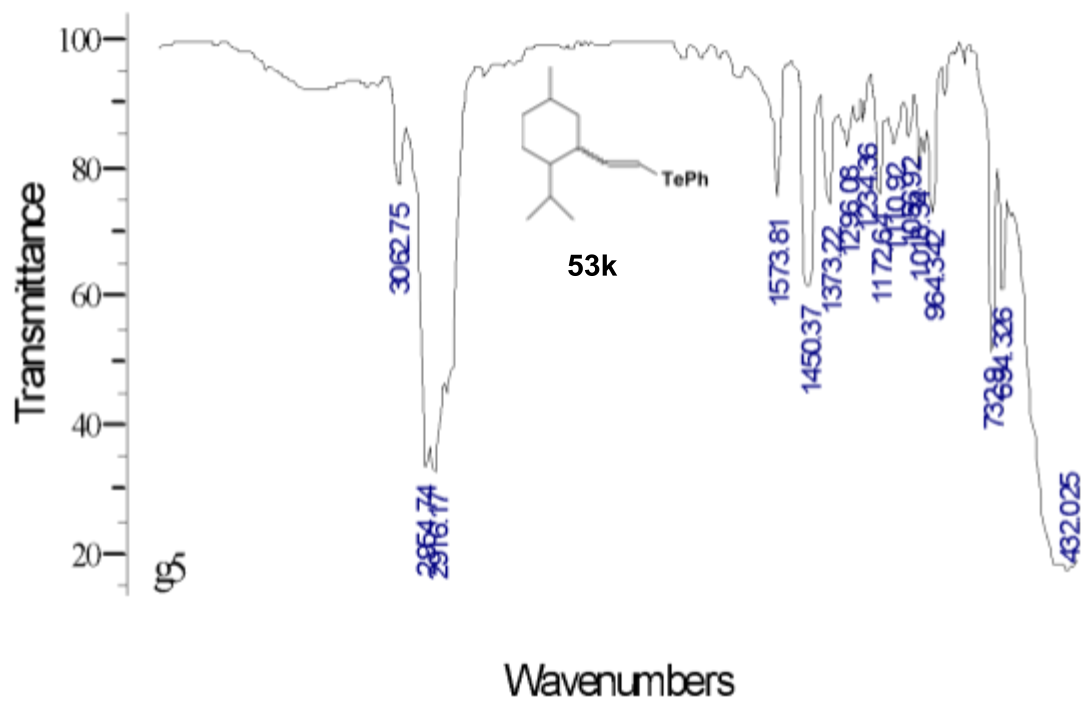
Expansão da região vinílica do espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **53k**.

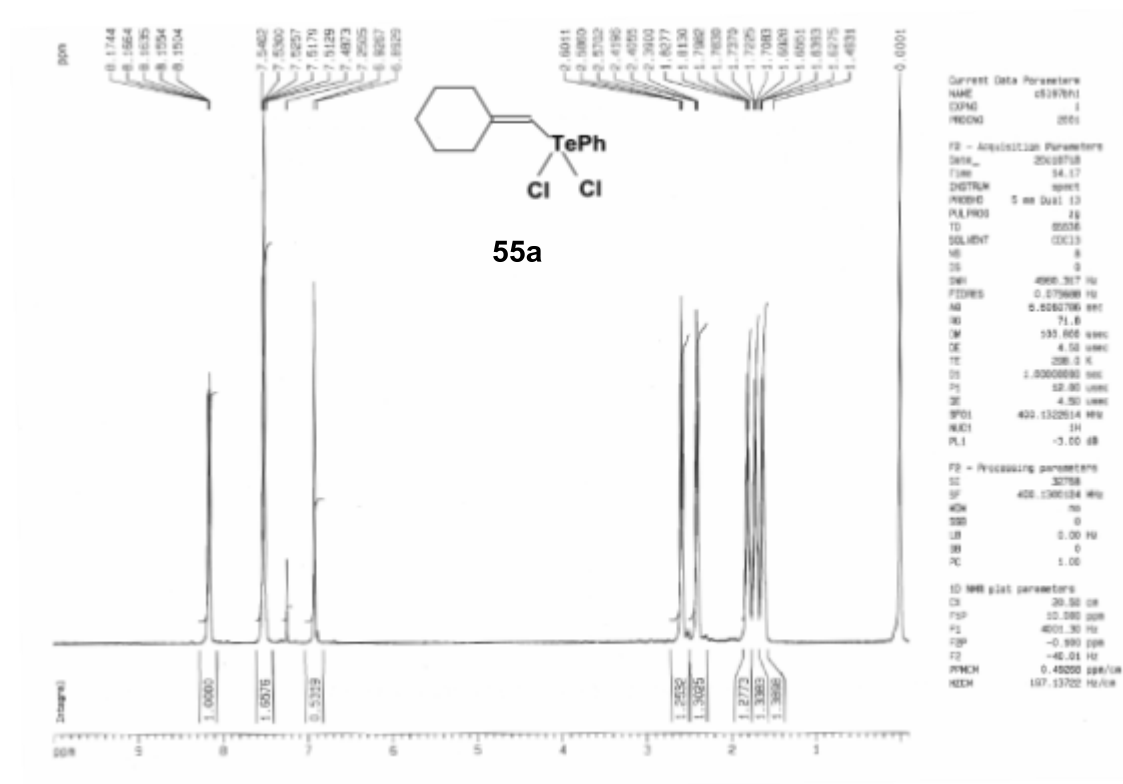
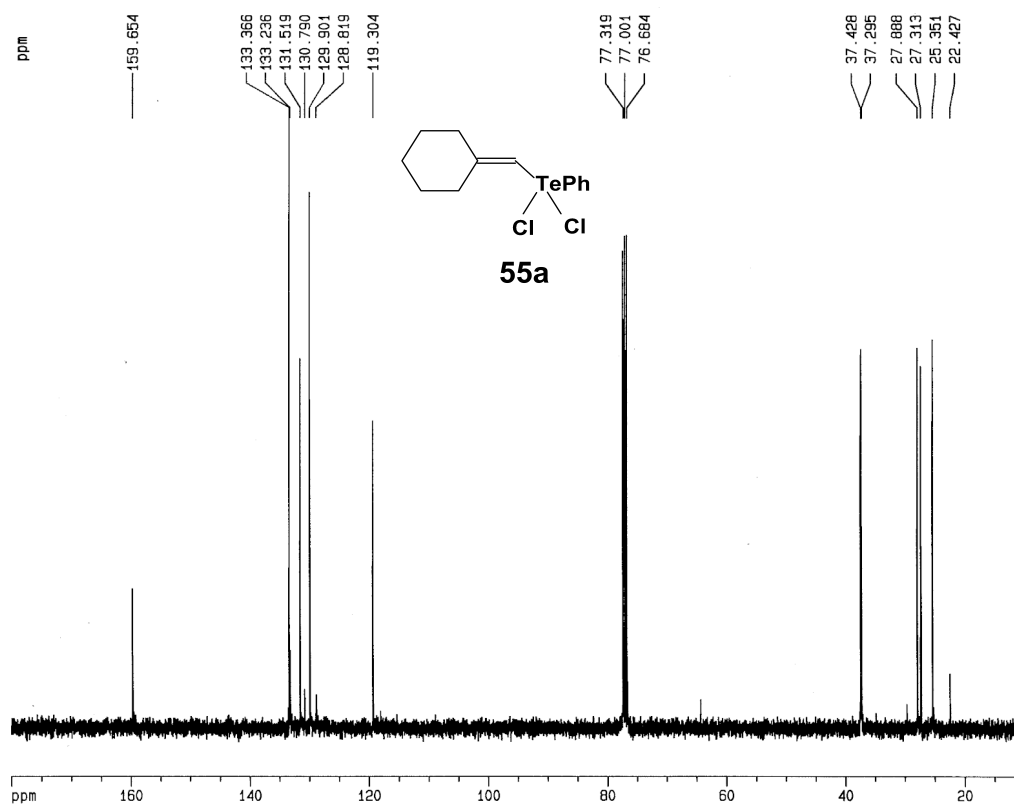


Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **53k**.

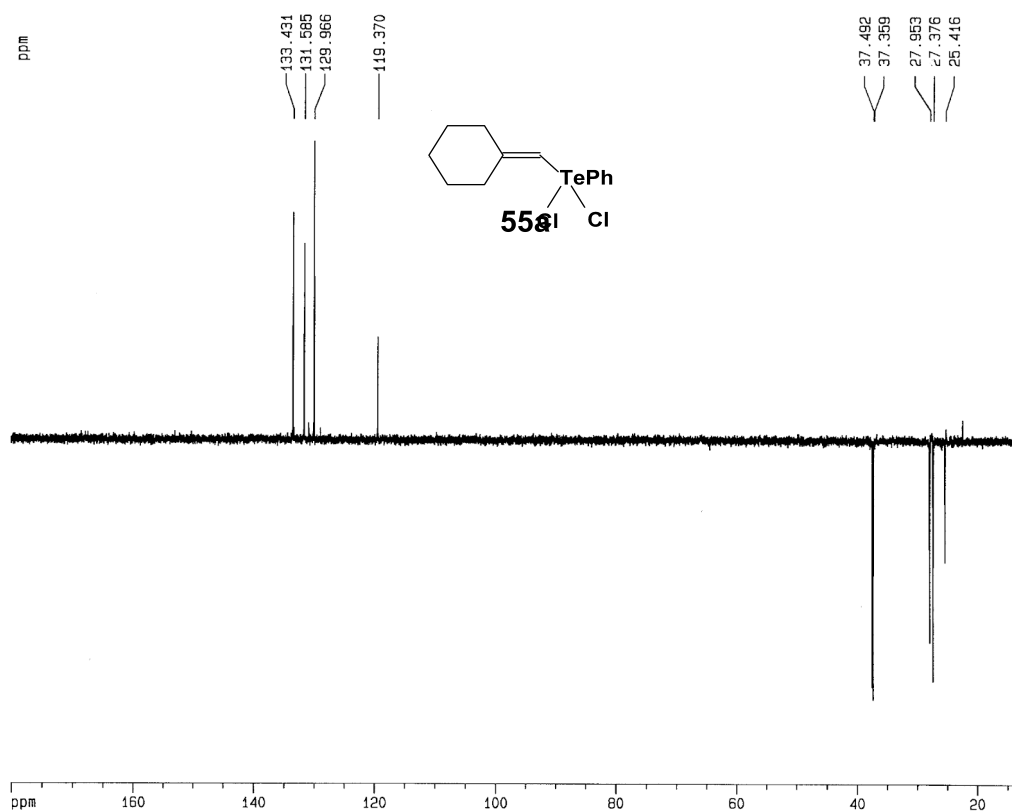


53k

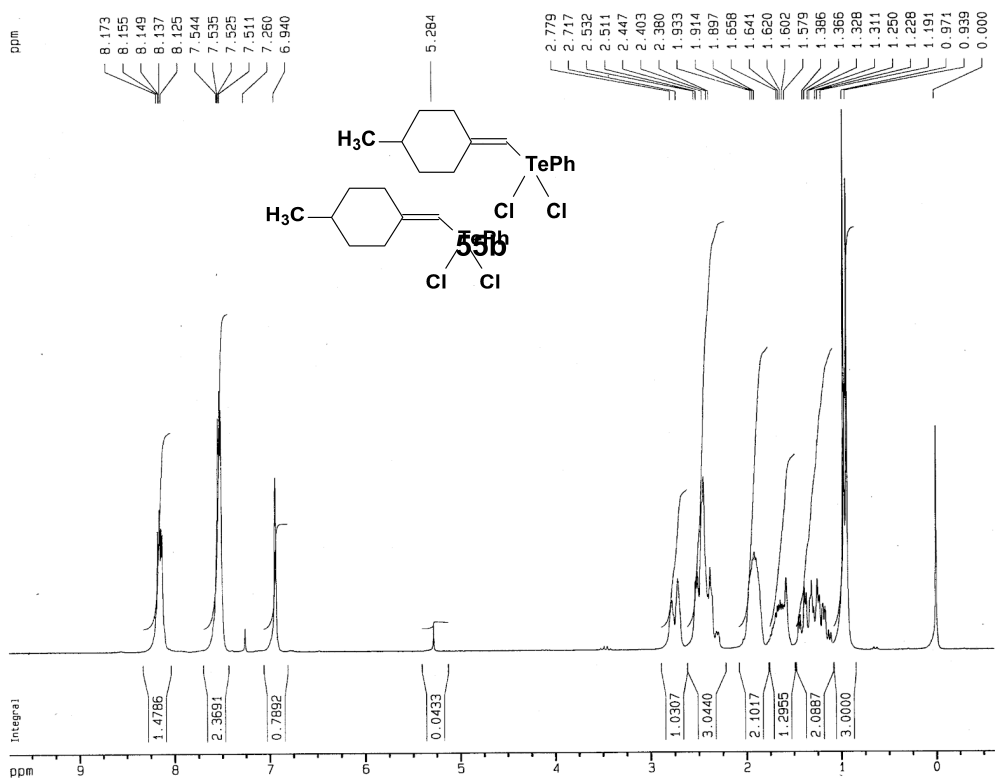
Espectro de Dept 135 (50 MHz) do composto **53k**.Espectro de infravermelho do composto **53k**.

Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **55a**.

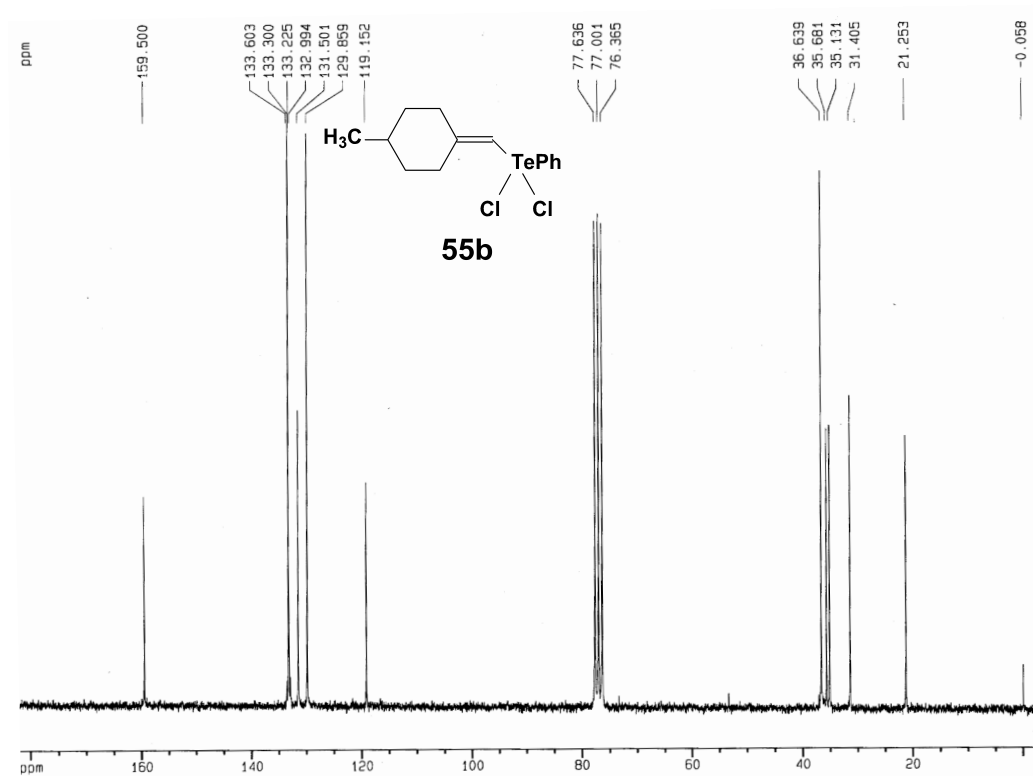
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **55a**.



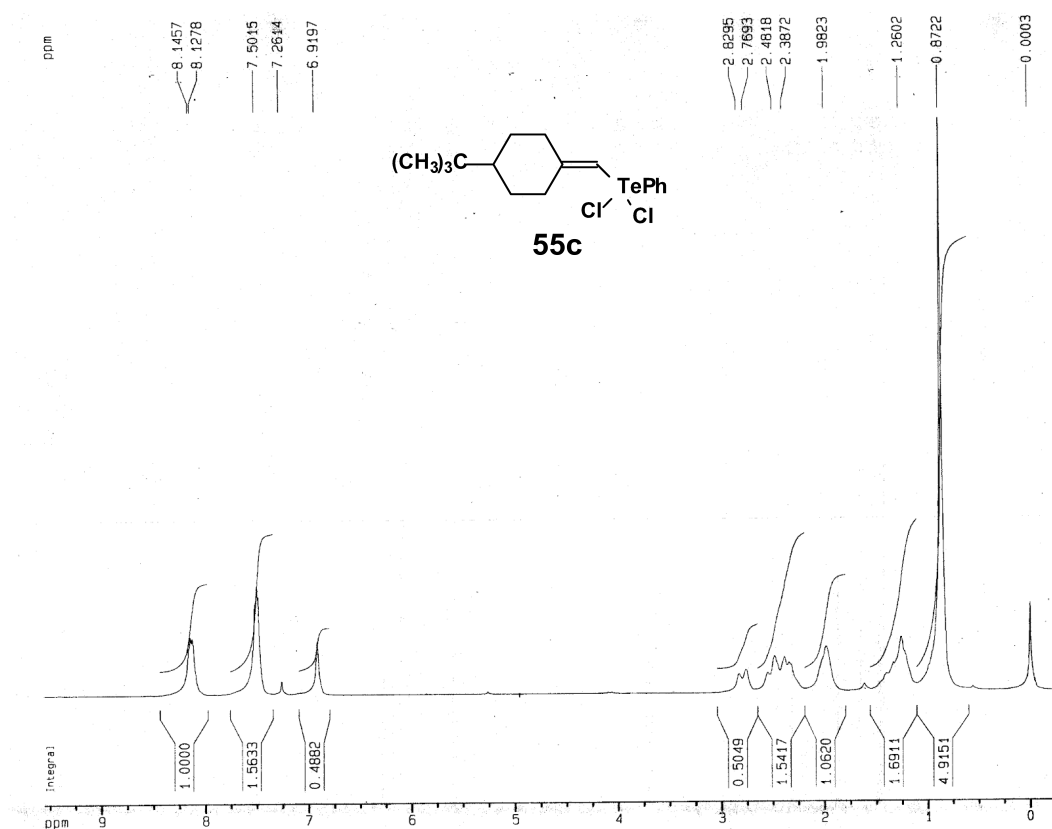
Espectro de Dept 135 do composto **55a**.



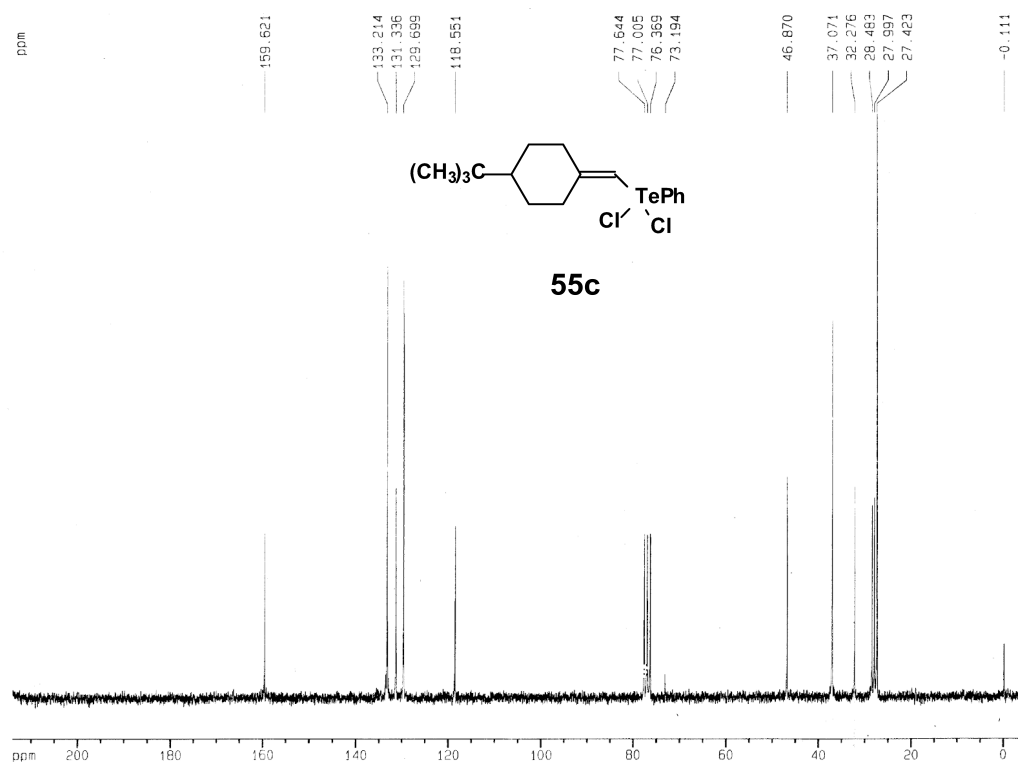
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **55b**.



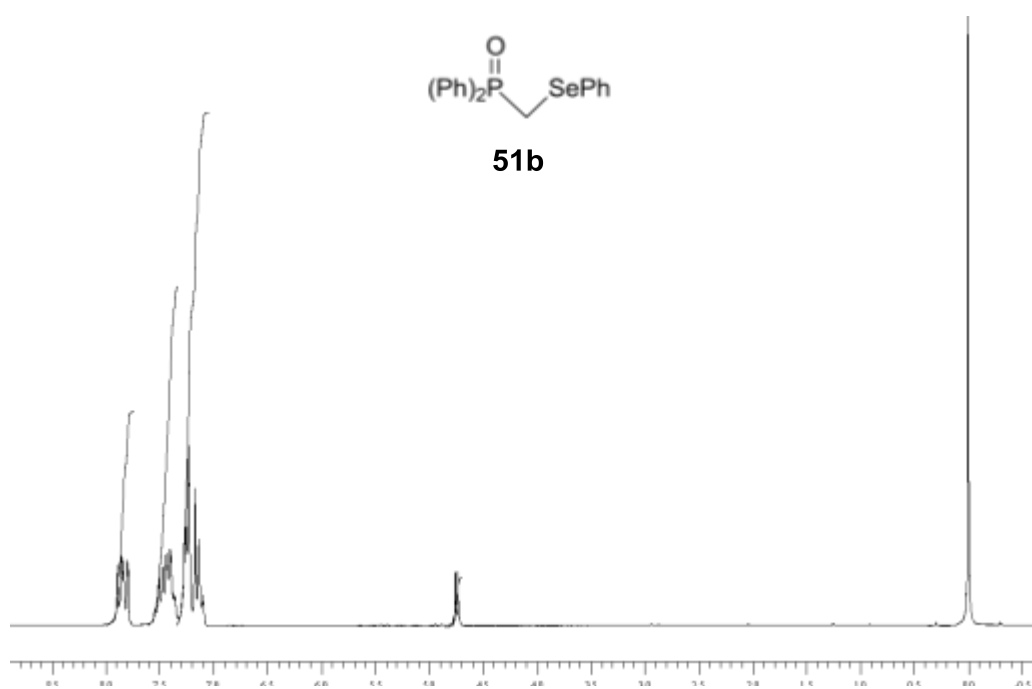
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **55b**.



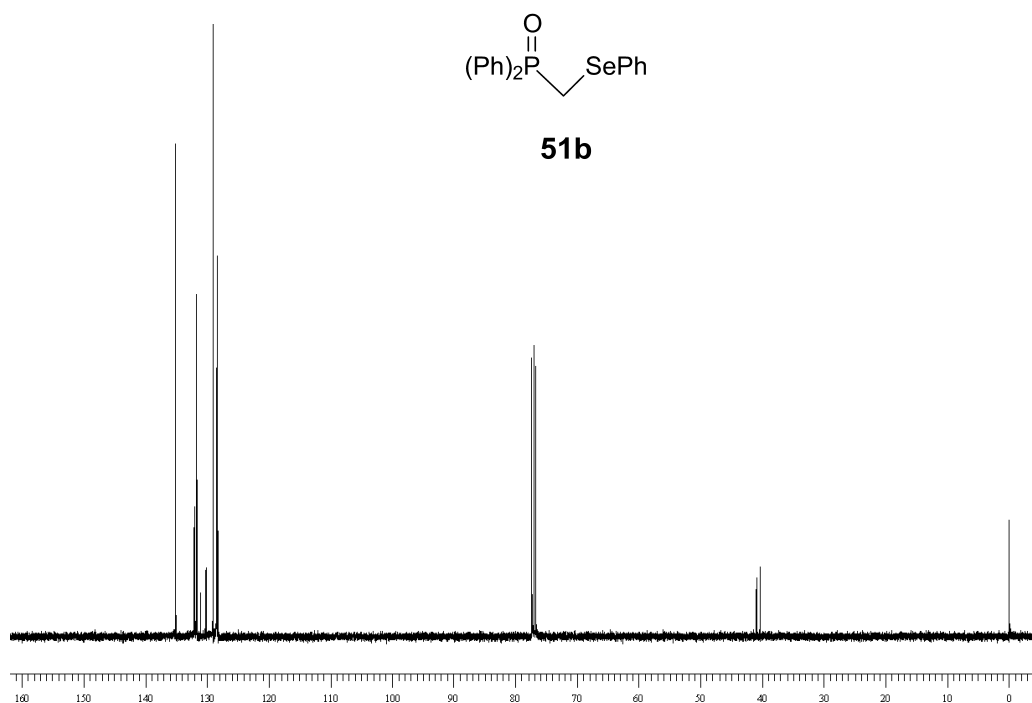
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **55c**.



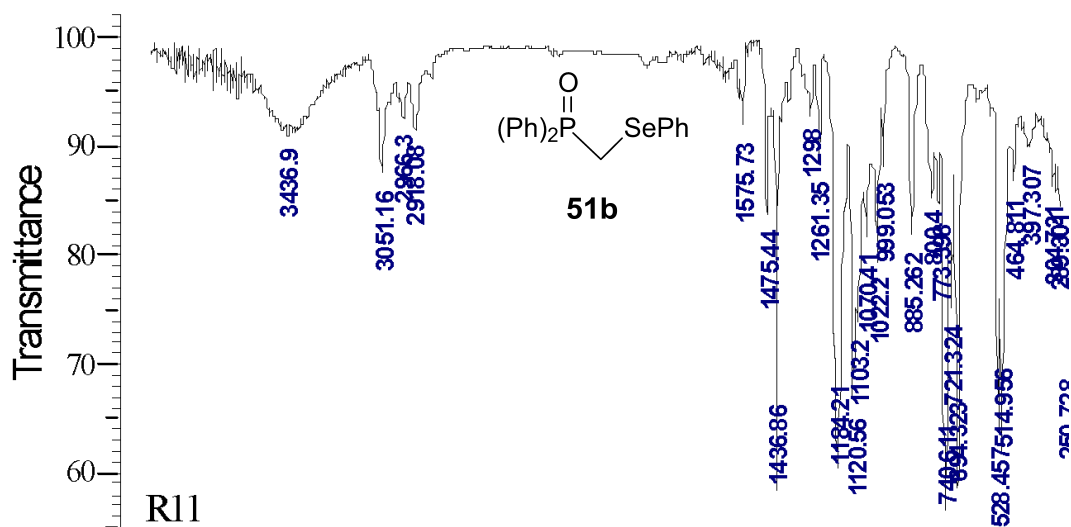
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **55c**.



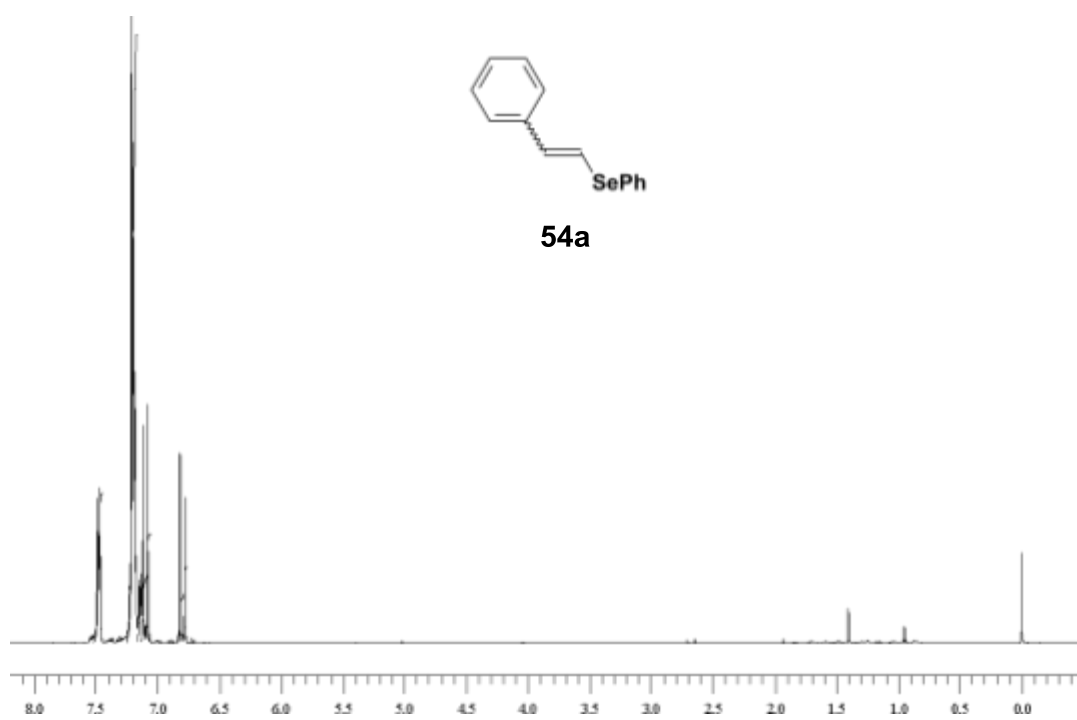
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **51b**.



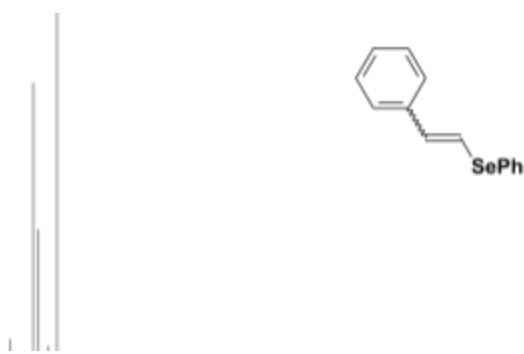
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **51b**.



Espectro de infravermelho do composto **51b**.

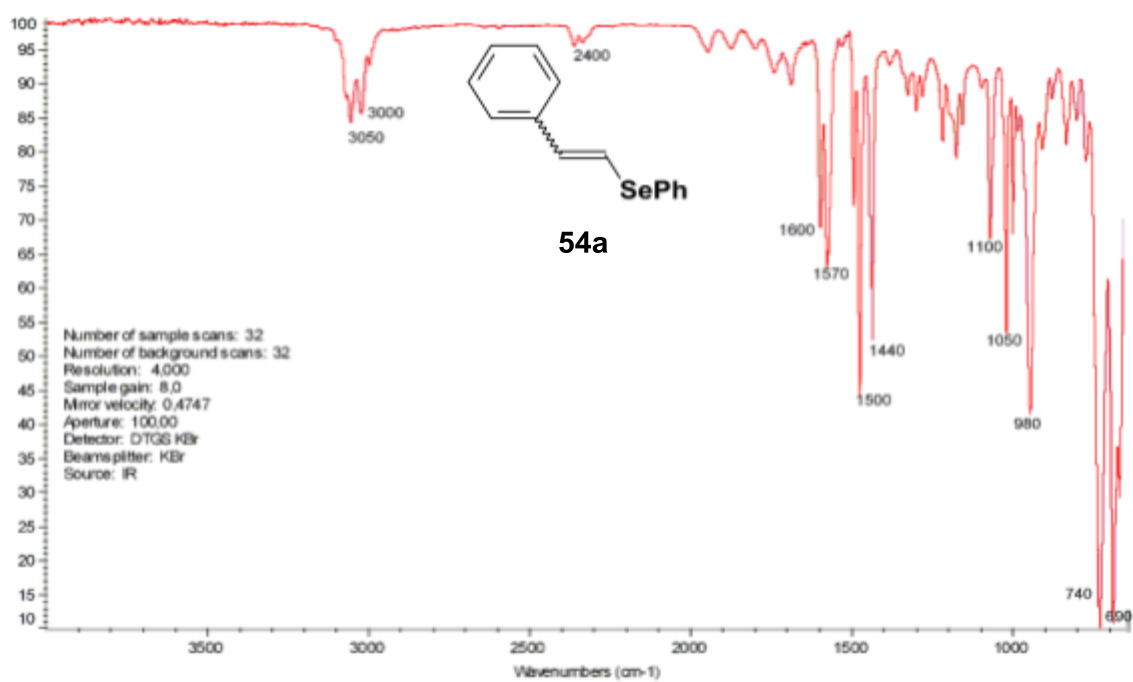


Espectro de RMN ^1H (400) MHz do composto **54a**.

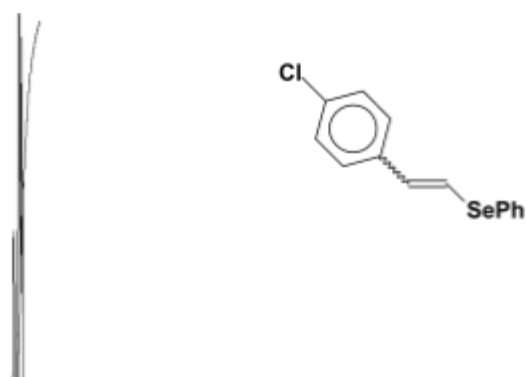


54a

Espectro de RMN ^{13}C (100) MHz do composto **54a**.

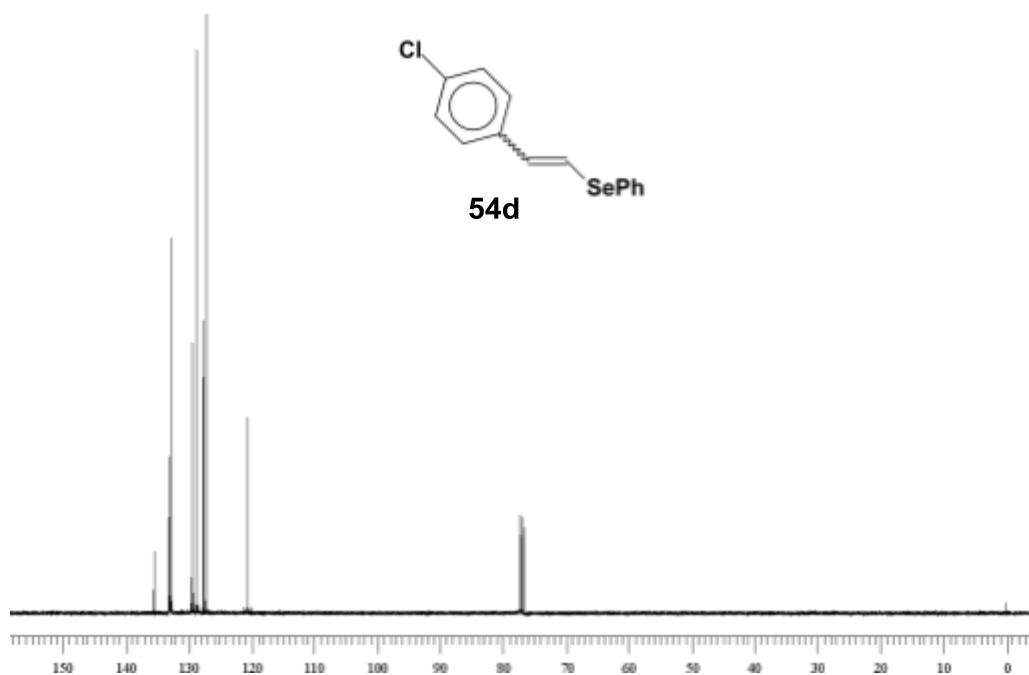


Espectro de infravermelho do composto **54a**.

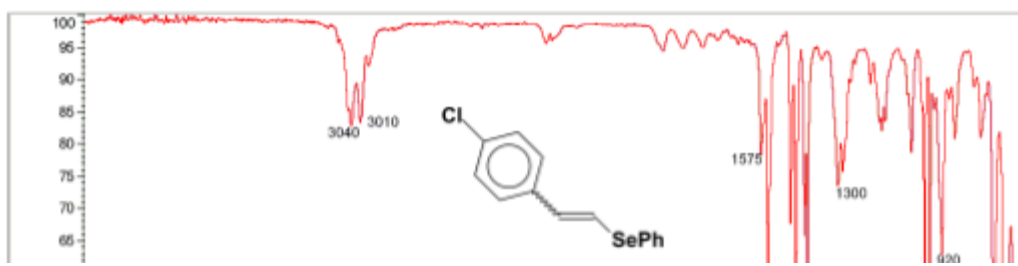


54d

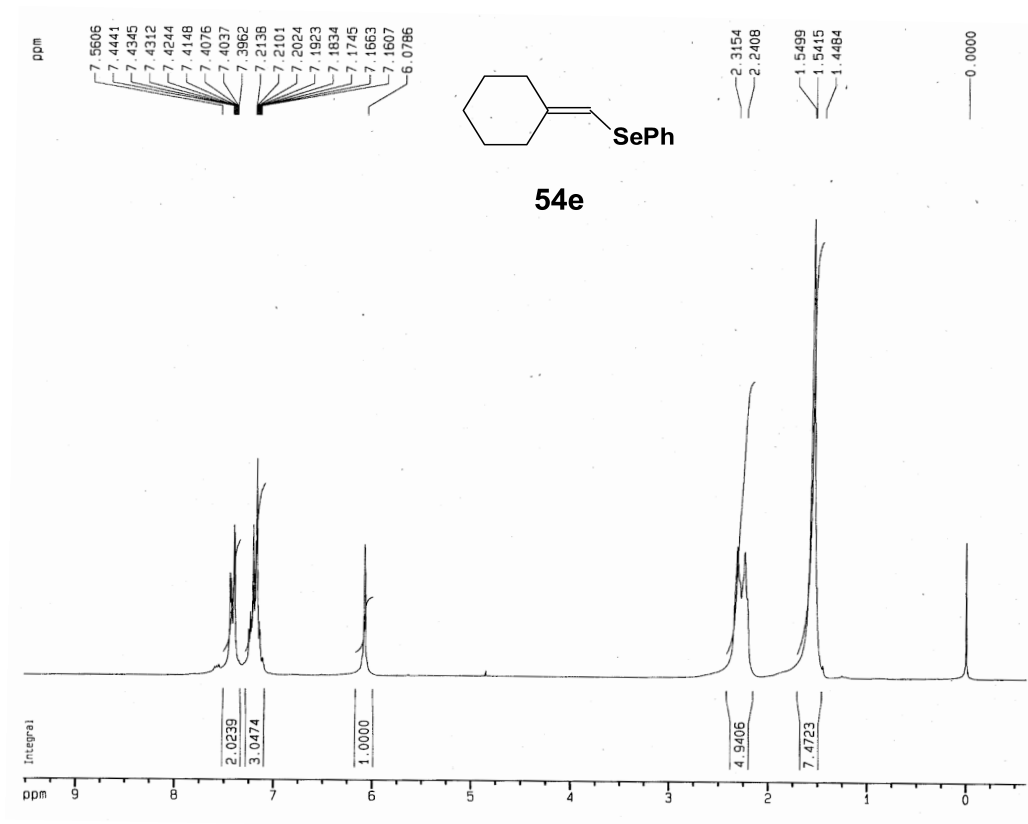
Espectro de RMN ^1H (400) MHz do composto **54d**.

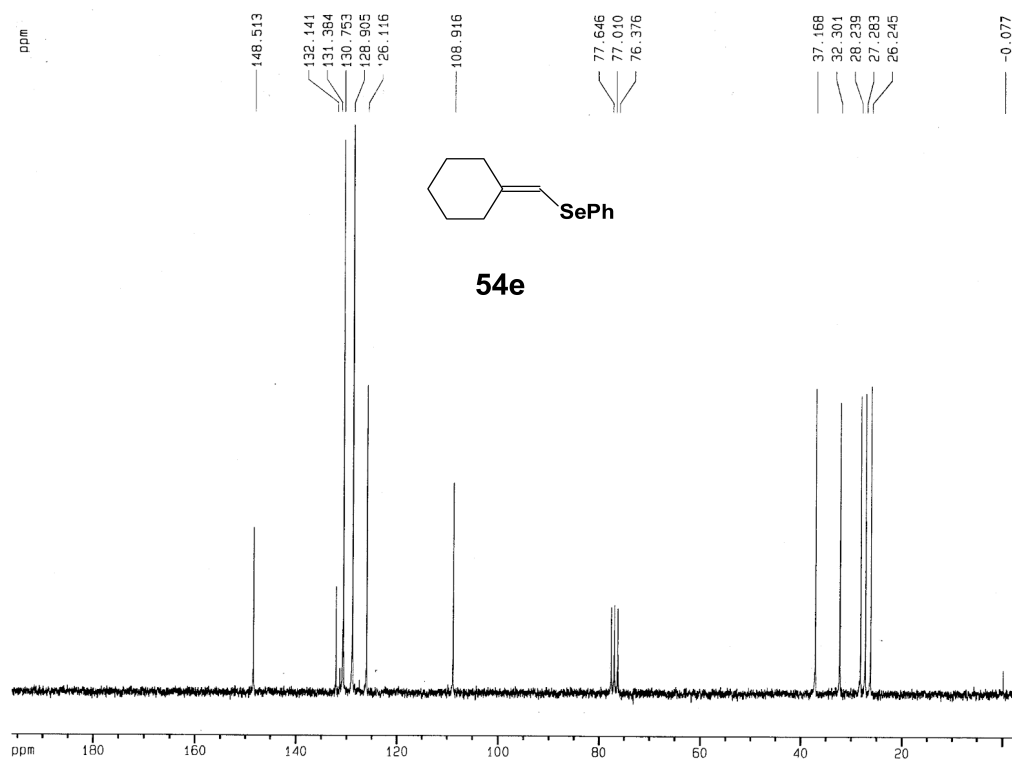


Espectro de RMN ^{13}C (100) MHz do composto **54d**.

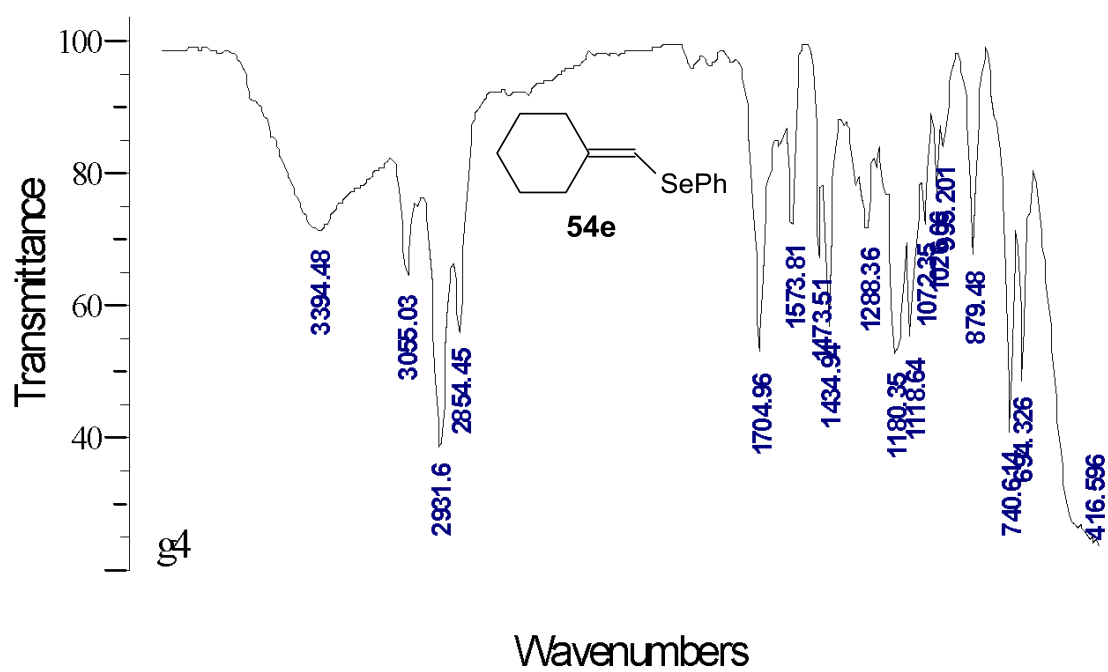


54d

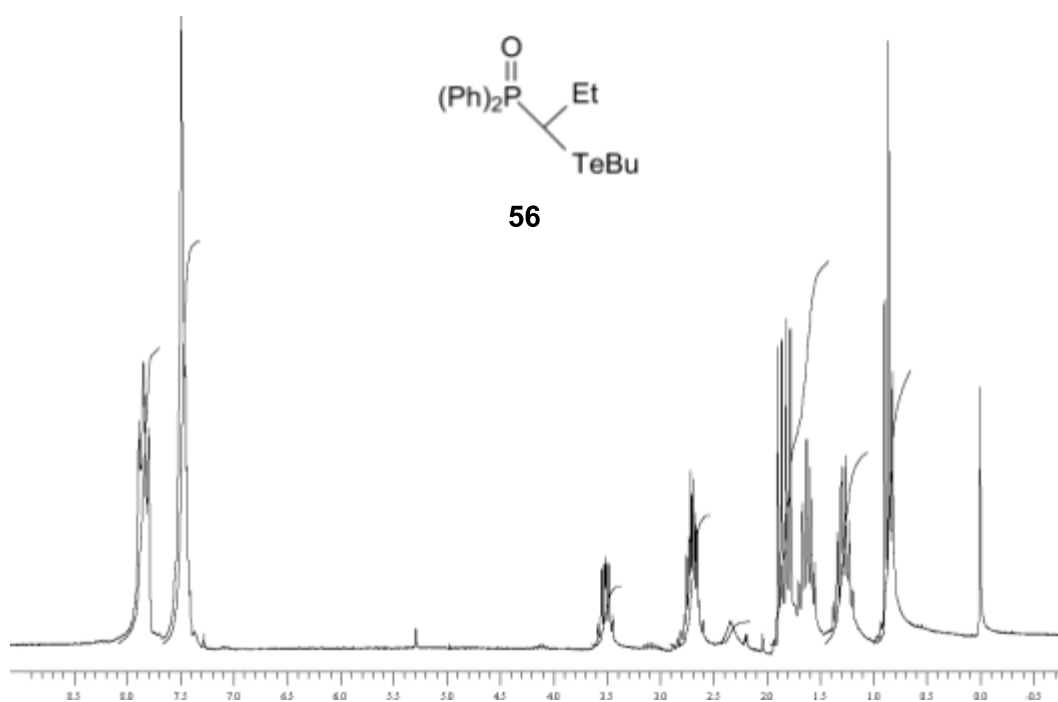
Espectro de infravermelho do composto **54d**.Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **54e**.



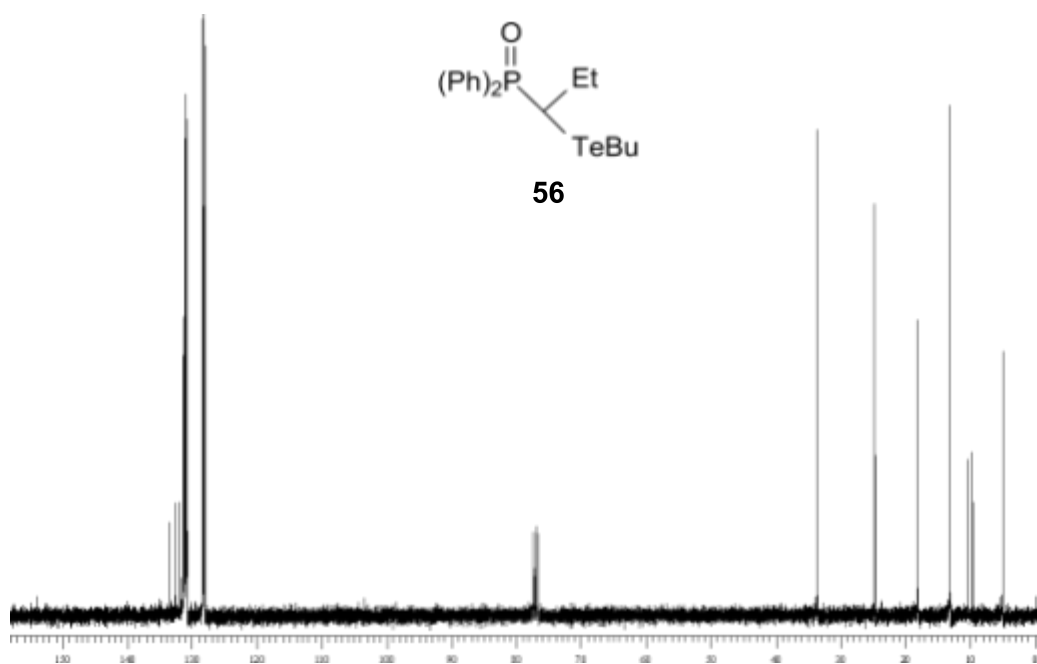
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **54e**.



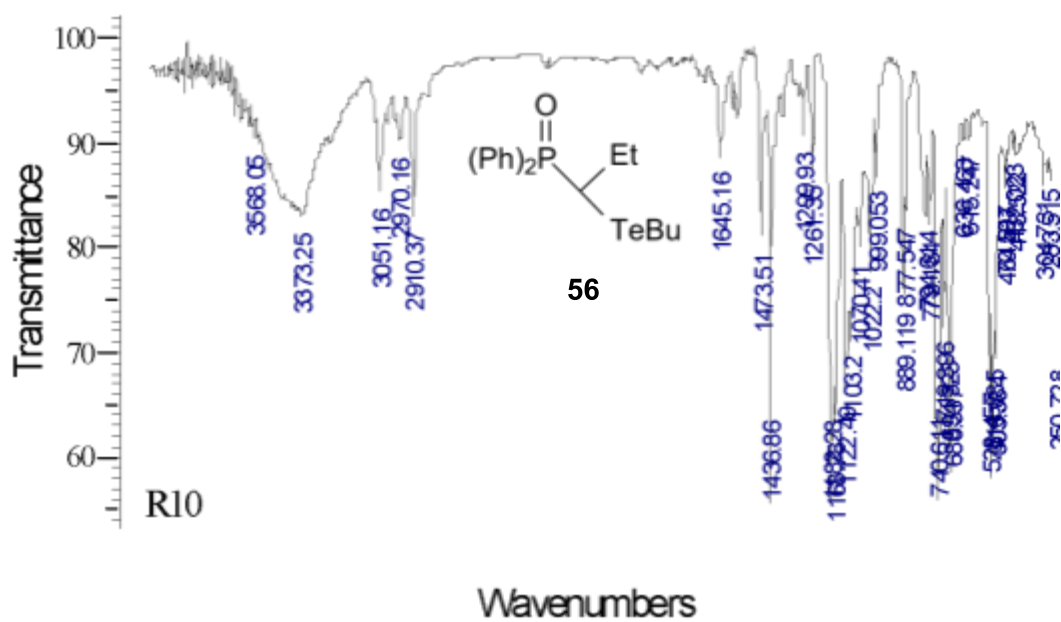
Espectro de infravermelho do composto **54e**.



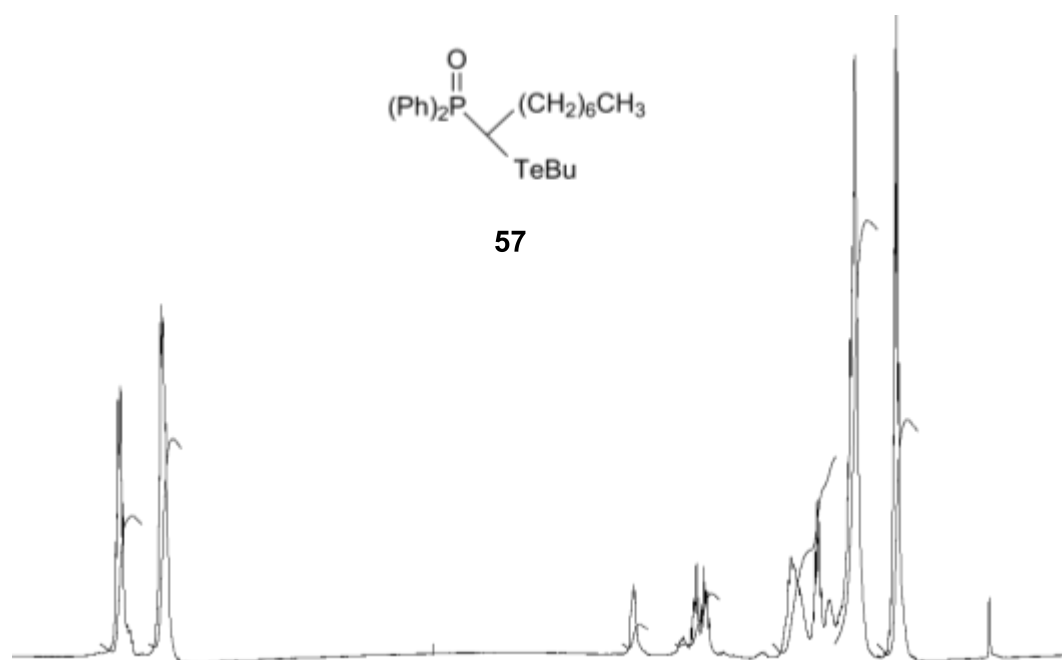
Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **56**.



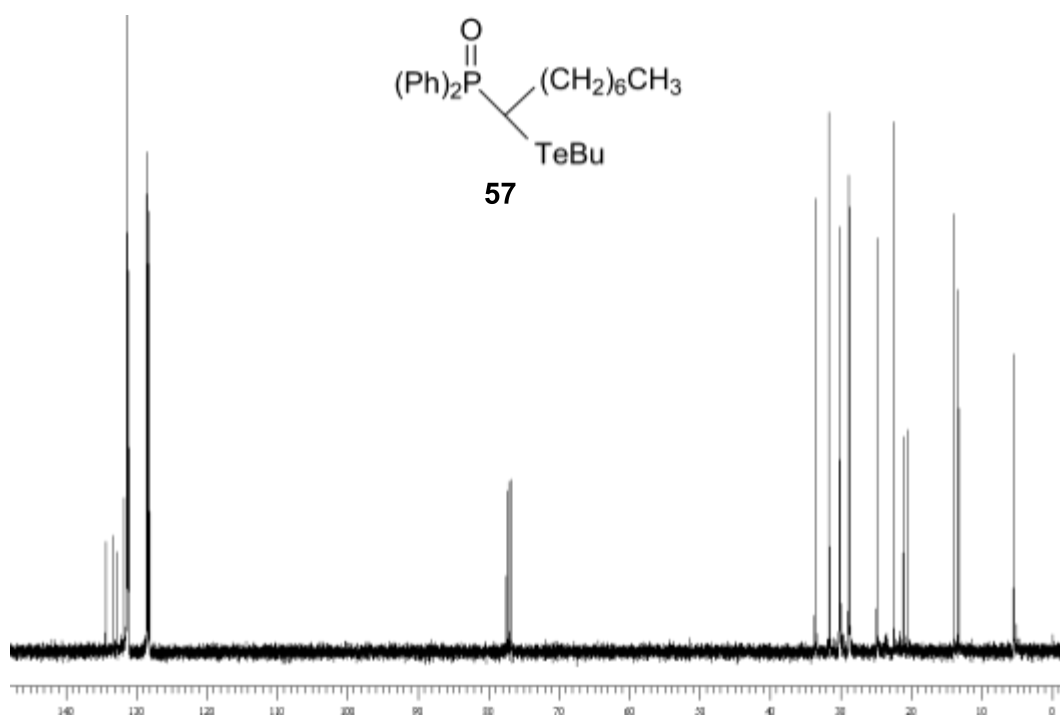
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **56**.



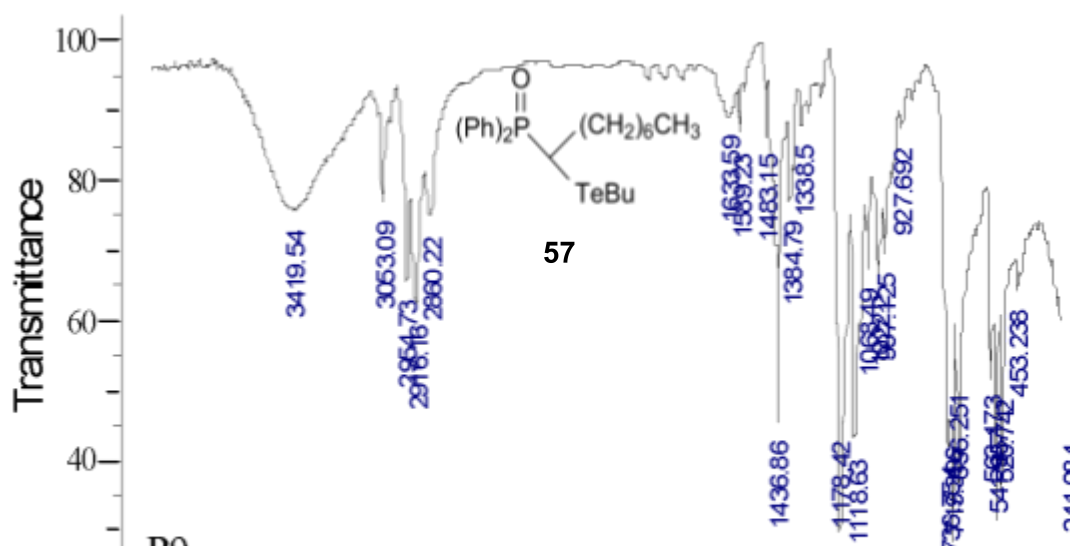
Espectro de infravermelho do composto **56**.



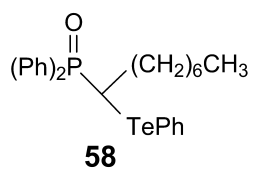
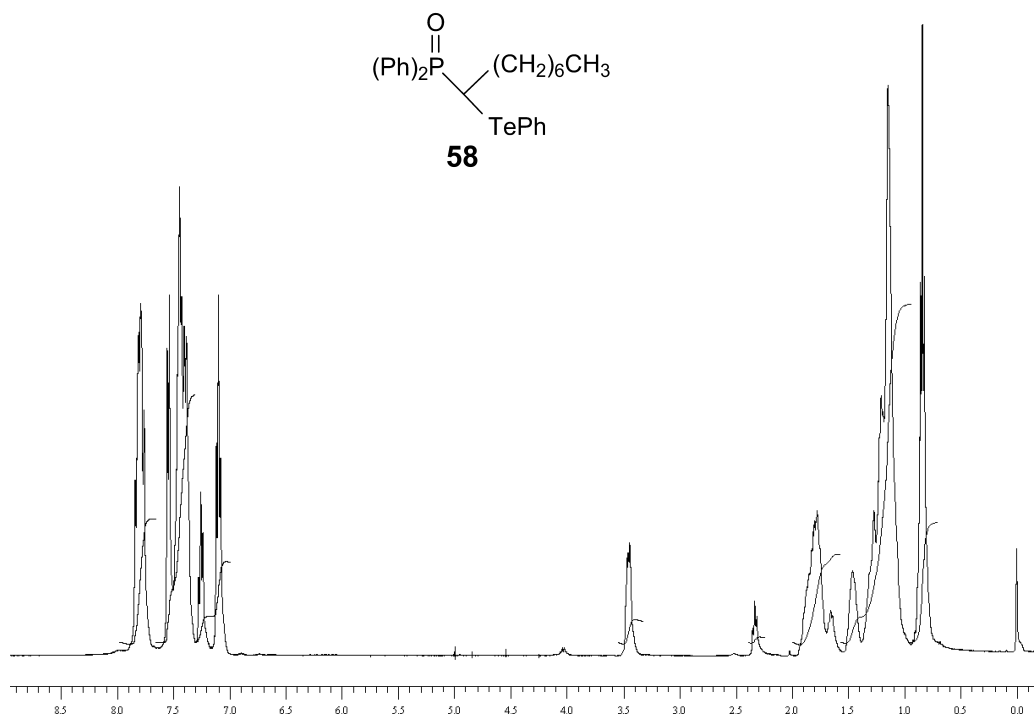
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **57**.



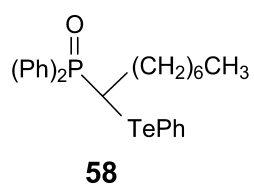
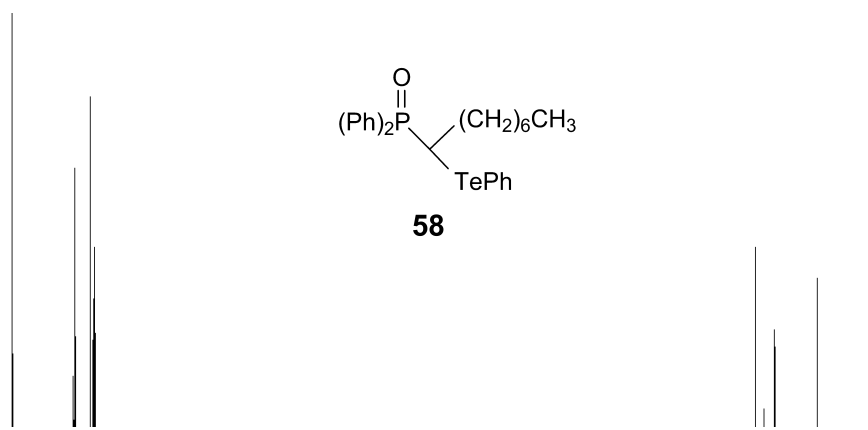
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **57**.



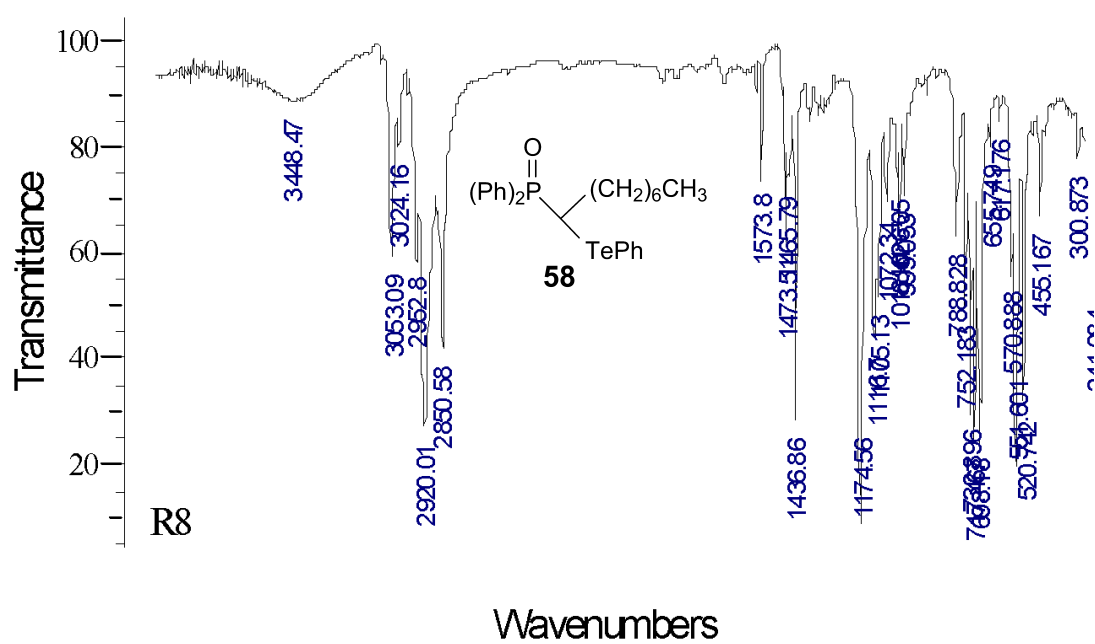
Espectro de infravermelho do composto **57**.



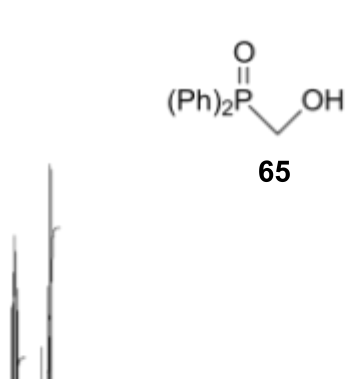
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **58**.



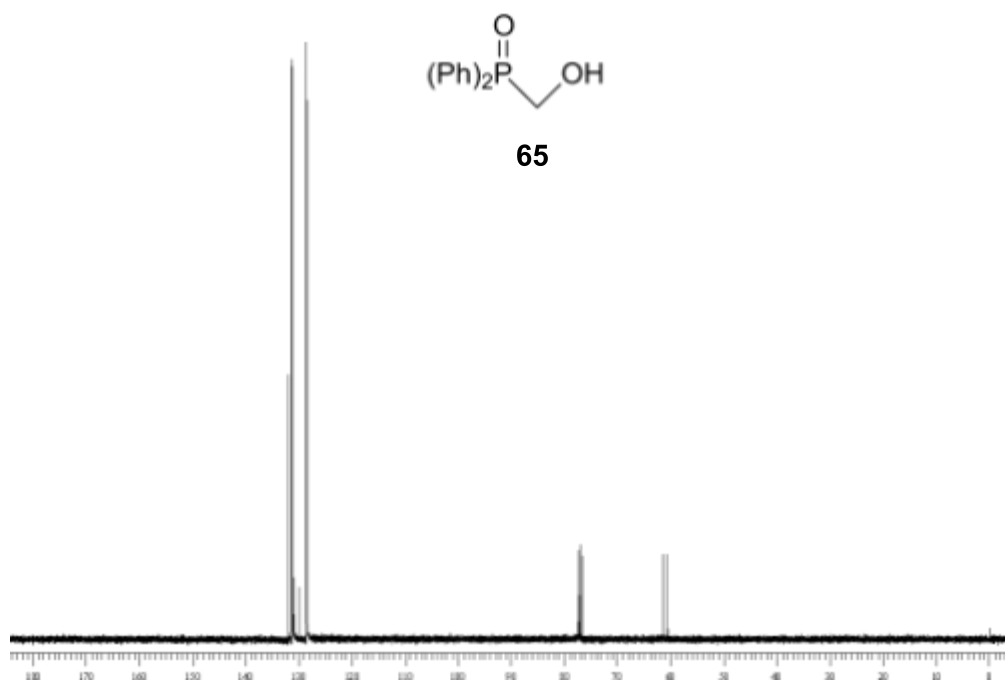
Espectro de RMN ^{13}C (MHz) do composto **58**.



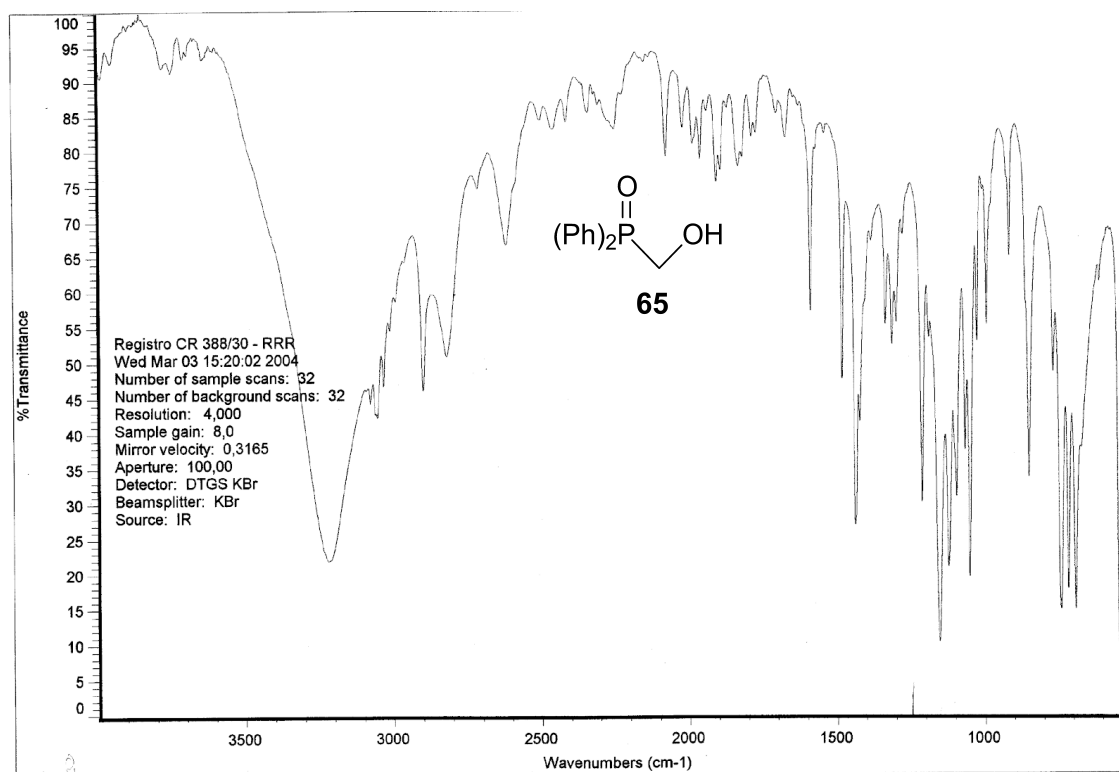
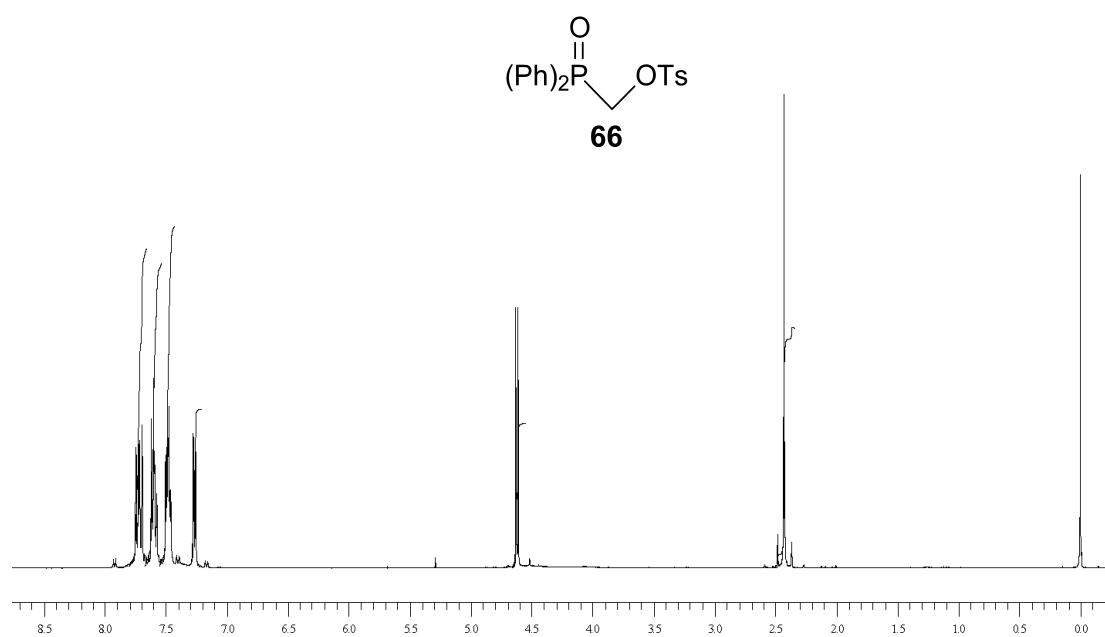
Espectro de infravermelho do composto **58**.

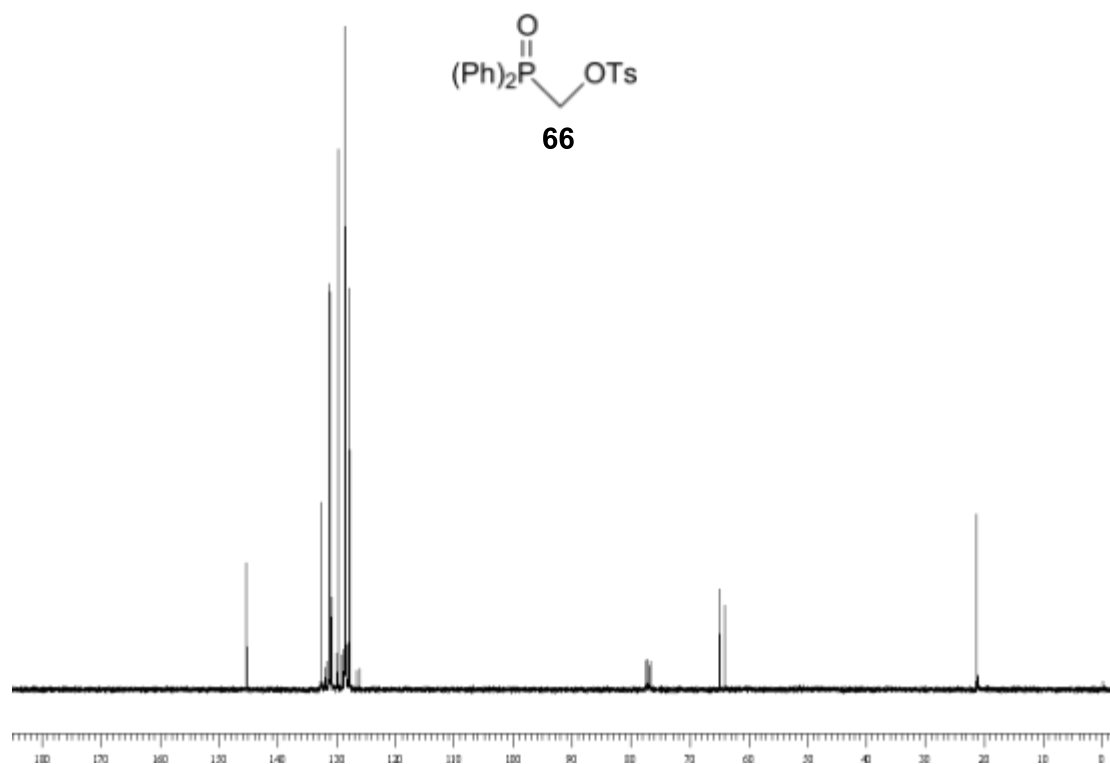
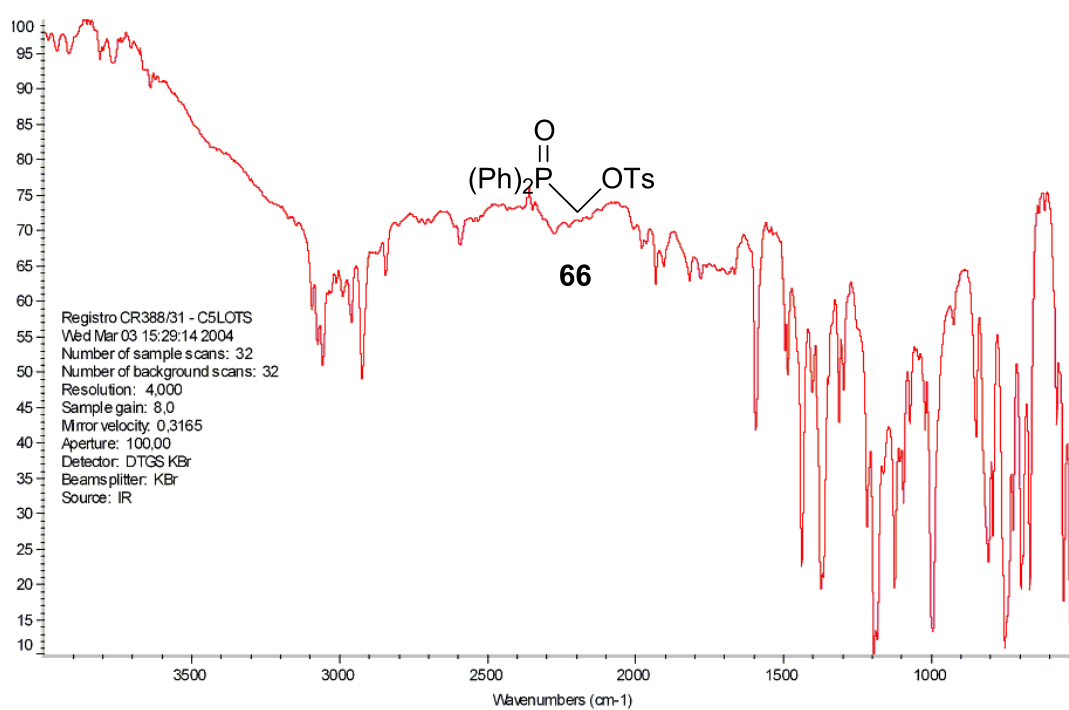


Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **65**.

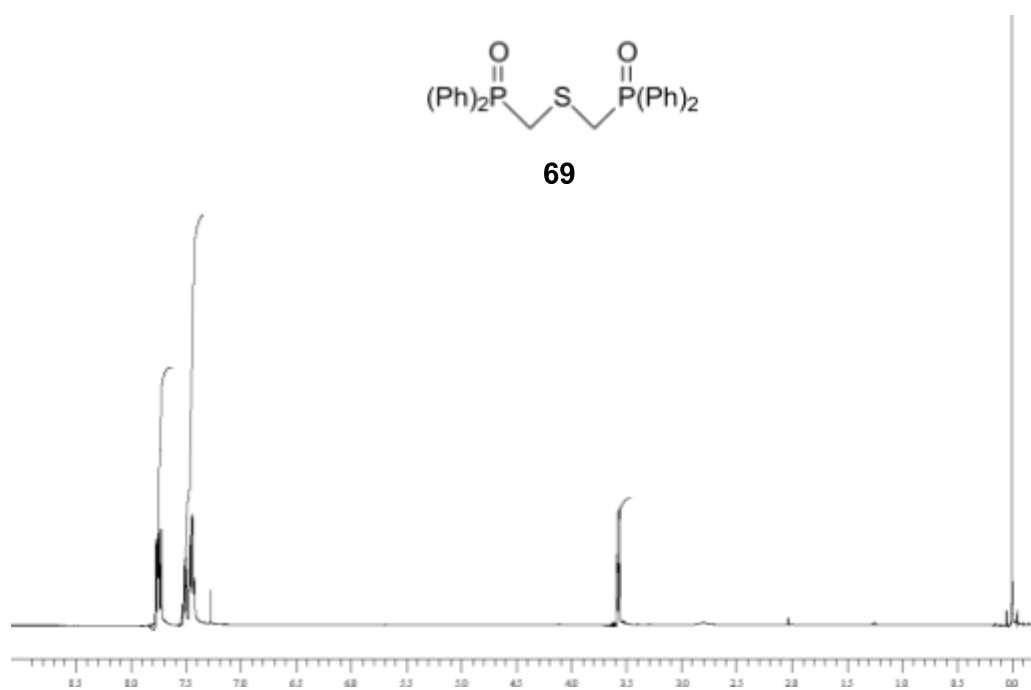


Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **65**.

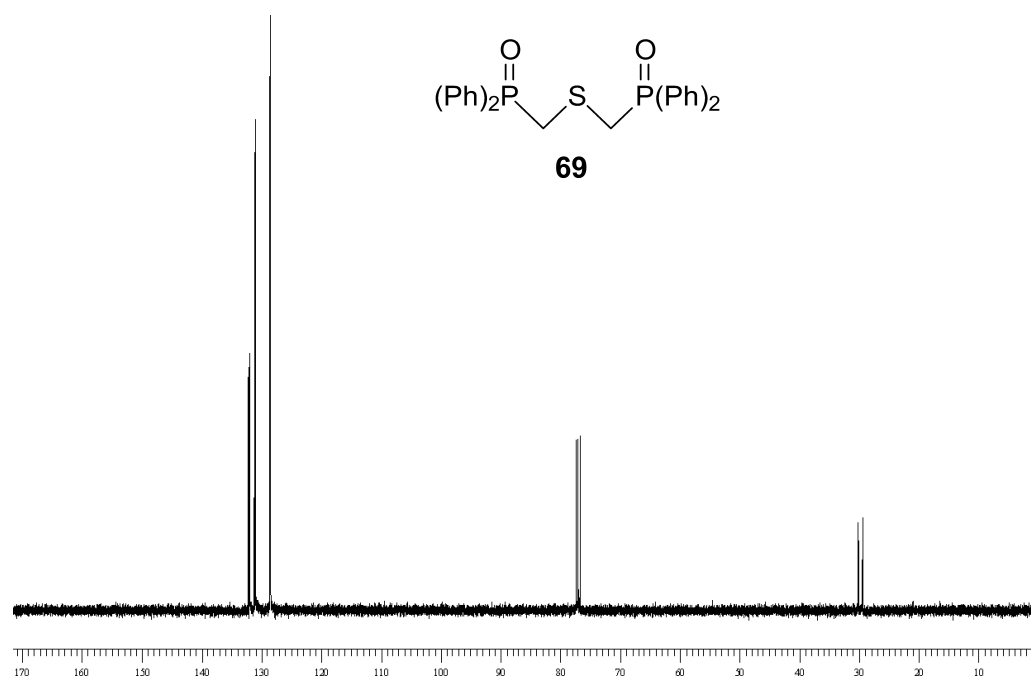
Espectro de infravermelho do composto **65**.Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **66**.

Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **66**.

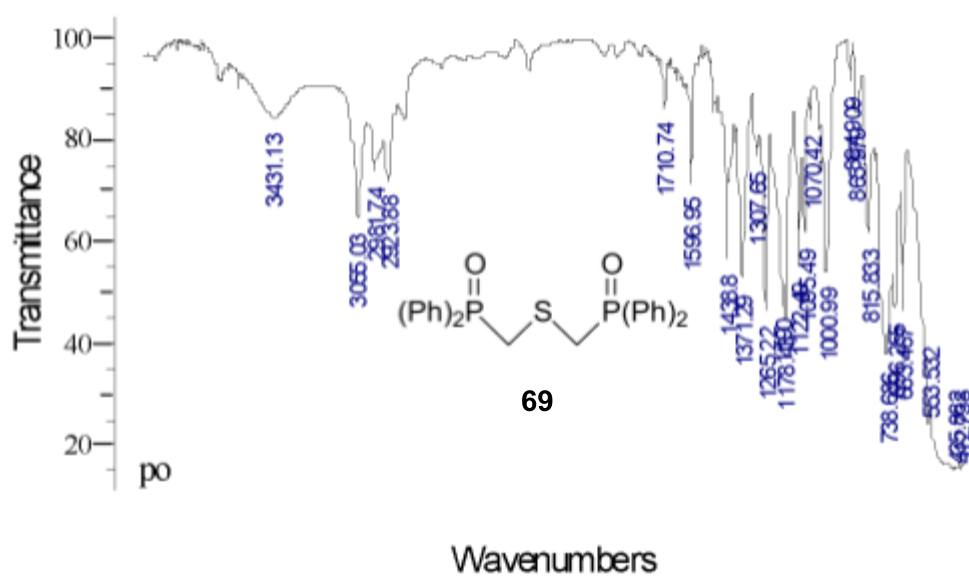
Espectro de infravermelho do composto **66**.



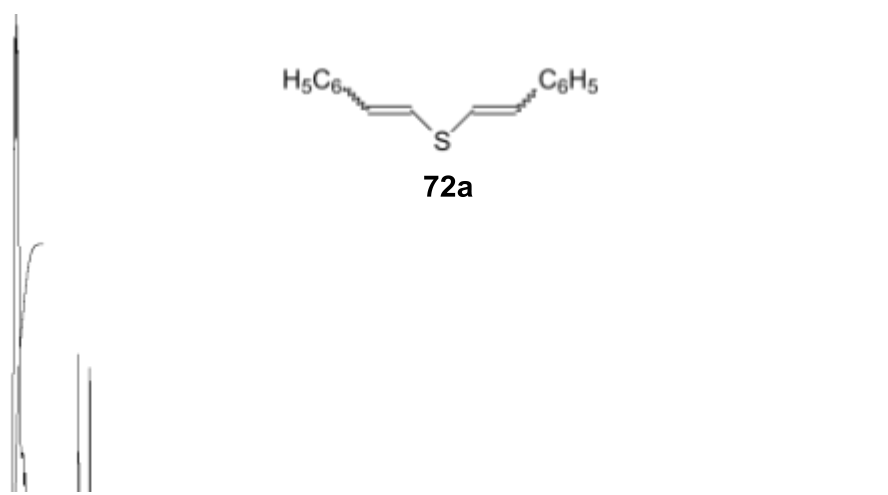
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **69**.



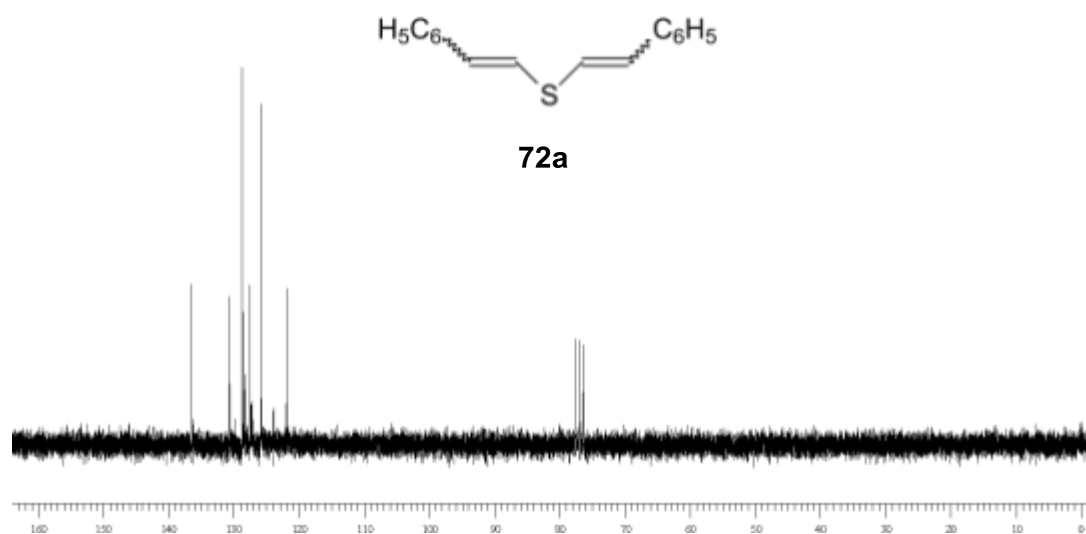
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **69**.



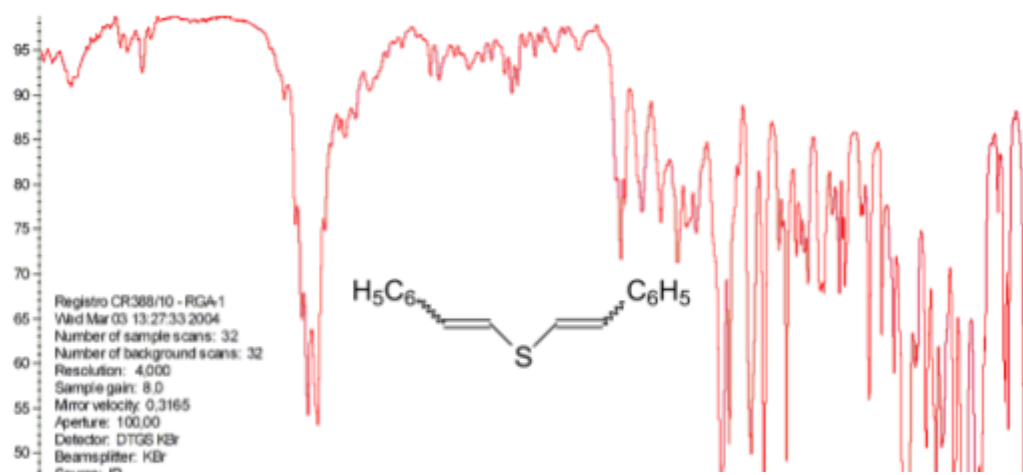
Espectro de infravermelho do composto **69**.



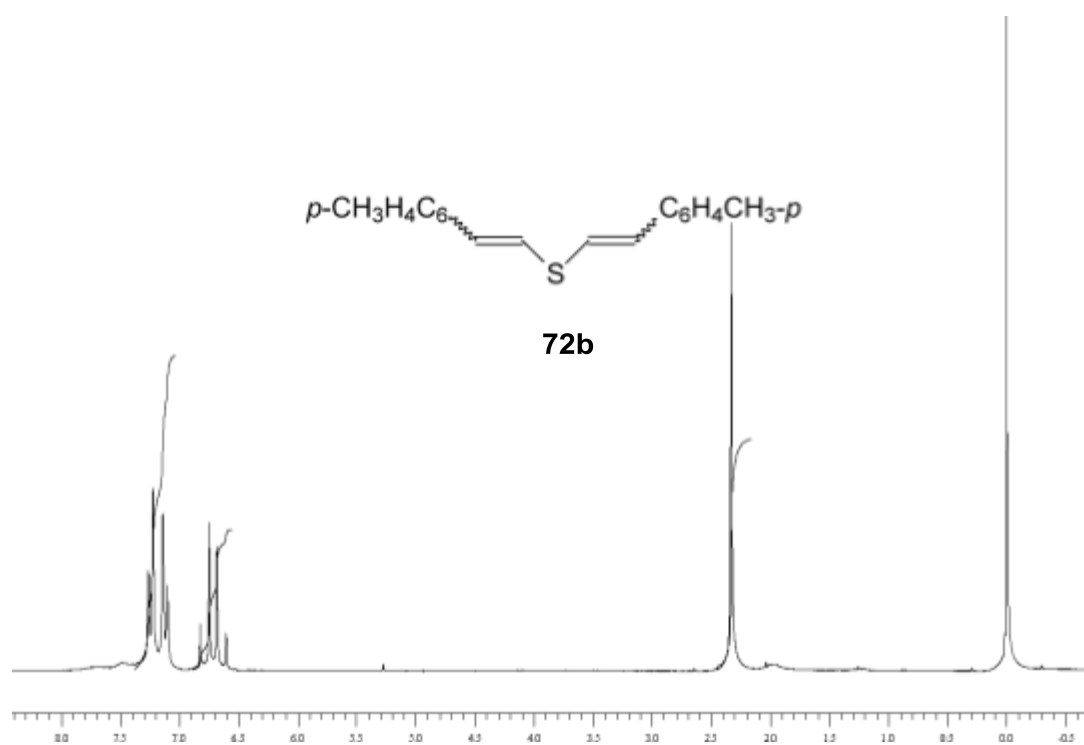
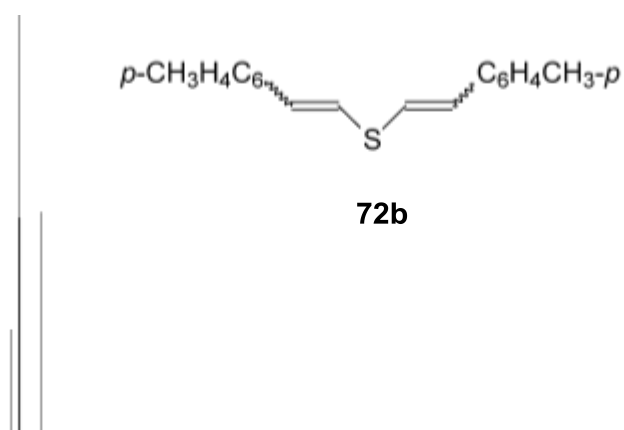
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **72a**.



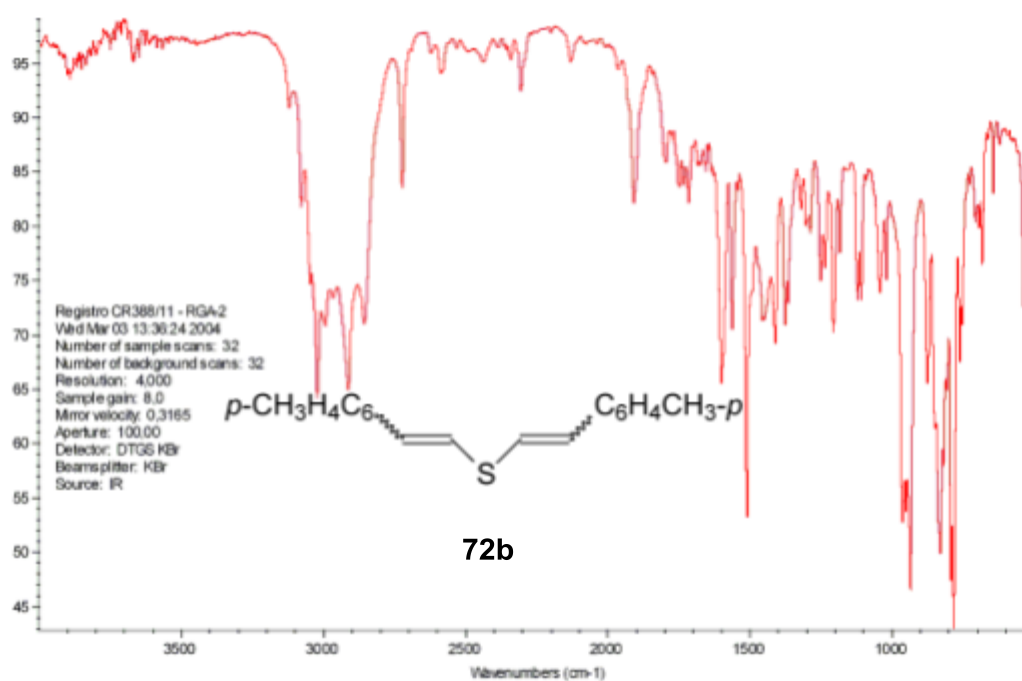
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **72a**.



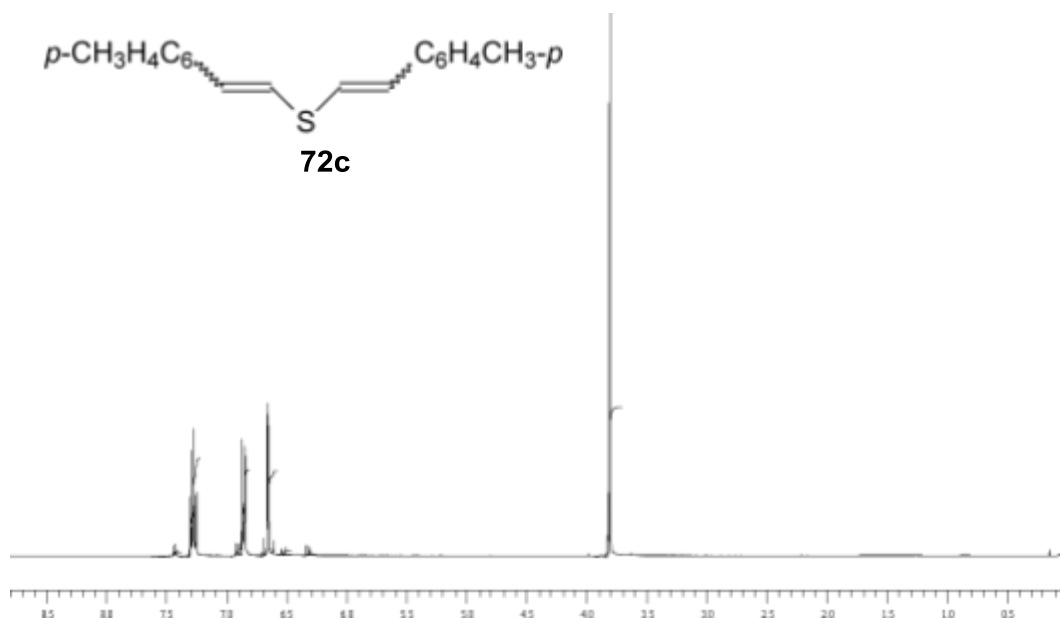
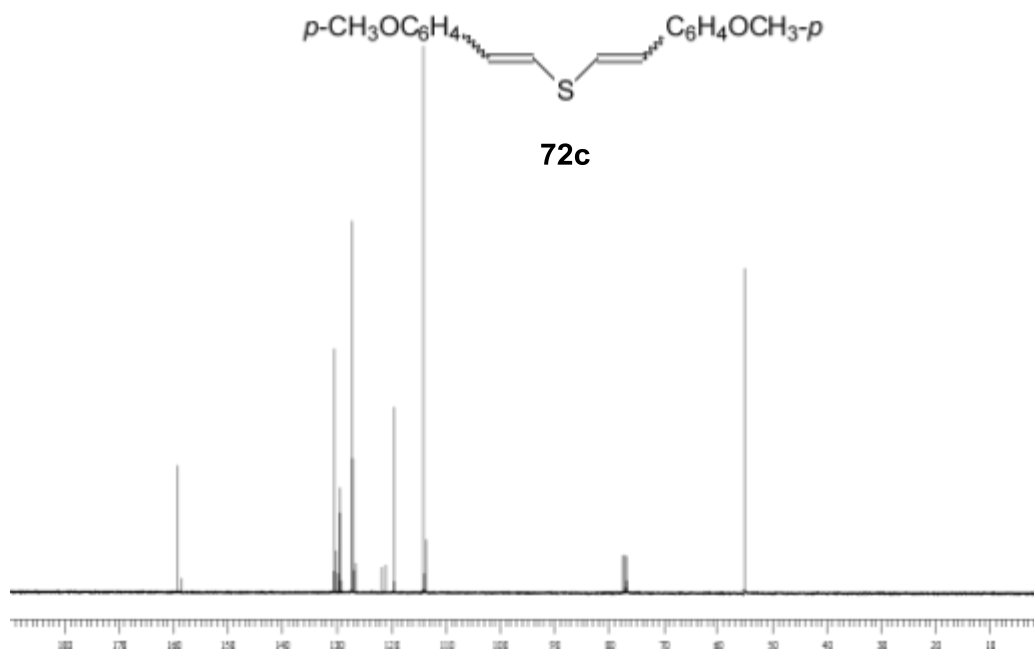
72a

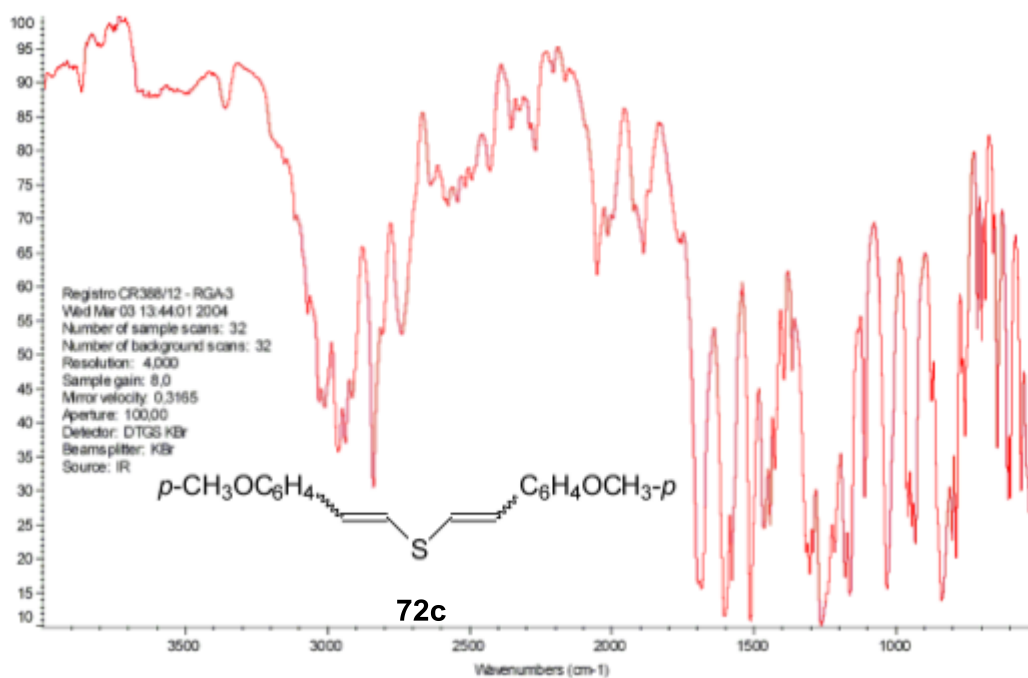
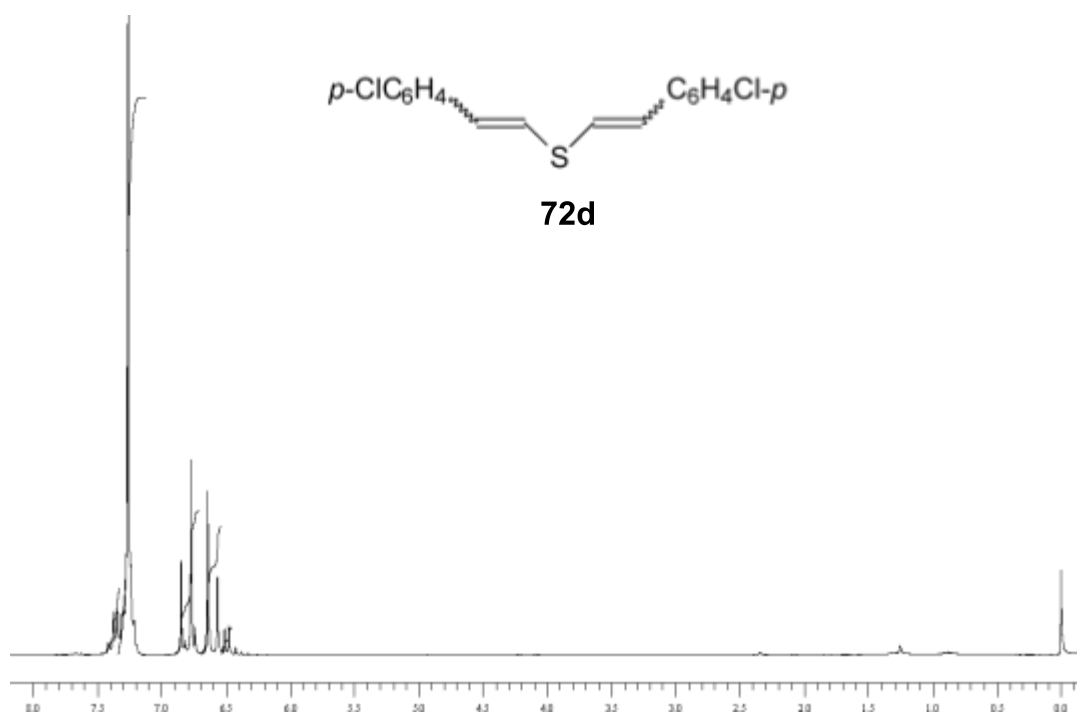
Espectro de infravermelho do composto **72a**.Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **72b**.

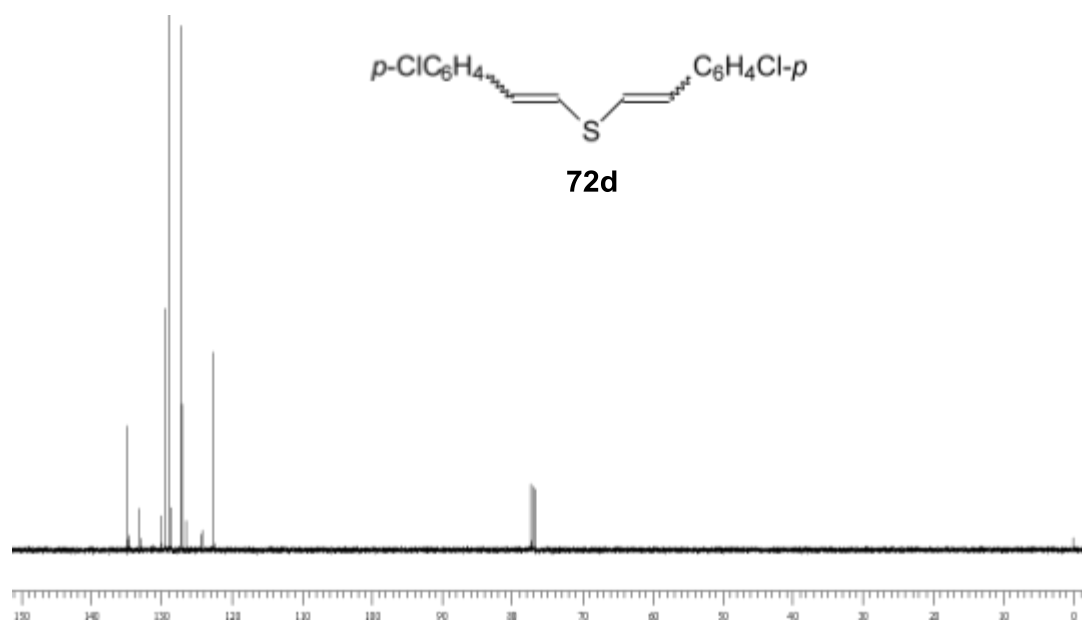
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **72b**.



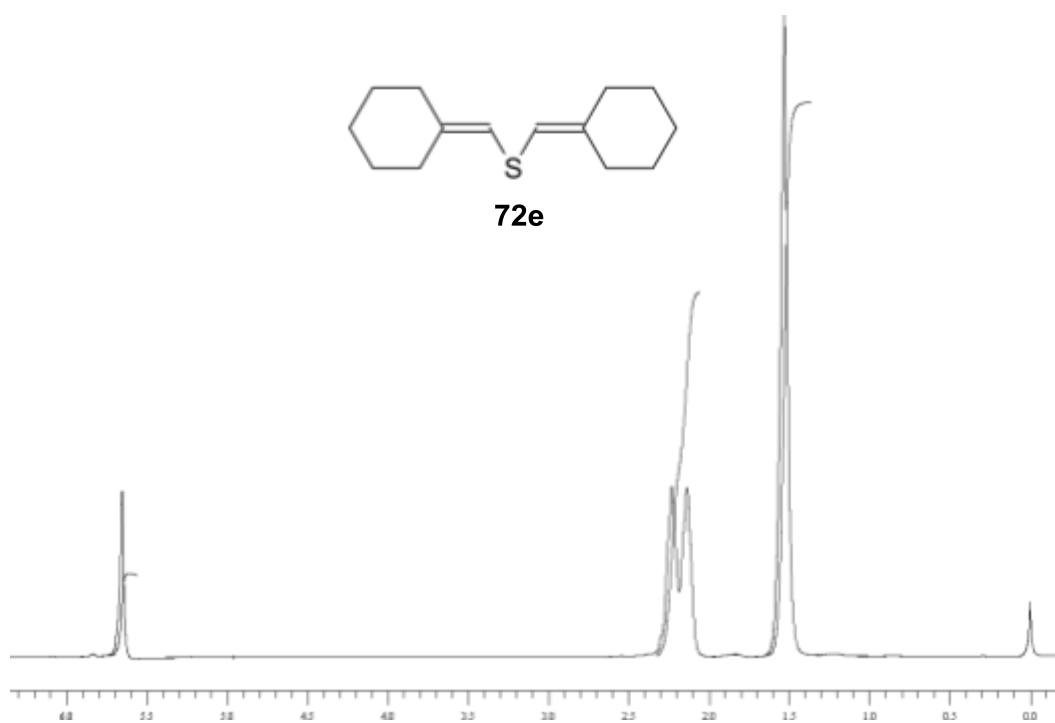
Espectro de infravermelho do composto **72b**.

Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **72c**.Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **72c**.

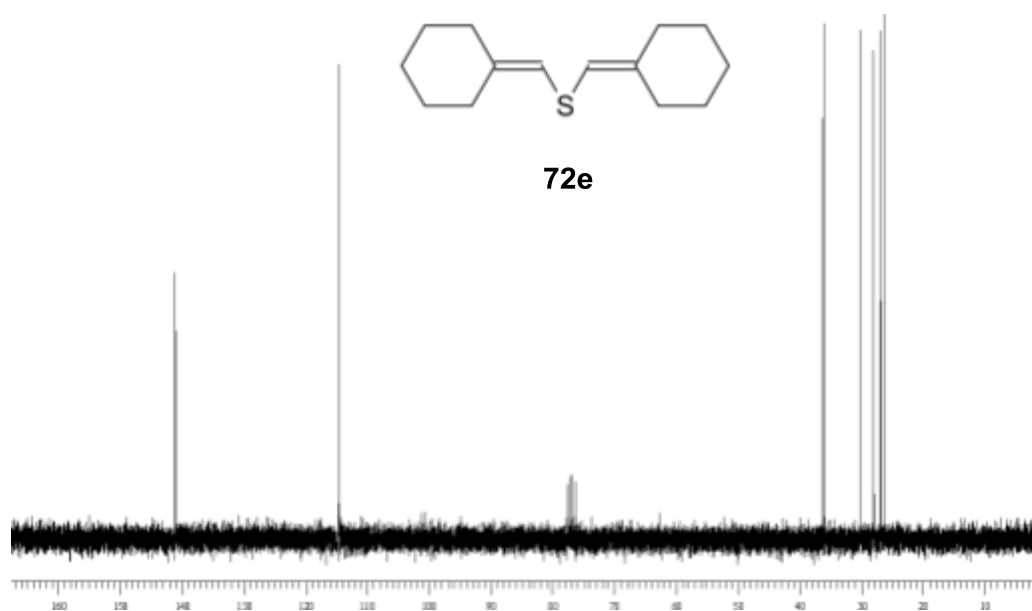
Espectro de infravermelho do composto **72c**.Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **72d**.



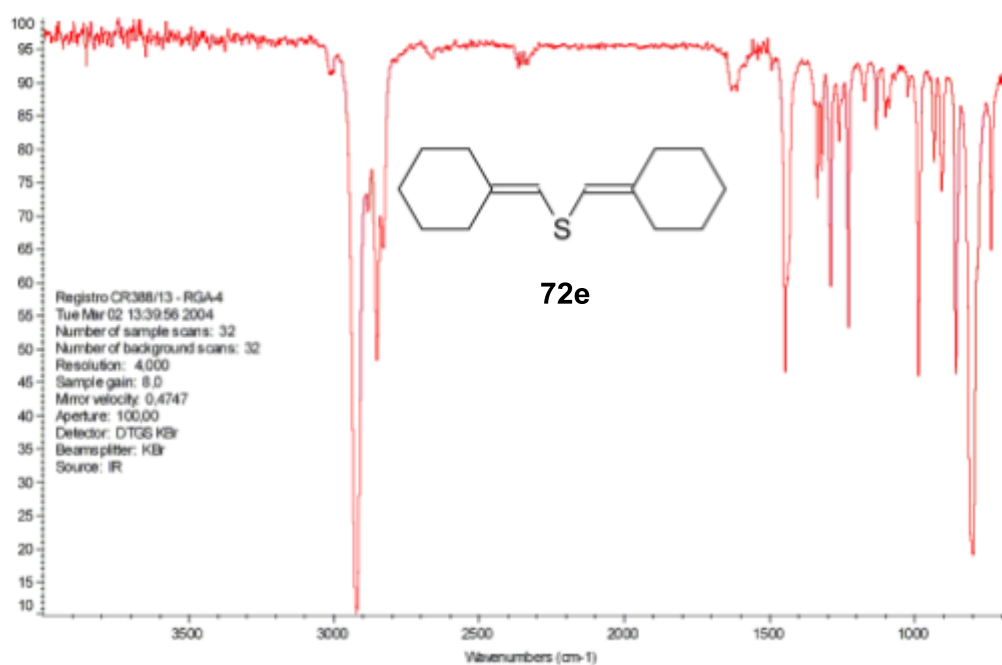
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **72d**.



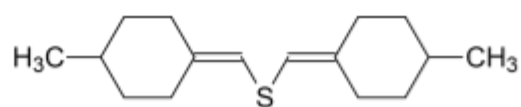
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **72e**.



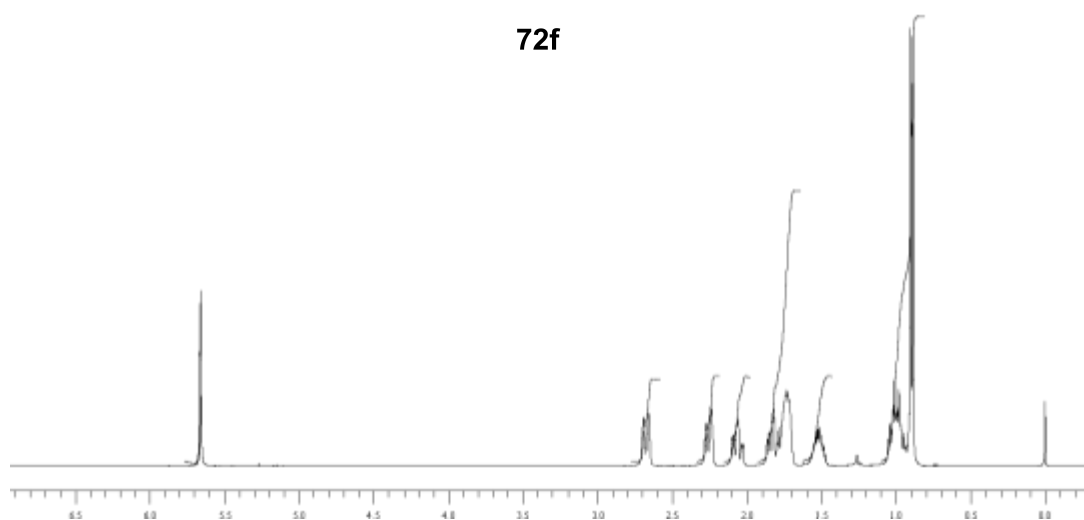
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **72e**.



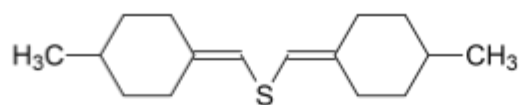
Espectro de infravermelho do composto **72e**.



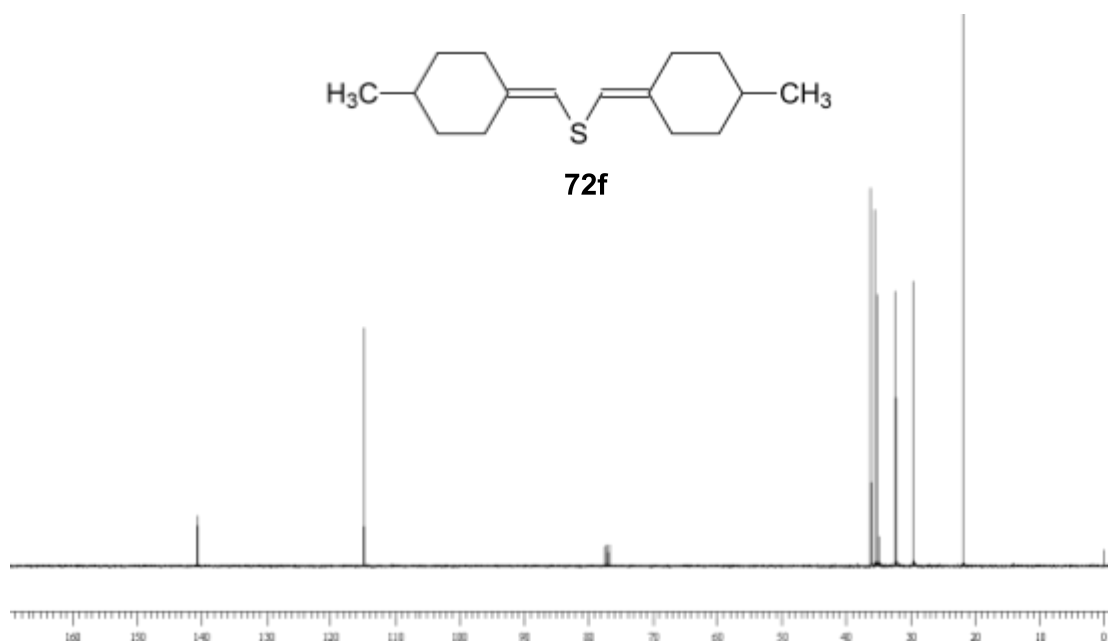
72f



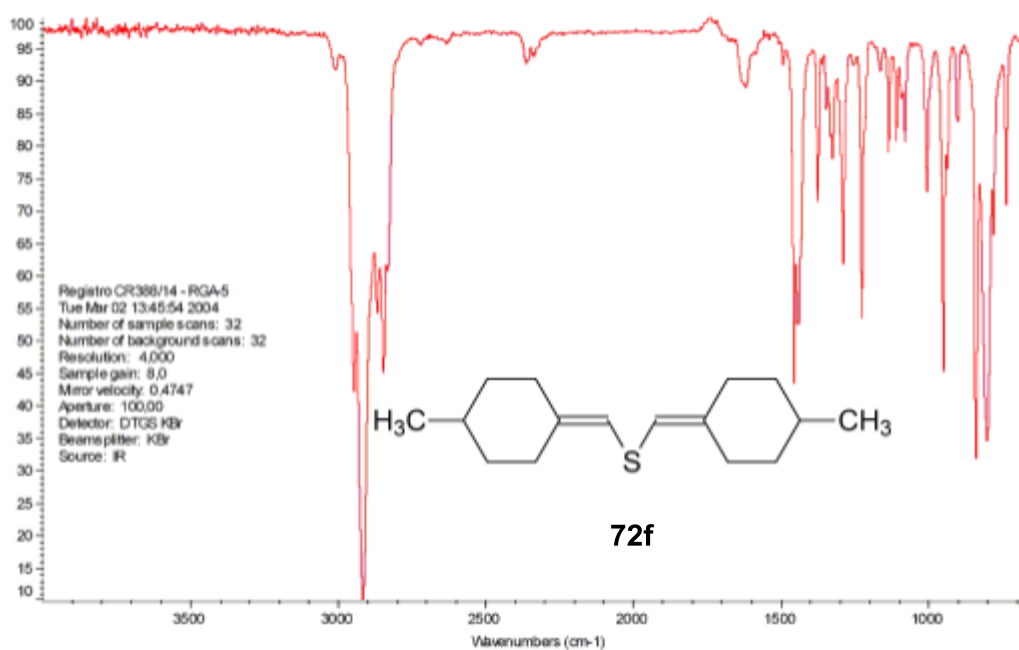
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **72f**.



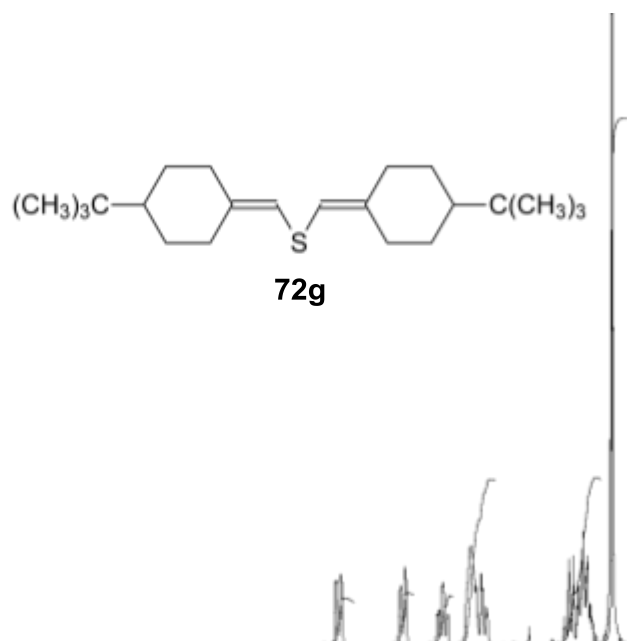
72f



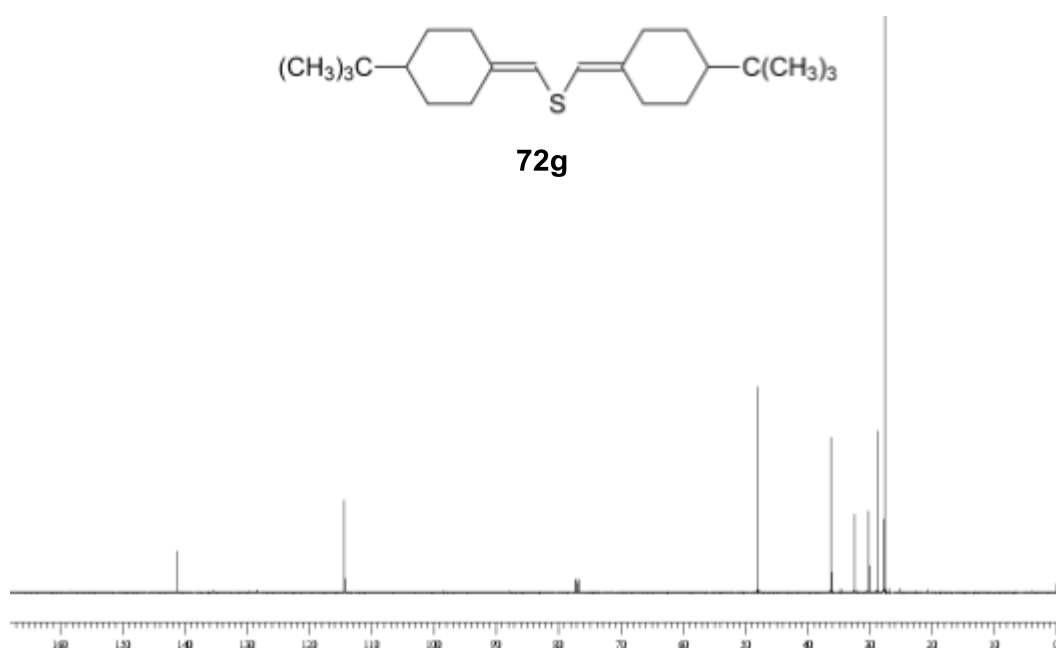
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **72f**.



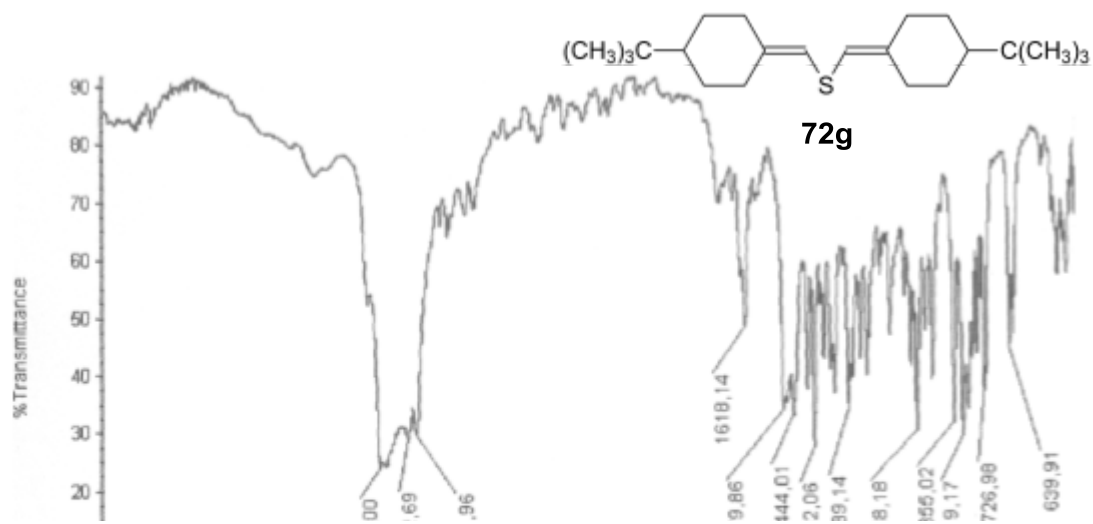
Espectro de infravermelho do composto **72g**.



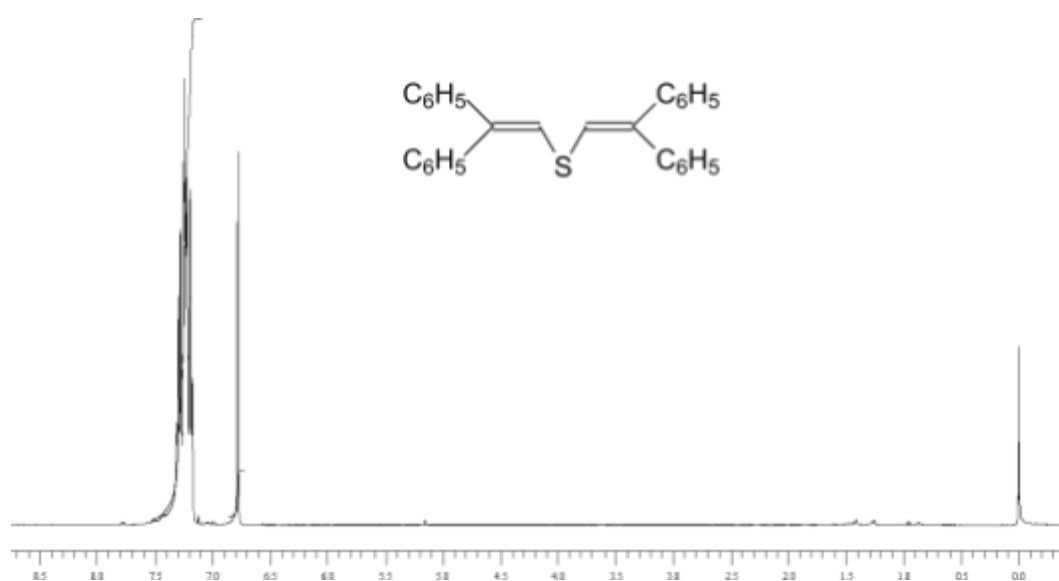
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **72g**.



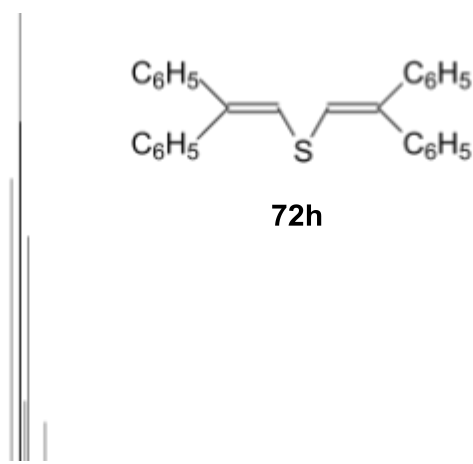
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **72g**.



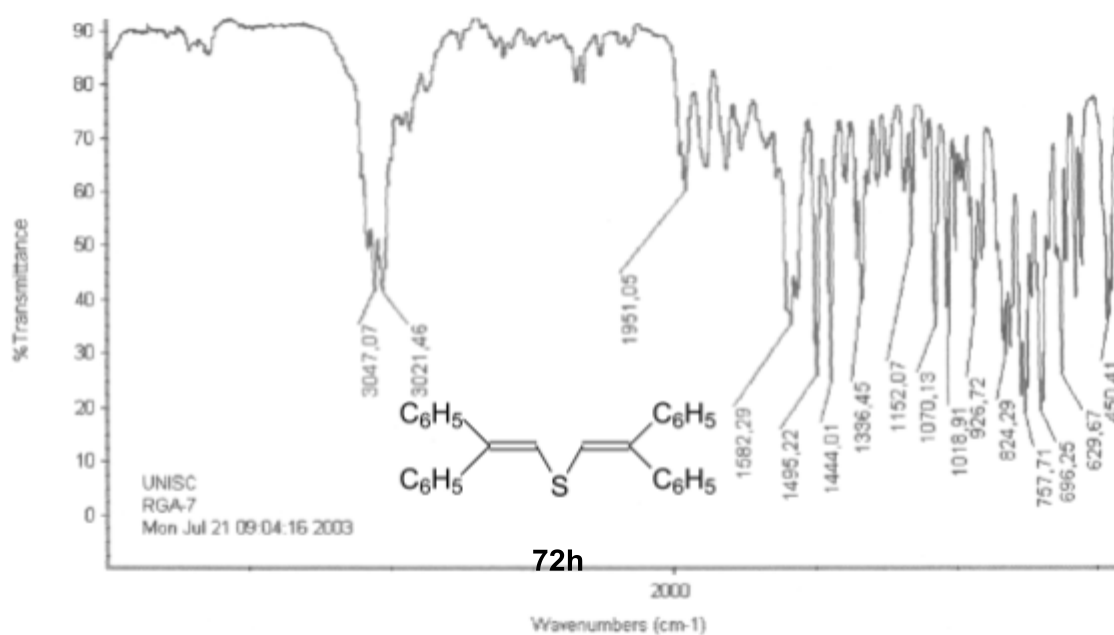
Espectro de infravermelho do composto **72g**.



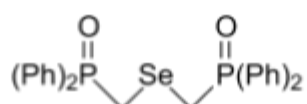
Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **72h**.



Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **72h**.

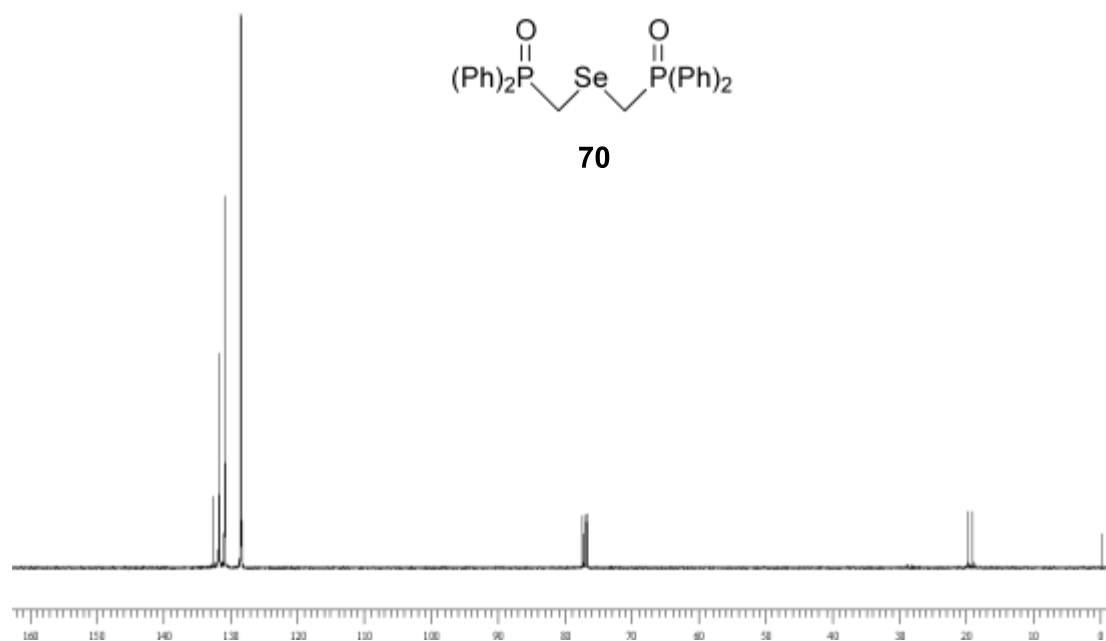


Espectro de infravermelho do composto **72h**.

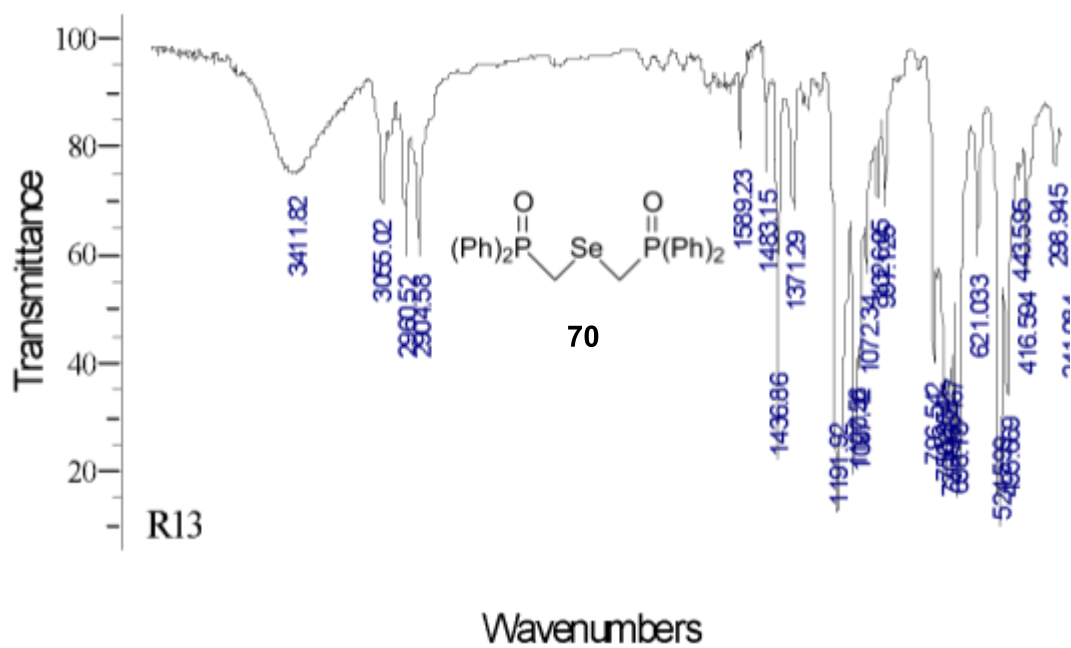


70

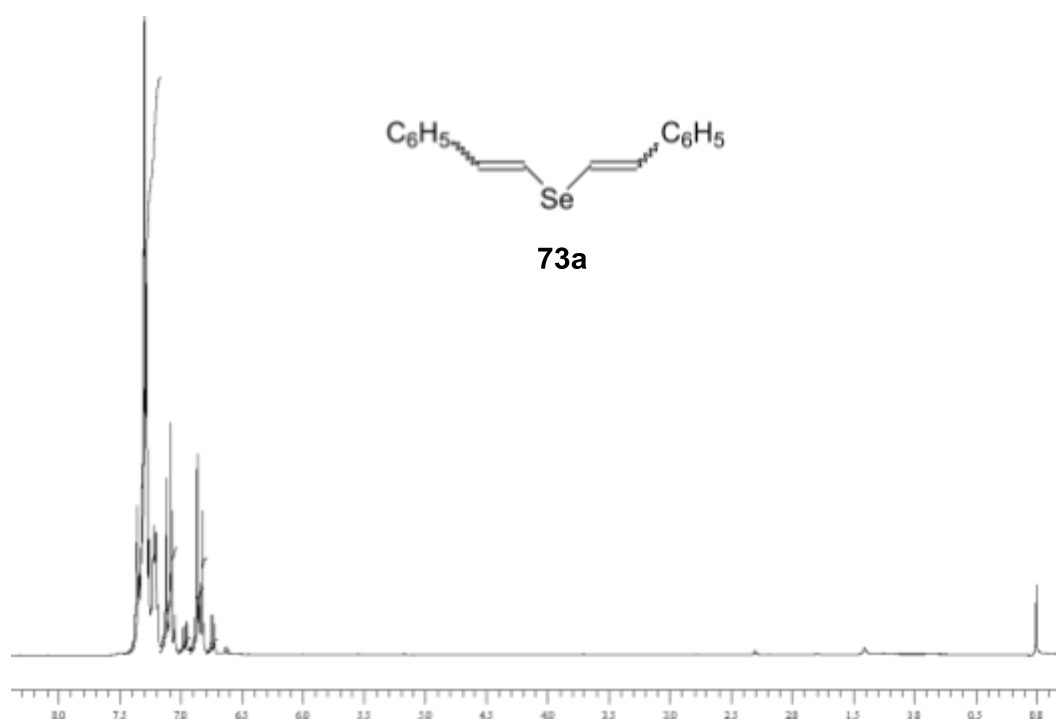
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **70**.



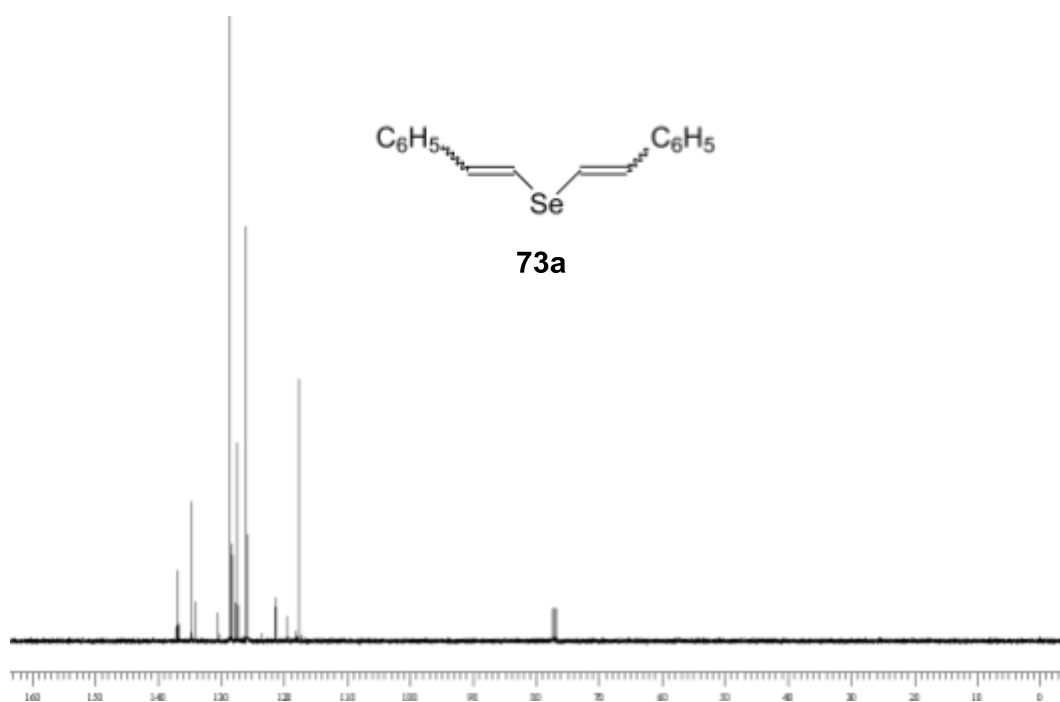
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **70**.



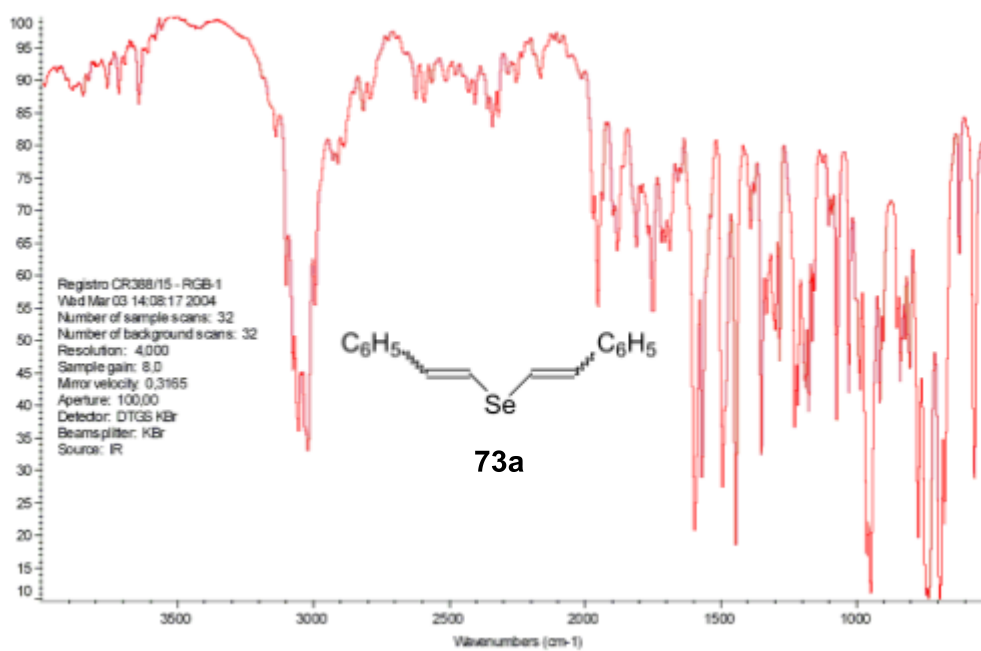
Espectro de infravermelho do composto 70.



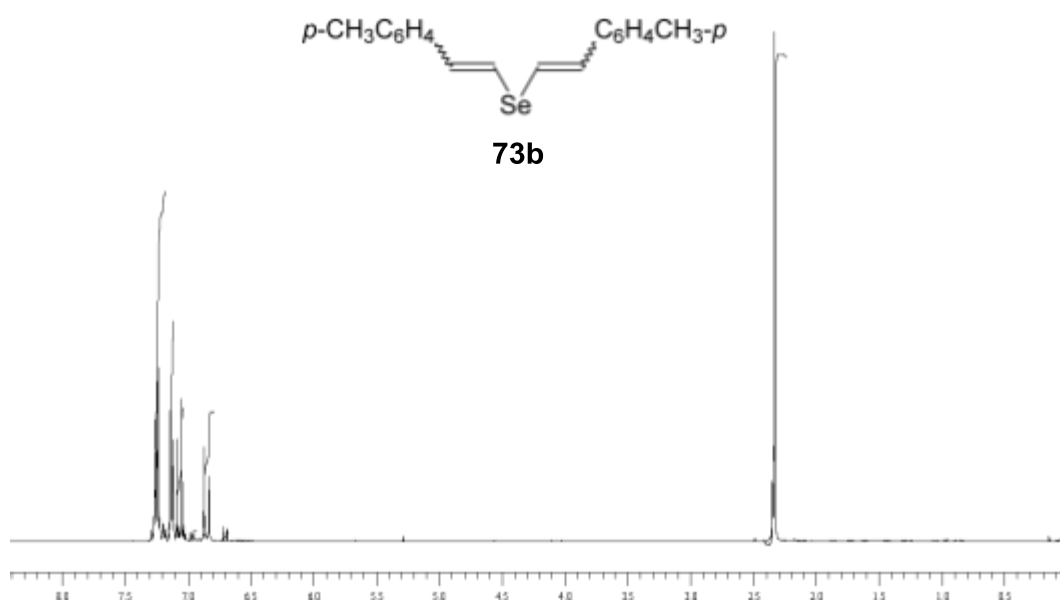
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **73a**.



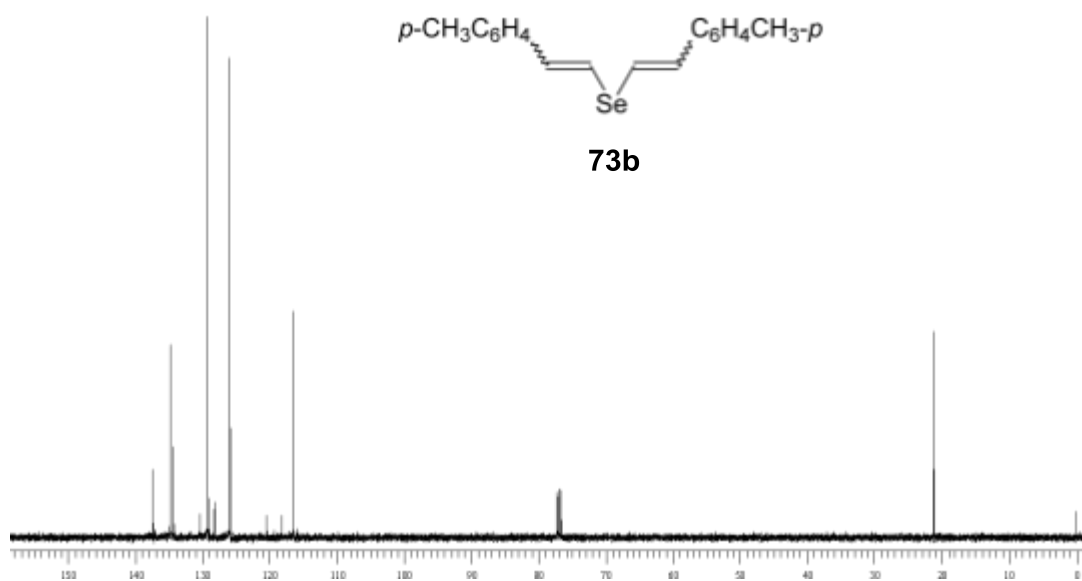
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **73a**.



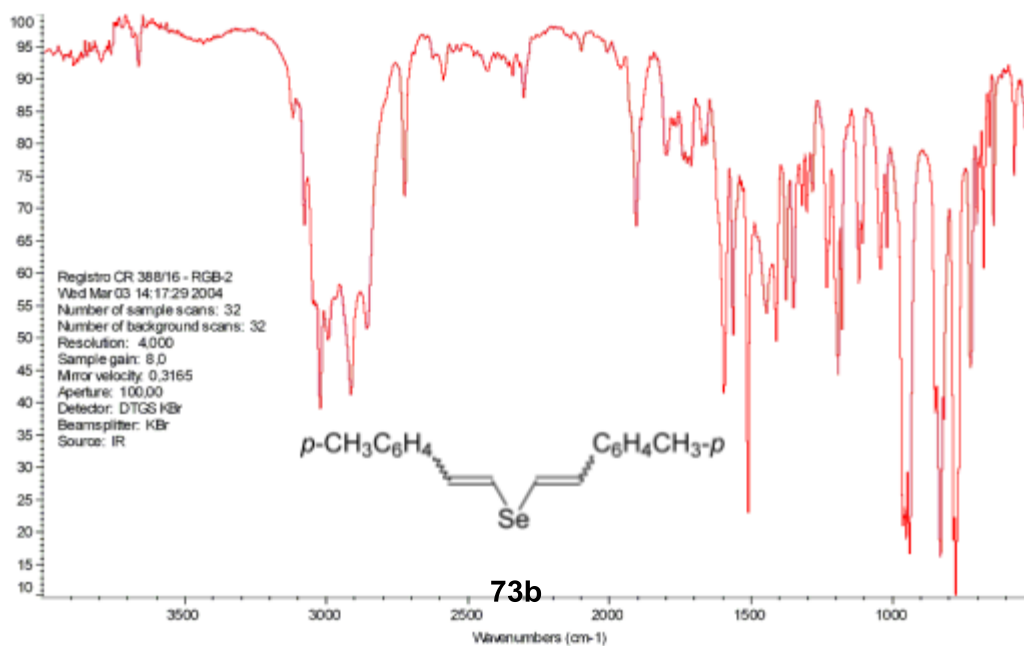
Espectro de infravermelho do composto **73a**.



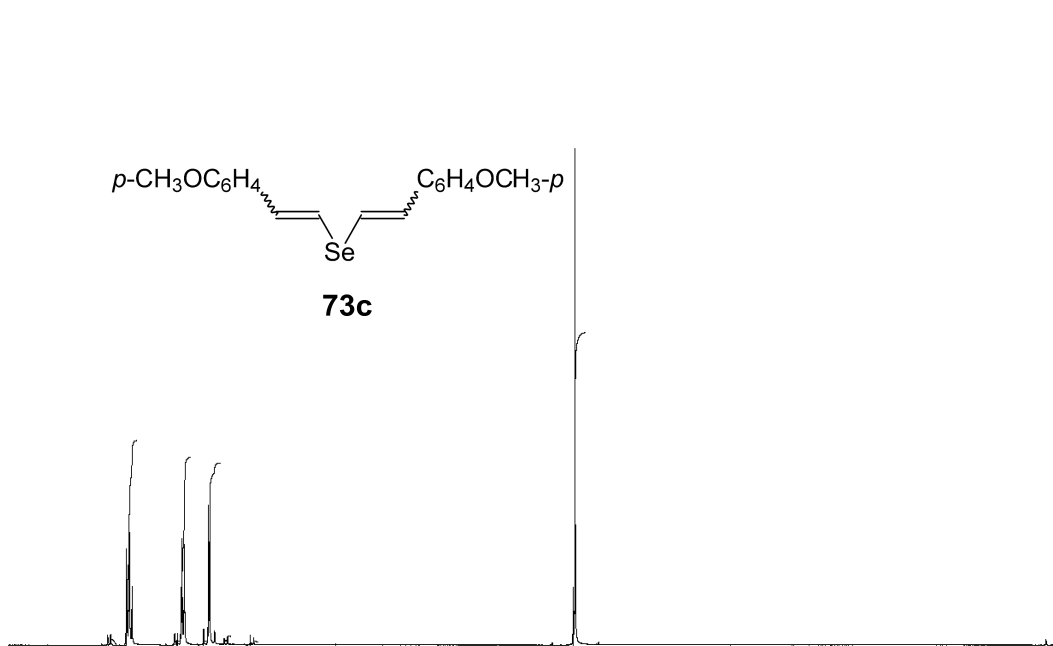
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **73b**.



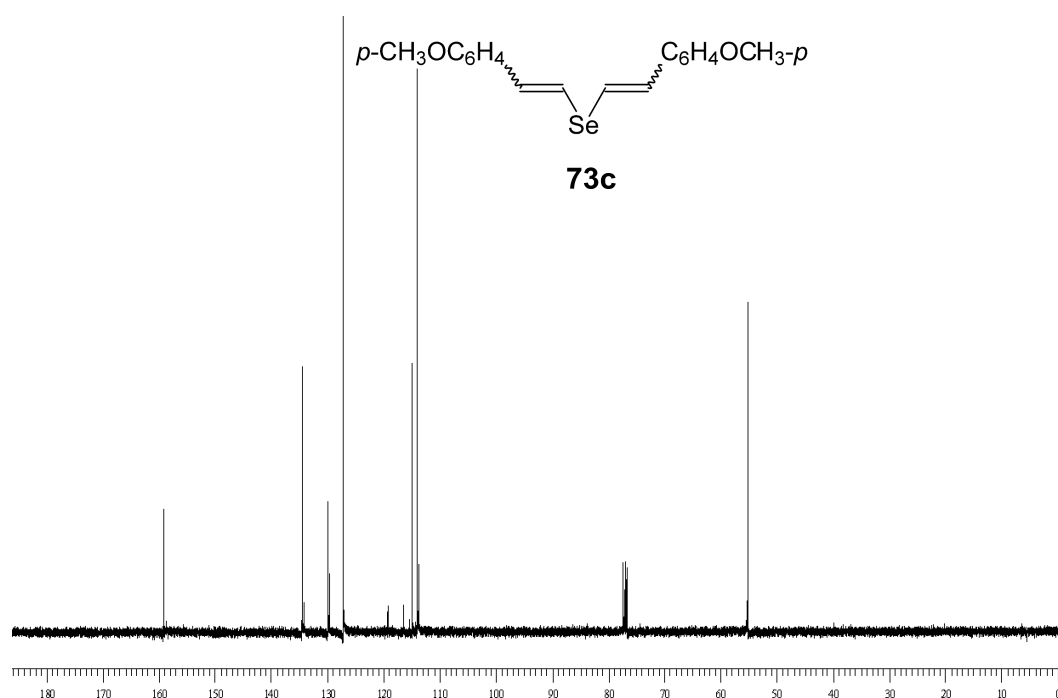
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **73b**.



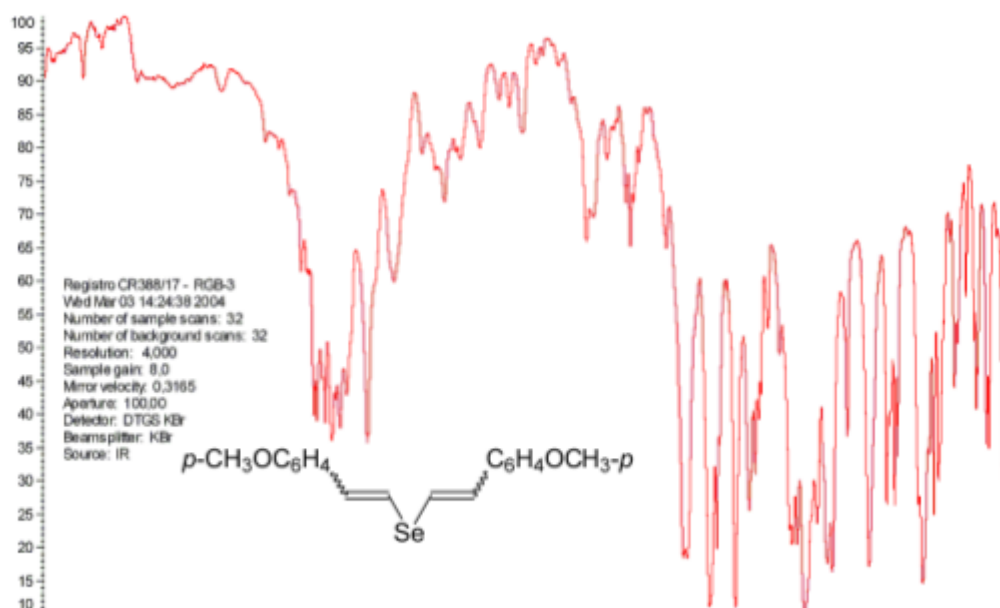
Espectro de infravermelho do composto **73b**.



Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **73c**.

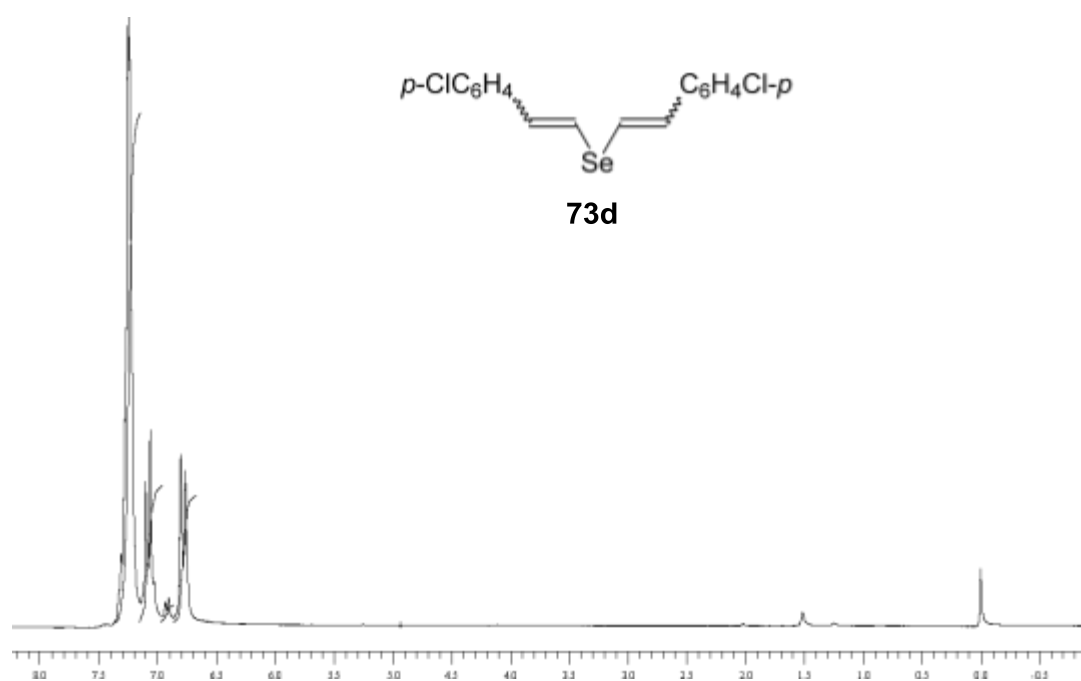


Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **73c**.

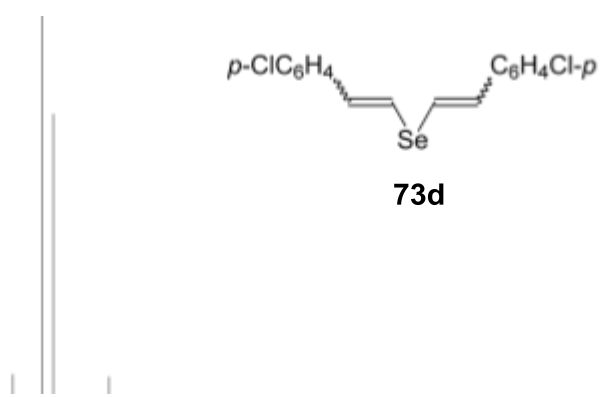


73c

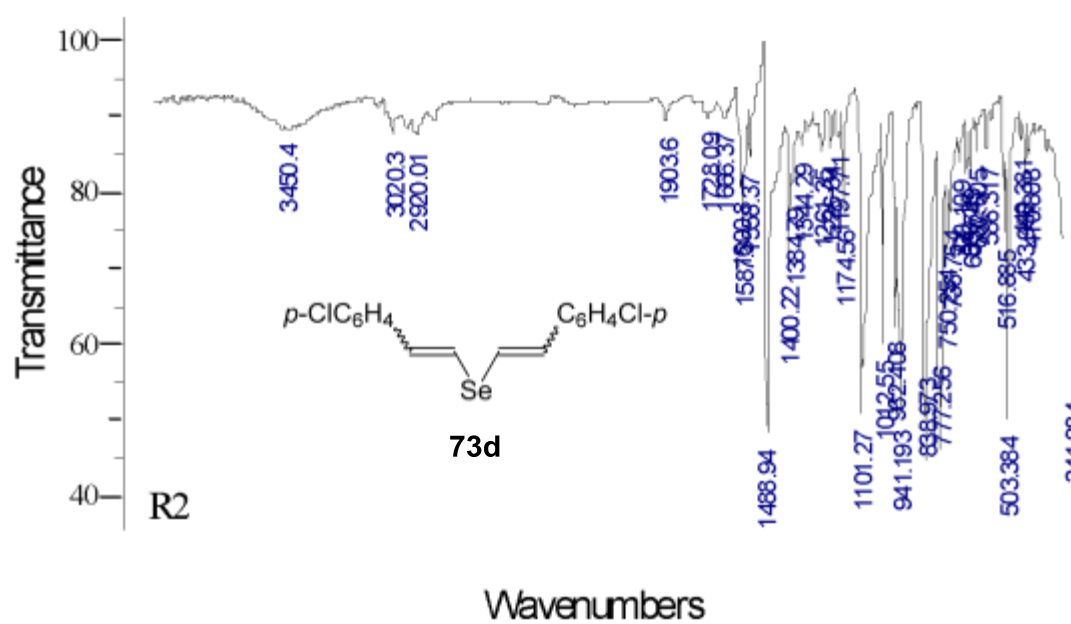
Espectro de infravermelho do composto **73c**.



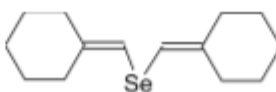
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **73d**.



Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **73d**.

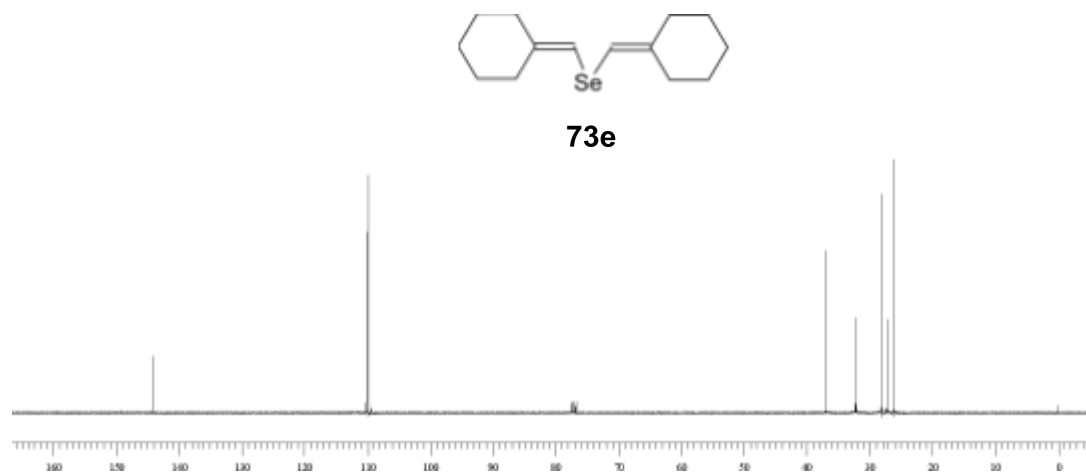


Espectro de infravermelho do composto **73d**.

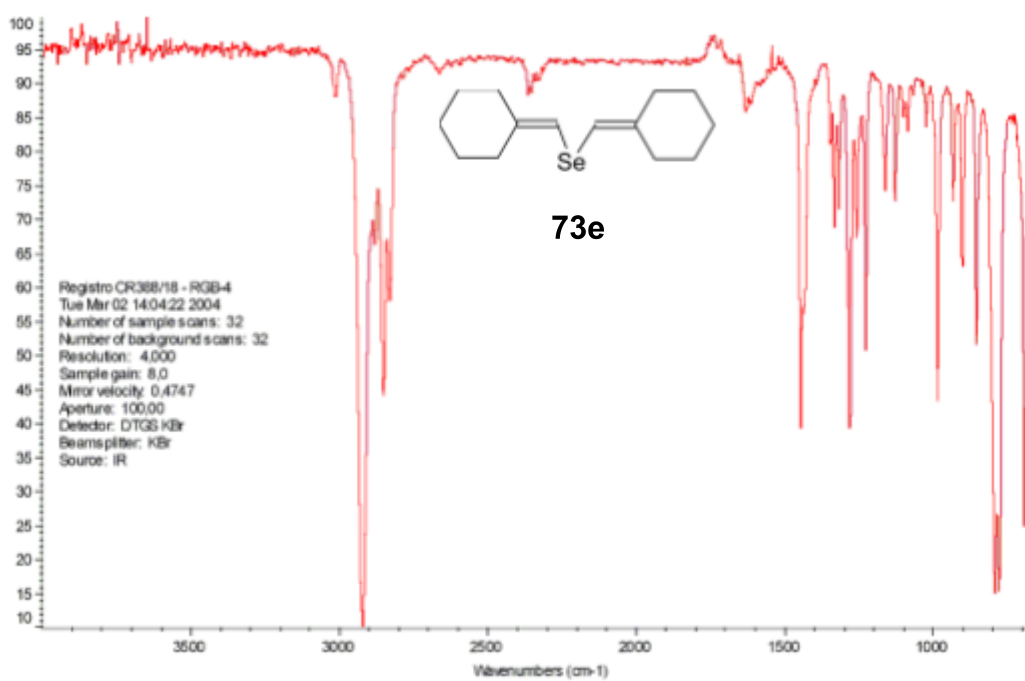


73e

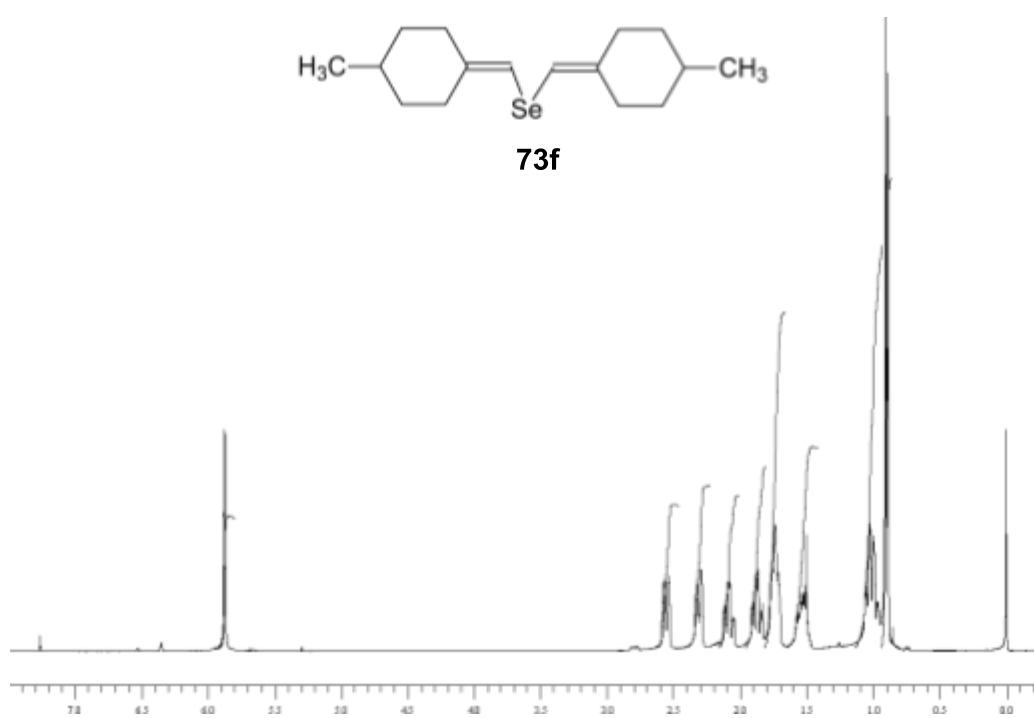
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **73e**.



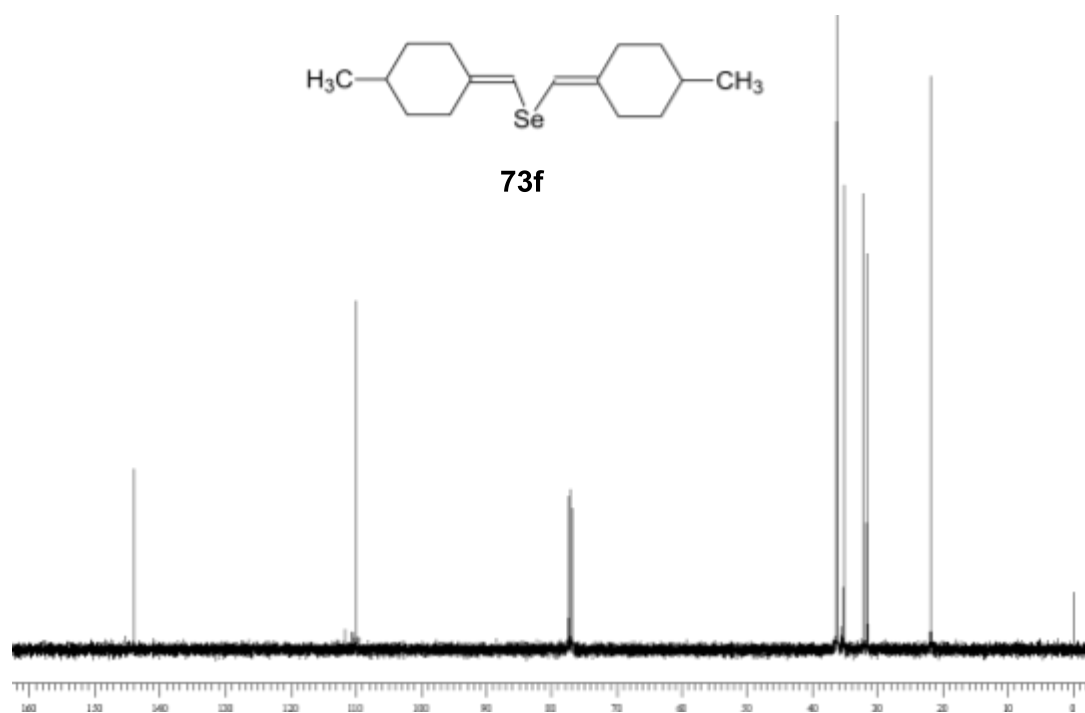
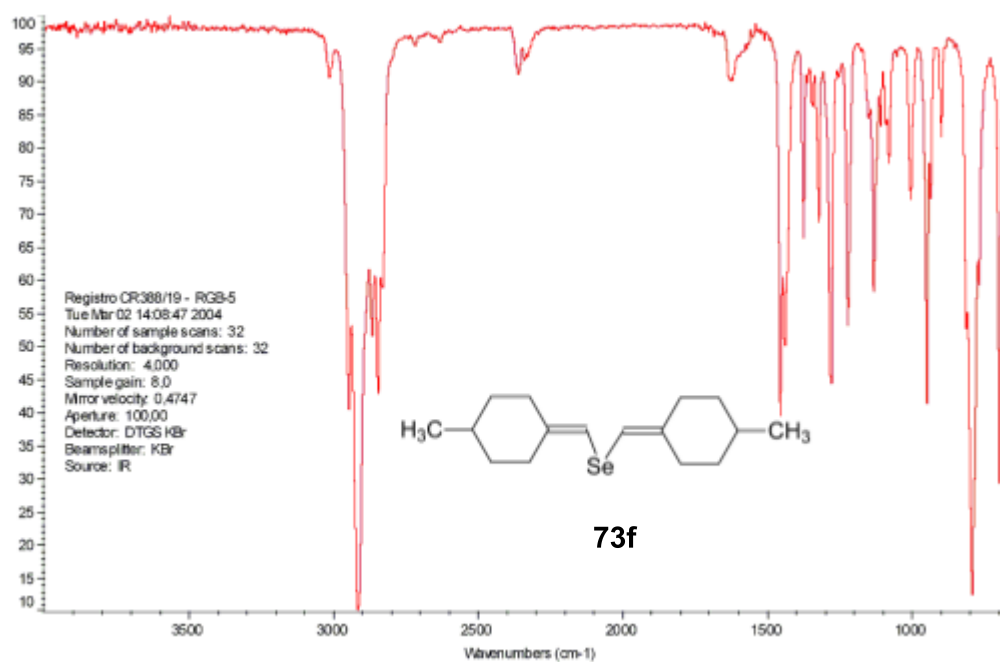
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **73e**.

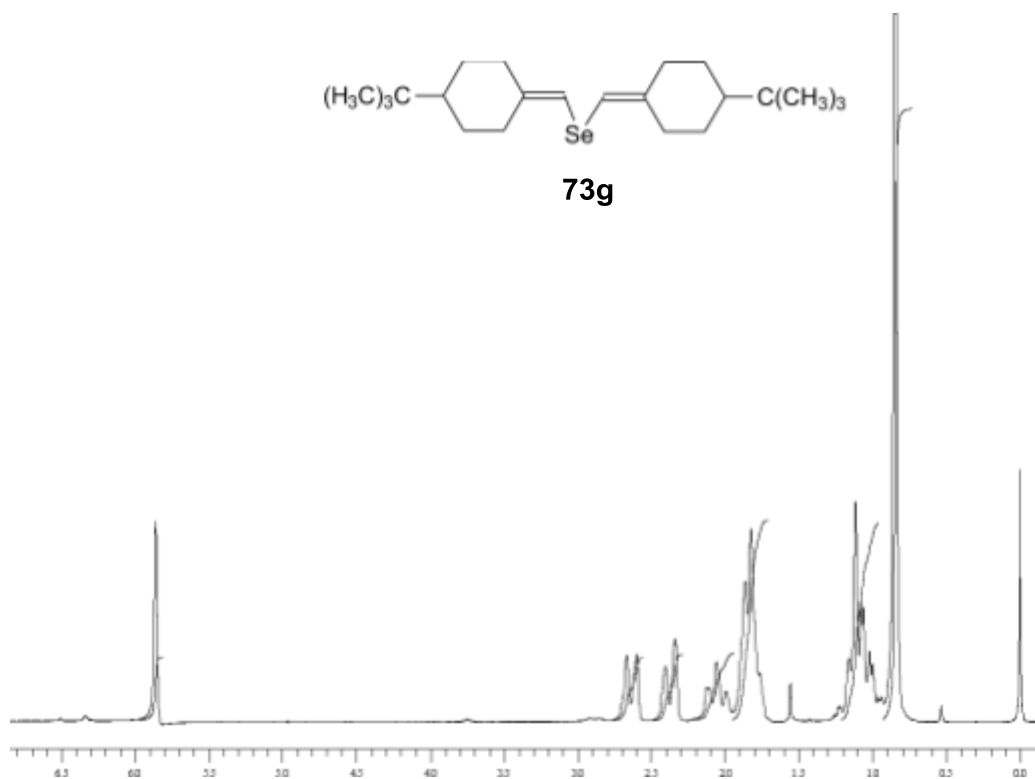


Espectro de infravermelho do composto **73e**.

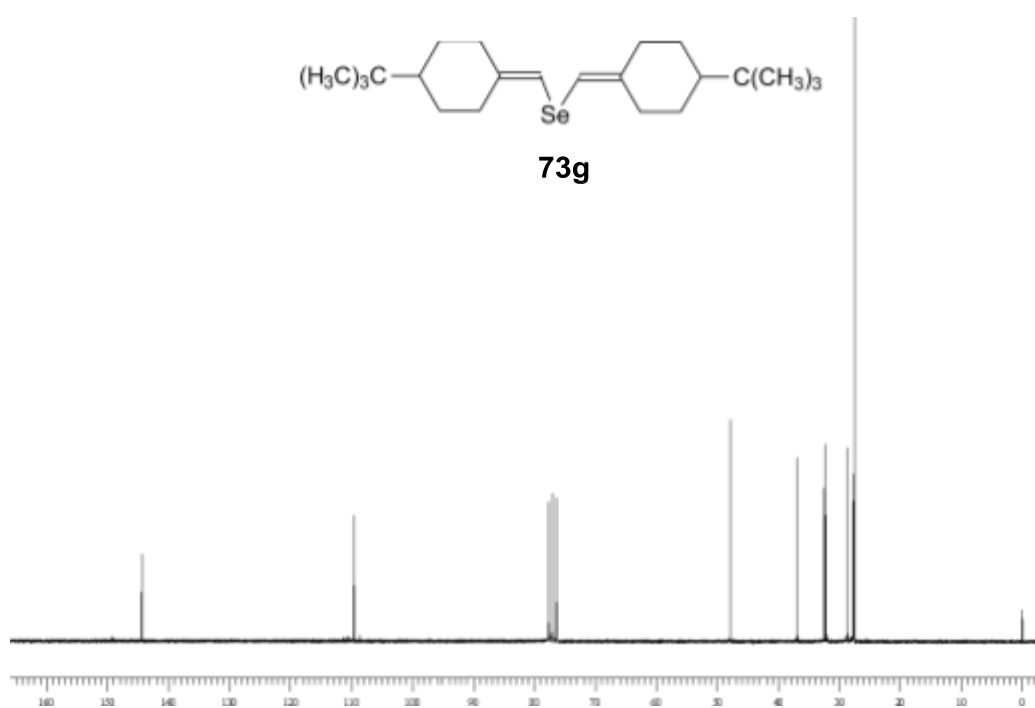


Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **73f**.

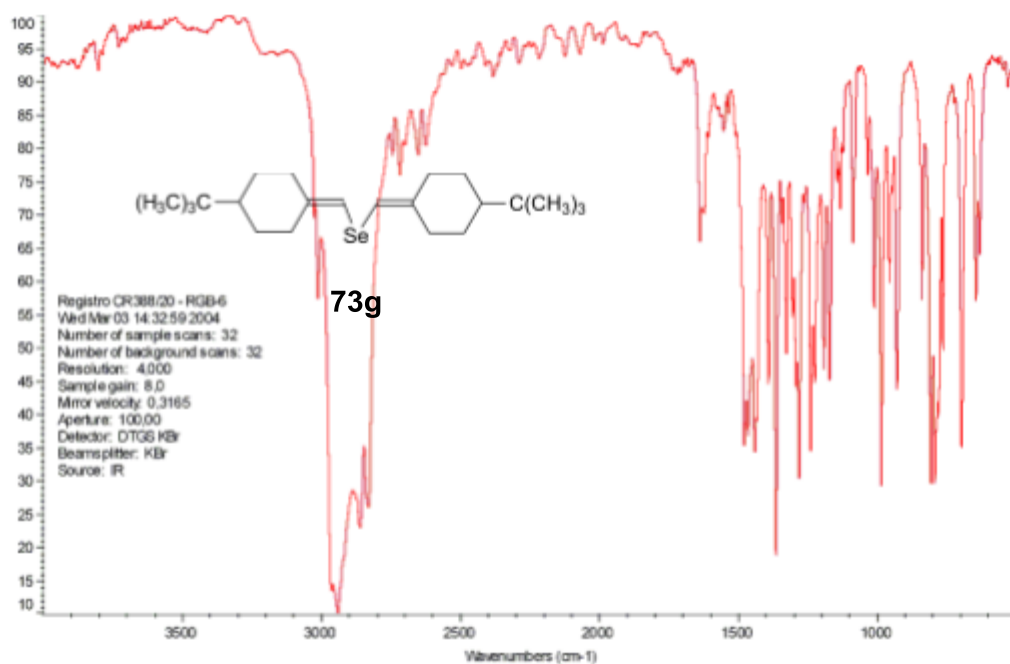
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz) do composto **73f**.Espectro de infravermelho do composto **73f**.



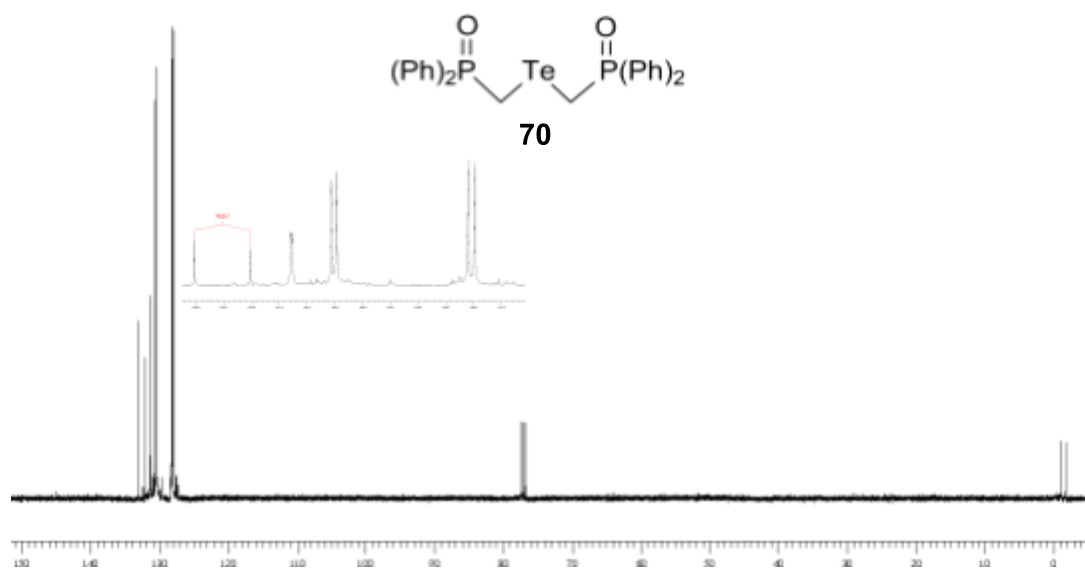
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **73g**.



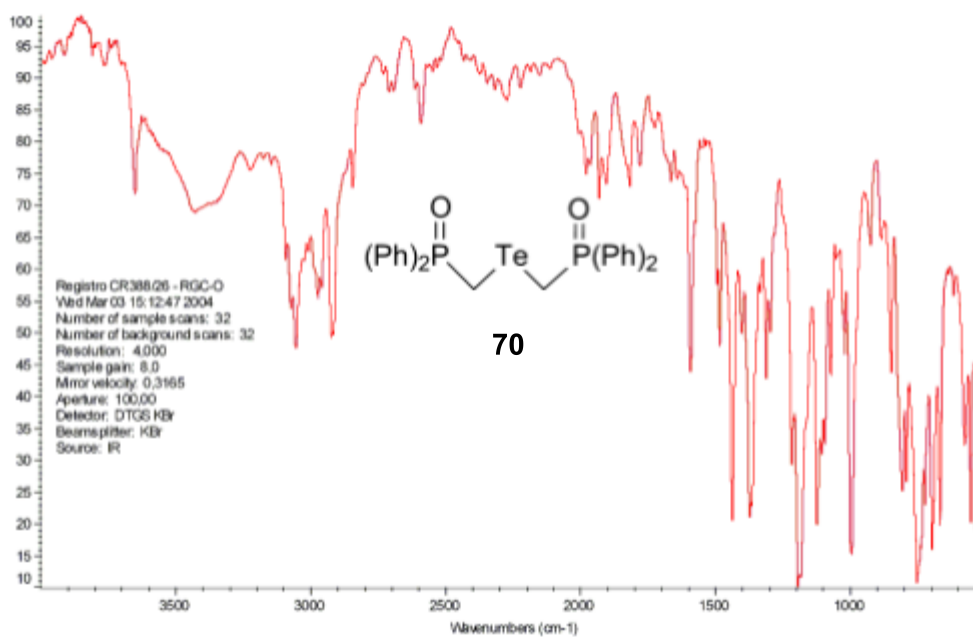
Espectro de ^{13}C (50 MHz) do composto **73g**.



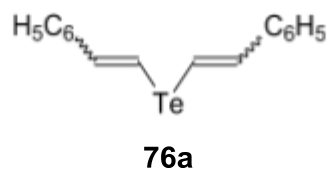
Espectro de infravermelho do composto **73g**.



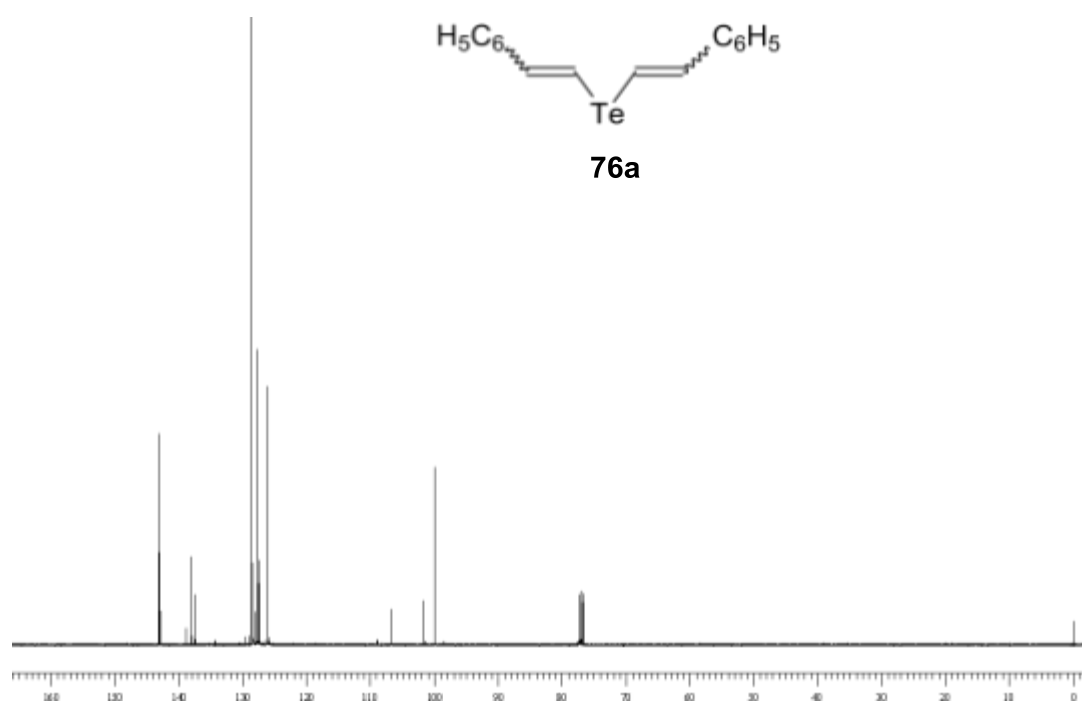
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **70**.



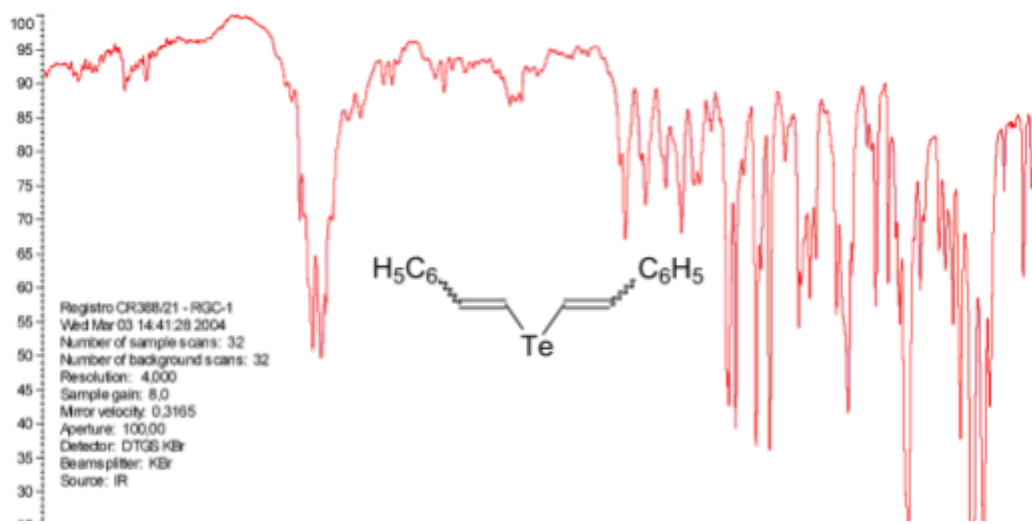
Espectro de infravermelho do composto **70**.



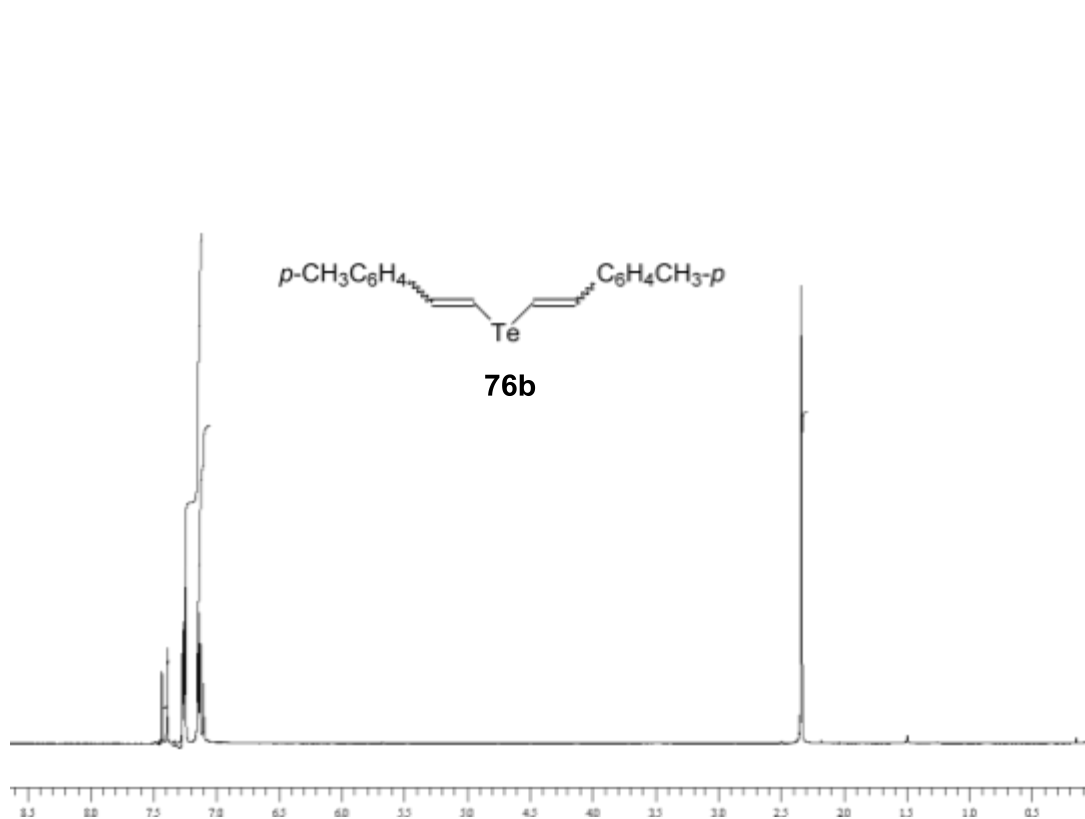
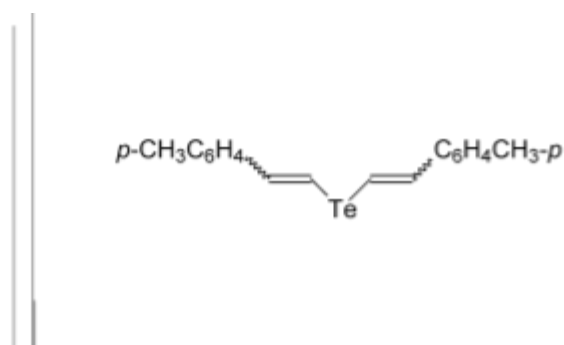
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **76a**.



Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **76a**.

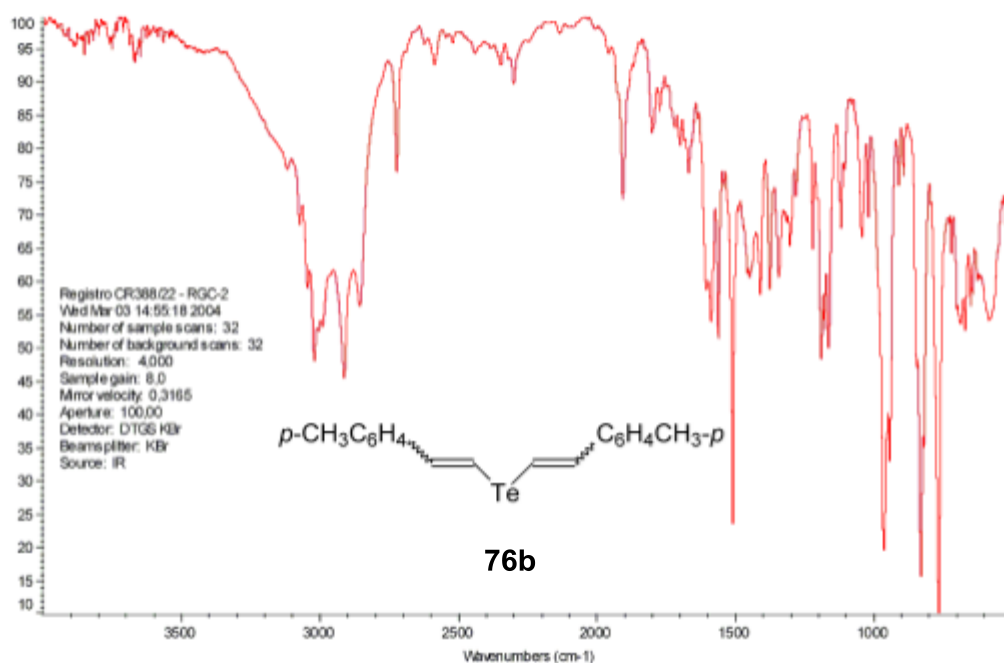


76a

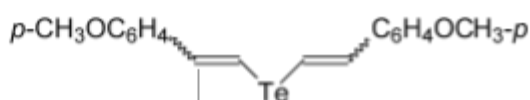
Espectro de infravermelho do composto **76a**.Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **76b**.

76b

Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **76b**.

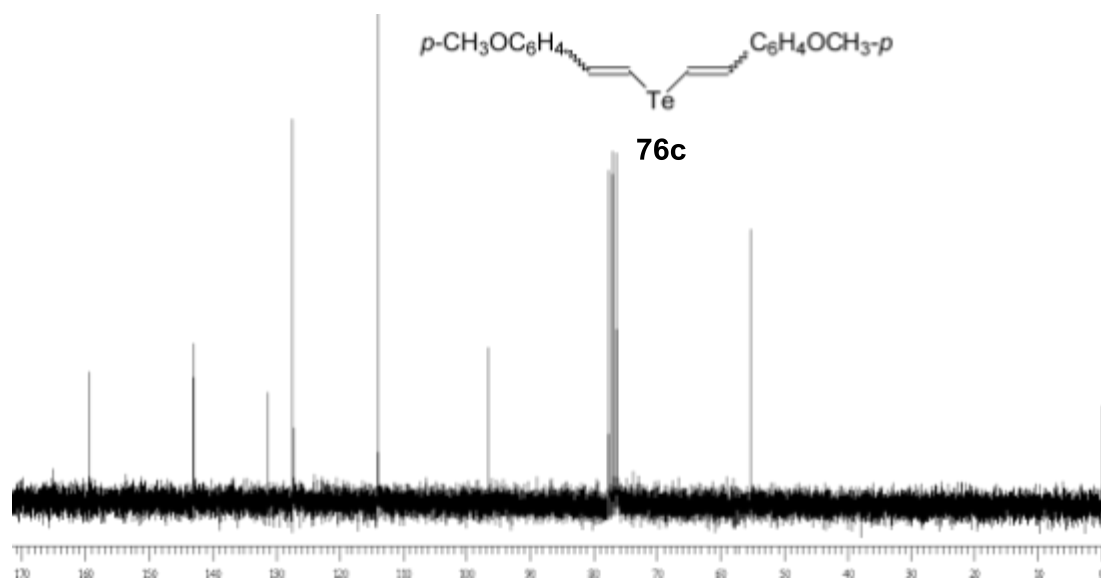


Espectro de infravermelho do composto **76b**.

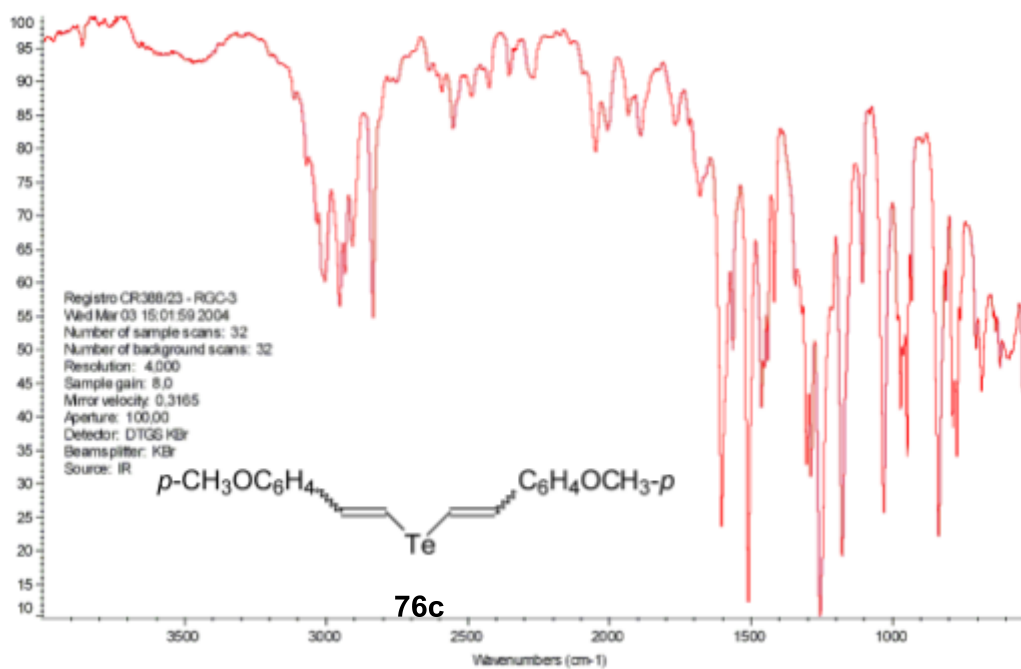
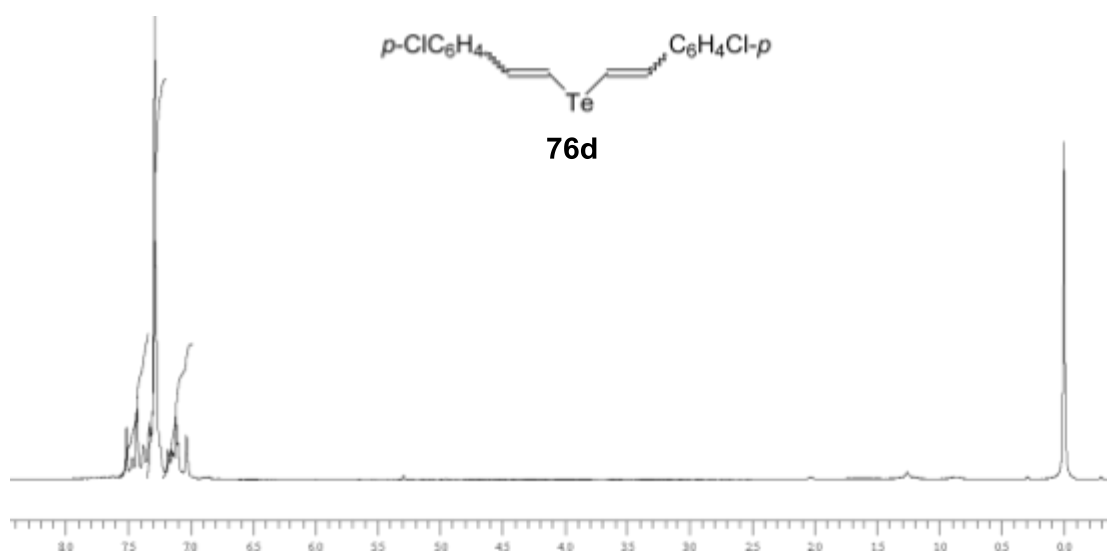


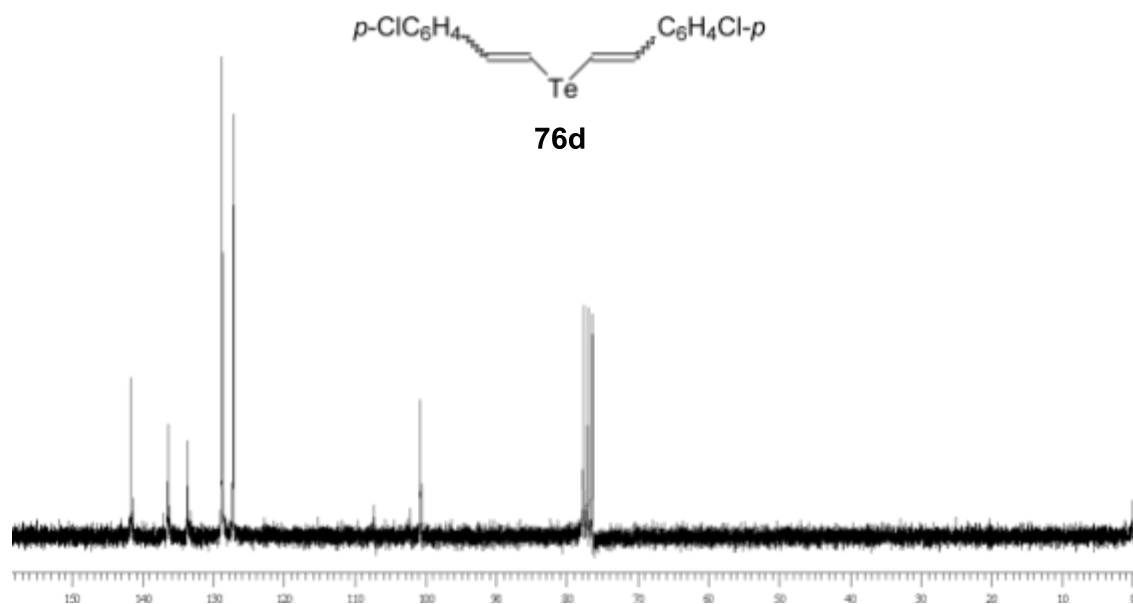
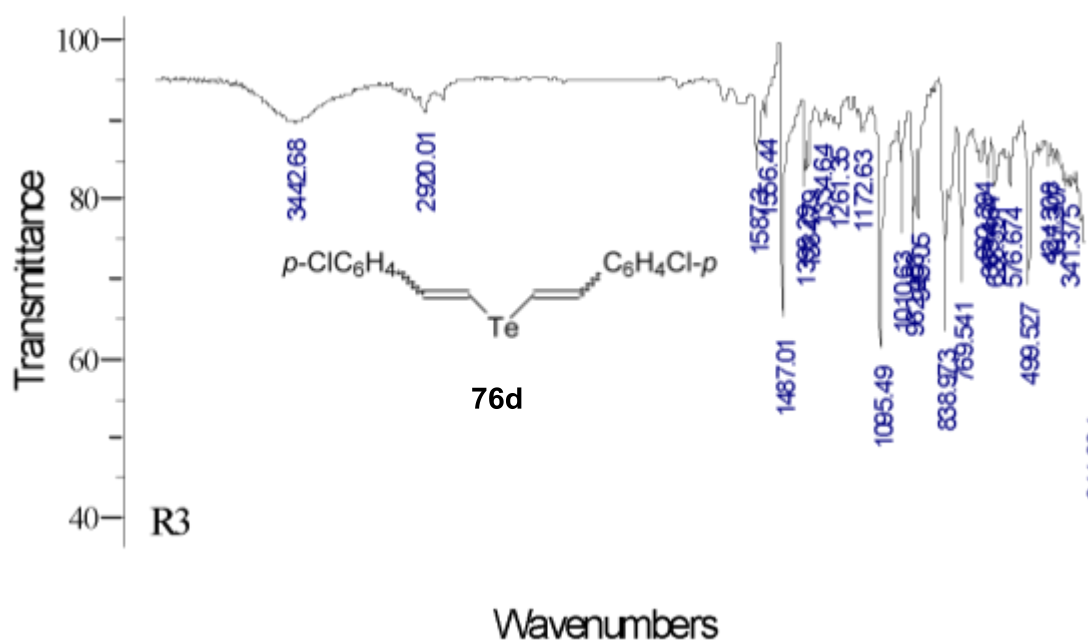
76c

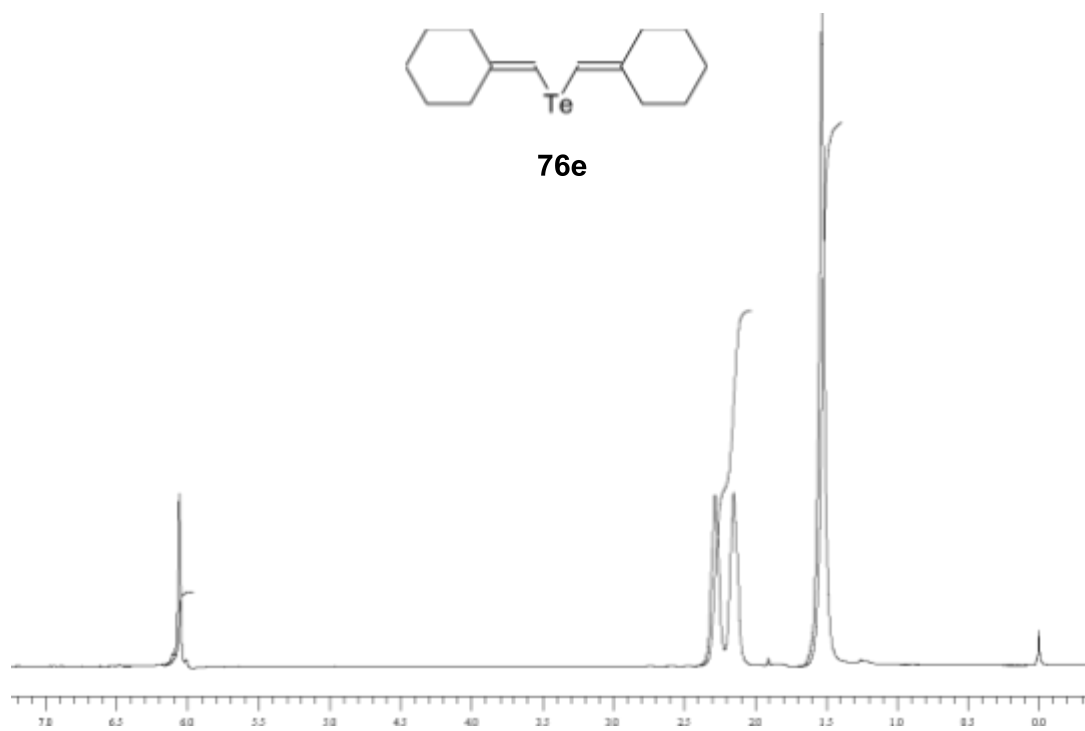
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **76c**.



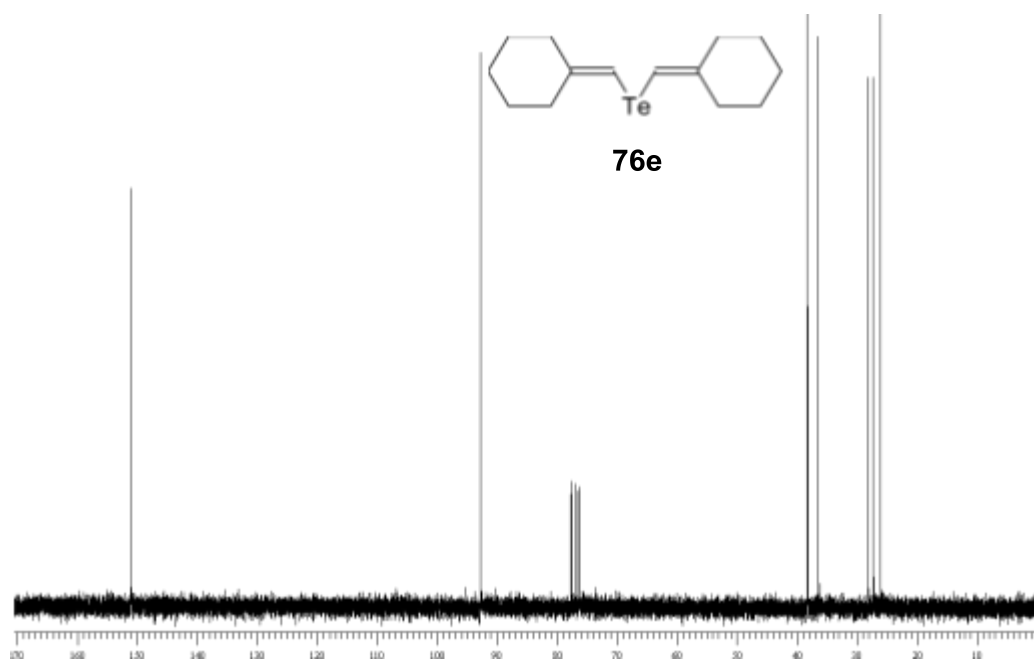
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **76c**.

Espectro de infravermelho do composto **76c**.Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **76d**.

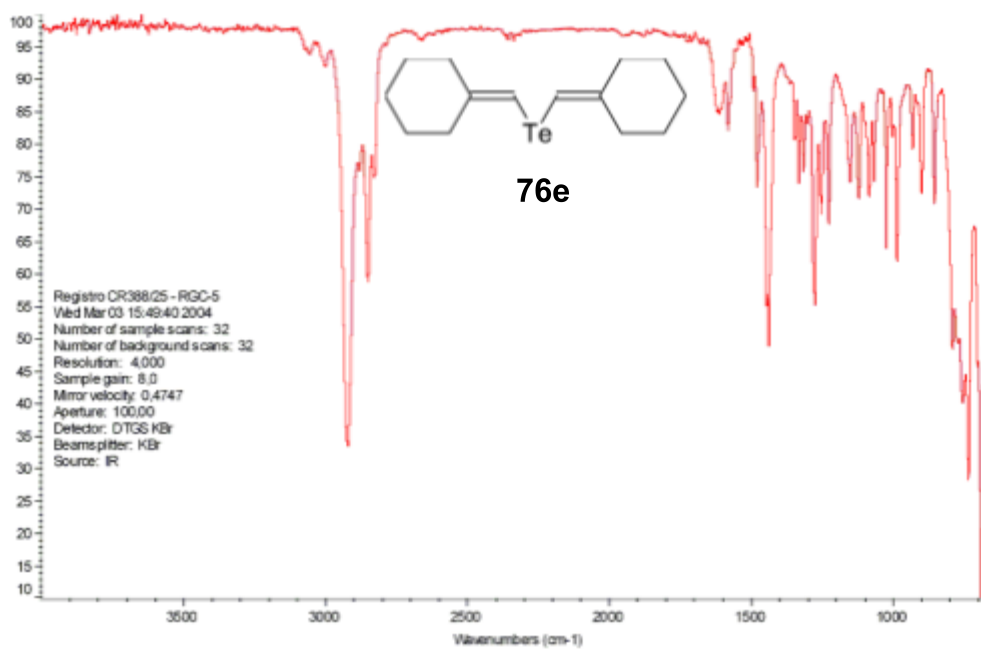
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **76d**.Espectro de infravermelho do composto **76d**.



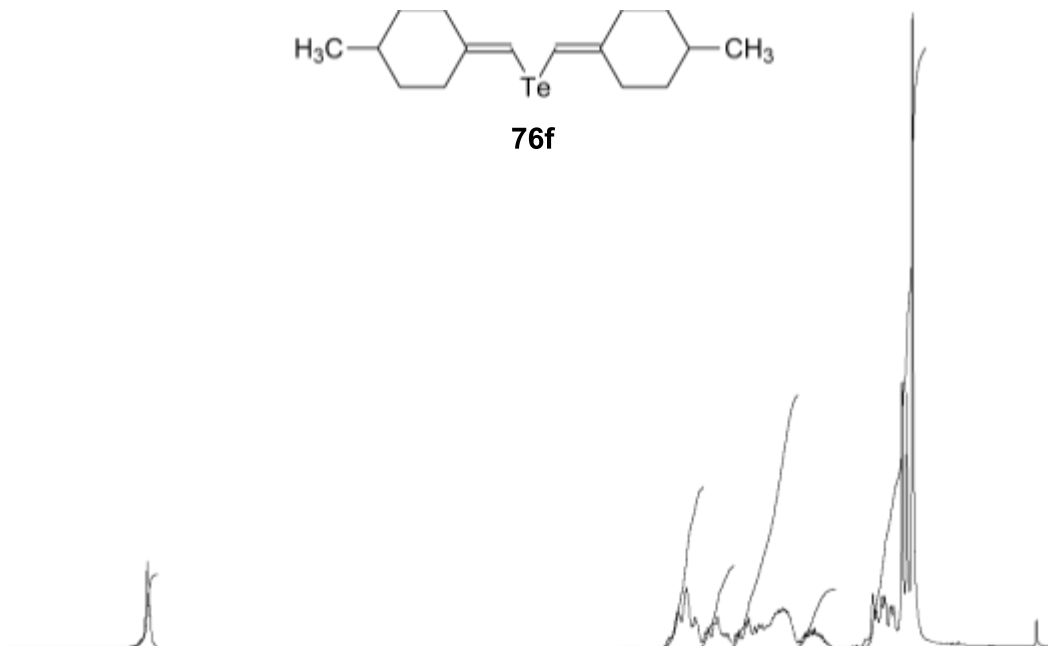
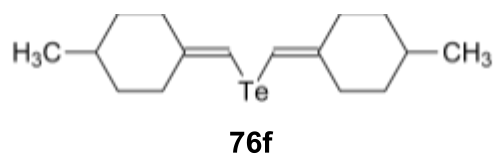
Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **76e**.



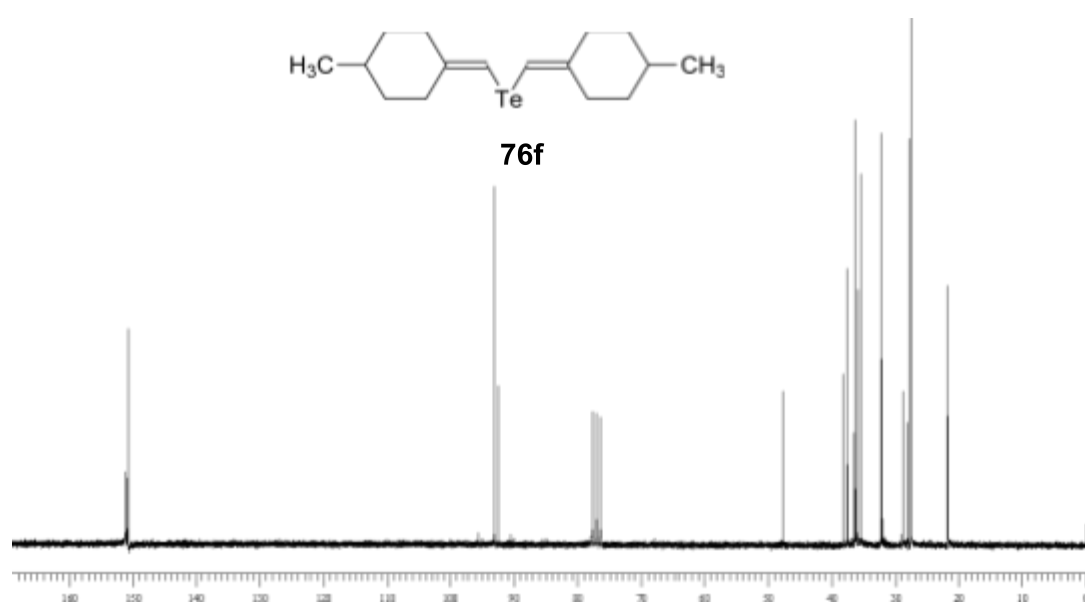
Espectro de RMN ^{13}C do composto **76e**.



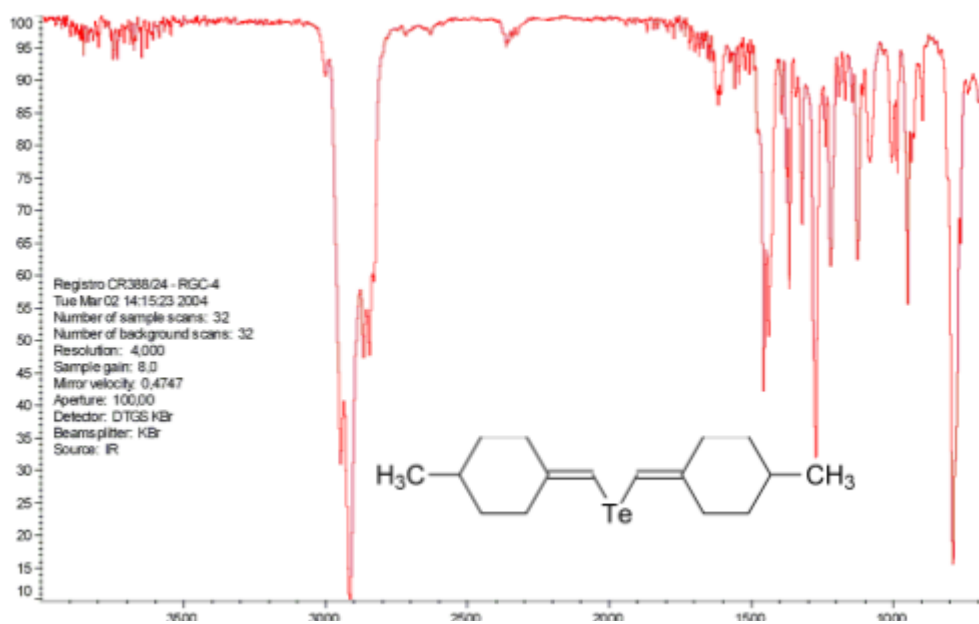
Espectro de infravermelho do composto **76e**.



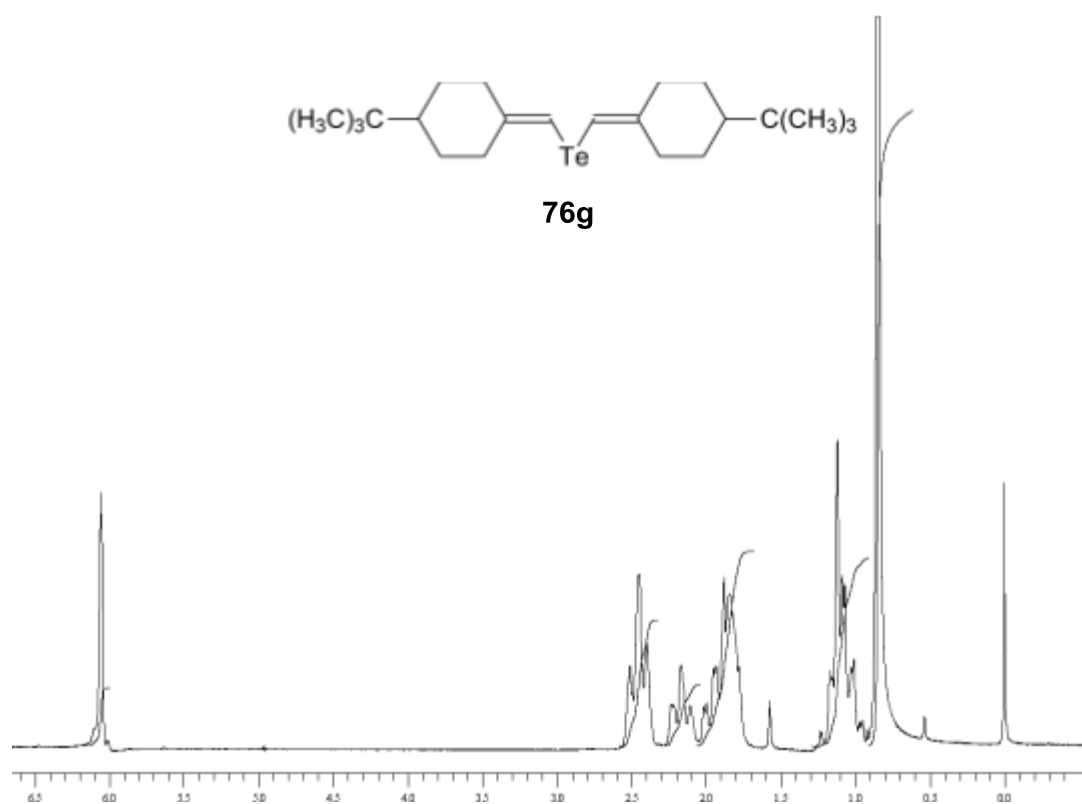
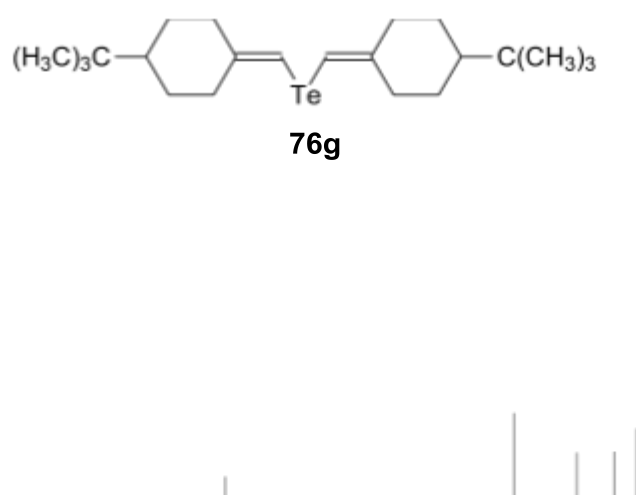
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **76f**.



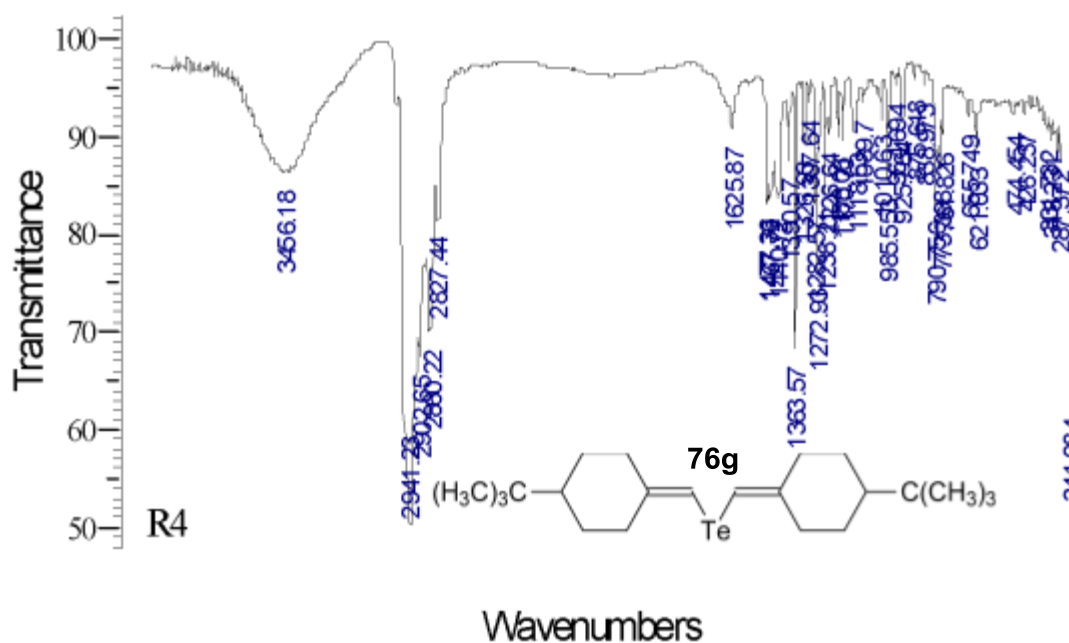
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **76f**.



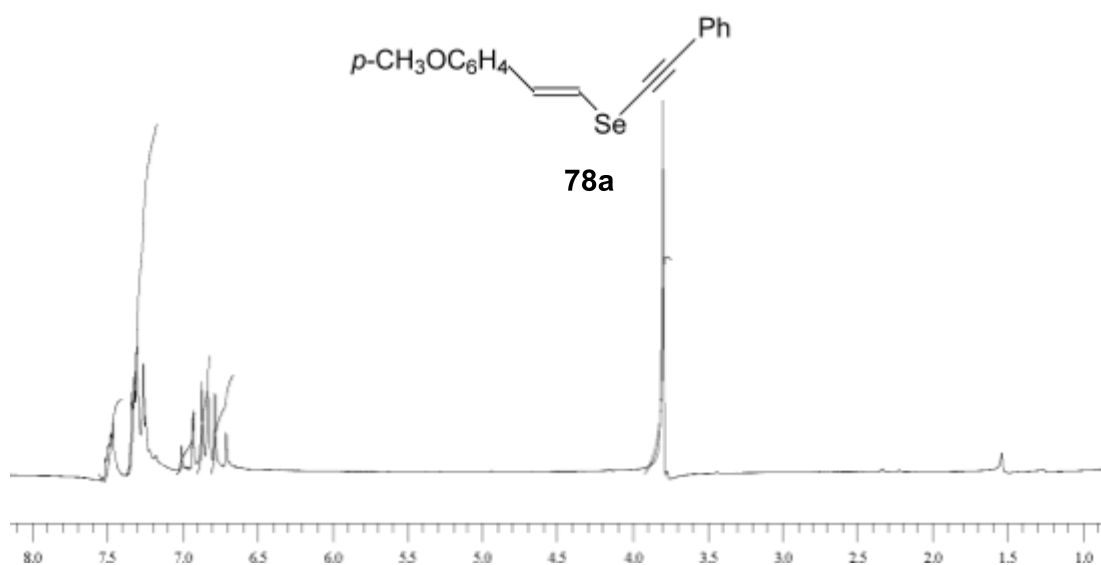
76f

Espectro de infravermelho do composto **76f**.Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto **76g**.

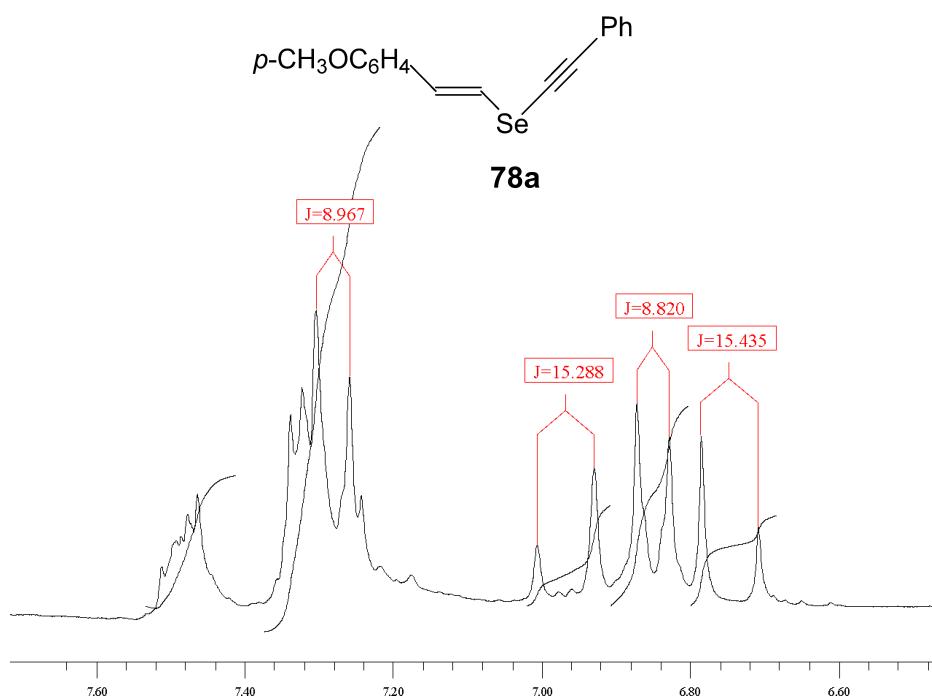
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **76g**.



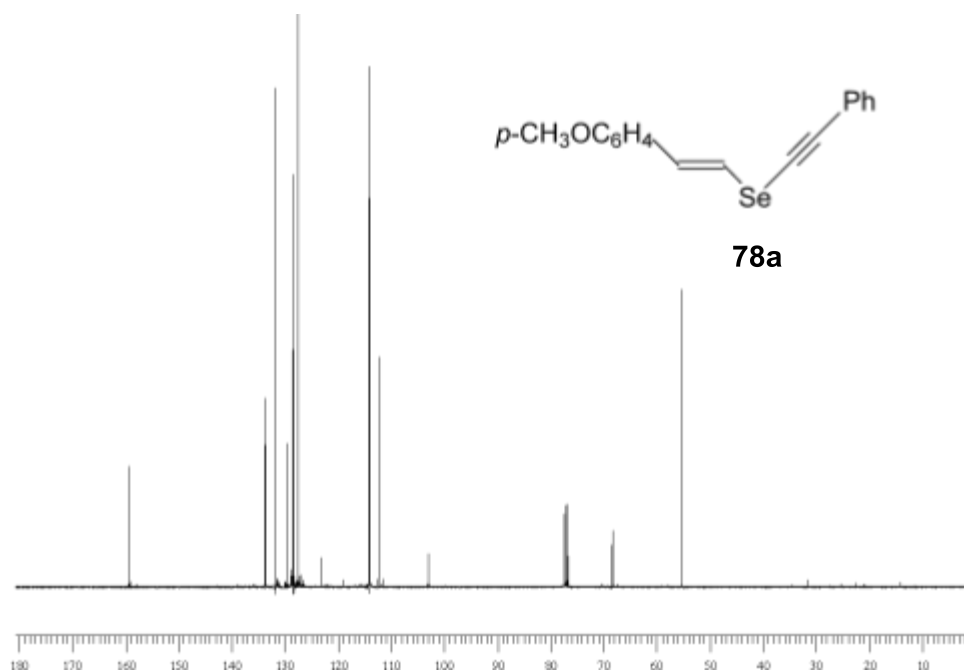
Espectro de infravermelho do composto **76g**.



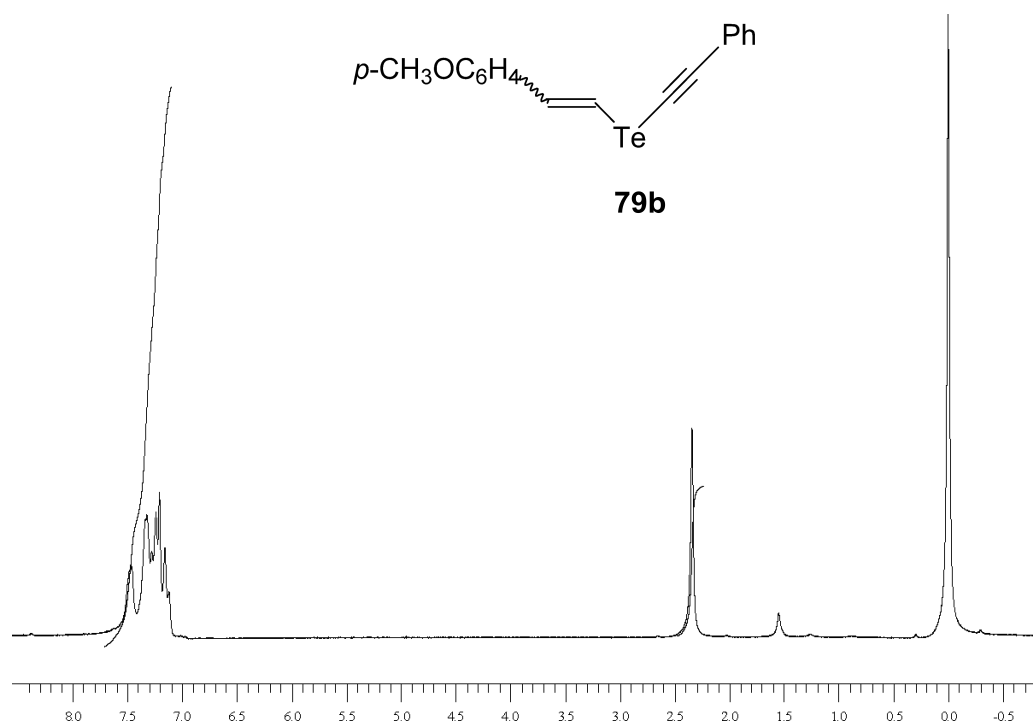
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **78a**.



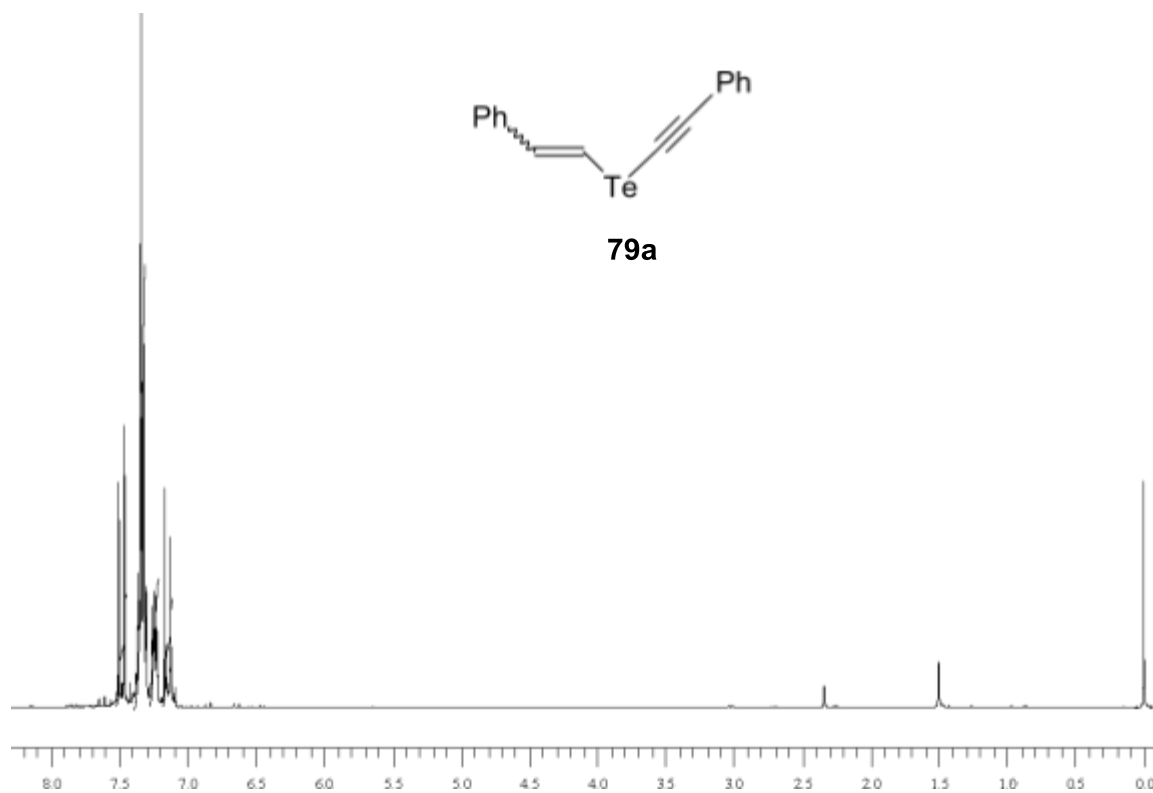
Expansão da região vinílica e aromática do espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **78a**.



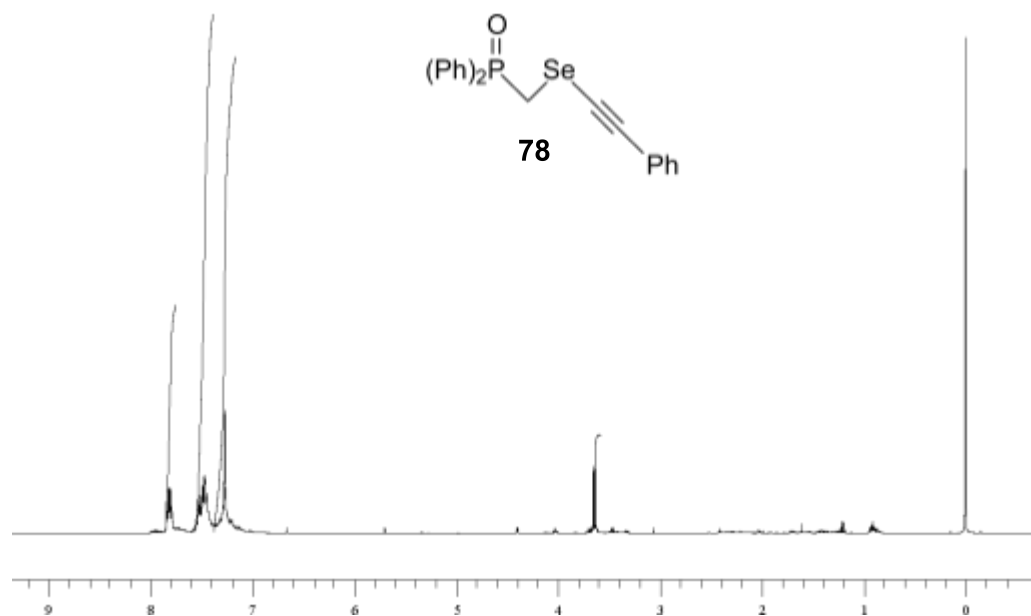
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **78a**.



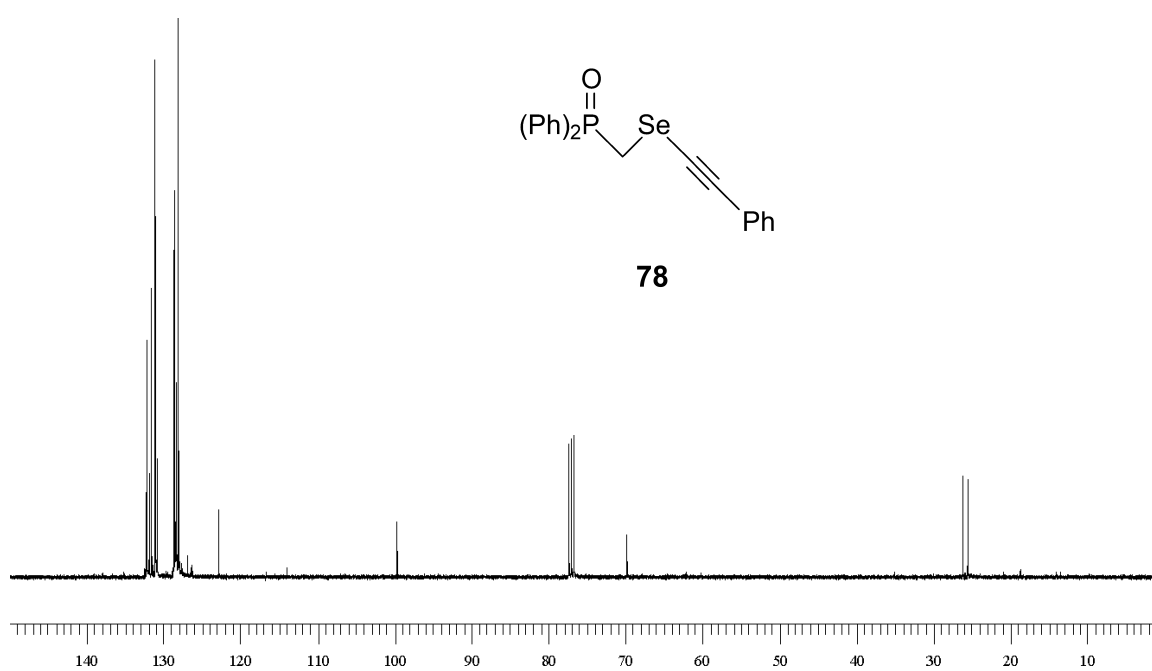
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **79b**.



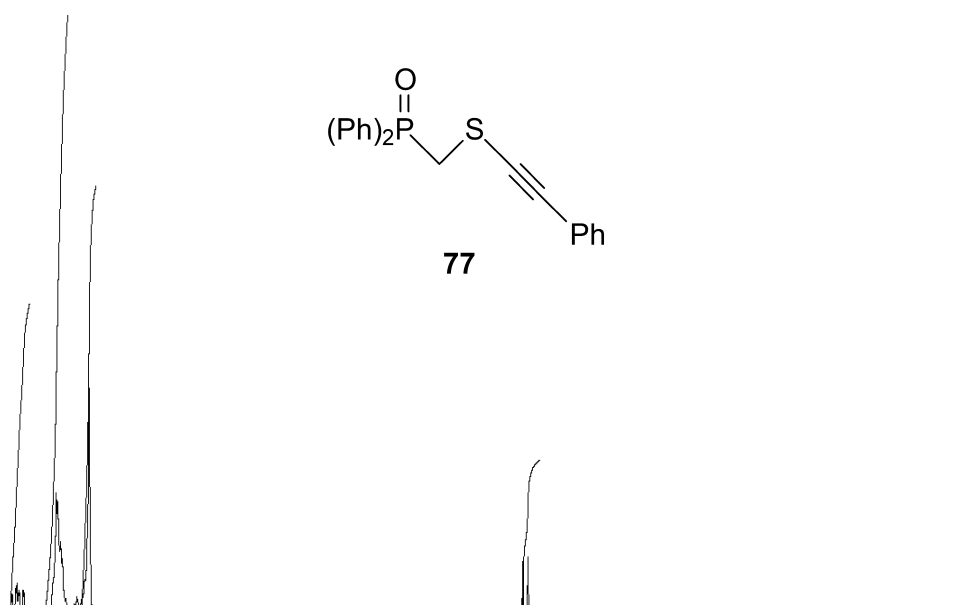
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **79a**.



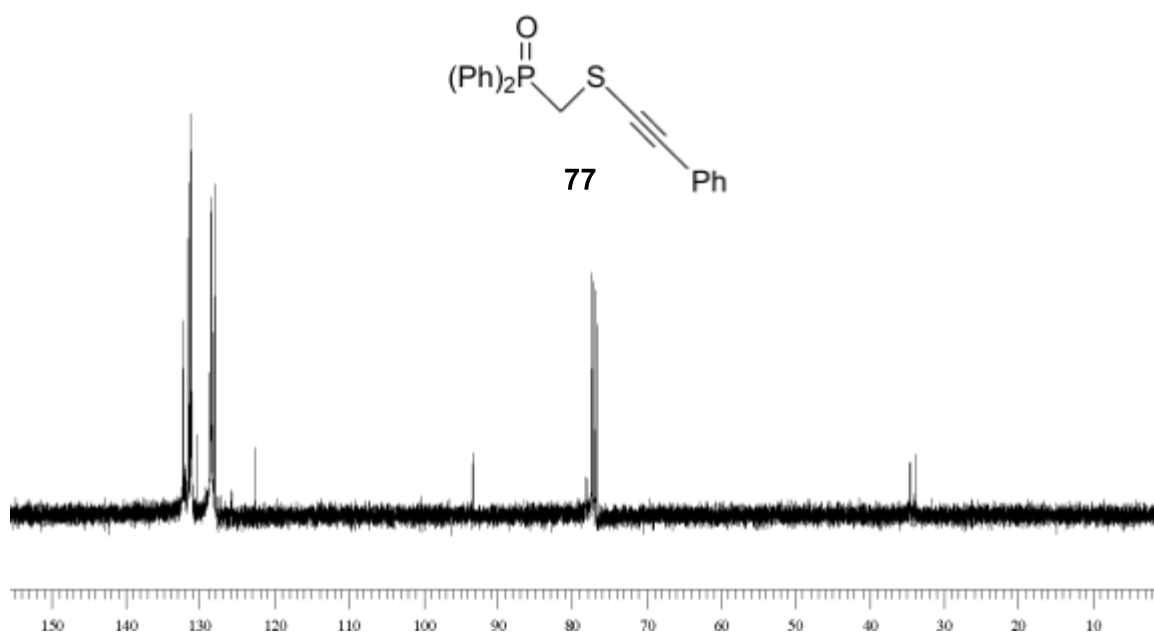
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **78**, seleno fosfinóxido acetilênico.



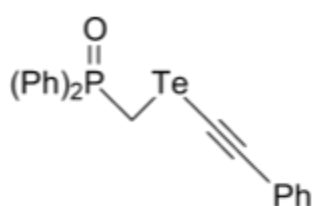
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **78**, seleno fosfinóxido acetilênico.



Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **77**.

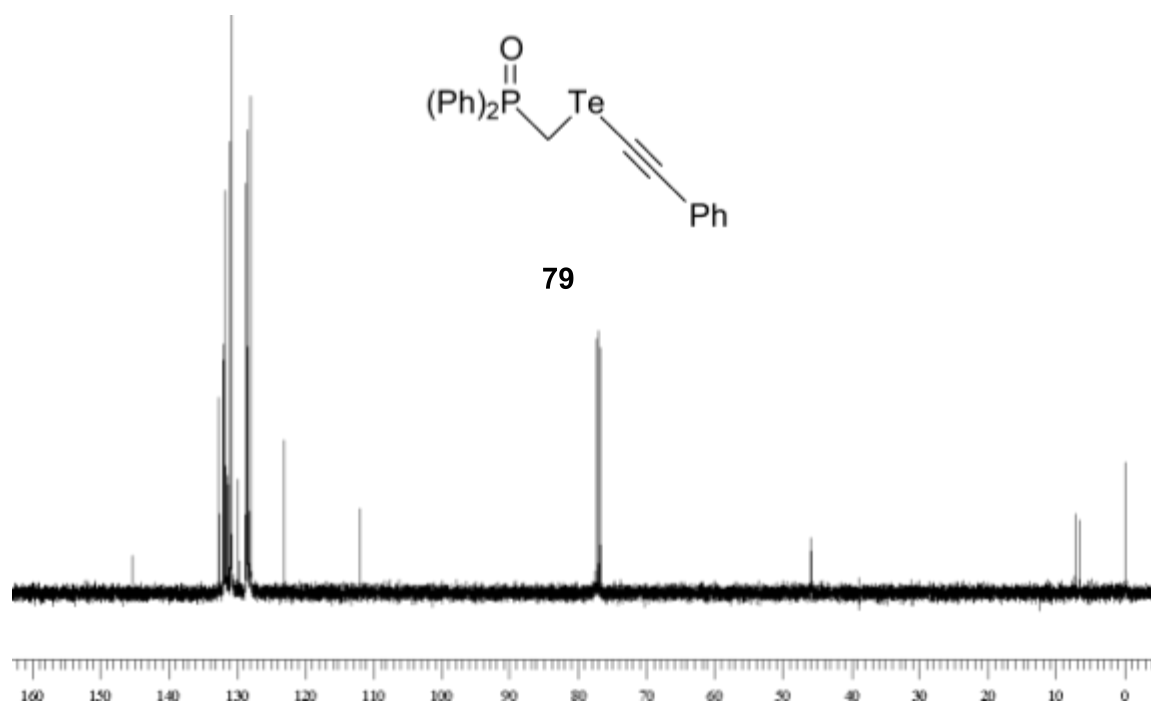


Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **77**.

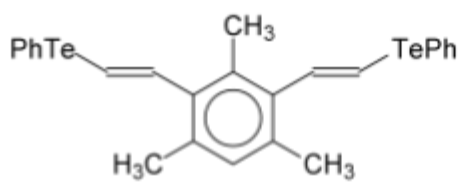


79

Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **79**.

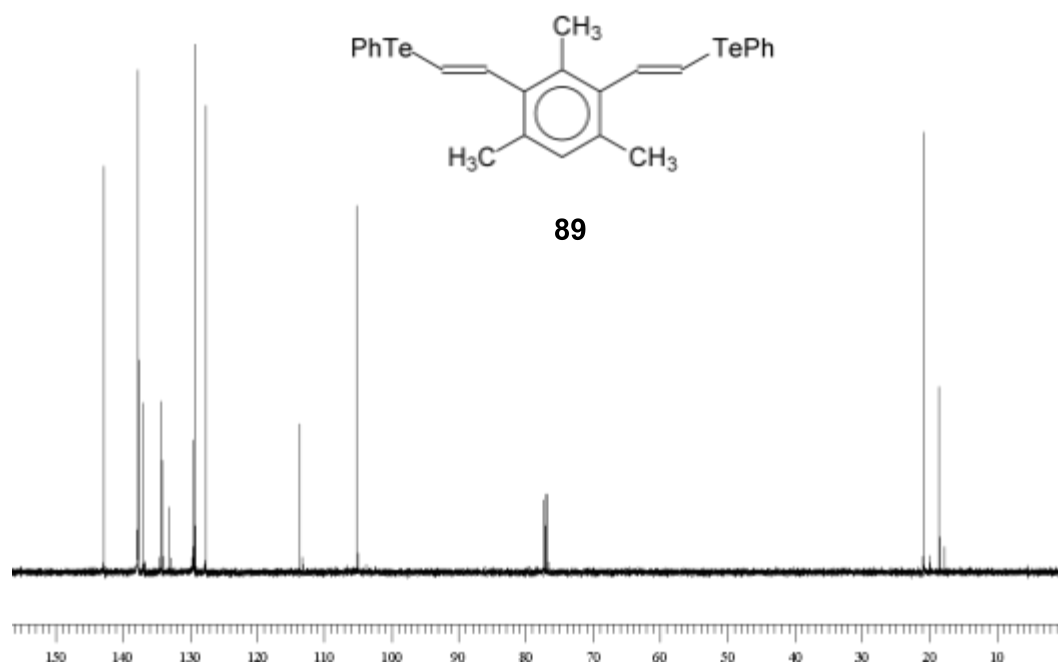


Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **79**.

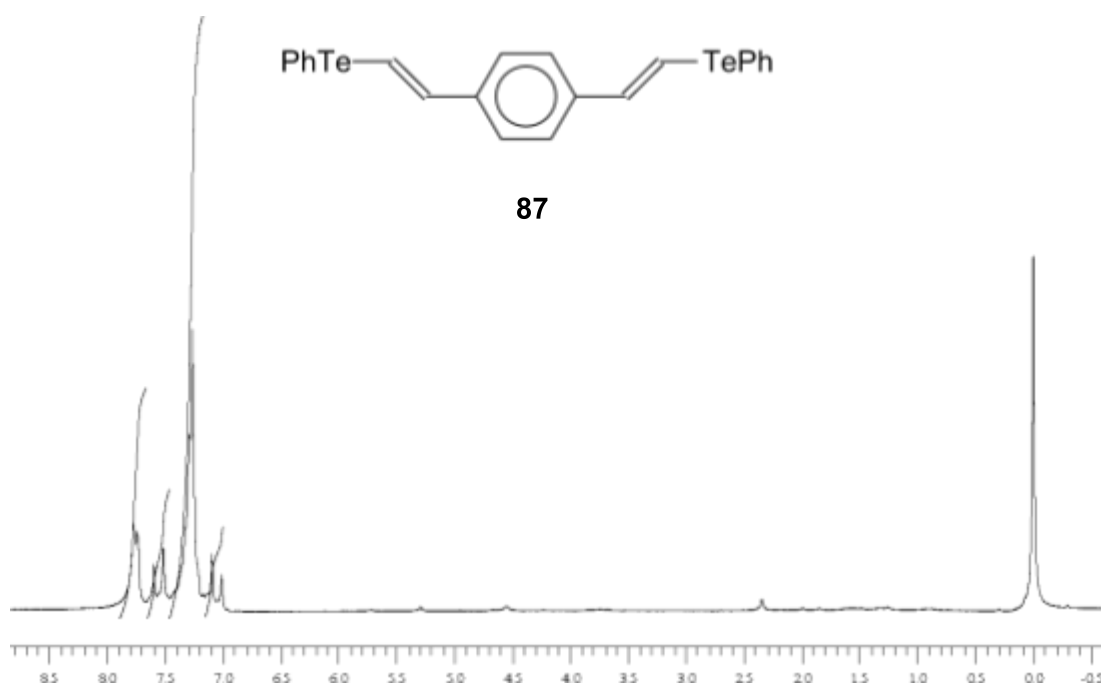


89

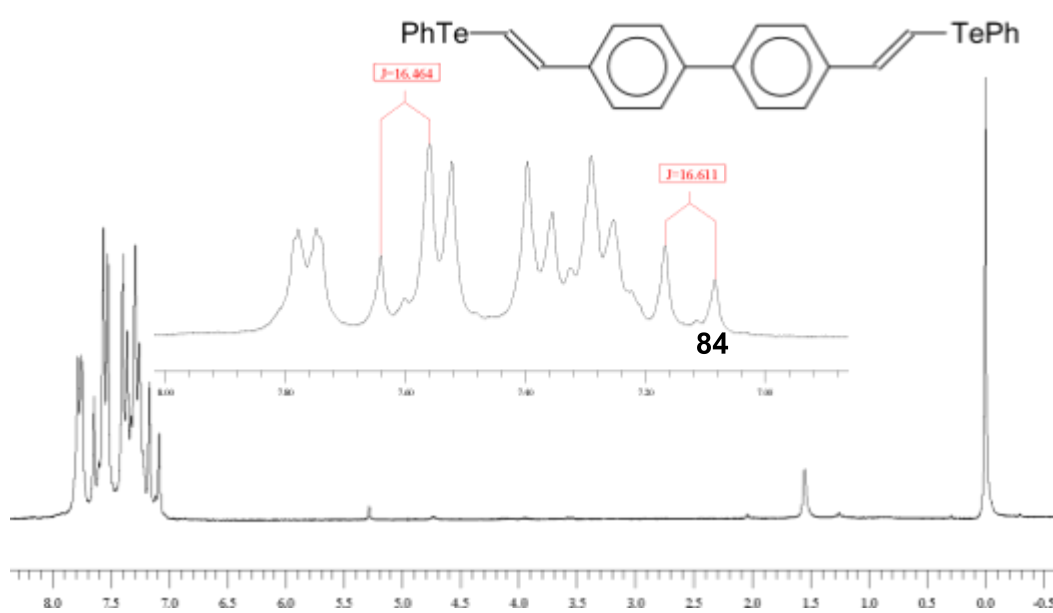
Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **89**.



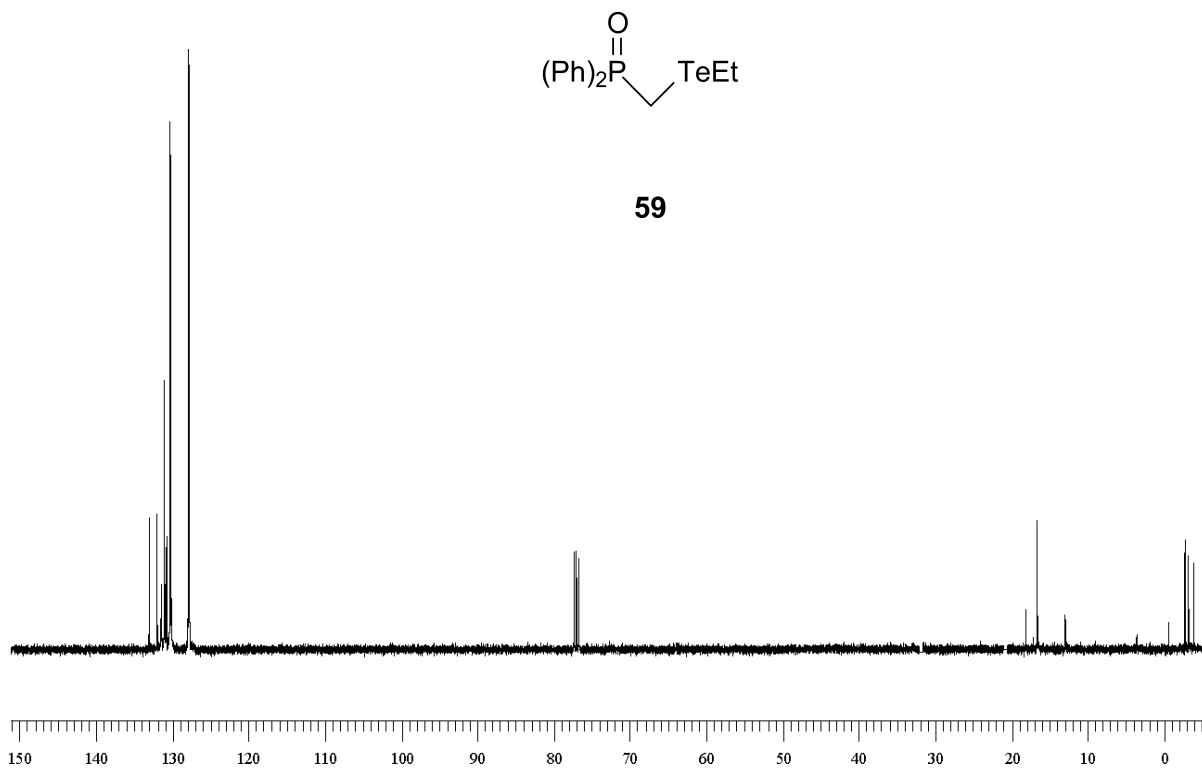
Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **89**.



Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **87**.



Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **84**.



Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) do composto **59**.