

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

**ESTUDO DA REATIVIDADE DE
FENILCALCOGENOLATOS DE ÍNDIO(III)**

TESE DE DOUTORADO

Liérson Borges de Castro

**Santa Maria, RS, Brasil
2011**

ESTUDO DA REATIVIDADE DE FENILCALCOGENOLATOS DE ÍNDIO(III)

por

Liérson Borges de Castro

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2011

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

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

**ESTUDO DA REATIVIDADE DE FENILCALCOGENOLATOS DE
ÍNDIO(III)**

elaborada por
Liérson Borges de Castro

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

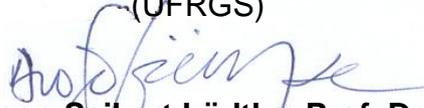
COMISSÃO EXAMINADORA:



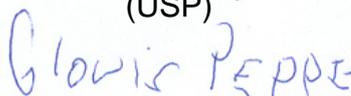
Ernesto Schulz Lang, Prof. Dr.
(Presidente/Orientador)



José Ribeiro Gregório, Prof. Dr.
(UFRGS)



Diogo Seibert Lüttke, Prof. Dr.
(USP)



Clovis Peppe, Prof. Dr.
(UFSM)



Vanessa Schmidt Giacomelli, Prof^a. Dr^a.
(UFSM)

Santa Maria, 02 de março de 2011.

A meus pais, irmãos e a minha namorada.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo incentivo e confiança nas minhas escolhas.

Ao Prof. Dr. Clovis Peppe pela amizade, confiança, orientação e ensinamentos transmitidos durante todo este período.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang pela amizade e por ter assumido o compromisso de co-orientador, conduzindo a finalização desta tese.

Aos Profs. Drs. Diogo Seibert Lüdtke, José Ribeiro Gregório, Luciano Dornelles e Vanessa Schmidt Giacomelli pela disponibilidade e sugestões para a melhoria deste trabalho.

À Mel por contribuir diretamente com este estudo e por sempre estar a meu lado, fazendo parte de mais esta conquista nossa.

Aos amigos Rafael e Sailer pelo companheirismo desde o primeiro dia destes 10 anos no departamento de química da UFSM.

Às amigas Bárbara e Vânia pelas sugestões e correções ao texto desta tese.

Ao Diego pela participação em parte deste trabalho.

Aos demais colegas integrantes do LMI (Bruno, Bublitz, Camila, Cris, Davi, Eliandro, Luana, Mari, Poli, Roberta, Stieler e Thom) pelo ambiente acolhedor criado no laboratório.

Aos ex-colegas de LMI pela amizade, conselhos e troca de conhecimentos.

À minha sogra Tânia por sua disponibilidade e auxílios logísticos.

Aos funcionários, Ademir e Valéria, pela atenção e eficiência junto à coordenação do PPGQ.

Aos demais professores e técnicos administrativos do Departamento de Química que contribuem efetivamente para que este Programa de Pós-Graduação continue crescendo.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e viabilização deste trabalho.

*“... rien ne se perd, rien ne se crée,
tout se transforme.”*

Lavoisier, *in Traité élémentaire de chimie (1789)*.

RESUMO

Tese de Doutorado em Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

Estudo da Reatividade de Fenilcalcogenolatos de Índio(III)

AUTOR: LIÉRSO BORGES DE CASTRO

ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 02 de março de 2011.

Fenilcalcogenolatos de índio(III) (calcogênio = enxofre e selênio), preparados a partir de índio metálico e difenil dicalcogenetos, são uma alternativa em síntese para geração de ligações carbono-calcogênio. Estes compostos promovem a hidrocalcogenação Markovnikov de alquilaminas terminais com rigorosa regioseletividade; conduzem, de modo prático, ao preparo de organil fenilcalcogenetos frente a haletos orgânicos; e na reação com estirenos possibilitam a síntese de β -hidroxisselenetos em meio aquoso.

Já os diteluretos empregados apresentam comportamento diferenciado em relação aos demais dicalcogenetos estudados. A reação de sais de índio(I) com os compostos de telúrio conduzem a extrusão de telúrio e a obtenção de diaril teluretos.

O trabalho desenvolvido, além de apresentar novas metodologias sintéticas, discute as generalidades e limitações dos calcogenolatos de índio nos diferentes sistemas investigados.

Palavras-chave: fenilcalcogenolatos de índio(III), hidrocalcogenação Markovnikov, organil fenilcalcogenetos, hidroxisselenetos, extrusão de telúrio.

ABSTRACT

PhD Thesis on Chemistry
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

Study on the reactivity of Indium(III) Benzenechalcogenolates

AUTHOR: LIÉRSO BORGES DE CASTRO

ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Date and Place: Santa Maria, March 2nd 2011.

Indium(III) benzenechalcogenolates (chalcogen = sulfur, selenium) prepared from elemental indium and diphenyl dichalcogenide provide an alternative synthetic route to produce carbon-chalcogen bonds. These compounds promote the regioselective hydrochalcogenation of terminal aminoalkynes to produce the Markovnikov adducts; provide a practical method to prepare organyl phenyl chalcogenides from organyl halides; and their reaction with vinylarenes in aqueous media produces the respective β -hydroxy selenides.

Ditellurides present a different performance compared to others studied dichalcogenides. Indium(I) salts react with tellurium compounds and through extrusion of one tellurium atom produce diaryl tellurides.

This work presents new synthetic methodologies and discusses the general aspects and limitations of indium chalcogenolates in the different systems investigated.

Key words: indium(III) benzenechalcogenolates, Markovnikov hydrochalcogenation, organyl phenyl chalcogenides, β -hydroxy selenides, extrusion of tellurium.

LISTA DE ABREVIATURAS

δ	deslocamento químico
ax.	posição axial
CCD	cromatografia em camada delgada
d	dubleto
DCE	1,2-dicloroetano
dd	duplo dubleto
dt	duplo tripleto
eq.	posição equatorial
<i>i</i> -PrOH	<i>iso</i> -propanol
m	multipleto
<i>Mes</i>	mesitol (2',4',6'-trimetil-fenil)
p.f.	ponto de fusão
py	piridina
q	quarteto
qui	quinteto
s	singleto
sex	sexteto
t	tripleto
2D-NOE	<i>2D Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Inserção oxidativa de haletos de índio(I)	04
Esquema 2. Intermediário-chave na inserção de InX em haletos de alquila	04
Esquema 3. Inserção de InX em dicalcogenetos orgânicos	05
Esquema 4. Reações do $XIn(EPh)_2$ com substratos orgânicos	15
Esquema 5. Mecanismo proposto para a abertura de aziridinas	16
Esquema 6. Hidrocalcogenação de alquinóis	17
Esquema 7. Hidrosselenação Markovnikov de alquinos terminais	18
Esquema 8. Mecanismo proposto para a hidrosselenação Markovnikov de alquinos terminais ...	18
Esquema 9. Processo radicalar de disselenação do fenilacetileno promovida por InBr	19
Esquema 10. Estudo das reações envolvendo calcogenolatos de índio	21
Esquema 11. Reação paralela de formação do 1,2-bis(selenofenil)-etano	25
Esquema 12. Formação do acetileto de índio	25
Esquema 13. Captura do acetileto de índio	26
Esquema 14. Hidrocalcogenação do 1-decino promovida por $In(EPh)_3$ na presença de Et_3N	26
Esquema 15. Proposta para a reação de alquinilaminas com $In(EPh)_3$	27
Esquema 16. Mecanismo proposto para a formação de organil fenilcalcogenetos	36
Esquema 17. Reação competitiva entre brometo de alila e brometo de butila	37
Esquema 18. Disselenação de estirenos promovida por InBr	38
Esquema 19. Hidroxisselenação do α -metil-estireno promovida por $In(SePh)_3$	39
Esquema 20. Proposta para a formação do β -hidroxisseleneto	41
Esquema 21. Reações envolvendo brometo de índio(I) e compostos de telúrio	44
Esquema 22. Mecanismo proposto para a reação de obtenção de diaril diteluretos	45
Esquema 23. Captura do $InBr_3$ gerado na reação de síntese de diaril diteluretos	46
Esquema 24. Mecanismo proposto para a extrusão do telúrio	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina do polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ hexa-coordenado	09
Figura 2. Estrutura cristalina do polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ penta-coordenado	10
Figura 3. Estruturas dos compostos $\text{In}[\text{S}(2',4',6'\text{-}t\text{-butil-C}_6\text{H}_2)]_3$ e $\text{In}[\text{Se}(2',4',6'\text{-}t\text{-butil-C}_6\text{H}_2)]_3$	11
Figura 4. Estrutura do composto $[\text{RIn}(\text{TeAr})_2]_2$, $[\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4]$	12
Figura 5. Estrutura do composto $[\text{Mes}_2\text{In}(\text{TePh})_2]_2$	12
Figura 6. Representação da estrutura de alguns adutos contendo ariltiolatos de índio(III)	14
Figura 7. Espectro de RMN ^1H do produto (2'e) em CDCl_3 a 400 MHz	29
Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do produto (2'e) em CDCl_3 a 100 MHz	29
Figura 9. Espectro de RMN ^1H do produto (3'e) em CDCl_3 a 400 MHz	30
Figura 10. Espectro de RMN 2D-NOE do produto (3'e) em CDCl_3 a 400 MHz	31
Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C do produto (3'e) em CDCl_3 a 100 MHz	32
Figura 12. Espectro de RMN ^1H do produto (10b) em CDCl_3 a 400 MHz	42
Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C do produto (10b) em CDCl_3 a 100 MHz	43
Figura 14. Estrutura do $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$ (composto 14b)	48
Figura 15. Estrutura do $(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$ (composto 14e)	48
Figura 16. Sistema para preparação do InBr_3	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as formas triclinica e monoclinica do $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$	10
Tabela 2: Otimização das condições reacionais para hidrosselenação da <i>N</i> -prop-2-inil-4-morfolina	22
Tabela 3: Investigação da reação de hidrocalcogenação Markovnikov de alquinilaminas por $\text{In}(\text{EPh})_3$	23
Tabela 4: Preparação “ <i>one pot</i> ” de organil fenilcalcogenetos	33
Tabela 5: Otimização das condições reacionais para reação com o α -metil-estireno	39
Tabela 6: Hidroxisselenação de estirenos promovida por InBr	40
Tabela 7: Preparação de diaril diteluretos a partir dos trialetos de ariltelúrio(IV)	45
Tabela 8: Obtenção de diaril teluretos e de dibrometos de diariltelúrio(IV)	47
Tabela 9: Dados cristalográficos e refinamento estrutural de $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$ e $(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.1 Introdução.....	2
1.2 Objetivos.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Arilcalcogenolatos de Índio(III).....	8
2.2 Aplicações Sintéticas de Calcogenolatos de Índio(III)	13
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
3.1 Hidrocalcogenação de Alquinilaminas	22
3.1.1 Produto Vinílico Disselenado (3'e)	25
3.1.2 Mecanismo Proposto para a Hidrosselenação de Alquinilaminas	27
3.1.3 Caracterização dos Compostos Obtidos	28
3.2 Síntese de Organil Fenilcalcogenetos	33
3.2.1 Mecanismo Proposto para a Formação de Organil Fenilcalcogenetos	35
3.3 Síntese de β -Hidroxisselenetos	38
3.3.1 Reação de Hidroxisselenação de Estirenos.....	38
3.3.2 Caracterização dos Compostos Obtidos	42
3.4 Reações de Brometo de Índio(I) com Compostos de Telúrio	44
3.4.1 Síntese de Diaril Diteluretos.....	44
3.4.2 Síntese de Diaril Teluretos	46
3.4.3 Síntese dos Dibrometos de Diariltelúrio(IV)	48
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	52
4.1 Materiais e Métodos.....	52
4.1.1 Solventes e Reagentes	52
4.1.2 Métodos de Caracterização dos Produtos	52
4.1.2.1 Ressonância Magnética Nuclear.....	52
4.1.2.2 Análise Elementar	53
4.1.2.3 Análise por Difração de raios X.....	53
4.1.2.4 Medida dos Pontos de Fusão.....	54
4.2 Procedimentos Experimentais	54
4.2.1 Preparação de Brometo de Índio(I)	54
4.2.2 Preparação do Fenilselenolato de Índio(III).....	55
4.2.3 Preparação do Fenilsulfeto de Índio(III)	56

4.2.4	Preparação de Alquinilaminas.....	56
4.2.5	Hidrocalcogenação Markovnikov de Alquinilaminas.....	57
4.2.6	Obtenção do <i>E</i> -[2,3-Bis(selenofenil)- <i>N</i> -prop-2-enil]-4-morfolina (3'e)	61
4.2.7	Obtenção do [3,3-Dideuterio-2-(selenofenil)- <i>N</i> -prop-2-enil]-4-morfolina ...	61
4.2.8	Reação de Hidrocalcogenação Markovnikov do 1-Decino	62
4.2.9	Preparação de Organil Fenilcalcogenetos	63
4.2.10	Síntese de Estirenos Substituídos.....	69
4.2.11	Hidroxisselenação de Estirenos	70
4.2.12	Síntese de Trialetos de Ariltelúrio(IV).....	72
4.2.13	Inserção Oxidativa de InBr em Trialetos de Ariltelúrio(IV).....	72
4.2.14	Obtenção de Diaril Teluretos via Extrusão de Telúrio Promovida por InBr	74
4.2.15	Síntese de Dibrometos de Diariltelúrio(IV)	76
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	79
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
7	ANEXO: Espectros de RMN dos Compostos Sintetizados	86

CAPÍTULO 1. Introdução e Objetivos

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Índio (In) é um dos elementos que compõem o grupo 13 da Tabela Periódica junto ao Boro (B), Alumínio (Al), Gálio (Ga) e Tálho (Tl). Possui massa atômica igual a 114,8 u e número atômico 49, o que lhe confere configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$. Foi descoberto por Ferdinand Reich e Theodor Richter em 1863 junto a minas de zinco. Apresenta uma abundância semelhante à prata (aproximadamente 0,075 ppm da crosta terrestre) sendo também encontrado junto à minas de ferro, chumbo e cobre. Sua extração e consumo estão diretamente relacionados à sua utilização na confecção de telas de cristal líquido (LCD) e na indústria de fotocondutores. O Canadá destaca-se como o principal produtor mundial de índio.

Índio é um metal maleável e apresenta um baixo ponto de fusão (156°C). A principal entrada na Química de Índio é a utilização de seus haletos. O metal em seu estado elementar é prontamente oxidado por halogênios aos correspondentes trialetos, InX_3 (X = Cl, Br, I), segundo a Equação 1.



O tricloreto e o tribrometo de índio são preparados passando um fluxo de cloro (ou bromo) gasoso sobre o elemento metálico fundido. O iodeto de índio(III) é obtido pela reação dos elementos, sob refluxo em solventes aromáticos. Devido à sensibilidade à umidade, estes sais devem ser manipulados sob atmosfera inerte. Já os haletos de índio(I), InX , são sintetizados pela redução dos correspondentes trialetos com índio metálico nas quantidades estequiométricas adequadas em ampola selada. Estes compostos são sensíveis à oxidação e insolúveis em solventes orgânicos.

Durante muitos anos, o interesse no índio resumiu-se ao estudo da Química de Coordenação de compostos inorgânicos em seus três estados de oxidação (+I, +II,+III) e também no estudo de alguns compostos organometálicos de índio(III), que

eram utilizados quase que exclusivamente como precursores na preparação de materiais semicondutores (tipo III-V e tipo III-VI).

A partir do ano de 1988, com a publicação dos estudos de Araki e colaboradores, descrevendo o acoplamento entre α -bromo-ésteres¹ e haletos alílicos² com compostos carbonílicos empregando índio metálico para a formação de β -hidróxi-ésteres e álcoois homoalílicos, respectivamente, desenvolveu-se um especial interesse sobre este metal, resultando numa série de procedimentos envolvendo índio a partir de seu estado elementar, relatados na literatura.^{3,4} Alia-se a isto, o fato que estas reações podem ser perfeitamente conduzidas em meio aquoso, atendendo o crescente anseio por metodologias mais baratas e seguras do ponto de vista ambiental.

As peculiaridades deste metal e a associação com as vantagens do uso da água como solvente contribuíram para o aumento do interesse em processos mediados por índio. Os sais de índio(III) também estão sendo extensivamente usados como ácidos de Lewis em inúmeras reações catalíticas,^{5,6,7} conquistando destaque no arsenal de reagentes utilizados em Química Preparativa.

Apesar do grande interesse em aplicações de índio metálico e de sais de índio(III), a química de índio em seu mais baixo estado de oxidação (+I) permanece pouco investigada. As principais razões encontram-se na dificuldade de preparação destes compostos e também na instabilidade termodinâmica que os compostos de índio(I) apresentam em solução, perante a desproporção para índio metálico e índio(III)⁸, Equação 2.



A estrutura de Lewis dos compostos de índio(I) apresenta um par de elétrons isolado no orbital s do metal, sugerindo a possibilidade do índio atuar como uma

¹ Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *Synthetic Commun.* **1988**, *18*, 453.

² Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1831.

³ Podlech, J.; Maier, T. C. *Synthesis* **2003**, *5*, 633.

⁴ Kargbo, R. B.; Cook, G. R. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1287.

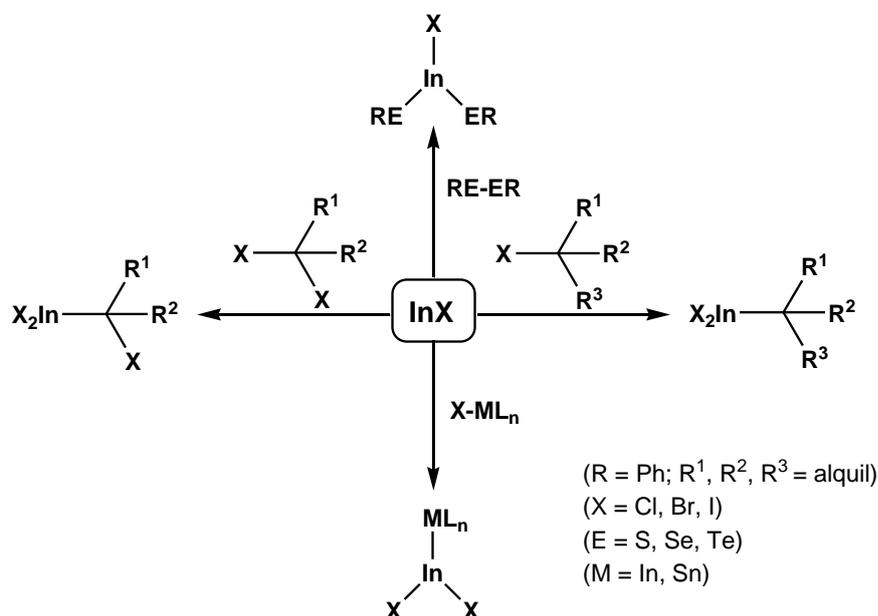
⁵ Fringuelli, F.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1661.

⁶ Frost, C. G.; Hartley, J. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, *1*, 1.

⁷ Yadav, J. S.; Antony, A.; George, J.; Reddy, B. V. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 591.

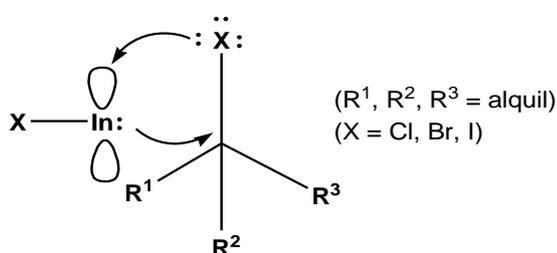
⁸ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1999**.

base de Lewis. A reação característica destes compostos é a inserção oxidativa em ligações selecionadas para produzir os correspondentes derivados de índio(III), conforme representação do Esquema 1.



Esquema 1. Inserção oxidativa de haletos de índio(I).

Compostos bimetálicos contendo a ligação In-M são preparados pela inserção de haletos de índio(I) na ligação metal-halogênio dos correspondentes haletos metálicos.^{9,10} Dialetos de alquil-índio e derivados de α -haloalquil-índio(III) são obtidos pela inserção de InX em haletos, dialetos ou trialetos de alquila. No Esquema 2, está representado o intermediário-chave da reação. O InX atua simultaneamente como doador e aceptor de pares de elétrons.¹¹



Esquema 2. Intermediário-chave na inserção de InX em haletos de alquila.

⁹ Tuck, D. G.; Peppe, C. *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2893.

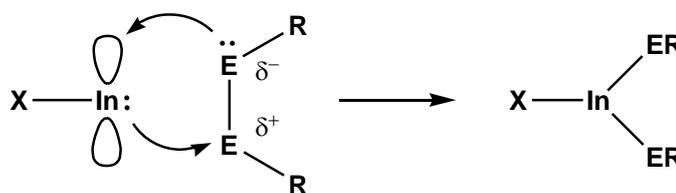
¹⁰ Tuck, D. G.; Annan, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 83.

¹¹ Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, 1, 227.

A literatura demonstra ainda, a possibilidade dos sais de índio(I) inserirem-se em ligações calcogênio-calcogênio de dicalcogenetos orgânicos (peróxidos, dissulfetos e disselenetos), representados por RE-ER.^{11,12}



Racionaliza-se esta reação por um modelo em que a formação da espécie de índio(III) necessariamente presume que o substrato atue tanto como doador como receptor de elétrons, conforme o Esquema 3.



Esquema 3. Inserção de InX em dicalcogenetos orgânicos.¹²

Apesar da proposta ter coerência, não há provas do mecanismo e a suposição da transferência concertada do par de elétrons está baseada principalmente na falta de uma melhor descrição para este processo. Todavia, não se deve descartar a possibilidade da ocorrência de um mecanismo radicalar.

Os organocalcogenolatos de índio(III), formados no processo, atuam como eficientes fontes de nucleófilos organilcalcogenolatos em reações orgânicas com potencial para serem aplicados na síntese de compostos calcogenados e, também, na solução de problemas relacionados à régio e à estereoquímica de calcogenetos vinílicos substituídos, caracterizando-se como importantes intermediários sintéticos.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo descrever novas metodologias de síntese, explorando as potencialidades dos compostos de índio atuarem como eficientes promotores de reações químicas envolvendo calcogenetos orgânicos.

¹² Tuck, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 269.

Serão relatados nesta tese, os estudos referentes ao emprego de fenilcalcogenolatos de índio(III), obtidos a partir da reação de difenil dicalcogenetos com haletos de índio(I), ou com índio metálico, como fontes de nucleófilos fenilcalcogenolato [EPh]. Mais especificamente, o alvo principal desta pesquisa é a investigação das propriedades e características reacionais dos arilcalcogenolatos de índio(III). Para tanto, buscou-se verificar o desempenho destes compostos em reações como:

- hidrocalcogenação regiosseletiva de Alquinilaminas;
- preparação de diorganil calcogenetos não simétricos;
- disselenação de estirenos; e
- o comportamento reacional de compostos de telúrio frente à haletos de índio(I).

Ao final do trabalho pretende-se coletar dados suficientes para o entendimento do papel dos compostos de índio nestes processos, o que possibilitará futuras investigações envolvendo estes materiais.

CAPÍTULO 2. Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho não possui o intuito de discutir todos os métodos e aspectos relacionados à formação e reatividade de calcogenetos orgânicos, uma vez que estes foram extensivamente revisados na literatura.^{13,14,15,16,17} Discutiremos aqui, as características dos calcogenolatos de índio(III), suas vantagens e limitações sintéticas no preparo de compostos organocalcogenados.

2.1 Arilcalcogenolatos de Índio(III)

Calcogenolatos de índio são reagentes potenciais para gerarem ligações carbono-calcogênio. Por muitos anos, o interesse na química destes compostos limitou-se ao seu emprego como precursores de materiais semicondutores do tipo In-E (onde E = calcogênio).¹⁸ Somente anos mais tarde, desponta o interesse nas aplicações em síntese orgânica.

Arilcalcogenolatos de índio(III), In(EAr)₃ (E = S; Se) podem ser preparados por meio de reação de oxidação do metal com diaril dicalcogenetos em solventes de alto ponto de ebulição, tais como tolueno e xileno (Equação 4); por processos redox; e/ou eletroquimicamente a partir do sacrifício de um eletrodo de índio.¹⁹



¹³ Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131.

¹⁴ Back, T. G. *Organoselenium Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

¹⁵ Wirth, T. *Organoselenium Chemistry – Modern Developments in Organic Synthesis. Top. Curr. Chem.* 208, Spring-Verlang, Heidelberg, **2000**.

¹⁶ Zeni, G.; Lüdtkke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1032.

¹⁷ Perin, G.; Lenardão, E. J.; Guimarães, J.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1277.

¹⁸ Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.

¹⁹ Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1045.

O composto $\text{In}(\text{SePh})_3$ teve sua estrutura polimérica determinada por difração de raios X em monocristal. O polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ cristaliza em duas formas polimórficas: a forma triclínica, que apresenta o centro metálico penta-coordenado ligado assimetricamente aos ligantes $[\text{SePh}]$, com geometria bipiramidal trigonal,²⁰ e a forma monoclínica, que contém o átomo de índio hexa-coordenado ligado simetricamente aos ligantes $[\text{SePh}]$, com geometria octaédrica.²¹

Annan e colaboradores isolaram o polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ na forma monoclínica. Na Figura 1 está representada a estrutura cristalina do composto, cristalizado em tolueno sob atmosfera de nitrogênio. O átomo de índio está coordenado a seis substituintes $[\text{SePh}]$ e apresenta geometria octaédrica. Nesta estrutura, todos os ligantes $[\text{SePh}]$ estão conectando átomos de índio em ponte μ_2 .

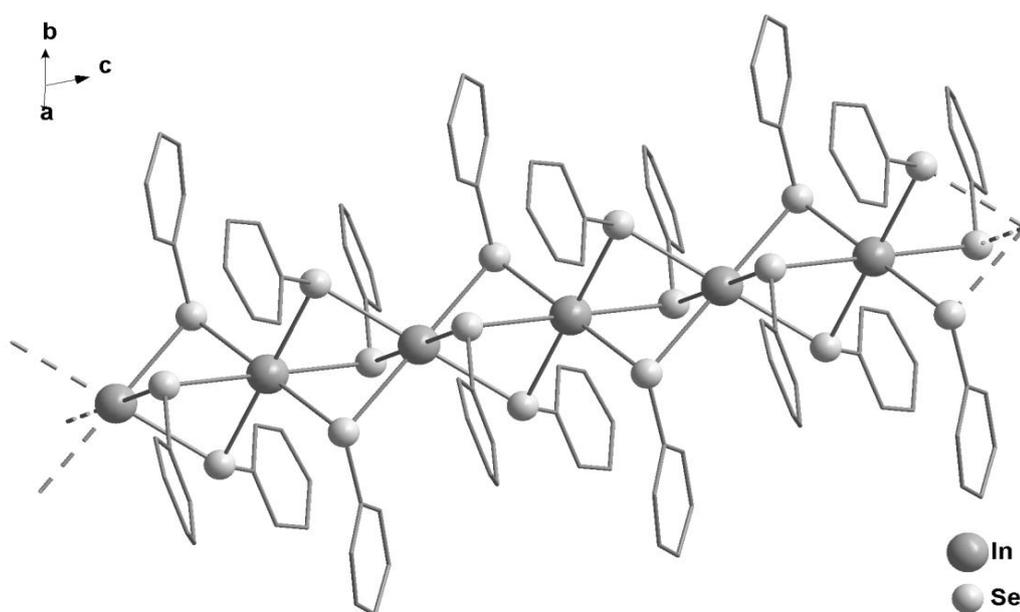


Figura 1. Estrutura cristalina do polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ hexa-coordenado.²¹

Kuchta e colaboradores isolaram o polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ na forma triclínica, cristalizado a partir da evaporação lenta de uma solução do $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ também em tolueno. Como pode ser observado na Figura 2, o átomo de índio está coordenado a cinco grupamentos $[\text{SePh}]$: três grupos $[\text{SePh}]$ em posição equatorial (um em

²⁰ Kuchta, M. C.; Rheingold, A. L.; Parkin, G. *New J. Chem.* **1999**, 23, 957.

²¹ Annan, T. A.; Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G.; Chadha, R. K. *Polyhedron* **1989**, 8, 865.

posição terminal e outros dois em ponte); e dois grupos [SePh] em posição axial, ambos em ponte.

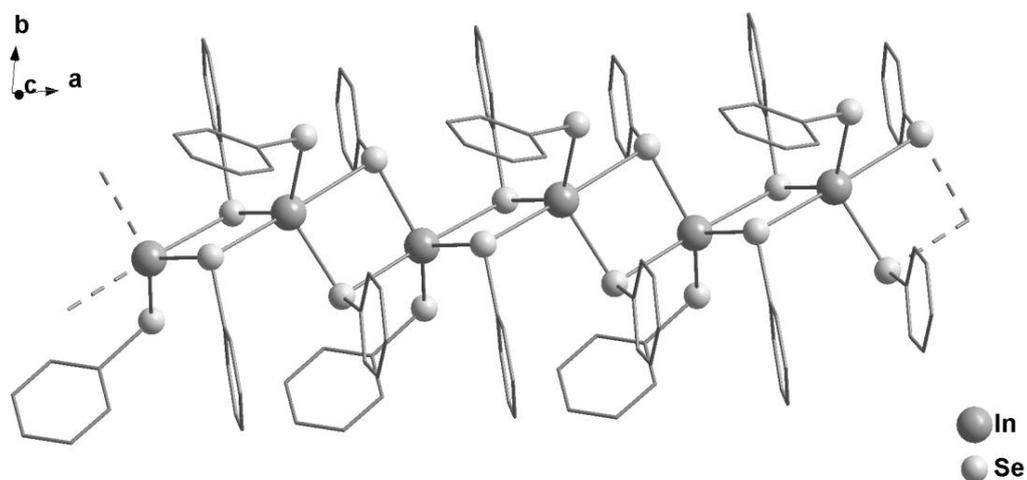


Figura 2. Estrutura cristalina do polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ penta-coordenado.²⁰

A Tabela 1 apresenta alguns dados comparativos entre a estrutura monoclinica (centro metálico hexa-coordenado) e a estrutura triclinica (centro metálico penta-coordenado) do polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$.

Tabela 1: Comparação entre as formas triclinica e monoclinica do $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$.

	Triclinica	Monoclinica
Grupo espacial	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Ordem/desordem	ordenada	desordenada
Geometria de coordenação	Bipirâmide trigonal	Octaédrica
Pontes [SePh]	assimétricas	simétricas
Interações:		
(In-SePh) terminal	2,56 Å	-
(In-SePh) em ponte	2,61 Å (eq.); 2,92 Å (ax.)	2,77 – 2,79 Å
distância In---In	3,94 Å	3,63 Å
Densidade calculada	2,09 g/cm ³	2,29 g/cm ³

Acredita-se que o respectivo composto de enxofre, $\text{In}(\text{SPh})_3$,²² também seja polimérico, embora sua estrutura não seja conhecida até o presente momento. No

²² Chadha, R. K.; Hayes, P. C.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 804.

entanto, o complexo análogo, o $\text{In}[\text{S}(2',4',6'\text{-}t\text{-butil-C}_6\text{H}_2)]_3$,²³ estericamente impedido e solúvel em solventes orgânicos, foi cristalizado e teve sua estrutura determinada por difração de raios X. O composto de selênio contendo o mesmo grupamento substituinte está representado à direita na Figura 3. Os compostos são isoestruturais, e a geometria em torno do centro metálico é trigonal plana.

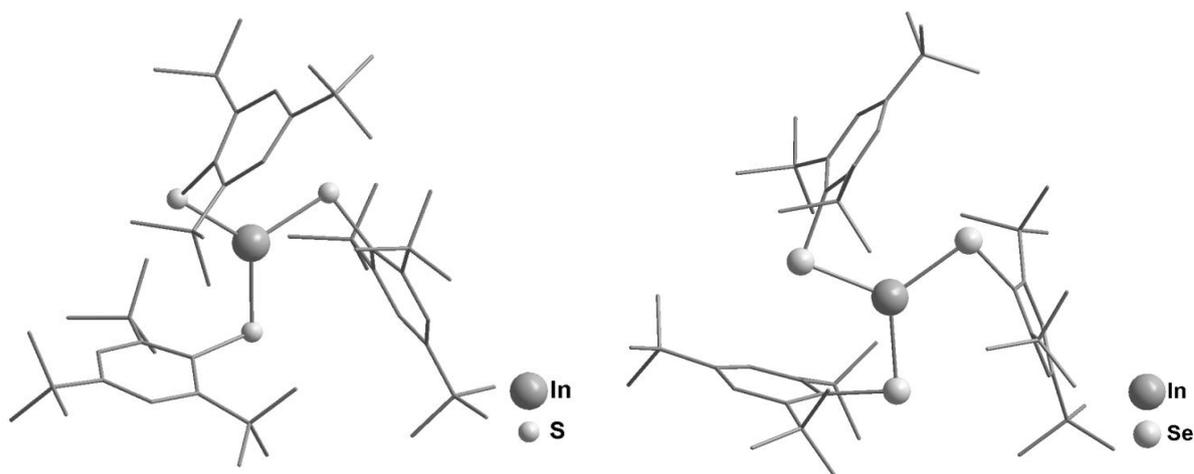


Figura 3. Estruturas dos compostos $\text{In}[\text{S}(2',4',6'\text{-}t\text{-butil-C}_6\text{H}_2)]_3$ (à esquerda) e $\text{In}[\text{Se}(2',4',6'\text{-}t\text{-butil-C}_6\text{H}_2)]_3$ (à direita).²³

Tris-ariltelurolos de índio, de fórmula $\text{In}(\text{TeAr})_3$, não apresentam descrição estrutural na literatura. O composto contendo telúrio com maior similaridade aos relatados anteriormente para enxofre e selênio é descrito por de Andrade e colaboradores.²⁴ Trata-se do composto $[\text{RIn}(\text{TeAr})_2]_2$, ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$), o qual foi sintetizado a partir da reação envolvendo o *cluster* $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ e o bis(*p*-toluol) ditelureto em *n*-hexano. A estrutura molecular do composto consiste na unidade dimérica de $[\text{RIn}(\text{TeAr})_2]$. O átomo de índio está ligado a um substituinte *p*-toluol telurolo e a um grupamento tris(trimetilsilil)metano, ocupando posições terminais. Outros dois grupos *p*-toluol telurolo encontram-se em ponte, formando a estrutura dimérica representada na Figura 4. Observa-se que a geometria em torno dos átomos metálicos é tetraédrica. O volume do grupamento $[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ favorece que os substituintes arila ligados ao telúrio posicionem-se no mesmo lado do plano In_2Te_2 , mantendo uma relação *cis* entre si.

²³ Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3478.

²⁴ Peppe, C.; de Andrade, F. M.; Uhl, W. J. *Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1918.

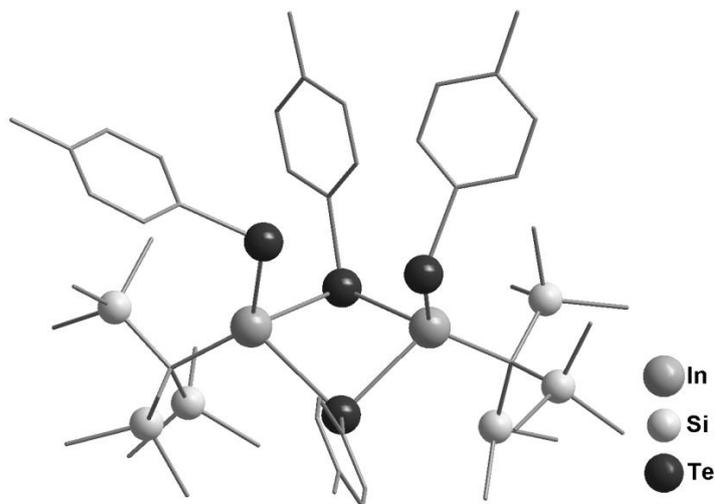


Figura 4. Estrutura do $[\text{RIn}(\text{TeAr})_2]_2$, ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$).²⁴

Da mesma forma, pode ser citada a estrutura isolada por Rahbarnoohi e colaboradores, o $[\text{Mes}_2\text{In}(\text{TePh})_2]_2$,²⁵ sintetizado em *n*-hexano. A Figura 5 apresenta a estrutura do composto, na qual se verifica os átomos de telúrio realizando ligações em ponte com os átomos de índio.

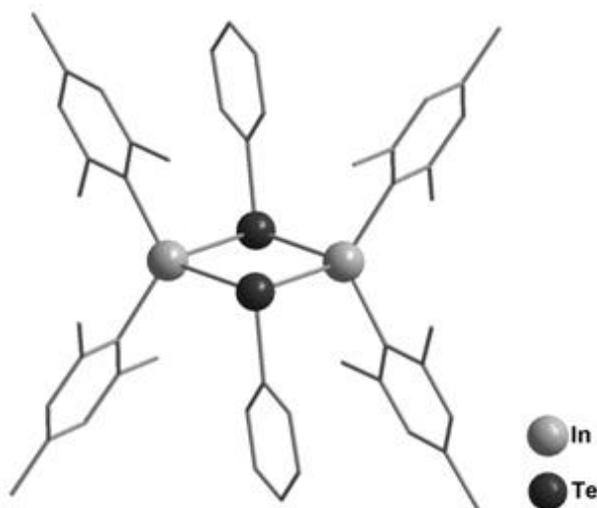


Figura 5. Estrutura cristalina do $[\text{Mes}_2\text{In}(\text{TePh})_2]_2$.²⁵

Diferentemente do composto representado na Figura 4, observa-se que no composto $[\text{Mes}_2\text{In}(\text{TePh})_2]_2$, os substituintes fenil ligados ao telúrio ocupam posições

²⁵ Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 502.

em lados opostos no plano In_2Te_2 . A geometria dos centros metálicos também é tetraédrica. Verifica-se nas estruturas de ambos os compostos (Figuras 4 e 5), que a presença de grupamentos volumosos ligados ao índio é fundamental para a estabilização e isolamento destes compostos.

2.2 Aplicações Sintéticas de Calcogenolatos de Índio(III)

Comum a todos os calcogenolatos de índio(III) relatados, é a existência da ligação índio(III)-calcogênio, constituída por um cátion duro, In(III) ,²⁶ e um ânion calcogenolato mole.^{27,28} Complexos envolvendo ácidos duros e bases moles possuem uma instabilidade termodinâmica intrínseca, o que sugere a possibilidade do ânion arilcalcogenolato ser usado eficientemente como nucleófilo em reações orgânicas para gerar novas ligações carbono-calcogênio.

Os calcogenolatos de índio(III) atuam eficientemente como ácidos de Lewis na formação de adutos estáveis com ligantes nitrogenados,^{19,21,22,29,30} fosforados,^{19,22,31} sulfóxidos²² e haletos.^{19,22} A coordenação de ligantes ao átomo de índio rompe com a estrutura polimérica característica dos tris-calcogenolatos de índio (calcogênio = S, Se), estabilizando a unidade monomérica e refletindo diretamente nas propriedades reacionais dos compostos.

Na Figura 6 estão representados alguns destes adutos derivados do tiolato de índio(III). Com exceção do aduto $[\text{In}(\text{SPh})_3 \text{py}_2]$ (**a**), na qual o índio apresenta geometria de coordenação bipirâmide trigonal, com os ligantes piridina ocupando posições axiais, todas as demais estruturas representadas (**b**, **c**, **d**) possuem geometria tetraédrica para o átomo central de índio.

²⁶ Harris, W. R.; Messori, L. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 237.

²⁷ Ho, T. -L. *Chem. Rev.* **1975**, 75, 1.

²⁸ Leverd, P. C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 229.

²⁹ Tuck, D. G.; Peppe, C. *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2798.

³⁰ Suh, S.; Hoffman, D. M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5823.

³¹ Briand, G. G.; Davidson, R. J.; Decken, A. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9914.

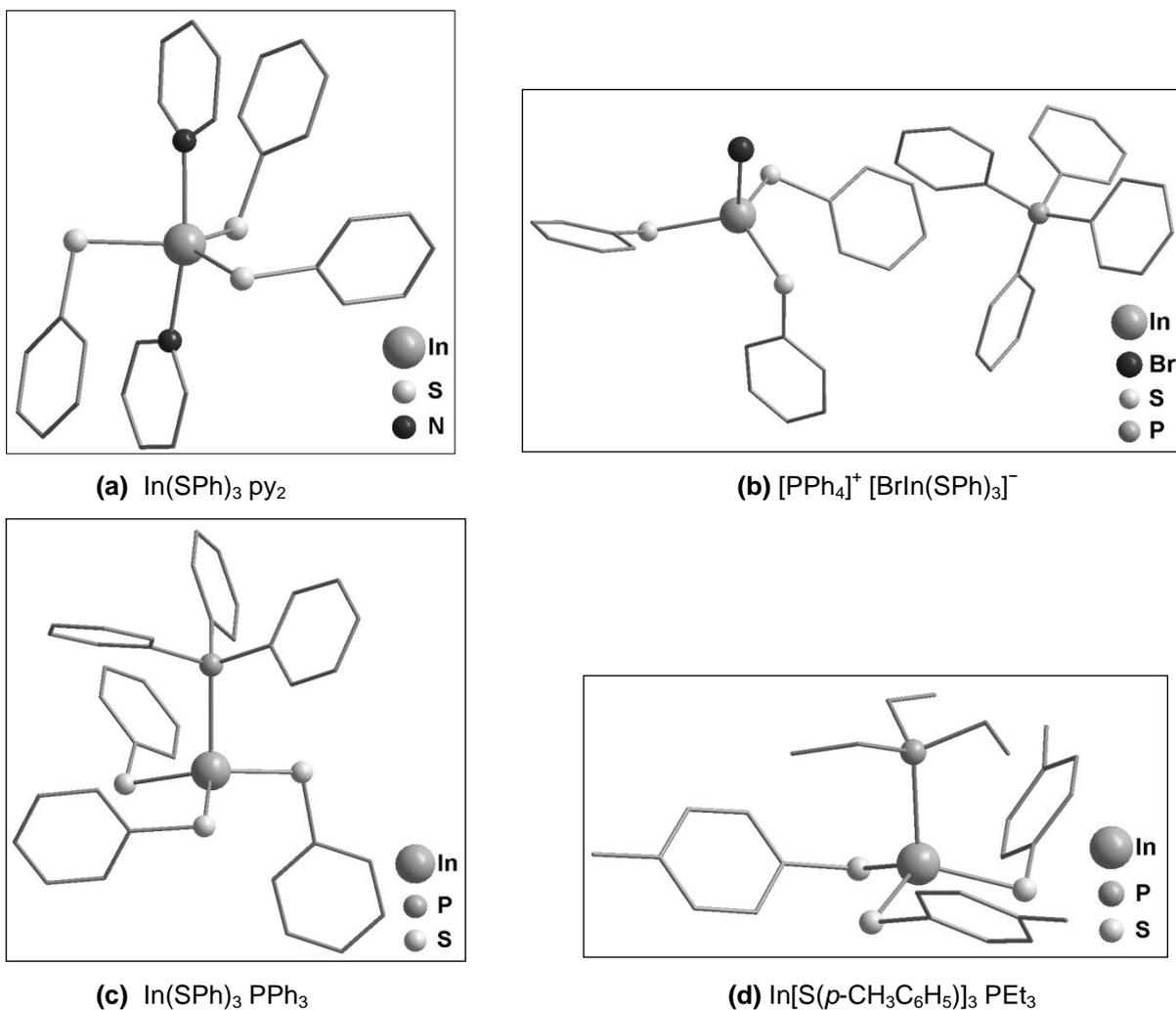
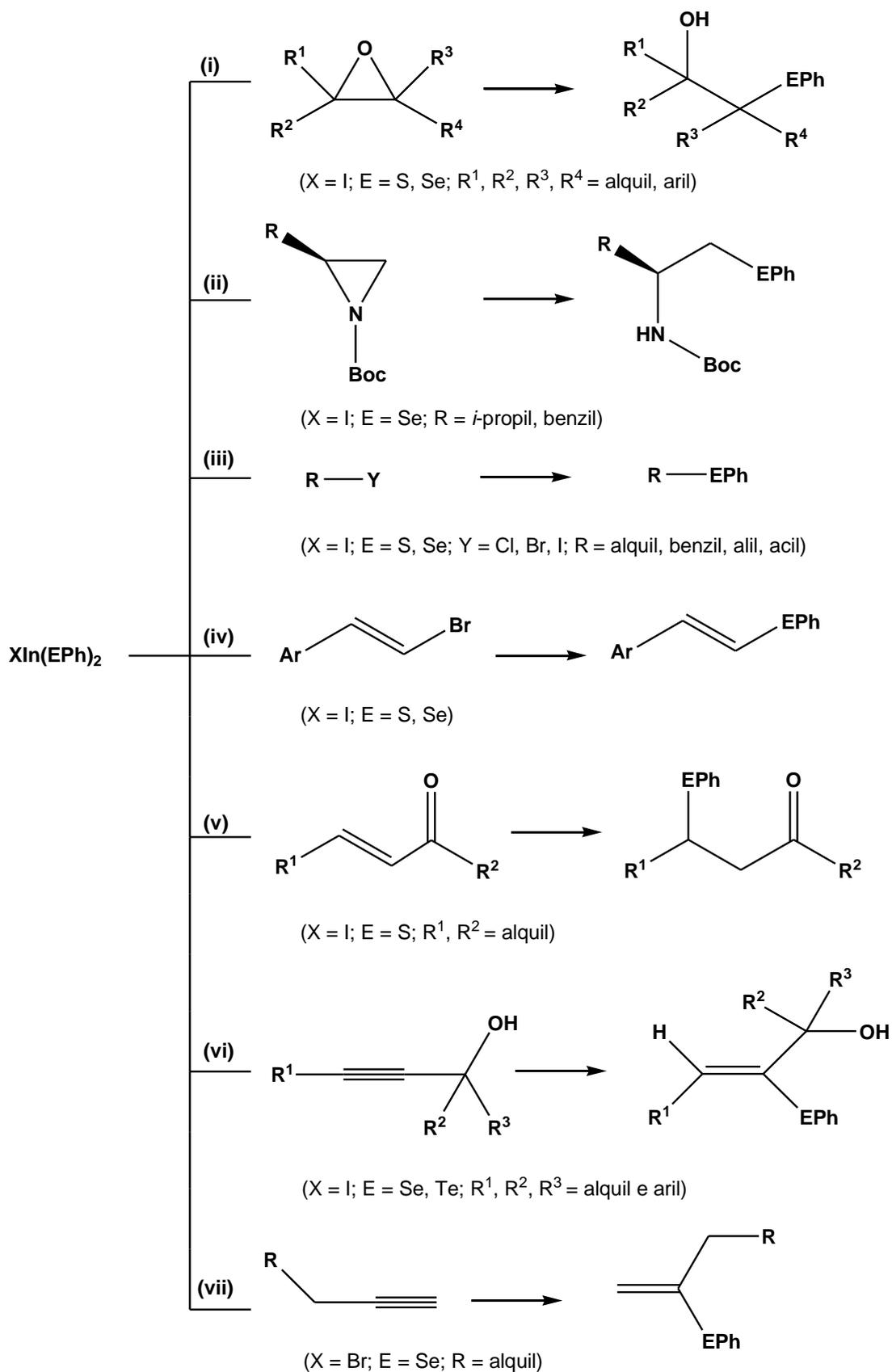


Figura 6. Representação da estrutura de alguns adutos contendo ariltiolatos de índio(III).

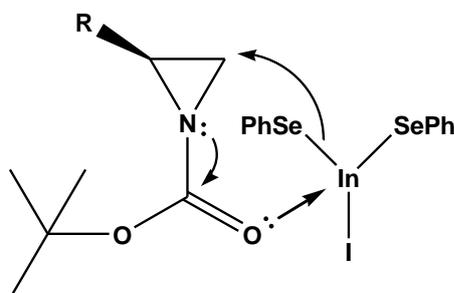
De maneira alternativa, podem ser gerados calcogenolatos de índio(III) pela inserção oxidativa de monoalatos de índio (InX) em ligações calcogênio-calcogênio de diorganil dicalcogenetos.²⁹ Estes compostos, $\text{XIn}(\text{EPh})_2$ (X = halogênio, E = calcogênio), apresentam propriedades semelhantes às relatadas para os compostos do tipo $\text{In}(\text{EPh})_3$. Entretanto, decompõem-se com maior facilidade quando expostos ao ar, especialmente os derivados de selênio. Decorrente destas características, vários estudos demonstraram a utilidade destes reagentes em diferentes transformações orgânicas. As espécies fenilcalcogenolato, $[\text{EPh}]$, ligadas ao índio(III), reagem com uma variedade de eletrófilos em solventes anidros (THF, CH_2Cl_2 , dioxano) e também em meio aquoso produzindo compostos orgânicos interessantes, ilustrados no Esquema 4.



Esquema 4. Reações do $XIn(EPh)_2$ com substratos orgânicos.

Em **(i)**, o $XIn(EPh)_2$, ($X = I$ e $E = S; Se$), promove a reação de abertura de anéis epóxidos, produzindo o correspondente β -hidroxicalcogeneto com rigorosa regioselectividade. O nucleófilo liga-se ao átomo de carbono menos impedido em epóxidos com substituintes alquílicos, e no carbono benzílico para derivados arílicos.^{32,33}

Na reação **(ii)**, o organilcalcogenolato de índio(III), ($X = I$ e $E = Se$), é empregado na abertura estereosseletiva de aziridinas protegidas, gerando a respectiva β -seleno-amina.³⁴ O ataque nucleofílico da espécie $[SePh]$ ocorre na posição menos impedida da aziridina, representada no Esquema 5. Os autores relatam ainda a importância da coordenação do oxigênio do grupo protetor ao átomo de índio no desencadeamento do processo reacional. Também é possível sintetizar derivados de selenocisteína segundo esta metodologia.



Esquema 5. Mecanismo proposto para a abertura de aziridinas.³⁴

Os compostos $XIn(EPh)_2$, ($X = I$ e $E = S; Se$), reagem com haletos orgânicos, $R-Y$ ($Y = Cl; Br; I$ e $R =$ alquil; benzil; alil; acil), conduzindo a formação dos respectivos diorganil calcogenetos não simétricos em **(iii)**. Por este protocolo, observa-se o aproveitamento total das espécies fenilcalcogenolato, e a geração do trialeto metálico ao término da reação.^{35,36}

O acoplamento com brometos vinílicos, reação **(iv)**, ocorre apenas na presença catalítica de 1,5 mol% do complexo $Pd(PPh_3)_4$.³⁷ Na ausência do haleto de

³² Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E. S.; Peppe, C. *Lett. Org. Chem.* **2004**, 1, 43.

³³ Ranu, B. C.; Mandal, T. *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 762.

³⁴ Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4305.

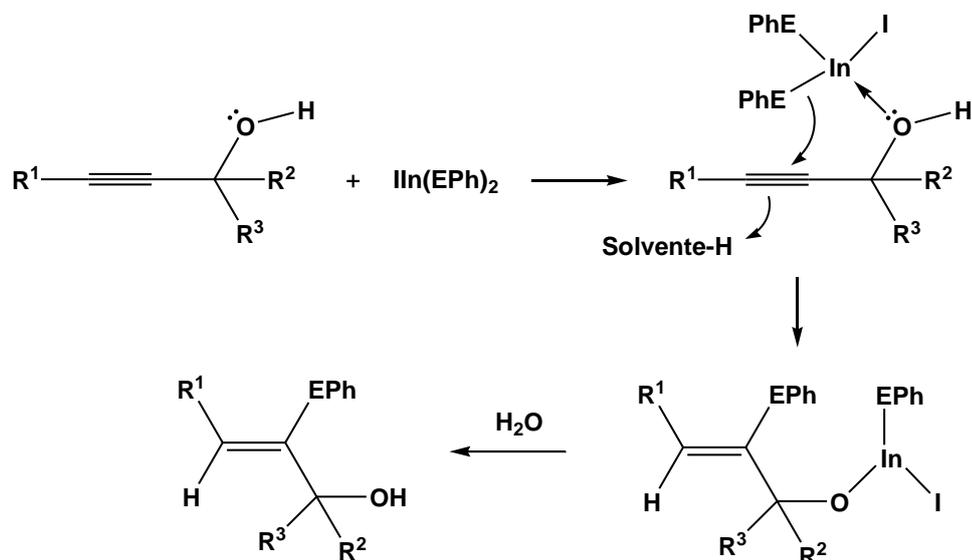
³⁵ Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org Lett.* **2003**, 5, 1439.

³⁶ Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5793.

³⁷ Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 423.

índio, a reação não é efetiva, assim como o aumento da quantidade de catalisador reduz a efetividade da reação. Já a reação de adição de Michael em enonas, **(v)**, foi observada somente para o composto $\text{In}(\text{SPh})_2$.³³

Em **(vi)**, $\text{In}(\text{EPh})_2$ (E = Se; Te) promovem a hidrocalcogenação de derivados de 2-alquino, em meio anidro. A reação conduz ao produto de hidrocalcogenação Markovnikov com rigoroso controle régio e estereoquímico, que corresponde a uma adição *anti* dos constituintes do calcogenol na ligação tripla.^{38,39} O mecanismo sugerido à reação (Esquema 6) propõe a formação de um aduto, oriundo da coordenação do alquino ao composto de índio, que promove a adição dos constituintes do calcogenol na tripla ligação, estereosseletivamente, gerando o produto *Z* de adição Markovnikov.



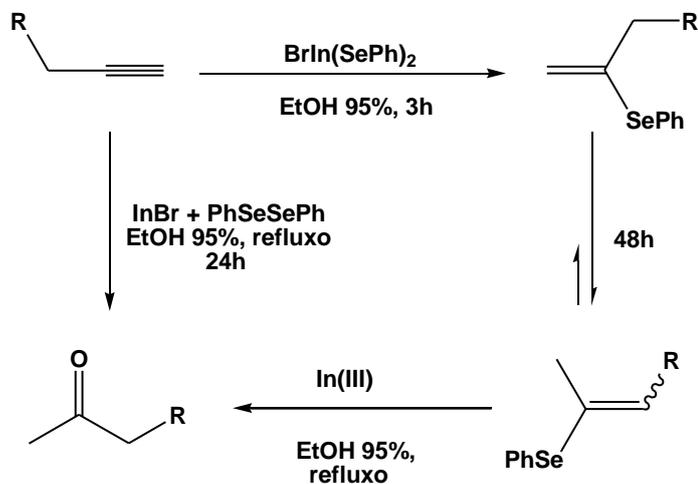
Esquema 6. Hidrocalcogenação de alquinois.^{38,39}

O fenilcalcogenolato de índio(III), obtido a partir da inserção de haletos de índio(I) em difenil dicalcogenetos, não apresentou qualquer sinal de reação com alquinos alifáticos terminais em meio anidro, sugerindo a grande importância da coordenação do grupo hidroxila ao composto metálico para o processamento da reação. Todavia, a reação **(vii)**, conduzida em meio aquoso, envolvendo o composto

³⁸ Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; de Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7921.

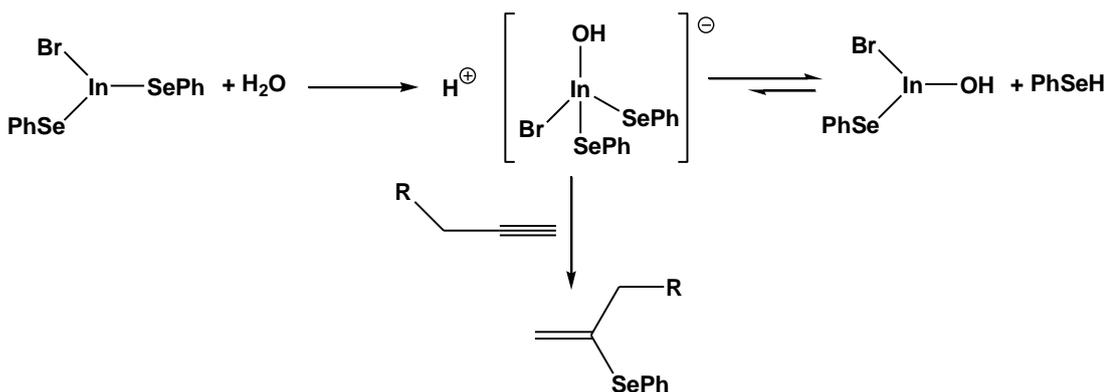
³⁹ Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.

$\text{BrIn}(\text{SePh})_2$, levou à hidrosselenação de alquinos terminais seguido da hidratação para as respectivas metil-cetonas, conforme o Esquema 7.⁴⁰



Esquema 7. Hidrosselenação Markovnikov de alquinos terminais.⁴⁰

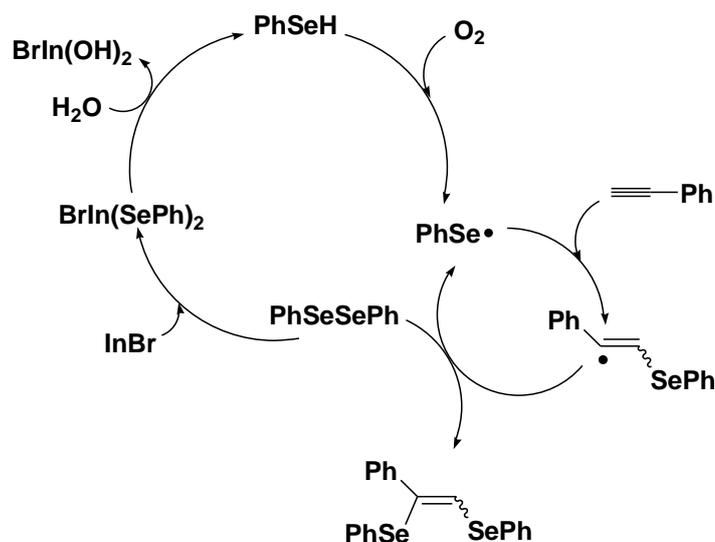
A reatividade do $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ é explicada em termos do equilíbrio envolvendo a espécie de índio(III) e o benzenoselenol gerado pela hidrólise do aduto em meio aquoso. O par iônico seria o responsável pelo processo de hidrosselenação Markovnikov do alquino terminal, segundo o Esquema 8.



Esquema 8. Mecanismo proposto para a hidrosselenação Markovnikov de alquinos terminais.⁴⁰

A segunda espécie presente no equilíbrio seria responsável pela disselenação do fenilacetileno, conforme mecanismo radicalar proposto no Esquema 9.

⁴⁰ Peppe, C.; Lang, E. S.; Ledesma, G. N.; de Castro, L. B.; Barros, O. S. D., Mello, P. D. *Synlett* **2005**, 3091.



Esquema 9. Processo radicalar de disselenação do fenilacetileno promovida por InBr.⁴⁰

A reação de hidrosselenação Markovnikov de alquinos, promovida por compostos de índio, surge como alternativa às metodologias que empregam metais de transição (Pd^{2+} , Pd^0 , Pt^0).^{41,42,43}

A hidroteluração de alquinos, visando à formação de teluretos vinílicos, não é observada ao realizar a reação com difenil ditelureto e o haleto de índio. Este fato conduz à necessidade de uma nova investigação, sendo os resultados coletados a partir deste estudo apresentados nesta tese.

Tendo em vista os protocolos expostos e as contribuições de nosso grupo para o desenvolvimento da química de calcogenolatos de índio, acredita-se ter acumulado experiência suficiente para propor novas metodologias e sugerir mecanismos que satisfaçam as observações experimentais que serão discutidas nos próximos tópicos.

⁴¹ Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K. -I.; Ryu, I.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5525.

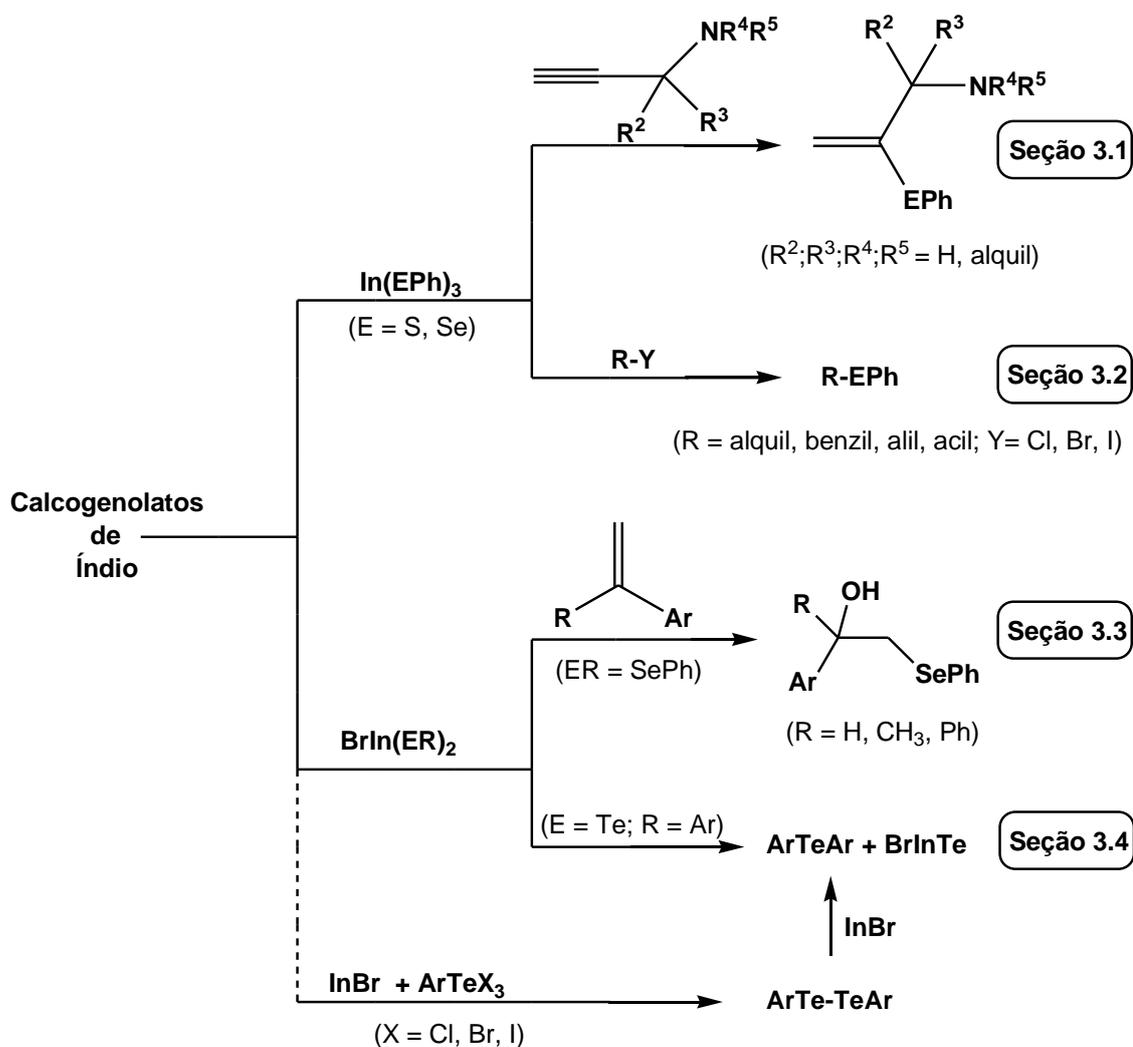
⁴² Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P. *Russian J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1475.

⁴³ Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162.

CAPÍTULO 3. Resultados e Discussão

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste capítulo serão apresentados os dados coletados na elaboração de novas metodologias sintéticas explorando os calcogenolatos de índio. O Esquema 10 apresenta, resumidamente, os resultados obtidos neste trabalho.



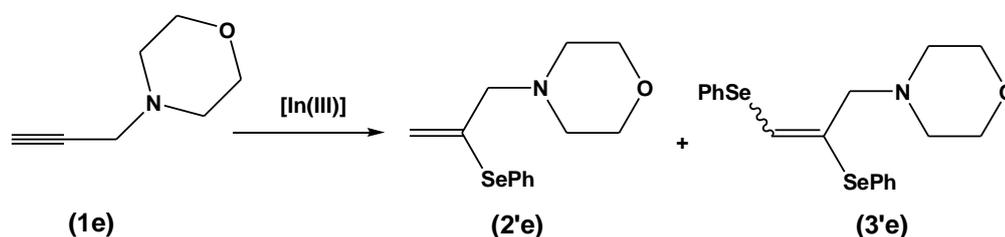
Esquema 10. Estudo das reações envolvendo calcogenolatos de índio.

Planejou-se estudar as propriedades químicas de calcogenolatos de índio aplicados à síntese de calcogenetos orgânicos na busca de processos seletivos. Porém, durante a investigação de reações envolvendo compostos de índio e difenil dicalcogenetos (calcogênio = S; Se; Te), uma discussão tornou-se pertinente: qual seria a razão para a diferença de reatividade dos compostos de telúrio quando comparados aos análogos de enxofre e selênio. A análise dos resultados que seguem servirão de base para esta e outras discussões.

3.1 Hidrocalcogenação de Alquinilaminas

Com intuito de promover a hidrosselenação Markovnikov de aminas propargílicas empregando compostos de índio, investigou-se a reação da amina propargílica terciária (*N*-prop-2-inil-4-morfolina) com diferentes espécies de fenilcalcogenolatos de índio(III) gerados “*in situ*” ou preparados previamente em solventes variados. Os dados coletados nestes experimentos compõem a Tabela 2.

Tabela 2: Otimização das condições reacionais para hidrosselenação da *N*-prop-2-inil-4-morfolina.



	[In(III)]	Solvente	Condições	Rendimento de 2'e : 3'e (%)
1	In(SePh) ₂	CH ₂ Cl ₂	40°C, 24 h	0:0
2	In(SePh) ₂	EtOH 95%	78°C, 24 h	0:0
3	BrIn(SePh) ₂	CH ₂ Cl ₂	40°C, 24 h	10:0
4	BrIn(SePh) ₂	EtOH 95%	78°C, 12 h	0:0
5	In(SePh) ₃ ^a	EtOH 95%	78°C, 18 h	25:0
6	In(SePh) ₃ ^a	CH ₂ Cl ₂	40°C, 12 h	55:0
7	In(SePh) ₃ ^a	DCE	83°C, 12 h	75:7
8	In(SePh) ₃ ^a	DCE/ <i>i</i> -PrOH (20:1)	83°C, 6 h	87:0
9	In(SePh) ₃ ^b	DCE/ <i>i</i> -PrOH (20:1)	83°C, 6 h	89:0

^a preparado “*in situ*” a partir de índio metálico e PhSe-SePh.

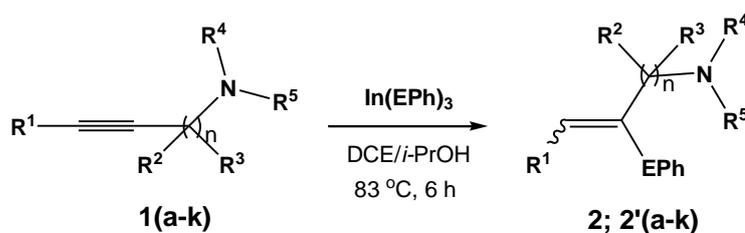
^b preparado previamente.

Ao empregar $XIn(SePh)_2$, com $X = Br$ e I , a reação demonstrou-se ineficiente (experimentos 1-4). Embora não se tenha investigado devidamente as razões de tal fracasso no emprego de $XIn(SePh)_2$, assumiu-se que a formação de um sal de amônio, inibiria o processo reacional. Este sal é gerado durante a formação do acetileto de índio, conforme será discutido na proposta de mecanismo. Neste

sentido, investigou-se a possibilidade de usar outra fonte nucleofílica de [SePh]. Optou-se em empregar o fenilselenolato de índio(III), $\text{In}(\text{SePh})_3$, por este composto conter a ligação In-Se e ser livre da presença de haletos.

O tris(fenilselenolato) de índio pode ser preparado refluxando o metal e o difenil disseleneto em solventes aromáticos.¹⁹ Optou-se por gerá-lo em solventes de menor ponto de ebulição (experimentos 5 - 8, Tabela 2), nos quais é possível realizar a seqüência da reação de hidrocalcogenação da amina propargílica “*in situ*”. Nos experimentos 5, 6 e 7 foi observada a formação do calcogeneto vinílico de adição Markovnikov (**2'e**), embora em pequenos rendimentos, ou ainda contaminados com o produto vinílico disselenado (**3'e**). Já os experimentos 8 e 9 da Tabela 2 foram realizados em 1,2-dicloroetano e na presença de uma fonte prótica (*iso*-propanol) com a finalidade de impedir a formação do produto disselenado e obter melhores rendimentos do produto (**2'e**). Estabelecidas as condições reacionais e o melhor solvente, 1,2-dicloroetano/*iso*-propanol (20:1), partiu-se para investigação das generalidades e limitações das reações de hidrocalcogenação Markovnikov de alquinilaminas, promovidas por $\text{In}(\text{EPh})_3$, (E = S; Se). Adotou-se as condições do experimento 9 e os resultados obtidos estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3: Investigação da reação de hidrocalcogenação Markovnikov de alquinilaminas promovida por $\text{In}(\text{EPh})_3$.



	Produto	E	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	n	Rendimento (%)
1 ^a	2a	S	H	H	H	H	H	1	62
2 ^a	2'a	Se	H	H	H	H	H	1	65
3	2b	S	H	H	H	Ts	H	1	67 ^b
4	2'b	Se	H	H	H	Ts	H	1	75
5 ^a	2c	S	H	H	H	CH ₃	H	1	62
6 ^a	2'c	Se	H	H	H	CH ₃	H	1	46
7	2d	S	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1	72
8	2'd	Se	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1	57

	Produto	E	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	n	Rendimento (%)
9	2e	S	H	H	H	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		1	90
10	2'e	Se	H	H	H	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		1	89
11	2f	S	H	H	H	-(CH ₂) ₅ -		1	76
12	2'f	Se	H	H	H	-(CH ₂) ₅ -		1	74
13	2g	S	H	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		1	20
14	2'g	Se	H	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		1	17
15	2h	S	H	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		1	0
16	2'h	Se	H	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		1	0
17	2i	S	H	H	H	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		2	0
18	2'i	Se	H	H	H	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		2	0 ^c
19	2j	S	H	H	H	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		3	36 ^d
20	2'j	Se	H	H	H	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -		3	38 ^d
21	2k	S	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1	0
22	2'k	Se	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1	0

^a reação conduzida a 40°C.

^b mais 27% do produto secundário [2,2-bis(tiofenil)-*N*-propil]-(4'-metil-fenil)-sulfonamida.

^c formação de 62% do 1,2-bis(selenofenil)-etano.

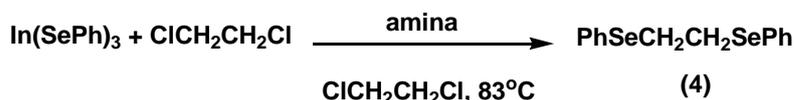
^d 24 h de reação.

A primeira observação relevante foi a existência de uma diferença significativa entre o enxofre e o selênio no desempenho da reação investigada, a favor do primeiro. Verificou-se, ainda, que a reatividade possui dependência direta do substrato empregado. Aminas propargílicas terminais (**1a-f**) formam os calcogenetos vinílicos de adição Markovnikov com bons rendimentos. As reações envolvendo alquilaminas contendo ligações triplas internas (formação dos produtos **2k** e **2'k**) não são observadas.

O grau de substituição do carbono propargílico das aminas estudadas afeta significativamente os rendimentos reacionais. Aminas contendo carbono propargílico secundário apresentam rendimentos baixíssimos dos produtos **2g** e **2'g**, ao passo que os produtos **2h** e **2'h** (carbono propargílico terciário) não são obtidos.

Aminas não propargílicas utilizadas neste estudo não reagem com o In(EPh)₃, ou produzem apenas pequenos rendimentos (**2j** e **2'j**), quando comparados com os demais derivados propargílicos empregados. Observou-se que ao estender o tempo de reação para 24 horas em refluxo, ocorre a reação paralela do In(SePh)₃ com o

solvente, produzindo o 1,2-bis(selenofenil)-etano com rendimento de 62%, baseado no aproveitamento dos três equivalentes [SePh] ligados ao índio. Observação similar é realizada ao reagir o $\text{In}(\text{SePh})_3$ em 1,2-dicloroetano e na presença de trietilamina (Et_3N), como demonstrado no Esquema 11.

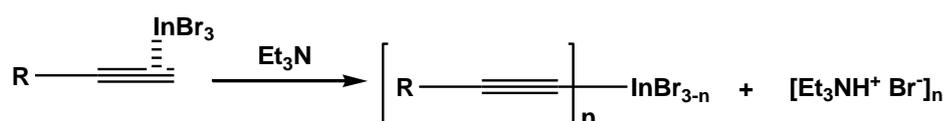


Esquema 11. Reação paralela de formação do 1,2-bis(selenofenil)-etano.

Este fato sugere que há uma reação paralela entre a alquinilamina e o solvente, formando o derivado quaternário de amônio no meio de reação e tornando o 1,2-dicloroetano suscetível a reação com o nucleófilo fenilselenolato. Este sal de amônio deve ser o responsável por restringir, ou mesmo impedir, a eficiência da reação de hidrocalcogenação. Para o composto $\text{In}(\text{SPh})_3$, não se observou a reação paralela com o 1,2-dicloroetano.

3.1.1 Produto Vinílico Disselenado (**3'e**)

Após realizar o escopo do trabalho referente à hidrocalcogenação Markovnikov de alquinilaminas, restava investigar a origem do produto disselenado (**3'e**), detectado durante o processo de otimização (experimento 7 da Tabela 2). Assumiu-se que o composto disselenado resultaria da reação do difenil disseleneto e a espécie acetileto de índio formada no meio de reação. A formação do acetileto de índio foi proposta na literatura para a reação de sais de índio(III), InBr_3 , com alquinos na presença de aminas capazes de capturar o próton acetilênico, conforme o Esquema 12.^{44,45}

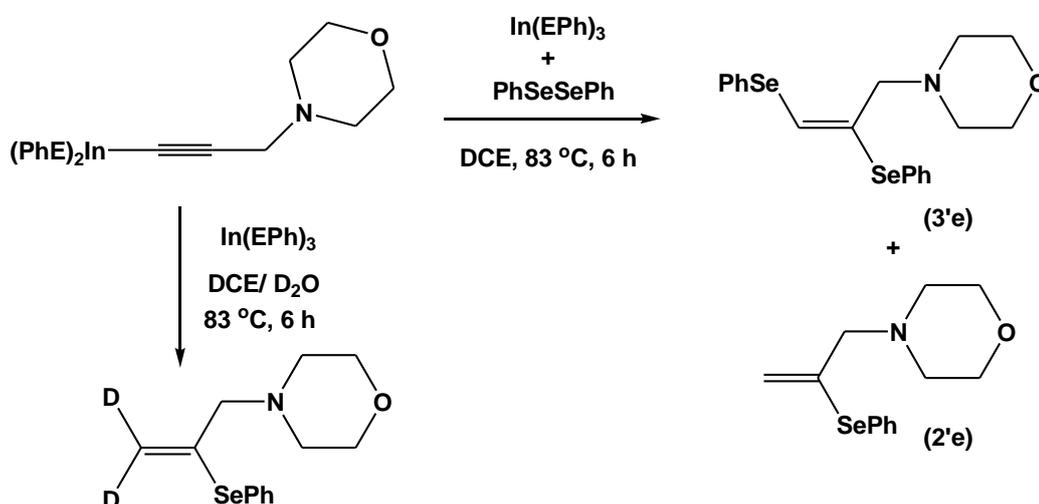


Esquema 12. Formação do acetileto de índio.⁴⁵

⁴⁴ Sakai, N.; Hirasawa, M.; Konakahara, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4171.

⁴⁵ Sakai, N.; Kanada, R.; Hirasawa, M.; Konakahara, T. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9298.

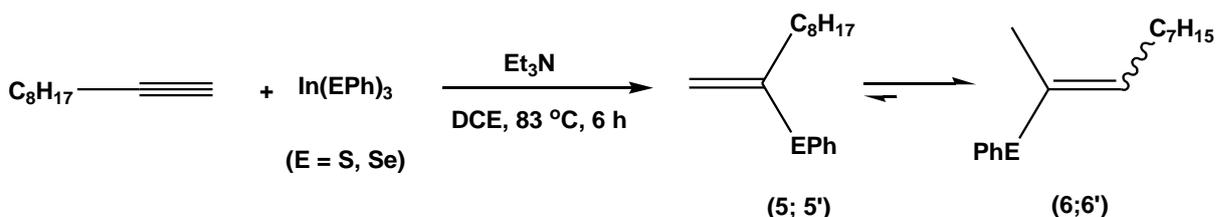
Os experimentos descritos no Esquema 13 apóiam esta proposição. O acetileno de índio, gerado “*in situ*”, foi capturado por dois diferentes eletrófilos: o difenil disseleneto (PhSeSePh) e a água deuterada (D₂O).



Esquema 13. Captura do acetileno de índio.

Ao empregar D₂O, produziu-se 80% do seleneto vinílico, sendo 83% di-deuterado. Na reação do PhSeSePh com o acetileno de índio em 1,2-dicloroetano anidro, obteve-se 53% de rendimento do produto vinílico *E* disselenado (**3'e**) puro, isolado junto com 24% do seleneto vinílico (**2'e**).

Para obter um conhecimento mais amplo a respeito da reatividade dos calcogenolatos de índio(III) frente a alquinos, examinou-se a reação destes com *n*-decino em 1,2-dicloroetano e sob atmosfera de N₂. Ambos os compostos, de enxofre e selênio, falharam na reação mesmo depois de prolongado tempo de refluxo. Todavia, ao realizar o experimento adicionando trietilamina (Et₃N), observou-se a hidrocalcogenação Markovnikov do alquino, seguida da isomerização para o calcogeneto vinílico interno (Esquema 14).

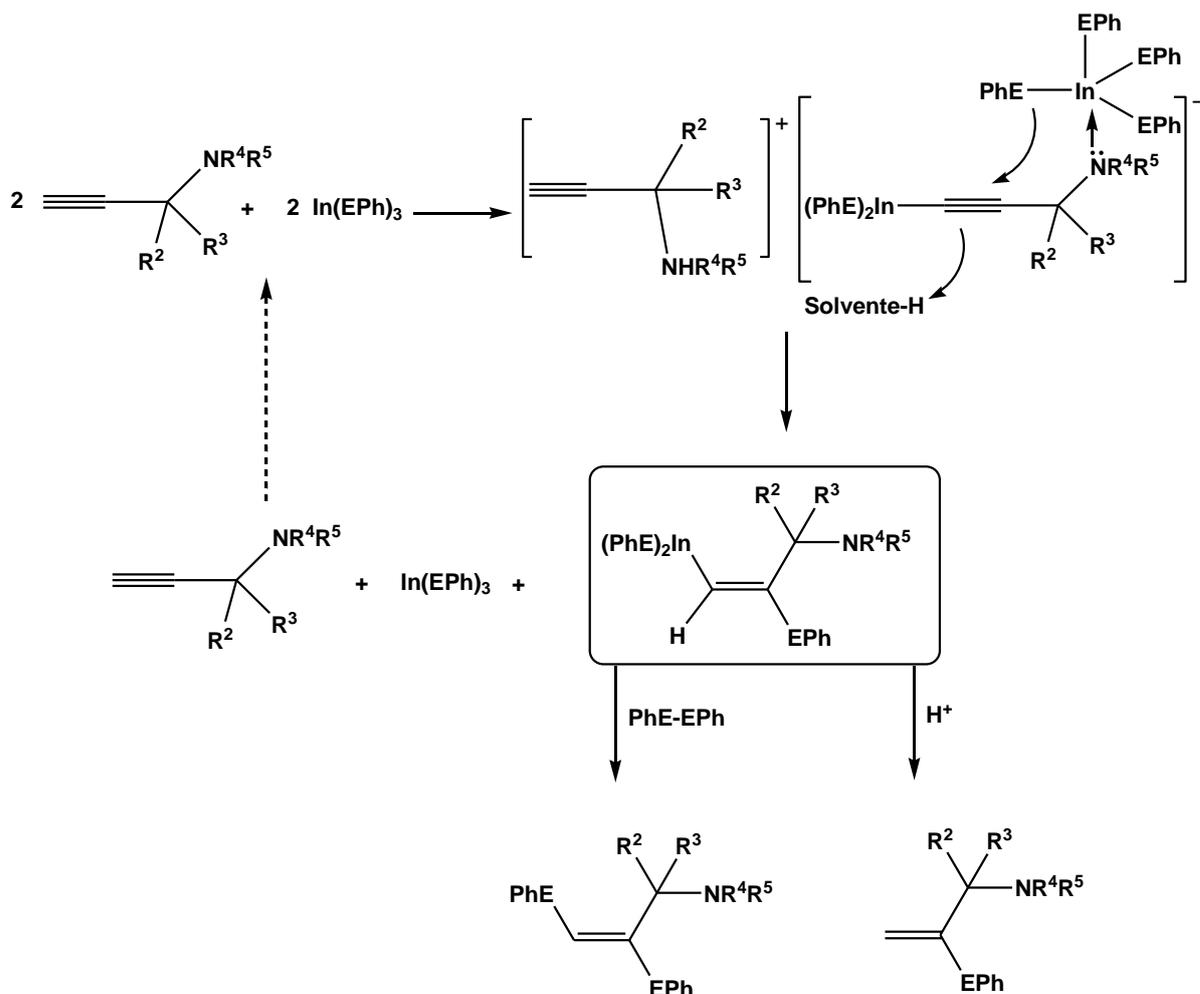


Esquema 14. Hidrocalcogenação do 1-decino promovida por In(EPh)₃ na presença de Et₃N.

Para o composto contendo enxofre, obteve-se rendimento de 56% do composto vinílico interno (**6**), resultante da isomerização do aduto Markovnikov (**5**). A reação com o composto de selênio formou 60% de uma mistura de isômeros (1:1) dos selenetos vinílicos (**5'** e **6'**). Tais experimentos evidenciaram a necessidade de uma espécie básica no meio de reação para o sucesso da metodologia.

3.1.2 Mecanismo Proposto para a Hidrosselenação de Alquinilaminas

Embora o mecanismo de hidrocalcogenação de aminas propargílicas ainda seja incerto, há uma série de fatos experimentais que apóiam um esboço preliminar do que ocorre na reação. O Esquema 15 ilustra uma proposta de mecanismo em acordo com as observações experimentais.



Esquema 15. Proposta para a reação de alquinilaminas com $\text{In}(\text{EPh})_3$.

A reação sugere a formação de um intermediário de acetileto de índio, fato que pode ser sustentado por observações experimentais: a captura do acetileto de índio por dois diferentes eletrófilos (D_2O e $PhSeSePh$); a falta de reatividade de substratos contendo triplas internas; e a necessidade da trietilamina para promover a reação de hidrosselenação do 1-decino. Apóiam esta proposição, a ineficácia dos complexos mistos de índio contendo ligantes fenilcalcogenolato e haletos, os $XIn(EPh)_2$ ($E = Se$; $X = Br, I$), resultantes da precipitação de um sal de amônio no meio de reação durante a geração do acetileto de índio.

A coordenação da alquilamina ao centro metálico do $In(EPh)_3$, por meio do átomo de nitrogênio, seria a responsável pela liberação do nucleófilo fenilcalcogenolato para o ataque à tripla. Sustenta esta hipótese, o fato dos baixos rendimentos e a total ineficiência da reação, observados no emprego de substratos contendo carbonos propargílicos secundários e terciários, respectivamente.

3.1.3 Caracterização dos Compostos Obtidos

As estruturas de todos os calcogenetos vinílicos obtidos foram determinadas por espectroscopia de RMN (1H e ^{13}C). Para exemplificar, serão discutidos os espectros de RMN de 1H e de ^{13}C dos compostos 2-[(selenofenil)-*N*-prop-2-enil]-4-morfolina (**2'e**) e *E*-[2,3-Bis-(selenofenil)-*N*-prop-2-enil]-4-morfolina (**3'e**). Os demais espectros são descritos na seção experimental e poderão ser visualizados no anexo.

Os calcogenetos vinílicos de adição Markovnikov obtidos neste trabalho possuem um padrão espectral muito semelhante. A principal característica dos espectros de RMN de 1H são os sinais identificados na forma de dois singletos (C e C') com deslocamentos químicos em torno de 5,5 ppm e 4,8 ppm, relativos ao pico residual do TMS (0,0 ppm), referentes aos hidrogênios vinílicos terminais, Figura 7. Os hidrogênios aromáticos do grupamento fenila desdobram-se em dois multipletos (A e B) centrados em 7,5 ppm e 7,2 ppm. Os hidrogênios alílicos apresentam-se na forma de um singlete (E) com deslocamento químico em torno de 3,1 ppm. Os hidrogênios pertencentes ao substituinte da amina, apresentam-se na forma de dois tripletos largos localizados em torno de 3,6 ppm e 2,4 ppm ($J = 4,5$ Hz), referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 6 (D), e aos carbonos 3 e 5 (F) da estrutura do heterociclo, respectivamente.

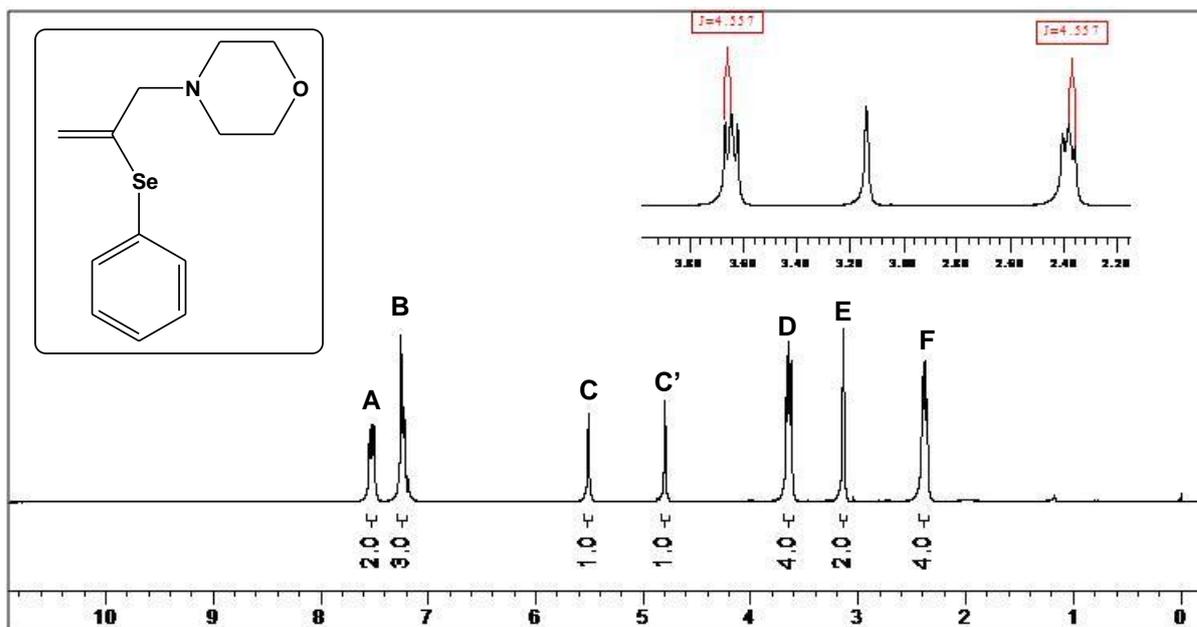


Figura 7. Espectro de RMN ^1H do produto (2'e) em CDCl_3 a 400 MHz.

O espectro de RMN ^{13}C , Figura 8, confirma a estrutura do composto. Observa-se a presença de apenas 9 sinais devido a equivalência de alguns dos átomos de carbono existentes na estrutura. Quatro sinais na região de aromáticos, com deslocamentos químicos de 136 a 128 ppm (região expandida), relativos ao sinal central do CDCl_3 (77,0 ppm). Os carbonos vinílicos apresentam deslocamentos químicos em torno de 142 ppm e 114 ppm, referentes aos carbonos vinílicos interno e terminal, respectivamente. Os demais carbonos do composto apresentam deslocamentos químicos em torno de 66, 65 e 53 ppm.

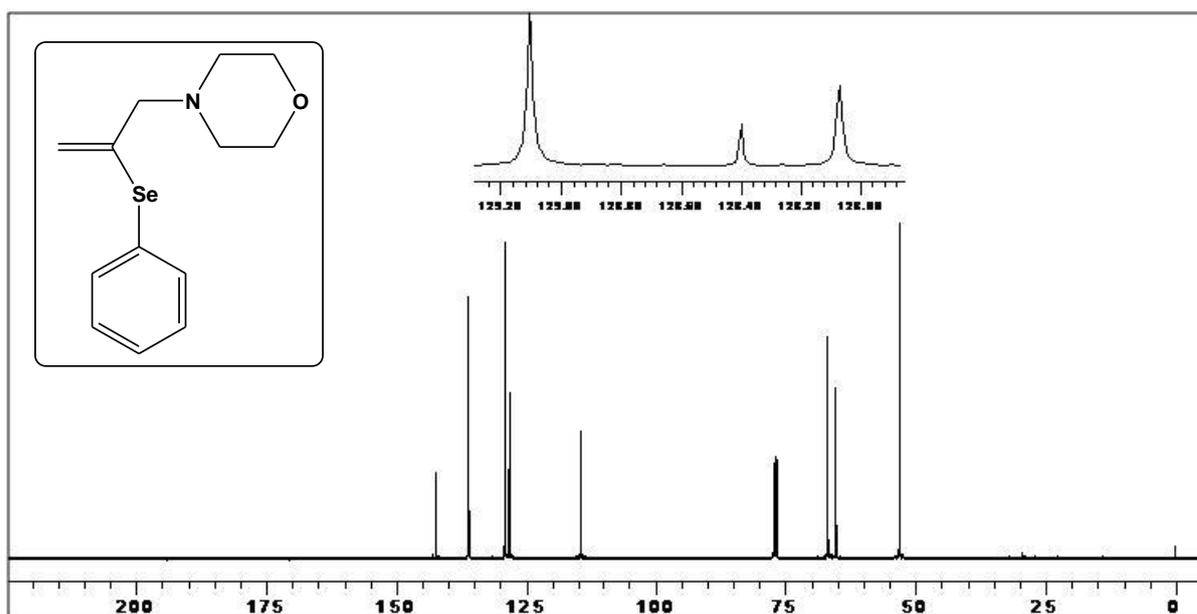


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do produto (2'e) em CDCl_3 a 100 MHz.

O produto vinílico disselenado (**3'e**) apresenta no espectro de RMN ^1H (Figura 9) um singlete a 6,67 ppm (A), relativo ao pico residual do TMS (0,0 ppm), referente ao hidrogênio vinílico. Os hidrogênios aromáticos apresentam-se na forma de multipletos com seus deslocamentos químicos na região compreendida entre 7,48 e 7,18 ppm, totalizando 10 hidrogênios, conforme demonstra a expansão. Em 3,22 ppm observa-se um singlete (C) referente aos hidrogênios alílicos. Os hidrogênios que pertencem ao heterociclo (4-morfolina), devido à equivalência na cadeia cíclica, apresentam-se na forma de dois tripletos largos localizados em torno de 3,67 ppm e 2,42 ppm ($J = 4,65$ Hz) referente aos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 6 (B), e aos carbonos 3 e 5 (D) da estrutura do heterociclo, respectivamente.

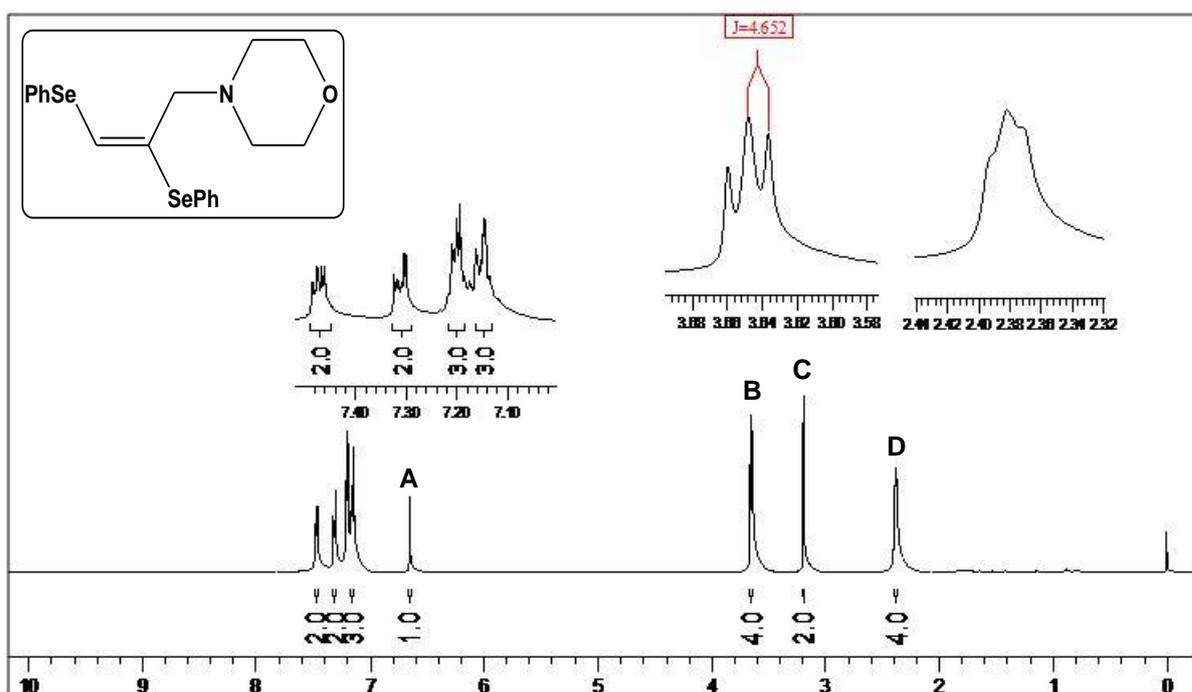


Figura 9. Espectro de RMN ^1H do produto (**3'e**) em CDCl_3 a 400 MHz.

No espectro 2D-NOE, representado na Figura 10, realizado com a finalidade de identificar a qual dos isômeros corresponde o produto isolado, nenhum efeito envolvendo o singlete a 6,67 ppm é observado. Este resultado indica, portanto, a presença do isômero vinílico *E*, com os substituintes [SePh] ocupando posições *trans* um em relação ao outro.

região, entre 134,33 e 123,81 (conforme expansão), relativos ao sinal central do CDCl_3 (77,0 ppm). Os demais carbonos presentes na estrutura do composto são visualizados a 66,80; 63,23 e 52,97 ppm, conforme indica a Figura 11. É possível visualizar a presença de satélites nos sinais dos carbonos vinílicos, relativo ao acoplamento com o ^{77}Se , de abundância natural de 7,5%.

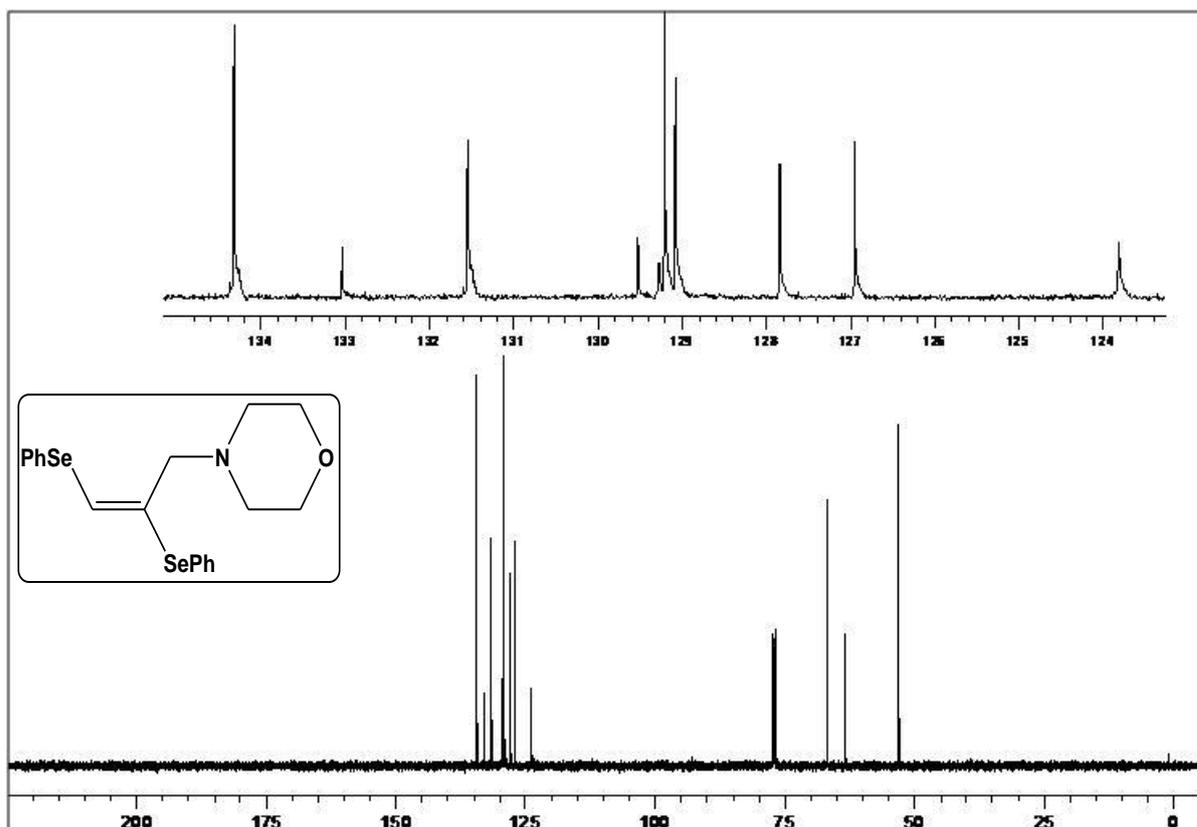
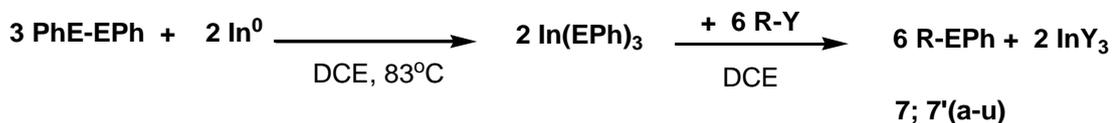


Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C do produto (3'e) em CDCl_3 a 100 MHz.

3.2 Síntese de Organil Fenilcalcogenetos

A partir do momento que se observou a falta de reatividade dos compostos do tipo $XIn(EPh)_2$ na reação de hidrocalcogenação de aminas propargílicas, criou-se a necessidade de explorar um pouco mais as potencialidades dos tris(fenilcalcogenolatos) de índio, $In(EPh)_3$. Para obter uma melhor compreensão sobre a reatividade destes materiais, investigou-se seu comportamento frente à haletos orgânicos, representados por R-Y. Os resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Preparação “one pot” de organil fenilcalcogenetos.



	R-Y	E	Produto	T (°C)	Tempo	Rendimento (%)
1	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Cl	S	7a	83	20 h	n.r.
2	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Cl	Se	7'a	83	20 h	n.r.
3	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	S	7b	83	20 h	65
4	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	Se	7'b	83	12 h	54
5	<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	S	7b	83	20 h	56
6	<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	Se	7'b	83	12 h	55
7	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ Br	S	7c	83	20 h	83
8	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ Br	Se	7'c	83	6 h	78
9	Br(CH ₂) ₁₀ Br	S	7d	83	16 h	80
10	Br(CH ₂) ₁₀ Br	Se	7'd	83	6 h	80
11	Br(CH ₂) ₅ Br	S	7e	83	20 h	54
12	Br(CH ₂) ₅ Br	Se	7'e	83	6 h	57
13	I(CH ₂) ₃ I	S	7f	83	48 h	n.r.
14	I(CH ₂) ₃ I	Se	7'f	83	18 h	60
15	Br(CH ₂) ₂ Br	S	7g	83	48 h	n.r.
16	Br(CH ₂) ₂ Br	Se	7'g	83	48 h	n.r.
17	CH ₂ I ₂	S	7h	83	48 h	n.r.
18	CH ₂ I ₂	Se	7'h	83	24 h	n.r.
19	CH ₃ CH(Br)C ₂ H ₅	S	7i	83	24 h	traços
20	CH ₃ CH(Br)C ₂ H ₅	Se	7'i	83	6 h	25 ^a
21	C ₆ H ₁₁ Br ^b	S	7j	83	20 h	n.r.
22	C ₆ H ₁₁ Br ^b	Se	7'j	83	18 h	n.r. ^a

	R-Y	E	Produto	T (°C)	Tempo	Rendimento (%)
23	(CH ₃) ₃ CBr	S	7k	25	3 min	44
24	(CH ₃) ₃ CBr	Se	7'k	25	3 min	68
25	PhCH ₂ Br	S	7l	25	3 min	90
26	PhCH ₂ Br	Se	7'l	25	3 min	87
27	PhCH(CH ₃)Br	S	7m	25	3 min	95
28	PhCH(CH ₃)Br	Se	7'm	25	3 min	87
29	H ₂ C=CHCH ₂ Br	S	7n	25	3 min	75
30	H ₂ C=CHCH ₂ Br	Se	7'n	25	3 min	80
31	Z+E-CH ₃ HC=CHCH ₂ Br	S	7o	25	3 min	69
32	Z+E-CH ₃ HC=CHCH ₂ Br	Se	7'o	25	3 min	94
33	E-PhHC=CHCH ₂ Br	S	7p	25	3 min	54
34	E-PhHC=CHCH ₂ Br	Se	7'p	25	3 min	49
35	H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Br	S	7q	25	3 min	73
36	H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Br	Se	7'q	25	3 min	88
37	CH ₃ COCl	S	7r	25	3 min	66
38	CH ₃ COCl	Se	7'r	25	3 min	62
39	PhCOCl	S	7s	25	3 min	89
40	PhCOCl	Se	7's	25	3 min	87
41	C ₂ H ₅ OC(O)CH ₂ Br	S	7t	83	24 h	50
42	C ₂ H ₅ OC(O)CH ₂ Br	Se	7't	83	24 h	80
43	PhC(O)CH ₂ Br	S	7u	83	24 h	78
44	PhC(O)CH ₂ Br	Se	7'u	83	24 h	n.r.

^a mais 0,83 mmol de PhSe-CH₂(CH₂)₂CH₂-SePh por 1 mmol de índio.

^b brometo de ciclohexila.

n.r. = não reage.

Na seção anterior, descreveu-se a obtenção de In(EPh)₃ a partir da reação de índio metálico e dicalcogenetos. Os compostos gerados mostraram-se eficientes no fornecimento de nucleófilos fenilcalcogenolato. Além disto, possibilitam a substituição dos haletos de índio(I), espécies sensíveis ao ar, na clivagem da ligação calcogênio-calcogênio e na promoção de reações de calcogenação de substratos orgânicos.

O In(EPh)₃ (E = S; Se) foi preparado pelo simples refluxo de índio elementar e o respectivo difenil dicalcogeneto na proporção molar 2:3, em 1,2-dicloroetano anidro. O metal foi totalmente consumido em um período de 1 a 2 horas. Empregando ultrassom durante um período de 10 minutos antes do aquecimento, acelerou-se a reação e o tempo total de refluxo reduziu-se a um período de 20 a 30

minutos. O composto contendo selênio permaneceu em solução, enquanto o análogo de enxofre precipitou na forma de um pó branco, insolúvel em 1,2-dicloroetano. A adição de três equivalentes molares do haleto orgânico à mistura reacional conduziu ao diorganil calcogeneto, com o aproveitamento dos três ligantes fenilcalcogenolato presentes no complexo $\text{In}(\text{EPh})_3$. A substituição nucleofílica pode ser monitorada, no caso do complexo de enxofre, apenas observando a dissolução do sólido branco. Os melhores rendimentos são obtidos logo após o desaparecimento total do precipitado.

Conforme foi demonstrado na Tabela 4 (p. 33-34), existe uma notável diferença na reatividade dos haletos empregados em função dos grupos orgânicos substituintes. Haletos de acila, terciários, benzílicos e alílicos reagiram instantaneamente com $\text{In}(\text{EPh})_3$ à temperatura ambiente. As reações envolvendo haletos de alquila primários, sob refluxo, levaram algumas horas para o término. Além disso, os cloretos de alquila primários testados não reagiram segundo este protocolo. E somente os membros maiores da série dos bis-(fenilcalcogeneto) alquílicos, de fórmula $\text{PhE}(\text{CH}_2)_n\text{EPh}$, foram eficientemente obtidos.

Haletos de alquila secundários não sofreram substituição ou apresentaram rendimentos bem inferiores (19 – 22) frente às condições do experimento. Este fato é uma observação importantíssima, pois representa a principal diferença na reatividade do $\text{In}(\text{EPh})_3$ em relação ao composto $\text{XIn}(\text{EPh})^{35,36}$ e aos processos radicalares promovidos por índio metálico.^{46,47} O acoplamento com compostos aromáticos halogenados somente é verificado para os compostos do tipo $\text{In}(\text{SR})_3$ e na presença de catalisadores de paládio(II).^{48,49}

3.2.1 Mecanismo Proposto para a Formação de Organil Fenilcalcogenetos

A natureza polimérica do complexo $\text{In}(\text{EPh})_3$, aliada à possibilidade do monômero atuar como ácido de Lewis, sugerem que o mecanismo do processo

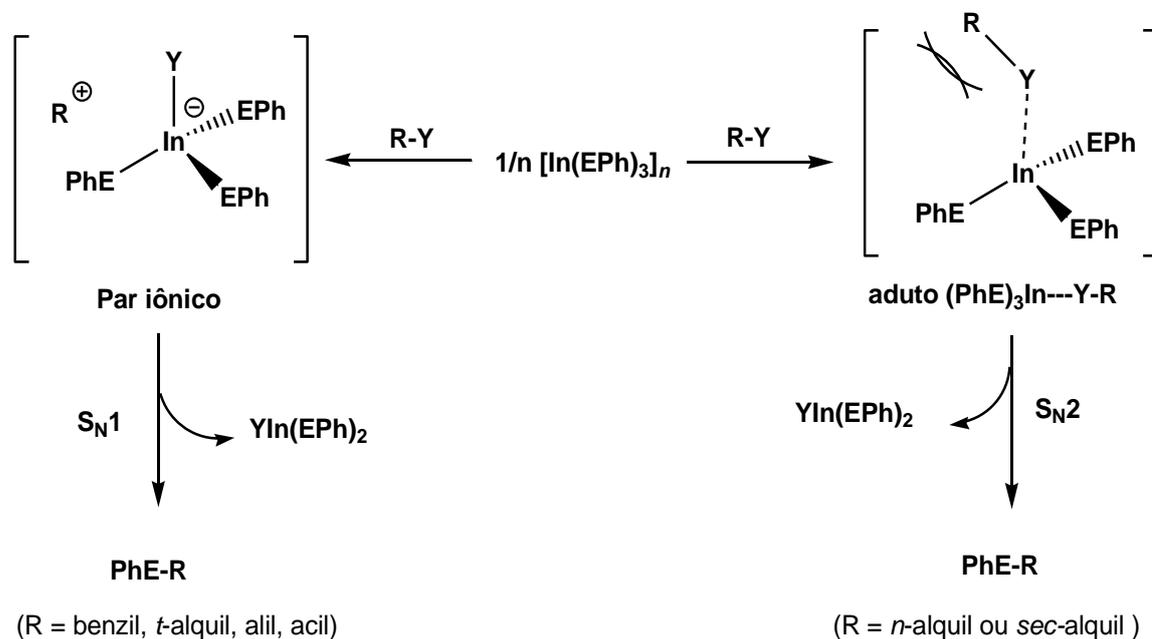
⁴⁶ Munbunjong, W.; Lee, E. H.; Chavasiri, W.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8769.

⁴⁷ Marin, G.; Braga, A. L.; Rosa, A. S.; Galletto, F. Z.; Burrow, R. A.; Gallardo, H.; Paixão, M. W. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4614.

⁴⁸ Lee, J.-Y.; Lee, P. H. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7413

⁴⁹ Lee, P. H.; Park, Y.; Park, S.; Lee, E.; Kim, S. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 760.

envolva, inicialmente, a quebra do polímero decorrente da coordenação do haleto ao átomo de índio. Este intermediário facilitaria o rompimento da ligação índio-calcogênio, liberando espécies nucleofílicas [EPh]. Assim, é admissível esperar que haletos orgânicos, capazes de produzir carbocátions estáveis, sejam os substratos mais reativos. Estes reagem segundo um mecanismo S_N1, através do intermediário iônico. A reação é instantânea a temperatura ambiente e apresenta uma coloração intensa, típica de carbocátion, particularmente nas reações envolvendo haletos alílicos e o haleto benzílico. O Esquema 16 demonstra as duas possibilidades reacionais dos haletos orgânicos frente os calcogenolatos de índio(III).



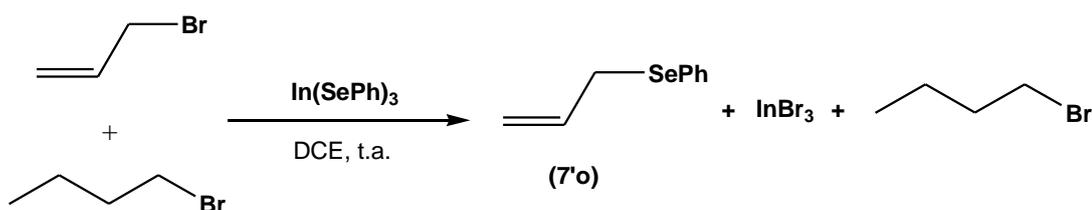
Esquema 16. Mecanismo proposto para a formação de organil fenilcalcogenetos.

A grande diferença de reatividade apresentada para haletos de alquila primários, que somente reagiram depois de prolongado tempo de refluxo, e a falta de reatividade apresentada por haletos de alquila secundários, indicam um caminho alternativo para este tipo de substrato. Para estes casos, propõe-se a quebra do polímero para formar o intermediário monomérico, o aduto [R-Y---In(EPh)₃], obtido através da coordenação do halogênio ao átomo de índio. Neste caminho, a reação ocorreria *via* uma substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2), o que justifica a dificuldade da reação envolvendo haletos de alquila secundários. O subproduto, PhSe(CH₂)₄SePh, observado na reação envolvendo brometos de alquila secundários, é resultante da reação paralela entre o solvente 1,2-dicloroetano e o In(SePh)₃.

O primeiro acoplamento entre o tris(fenilcalcogenolato) de índio e o haleto orgânico (R-Y), resulta no diorganil calcogeneto não simétrico (R-EPh) e, simultaneamente, na formação do composto $YIn(EPh)_2$, cujo comportamento reacional é descrito por Ranu e colaboradores.³⁶ O $YIn(EPh)_2$, gerado na primeira etapa, é o responsável pela formação dos dois equivalentes extras do produto R-EPh.

Considerando a proposta anterior, sugere-se a alta reatividade do $In(EPh)_2$ comparada ao $In(EPh)_3$, frente a haletos de alquila primários e secundários, em termos do grau de polimerização dos reagentes $In(EPh)_3$ e $In(EPh)_2$. Enquanto os tris(fenilcalcogenolatos) de índio são espécies poliméricas, os $In(EPh)_2$ e os $BrIn(EPh)_2$ não apresentam associação significativa em solução, facilitando sua interação com haletos orgânicos de qualquer natureza.

A moderada reatividade do $In(EPh)_3$ sinaliza que o mesmo possa atuar de forma quimiosseletiva para produzir R-EPh (com R = benzil, *t*-alquil, alil, acil) na presença de haletos de alquila primários e secundários. Comprovou-se tal expectativa, realizando um experimento competitivo envolvendo $In(SePh)_3$, três equivalentes do brometo de alila e três equivalentes do brometo de butila (Esquema 17). A reação conduziu, exclusivamente, ao acoplamento com o brometo de alila (produto **7'o**). Nenhum sinal do produto oriundo da reação com o brometo de butila foi detectado neste experimento.



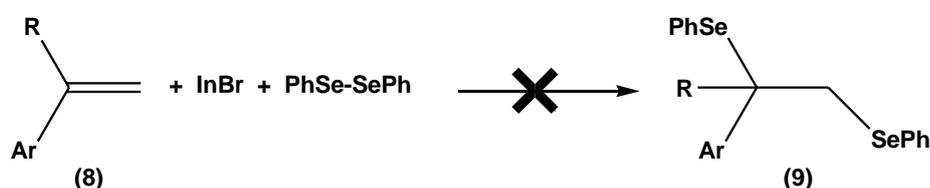
Esquema 17. Reação competitiva entre brometo de alila e brometo de butila.

A caracterização dos compostos obtidos ao longo desta seção foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear (1H e ^{13}C). Devido à variedade de substratos empregados e dos espectros de RMN obtidos, não será feita uma discussão pontual sobre os mesmos. Os dados espectroscópicos encontram-se descritos na parte experimental e os espectros podem ser visualizados em anexo.

3.3 Síntese de β -Hidroxisselenetos

3.3.1 Reação de Hidroxisselenação de Estirenos

A tentativa inicial consistia na elaboração de um processo catalítico de disselenação de estirenos empregando InBr (10 mol%), Esquema 18. O processo baseava-se no estudo anterior da reação radicalar de disselenação do fenilacetileno promovida por InBr e conduzida em meio aquoso, na presença de O₂.⁴⁰



Esquema 18. Disselenação de estirenos promovida por InBr.

A reação de disselenação de estirenos não se mostrou eficiente. Todavia, conduziu a traços do produto de hidroxisselenação do estireno. Os hidroxisselenetos gerados são compostos empregados em síntese orgânica como materiais de partida a uma série de funções, dentre as quais se destacam: a conversão de hidroxisselenetos em alcoóis alílicos,⁵⁰ em epóxidos,⁵¹ ou olefinas.⁵² As metodologias estabelecidas para a preparação destes compostos envolvem, principalmente, as reações de abertura de epóxidos empregando selenol,^{53,54} selenetos metálicos,³² além de selenetos de boro.^{55,56} Alternativamente, os hidroxisselenetos são obtidos por meio da redução de α -seleno-aldeídos com LiAlH₄ ou com reagentes de Grignard;⁵² por adição eletrofílica de ácido fenilselenílico à

⁵⁰ Hori, T.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem* **1978**, *43*, 1689.

⁵¹ Dumont, W.; Krief, A. *Angew. Chem. Int. Eng.* **1975**, *14*, 350.

⁵² Krief, A.; Léonard-Coppens, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3227.

⁵³ Posner, G. H.; Rogers, D. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8208.

⁵⁴ Das, B.; Reddy, V. S.; Ramu, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *263*, 276.

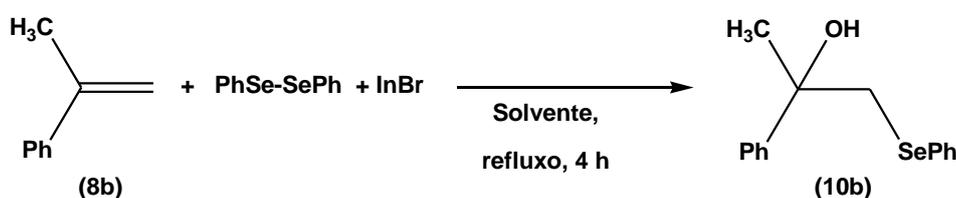
⁵⁵ Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697.

⁵⁶ Cravador, A.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2491.

olefinas;⁵⁰ e, ainda, por reação de disselenoacetais com butil-lítio, seguida de adição nucleofílica a compostos carbonílicos.⁵¹

A Tabela 5 ilustra o processo de otimização da reação empregando como substrato o α -metil-estireno. Percebe-se claramente a necessidade de um excesso do monobrometo de índio e também do difenil disseleneto (experimentos 5 à 8) para que a reação alcance rendimentos significativos. É importante salientar que o objetivo inicial era promover a disselenação do substrato.

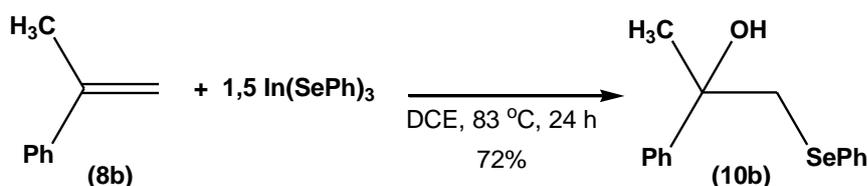
Tabela 5: Otimização das condições reacionais para reação com o α -metil-estireno.



	Proporção (α -metil-estireno: PhSe-SePh: InBr)	Solvente	T (°C)	Rendimento (%) ^a
1	10: 10: 1	EtOH 95%	78	traços
2	10: 10: 3	EtOH 95%	78	17
3	1: 1: 1	EtOH 95%	78	45
4	10: 15: 10	EtOH 95%	78	50
5	1: 2: 2	EtOH 95%	78	79
6	1: 2: 2	MeOH	65	53
7	1: 2: 2	CH ₂ Cl ₂	40	35
8	1: 2: 2	THF	66	75

^a rendimento isolado do produto analiticamente puro calculado a partir do α -metil-estireno.

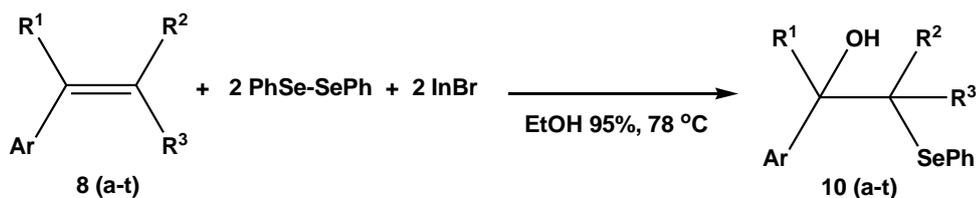
Além dos experimentos listados na Tabela 5, investigou-se promover a reação de hidroxisselenação de estirenos com o emprego de um ácido de Lewis, o InBr₃, não obtendo sucesso. Ao realizar a reação do α -metil-estireno com 1,5 equivalentes do In(SePh)₃ em 1,2-dicloroetano anidro, sob refluxo durante 24 horas, isolou-se 72% de rendimento do β -hidroxisseleneto, (Esquema 19).



Esquema 19. Hidroxisselenação do α -metil-estireno promovida por In(SePh)₃.

Estabelecidas as condições reacionais para a formação de hidroxisselenetos (experimento 5), investigou-se as generalidades e as limitações das reações de hidroxisselenação de estirenos substituídos empregando InBr e difenil disseleneto. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Hidroxisselenação de estirenos promovida por InBr.



	reagente	Ar	R ¹	R ²	R ³	Tempo (h)	Rendimento(%)
1	8a	C ₆ H ₅	H	H	H	4	60
2	8b	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	4	79
3	8c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	H	4	70
4	8d	4-BrC ₆ H ₄	CH ₃	H	H	4	56
5	8e	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	H	H	4	81
6	8f	3- ClC ₆ H ₄	CH ₃	H	H	4	48
7	8g	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	H	H	4 ^a	n.r.
8	8h	2,3,4-Cl ₃ C ₆ H ₃	CH ₃	H	H	4 ^a	n.r.
9	8i	3-OHC ₆ H ₄	CH ₃	H	H	4 ^a	n.r.
10	8j	α-C ₁₀ H ₇	H	H	H	4 ^a	traços
11	8k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	4	49
12	8l	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	24	47 ^b
13	8m	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	H	H	24	77 ^b
14	8n	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	8 ^a	n.r.
15	8o	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	8 ^a	n.r.
16	8p	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	H	8 ^a	n.r.
17	8q	C ₆ H ₅	H	CH ₂ Br	H	8 ^a	n.r.
18	8r	C ₆ H ₅	H	CH ₂ OH	H	8 ^a	n.r.
19	8s	C ₆ H ₅	H	CO ₂ H	H	8 ^a	n.r.
20	8t	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8 ^a	n.r.

^a reação também realizada em THF sob atmosfera inerte e refluxo por 24 horas.

^b rendimento isolado do produto para reação realizada em THF, 24 horas e refluxo.

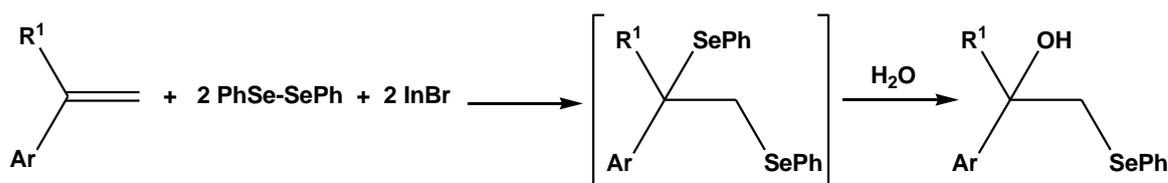
n.r. = não reage

Verificou-se que estirenos contendo substituintes na posição β são inertes à reação (**8n-t**). Esta observação torna limitado o número de espécies reagentes à

metodologia empregada. Estirenos α -substituídos com grupamentos arila (**8k-m**) exigiram um maior tempo de exposição, conduzindo a rendimentos mais modestos. Foi possível perceber, em alguns casos (**8i**), o processo de polimerização do estireno competindo com a reação em estudo.

Ao prolongar o tempo de reação ocorre a precipitação do difenil disseleneto em meio aquoso, resultante da decomposição do $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ pela exposição ao ar. Para reações que exigem um período maior para se processarem, é interessante a substituição das condições reacionais. Nestes casos, recomenda-se realizar a reação em THF. Sob estas condições, o reagente de índio mantém-se estável em solução por um período mais prolongado. O excesso de difenil disseleneto empregado na reação pode ser completamente recuperado após procedimento de extração e purificação.

A resposta aos experimentos realizados não permitiu propor um mecanismo concreto para esta reação. A suposição apresentada no Esquema 20 prevê a existência de um intermediário disselenado no decorrer do processo, o qual posteriormente, dá origem ao hidroxisseleneto isolado. Tal hipótese está baseada apenas no acompanhamento da reação por cromatografia em camada delgada (CCD). A observação não esclarece como o composto de índio estaria atuando na formação do intermediário.



Esquema 20. Proposta para a formação do β -hidroxisseleneto.

Durante o monitoramento, realizado em placas cromatográficas comerciais em sílica-gel e eluídas em hexano, verificou-se a presença de um produto apolar com R_F igual a 3/4. Após a extração, ou apenas prolongando o tempo de reação, o sinal desapareceu, surgindo uma mancha na base da placa. Este sinal avançou seu R_F a 1/5 da placa quando se utilizou a mistura hexano/acetato de etila (9:1) como eluente. Após o processo de purificação e isolamento, caracterizou-se tal sinal como sendo o β -hidroxisseleneto.

3.3.2 Caracterização dos Compostos Obtidos

Os β -hidroxisselenetos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de RMN (^1H e ^{13}C) e comparados com descrições já existentes na literatura.^{32,57} Nesta seção serão discutidos os dados espectroscópicos obtidos do composto 1-(selenofenil)-2-fenil-2-propanol (**10b**) e os demais espectros poderão ser interpretados por analogia à descrição apresentada.

Os β -hidroxisselenetos apresentam comportamento espectroscópico similares. Nos espectros de RMN de ^1H , Figura 12, observa-se a presença de dois dubletos (A e A') com deslocamentos químicos em torno de 3,5 ppm e 3,2 ppm, relativos ao pico residual de TMS (0,0 ppm) e, com constante de acoplamento ($J = 12,5$ Hz) referente ao acoplamento *geminal* dos hidrogênios metilênicos.

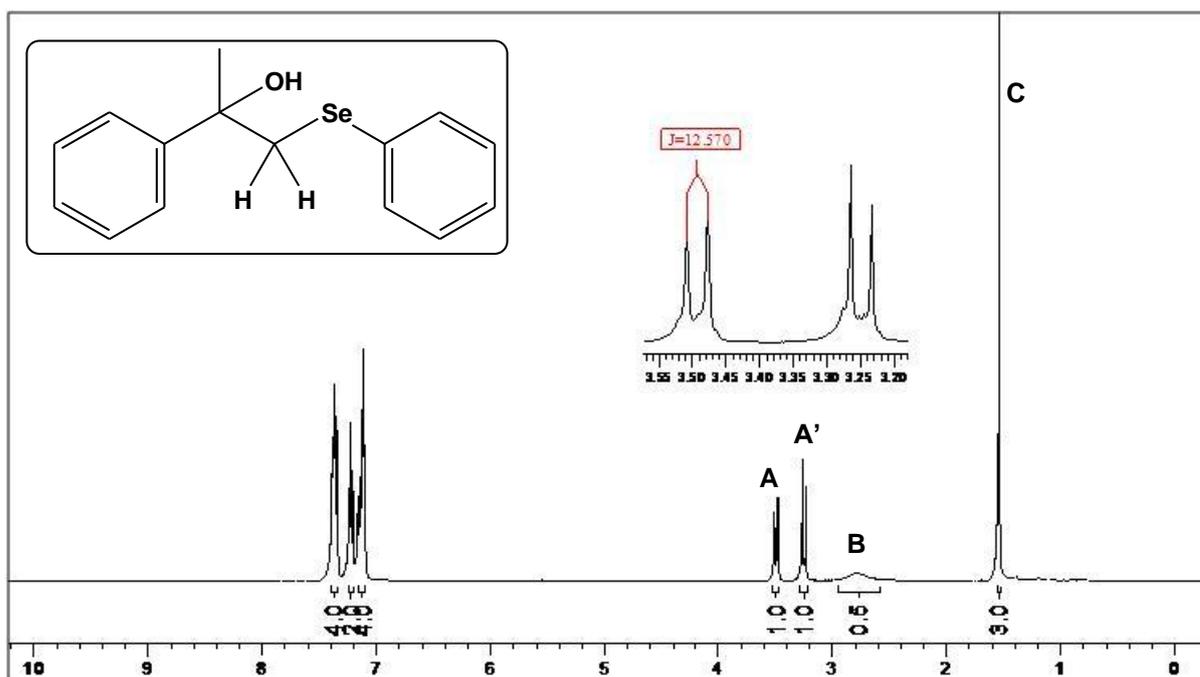


Figura 12. Espectro de RMN ^1H do produto (**10b**) em CDCl_3 a 400 MHz.

O próton do grupo hidroxila apresenta-se na forma de um largo singlete (B) com deslocamento químico centrado em torno de 2,7 ppm. O valor da integral relativa é inferior a 1, conseqüência da dificuldade em delimitar a integral de área do sinal e a troca do hidrogênio da hidroxila com o solvente deuterado. O grupo metil apresenta deslocamento químico em torno de 1,5 ppm, visualizado na forma de um

⁵⁷ Shimizu, M.; Kuwajima, I. *Bull. Chem. Soc.* **1981**, *54*, 3100.

singleto (C). Os hidrogênio aromáticos são identificados na forma de três multipletos, com integrais relativas 4, 2 e 4, centrados em 7,36 ppm, 7,22 ppm e 7,12 ppm, respectivamente.

O espectro de RMN ^{13}C do β -hidroxisseleneto apresenta um total de 11 deslocamentos químicos. Oito sinais na região de aromáticos referente as duas fenilas, com deslocamentos químicos entre 146 ppm e 124 ppm, relativos ao sinal central do CDCl_3 (77,0 ppm). Os carbonos da cadeia alifática do 2-propanol apresentam deslocamentos químicos em torno de 74 ppm (carbono 2), 45 ppm (carbono 3) e 30 ppm (carbono 1), conforme ilustra a Figura 13.

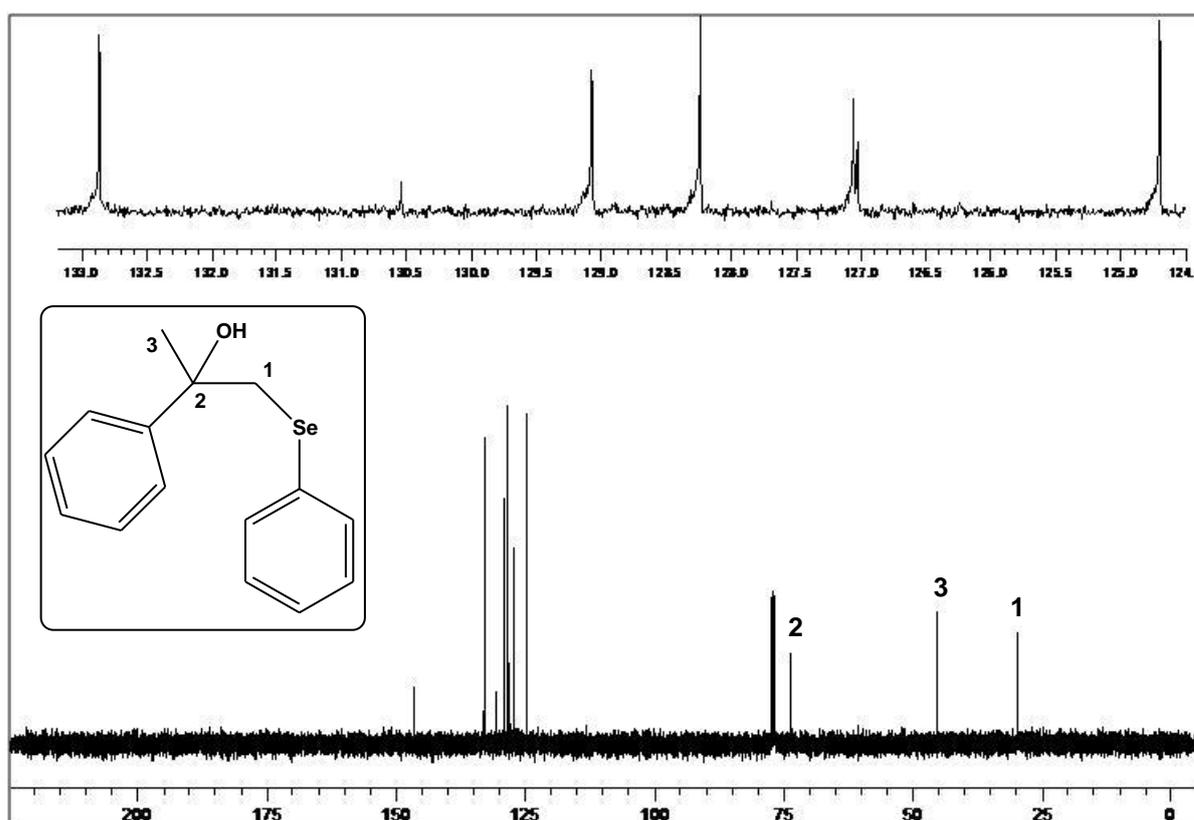


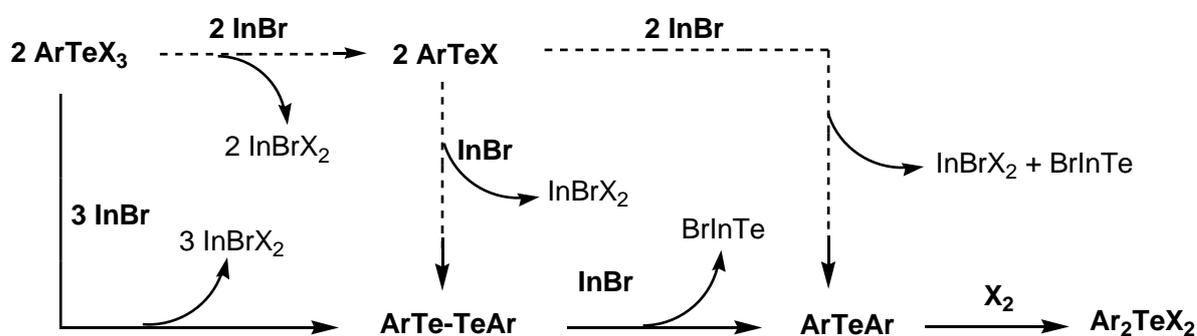
Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C do produto (10b) em CDCl_3 a 100 MHz.

A expansão no espectro corresponde à região compreendida entre 133 e 124,5 ppm, onde são visualizados 7 dos oito deslocamentos químicos referentes aos carbonos aromáticos. O oitavo deslocamento é observado a 146 ppm.

3.4 Reações de Brometo de Índio(I) com Compostos de Telúrio

Os haletos de índio(I), InX , participam efetivamente de reações de inserção oxidativa em ligações calcogênio-calcogênio. Este método conduziu à produção de diversos calcogenolatos de índio, porém, ao empregar difenil ditelureto, observou-se uma reação paralela de extrusão de telúrio. Com a finalidade de esclarecer este comportamento distinto, partiu-se para uma investigação sistemática dos compostos de índio e telúrio.

Desenvolveu-se a síntese de diteluretos por metodologia de inserção oxidativa de brometo de índio(I) em trialetos de organitelúrio(IV); a síntese de teluretos por substituição aromática nucleofílica intramolecular do telúrio e; a síntese de di-haletos de diorganitelúrio(IV) por simples halogenação. A reação de inserção de InBr em haletos de organitelúrio(II) teve como obstáculo a instabilidade dos compostos de telúrio (Esquema 21).



Esquema 21. Reações envolvendo brometo de índio(I) e compostos de telúrio.

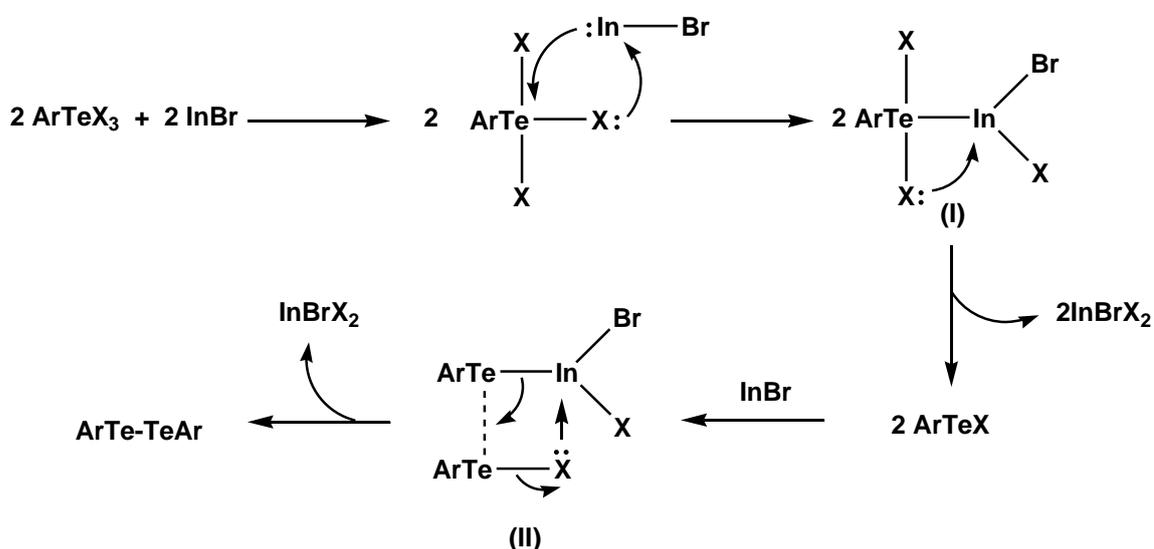
3.4.1 Síntese de Diaril Diteluretos

A síntese de diaril diteluretos foi realizada em THF anidro, sob atmosfera inerte e temperatura de -70°C . A estequiometria adequada da reação prevê a necessidade de três equivalentes molares do brometo de índio(I) para cada dois equivalentes molares do trialeto de ariltelúrio(IV). A Tabela 7 apresenta os rendimentos obtidos durante o estudo.

Tabela 7: Preparação de diaril diteluretos a partir dos trialetos de ariltelúrio(IV).

		$2 \text{ ArTeX}_3 + 3 \text{ InBr}$		$\xrightarrow[\text{-70} \rightarrow \text{20}^\circ\text{C}]{\text{THF, 2h,}}$		ArTe-TeAr	
		11 (a-e)				12 (a-e)	
Reagente	Ar	X	Produto	Rendimento ArTe-TeAr (%)			
1	11a	C ₆ H ₅	Cl	12a	89		
2	11a'	C ₆ H ₅	Br	12a	86		
3	11a''	C ₆ H ₅	I	12a	85		
4	11b	4'-ClC ₆ H ₄	Cl	12b	83		
5	11c	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	Br	12c	73		
6	11d	Mes	Br	12d	87		
7	11e	β-C ₁₀ H ₇	Cl	12e	80		

Os resultados experimentais demonstraram que não existe diferença significativa na reatividade dos trialetos de feniltelúrio(IV), PhTeX₃ (X = Cl, Br, I). Assim como os substituintes arílicos possuem influência discreta na eficiência do processo. O Esquema 22 apresenta o mecanismo proposto para a reação.

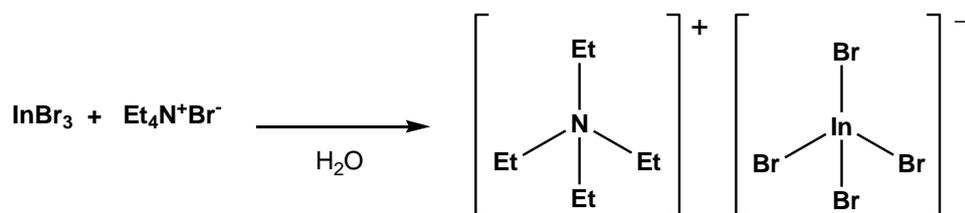


Esquema 22. Mecanismo proposto para a reação de obtenção de diaril diteluretos.

A primeira etapa da reação corresponde a uma inserção oxidativa da espécie de índio(I) em uma das ligações telúrio-halogênio do trialeto de organiltelúrio(IV), gerando o intermediário (I). O intermediário (I), por sua vez, se rearranja, induzindo a clivagem da ligação Te-In e a transferência de um haleto do átomo de telúrio para o

metal. Forma-se o haleto de organiteltúrio e ocorre a eliminação do haleto de índio(III). Na etapa seguinte do mecanismo, propõe-se uma nova inserção, agora do terceiro equivalente do brometo de índio(I) em uma das espécies ArTeX geradas. Esta inserção dá origem ao intermediário (II) que interage com o segundo equivalente do ArTeX, resultando na transferência do haleto para o metal. O processo concertado forma, simultaneamente, o InX_3 e o diaril ditelureto. Os intermediários envolvidos no processo não foram isolados.

Em acordo com a proposta de mecanismo apresentada, separou-se os dois produtos da reação, o ArTe-TeAr e o InX_3 (para $\text{X} = \text{Br}$), por extração com água e diclorometano. A fase aquosa, supostamente contendo o InBr_3 gerado na reação, foi tratada com um equivalente do sal Et_4NBr , conforme o Esquema 23.



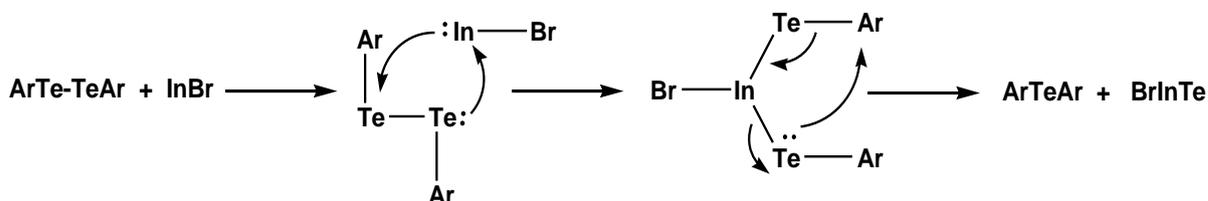
Esquema 23. Captura do InBr_3 gerado na reação de síntese de diaril diteluretos.

O produto formado, o tetrabromoindato de tetraetilamônio, foi isolado após precipitação e secagem, com rendimento de 67%. Realizou-se a caracterização do composto por análise de bromo e de índio: teores de índio e bromo calculados para o composto $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{InBr}_4]^-$ ($\text{In} = 20,35\%$; $\text{Br} = 56,60\%$), valores determinados ($\text{In} = 19,5\%$; $\text{Br} = 55,2\%$).

3.4.2 Síntese de Diaril Teluretos

A extrusão de telúrio promovida por brometo de índio ocorre mais facilmente em temperaturas elevadas, de modo que se optou por conduzir a reação em solventes de alto ponto de ebulição. A obtenção dos diaril teluretos foi realizada em tolueno anidro, sob atmosfera inerte e temperatura de 110°C . Durante o transcorrer da reação, observou-se o aumento de um precipitado escuro ao fundo do balão. Ao término da mesma, existia uma quantidade significativa do sólido escuro insolúvel,

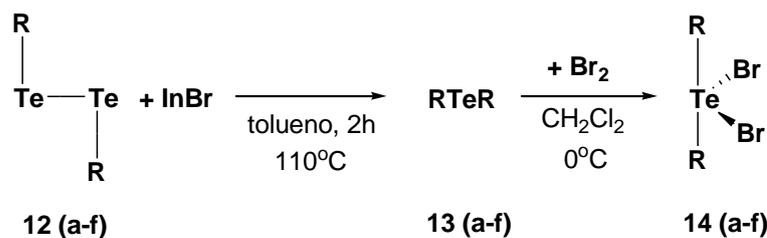
identificado como “BrInTe”. O produto orgânico, o ArTeAr, foi purificado em coluna cromatográfica filtrante. De acordo com o mecanismo proposto (Esquema 24), a extrusão do átomo de telúrio desencadeia uma substituição nucleofílica aromática intramolecular do telúrio no grupamento aril, com a liberação do BrInTe.



Esquema 24. Mecanismo proposto para a extrusão do telúrio.

Na Tabela 8 encontram-se os dados que afirmam a efetividade da reação de extrusão para os diferentes substratos arílicos testados. Percebe-se uma nítida queda de rendimento ao empregar substratos altamente substituídos, justificada pela inibição que estes grupamentos ocasionam na substituição aromática por efeito de impedimento estérico. A reação envolvendo o dibutil ditelureto não foi efetiva, aparentemente, ocorreu uma rápida decomposição do dibutil telureto formado. A Tabela 8 também apresenta os rendimentos da reação de bromação, realizada com intuito de facilitar a caracterização dos produtos obtidos.

Tabela 8: Obtenção de diaril teluretos e de dibrometos de diariltelúrio(IV).



	RTeTeR	R	Rendimento (%) RTeR 13 (a-f)	Rendimento (%) Ar ₂ TeBr ₂ 14 (a-f)
1	12a	C ₆ H ₅	85	95
2	12b	4'-ClC ₆ H ₄	95	96
3	12c	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	94	96
4	12d	Mes	76	86
5	12e	β-C ₁₀ H ₇	90	85
6	12f	n-C ₄ H ₉	n.r.	-

3.4.3 Síntese dos Dibrometos de Diariltelúrio(IV)

Perante a dificuldade na caracterização dos compostos de telúrio, em virtude da semelhança dos espectros de RMN obtidos, aliada à instabilidade dos diarilteluretos à oxidação, optou-se pela derivatização dos mesmos aos respectivos dibrometos de diariltelúrio(IV), representados por Ar_2TeBr_2 . A reação foi realizada a partir dos teluretos recém obtidos, em diclorometano anidro e baixas temperaturas. O procedimento possibilitou isolar e caracterizar duas novas estruturas cristalinas de compostos contendo telúrio, representadas nas Figuras 14 e 15.

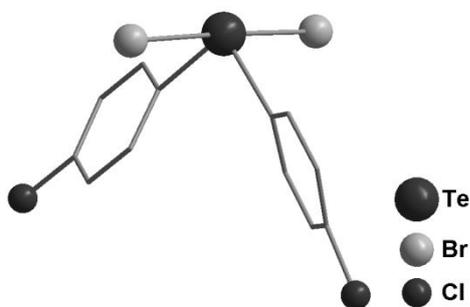


Figura 14. Estrutura do $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$ (composto **14b**).

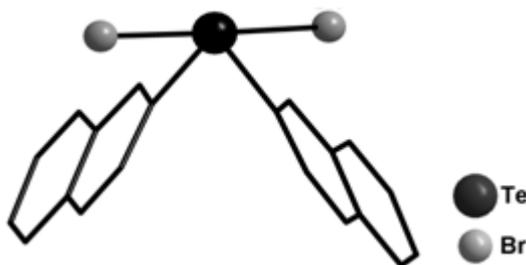


Figura 15. Estrutura do $(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$ (composto **14e**).

O arranjo geométrico em torno do átomo de telúrio é uma gangorra, com os átomos de bromo a aproximadamente 180° um do outro: $176,3^\circ$ (composto **14b**) e $178,7^\circ$ (composto **14e**); o ângulo entre os átomos de carbono está um pouco acima de 90° , porém bem abaixo de 120° : $96,8^\circ$ (composto **14b**) e $96,9^\circ$ (composto **14e**), resultado da repulsão entre o par de elétrons e os substituintes em posição

equatorial. A Tabela 9 apresenta os dados cristalográficos referentes às estruturas dos compostos das Figuras 14 e 15.

Tabela 9: Dados cristalográficos e refinamento estrutural de (*p*-ClC₆H₄)₂TeBr₂ e (β-C₁₀H₇)₂TeBr₂.

	(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ TeBr ₂	(β-C ₁₀ H ₇) ₂ TeBr ₂
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₈ Br ₂ Cl ₂ Te	C ₂₀ H ₁₄ Br ₂ Te
Massa molar	510,50	541,73
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> 1	Monoclínico, <i>C</i> 2/ <i>c</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	10,5841(13)	20,9662(4)
<i>b</i> (Å)	11,7504(15)	5,96140(10)
<i>c</i> (Å)	13,6153(19)	15,4096(3)
α (°)	75,019(8)	90
β (°)	76,086(8)	115,2080(10)
γ (°)	71,473(7)	90
Volume (Å ³)	1527,6(4)	1742,59(6)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,220	4; 2,065
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	7,504	6,289
<i>F</i> (000)	944	1024
Tamanho do cristal (mm)	0,32 x 0,06 x 0,04	0,24 x 0,14 x 0,09
Região de varredura angular θ (°)	2,80 a 30,84	2,15 a 28,35
Região de varredura dos índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Número de reflexos coletados	31214	22884
Número de reflexos independentes	9315	2177
Integralidade da medida	97,0%	100,0%
Correção de absorção	Gaussian	Multi-scan
Dados/restrições/parâmetros	9315/0/307	2177/0/105
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	0,956	1,183
Índices <i>R</i> finais [<i>></i> 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0451 <i>wR</i> ₂ = 0,0852	<i>R</i> ₁ = 0,0276 <i>wR</i> ₂ = 0,0759
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,1455 <i>wR</i> ₂ = 0,1100	<i>R</i> ₁ = 0,0355 <i>wR</i> ₂ = 0,0834
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,149 e -1,212	0,376 e -1,414

* $R_1 = |F_o - F_c|/|F_o|$; $wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2/(wF_o^2)]^{1/2}$.

Para os demais dibrometos de diariltelúrio(IV) isolados neste trabalho, cujas estruturas cristalinas obtidas são conhecidas, apenas comparou-se os parâmetros de cela dos cristais isolados com os dados descritos na literatura.

A importância dos procedimentos realizados nesta seção está além da descrição de uma nova rota para síntese de compostos contendo telúrio. Justifica-se por conseguir demonstrar a diferença de reatividade dos compostos de telúrio frente a haletos de índio(I), decorrente da reação preferencial de extrusão do calcogênio, não observada aos análogos de selênio e enxofre, mesmo sob condições rigorosas. A explicação mais plausível para tal fato está no aumento do caráter metálico à medida que se avança do enxofre em direção ao telúrio, dentro do mesmo grupo da tabela periódica.

CAPÍTULO 4. Parte Experimental

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura.⁵⁸ Os compostos sintetizados foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando sílica gel Merck (230-400 mesh). A avaliação preliminar de pureza foi realizada através de cromatografia em camada delgada (CCD) e, posteriormente, confirmada por métodos espectroscópicos. Para CCD foram empregadas placas cromatográficas comerciais de sílica-gel GF Merck. Para visualização, as placas foram reveladas em luz ultravioleta, vapor de iodo e solução de vanilina/ácido sulfúrico.

4.1.2 Métodos de Caracterização dos Produtos

Os produtos sintetizados foram caracterizados por técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^{13}C), análise elementar e, em casos específicos, utilizou-se a Difração de raios X em monocristal.

4.1.2.1 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram registrados em espectrômetros Bruker DPX-NMR, que operam em frequência de 200 MHz e 400 MHz (^1H); 50 MHz e 100 MHz (^{13}C), localizados no Departamento de Química – UFSM. Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em ppm (parte por milhão) em relação

⁵⁸ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press, Grã Bretanha, **1988**.

ao pico residual do tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de hidrogênio em CDCl_3 , $\delta = 0,0$ ppm e; em relação ao pico central do clorofórmio deuterado (CDCl_3), $\delta = 77,0$ ppm, no caso dos espectros de carbono. Entre parênteses estão expressos a multiplicidade, as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzidos a partir da integral relativa.

4.1.2.2 Análise Elementar

As quantidades de Bromo e Índio presentes nas amostras analisadas foram determinadas em triplicata através do método de Volhard e por titulação de retorno do excesso de EDTA utilizando solução de nitrato de tório(IV), respectivamente. No caso específico do composto “BrInTe” para determinação de Índio e Telúrio total, utilizou-se espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Determinação de Índio a 303,936 nm e Telúrio a 214,281 nm.

4.1.2.3 Análise por Difração de raios X

As coletas de dados referentes aos monocristais foram realizadas em um Difratorômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de $\text{Mo K}\alpha$ (0,71073 Å) com monocromador de grafite, instalado no Departamento de Química – UFSM. As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97.⁵⁹ Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXS-97⁶⁰ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides.

⁵⁹ Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, 1997

⁶⁰ Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Alemanha, 1997.

4.1.2.4 Medida dos Pontos de Fusão

Os pontos de fusão (p. f.) dos compostos sintetizados foram determinados em duplicata em aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPEF-301, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM.

4.2 Procedimentos Experimentais

4.2.1 Preparação de Brometo de Índio(I)

A preparação do brometo de índio(I) envolve duas etapas. A primeira refere-se à preparação do tribrometo de índio e a segunda consiste na redução do mesmo a brometo de índio(I).



Em um balão de três bocas com capacidade de 500 ml e fundo redondo, sob atmosfera de gás nitrogênio, fundiu-se o índio metálico. Após a total fusão do metal, passou-se um fluxo de nitrogênio por um borbulhador contendo bromo líquido, que foi carregado até o reator. O brometo de índio(III) formado sublimou nas paredes do balão, chegando até a coluna, onde o mesmo ficou depositado.

Após o metal ter sido consumido, removeu-se o brometo de índio(III) das paredes do balão e da coluna, transferindo-o para um recipiente de vidro. Todo o manuseio do brometo de índio(III) foi realizado sob atmosfera inerte. A Figura 16 ilustra o sistema e a vidraria necessários para a realização da primeira etapa do procedimento.

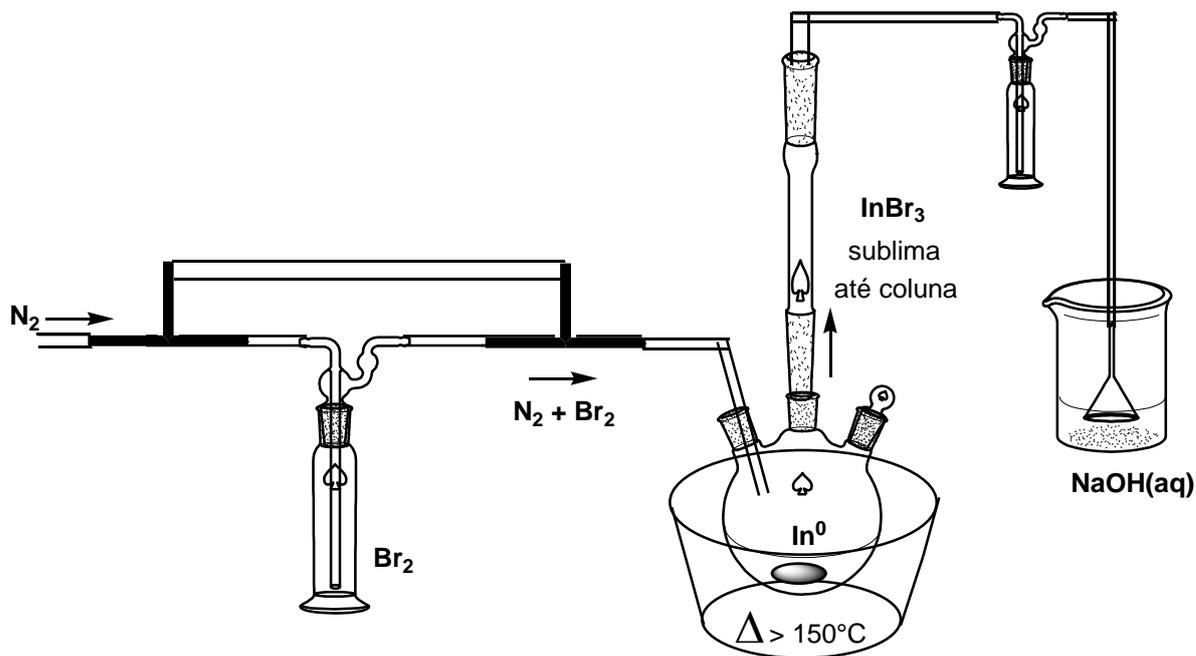


Figura 16. Sistema para preparação do InBr_3 .

Na segunda etapa, a reação foi realizada em ampola. Adicionou-se 2 equivalentes molares de índio metálico em lascas para cada mol do brometo de índio(III) transferido para o recipiente. A ampola foi selada sob vácuo e levada a um forno com temperatura de 350°C por 24 horas. A reação foi quantitativa, convertendo todo o brometo de índio(III) à brometo de índio(I).

4.2.2 Preparação do Fenilselenolato de Índio(III)

Em um balão com capacidade de 100 mL, acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 17 mmol de difenil disseleneto em 50 mL de xileno anidro. Na seqüência, pesou-se 10 mmol de índio metálico, cortado em lascas finas, e acrescentou-se a solução. Deixou-se a solução sob agitação e refluxo durante 12 horas até o total consumo do metal. Após o consumo do índio, realizou-se uma rápida filtração a quente, em funil sinterizado. A solução foi reservada em um balão fechado e colocada no freezer para cristalização. Os cristais amarelos, em formato de agulhas, foram filtrados e secos sob vácuo.

Rendimento: 90%

Ponto de Fusão: $147 - 148^\circ\text{C}$ (Literatura: 150°C)¹⁹

4.2.3 Preparação do Feniltiolato de Índio(III)

Em um balão com capacidade de 100 mL, acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 17 mmol de difenil dissulfeto em 50 mL de xileno anidro. Na seqüência, pesou-se 10 mmol de índio metálico, cortado em lascas finas, e acrescentou-se a solução. Deixou-se a solução sob agitação e refluxo durante 8 horas até a precipitação do produto (sólido branco). Removeu-se o aquecimento e realizou-se filtração a vácuo, em funil sinterizado. Lavou-se o sólido várias vezes com xileno para remoção do excesso de difenil dissulfeto. Após secou-se o sólido sob vácuo.

Rendimento: 95%

Ponto de Fusão: 238 - 241°C (Literatura: 240- 245°C)¹⁹

4.2.4 Preparação de Alquinilaminas

Com exceção da amina propargílica (**1c**), reagente Aldrich, adquirida comercialmente, todas as demais aminas utilizadas no estudo foram sintetizadas. As alquinilaminas (**1a**), (**1d**), (**1e**) e (**1f**) foram obtidas a partir da reação de brometo de propargila e dois equivalentes da amina de interesse.

O reagente (**1h**) foi preparado a partir do 3-cloro-3-metil-butino de acordo com procedimento descrito na literatura.⁶¹ Os reagentes (**1g**), (**1i**) e (**1j**) foram sintetizados a partir da reação do respectivo álcool tosilado e a amina de interesse segundo metodologia da literatura.⁶² A alquinilamina (**1b**) foi preparada a partir da reação entre a amina propargílica (**1a**) e cloreto de tosila, conforme procedimento apresentado na literatura.⁶³ Todas as alquinilaminas e materiais de partida utilizados foram purificados e tiveram suas estruturas confirmadas por análise de RMN ¹H.

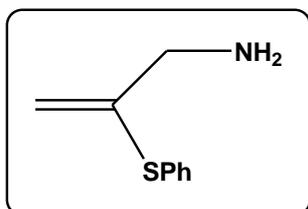
⁶¹ Hennion, G. F.; Nelson, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2142.

⁶² Brandsma, L. *Preparative Acetylenic Chemistry*, Second Edition, Elsevier, New York, **1988**.

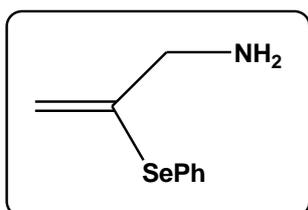
⁶³ Lo, M. M.-C.; Neumann, C.S.; Nagayama, S.; Perlstein, E. O.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16077.

4.2.5 Hidrocalcogenação Markovnikov de Alquinilaminas

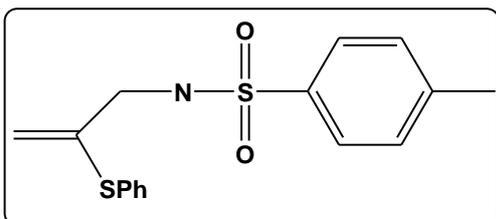
Em um tubo Schlenk acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 2 mL de 1,2-dicloroetano, 0,1 mL de *iso*-propanol, 1 mmol da alquinilamina e 1 mmol do $\text{In}(\text{EPh})_3$, previamente sintetizado. A mistura foi refluxada por um período de 6 horas. Interrompeu-se a reação com água destilada (10 mL) e realizou-se a extração com diclorometano (2 x 15 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado no vácuo. O produto da reação foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel usando inicialmente hexano para remover o excesso do difenil dicalcogeneto e posteriormente, a mistura hexano/acetato de etila (9:1). Os rendimentos apresentados na Tabela 3 (p. 23) se referem ao produto isolado após processo de purificação. Todos os produtos foram caracterizados por RMN e os dados espectroscópicos estão descritos a seguir.



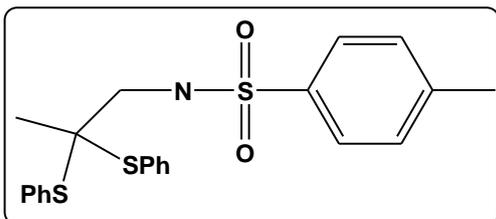
Produto (2a): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,54-7,17 (m; 5H); 5,31 (t; $J = 1,2$ Hz; 1H); 4,98 (s; 1H); 3,28 (s; 2H); 1,82 (s; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 136,96; 132,51; 129,08; 128,60; 127,65; 113,59; 46,87.



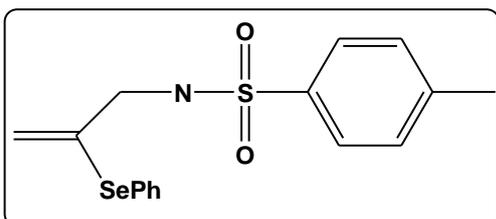
Produto (2'a): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,43 (m; 2H); 7,18 (m; 3H); 5,61 (s; 1H); 5,19 (s; 1H); 3,30 (s; 2H); 1,70 (s; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 144,50; 133,89; 128,98; 128,15; 127,47; 116,45; 48,37.



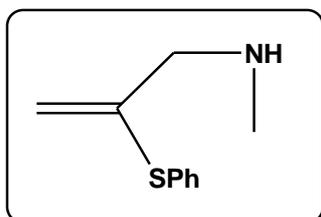
Produto (2b): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,62 (m; 2H); 7,19 (m; 7H); 5,35 (s; 1H); 5,03 (s; 1H); 3,56 (s; 2H); 2,31 (s; 3H).



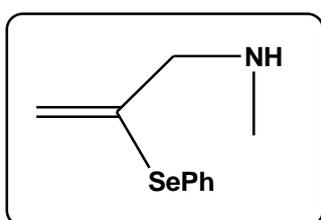
Produto secundário: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,71 (m; 2H); 7,45 (m; 4H); 7,37 (m; 2H); 7,30 (m; 6H); 5,13 (t; $J = 6,1$ Hz; 1H); 2,98 (d; $J = 6,1$ Hz; 2H); 2,36 (s; 3H); 1,19 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,45; 136,91; 136,50; 129,85; 129,68; 129,60; 128,80; 127,04; 61,41; 50,58; 25,64; 21,47.



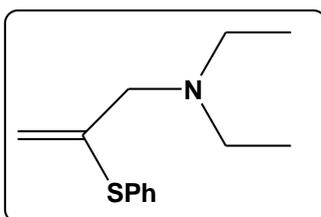
Produto (2'b): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,61 (m; 2H); 7,32 (m; 2H); 7,18 (m; 5H); 5,67 (s; 1H); 5,25 (s; 1H); 3,60 (s; 2H); 2,32 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,32; 136,78; 136,71; 133,85; 129,50; 129,27; 127,86; 127,62; 127,02; 120,61; 48,69; 21,39.



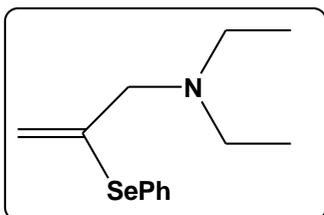
Produto (2c): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,38-7,18 (m; 5H); 5,26 (s; 1H); 4,96 (s; 1H); 3,23 (s; 2H); 2,29 (s; 3H); 1,64 (s; 1H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,72; 132,88; 132,60; 129,06; 127,73; 114,68; 55,84; 34,92.



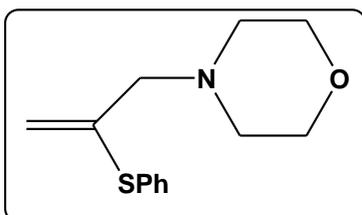
Produto (2'c): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,47 (m; 2H); 7,22 (m; 3H); 5,60 (s; 1H); 5,14 (s; 1H); 3,29 (s; 2H); 2,29 (s; 3H); 1,83 (s; 1H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 141,59; 134,62; 129,20; 128,35; 127,81; 117,71; 57,40; 34,92.



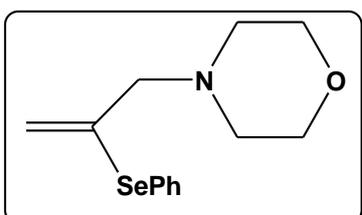
Produto (2d): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,43-7,20 (m; 5H); 5,26 (s; 1H); 4,73 (s; 1H); 3,14 (s; 2H); 2,50 (q; $J = 7,1$ Hz; 4H); 0,95 (t; $J = 7,1$ Hz; 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 145,24; 133,81; 133,05; 129,03; 127,86; 112,44; 58,33; 46,61; 11,54.



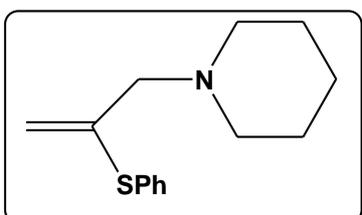
Produto (2'd): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,53 (m; 2H); 7,23 (m; 3H); 5,55 (s; 1H); 4,79 (s; 1H); 3,24 (s; 2H); 2,50 (q; $J = 7,1$ Hz; 4H); 0,97 (t; $J = 7,1$ Hz; 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 144,57; 135,85; 131,49; 129,11; 127,89; 113,83; 59,91; 46,45; 11,60.



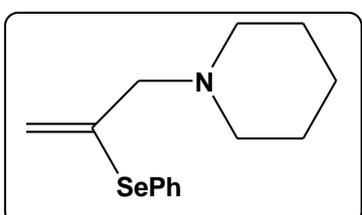
Produto (2e): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,39 (m; 2H); 7,25 (m; 3H); 5,20 (s; 1H); 4,72 (s; 1H); 3,65 (t; $J = 4,5$ Hz; 4H); 3,04 (s; 2H); 2,37 (t; $J = 4,5$ Hz; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,36; 134,15; 132,48; 129,06; 128,13; 112,84; 66,89; 63,86; 53,14.



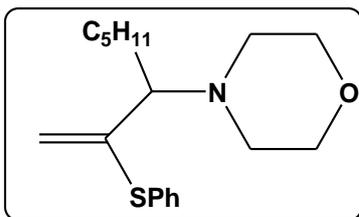
Produto (2'e): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,52 (m; 2H); 7,23 (m; 3H); 5,51 (s; 1H); 4,80 (s; 1H); 3,64 (t; $J = 4,5$ Hz; 4H); 3,14 (s; 2H); 2,38 (t; $J = 4,5$ Hz; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 142,42; 136,03; 129,11; 128,40; 128,07; 114,44; 66,93; 65,50; 53,13.



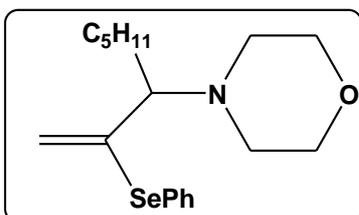
Produto (2f): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,39 (m; 2H); 7,24 (m; 3H); 5,23 (s; 1H); 4,74 (s; 1H); 3,02 (s; 2H); 2,33 (t; $J = 4,7$ Hz; 4H); 1,53 (m; 4H); 1,36 (m; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,77; 133,96; 132,88; 129,06; 127,99; 112,90; 64,10; 54,18; 25,77; 24,25.



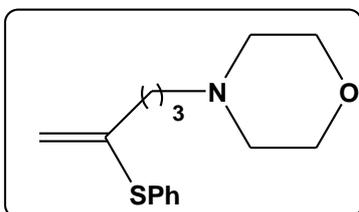
Produto (2'f): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,53 (m; 2H); 7,23 (m; 3H); 5,51 (s; 1H); 4,80 (s; 1H); 3,11 (s; 2H); 2,34 (t; $J = 4,7$ Hz; 4H); 1,53 (m; 4H); 1,37 (m; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,23; 135,96; 129,11; 128,87; 127,96; 114,10; 65,54; 54,20; 25,83; 24,27.



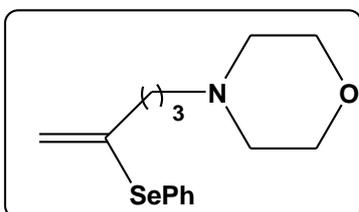
Produto (2g): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,40 (m; 2H); 7,25 (m; 3H); 5,00 (s; 1H); 4,46 (s; 1H); 3,65 (t; $J = 4,6$ Hz; 4H); 2,80 (dd; $J = 8,0$ Hz; 6,3 Hz; 1H); 2,49 (m; 4H); 1,62 (m; 2H); 1,24 (m; 6H); 0,82 (t; $J = 6,5$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 147,61; 136,62; 129,18; 128,58; 128,14; 113,58; 72,22; 67,18; 50,85; 31,85; 29,67; 26,32; 22,52; 14,01.



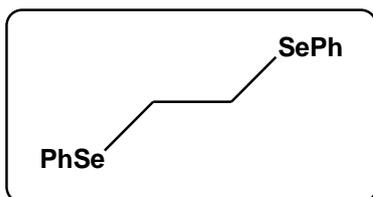
Produto (2'g): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,51 (m; 2H); 7,25 (m; 3H); 5,41 (s; 1H); 4,68 (s; 1H); 3,65 (t; $J = 4,5$ Hz; 4H); 2,79 (dd; $J = 8,0$ Hz; 5,6 Hz; 1H); 2,50 (m; 4H); 1,56 (m; 2H); 1,23 (m; 6H); 0,82 (t; $J = 6,2$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 147,62; 135,18; 132,07; 129,17; 128,41; 110,38; 71,49; 67,15; 50,85; 31,79; 29,87; 26,03; 22,50; 13,99.



Produto (2j): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,37-7,20 (m; 5H); 5,09 (s; 1H); 4,83 (s; 1H); 3,64 (t; $J = 4,7$ Hz 4H); 2,36 (t; $J = 4,7$ Hz 4H); 2,33 (m; 4H); 1,67 (qui; $J = 7,9$ Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 145,26; 133,07; 129,09; 128,54; 127,77; 113,29; 66,71; 57,86; 53,49; 34,10; 24,92.



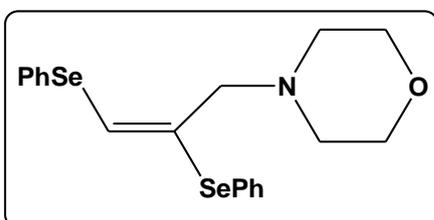
Produto (2'j): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,45 (m; 2H); 7,23 (m; 3H); 5,43 (s; 1H); 5,08 (s; 1H); 3,66 (t; $J = 4,7$ Hz; 4H); 2,38 (t; $J = 4,7$ Hz; 4H); 2,28 (m; 2H); 1,70 (qui; $J = 7,5$ Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 142,29; 134,54; 129,20; 128,65; 127,79; 117,19; 66,36; 57,64; 53,27; 35,76; 24,83.



Produto secundário (resultante da reação com o solvente): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,35 (m; 4H); 7,17 (m; 6H); 3,05 (s; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 133,04; 131,45; 129,14; 127,21; 27,16.

4.2.6 Obtenção do *E*-[2,3-Bis(selenofenil)-*N*-prop-2-enil]-4-morfolina (**3'e**)

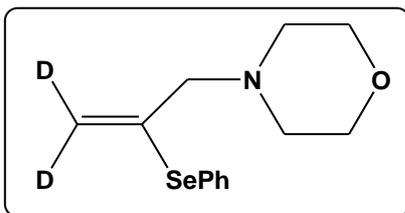
O composto (**3'e**) foi preparado em tubo Schlenk segundo procedimento descrito no item 4.2.5, adicionando 2 equivalentes molares de PhSeSePh e utilizando apenas 1,2 dicloroetano anidro como solvente. O produto disselenado puro foi isolado com 53% de rendimento, calculado a partir da alquinilamina. Junto com o composto vinílico disselenado, obteve-se o produto de hidrosselenação Markovnikov com rendimento de 24%, anteriormente descrito. Os dados espectroscópicos estão descritos a seguir.



Produto (3'e): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,48 (m; 2H); 7,33 (m; 2H); 7,22 (m; 3H); 7,18 (m; 3H); 6,67 (s; 1H); 3,67 (t; $J = 4,6$ Hz; 4H); 3,22 (s; 2H); 2,42 (t; $J = 4,6$ Hz; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 134,33; 133,04; 131,55; 129,53; 129,28; 129,21; 129,08; 127,84; 126,95; 123,81; 66,80; 63,26; 52,97. 2D-NOE: nenhum efeito envolvendo o singlete à $\delta = 6,67$ ppm, indicando a presença do isômero *E*.

4.2.7 Obtenção do [3,3-Dideuterio-2-(selenofenil)-*N*-prop-2-enil]-4-morfolina

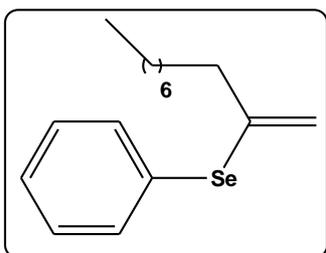
O composto foi preparado em tubo Schlenk segundo procedimento descrito no item 4.2.5 na ausência de *iso*-propanol e utilizando-se água deuterada (D_2O) como fonte de deutério. O produto foi isolado com 80% de rendimento, sendo 83% do produto dideuterado. A caracterização foi realizada por RMN ^1H .



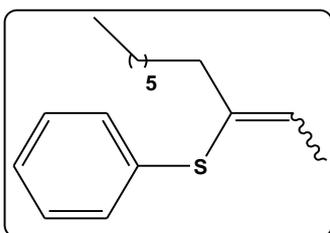
RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,52 (m; 2,5H); 7,23 (m; 3,7H); 5,51 (s; 0,2H); 4,80 (s; 0,2H); 3,64 (t; $J = 4,6$ Hz; 4,8H); 3,14 (s; 2H); 3,05 (s; 0,4H); 2,38 (t; $J = 4,6$ Hz; 4,8H).

4.2.8 Reação de Hidrocalcogenação Markovnikov do 1-Decino

Em um tubo Schlenk acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 2 mL de 1,2-dicloroetano, 1 mmol do $\text{In}(\text{EPh})_3$, 1 mmol do 1-decino e 1,2 mmol de trietilamina. A mistura reacional foi refluxada por um período de 6 horas. Interrompeu-se a reação com água destilada (10 mL) e realizou-se extração com diclorometano (3 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado no vácuo. Os produtos da reação foram purificados através de coluna cromatográfica em sílica gel usando-se hexano como eluente. A caracterização dos compostos foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear.

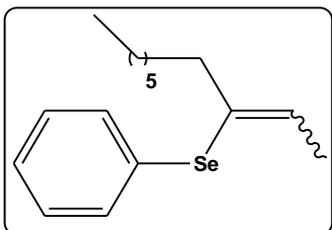


Produto (5'): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,55 (m; 2H); 7,28 (m; 3H); 5,48 (s; 1H); 5,10 (s; 1H); 2,27 (t; $J = 7,3$ Hz; 2H); 1,52 (qui; $J = 7,3$ Hz; 2H); 1,25 (m; 10H); 0,88 (t; $J = 6,8$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,50; 134,67; 129,13; 129,04; 127,65; 116,07; 38,32; 31,83; 29,32; 29,19; 28,81; 28,67; 22,64; 14,09.



(E/Z: 1/1)

Produto (6): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,34 (m; 5H); 5,95 (m; 0,5H); 5,89 (m; 0,5H); 2,38 (q; $J = 7,2$ Hz; 1H); 2,19 (q; $J = 7,3$ Hz; 1H); 1,97 (d; $J = 1,2$ Hz; 1,5H); 1,94 (d; $J = 1,2$ Hz; 1,5H); 1,47 (m; 2H); 1,35 (m; 8H); 0,95 (m; 3H).



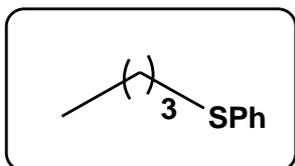
(E/Z: 2/3)

Produto (6'): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,38 (m; 2H); 7,16 (m; 3H); 5,89 (t; $J = 7,3$ Hz; 0,4H); 5,71 (t; $J = 7,1$ Hz; 0,6H); 2,18 (q; $J = 7,1$ Hz; 1,2H); 2,03 (q; $J = 7,3$ Hz; 0,8H); 1,92 (s; 3H); 1,32 (qui; $J = 7,3$ Hz; 2H); 1,21 (m; 8H); 0,81 (t; $J = 7,3$ Hz; 1,2H); 0,80 (t; $J = 7,3$ Hz; 1,8H).

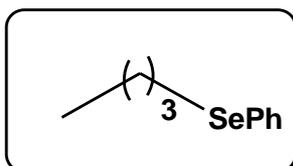
4.2.9 Preparação de Organil Fenilcalcogenetos

Em um tubo Schlenk acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado e sob atmosfera inerte, contendo 2 mL de 1,2-dicloroetano, adicionou-se 0,52 mmol do difenil dicalcogeneto e 0,35 mmol de índio em pó. A mistura foi ativada com auxílio de ultrassom durante 10 minutos e após refluxada por um período de 30 minutos até observar o total consumo do metal. Após o consumo do metal, uma solução amarela foi obtida para o derivado de selênio e um precipitado branco para o derivado de enxofre. Neste momento, removeu-se o aquecimento e acrescentou-se 1 mmol do respectivo haleto orgânico.

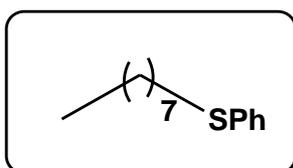
O consumo do material de partida foi monitorado por CCD e o tempo necessário para a reação se processar está descrito na Tabela 4 (p. 33). Interrompeu-se a reação com água destilada (10 mL) e realizou-se a extração com diclorometano (3 x 10 mL). Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente no vácuo. O produto da reação foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel usando a mistura hexano/acetato de etila (95:5). Os organil fenilcalcogenetos foram identificados por RMN ^1H e ^{13}C . Os dados espectroscópicos foram comparados aos da literatura e os rendimentos apresentados na Tabela 4 referem-se ao produto isolado após processo de purificação.



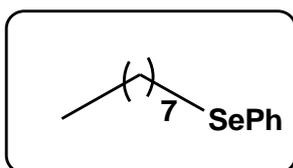
Produto (7b): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,25-7,04 (m; 5H); 2,81 (t; $J = 7,5$ Hz; 2H); 1,53 (qui; $J = 7,5$ Hz; 2H); 1,34 (sex; $J = 7,5$ Hz; 2H); 0,81 (t; $J = 7,5$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 136,96; 128,70; 128,67; 125,48; 33,10; 31,11; 21,87; 13,57.



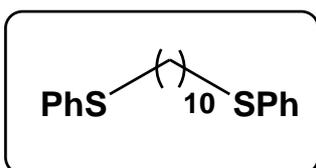
Produto (7'b): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,42-7,38(m; 2H); 7,18-7,10 (m; 3H); 2,83 (t; $J = 7,6$ Hz; 2H); 1,61 (qui; $J = 7,6$ Hz; 2H); 1,34 (sex; $J = 7,6$ Hz; 2 H); 0,82 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 132,29; 130,66; 128,90; 126,50; 32,19; 27,55; 22,89; 13,50.



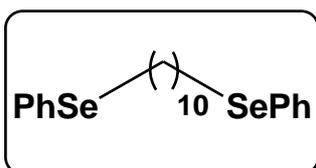
Produto (7c): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,28-7,04 (m; 5H); 2,84 (t; $J = 7,3$ Hz; 2H); 1,58 (qui; $J = 7,3$ Hz; 2H); 1,32-1,16 (s largo; 10H); 0,82 (t; $J = 6,9$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 137,04; 128,94; 128,68; 125,46; 33,44; 31,73; 29,10; 29,06; 29,05; 28,78; 22,58; 14,03.



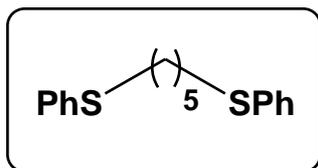
Produto (7'c): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,44-7,39 (m; 2H); 7,20-7,12 (m; 3H); 2,84 (t; $J = 7,5$ Hz; 2H); 1,64 (qui; $J = 7,5$ Hz; 2H); 1,33-1,16 (largo; 10H); 0,82 (t; $J = 6,6$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 132,28; 130,70; 128,86; 126,46; 31,74; 30,09; 29,78; 29,11; 28,99; 27,87; 22,58; 14,03.



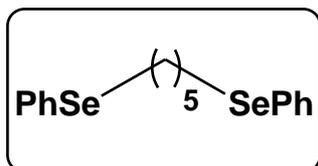
Produto (7d): (p.f. = 64-65°C). RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,25-7,10 (m; 10H); 2,82 (t; $J = 7,5$ Hz; 4H); 1,56 (qui; $J = 7,5$ Hz; 4H); 1,36-1,15 (m; 12H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 136,98; 128,97; 128,73; 125,53; 33,46; 33,28; 29,31; 29,04; 28,72.



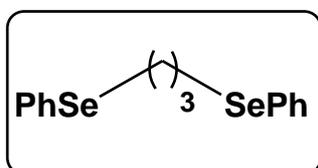
Produto (7'd): (p.f.= 67-68°C). RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,41-7,35 (m; 4H); 7,18-7,10 (m; 6H); 2,81 (t; $J = 7,5$ Hz; 4H); 1,60 (qui; $J = 7,5$ Hz; 4H); 1,32-1,14 (m; 12H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 132,23; 130,63; 128,86; 126,46; 30,03; 29,70; 29,30; 28,94; 27,81



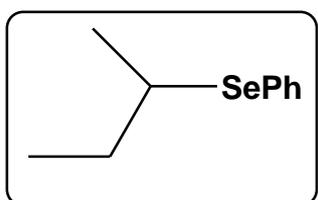
Produto (7e): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,24-7,06 (m; 10H); 2,80 (t; $J = 6,9$ Hz; 4H); 1,61-1,41(m; 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 136,62; 128,93; 128,77; 125,69; 33,33; 28,56; 27,78.



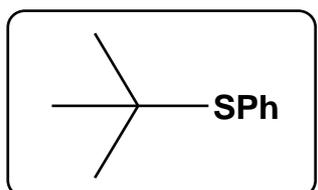
Produto (7'e): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,38-7,34 (m; 4H); 7,15-7,08 (m; 6H); 2,76 (t; $J = 7,3$ Hz; 4H); 1,58 (qui; $J = 7,3$ Hz; 4H); 1,40 (m; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 132,34; 130,32; 128,86; 126,54; 29,72; 29,41; 27,49.



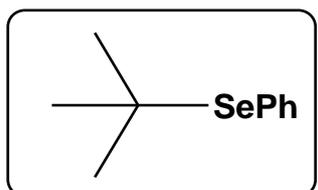
Produto (7'f): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,38-7,34 (m; 4H); 7,16-7,11 (m; 6H); 2,89 (t; $J = 7,3$ Hz; 4H); 1,95 (qui; $J = 7,3$ Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 132,59; 129,81; 128,95; 126,77; 30,10; 27,34.



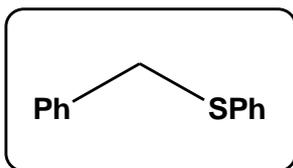
Produto (7'i): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,51-7,44 (m; 2H); 7,19-7,15 (m; 3H); 3,16 (sex; $J = 6,8$ Hz; 1H); 1,57 (m; 2H); 1,31 (d; $J = 6,9$ Hz; 3H); 0,92 (t; $J = 7,3$ Hz; 3H). ^{13}C RMN (CDCl_3): δ (ppm) = 134,78; 129,12; 128,77; 127,18; 41,44; 30,37; 21,53; 12,25.



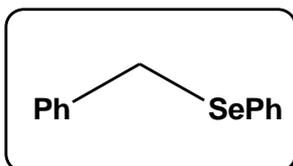
Produto (7k): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,48-7,41 (m; 2H); 7,28-7,19 (m; 3H); 1,22 (s; 9H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 137,47; 128,62; 128,41; 127,13; 45,82; 30,92.



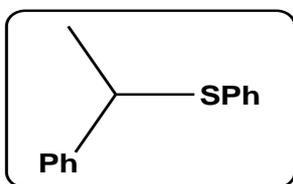
Produto (7'k): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,59-7,53 (m; 2H); 7,29-7,17 (m; 3H); 1,33 (s; 9H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 138,11; 128,52; 128,36; 128,28; 43,00; 32,12.



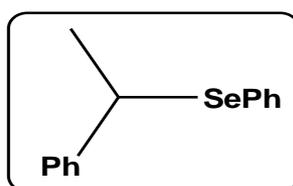
Produto (7I): (p.f.= 39-40°C) RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,25-7,08 (m; 10H); 4,02 (s; 2H), RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 137,37; 136,32; 129,71; 128,76; 128,74; 128,41; 127,09; 126,24; 38,93.



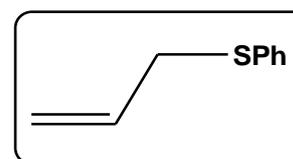
Produto (7'I): (p.f.= 32-33°C). RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,35-7,31 (m; 2H); 7,14-7,05 (m; 8H); 3,98 (s; 2H), RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 138,48; 133,37; 130,33; 128,85; 128,72; 128,29; 127,14; 126,73; 32,07.



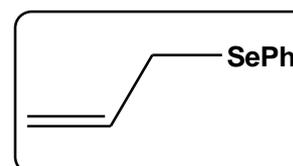
Produto (7m): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,29-7,15 (m; 10H); 4,32 (q; $J = 7,0$ Hz; 1H); 1,61 (d; $J = 7,0$ Hz; 3H), RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,14; 135,07; 132,40; 128,60; 128,31; 127,20; 127,05; 127,02; 47,91; 22,27.



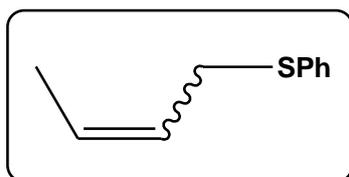
Produto (7'm): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,44-7,38 (m; 2H); 7,23-7,12 (m; 8H); 4,42 (q; $J = 7,0$ Hz; 1H); 1,72 (d; $J = 7,0$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,48; 135,32; 129,76; 128,68; 128,19; 127,65; 127,12; 126,80; 42,33; 22,09.



Produto (7n): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,27-7,07 (m; 5H); 5,79 (m; 1H); 5,01 (m; 2H); 3,45 (dt; $J = 6,7$ Hz; 1,1 Hz; 2H).

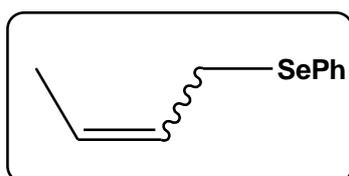


Produto (7'n): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,51-7,46 (m; 2H); 7,28-7,20 (m; 3H); 5,94 (m; 1H); 4,95 (m; 2H); 3,51 (d; $J = 7,4$ Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 134,35; 133,31; 129,15; 128,91; 127,10; 116,81; 30,65.



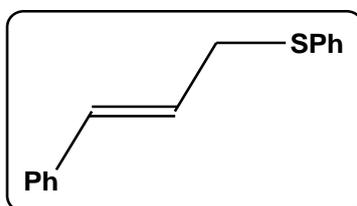
(E/Z: 4/1)

Produto (7o): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,26-7,04 (m; 5H); 5,53-5,39 (m; 2H); 3,48-3,44 (m; 1,7H); 3,22-3,18 (m; 0,3H); 1,59 (t; $J = 4,8$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 130,22; 129,55; 129,25; 129,05; 128,90; 128,70; 127,46; 127,13; 126,03; 125,96; 125,92; 36,79; 36,34; 17,95; 17,73.

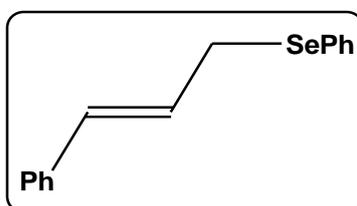


(E/Z: 4/1) + traços de 3-(selenofenil)-buteno

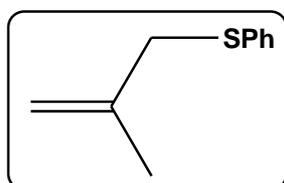
Produto (7'o): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,52-7,41 (m; 2H); 7,24-7,20 (m; 3H); 5,67-5,31 (m; 2H); 3,55 (d; $J = 7,8$ Hz; 0,4H); 3,48 (dd; $J = 7,0$ Hz; 1,1 Hz; 1,6H); 1,61 (dd; $J = 6,0$ Hz; 1,1 Hz; 2,4H); 1,47 (dd; $J = 5,5$ Hz; 1,3 Hz; 0,6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 133,53; 133,15; 131,39; 130,31; 129,07; 128,76; 128,74; 128,22; 127,59; 127,00; 126,92; 126,88; 126,82; 126,01; 29,99; 24,29; 17,60; 12,27.



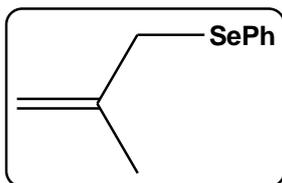
Produto (7p): (p.f.= 74-75°C). RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,39-7,11 (m; 10H); 6,40 (d; $J = 15,8$ Hz; 1H); 6,21 (d t; $J = 15,7$ Hz; 6,9 Hz; 1H); 3,67 (d; $J = 6,9$ Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 136,59; 135,36; 132,65; 130,05; 128,75; 128,42; 127,47; 126,27; 126,23; 124,91; 36,93.



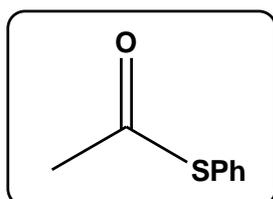
Produto (7'p): (p.f.= 61-62°C). RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,45-7,37 (m; 2H); 7,18-7,09 (m; 8H); 6,30-6,07 (dt; $J = 15,6$ Hz; 6,9 Hz; 2H); 3,57 (d; $J = 6,6$ Hz; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 136,72; 133,81; 131,97; 129,77; 128,87; 128,41; 127,34; 127,23; 126,17; 125,79; 30,63.



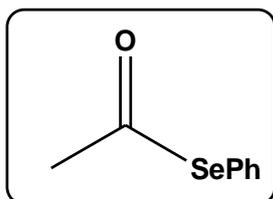
Produto (7q): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,34-7,15 (m; 5H); 4,81 (dd; $J = 6,3$ Hz; 0,7 Hz; 2H); 3,51 (s; 2H); 1,84 (d; $J = 0,7$ Hz; 3H), RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 140,75; 136,40; 129,92; 128,66; 126,13; 113,90; 41,85; 21,09.



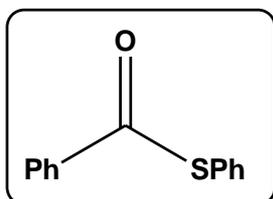
Produto (7'q): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,42-7,38 (m; 2H); 7,18-7,13 (m; 3H); 4,63 (m; 1H); 4,61 (m; 1H); 3,42 (d; $J = 0,87$ Hz; 2H); 1,77 (dd; $J = 0,87$ Hz; 0,5 Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 141,70; 133,42; 130,47; 128,80; 127,04; 113,38; 35,95; 21,26.



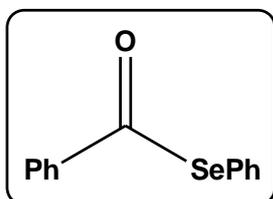
Produto (7r): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,31 (s; 5H); 2,30 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ = 193,76; 134,29; 129,26; 129,04; 127,83; 30,01.



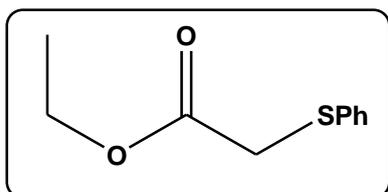
Produto (7'r): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,44-7,40 (m; 2H); 7,29-7,25 (m; 3H); 2,34 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 196,55; 135,58; 129,24; 128,81; 126,54; 33,90.



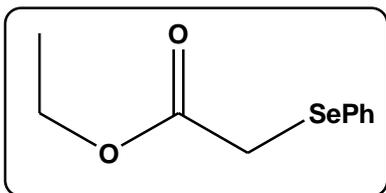
Produto (7s): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 8,06 (m; 2H); 7,64-7,46 (m; 8H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 190,07; 136,54; 135,04; 133,60; 129,47; 129,19; 128,69; 127,42; 127,26.



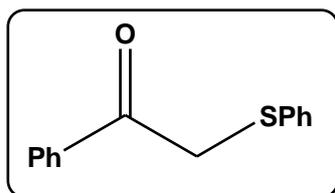
Produto (7's): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,96 (m; 2H); 7,65-7,60 (m; 3H); 7,52-7,42 (m; 5H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 193,33; 138,44; 136,28; 133,84; 129,32; 129,02; 128,89; 127,28; 125,71.



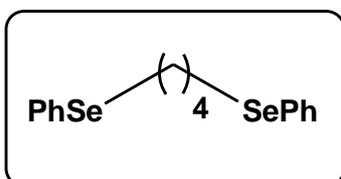
Produto (7t): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,43-7,18 (m; 5H); 4,16 (q; $J = 7,2$ Hz; 2H); 3,63 (s; 2H); 1,22 (t; $J = 7,2$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 169,61; 134,94; 129,94; 128,93; 126,88; 61,45; 36,65; 14,00.



Produto (7't): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,59-7,55 (m; 2H); 7,30-7,23 (m; 3H); 4,10 (q; $J = 7,2$ Hz; 2H); 3,49 (s; 2H); 1,18 (t; $J = 7,2$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 170,65; 133,23; 129,05; 128,97; 127,63; 61,08; 27,39; 13,86.



Produto (7u): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,76 (m; 2H); 7,41-7,01 (m; 8H); 4,09 (s; 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 193,72; 135,01; 134,59; 133,18; 129,95; 128,77; 128,38; 128,35; 126,68; 40,80.



Produto secundário: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,37-7,34 (m; 4H); 7,16-7,10 (m; 6H); 2,77 (t; $J = 7,0$ Hz; 4H); 1,70 (t; $J = 7,0$ Hz; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 132,43; 130,13; 128,87; 126,61; 29,95; 27,01. Análise Elementar (%), Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2$: C = 52,18; H = 4,93. Encontrado: C = 52,23; H = 4,77. MS (70 eV, EI, para ^{80}Se): m/z (%): 369 (4) [M-1]; 210 (100); 157 (15); 155 (64); 77 (24).

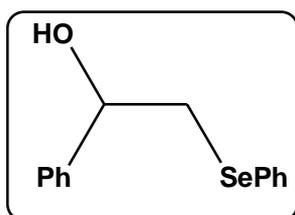
4.2.10 Síntese de Estirenos Substituídos

Os estirenos (**8c-m**) foram preparados em um processo envolvendo duas etapas.⁶⁴ A primeira etapa corresponde a reação da respectiva cetona, contendo os grupamentos de interesse, com um equivalente do CH_3MgX em éter dietílico anidro para formação do álcool correspondente. A segunda etapa envolve a desidratação do álcool sintetizado com quantidades catalíticas (10 mol%) de ácido *p*-tolueno sulfônico em benzeno anidro e refluxo. Os produtos obtidos foram purificados via coluna cromatográfica e tiveram suas estruturas confirmadas por RMN. Os demais materiais de partida utilizados no estudo foram obtidos comercialmente.

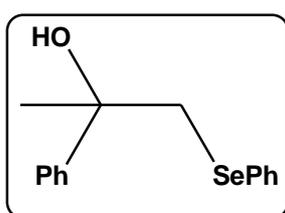
⁶⁴ Peppe, C.; Lang, E. S.; de Andrade, F. M.; de Castro, L. B. *Synlett* **2004**, 1723.

4.2.11 Hidroxisselenação de Estirenos

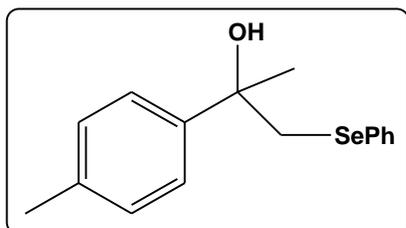
Em balão com capacidade de 10 mL acoplado a um condensador de refluxo, contendo 3 mL de etanol 95%, previamente refluxado, adicionou-se 1mmol de difenil disseleneto, 1 mmol de InBr e 0,5 mmol do estireno. A mistura foi refluxada por 4 horas em sistema aberto. Interrompeu-se a reação com água destilada (10 mL) e realizou-se a extração com acetato de etila (3 x 15 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado no vácuo. O produto da reação foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel. Removeu-se o excesso de difenil disseleneto em hexano e o produto foi isolado usando a mistura hexano/acetato de etila (9:1). Os β -hidroxisselenetos foram identificados por RMN ^1H e ^{13}C . Os rendimentos descritos na Tabela 6 (p. 40) se referem ao produto isolado após processo de purificação.



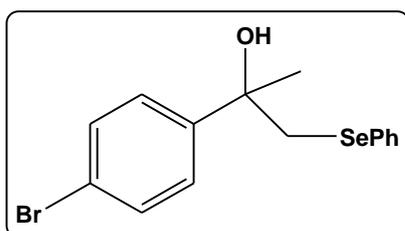
Produto (10a): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,42 (m; 2H); 7,21 (m; 4H); 7,15 (m; 4H); 4,64 (dd; J = 3,8 Hz; 9,2 Hz; 1H); 3,18 (dd; J = 3,8 Hz; 12,7 Hz; 1H); 3,03 (dd; J = 9,2 Hz; 12,7 Hz; 1H); 2,66 (largo; 1H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 142,49; 132,95; 129,24; 129,13; 128,41; 127,79; 127,22; 125,73; 72,23; 38,22.



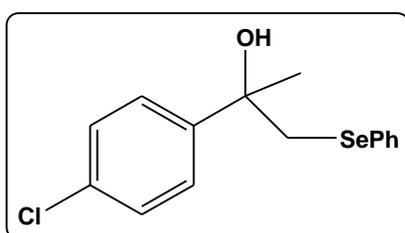
Produto (10b): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,36 (m; 4H); 7,22 (m; 2H); 7,12 (m; 4H) 3,47 (d; J = 12,5 Hz; 1H); 3,23 (d; J = 12,5 Hz; 1H); 2,76 (largo; 1H); 1,52 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 146,44; 132,86; 130,54; 129,07; 128,23; 127,06; 127,02; 124,70; 73,63; 45,14; 29,77.



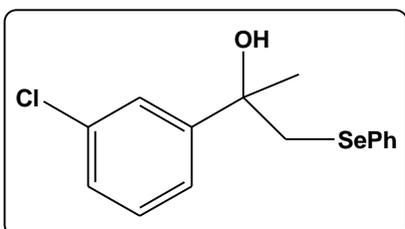
Produto (10c): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,38 (m; 2H); 7,24 (d; J = 8,0 Hz; 2H); 7,13 (m; 3H) 7,03 (d; J = 7,9 Hz; 2H); 3,53 (d; J = 12,5 Hz; 1H); 3,23 (d; J = 12,5 Hz; 1H); 2,79 (largo; 1H); 2,24 (s; 3H); 1,52 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 143,51; 136,60; 132,81; 130,62; 129,02; 128,91; 126,96; 124,61; 73,52; 45,20; 29,77; 20,92.



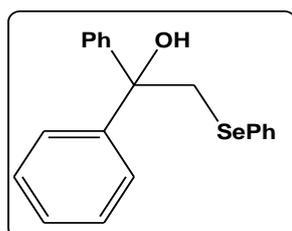
Produto (10d): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,32 (m; 4H); 7,15 (m; 5H); 3,45 (d; $J = 12,6$ Hz; 1H); 3,20 (d; $J = 12,6$ Hz; 1H); 2,89 (largo; 1H); 1,50 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 145,38; 132,99; 131,17; 130,01; 129,08; 127,16; 126,62; 120,96; 73,38; 44,86; 29,67.



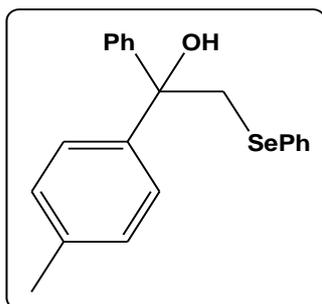
Produto (10e): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,34 (m; 2H); 7,25 (d; $J = 8,6$ Hz; 2H); 7,15 (d; $J = 8,6$ Hz; 2H); 7,11 (m; 3H); 3,45 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 3,22 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 2,80 (largo; 1H); 1,52 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 144,93; 133,04; 132,86; 130,11; 129,11; 128,28; 127,21; 126,29; 73,38; 44,99; 29,77.



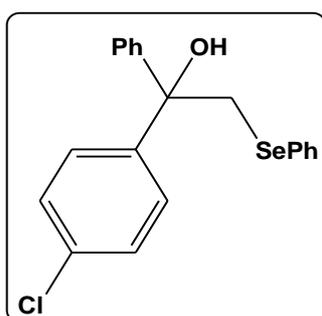
Produto (10f): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,35 (m; 3H); 7,18 (m; 1H); 7,11 (m; 5H); 3,44 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 3,22 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 2,88 (largo; 1H); 1,51 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 148,48; 134,21; 132,98; 129,99; 129,44; 129,08; 127,24; 127,10; 125,25; 122,93; 73,38, 44,75; 29,69.



Produto (10k): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,36 (m; 5H); 7,16 (m; 10H); 3,78 (largo; 2H); 3,49 (largo; 1H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 145,40; 133,05; 130,73; 129,13; 128,23; 127,26; 127,21; 125,99; 77,38; 44,60.



Produto (10l): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,36 (m; 4H); 7,15 (m; 8H); 7,00 (m; 2H); 3,79 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 3,71 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 3,16 (largo; 1H); 2,20 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 145,52; 142,48; 136,90; 132,95; 130,78; 129,08; 128,92; 128,18; 127,16; 127,12; 125,92; 125,90; 77,25; 44,65; 20,94.



Produto (10m): RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,31 (m; 5H); 7,16 (m; 3H); 7,08 (m; 6H); 3,70 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 3,63 (d; $J = 12,5$ Hz; 1H); 3,50 (largo; 1H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 145,86; 143,87; 133,04; 133,01; 130,31; 129,10; 128,28; 128,22; 127,43; 127,40; 127,26; 125,82; 76,97; 44,26.

4.2.12 Síntese de Trialeto de Ariltelúrio(IV)

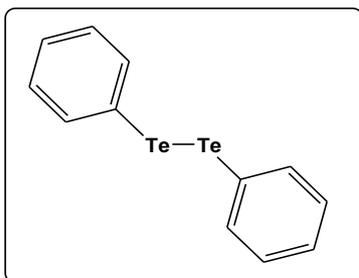
Os trialeto de ariltelúrio(IV) (**11a-e**) foram sintetizados a partir da reação dos respectivos diteluretos (previamente sintetizados)⁶⁵ e os halogênios de interesse, em clorofórmio anidro, sob resfriamento. No caso específico do reagente (**11e**) utilizou-se o cloreto de tionila como fonte de cloro. Os trialeto precipitam imediatamente e após uma hora de agitação, recolheu-se o sólido por filtração a vácuo. Os produtos foram lavados com clorofórmio a frio e secos sob vácuo. A caracterização dos produtos foi realizada pela análise comparativa dos pontos de fusão.

4.2.13 Inserção Oxidativa de InBr em Trialeto de Ariltelúrio(IV)

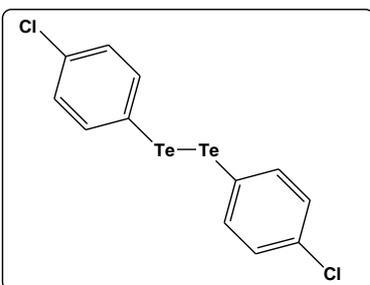
Em um balão com capacidade de 10 mL, contendo 5 mL de THF anidro, sob atmosfera inerte e temperatura de -70°C , adicionou-se 1 mmol do trialeto de ariltelúrio(IV), ArTeX_3 , e 1,5 mmol de brometo de índio(I). A mistura foi mantida sob agitação durante duas horas até o sistema atingir a temperatura ambiente, e então

⁶⁵ Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Tellurium in Organic Synthesis Second, Updated and Enlarged Edition* First Edition, Academic Press, 2007.

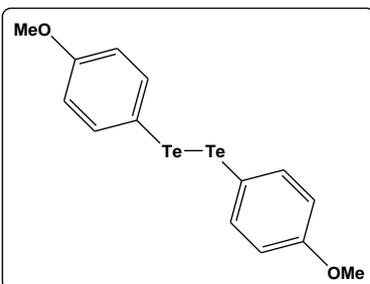
se removeu a agitação e realizou-se uma filtração simples do material com auxílio de CH_2Cl_2 . Purificou-se o produto através de coluna cromatográfica filtrante em sílica gel eluída em hexano. Os rendimentos são apresentados na Tabela 7 (p. 45) e os dados referentes à caracterização dos produtos estão descritos a seguir.



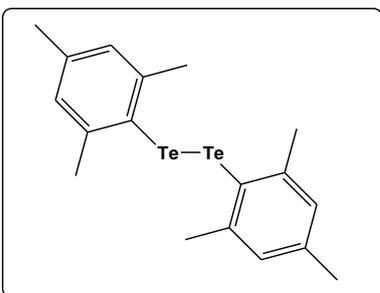
Produto (12a): p.f.= 64-65°C (Literatura: 65-67°C).⁶⁵
RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,64 (m; 4H); 7,22-7,10 (m; 6H).



Produto (12b): p.f.= 118-119°C (Literatura: 114-116°C).⁶⁶ RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,68 (d; J = 8,0 Hz; 4H); 7,16 (d; J = 8,0 Hz; 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 139,17; 134,87; 129,47; 105,19.



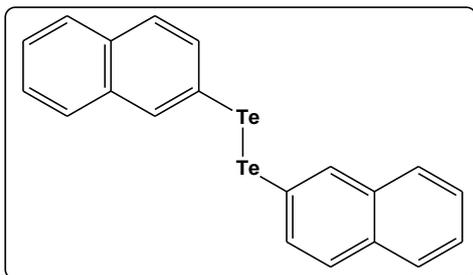
Produto (12c): p.f.= 55-56°C (Literatura: 57-59°C).⁶⁵
RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 7,62 (d; J = 8,6 Hz; 4H); 6,75 (d; J = 8,6 Hz; 4H); 3,77 (s; 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 159,62; 139,66; 115,34; 104,24; 55,11.



Produto (12d): p.f.= 120-121°C (Literatura: 125-127°C).⁶⁷ RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 6,79 (s; 4H); 2,29 (s; 12H); 2,24 (s; 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) = 146,01; 139,35; 126,88; 102,15; 29,90; 20,86.

⁶⁶ Engmam, L.; Persson, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 71.

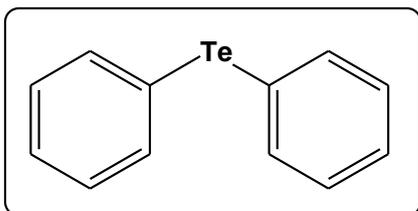
⁶⁷ Akiba, M.; Lakshmikantham, M. V.; Jen, k. Y.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4819.



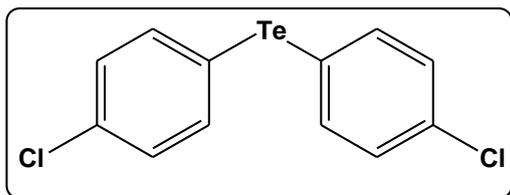
Produto (12e): p.f.= 120-121°C (Literatura: 116-118°C).⁶⁵ RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) = 8,18 (s; 2H); 7,78 (dd; *J* = 8,6 Hz; 1,5 Hz; 2H); 7,71 (dd; *J* = 7,3 Hz; 1,5 Hz; 2H); 7,69 (d; *J* = 7,6 Hz; 2H); 7,66 (d; *J* = 8,3 Hz; 1,5 Hz; 2H); 7,47 (m; 4H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) = 137,44; 134,76; 133,82; 132,86; 128,59; 127,63; 127,33; 126,51; 126,28; 105,23.

4.2.14 Obtenção de Diaril Teluretos via Extrusão de Telúrio Promovida por InBr

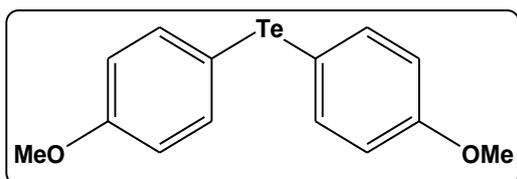
Em um balão com capacidade de 10 mL, contendo 4 mL de tolueno anidro e sob atmosfera inerte, adicionou-se 1 mmol do diaril ditelureto, ArTeTeAr, e 1 mmol de brometo de índio(I). A mistura foi refluxada e agitada durante uma hora. Monitorou-se a evolução da reação pelo aparecimento de um precipitado preto em solução e a presença do produto foi confirmada por CCD. Interrompeu-se o aquecimento, removeu-se a agitação e realizou-se uma filtração simples do material. O pó escuro depositado no balão foi lavado sucessivas vezes com CH₂Cl₂. Recolheu-se a fase orgânica e o solvente foi evaporado sob vácuo. O produto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel eluída em hexano. Os rendimentos estão apresentados na Tabela 8 (p. 47) e os dados referentes à caracterização dos produtos são descritos a seguir.



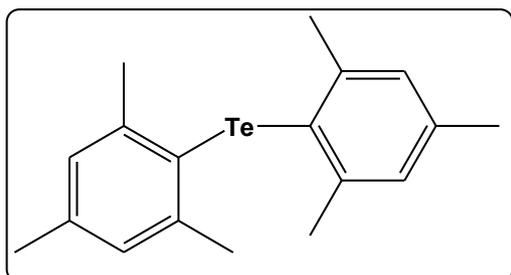
Produto (13a): RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) = 7,80 (m; 4H); 7,40-7,27 (m; 6H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) = 137,90; 129,40; 127,73; 114,62.



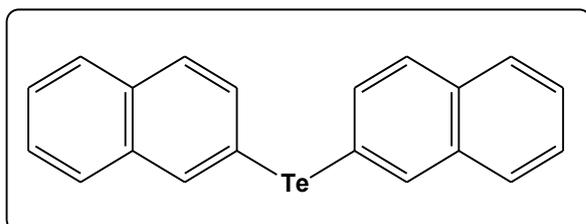
Produto (13b): p.f.= 92-94°C (Literatura: 90-91°C).⁶⁸ RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) = 7,59 (d; *J* = 8,5 Hz; 4H); 7,19 (d; *J* = 8,5 Hz; 4H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) = 139,31; 134,62; 129,84; 112,00.



Produto (13c): p.f.= 47-49°C (Literatura: 50-52°C).⁶⁹ RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) = 7,53 (d; *J* = 8,8 Hz; 4H); 6,66 (d; *J* = 8,8 Hz; 4H); 3,67 (s; 6H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) = 159,52; 139,57; 115,25; 104,17; 55,00.



Produto (13d): p.f.= 123-124°C (Literatura: 123-125°C).⁶⁵ RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) = 6,90 (s; 4H); 2,38 (s; 12H); 2,28 (s; 6H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) = 144,13; 137,80; 127,74; 118,98; 28,07; 20,79.



Produto (13e): p.f.= 141-142°C (Literatura: 143-147°C).⁷⁰ RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) = 8,28 (s; 2H); 7,83-7,65 (m; 8H); 7,52-7,44 (m; 4H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) = 137,61; 134,60; 134,32; 132,61; 128,68; 127,74; 127,36; 126,40; 126,32; 112,10.

⁶⁸ Khurana, J. M.; Sharma, V.; Chacko, S. A. *Tetrahedron* **2007**, 63, 966.

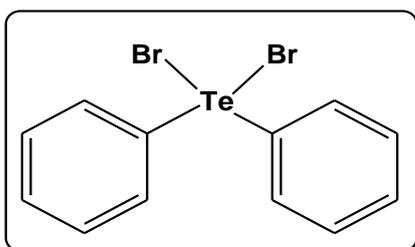
⁶⁹ Suzuki, H.; Inouye, M. *Chem. Lett.* **1985**, 389.

⁷⁰ Suzuki, S.; Padmanabhan, S.; Inouye, M.; Ogawa, T. *Synthesis* 1989, 468.

4.2.15 Síntese de Dibrometos de Diariltelúrio(IV)

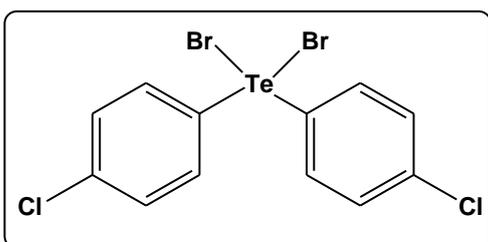
Devido à instabilidade dos compostos obtidos no item 4.2.14 e principalmente, para melhor caracterizá-los, optou-se por realizar a halogenação dos mesmos aos respectivos dibrometos de diariltelúrio(IV), Ar_2TeBr_2 .

Em um balão de 25 mL, sob atmosfera inerte e temperatura de 0°C , dissolveu-se o diariltelureto recém isolado em 5 mL de CH_2Cl_2 anidro e adicionou-se um equivalente molar de bromo, Br_2 , diluído em 5 mL de CH_2Cl_2 . O sistema é mantido sob resfriamento e agitação até a total precipitação do produto. Filtrou-se o sólido e recristalizou-se o mesmo em solvente adequado.



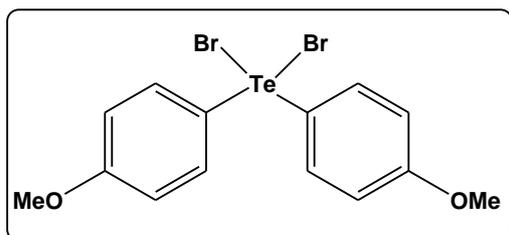
Produto (14a): p.f. = $197\text{-}199^\circ\text{C}$ (Literatura: 197°C).⁶⁵ Cristais amarelos. Recristalização em Acetona/Hexano. Parâmetros de Cella:

Dimensões da cela unitária	Valores determinados	Valores da Literatura ⁷¹
a (Å)	11,41	11,43
b (Å)	11,41	11,43
c (Å)	9,76	9,80
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1272,83	1282,21



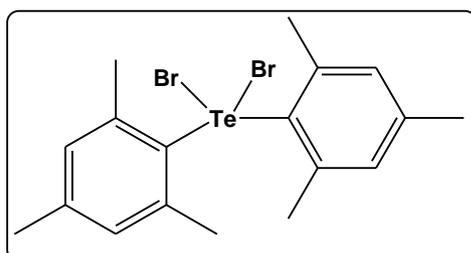
Produto (14b): p.f. = $183\text{-}184^\circ\text{C}$ (Literatura: $184\text{-}186^\circ\text{C}$).⁶⁵ Cristais amarelo-claros. Recristalização em Acetona/Hexano. (Dados cristalográficos ver Tabela 9, p 49).

⁷¹ Beckmann, J.; Dakterniks, D.; Duthie, A.; Mitchell, C. *Acta Crystallogr.; Sect E: Struct. Rep. Online*, **2004**, *60*, o2511.

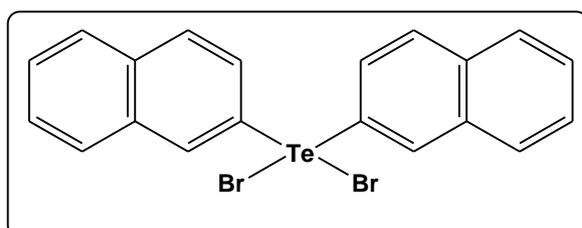


Produto (14c): p.f. = 201-202°C (Literatura: 198–200°C).⁷² Cristais amarelo-claros. Recristalização em Acetona/Hexano. Parâmetros de Cella:

Dimensões da cela unitária	Valores determinados	Valores da Literatura ⁷³
<i>a</i> (Å)	10,35	10,31
<i>b</i> (Å)	12,75	12,71
<i>c</i> (Å)	13,96	13,91
α (°)	109,90	109,84
β (°)	105,58	100,27
γ (°)	102,54	101,96
Volume (Å ³)	1628,13	1618,06



Produto (14d): p.f. = 190-192°C (Literatura: 195°C)⁷⁴. O produto apresentou decomposição em solução e não foi possível sua recristalização.



Produto (14e): p.f. = 257-260°C (Literatura: 255°C).⁷⁵ Cristais amarelos. Recristalização em Clorofórmio/Benzeno. (Dados cristalográficos ver Tabela 9, p. 49).

⁷² Petragnani, N.; Moura Campos, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1759.

⁷³ Farran, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F.; Germain, G.; Torres-Castellanos, L. *Acta Crystallogr.; Sect C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 639.

⁷⁴ Laur, P.; Saberi-Niaki, S.; Scheiter, M.; Hu, C.; Englert, U.; Wang, Y.; Fleischhauer, J. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements* **2005**, *180*, 1034.

⁷⁵ Rheinboldt, H.; Vicentini, G. *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 624.

CAPÍTULO 5. Considerações Finais e Conclusões

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A proposta inicial deste trabalho baseava-se na busca de novas metodologias de síntese empregando calcogenolatos de índio(III) e, a partir dos experimentos realizados, ampliar o conhecimento sobre tais compostos. Conseguiu-se ao longo do período desenvolver quatro novas metodologias, além de um minucioso estudo de potencialidades e limitações dos compostos de índio empregados.

O insucesso na utilização de $XIn(EPh)_2$ na hidrocalcogenação de aminas propargílicas terminais, conduziu à realização de um protocolo inédito na literatura empregando fenilcalcogenolatos de índio(III), o $In(EPh)_3$, com $E = S; Se$. Espécies poliméricas cuja associação deve ser, obrigatoriamente, rompida para o sucesso nos procedimentos reacionais.

A hidrocalcogenação Markovnikov observada na reação envolvendo aminas propargílicas e tris(fenilcalcogenolatos) de índio caracteriza-se como uma técnica ímpar no preparo regioseletivo de calcogenetos vinílicos substituídos. O critério adotado na elaboração do escopo reacional tornou possível um melhor entendimento a respeito das interações entre os reagentes, resultando numa proposta reacional em acordo com as observações realizadas. O intermediário chave na reação envolvendo alquinilaminas é a formação de um acetileto de índio capturado “*in situ*” por diferentes eletrófilos, conforme procedimentos experimentais.

O desenvolvimento da síntese “*one pot*” de organil fenilcalcogenetos, a partir da clivagem de dicalcogenetos orgânicos realizada por índio metálico, é uma alternativa sintética atraente devido ao fácil manuseio e estabilidade do elemento metálico a condições de umidade. A diferença marcante na reatividade dos haletos orgânicos utilizados permitiu a realização de condensações seletivas como a descrita no experimento envolvendo o brometo de alila e o *n*-bromobutano. O intermediário principal nas reações envolvendo os haletos orgânicos (R-Y) é a formação do par iônico $[R]^+[YIn(EPh)_3]^-$ resultante da interação com espécies capazes de gerar carbocátions estáveis.

A tentativa de elaboração de uma metodologia para disselenação de estirenos, conforme sugestão inicial, esbarrou na instabilidade dos compostos pretendidos frente à hidrólise ao respectivo β -hidroxisseleneto. Fica como resultado

concreto, a obtenção de um procedimento para hidroxisselenação de estirenos e estirenos α -substituídos.

No decorrer do estudo dos mecanismos das reações envolvendo telúrio em diferentes estados de oxidação, observou-se que o mesmo possui um comportamento diferenciado quando comparado a selênio e enxofre frente a haletos de índio(I). Constatou-se que, enquanto os dicalcogenetos dos elementos mais leves de seu grupo formam, após a inserção do metal, compostos relativamente estáveis e com potenciais aplicações em síntese, os diteluretos, posterior a inserção do índio, sofrem a eliminação de um átomo de telúrio, resultando no respectivo telureto de índio. Um obstáculo a este trabalho foi a caracterização dos diaril teluretos, devido à semelhança entre seus espectros de RMN, aliada à instabilidade de alguns destes materiais sintetizados. O empecilho inicial conduziu a uma etapa extra em neste estudo: a halogenação dos diaril teluretos, recompensado pela obtenção de duas novas estruturas cristalinas contendo telúrio.

Além das observações já relatadas, ficou evidente o grande potencial sintético apresentado pelos calcogenolatos de índio na geração de ligações carbono-calcogênio. Tem-se como perspectiva a possibilidade de empregar estes calcogenolatos como material de entrada para a química de índio em diversos sistemas, em substituição ao uso dos haletos do metal.

CAPÍTULO 6. Referências Bibliográficas

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *Synthetic Commun.* **1988**, *18*, 453.
2. Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1831.
3. Podlech, J.; Maier, T. C. *Synthesis* **2003**, *5*, 633.
4. Kargbo, R. B.; Cook, G. R. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1287.
5. Fringuelli, F.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1661.
6. Frost, C. G.; Hartley, J. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, *1*, 1.
7. Yadav, J. S.; Antony, A.; George, J.; Reddy, B. V. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 591.
8. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1999**.
9. Tuck, D. G.; Peppe, C. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2893.
10. Tuck, D. G.; Annan, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 83.
11. Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 227.
12. Tuck, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 269.
13. Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 131.
14. Back, T. G. *Organoselenium Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
15. Wirth, T. *Organoselenium Chemistry – Modern Developments in Organic Synthesis. Top. Curr. Chem.* *208*, Spring-Verlang, Heidelberg, **2000**.
16. Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.
17. Perin, G.; Lenardão, E. J.; Guimarães, J.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277.
18. Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.
19. Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1045.

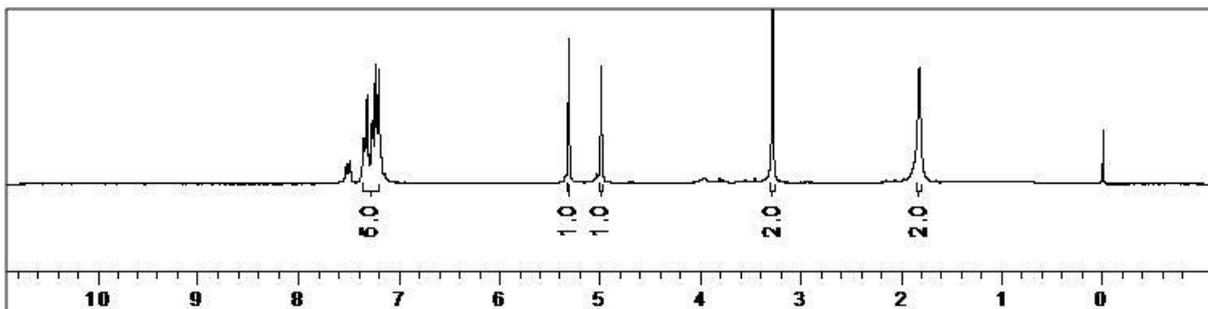
20. Kuchta, M. C.; Rheingold, A. L.; Parkin, G. *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 957.
21. Annan, T. A.; Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G.; Chadha, R. K. *Polyhedron* **1989**, *8*, 865.
22. Chadha, R. K.; Hayes, P. C.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 804.
23. Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3478.
24. Peppe, C.; de Andrade, F. M.; Uhl, W. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1918.
25. Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 502.
26. Harris, W. R.; Messori, L. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 237.
27. Ho, T. -L. *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1.
28. Leverd, P. C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 229.
29. Tuck, D. G.; Peppe, C. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2798.
30. Suh, S.; Hoffman, D. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5823.
31. Briand, G. G.; Davidson, R. J.; Decken, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9914.
32. Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E. S.; Peppe, C. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 43.
33. Ranu, B. C.; Mandal, T. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 762.
34. Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4305.
35. Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org Lett.* **2003**, *5*, 1439.
36. Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793.
37. Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 423.
38. Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; de Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7921.
39. Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.

40. Peppe, C.; Lang, E. S.; Ledesma, G. N.; de Castro, L. B.; Barros, O. S. D., Mello, P. D. *Synlett* **2005**, 3091.
41. Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K. -I.; Ryu, I.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5525.
42. Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P. *Russian J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1475.
43. Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162.
44. Sakai, N.; Hirasawa, M.; Konakahara, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4171.
45. Sakai, N.; Kanada, R.; Hirasawa, M.; Konakahara, T. *Tetrahedron* **2005**, 61, 9298.
46. Munbunjong, W.; Lee, E. H.; Chavasiri, W.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8769.
47. Marin, G.; Braga, A. L.; Rosa, A. S.; Galleto, F. Z.; Burrow, R. A.; Gallardo, H.; Paixão, M. W. *Tetrahedron* **2009**, 65, 4614.
48. Lee, J-Y.; Lee, P. H. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7413
49. Lee, P. H.; Park, Y.; Park, S.; Lee, E.; Kim, S. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 760.
50. Hori, T.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem* **1978**, 43, 1689.
51. Dumont, W.; Krief, A. *Angew. Chem. Int. Eng.* **1975**, 14, 350.
52. Krief, A.; Léonard-Coppens, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 3227.
53. Posner, G. H.; Rogers, D. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8208.
54. Das, B.; Reddy, V. S.; Ramu, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 263, 276.
55. Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2697.
56. Cravador, A.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2491.
57. Shimizu, M.; Kuwajima, I. *Bull. Chem. Soc.* **1981**, 54, 3100.
58. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press, Grã Bretanha, **1988**.

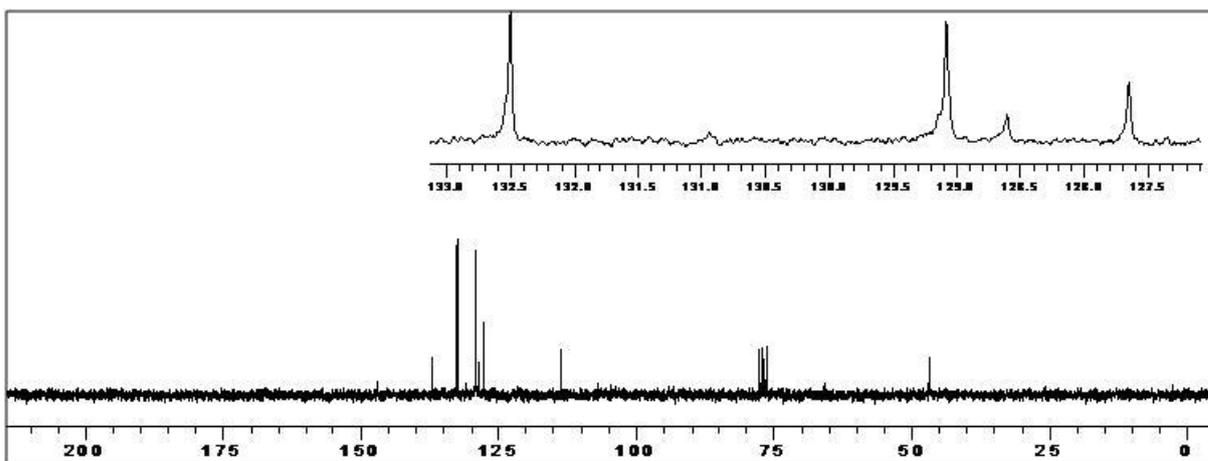
59. Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**
60. Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
61. Hennion, G. F.; Nelson, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2142.
62. Brandsma, L. *Preparative Acetylenic Chemistry*, Second Edition, Elsevier, New York, **1988**.
63. Lo, M. M.-C.; Neumann, C.S.; Nagayama, S.; Perlstein, E. O.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16077.
64. Peppe, C.; Lang, E. S.; de Andrade, F. M.; de Castro, L. B. *Synlett* **2004**, 1723.
65. Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Tellurium in Organic Synthesis Second, Updated and Enlarged Edition*, First Edition, Academic Press, **2007**.
66. Engmam, L.; Persson, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 71.
67. Akiba, M.; Lakshmikantham, M. V.; Jen, K. Y.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4819.
68. Khurana, J. M.; Sharma, V.; Chacko, S. A. *Tetrahedron* **2007**, 63, 966.
69. Suzuki, H.; Inouye, M. *Chem. Lett.* **1985**, 389.
70. Suzuki, S.; Padmanabhan, S.; Inouye, M.; Ogawa, T. *Synthesis* 1989, 468.
71. Beckmann, J.; Dakterniks, D.; Duthie, A.; Mitchell, C. *Acta Crystallogr.; Sect E: Struct. Rep. online*, **2004**, 60, o2511.
72. Petragnani, N.; Moura Campos, M. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1759.
73. Farran, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F.; Germain, G.; Torres-Castellanos, L. *Acta Crystallogr.; Sect C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, 51, 639.
74. Laur, P.; Saberi-Niaki, S.; Scheiter, M.; Hu, C.; Englert, U.; Wang, Y.; Fleischhauer, J. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements* **2005**, 180, 1034.
75. Rheinboldt, H.; Vicentini, G. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 624.

ANEXO. Espectros de RMN dos Compostos Sintetizados

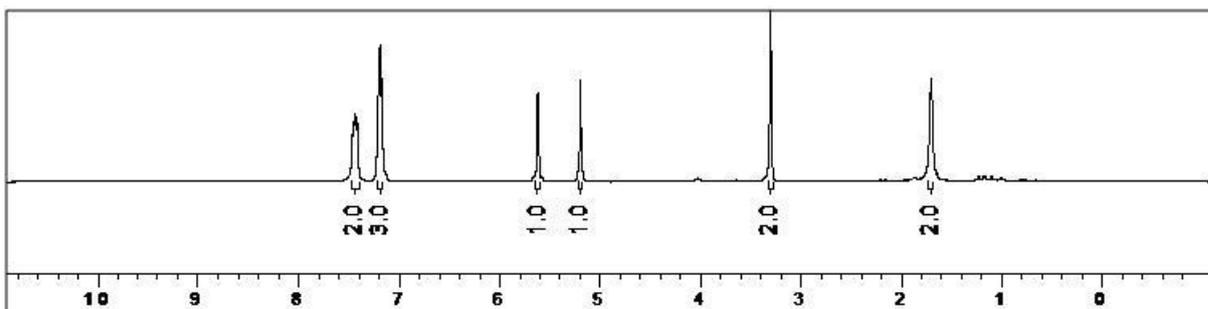
Espectros de RMN da seção 3.1



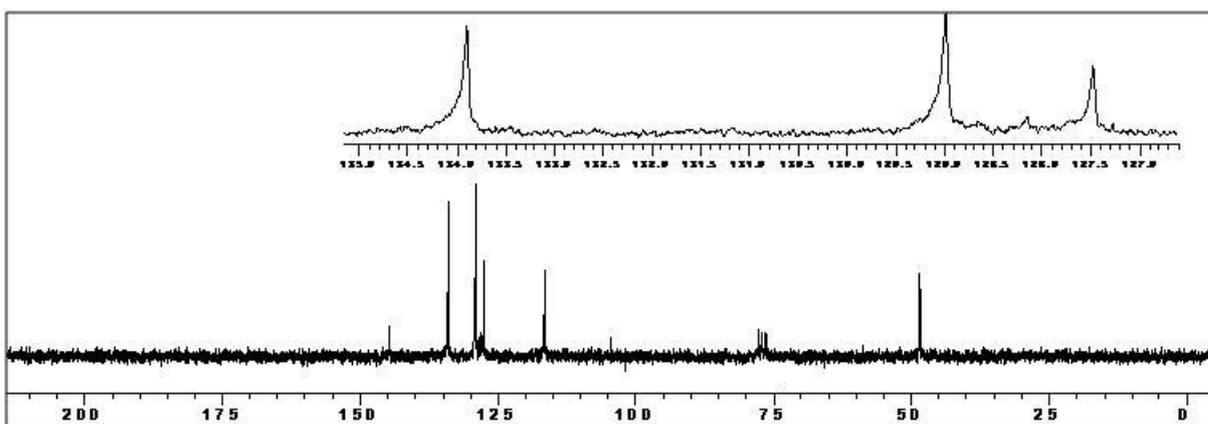
Espectro de RMN ^1H do produto (2a) em CDCl_3 a 200 MHz.



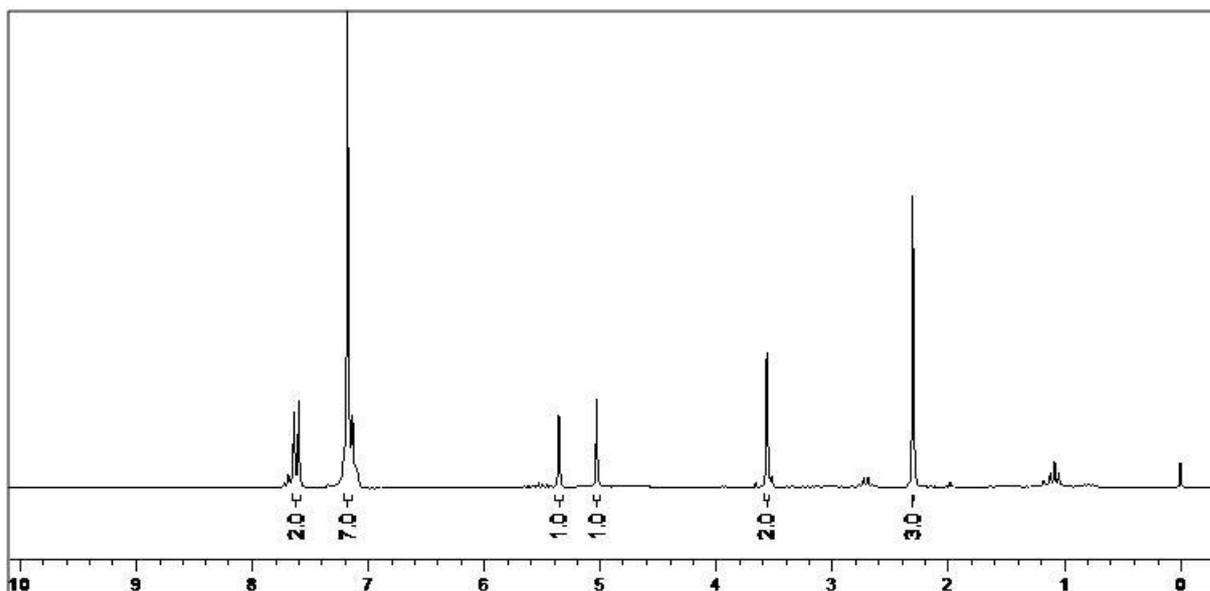
Espectro de RMN ^{13}C do produto (2a) em CDCl_3 a 50 MHz.



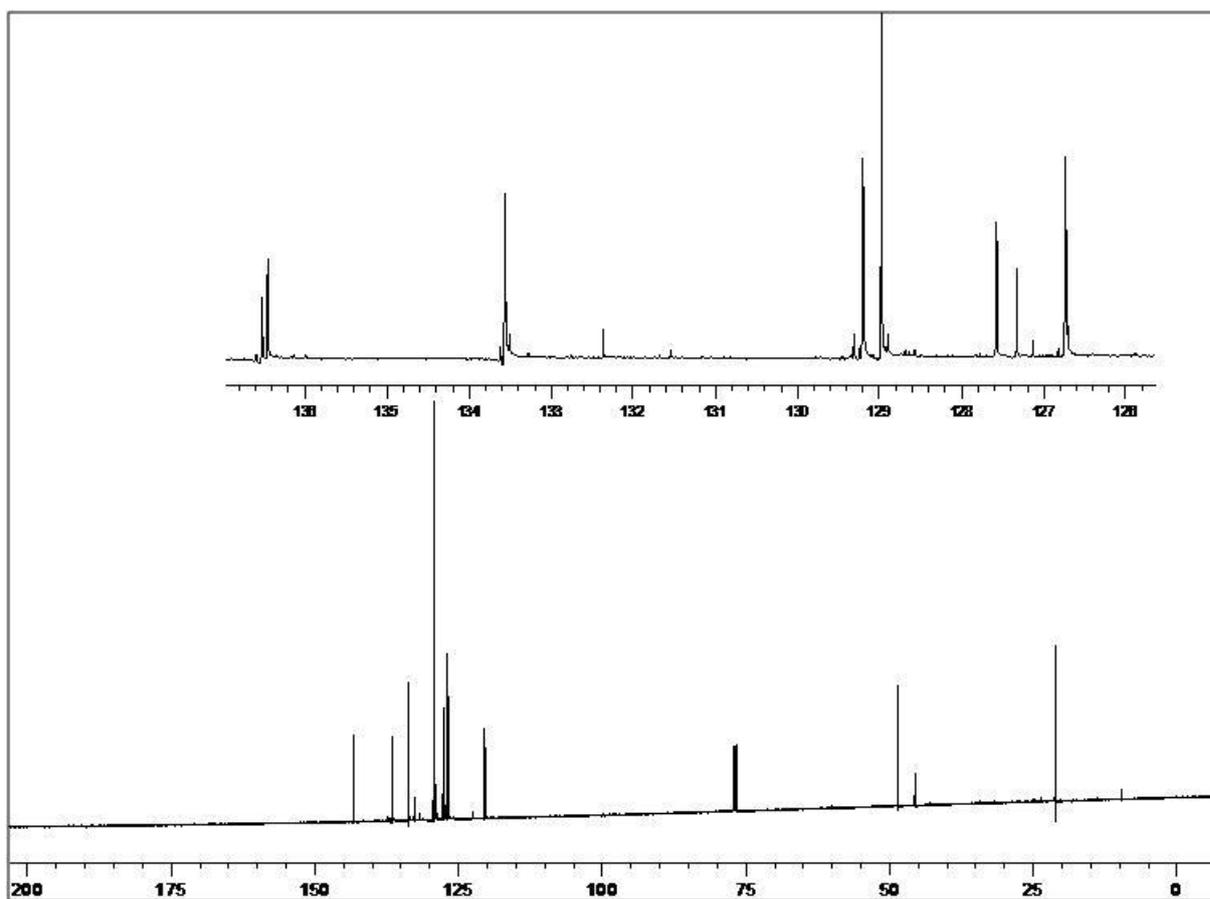
Espectro de RMN ^1H do produto (2'a) em CDCl_3 a 200 MHz.



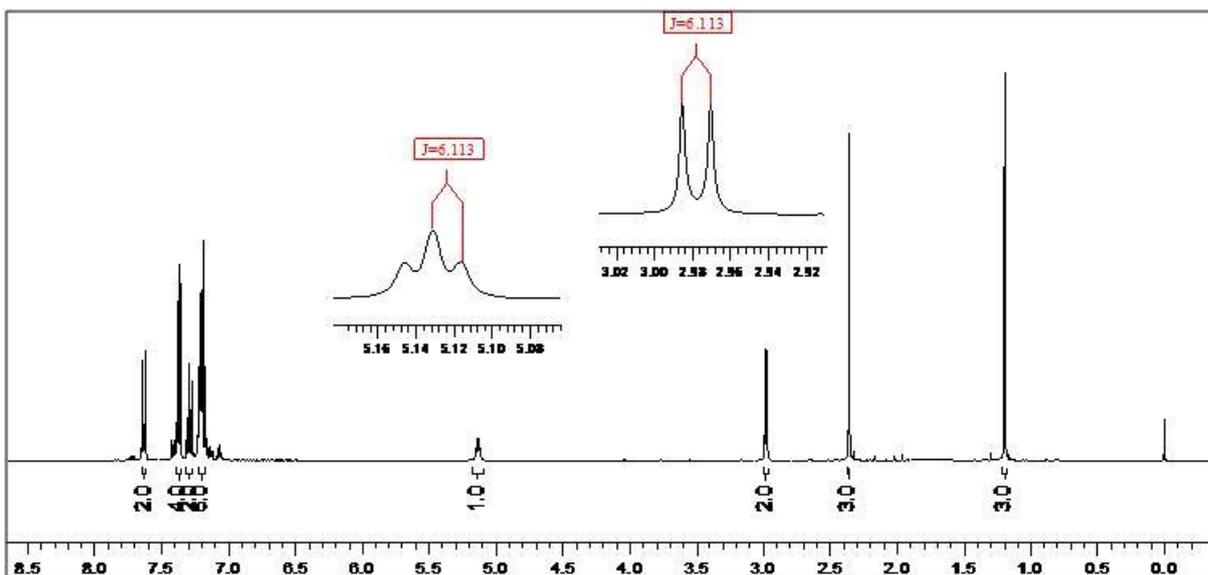
Espectro de RMN ^{13}C do produto (2'a) em CDCl_3 a 50 MHz.



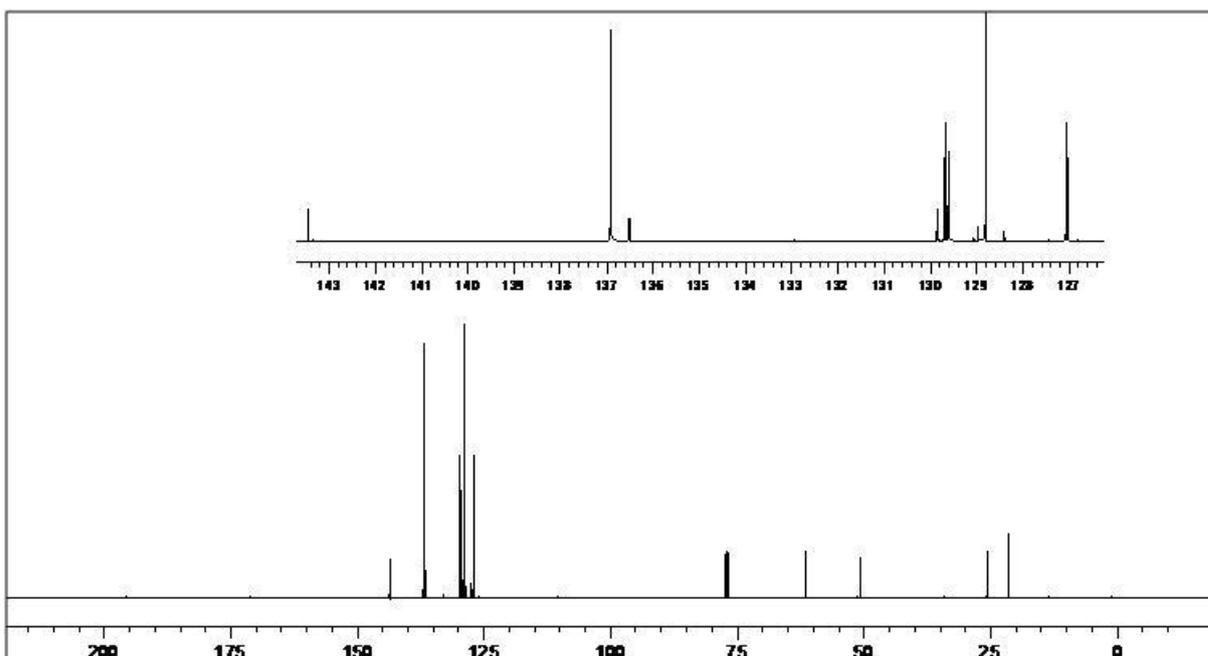
Espectro de RMN ^1H do produto (**2b**) em CDCl_3 a 200 MHz.



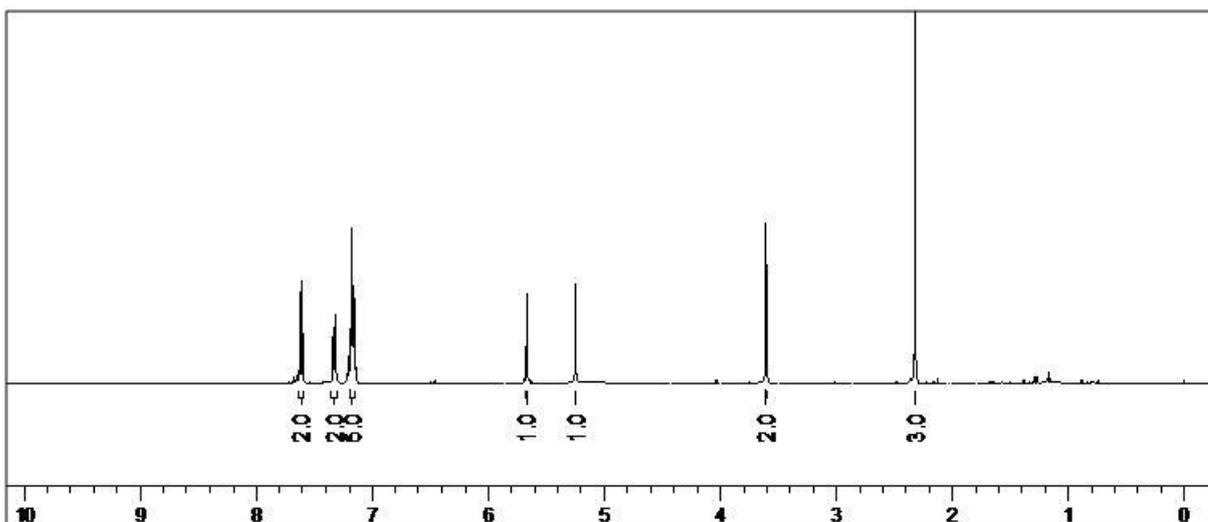
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**2b**) em CDCl_3 a 100 MHz (com sinais de decomposição).



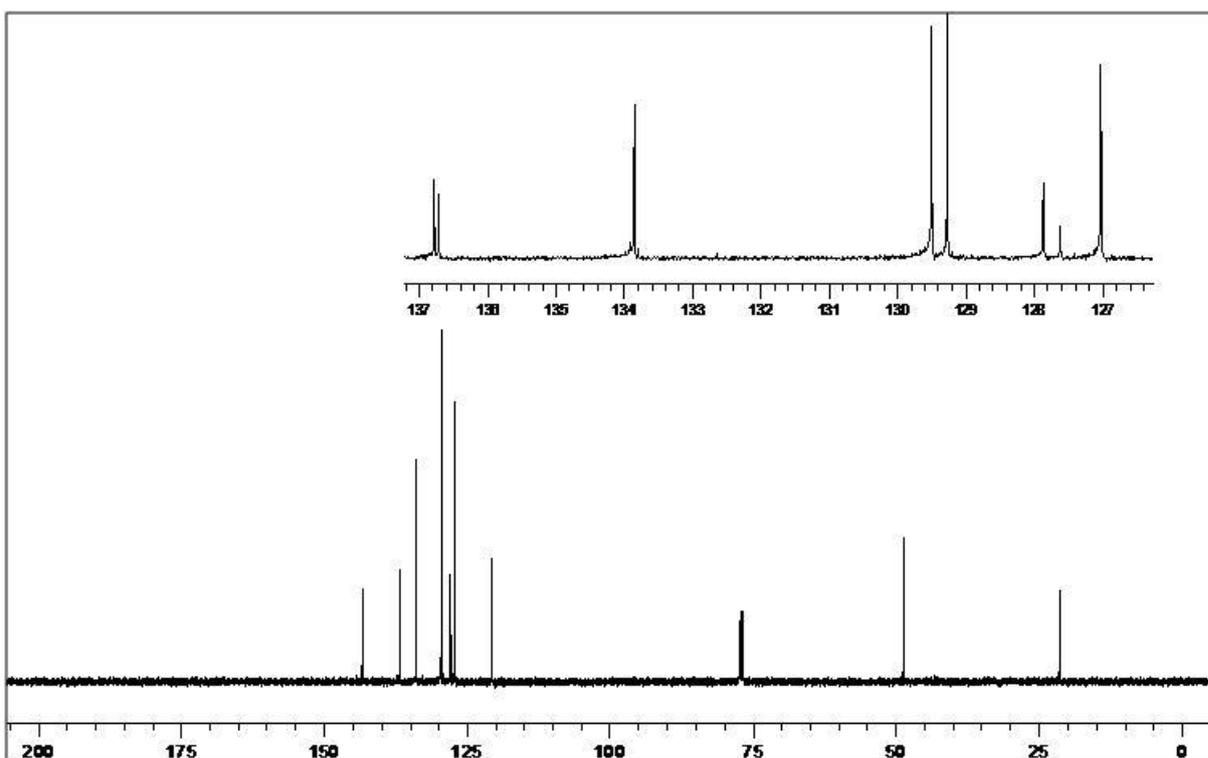
Espectro de RMN ^1H do produto secundário da reação com a amina (**1b**) em CDCl_3 a 400 MHz.



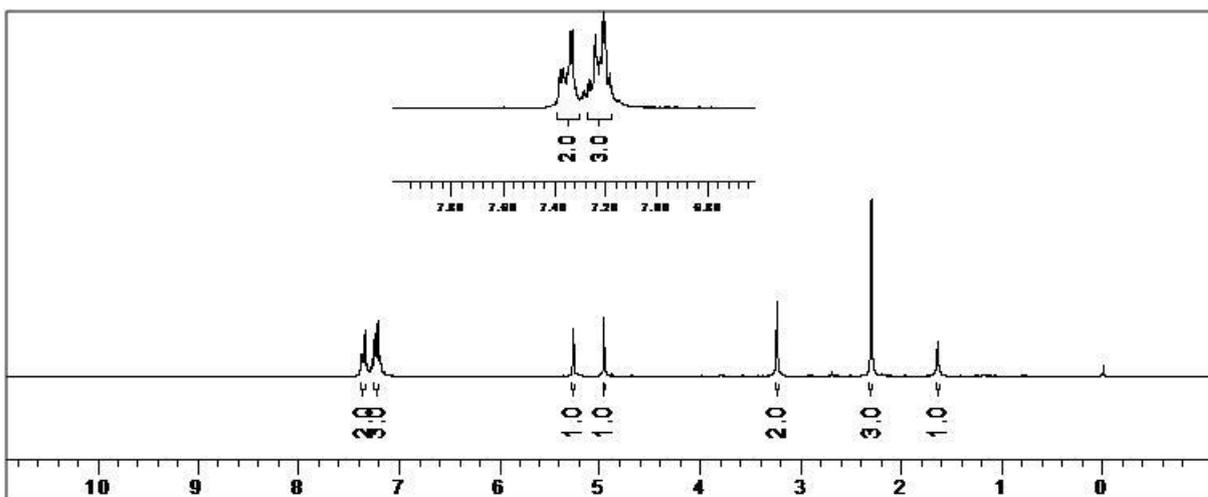
Espectro de RMN ^{13}C do produto secundário da reação com a amina (**1b**) em CDCl_3 a 100 MHz.



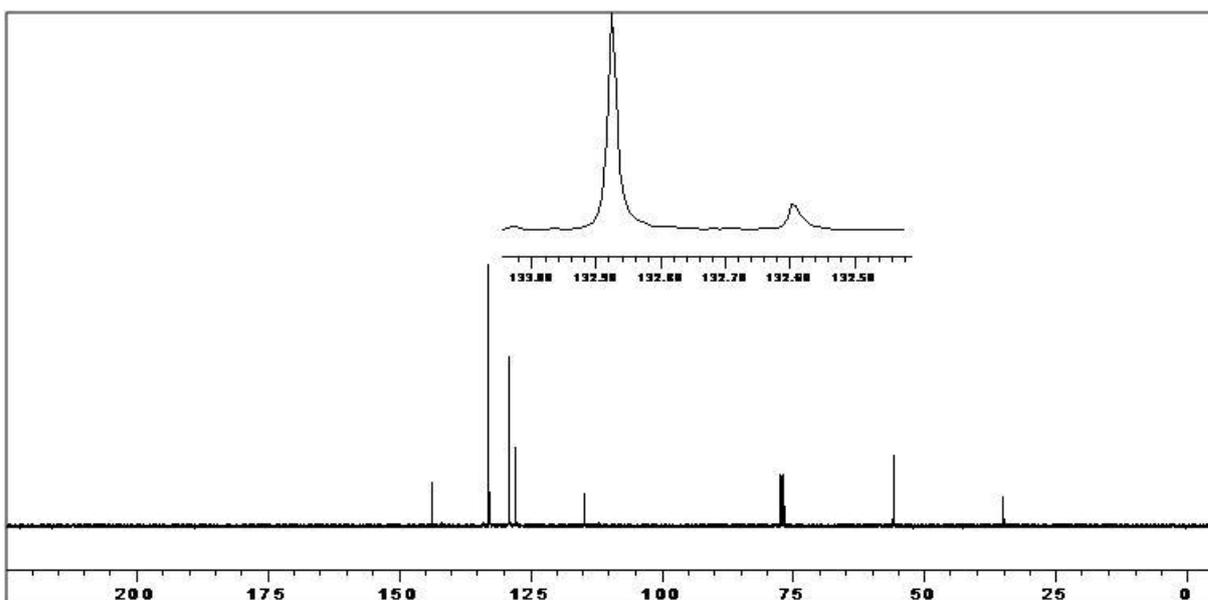
Espectro de RMN ¹H do produto (**2'b**) em CDCl₃ a 400 MHz.



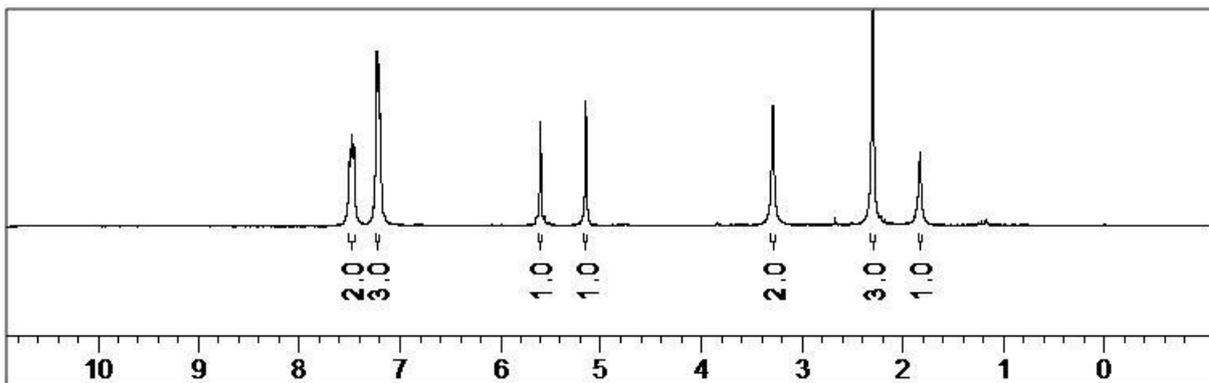
Espectro de RMN ¹³C do produto (**2'b**) em CDCl₃ a 100 MHz.



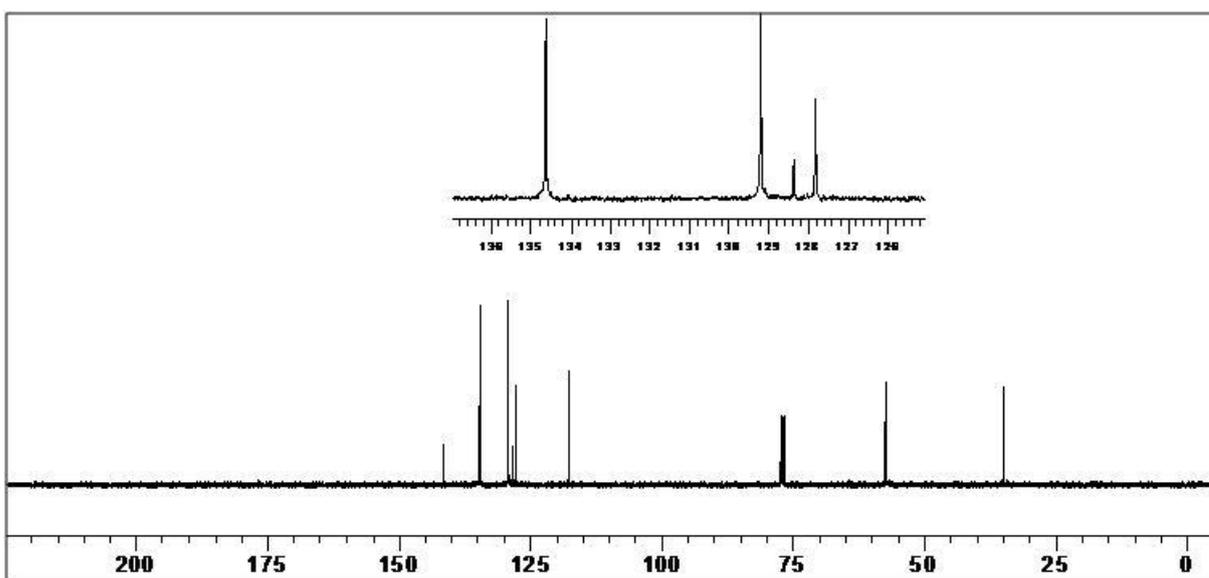
Espectro de RMN ^1H do produto (**2c**) em CDCl_3 a 400 MHz.



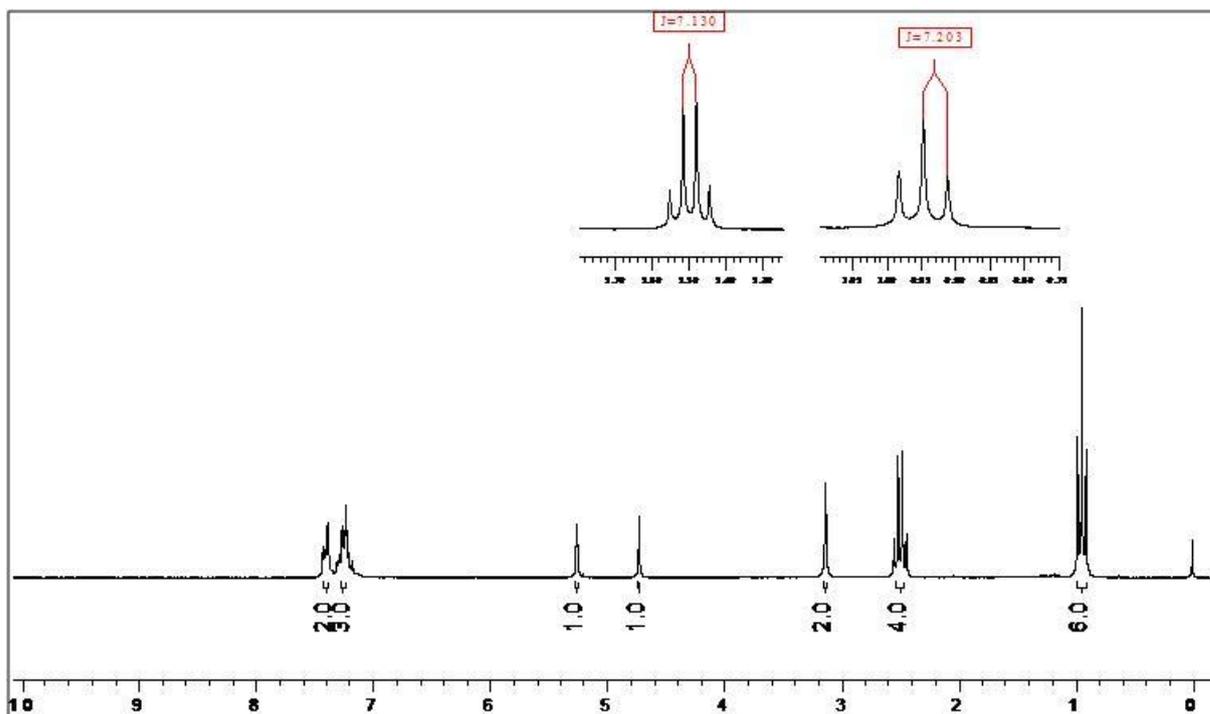
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**2c**) em CDCl_3 a 100 MHz.



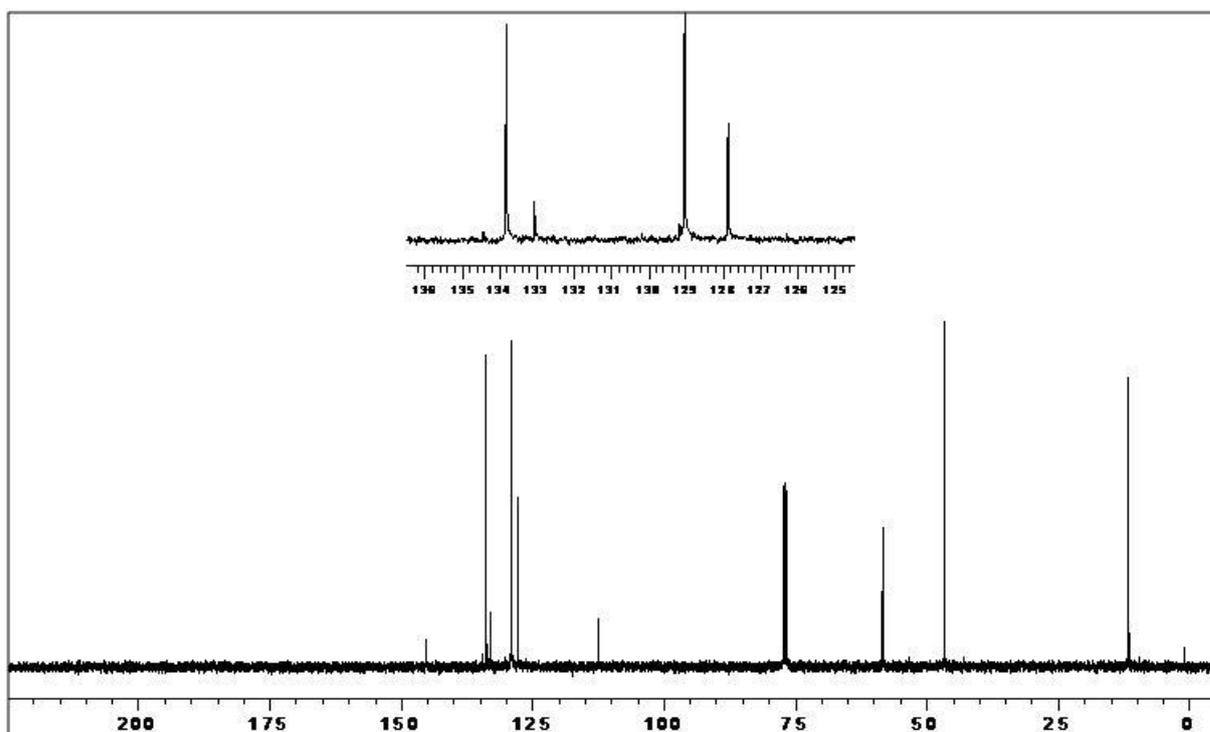
Espectro de RMN ^1H do produto (**2'c**) em CDCl_3 a 400 MHz.



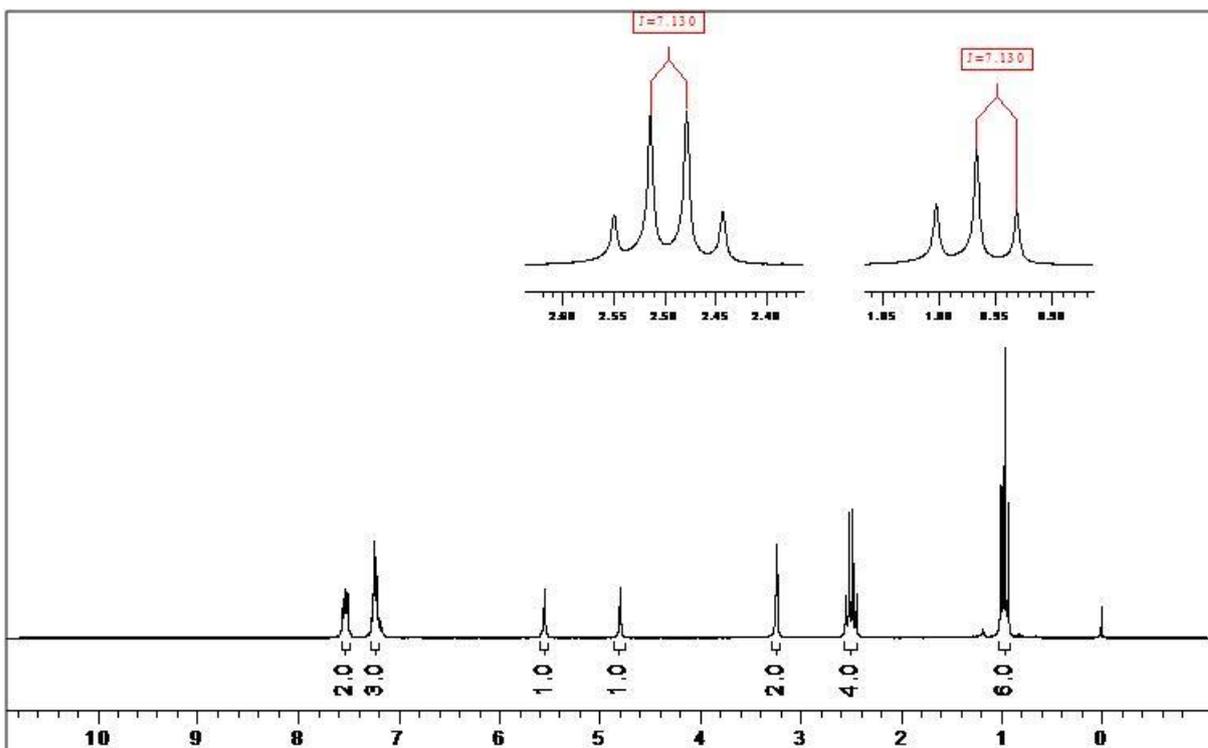
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**2'c**) em CDCl_3 a 100 MHz.



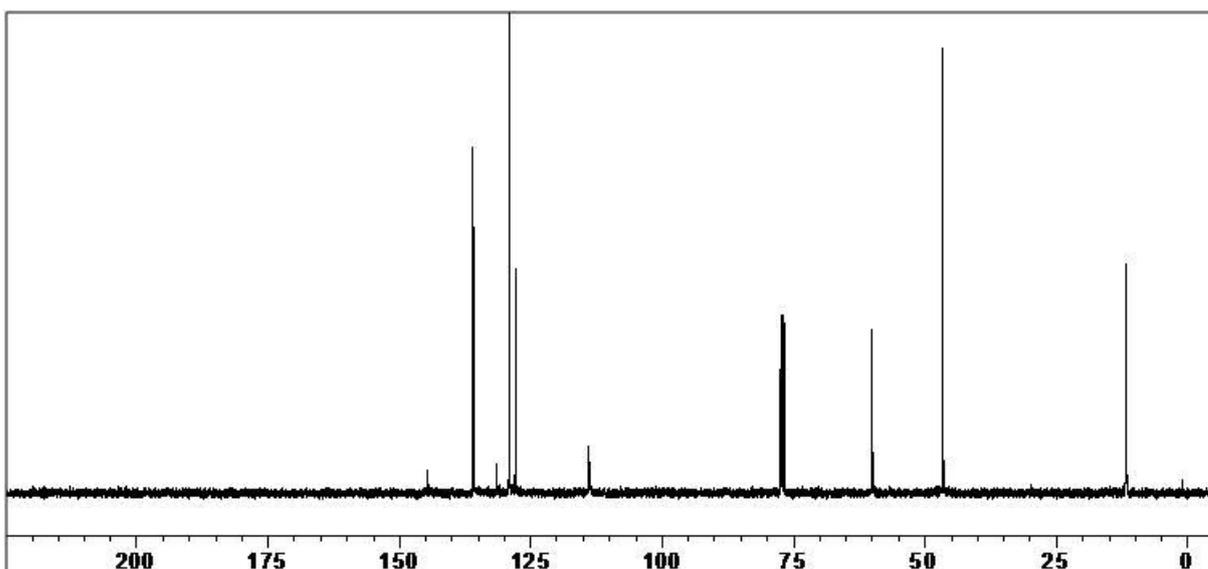
Espectro de RMN ¹H do produto (2d) em CDCl₃ a 200 MHz.



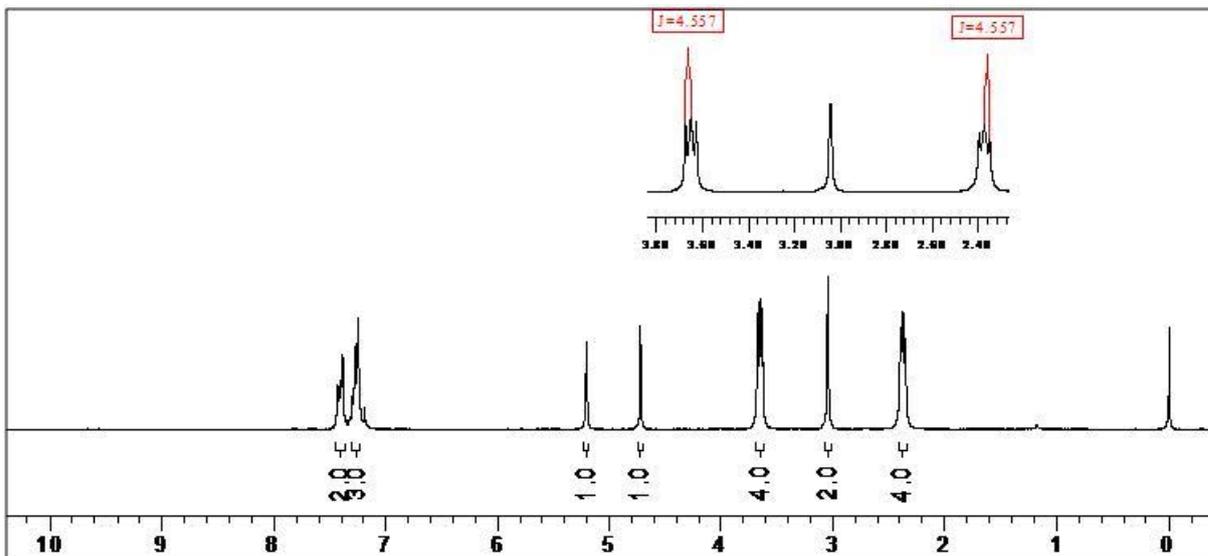
Espectro de RMN ¹³C do produto (2d) em CDCl₃ a 50 MHz.



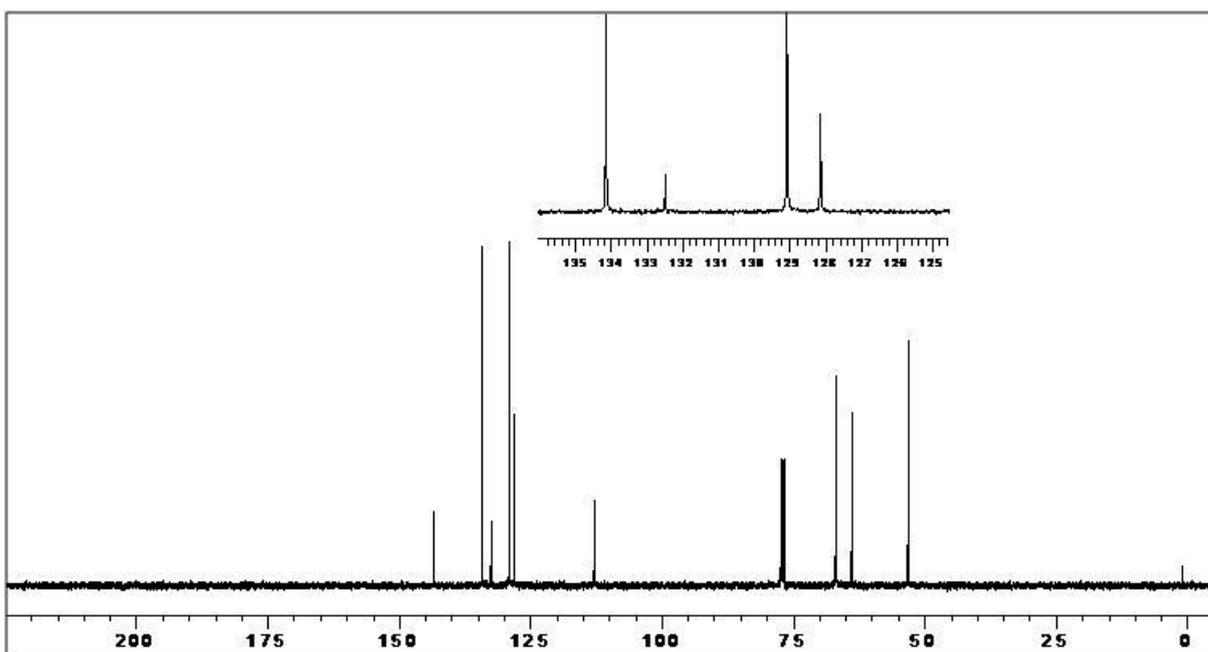
Espectro de RMN ^1H do produto (2'd) em CDCl_3 a 200 MHz.



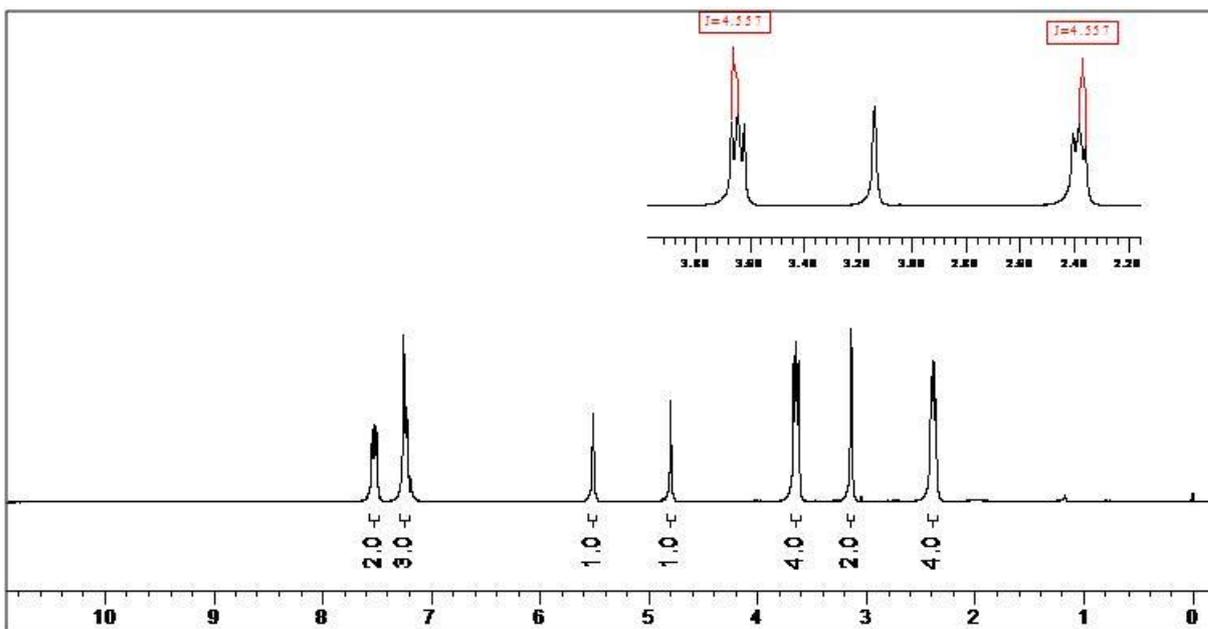
Espectro de RMN ^{13}C do produto (2'd) em CDCl_3 a 50 MHz.



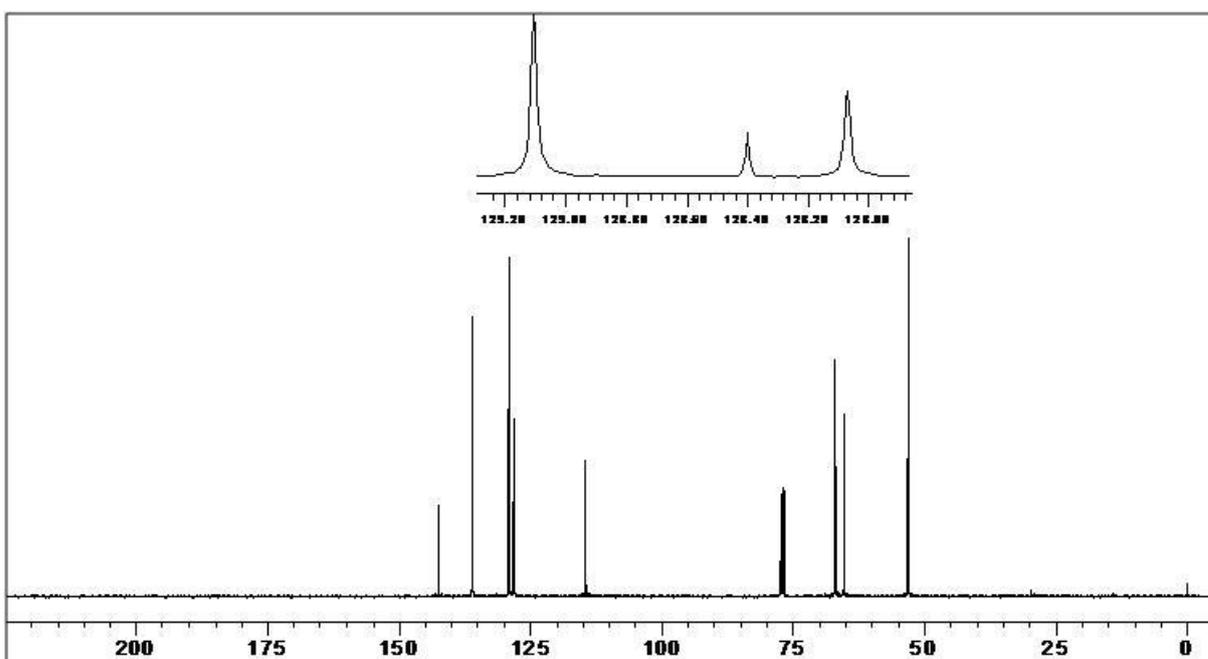
Espectro de RMN ¹H do produto (2e) em CDCl₃ a 400 MHz.



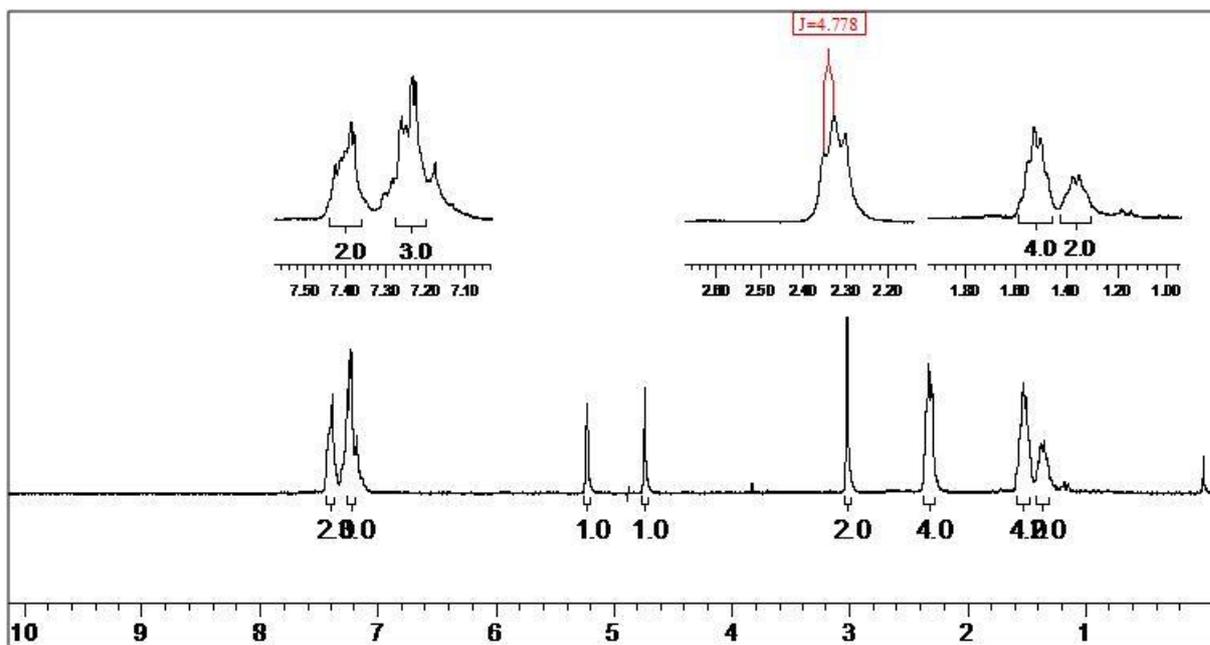
Espectro de RMN ¹³C do produto (2e) em CDCl₃ a 100 MHz.



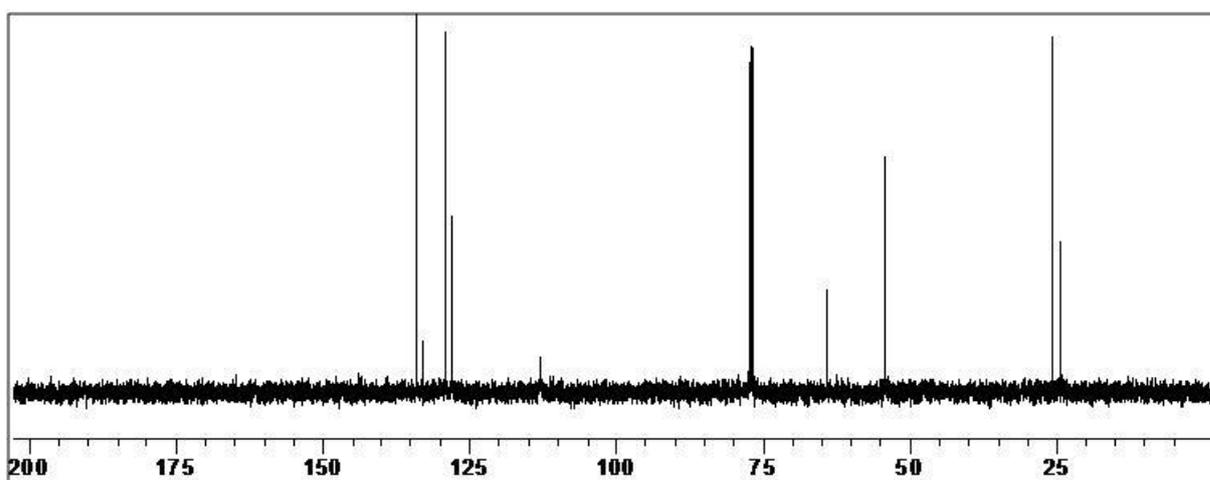
Espectro de RMN ^1H do produto (2'e) em CDCl_3 a 200 MHz.



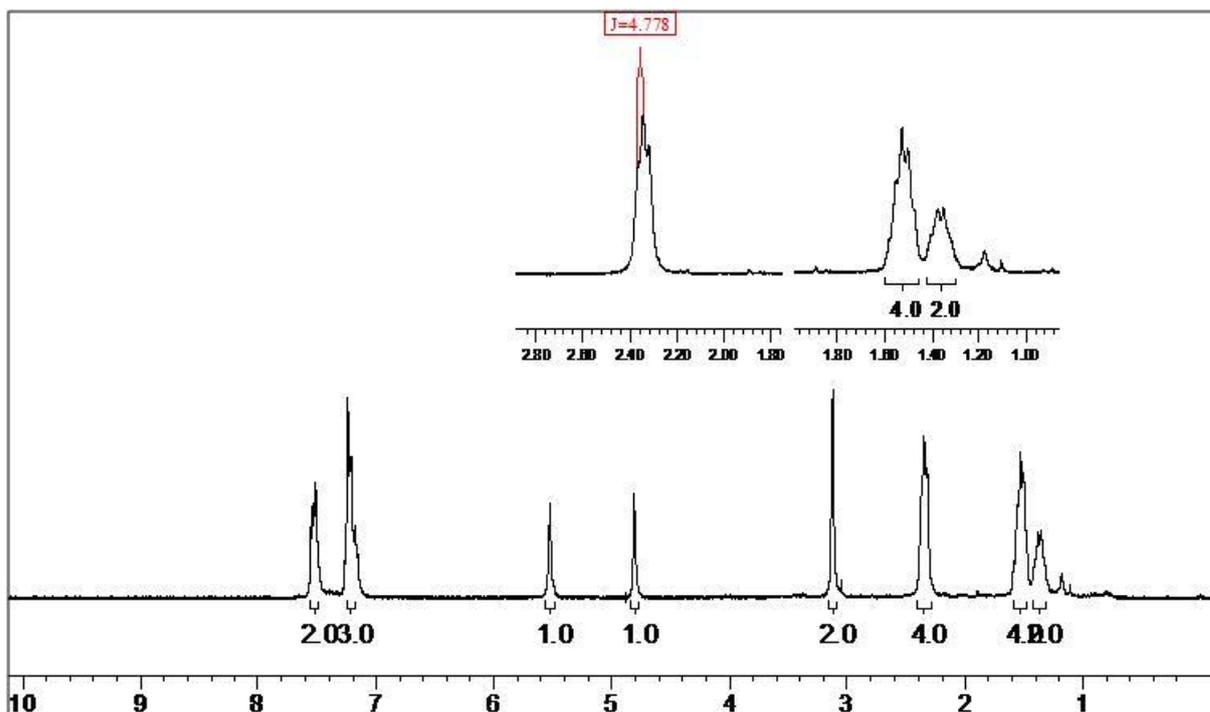
Espectro de RMN ^{13}C do produto (2'e) em CDCl_3 a 50 MHz.



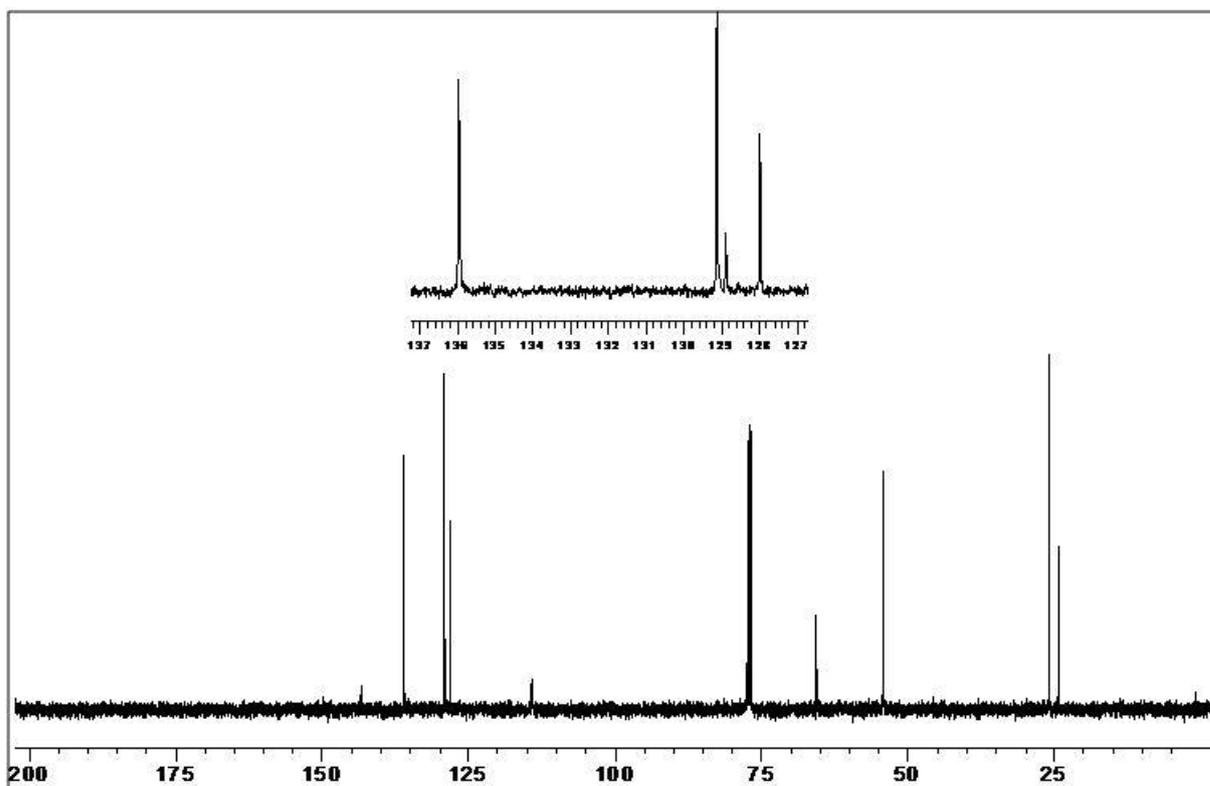
Espectro de RMN ^1H do produto (2f) em CDCl_3 a 200 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do produto (2f) em CDCl_3 a 50 MHz.

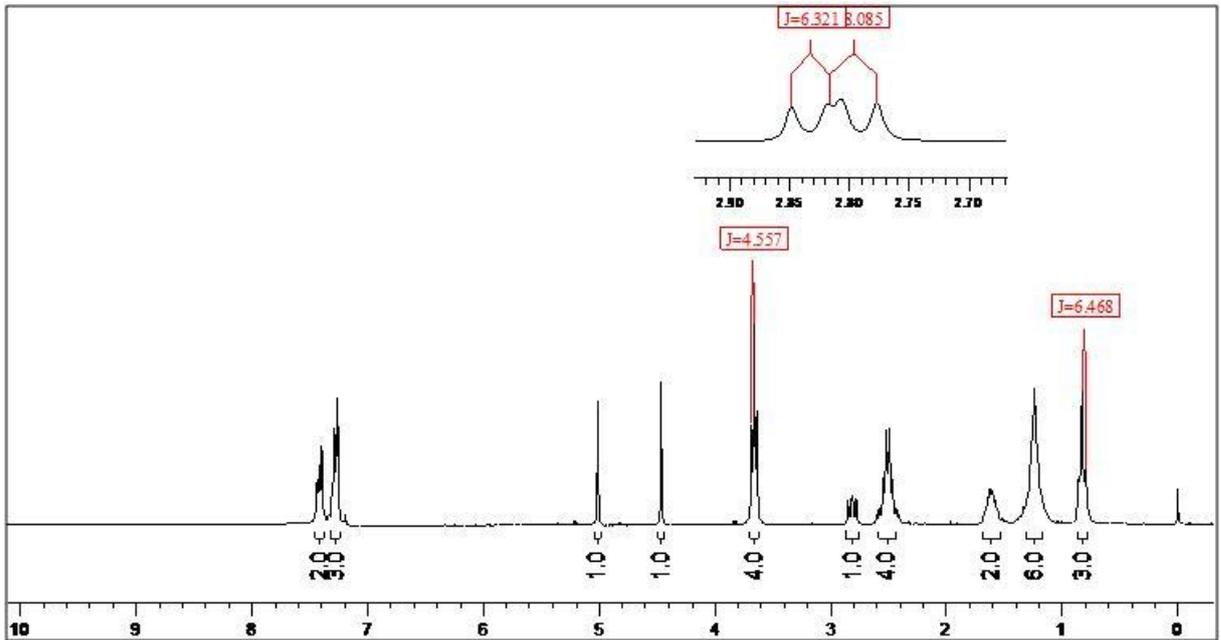


Espectro de RMN ¹H do produto (2'f) em CDCl₃ a 200 MHz.

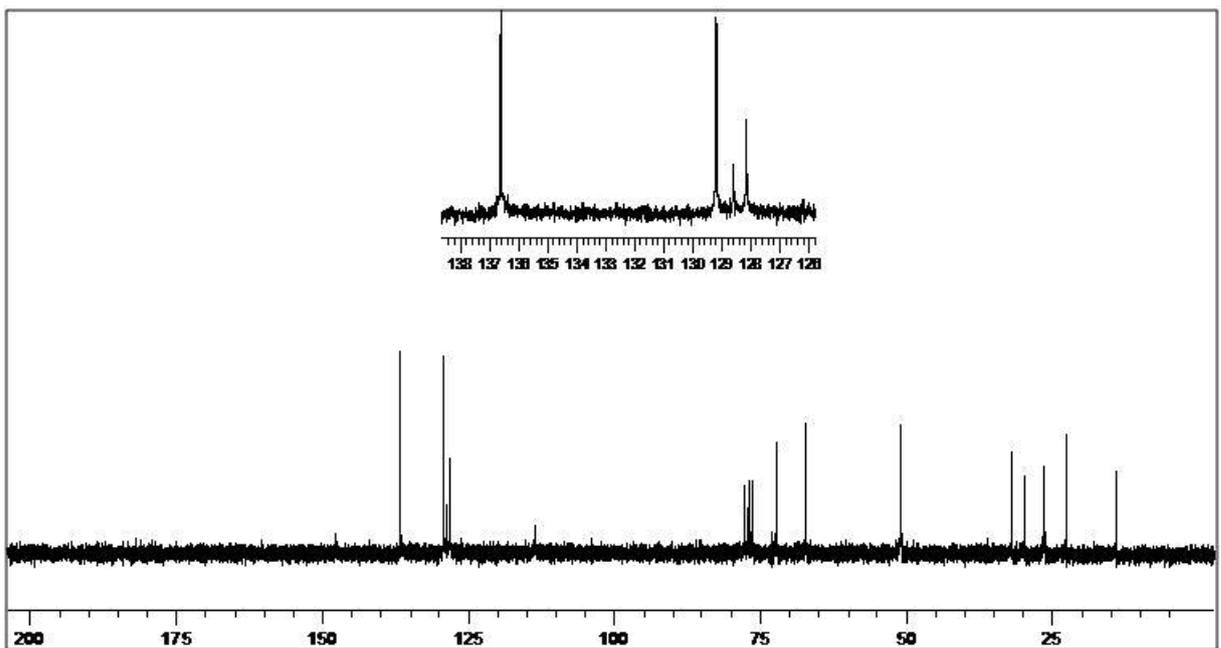


Espectro de RMN ¹³C do produto (2'f) em CDCl₃ a 50 MHz.

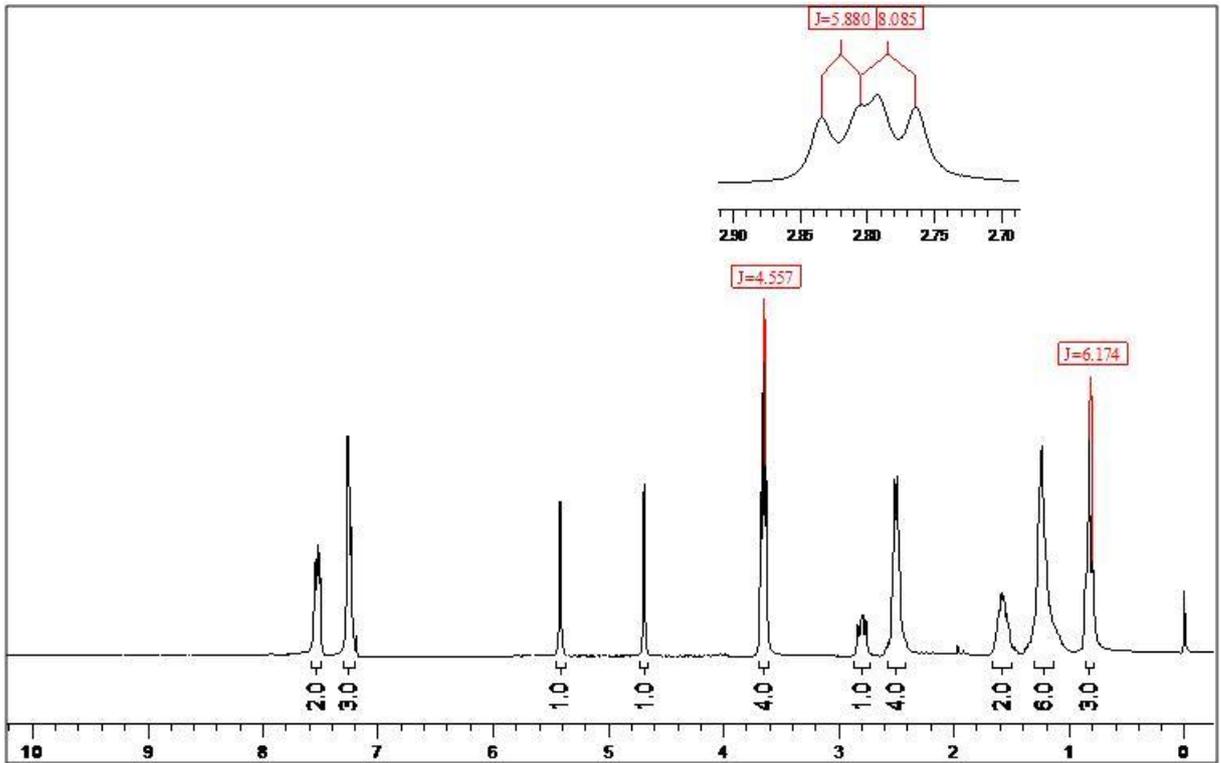
]



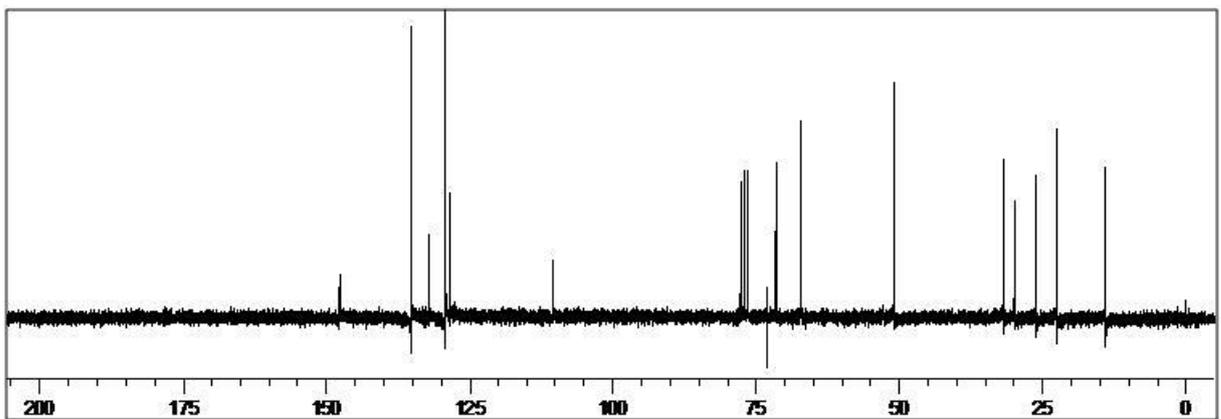
Espectro de RMN ¹H do produto (2g) em CDCl₃ a 200 MHz.



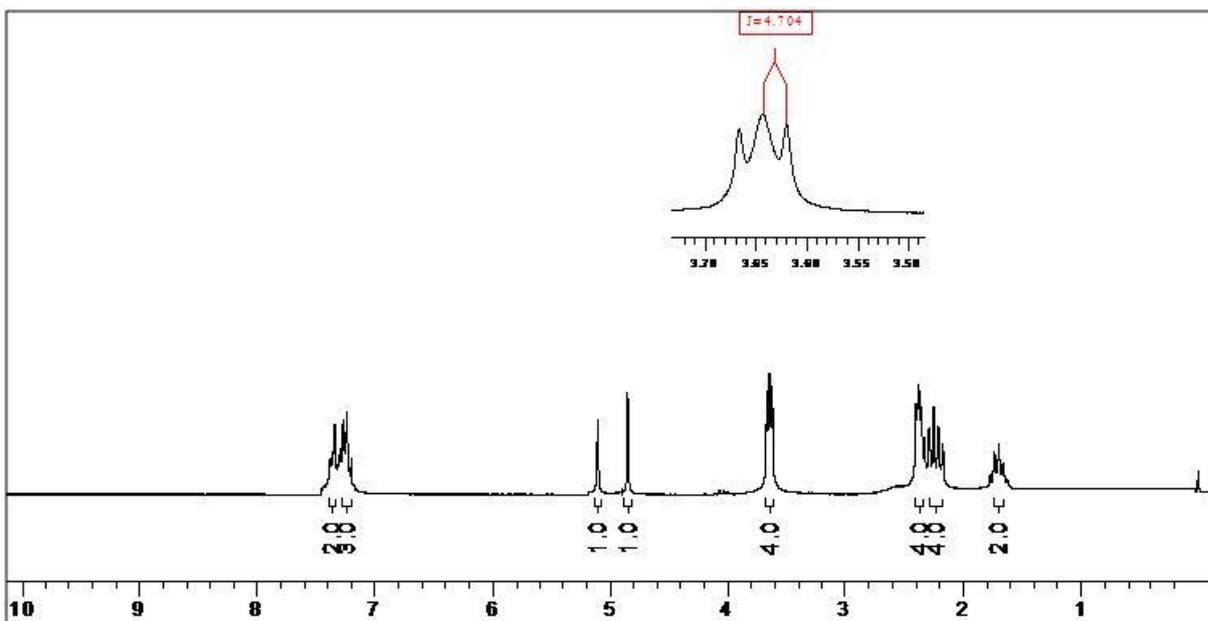
Espectro de RMN ¹³C do produto (2g) em CDCl₃ a 50 MHz.



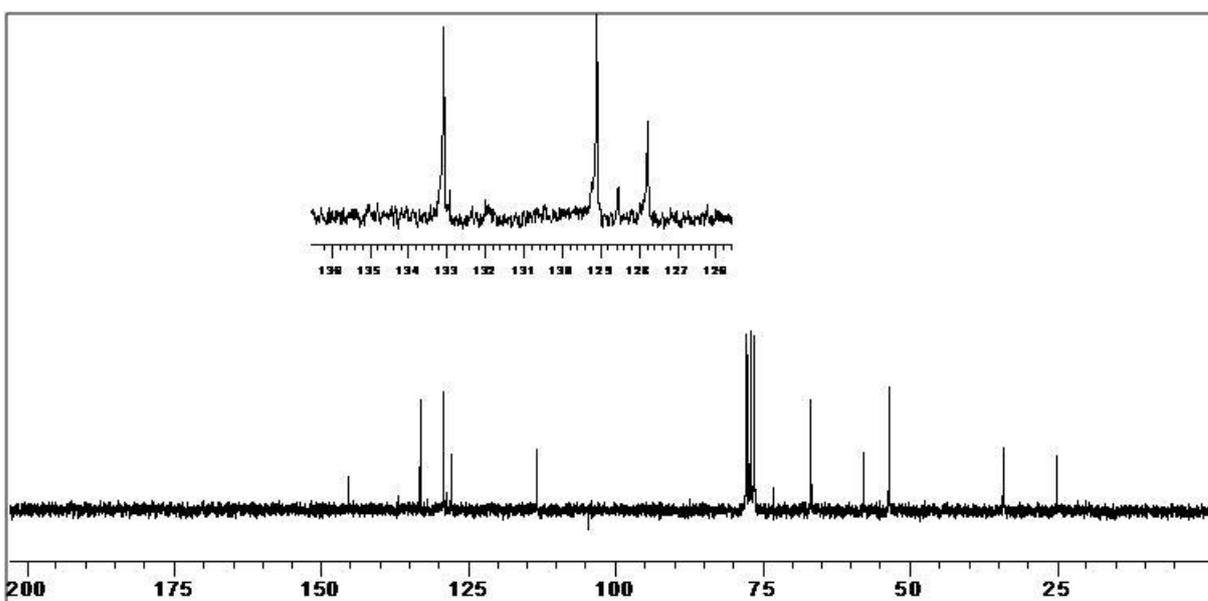
Espectro de RMN ¹H do produto (2'g) em CDCl₃ a 200 MHz.



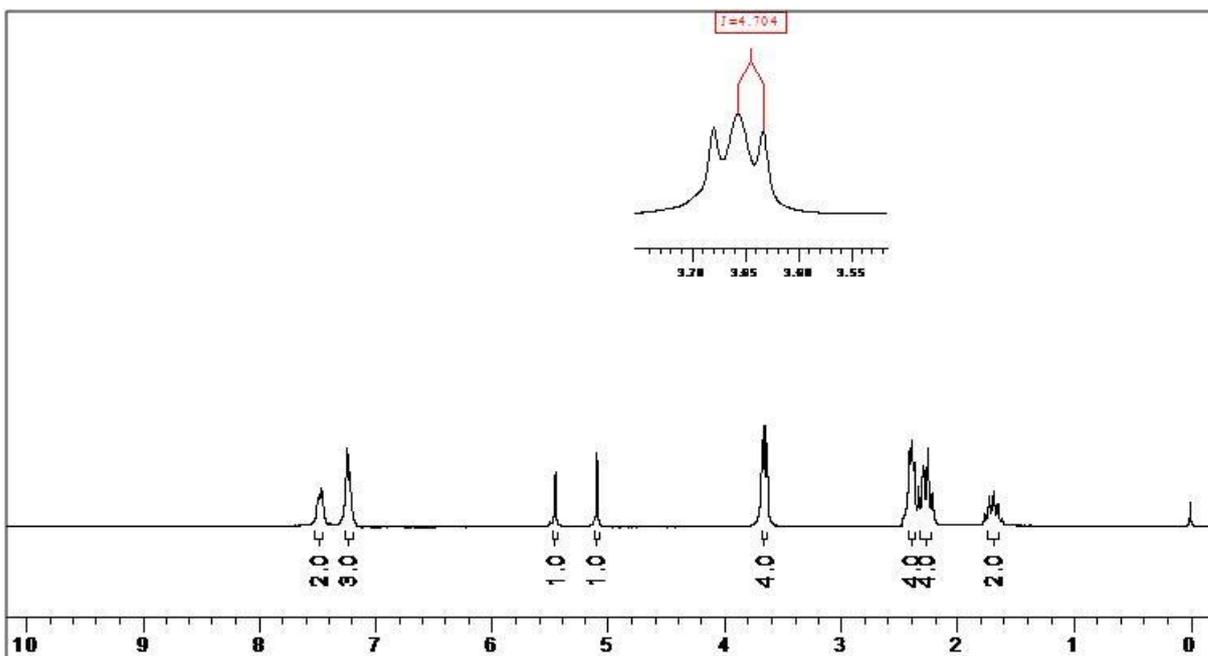
Espectro de RMN ¹³C do produto (2'g) em CDCl₃ a 50 MHz.



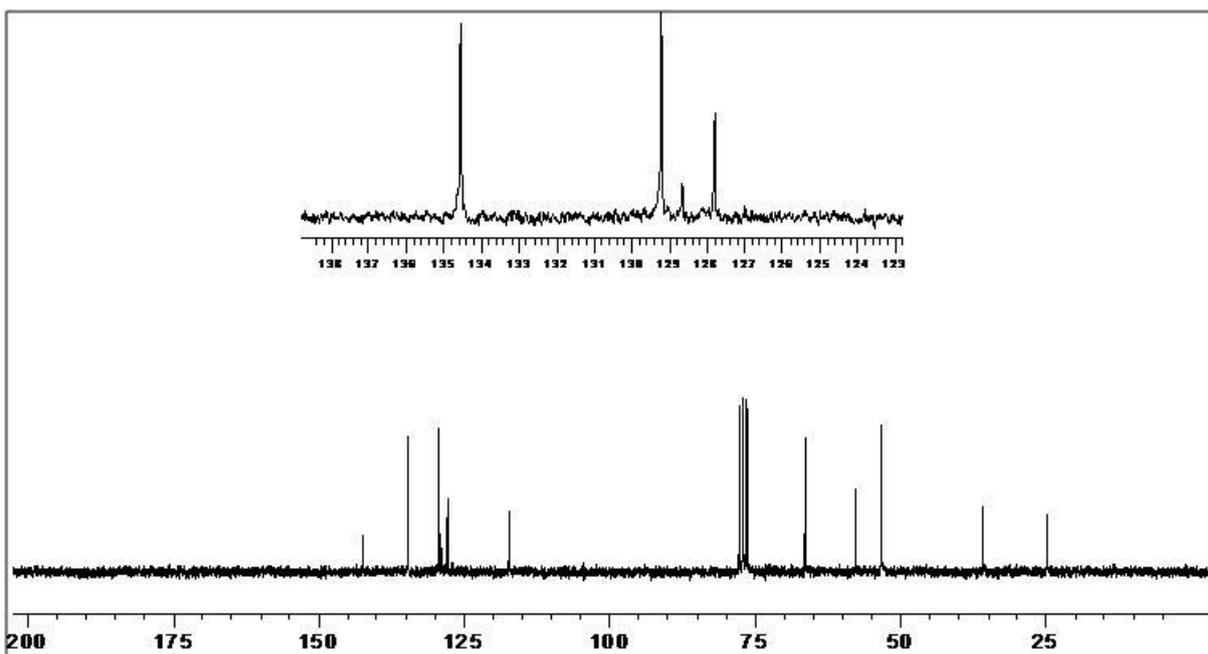
Espectro de RMN ^1H do produto (2j) em CDCl_3 a 400 MHz.



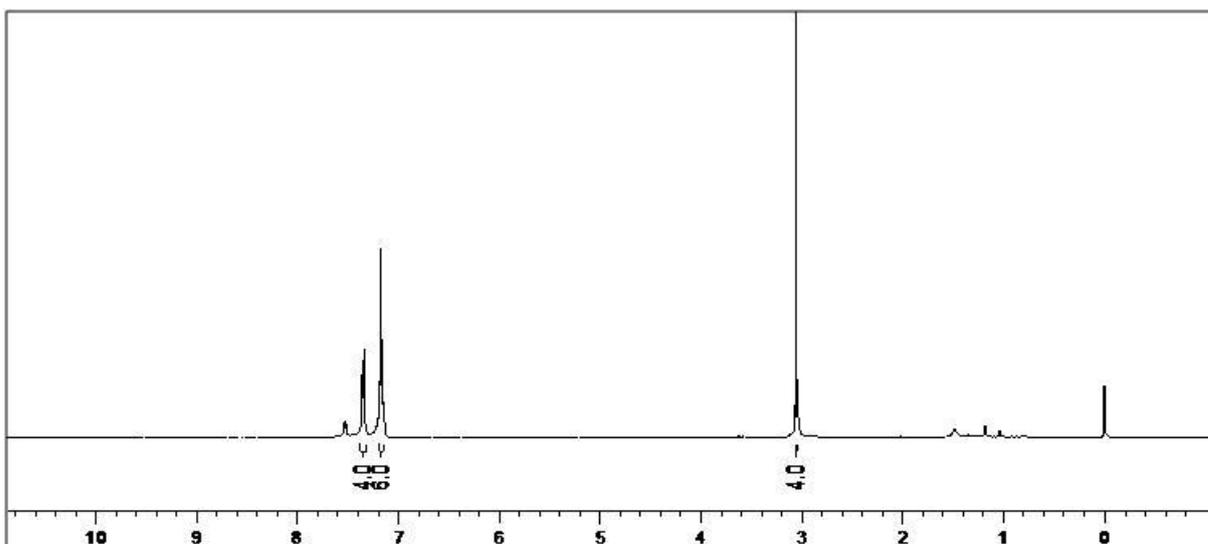
Espectro de RMN ^{13}C do produto (2j) em CDCl_3 a 100 MHz.



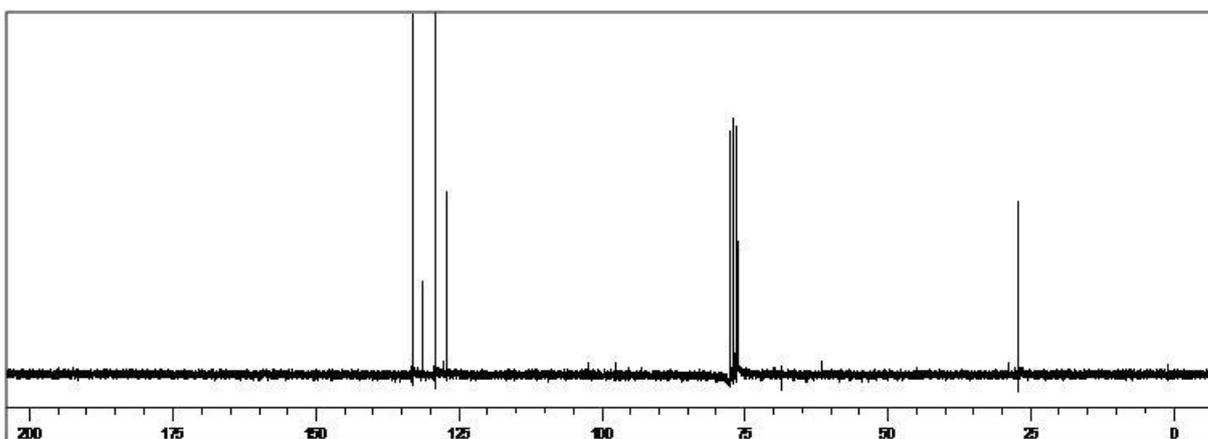
Espectro de RMN ^1H do produto (2j) em CDCl_3 a 400 MHz.



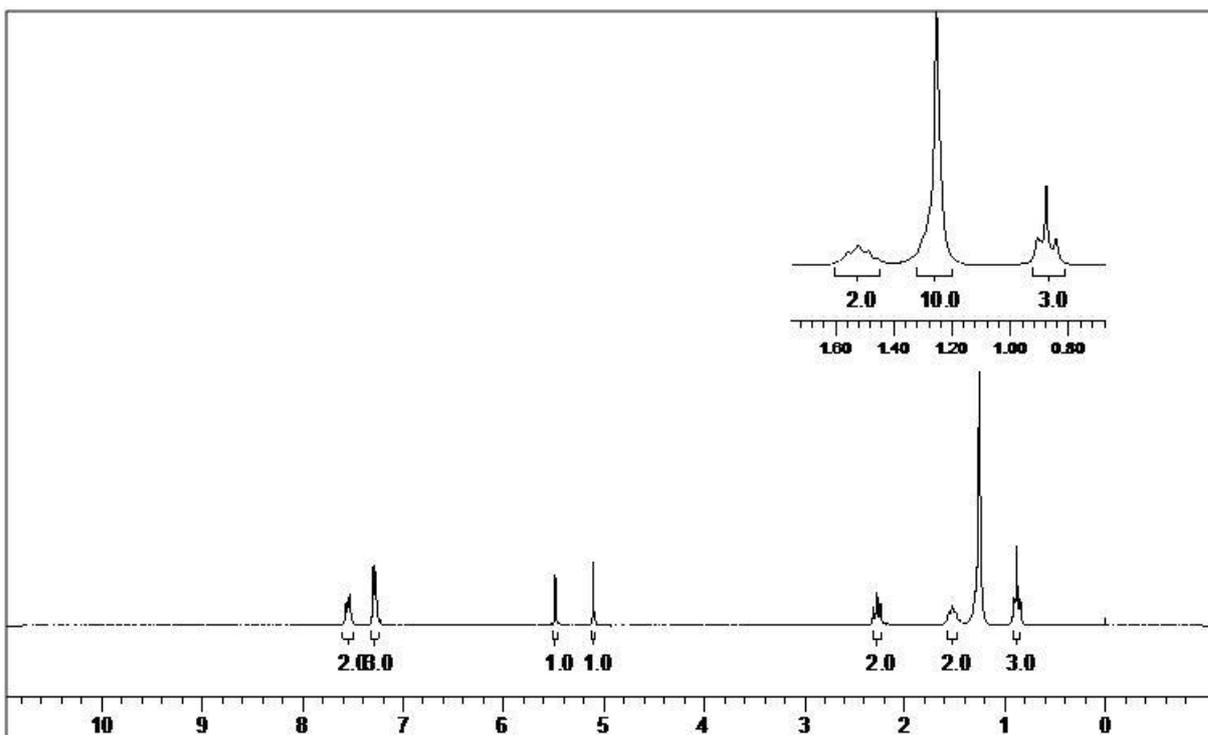
Espectro de RMN ^{13}C do produto (2j) em CDCl_3 a 100 MHz.



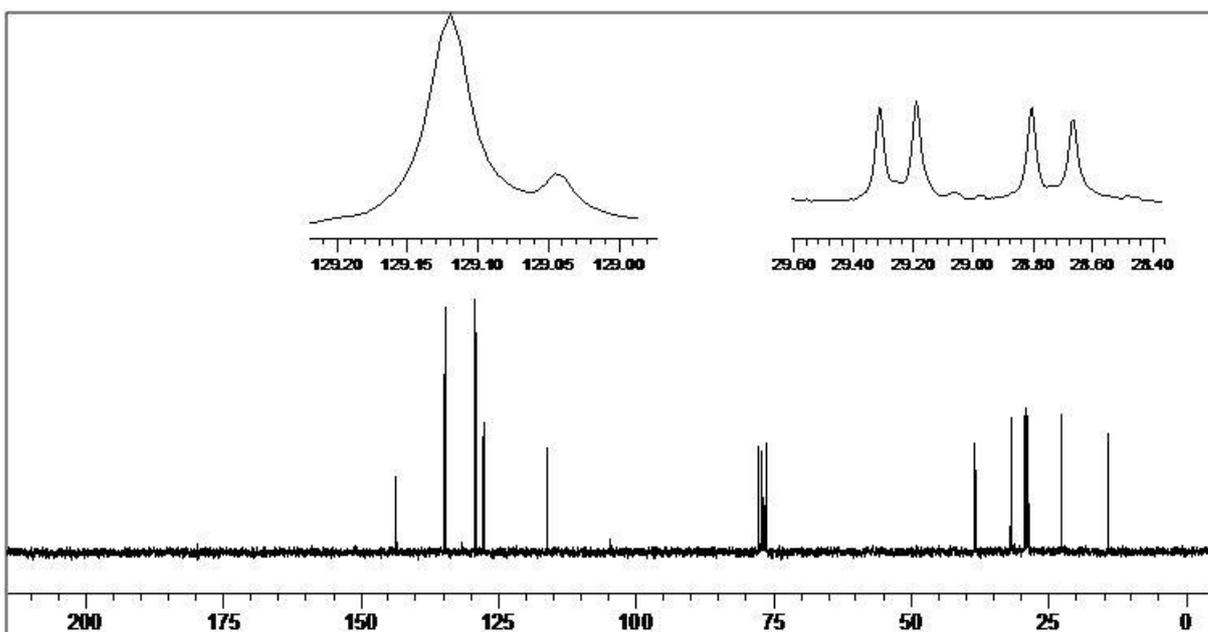
Espectro de RMN ^1H do produto secundário da reação com o 1,2-dicloroetano em CDCl_3 a 400 MHz.



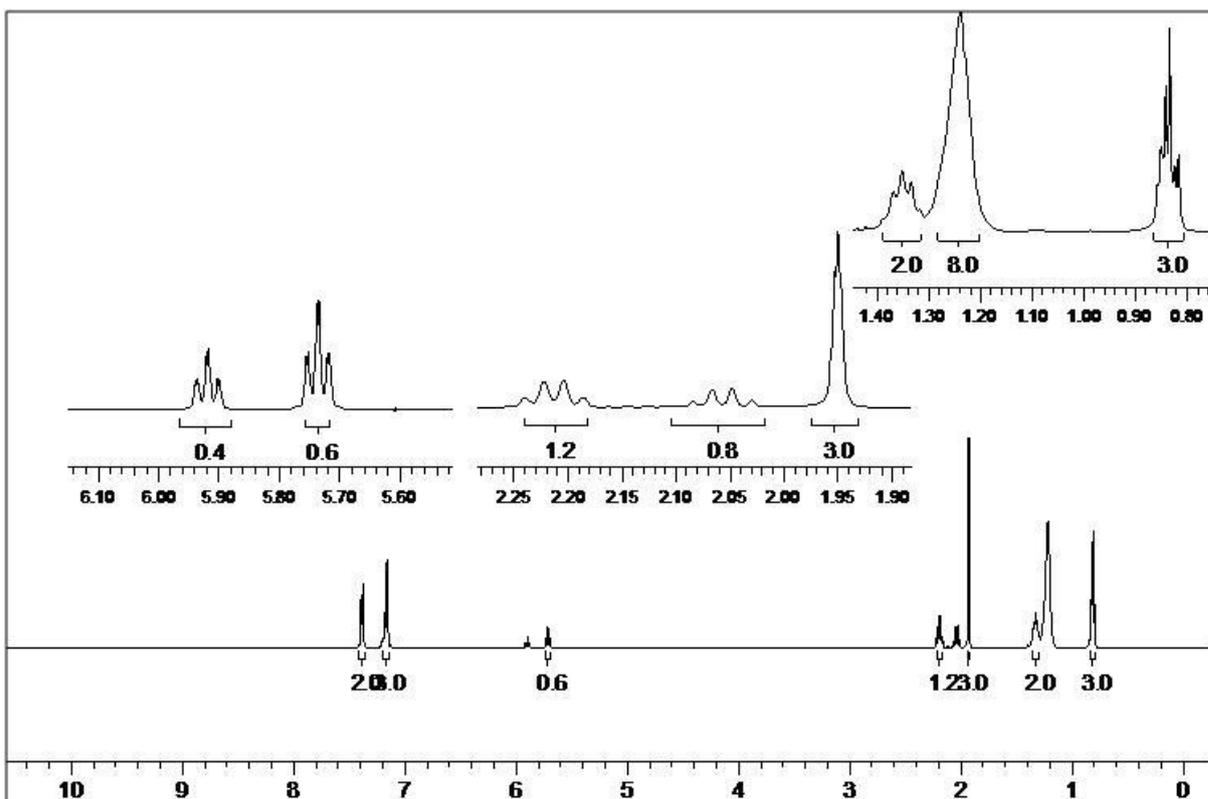
Espectro de RMN ^{13}C do produto secundário da reação com o 1,2-dicloroetano em CDCl_3 a 50 MHz.



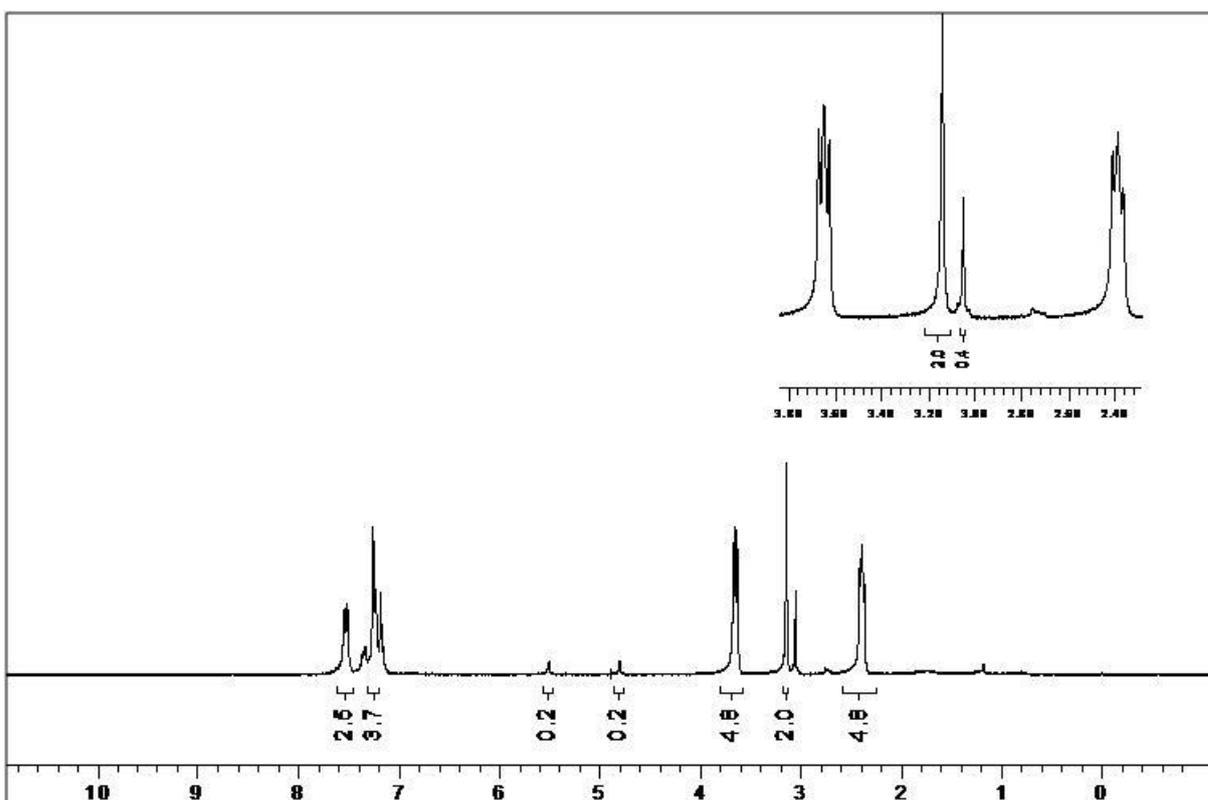
Espectro de RMN ^1H do produto (**5'**) em CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do produto (**5'**) em CDCl_3 a 100 MHz.

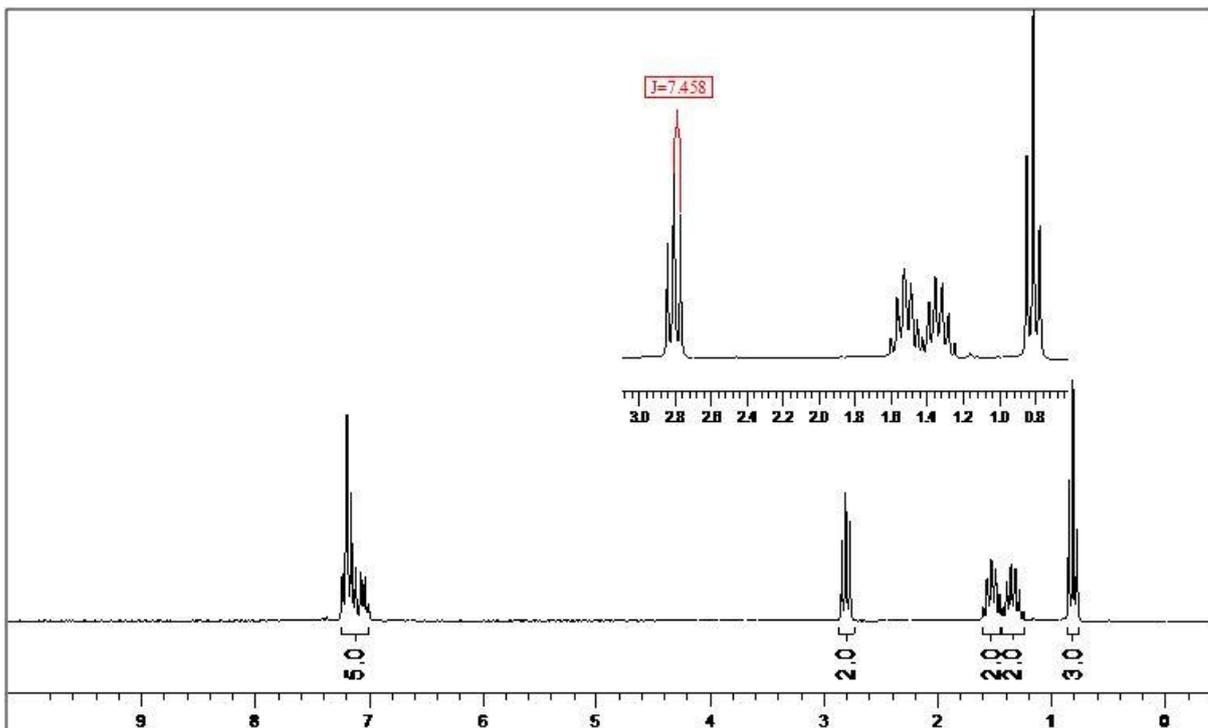


Espectro de RMN ¹H dos isômeros do produto (6') em CDCl₃ a 400 MHz.

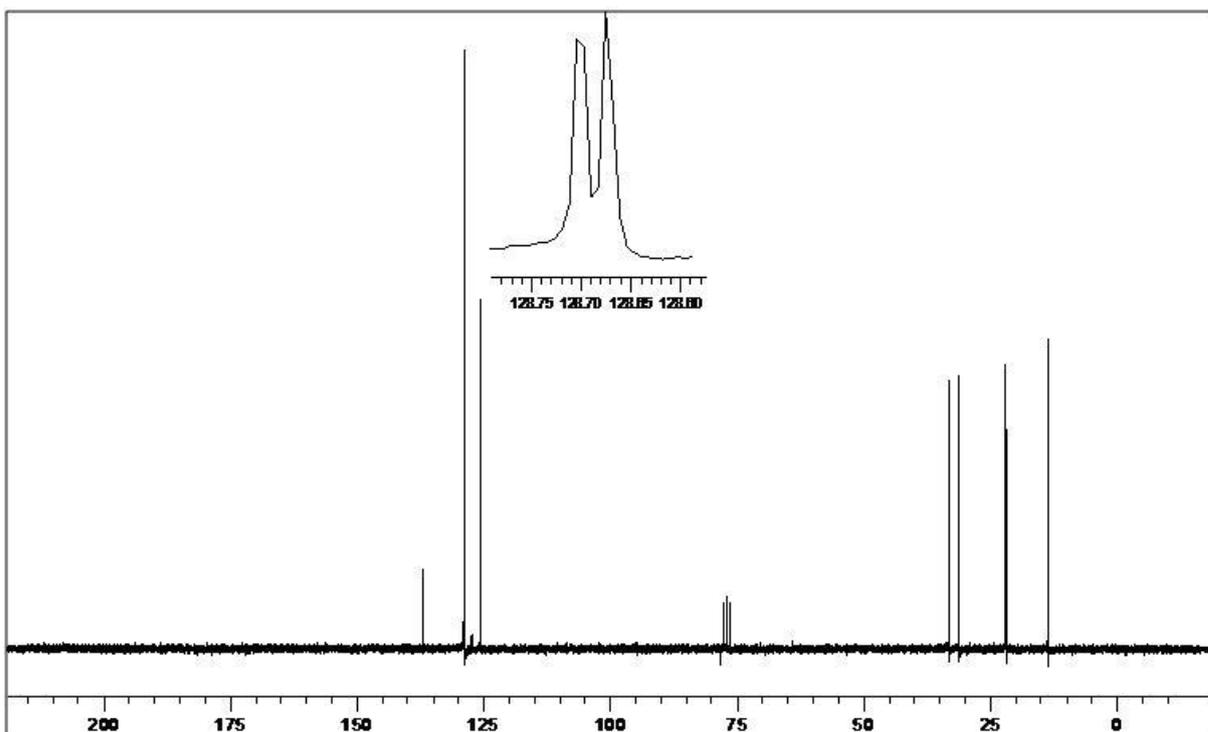


Espectro de RMN ¹H do produto (2'e) dideuterado em CDCl₃ a 200 MHz.

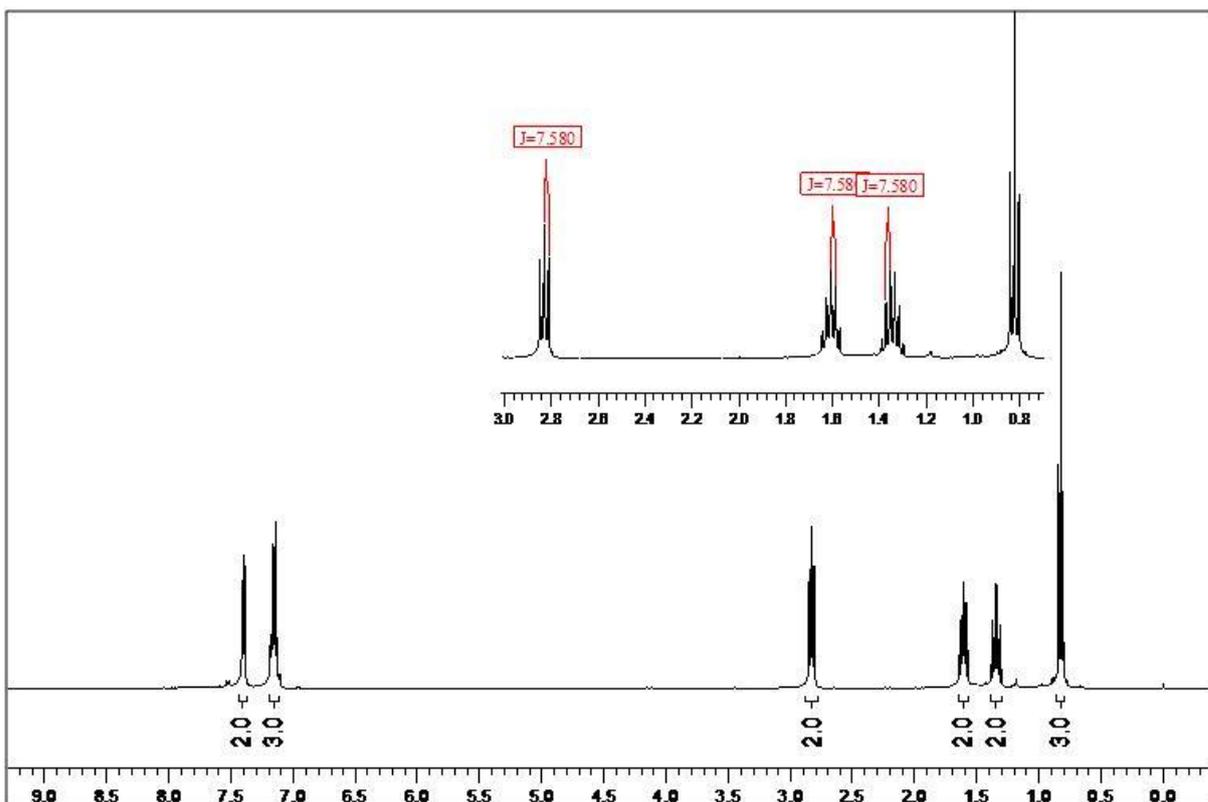
Espectros de RMN da seção 3.2



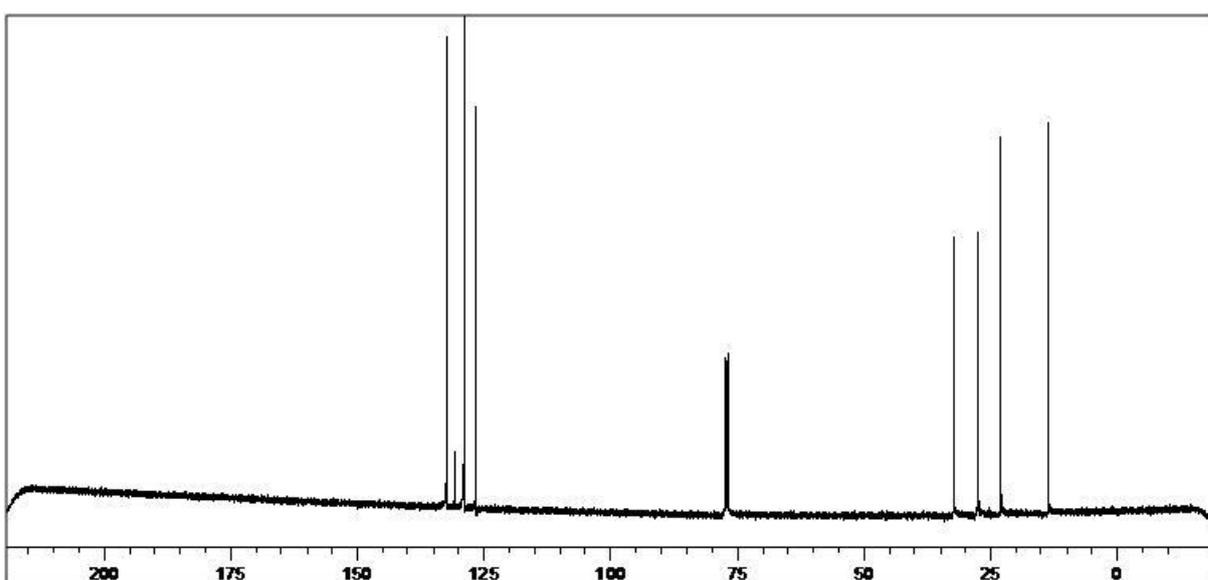
Espectro de RMN ^1H do produto (**7b**) em CDCl_3 a 200 MHz.



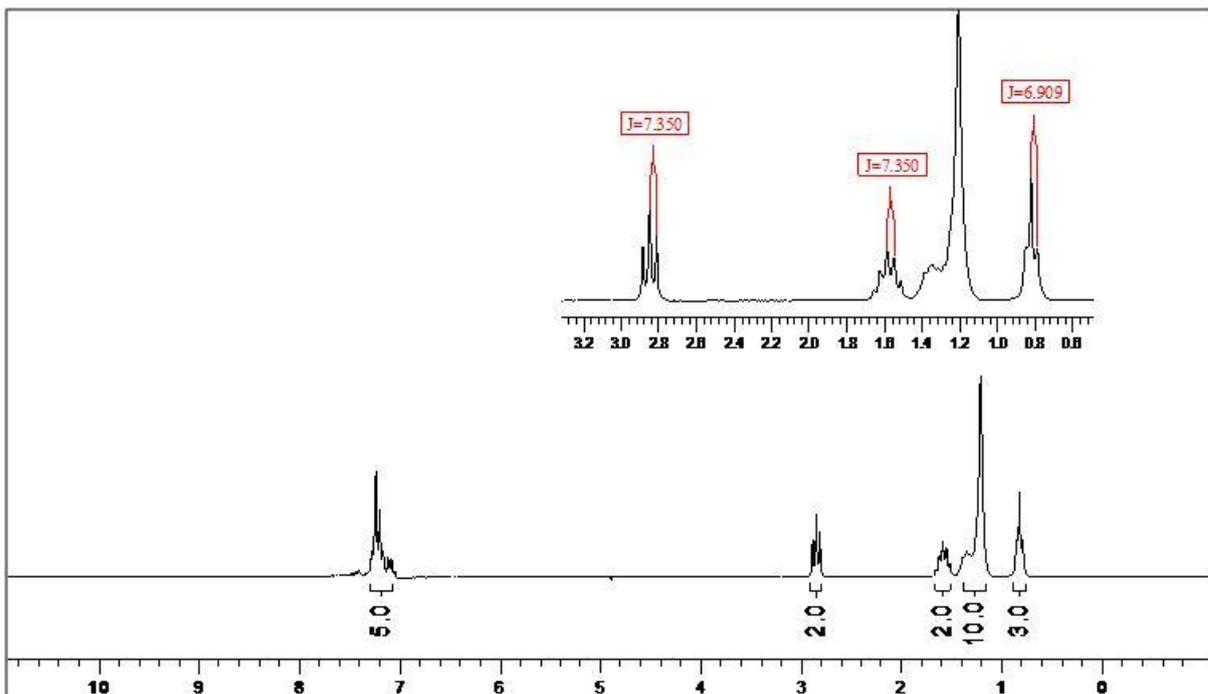
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**7b**) em CDCl_3 a 50 MHz.



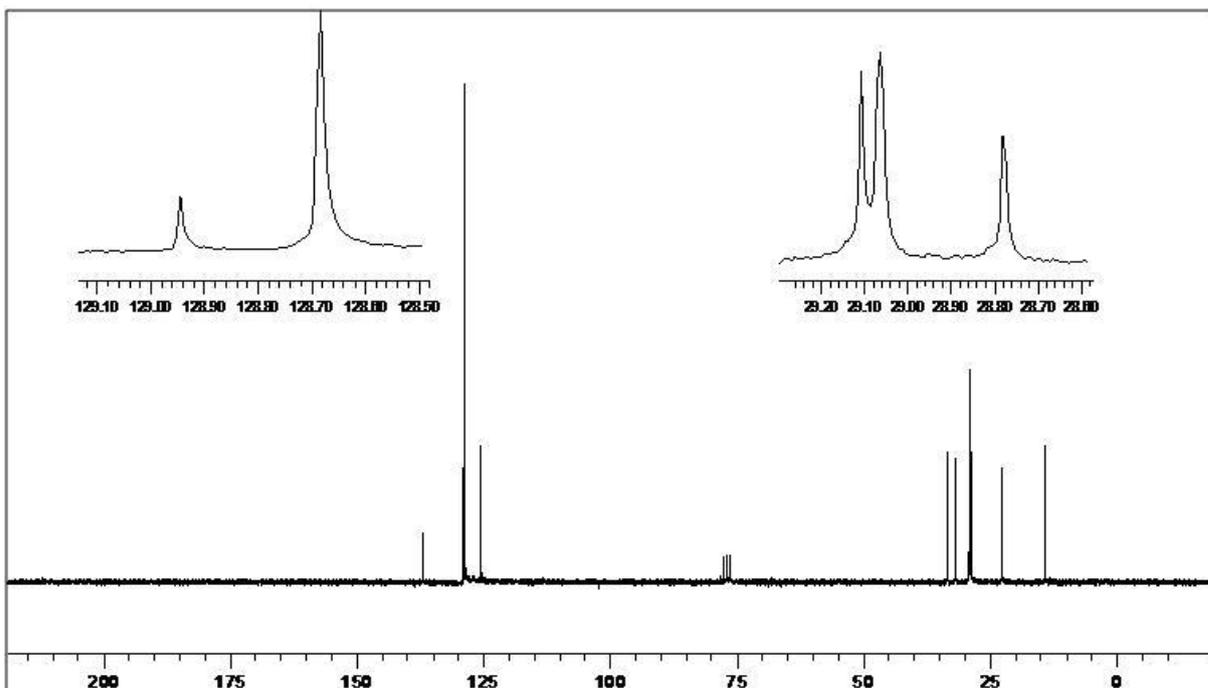
Espectro de RMN ^1H do produto (7'b) em CDCl_3 a 400 MHz.



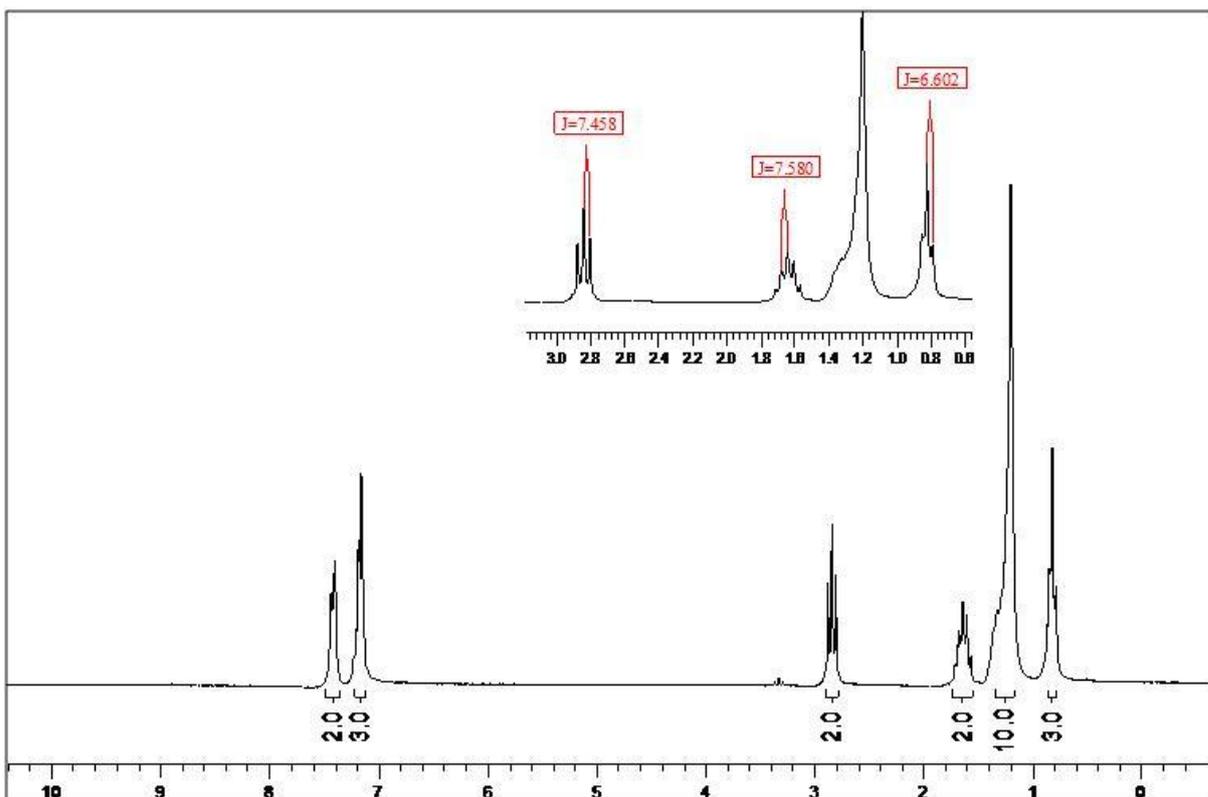
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'b) em CDCl_3 a 100 MHz.



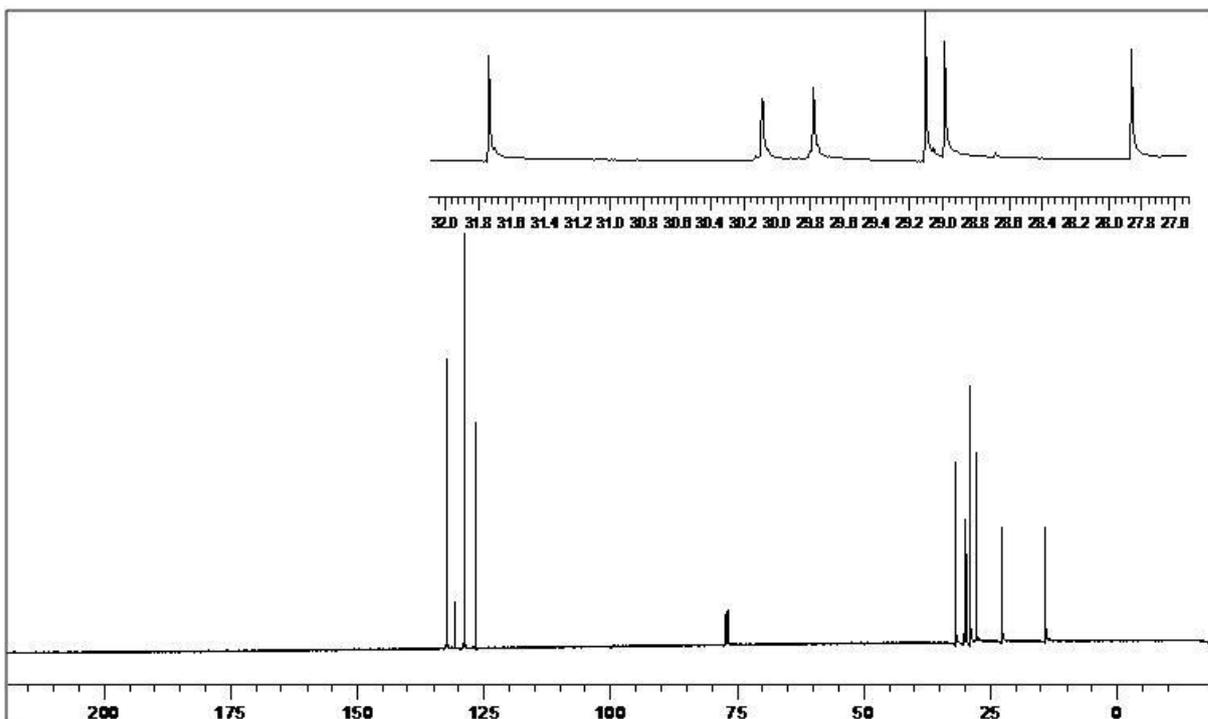
Espectro de RMN ^1H do produto (**7c**) em CDCl_3 a 200 MHz.



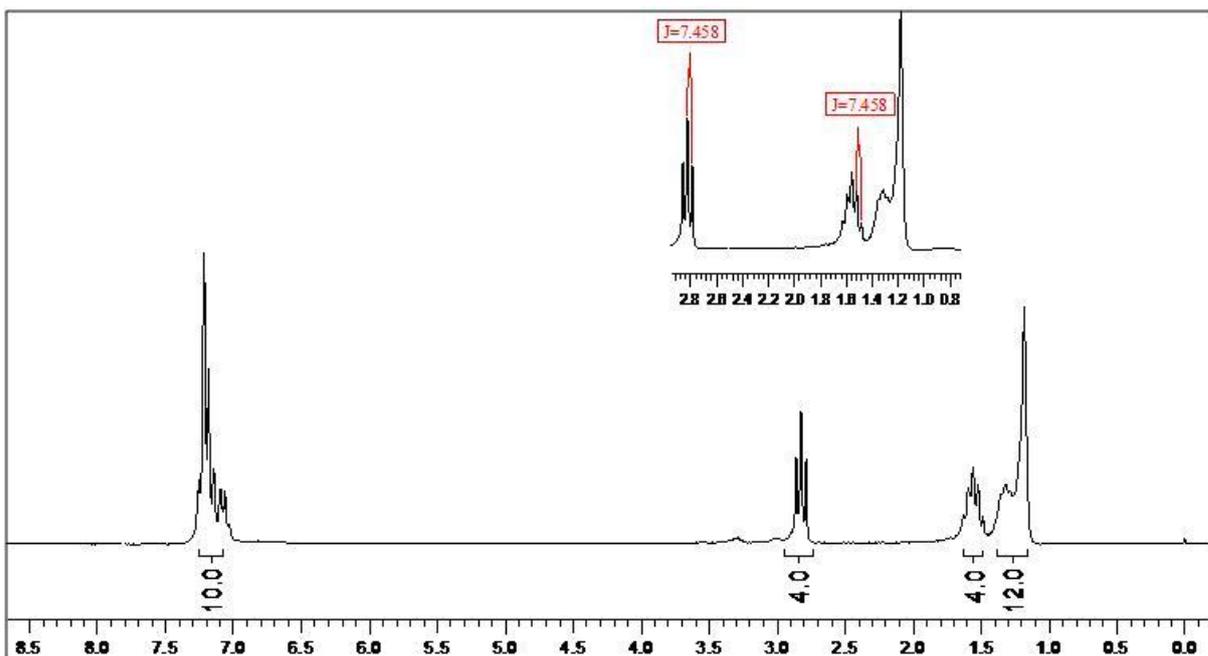
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**7c**) em CDCl_3 a 50 MHz.



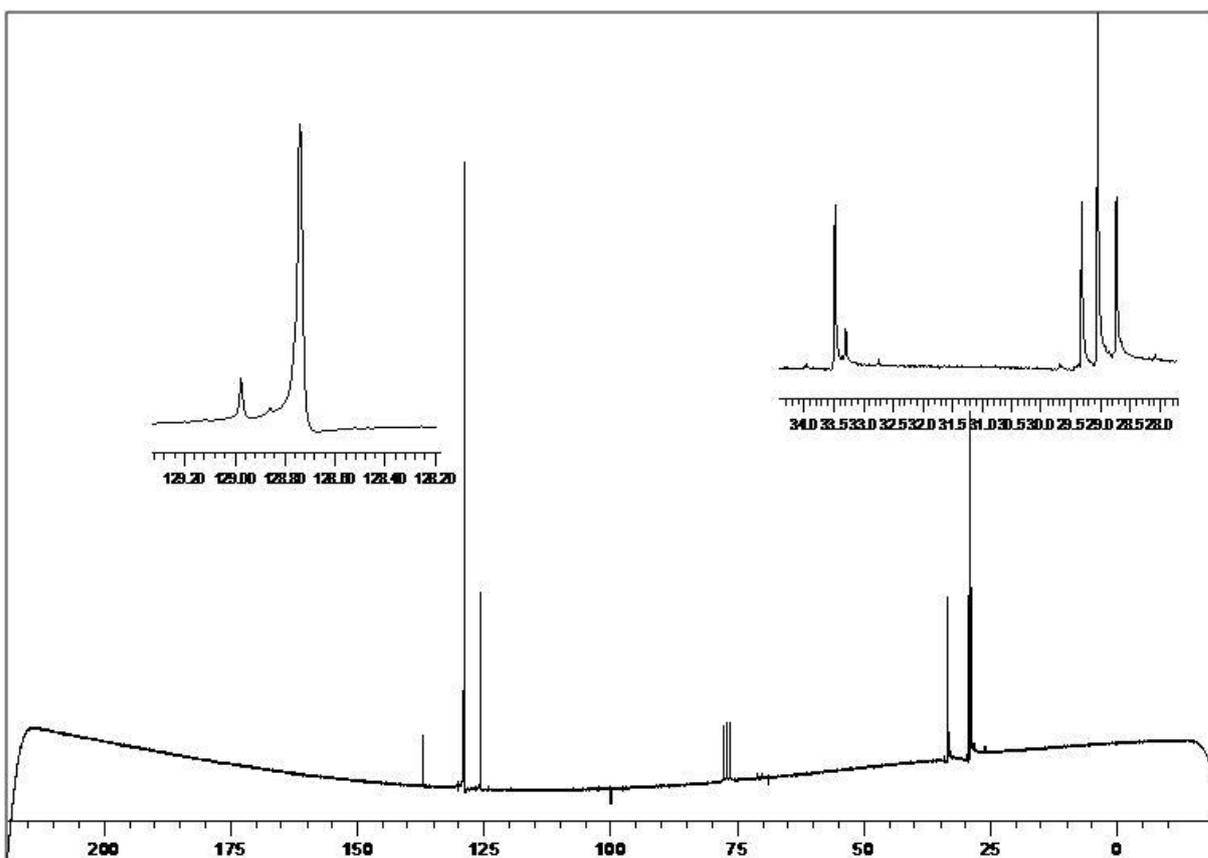
Espectro de RMN ^1H do produto (7c) em CDCl_3 a 200 MHz.



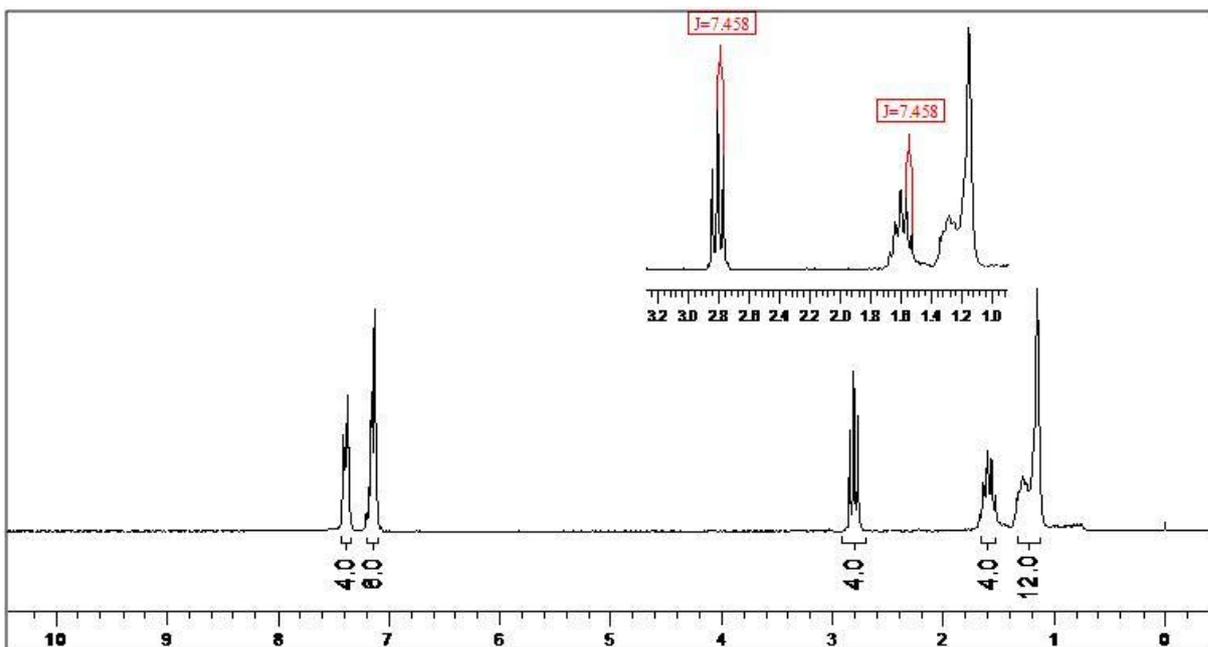
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7c) em CDCl_3 a 100 MHz.



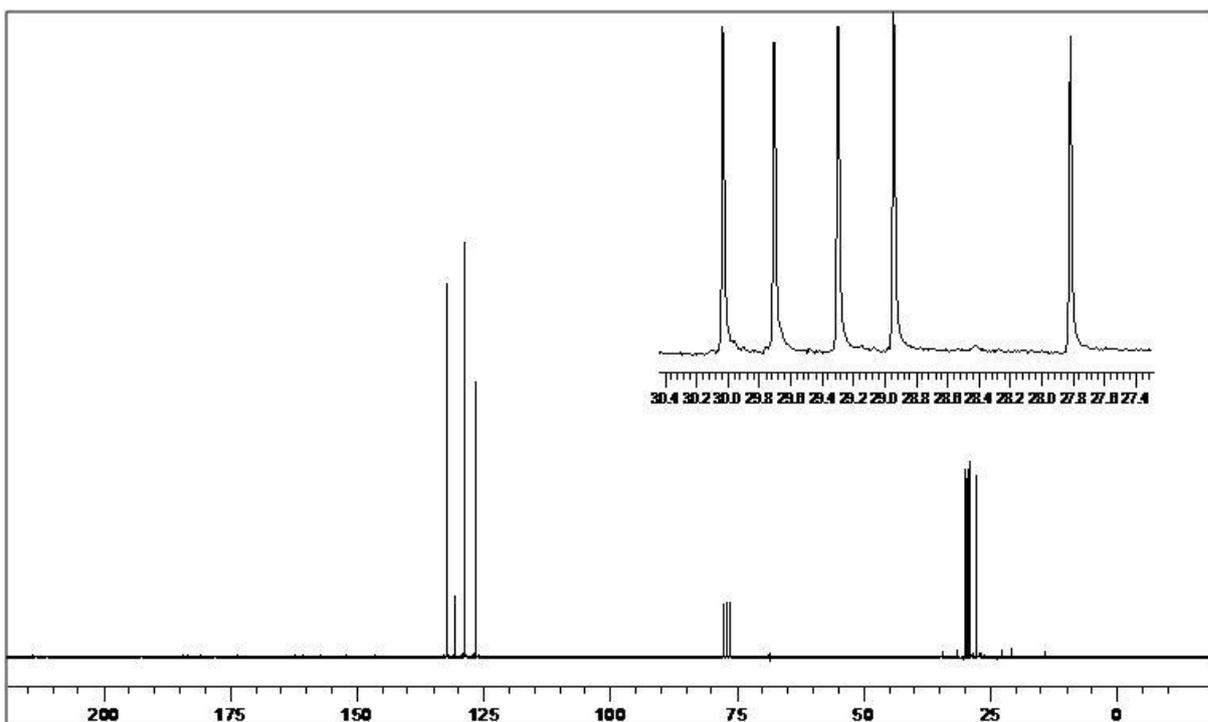
Espectro de RMN ¹H do produto (7d) em CDCl₃ a 200 MHz.



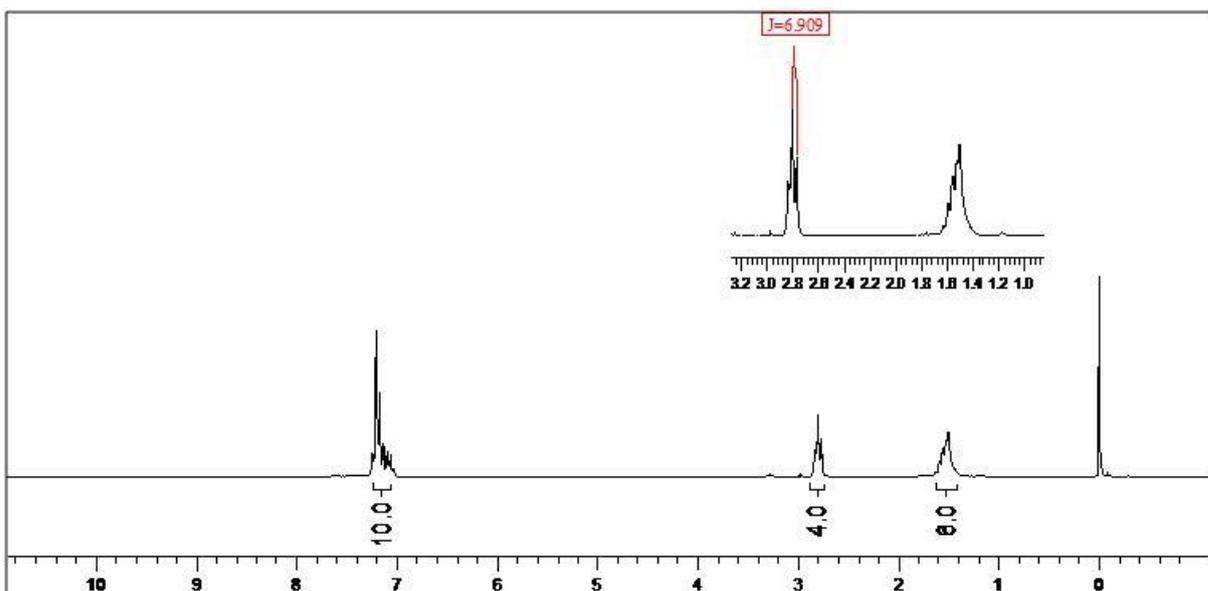
Espectro de RMN ¹³C do produto (7d) em CDCl₃ a 50 MHz.



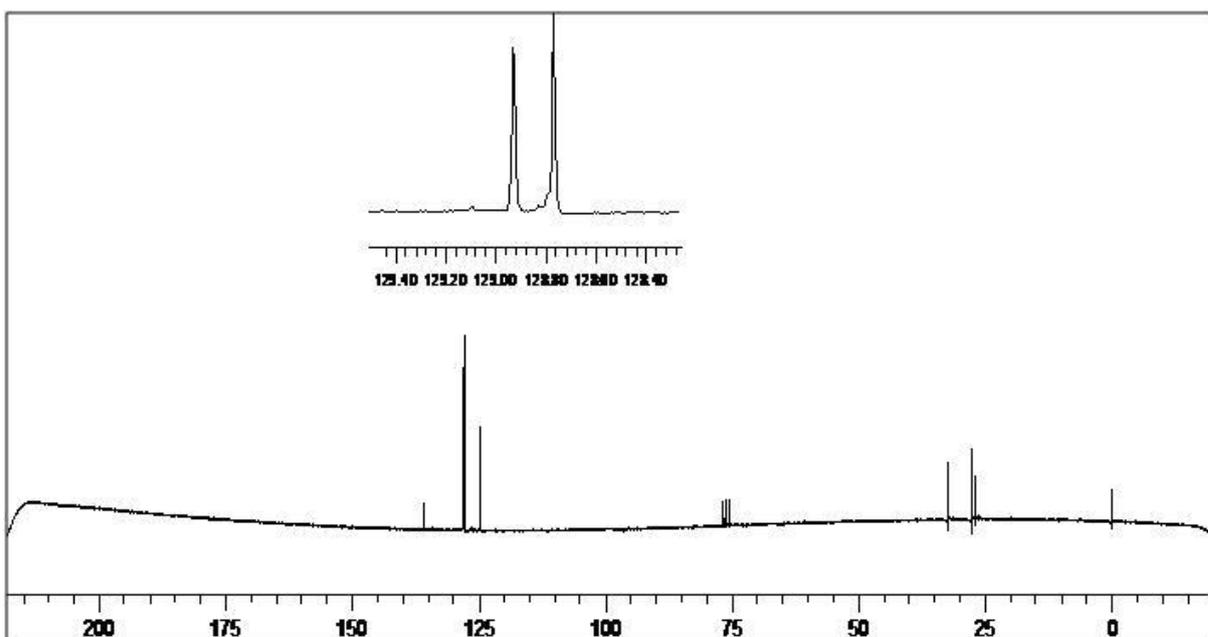
Espectro de RMN ^1H do produto (7'd) em CDCl_3 a 200 MHz.



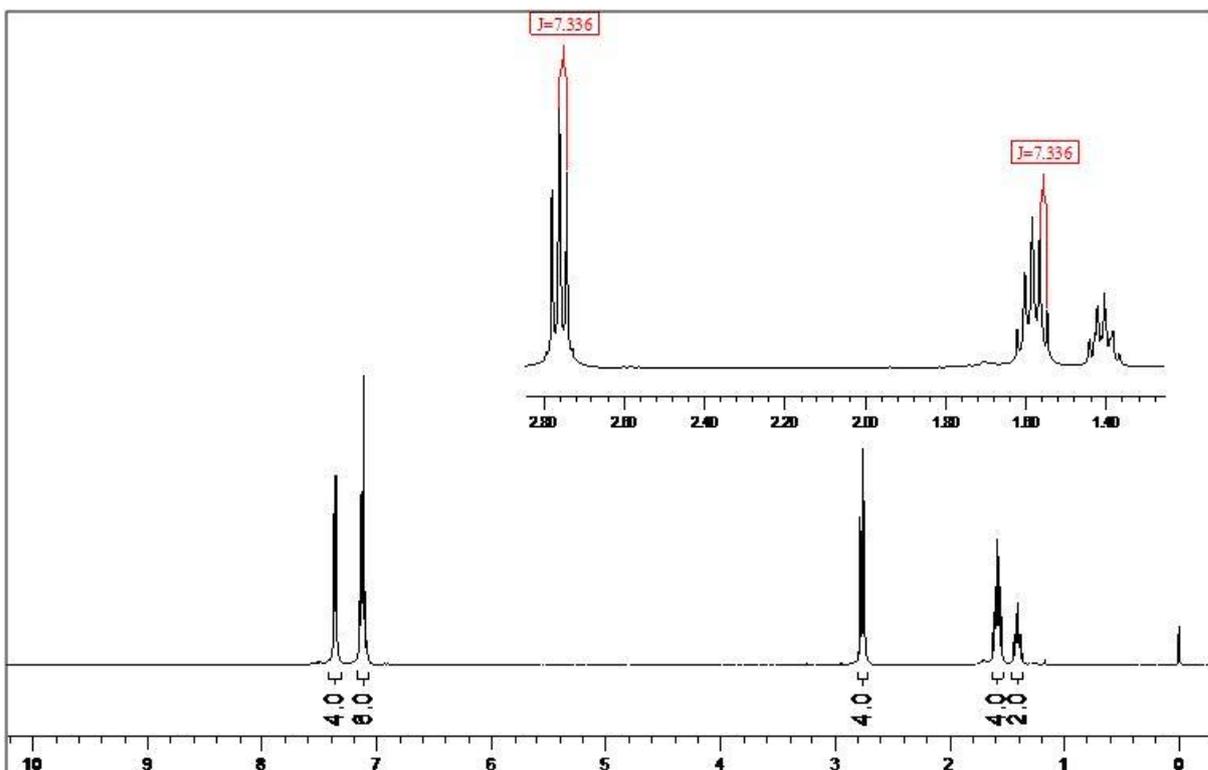
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'd) em CDCl_3 a 50 MHz.



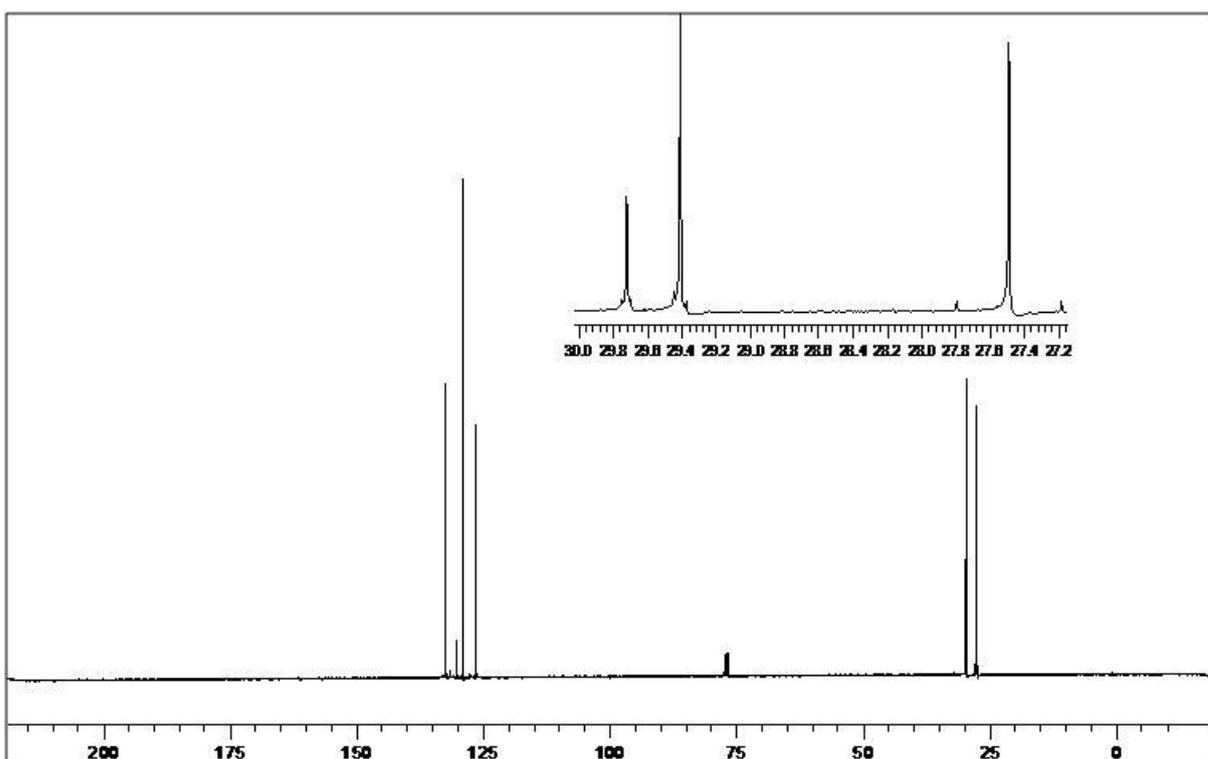
Espectro de RMN ^1H do produto (7e) em CDCl_3 a 200 MHz.



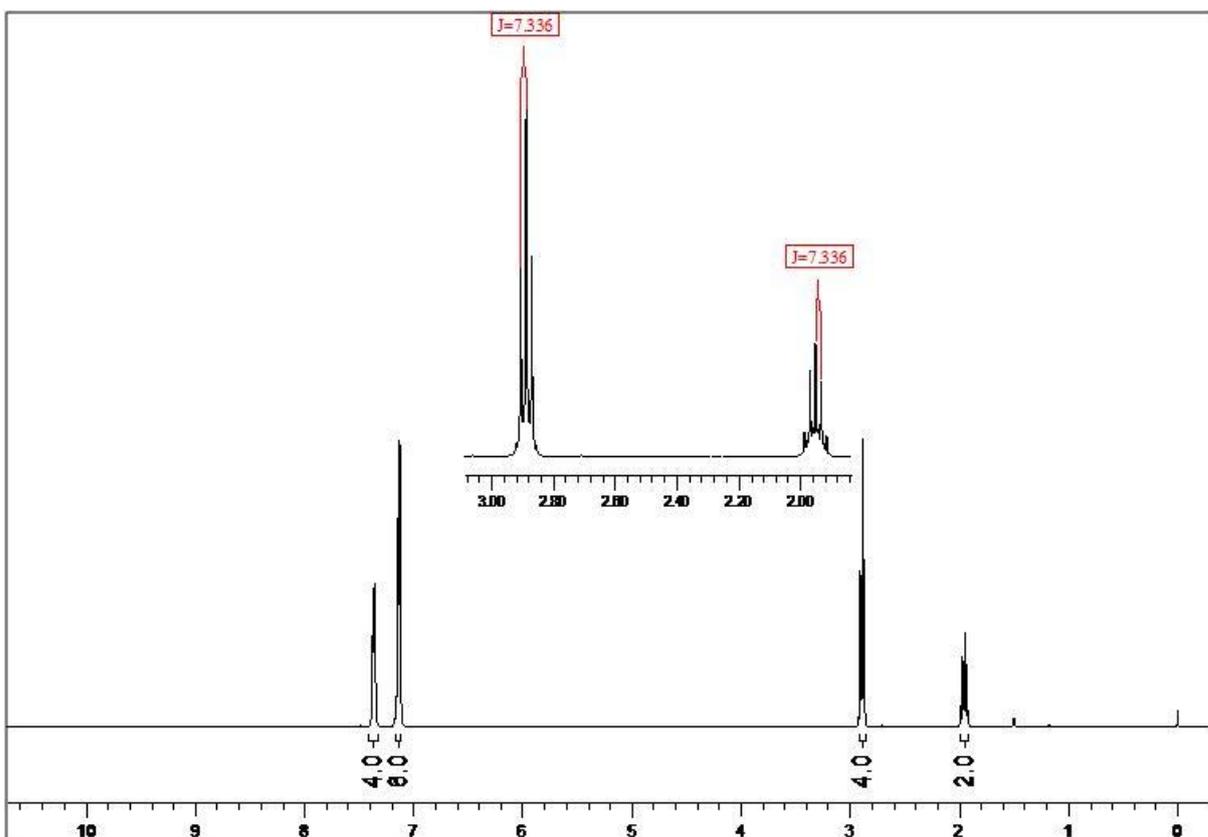
Espectro de RMN ^1H do produto (7e) em CDCl_3 a 50 MHz.



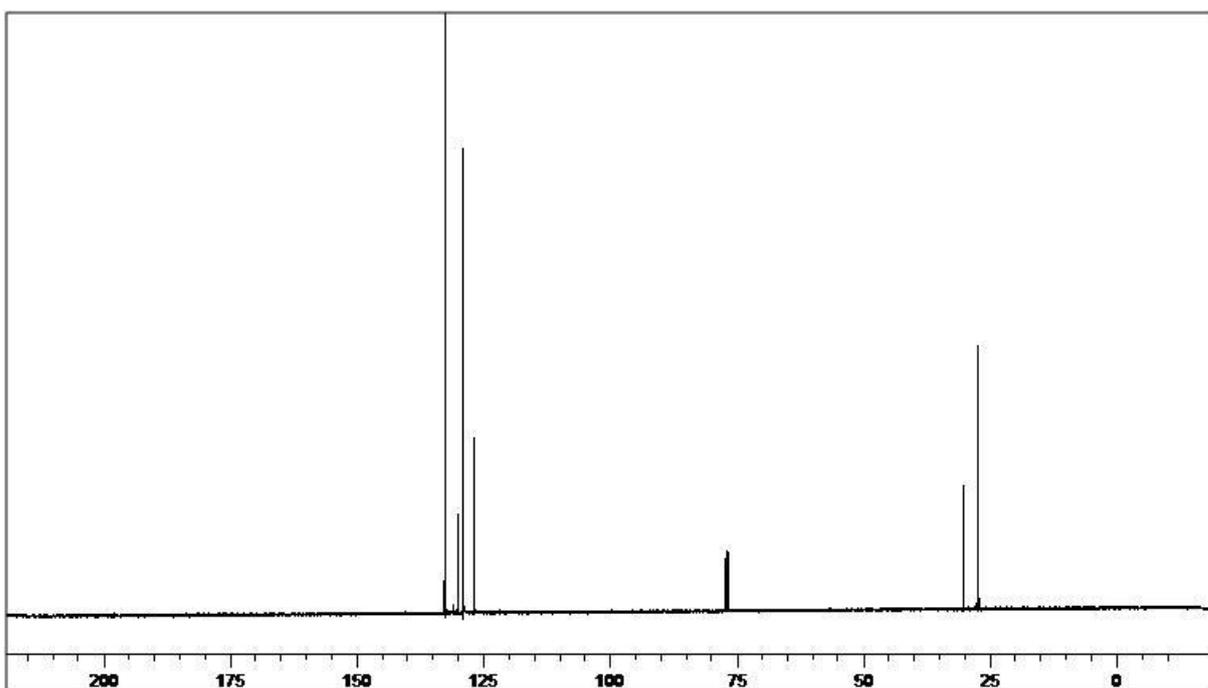
Espectro de RMN ¹H do produto (7'e) em CDCl₃ a 400 MHz.



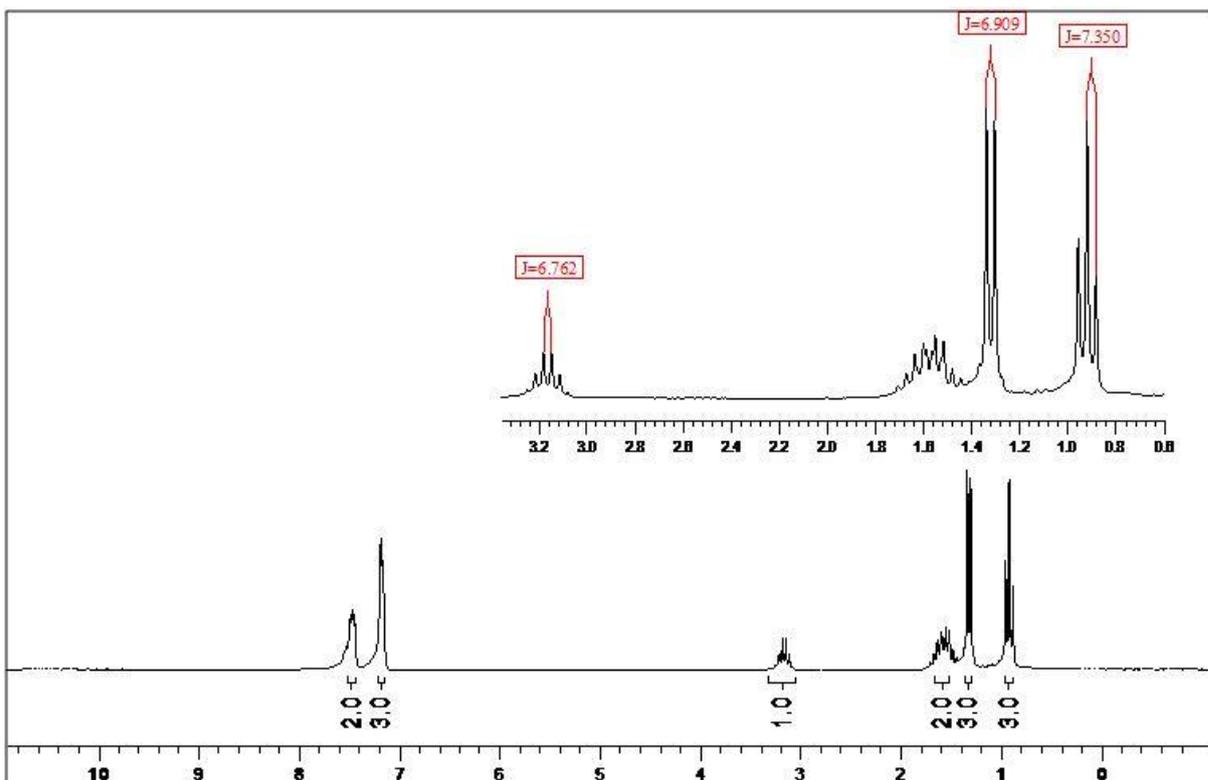
Espectro de RMN ¹³C do produto (7'e) em CDCl₃ a 100 MHz.



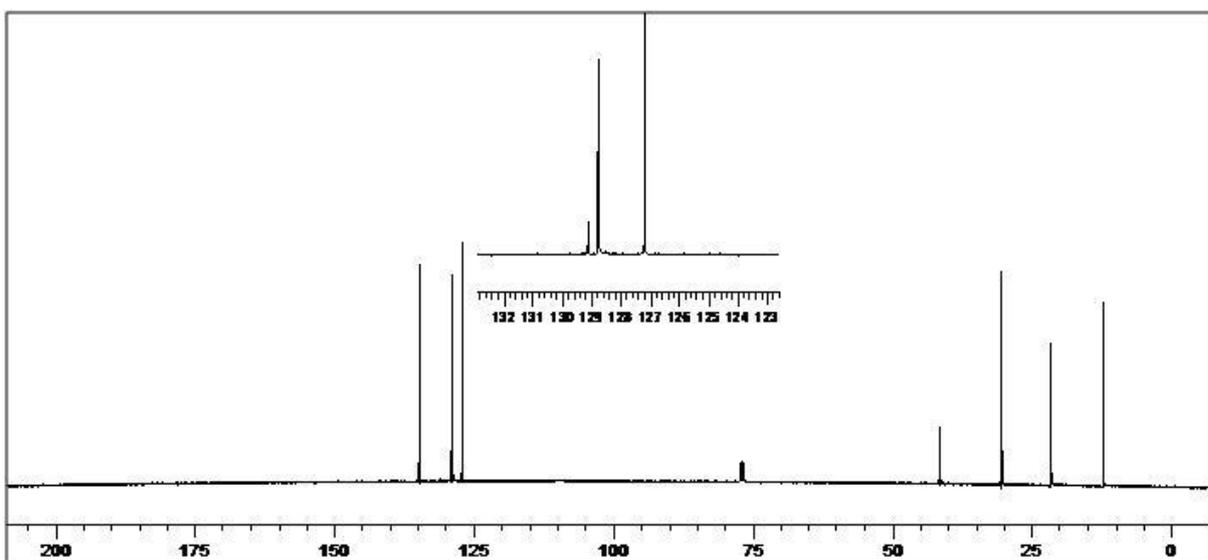
Espectro de RMN ^1H do produto (7'f) em CDCl_3 a 400 MHz.



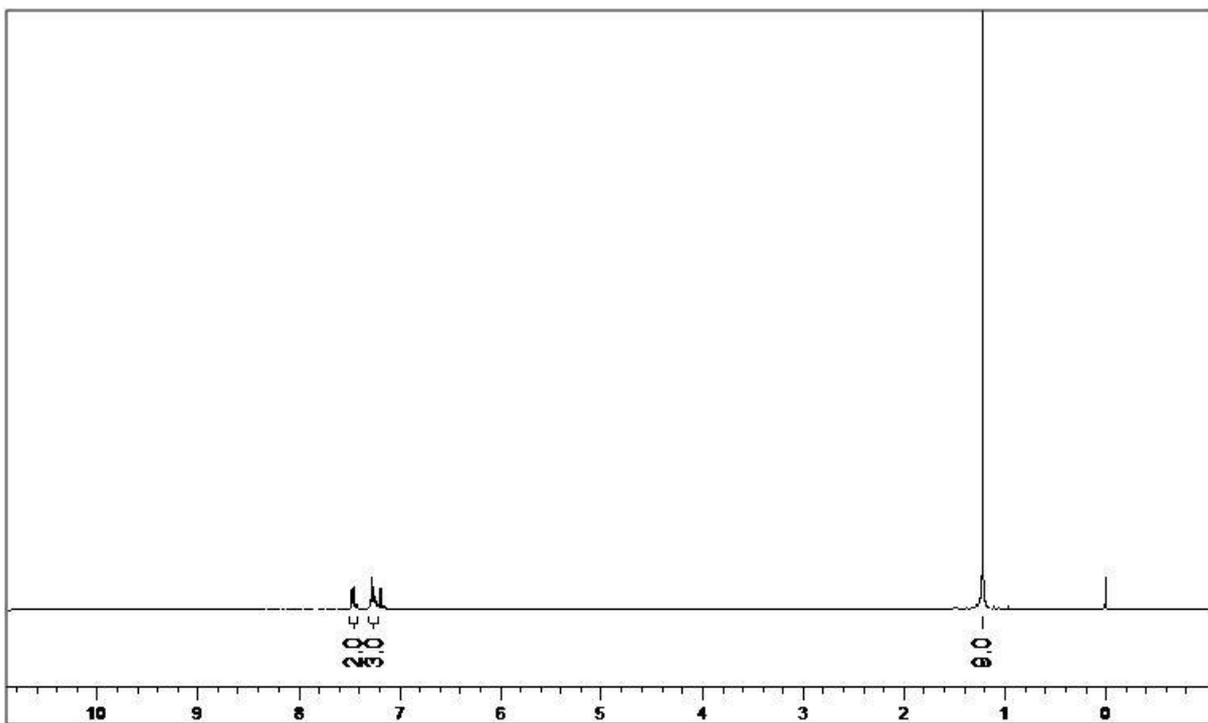
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'f) em CDCl_3 a 100 MHz.



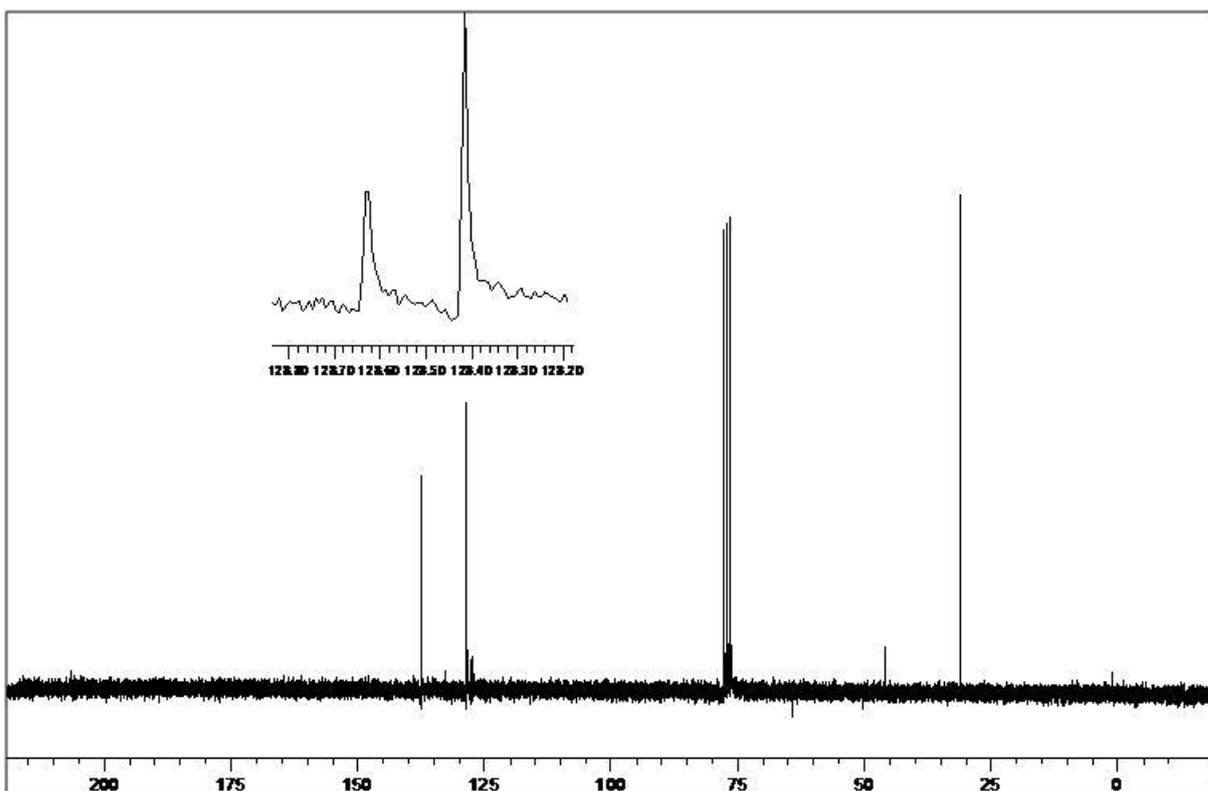
Espectro de RMN ^1H do produto (7'i) em CDCl_3 a 200 MHz.



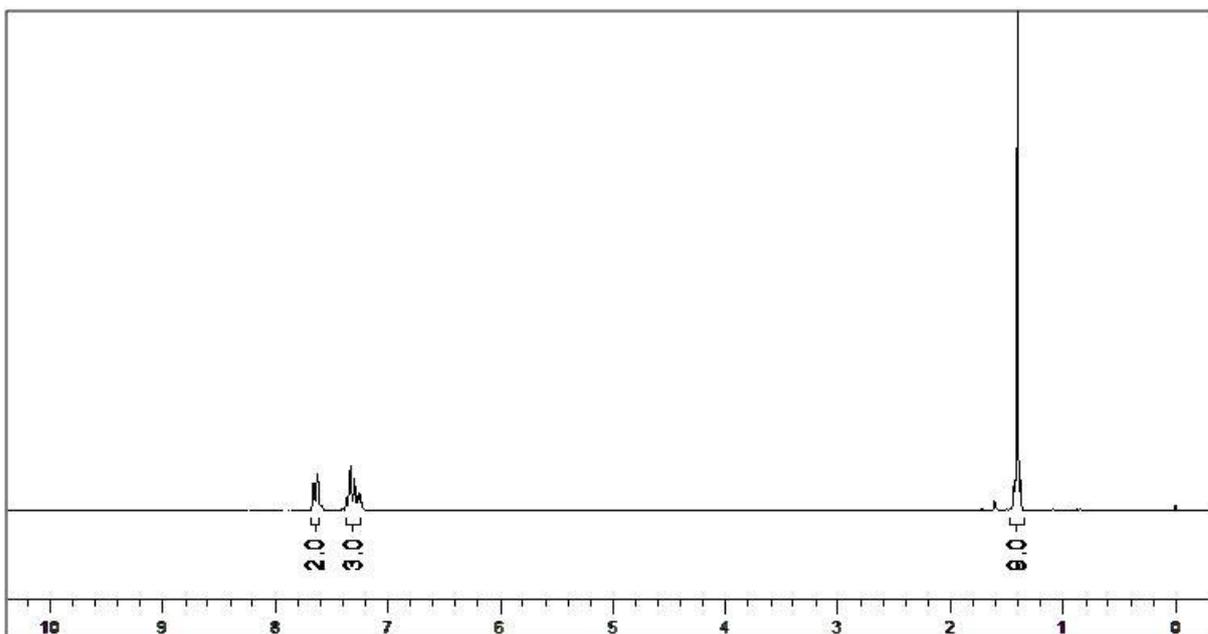
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'i) em CDCl_3 a 50 MHz.



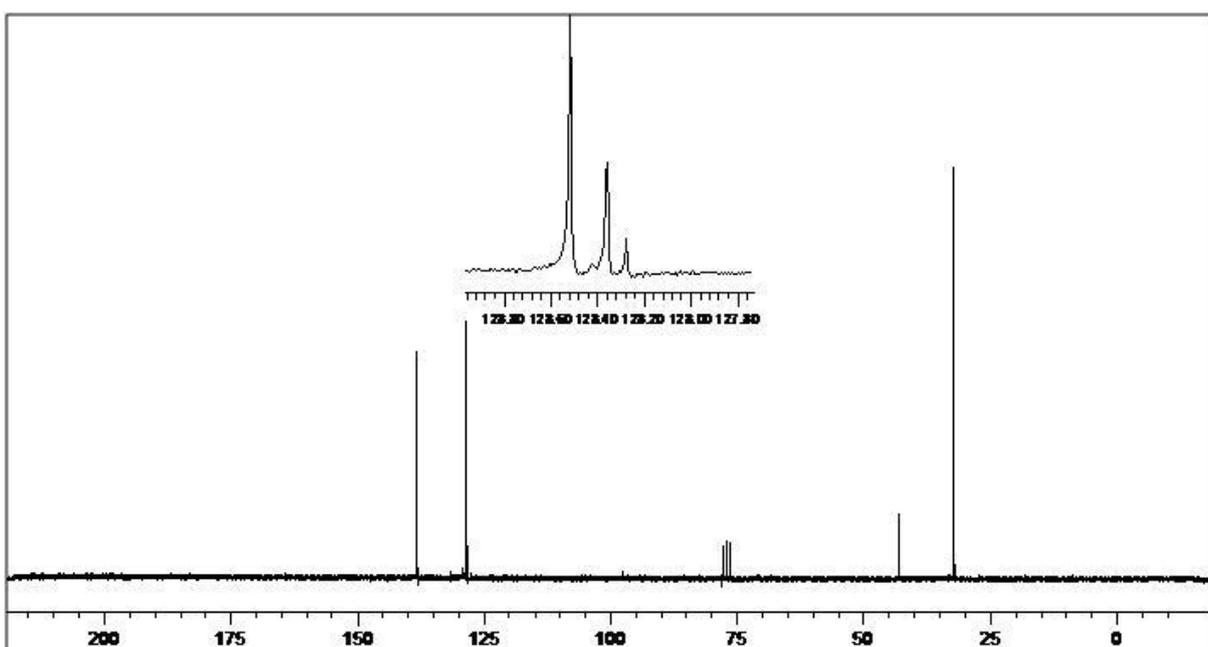
Espectro de RMN ^1H do produto (**7k**) em CDCl_3 a 400 MHz.



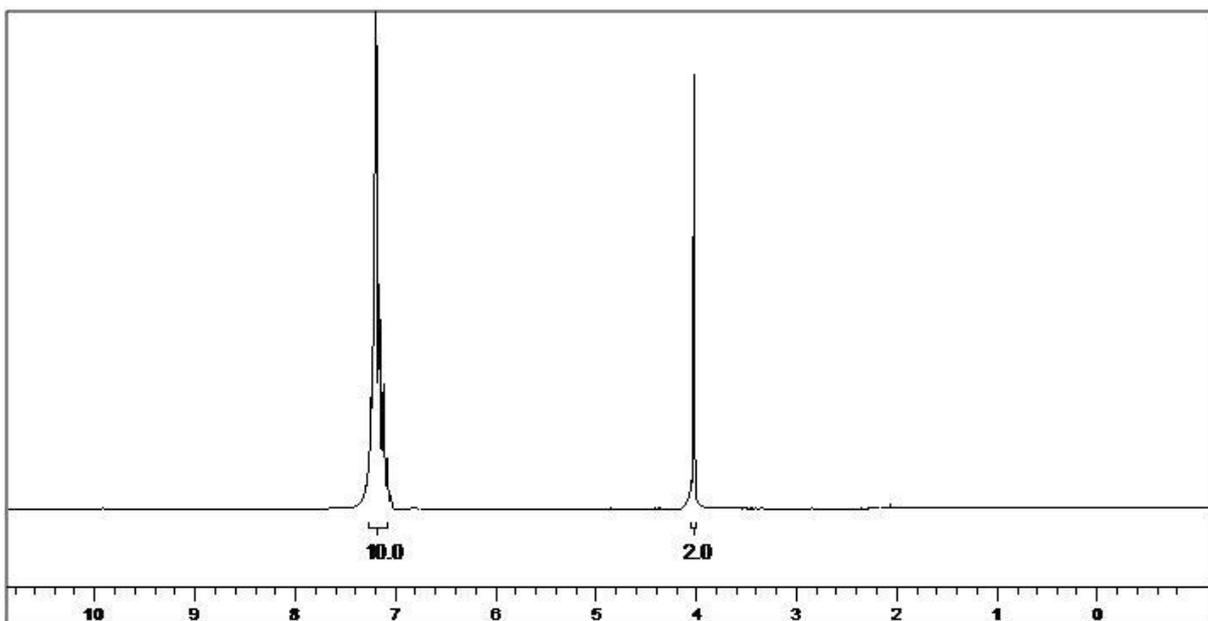
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**7k**) em CDCl_3 a 50 MHz.



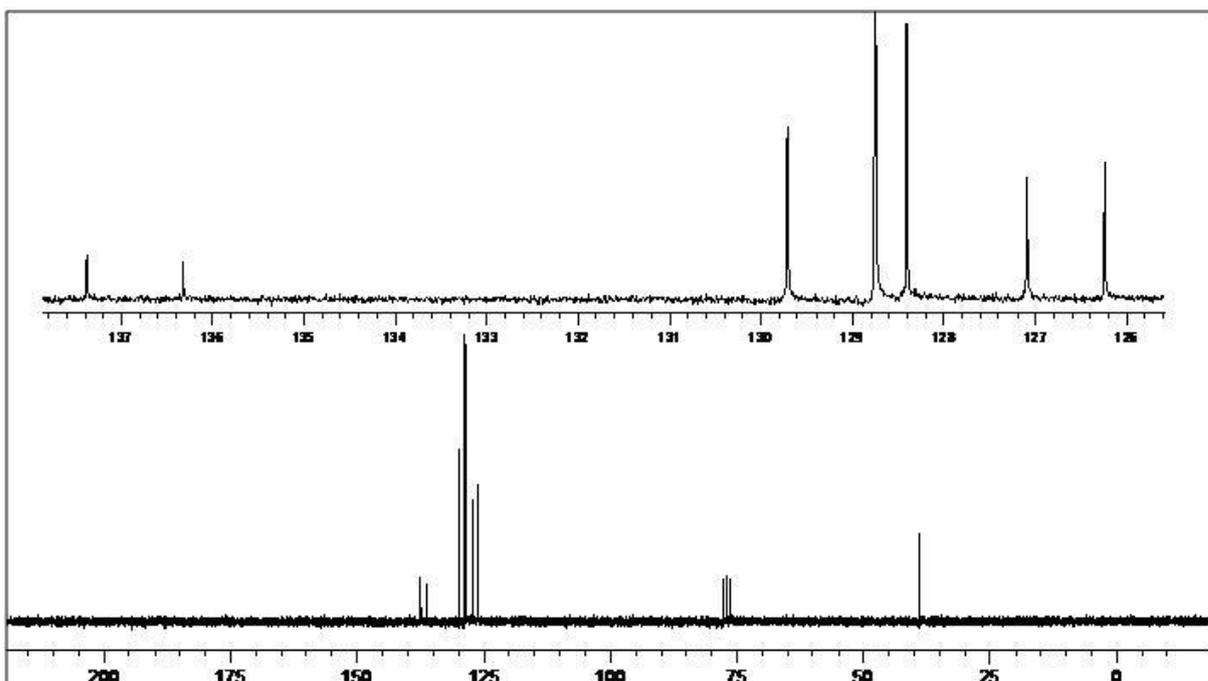
Espectro de RMN ^1H do produto (7'k) em CDCl_3 a 200 MHz.



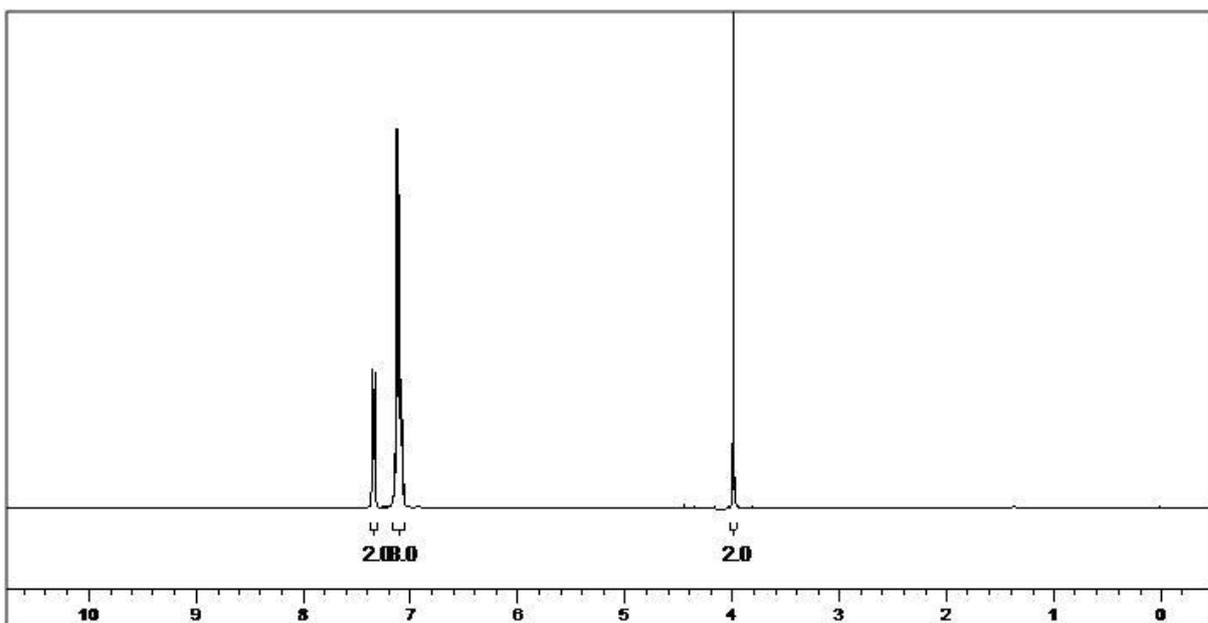
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'k) em CDCl_3 a 50 MHz.



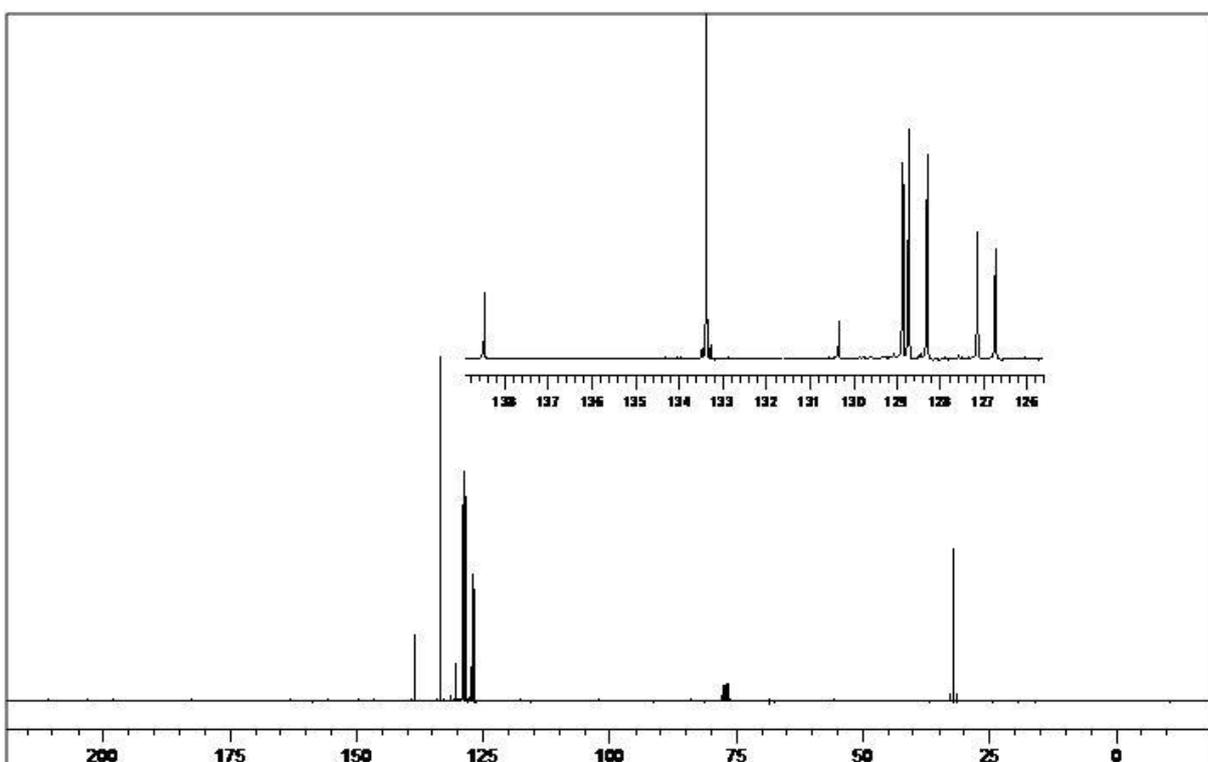
Espectro de RMN ^1H do produto (7I) em CDCl_3 a 200 MHz.



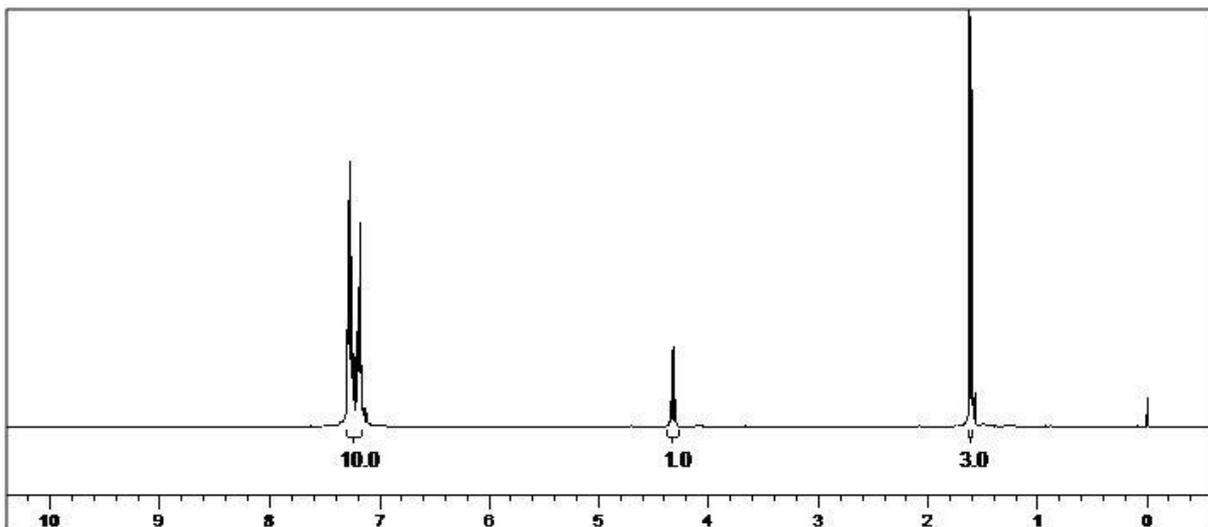
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7I) em CDCl_3 a 50 MHz.



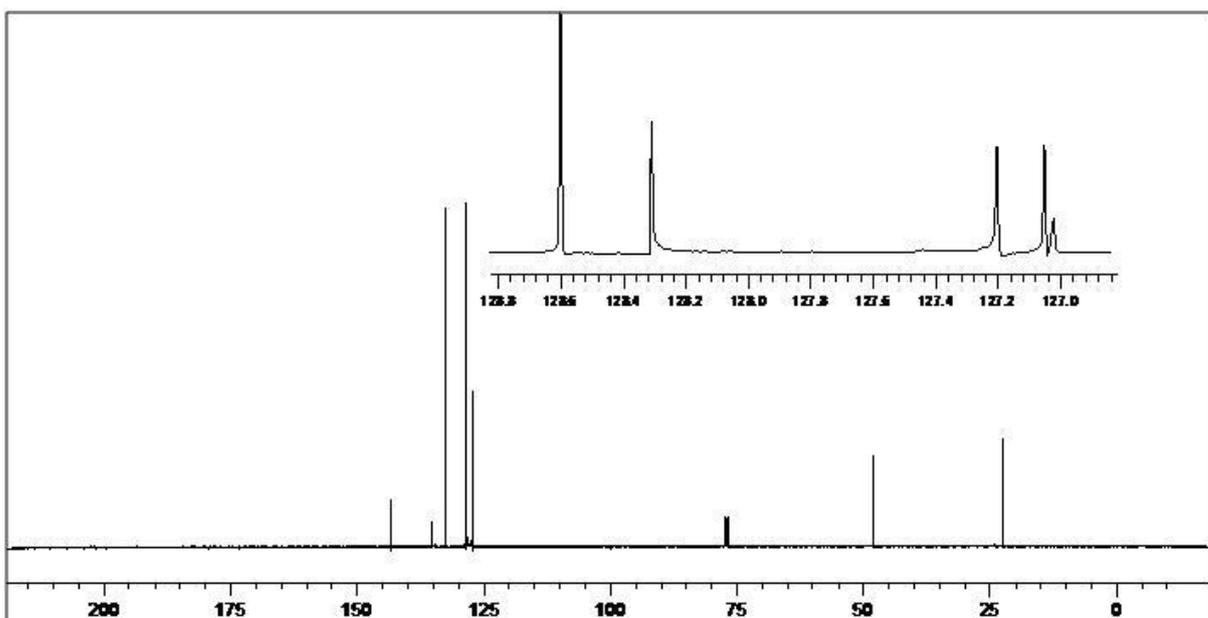
Espectro de RMN ^1H do produto (7'I) em CDCl_3 a 400 MHz.



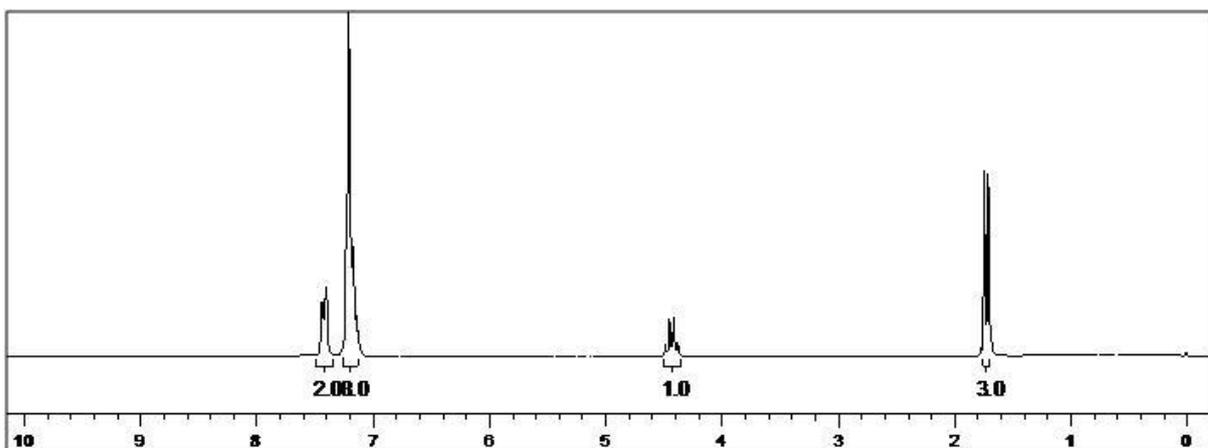
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'I) em CDCl_3 a 50 MHz.



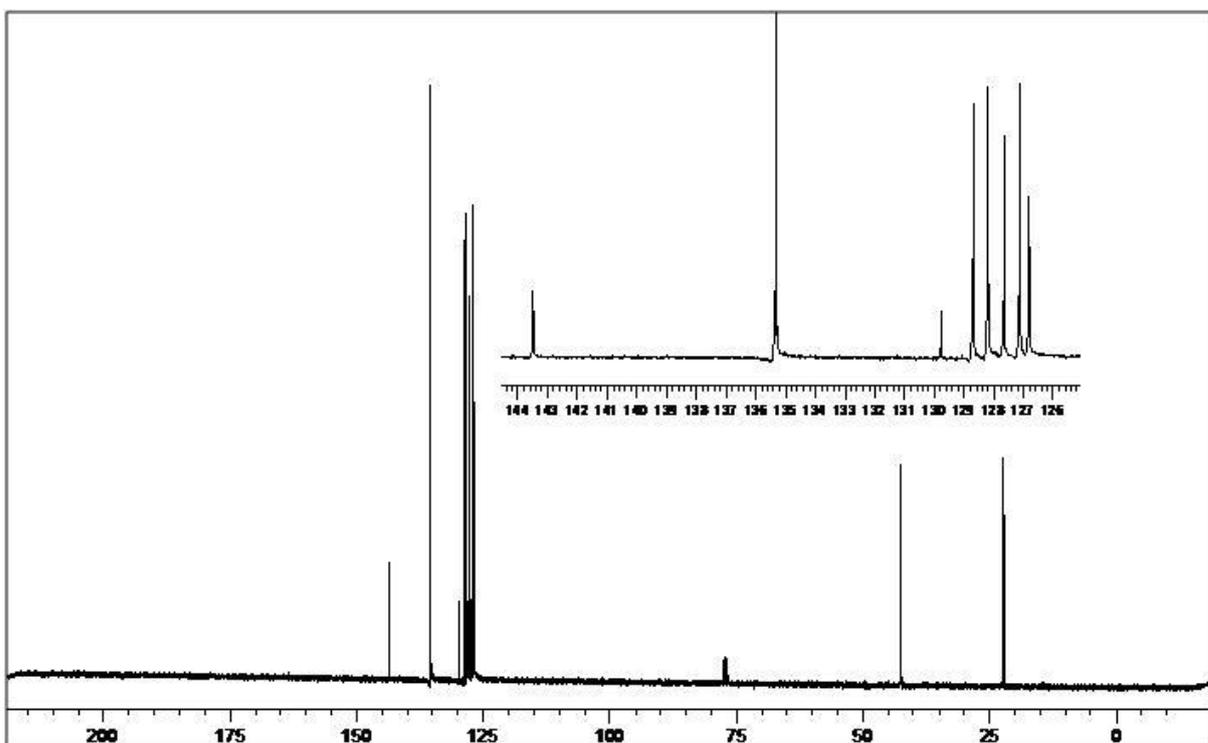
Espectro de RMN ^1H do produto (7m) em CDCl_3 a 400 MHz.



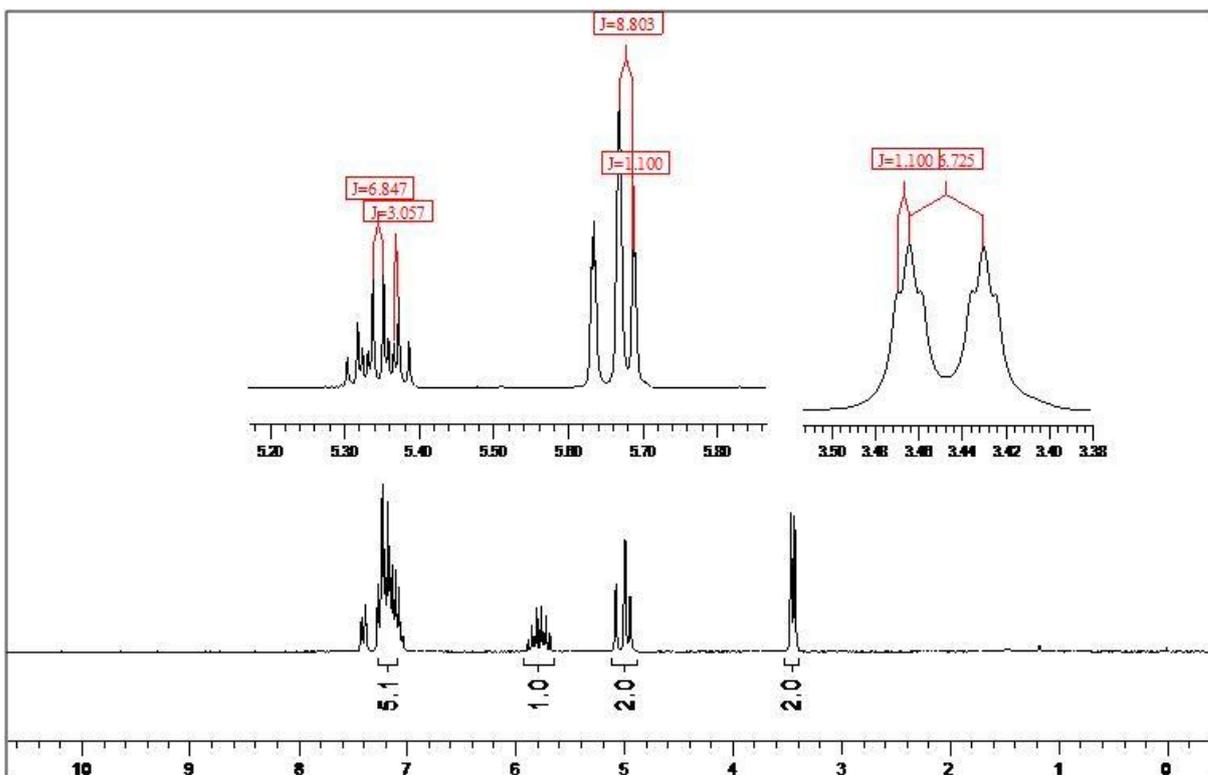
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7m) em CDCl_3 a 100 MHz.



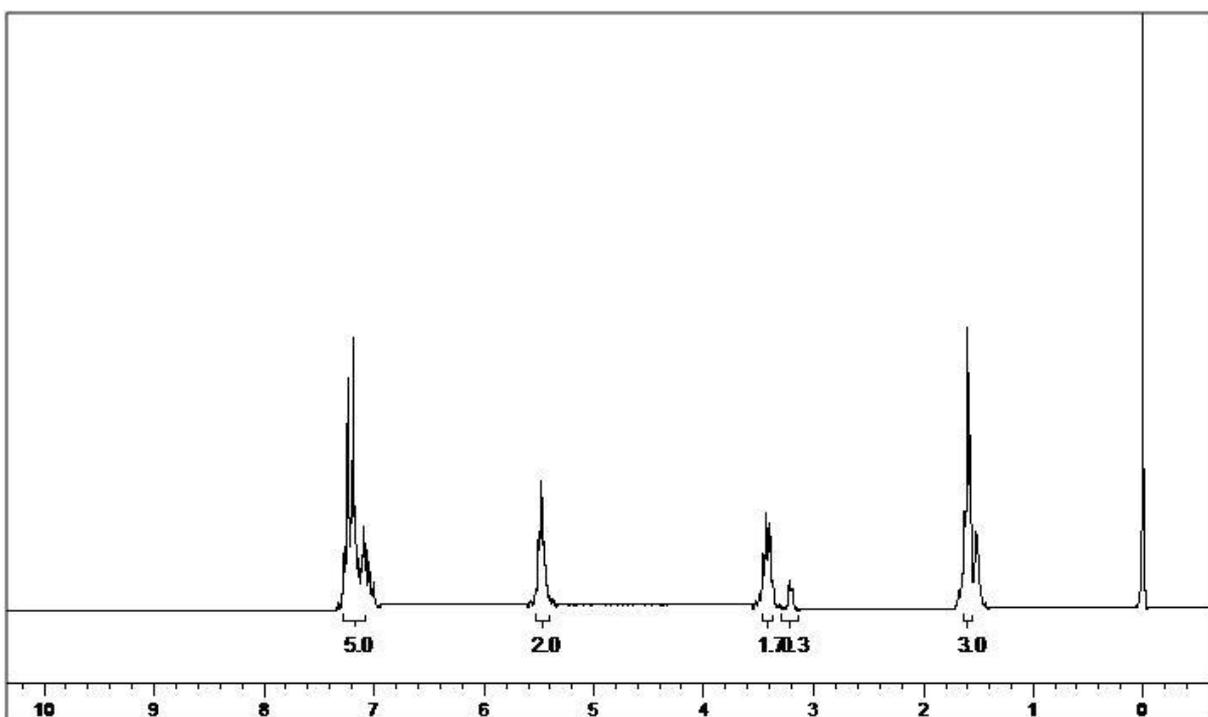
Espectro de RMN ^1H do produto (7'm) em CDCl_3 a 400 MHz.



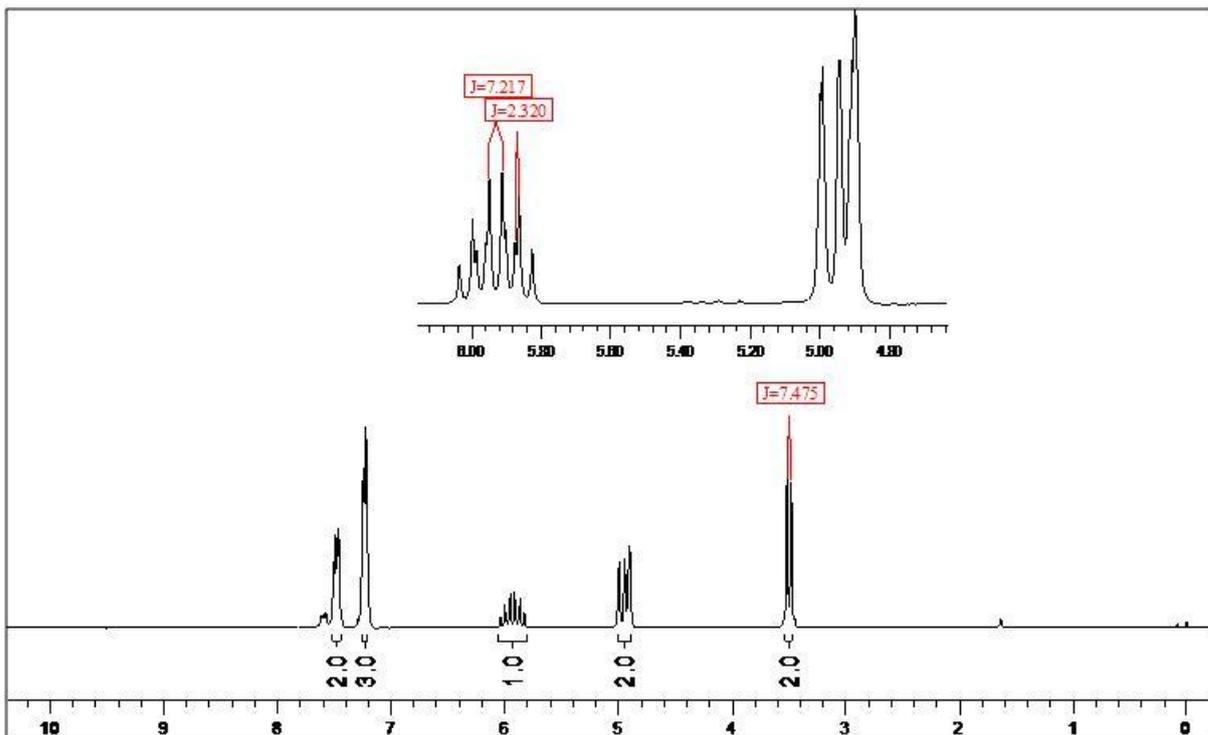
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'm) em CDCl_3 a 100 MHz.



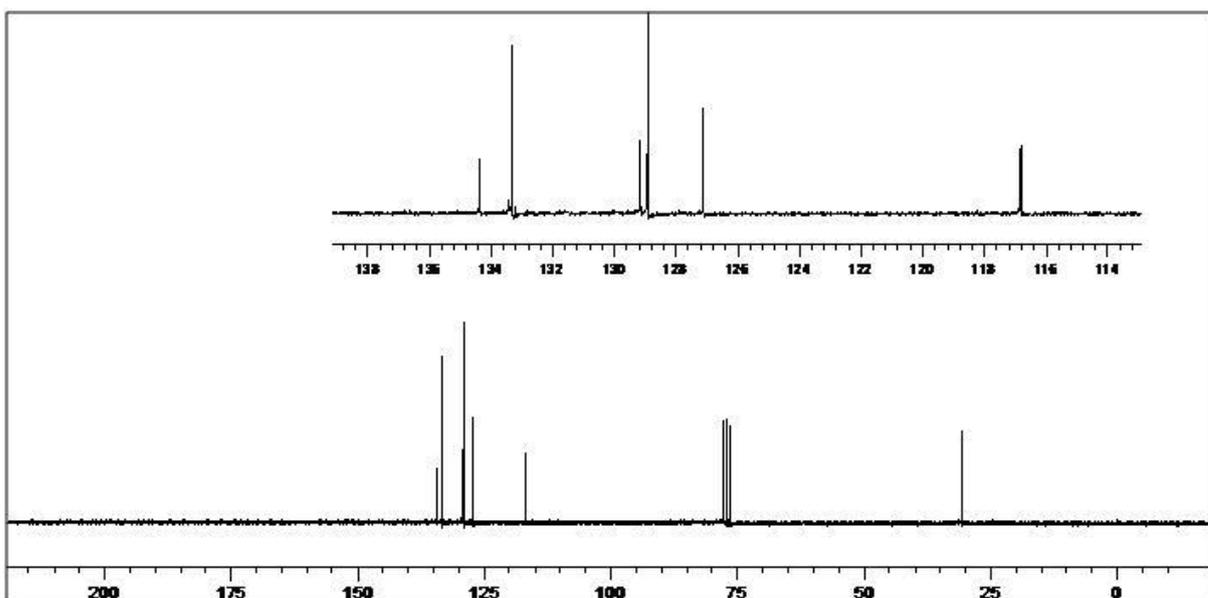
Espectro de RMN ^1H do produto (**7n**) em CDCl_3 a 200 MHz.



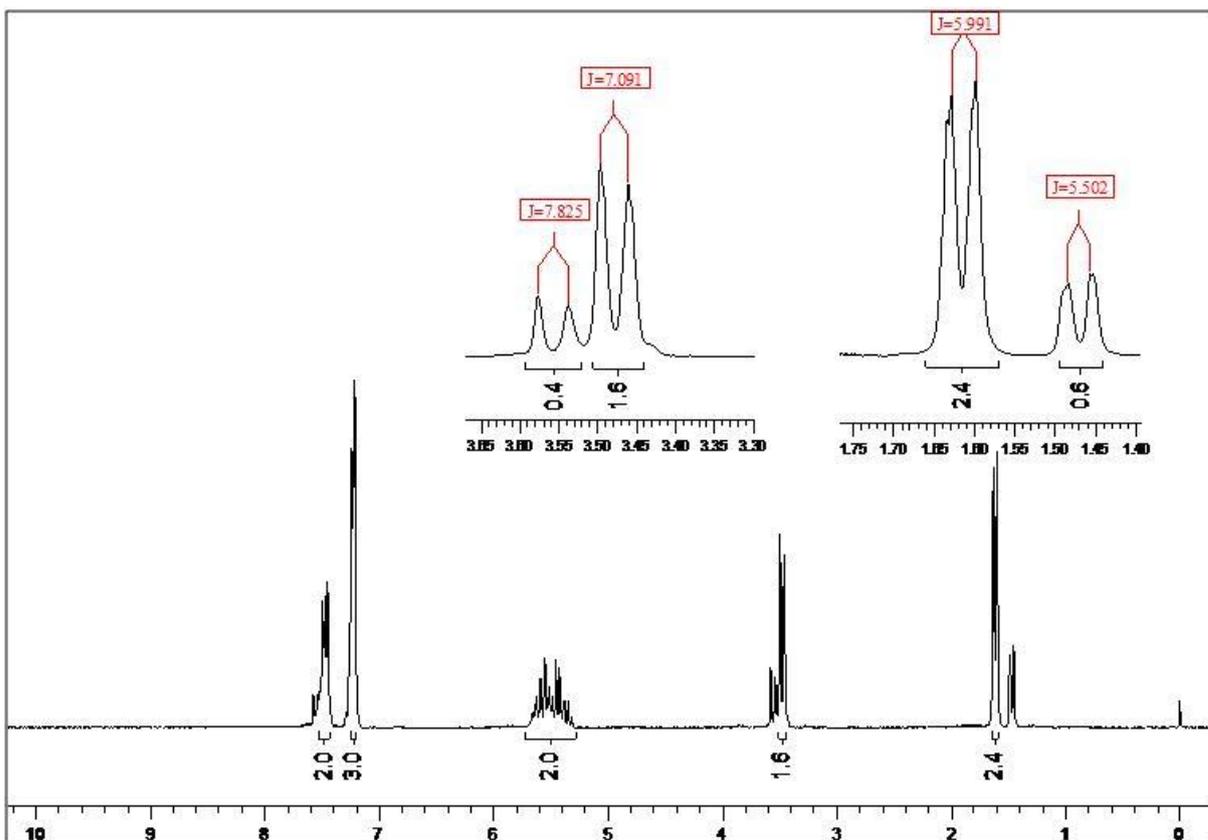
Espectro de RMN ^1H do produto (**7o**) em CDCl_3 a 200 MHz.



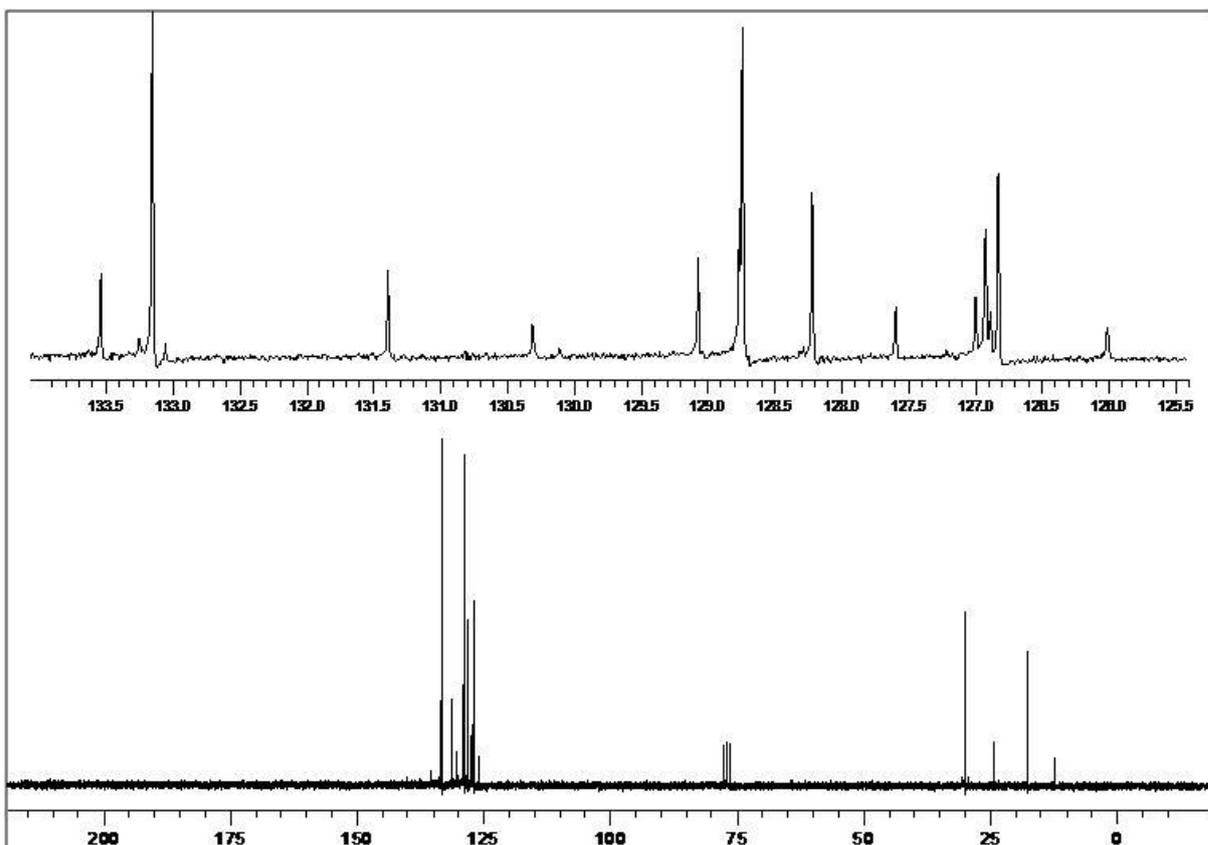
Espectro de RMN ^1H do produto (7'n) em CDCl_3 a 200 MHz.



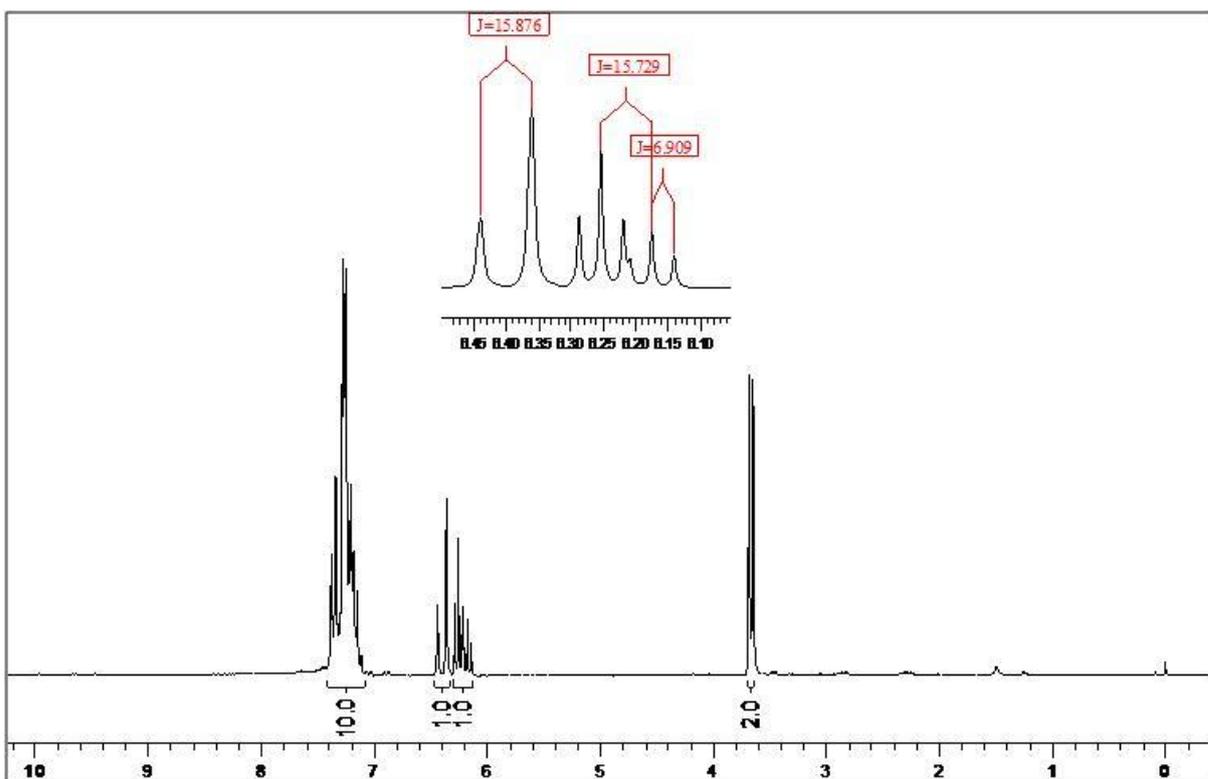
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'n) em CDCl_3 a 50 MHz.



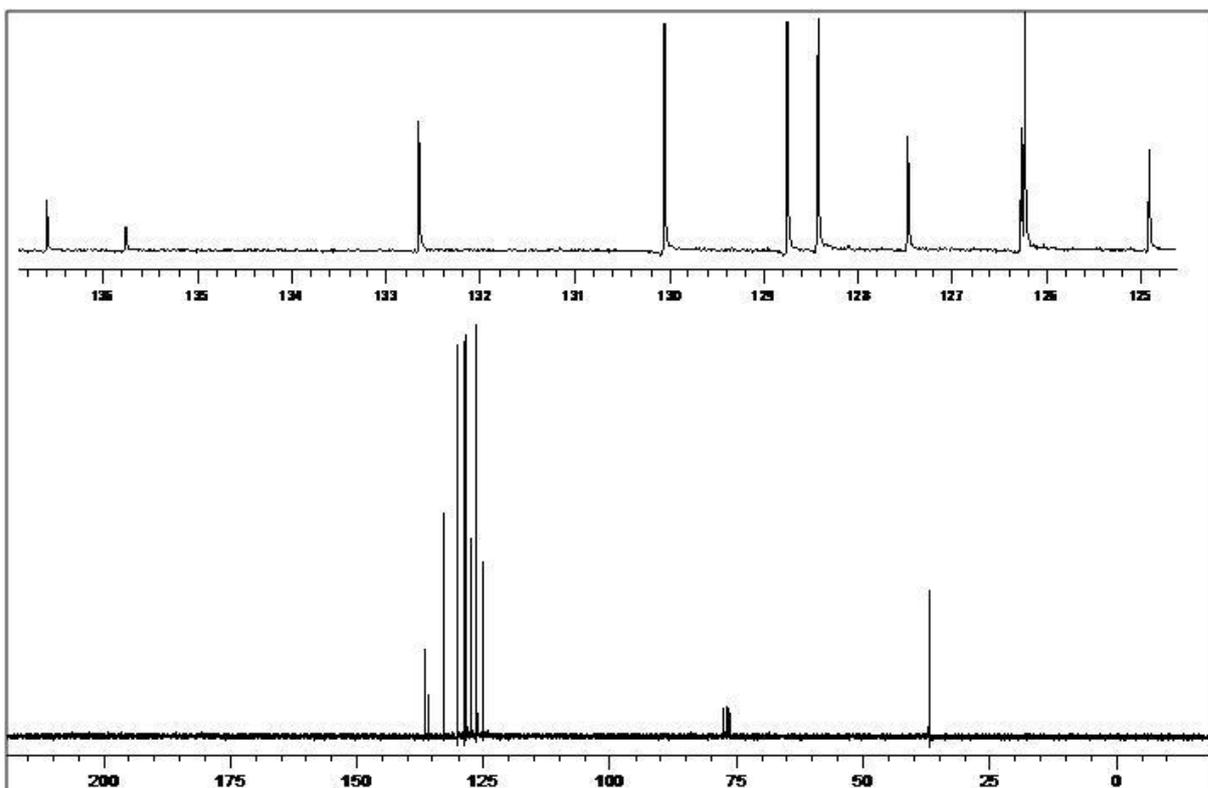
Espectro de RMN ^1H do produto (**7'o**) em CDCl_3 a 200 MHz.



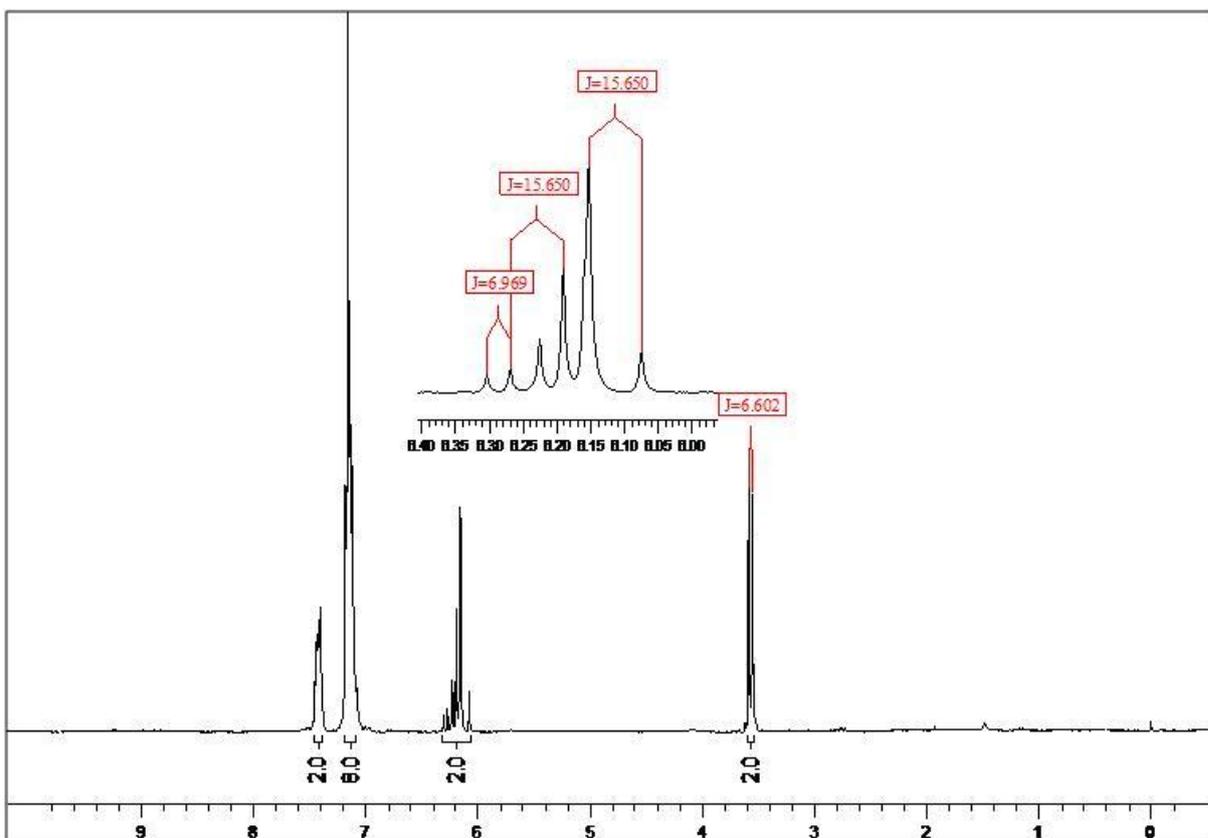
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**7'o**) em CDCl_3 a 50 MHz.



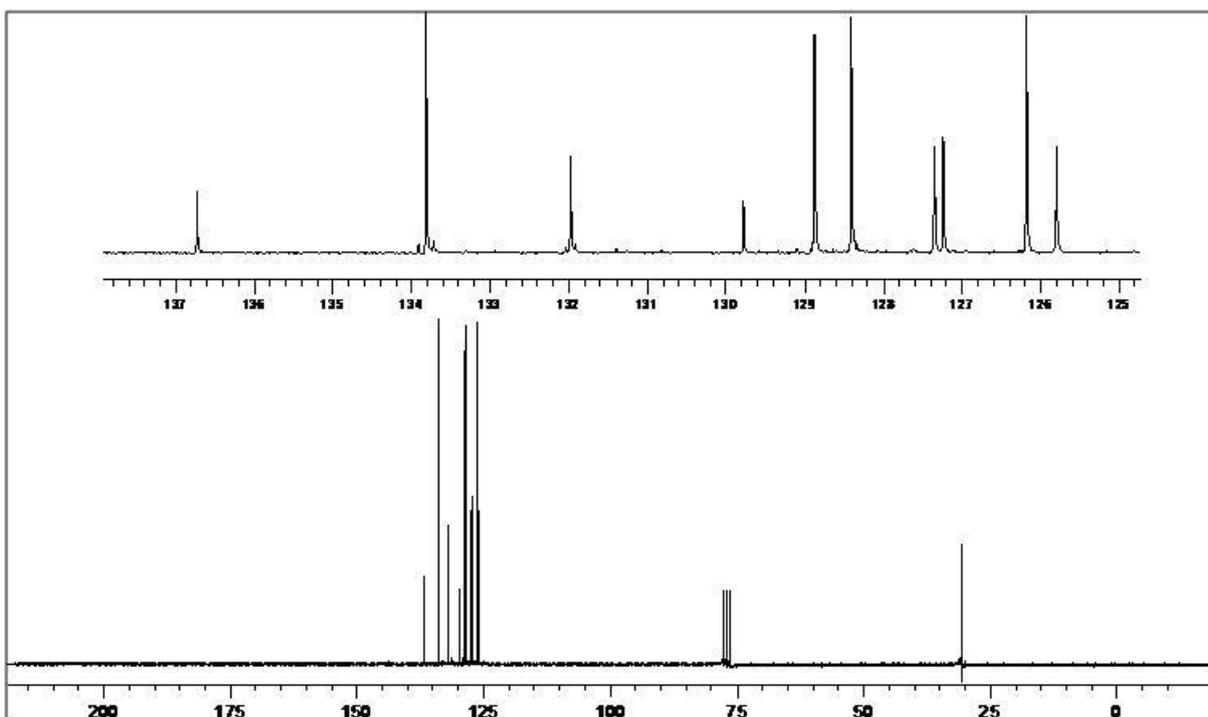
Espectro de RMN ¹H do produto (7p) em CDCl₃ a 200 MHz.



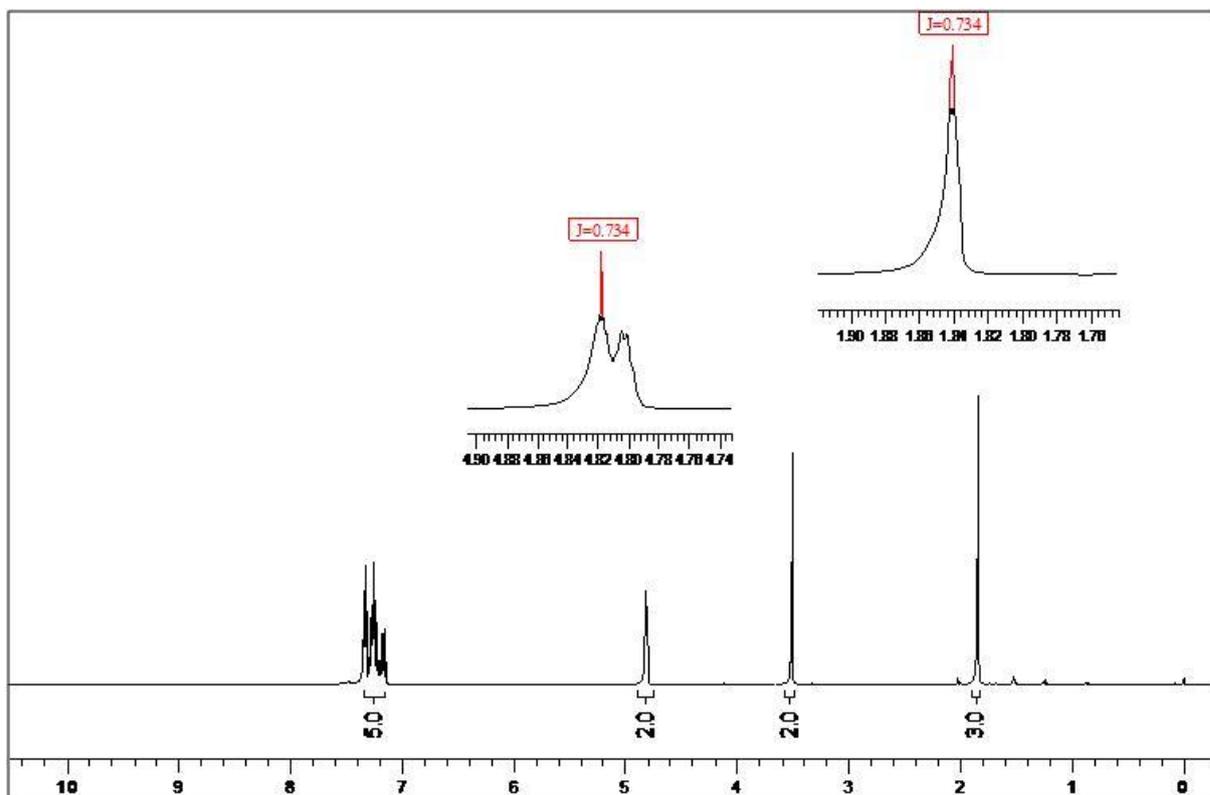
Espectro de RMN ¹³C do produto (7p) em CDCl₃ a 50 MHz.



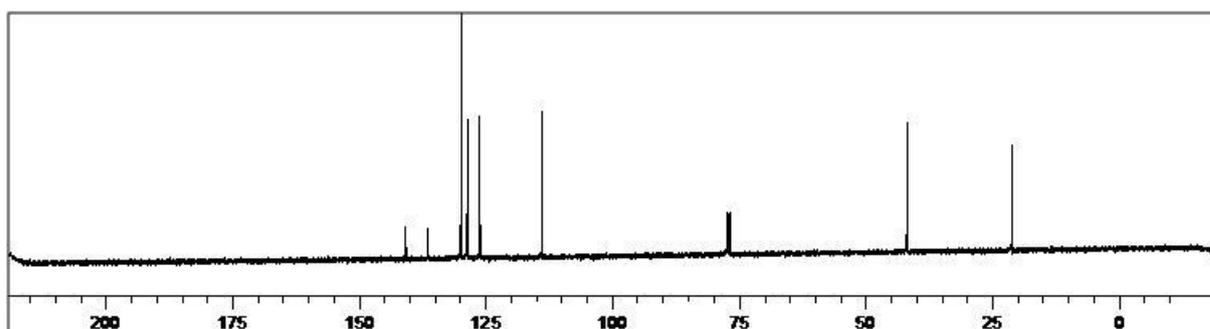
Espectro de RMN ¹H do produto (7'p) em CDCl₃ a 200 MHz.



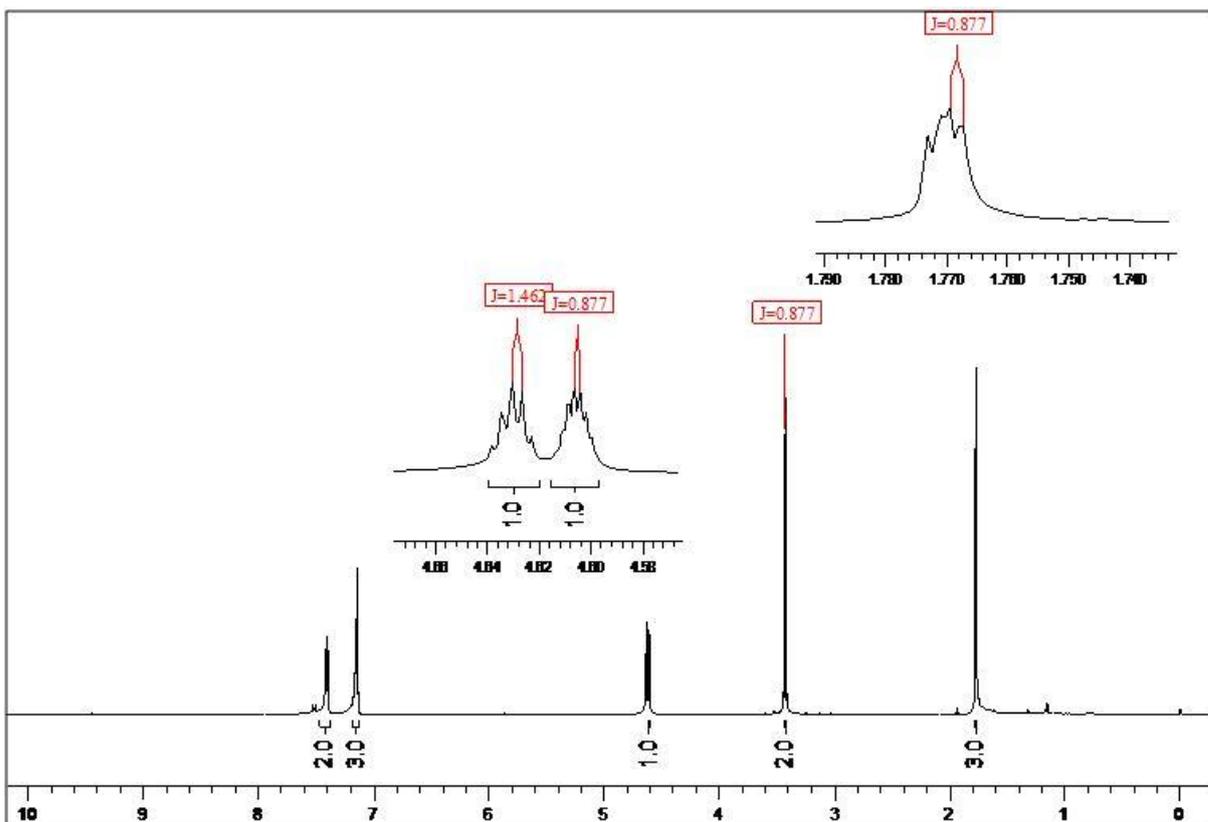
Espectro de RMN ¹³C do produto (7'p) em CDCl₃ a 50 MHz.



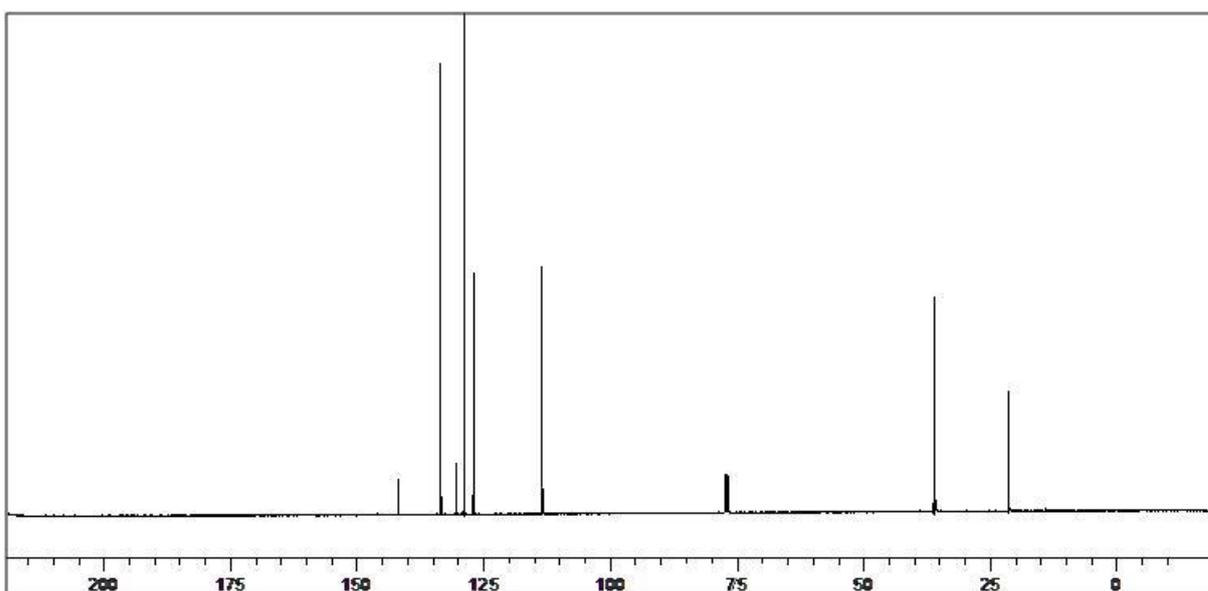
Espectro de RMN ^1H do produto (7q) em CDCl_3 a 400 MHz.



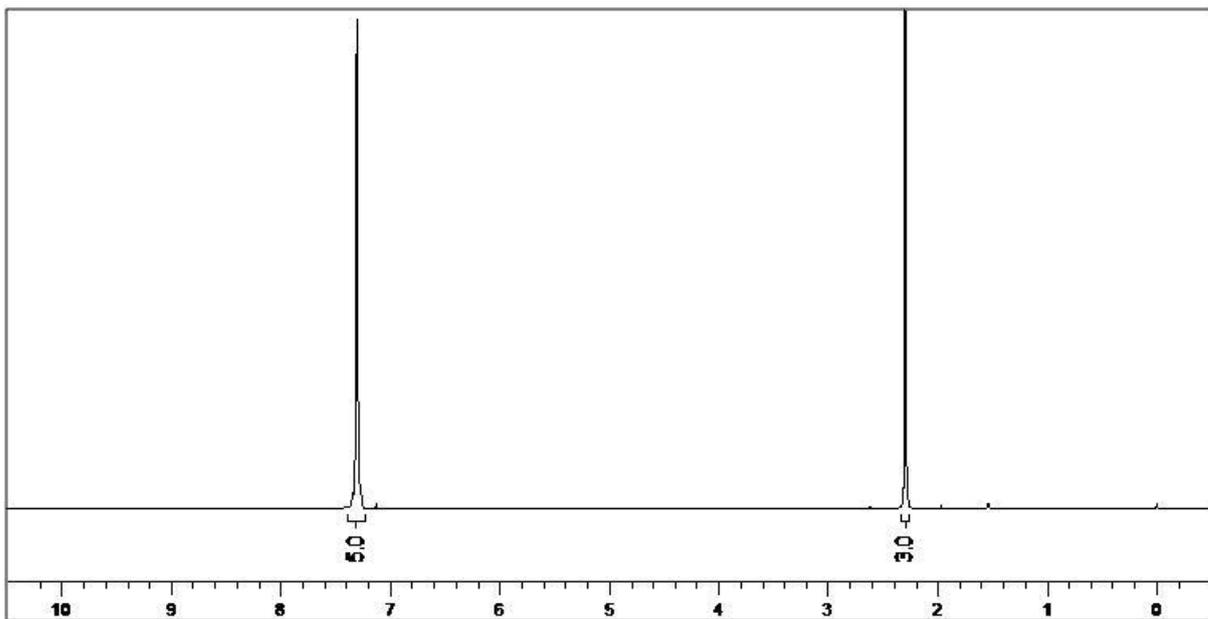
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7q) em CDCl_3 a 100 MHz.



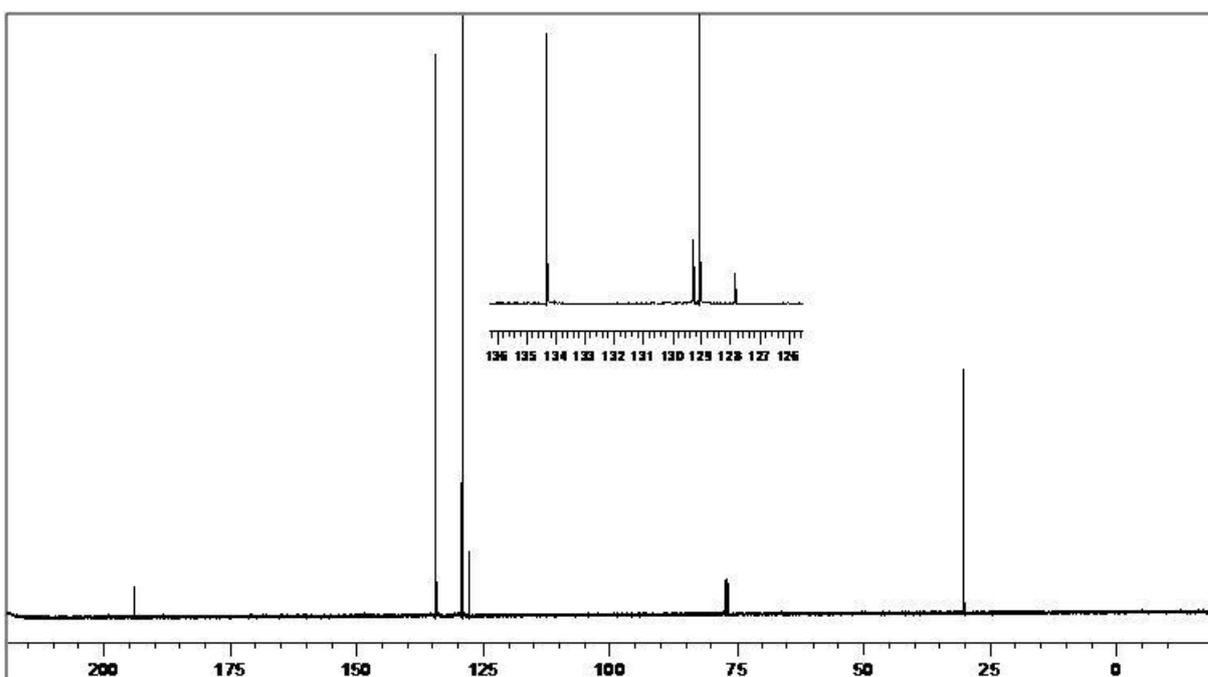
Espectro de RMN ^1H do produto (7'q) em CDCl_3 a 400 MHz.



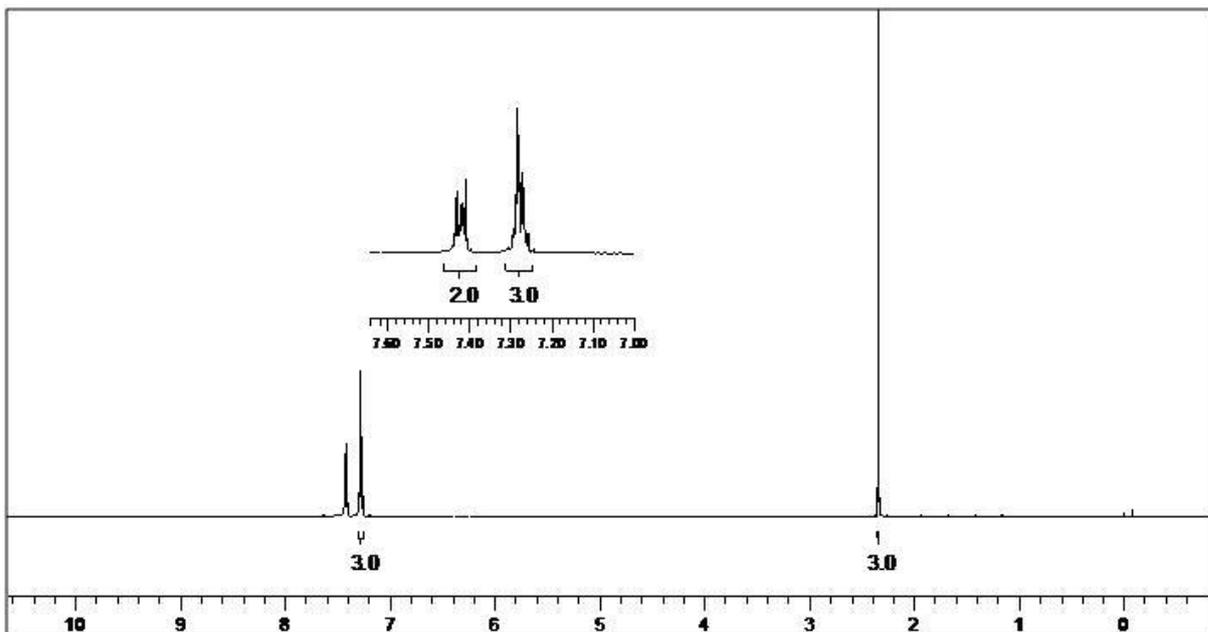
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7'q) em CDCl_3 a 100 MHz.



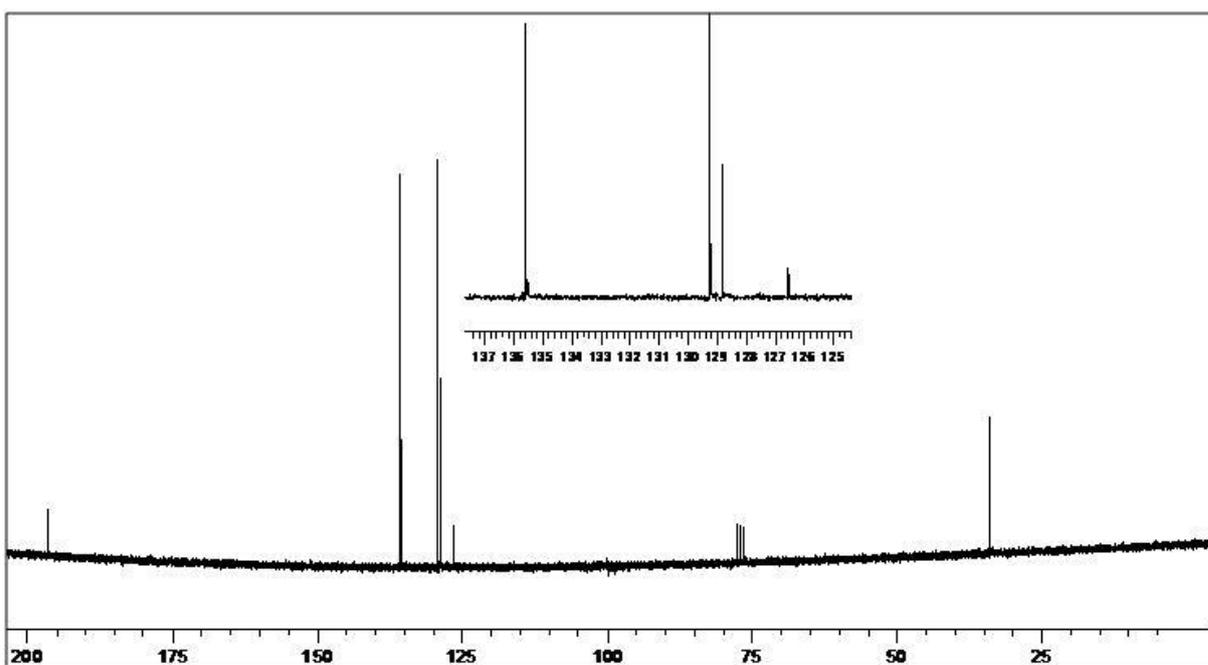
Espectro de RMN ^1H do produto (**7r**) em CDCl_3 a 200 MHz.



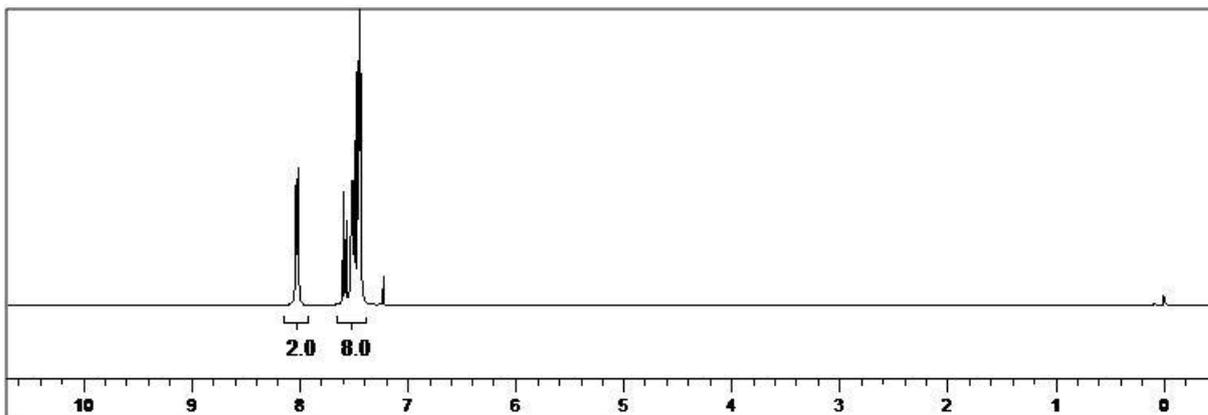
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**7r**) em CDCl_3 a 100 MHz.



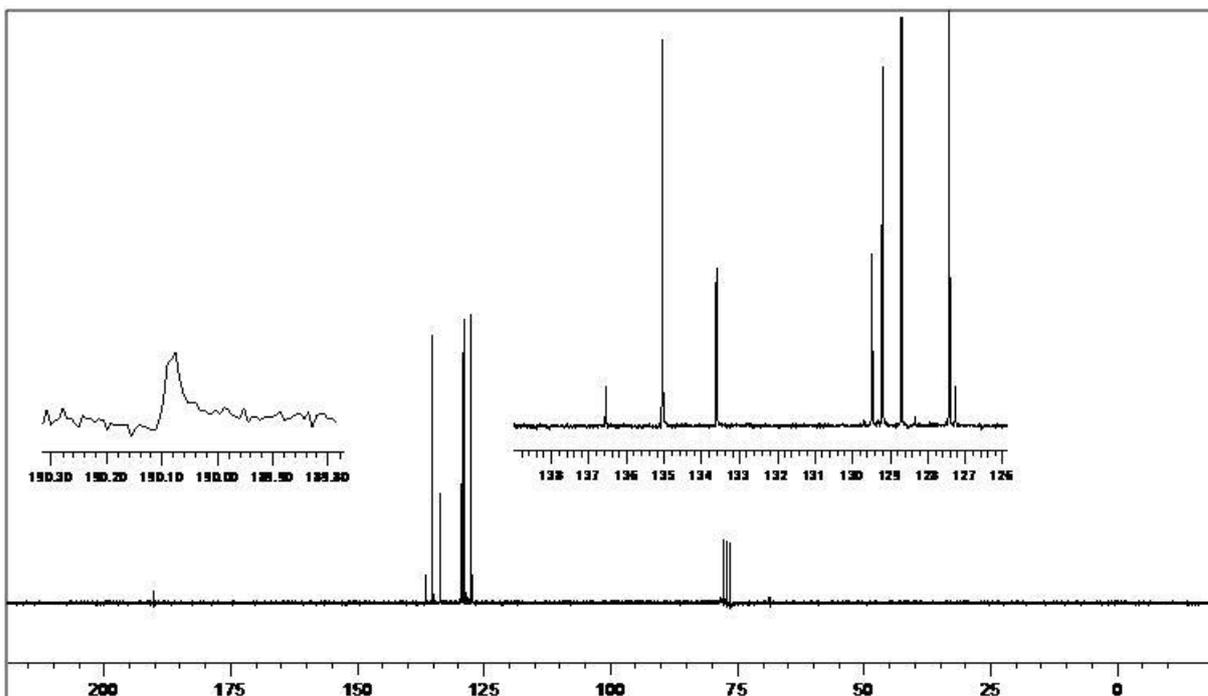
Espectro de RMN ¹H do produto (7'r) em CDCl₃ a 200 MHz.



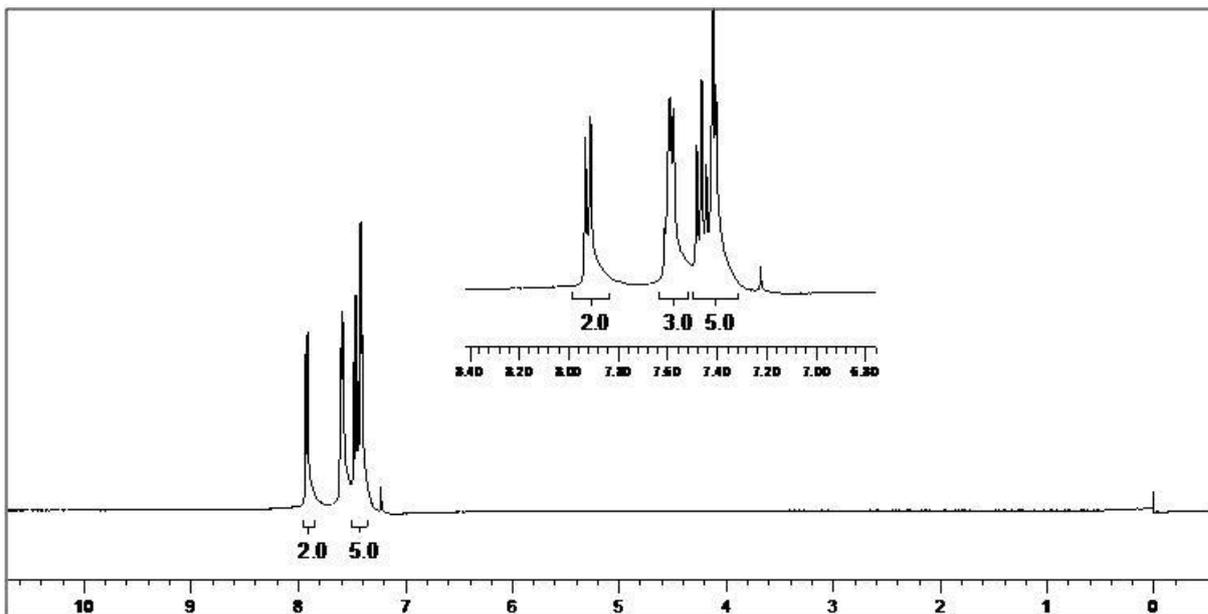
Espectro de RMN ¹³C do produto (7'r) em CDCl₃ a 50 MHz.



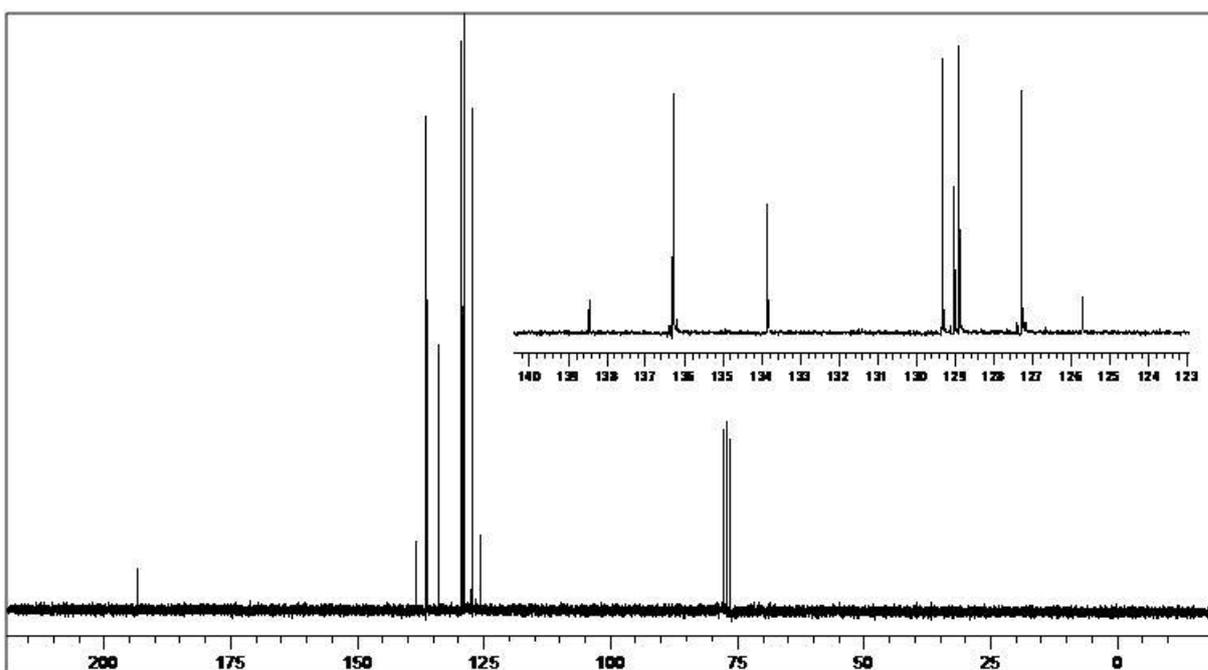
Espectro de RMN ^1H do produto (**7s**) em CDCl_3 a 400 MHz.



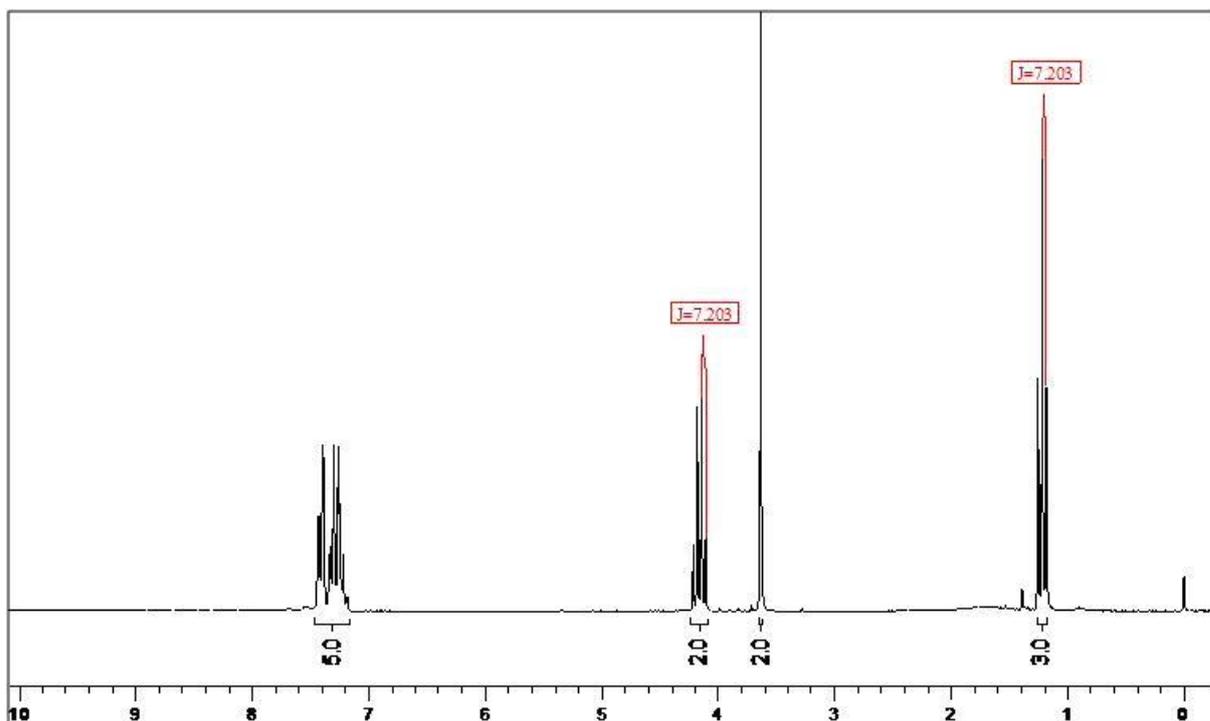
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**7s**) em CDCl_3 a 50 MHz.



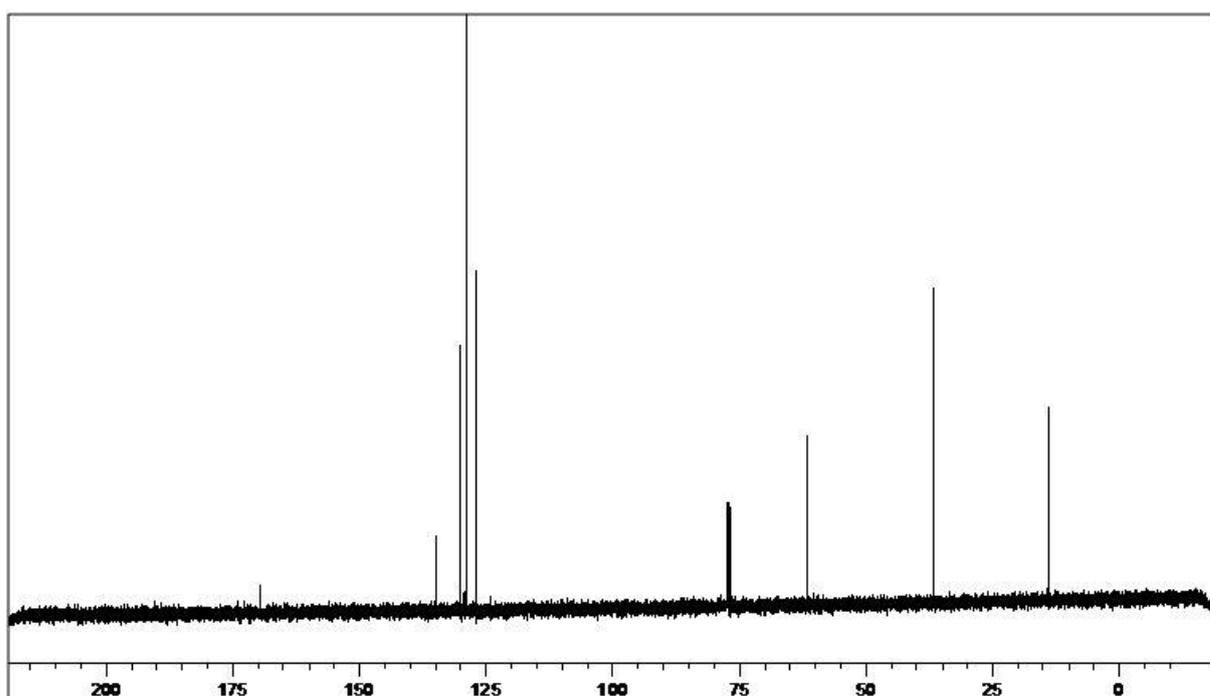
Espectro de RMN ^1H do produto (7's) em CDCl_3 a 400 MHz.



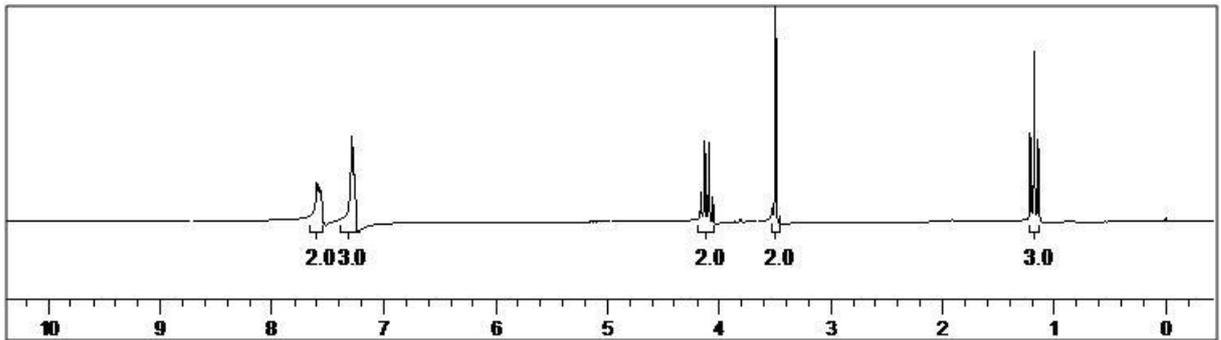
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7's) em CDCl_3 a 50 MHz.



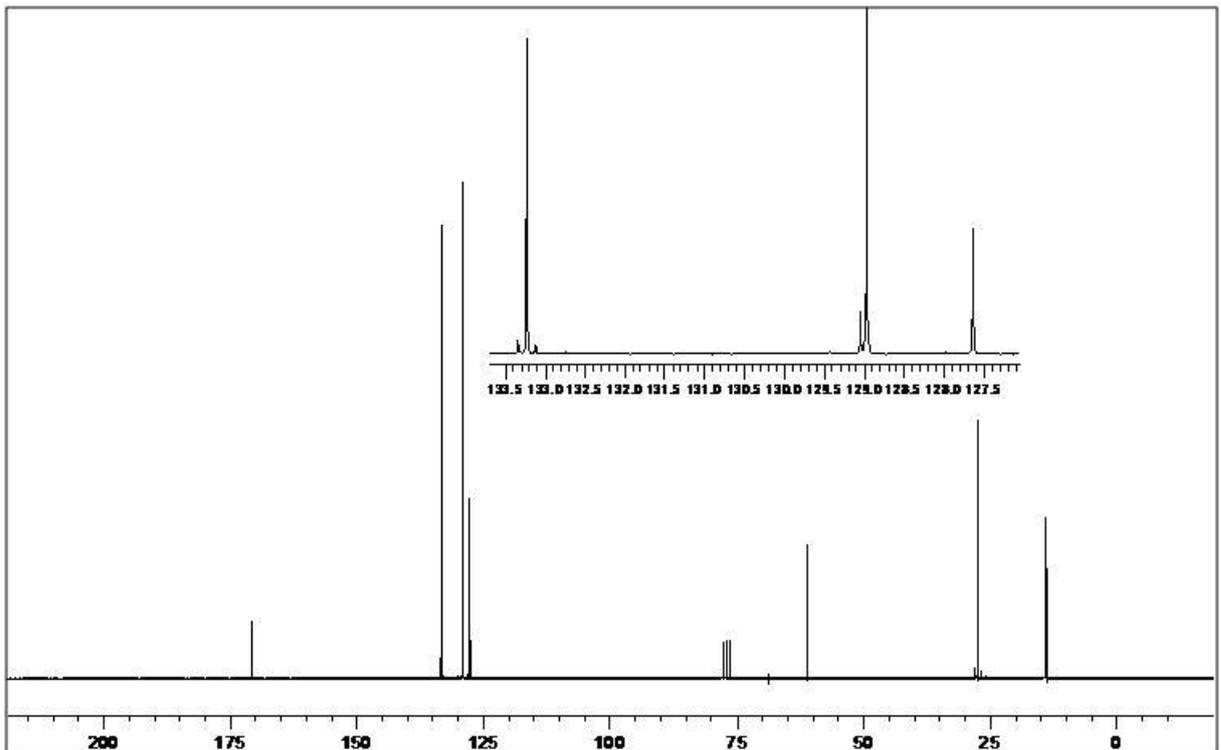
Espectro de RMN ¹H do produto (7t) em CDCl₃ a 200 MHz.



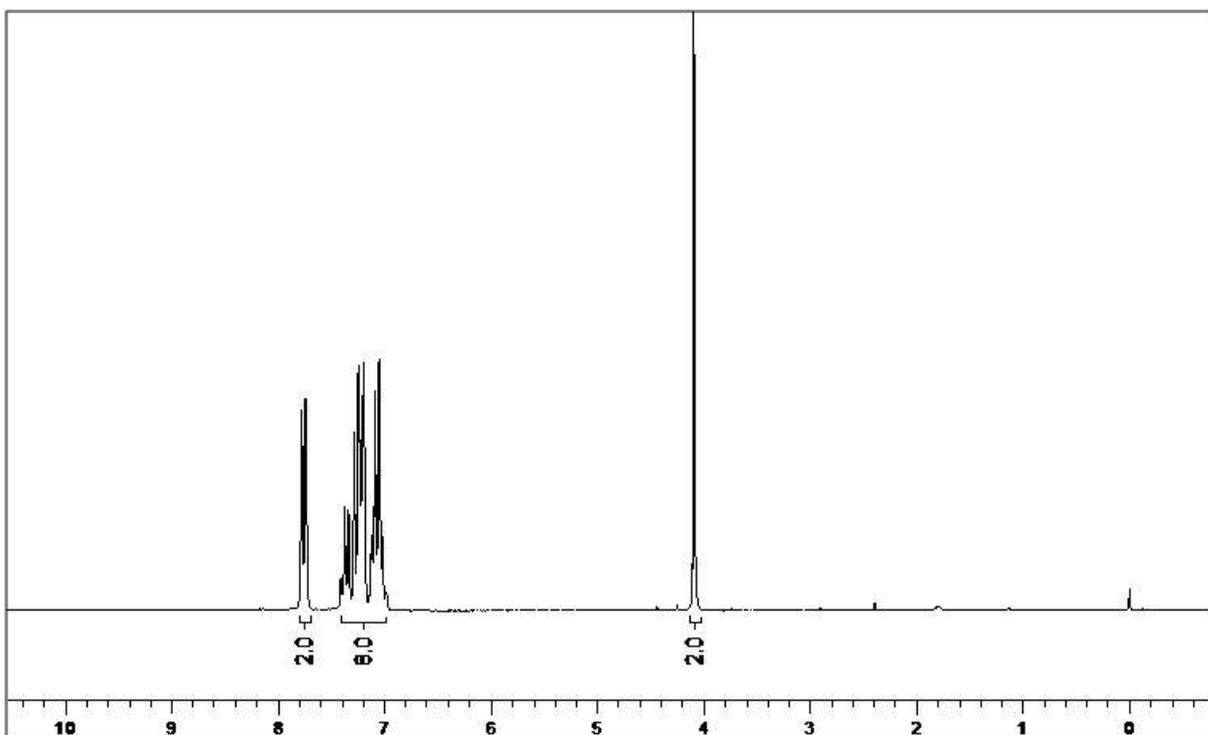
Espectro de RMN ¹³C do produto (7t) em CDCl₃ a 100 MHz.



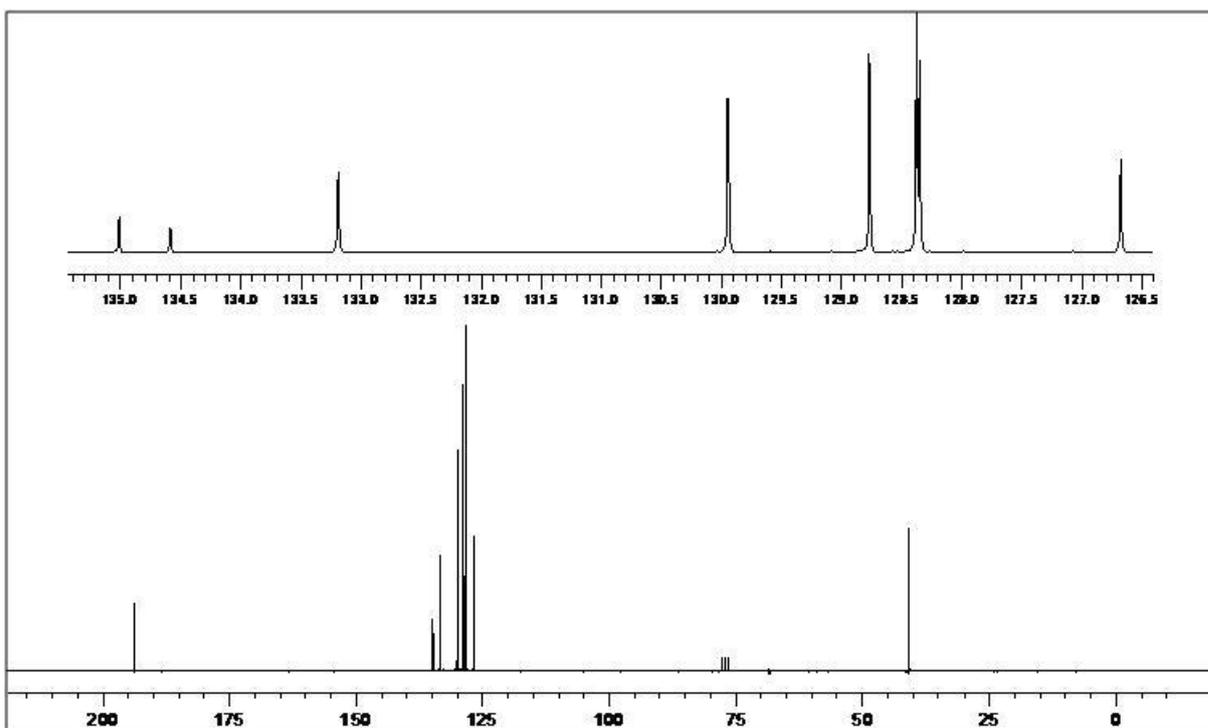
Espectro de RMN ^1H do produto (7't) em CDCl_3 a 200 MHz.



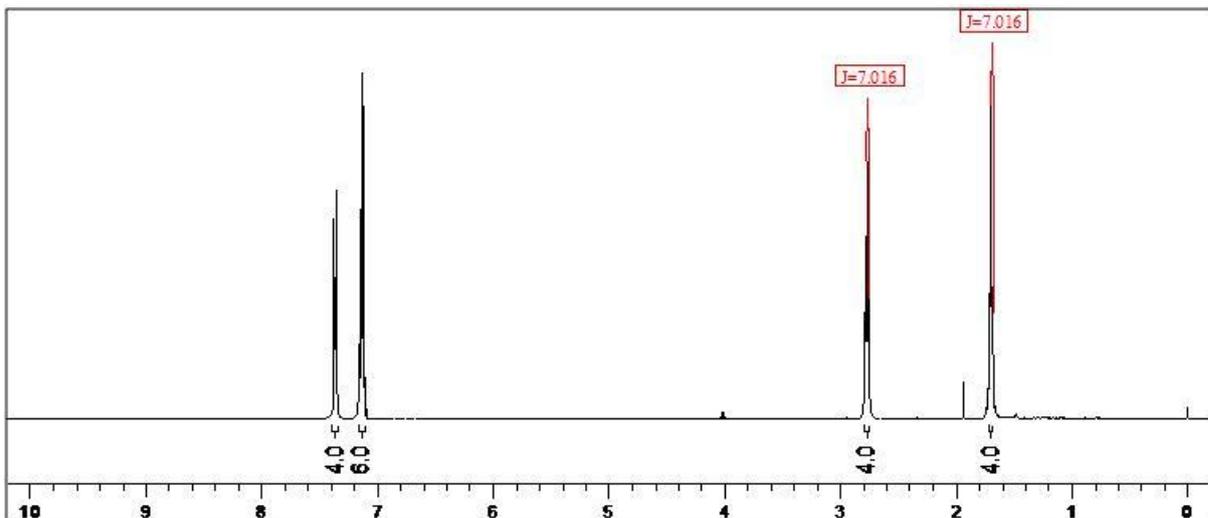
Espectro de RMN ^{13}C do produto (7't) em CDCl_3 a 50 MHz.



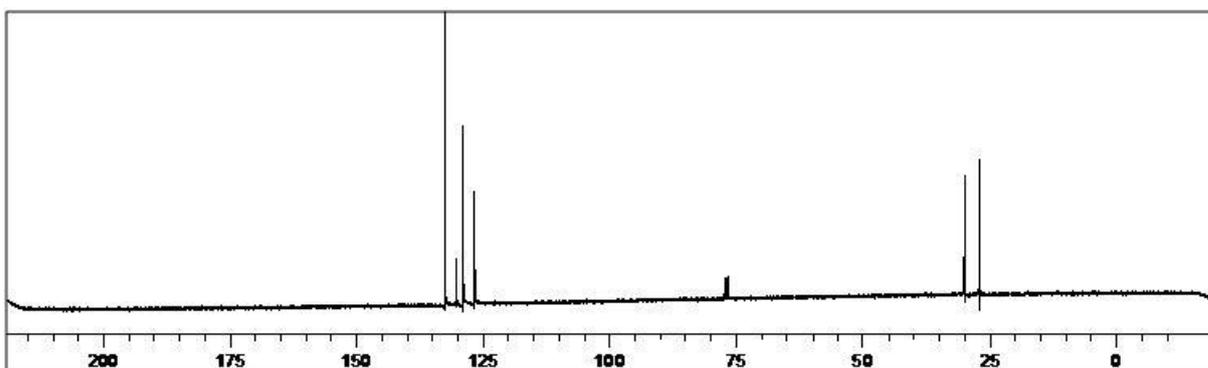
Espectro de RMN ^1H do produto (**7u**) em CDCl_3 a 200 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do produto (**7u**) em CDCl_3 a 50 MHz.

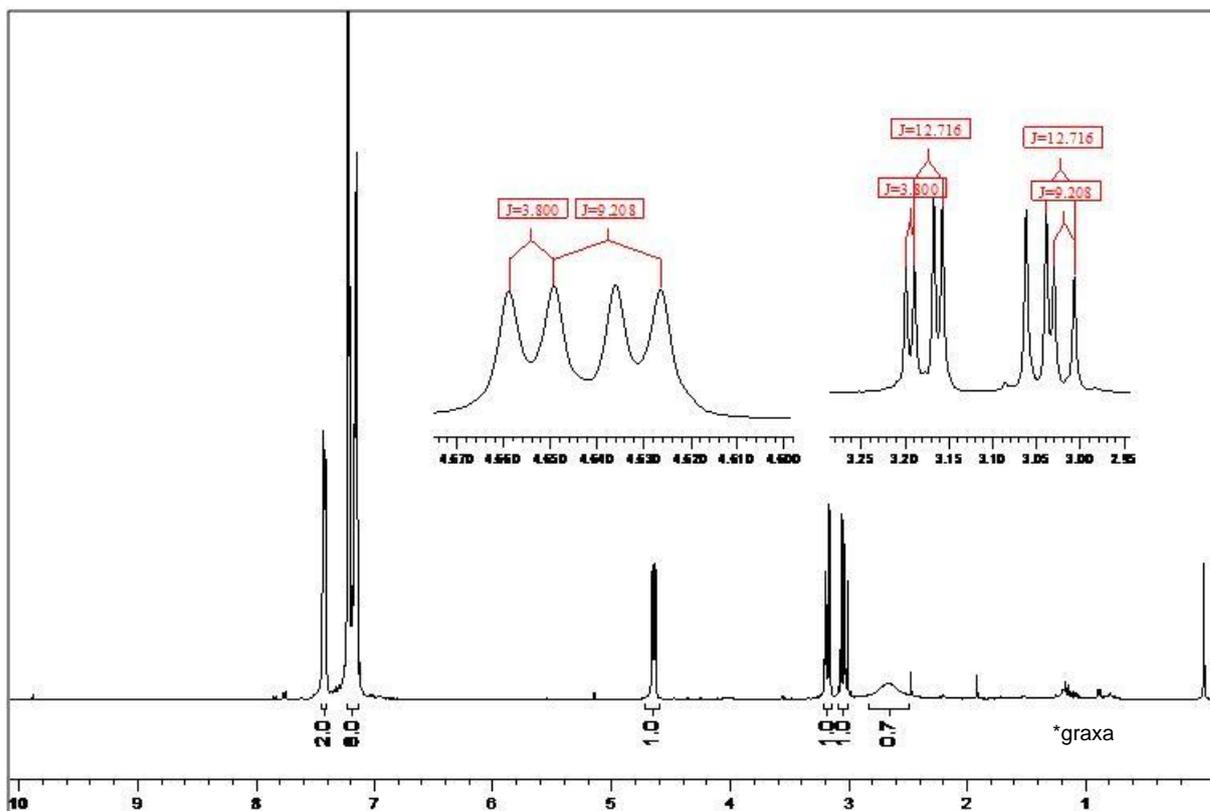


Espectro de RMN ^1H do subproduto 1,4-Bis(selenofenil)-butano em CDCl_3 a 400 MHz.

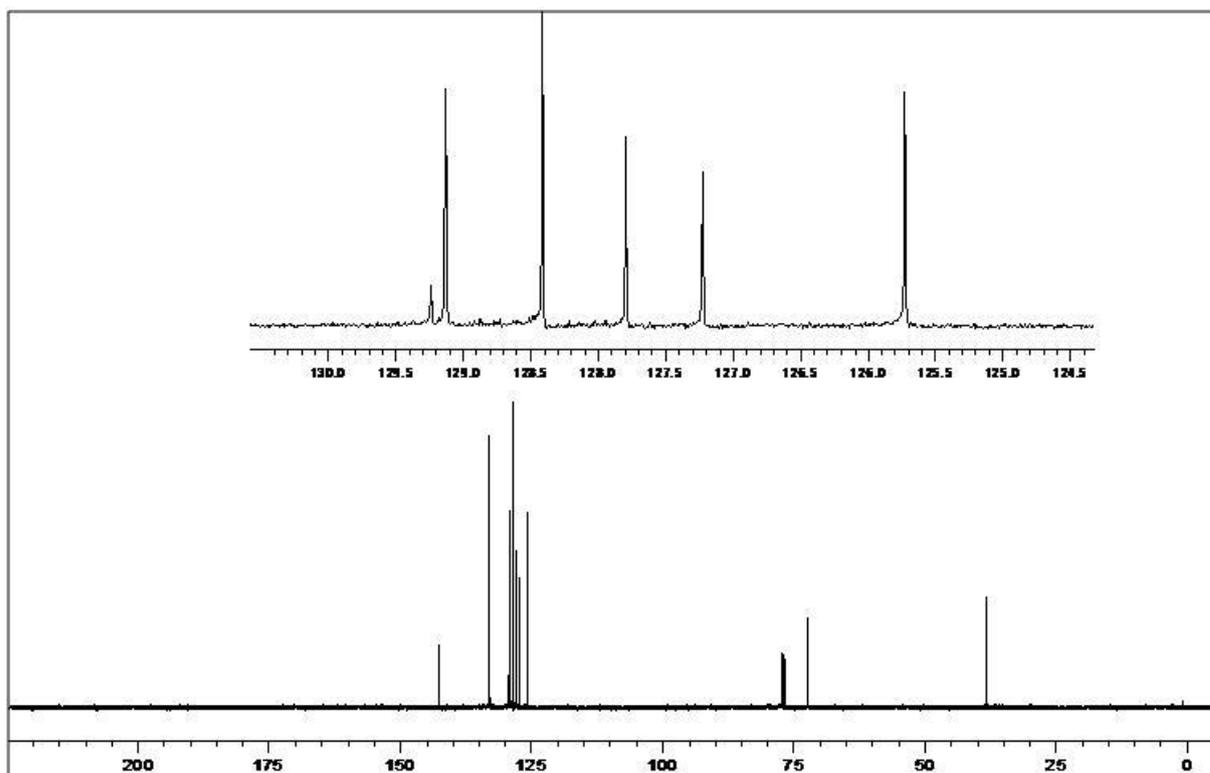


Espectro de RMN ^{13}C do subproduto 1,4-Bis(selenofenil)-butano em CDCl_3 a 100 MHz.

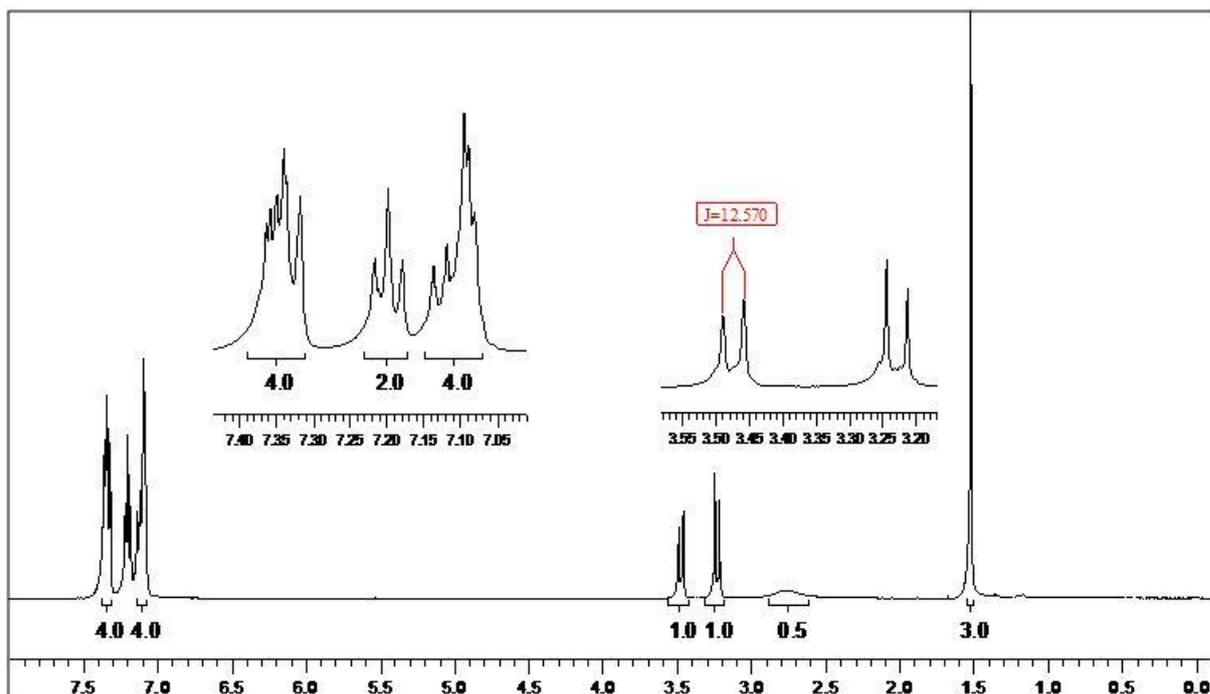
Espectros de RMN da seção 3.3



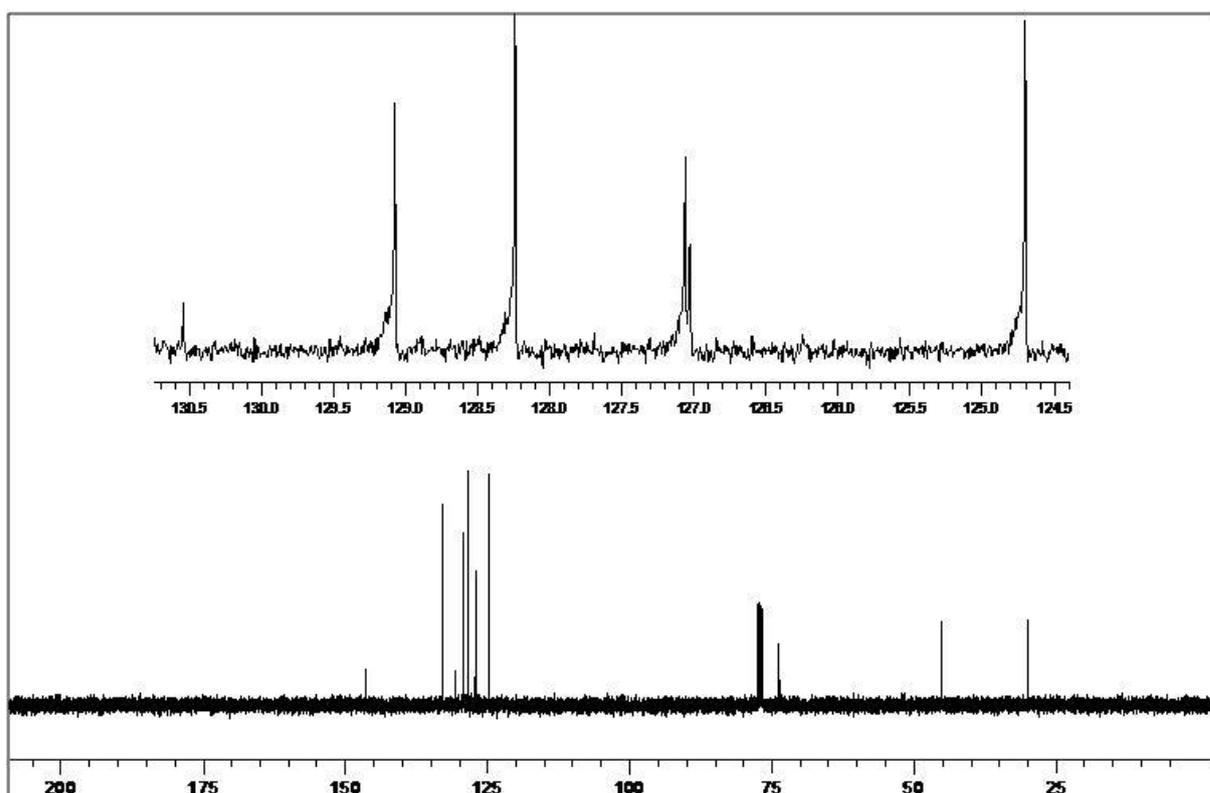
Espectro de RMN ¹H do produto (**10a**) em CDCl₃ a 400 MHz.



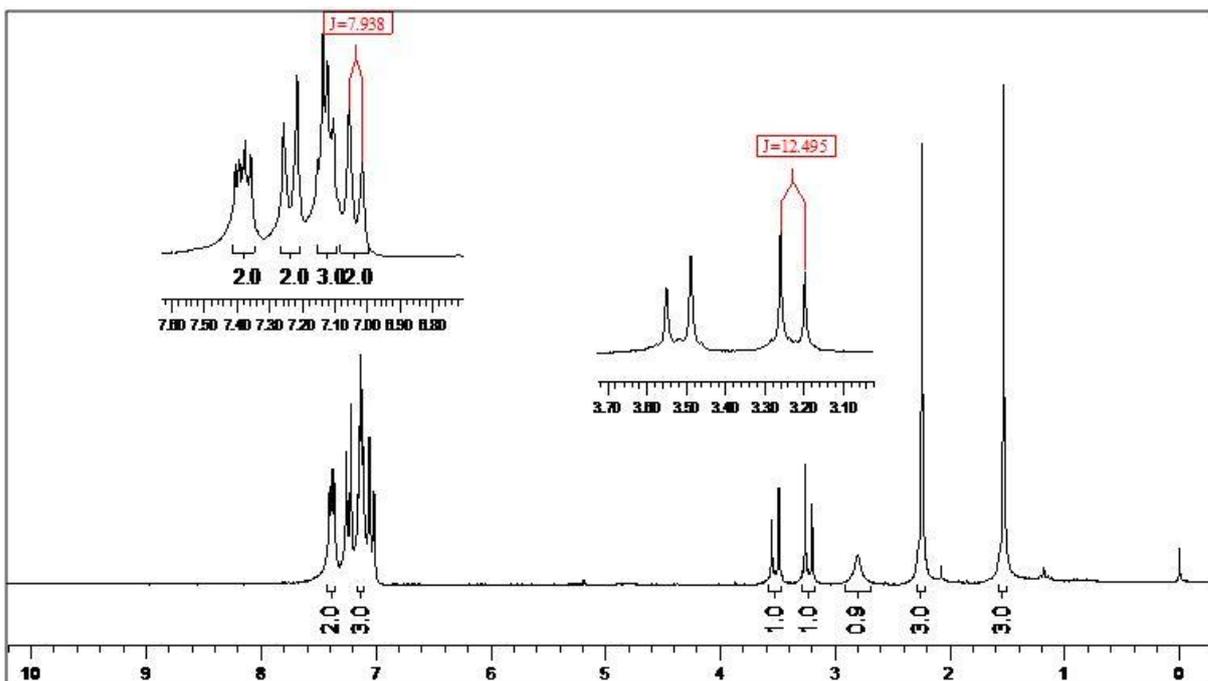
Espectro de RMN ¹³C do produto (**10a**) em CDCl₃ a 400 MHz.



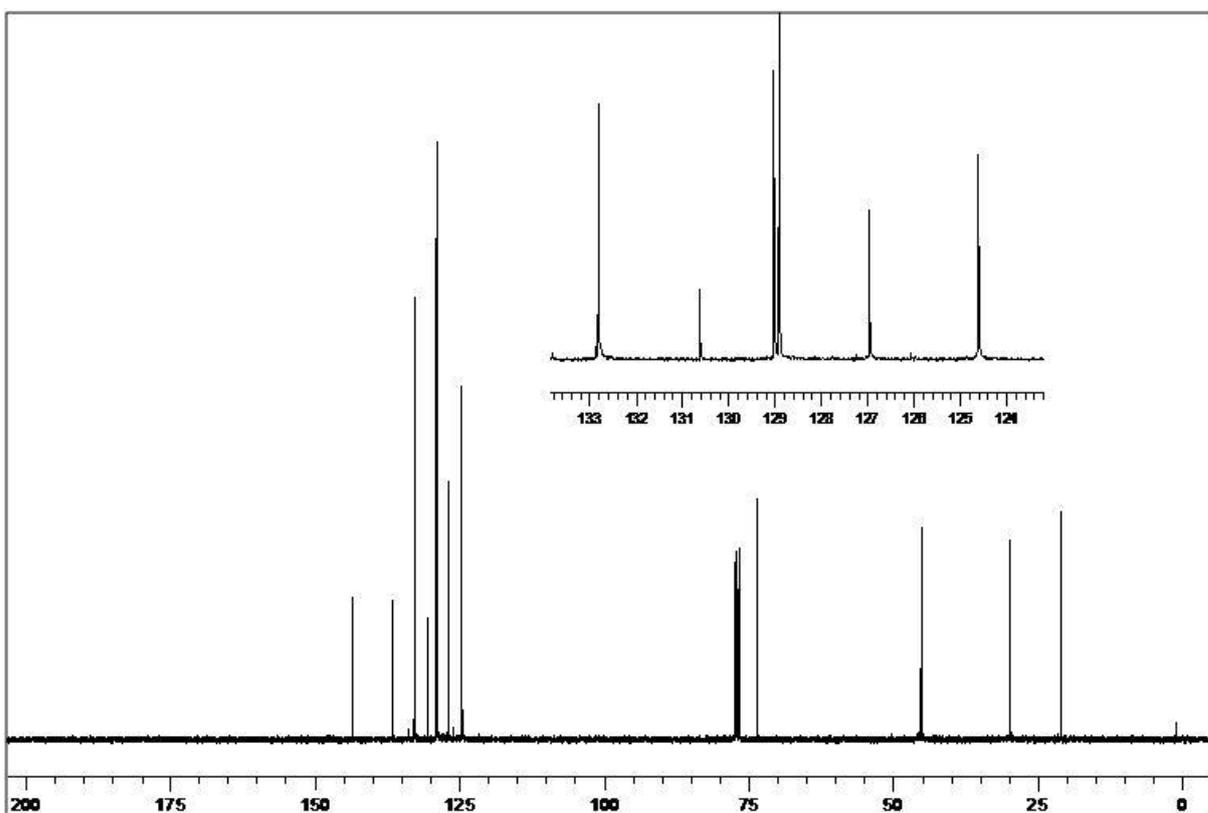
Espectro de RMN ^1H do produto (**10b**) em CDCl_3 a 400 MHz.



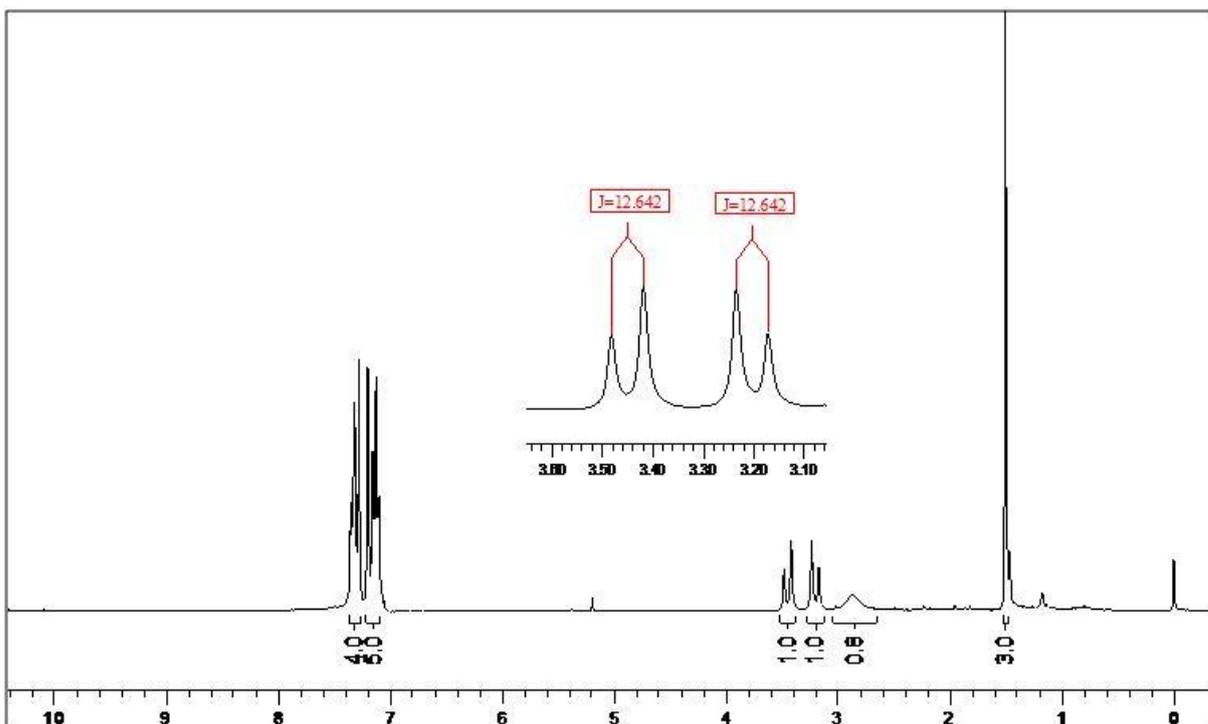
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**10b**) em CDCl_3 a 100 MHz.



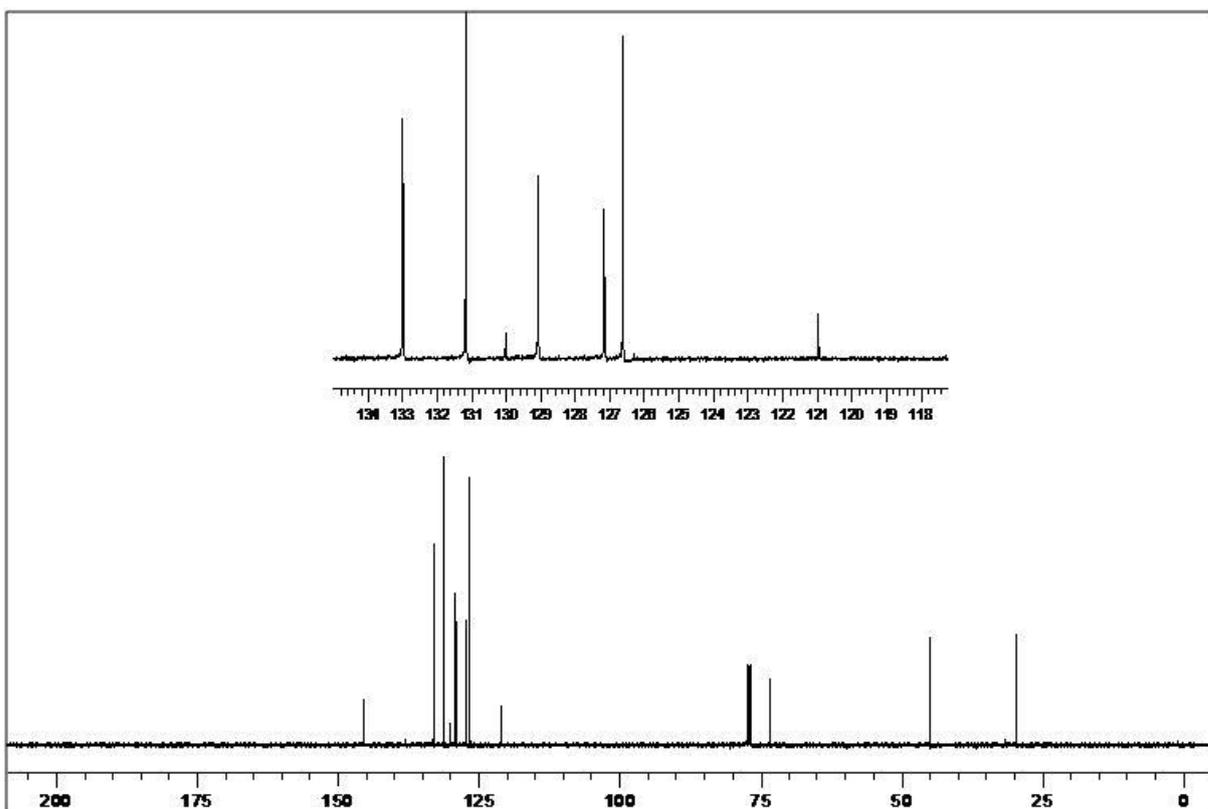
Espectro de RMN ^1H do produto (10c) em CDCl_3 a 200 MHz.



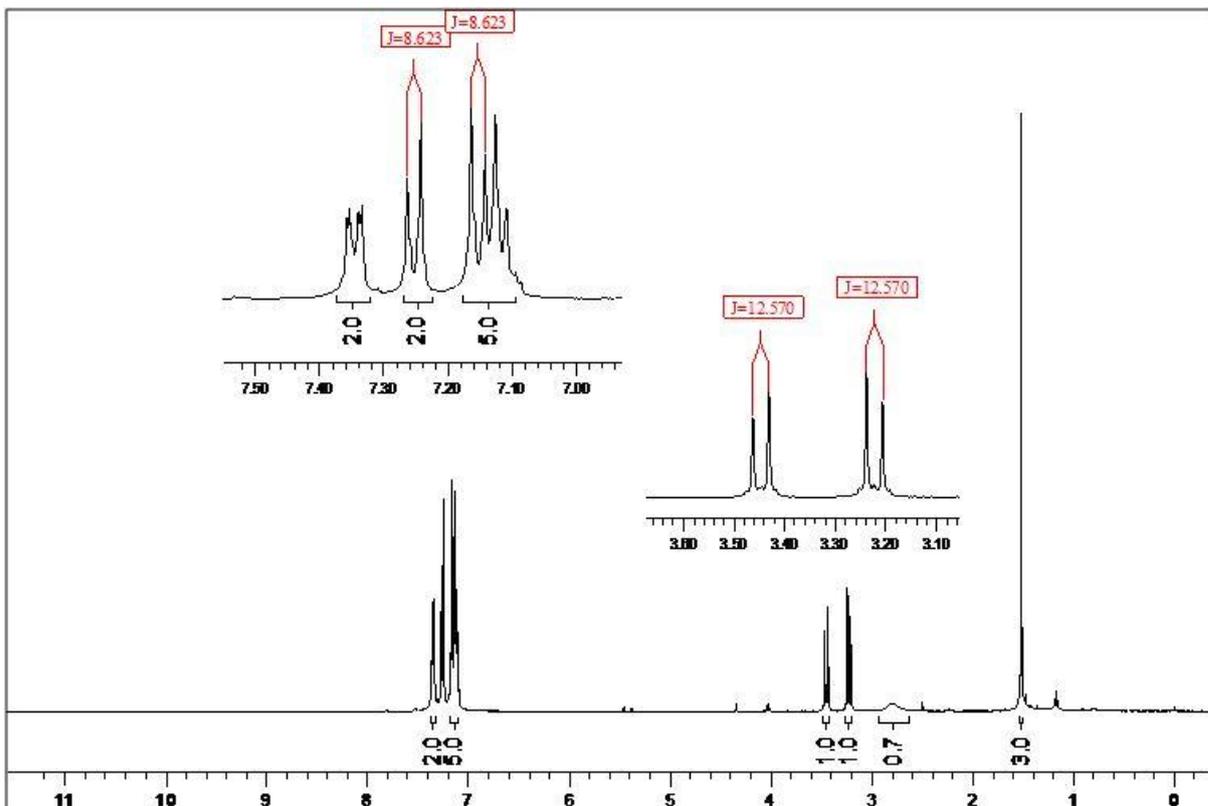
Espectro de RMN ^{13}C do produto (10c) em CDCl_3 a 100 MHz.



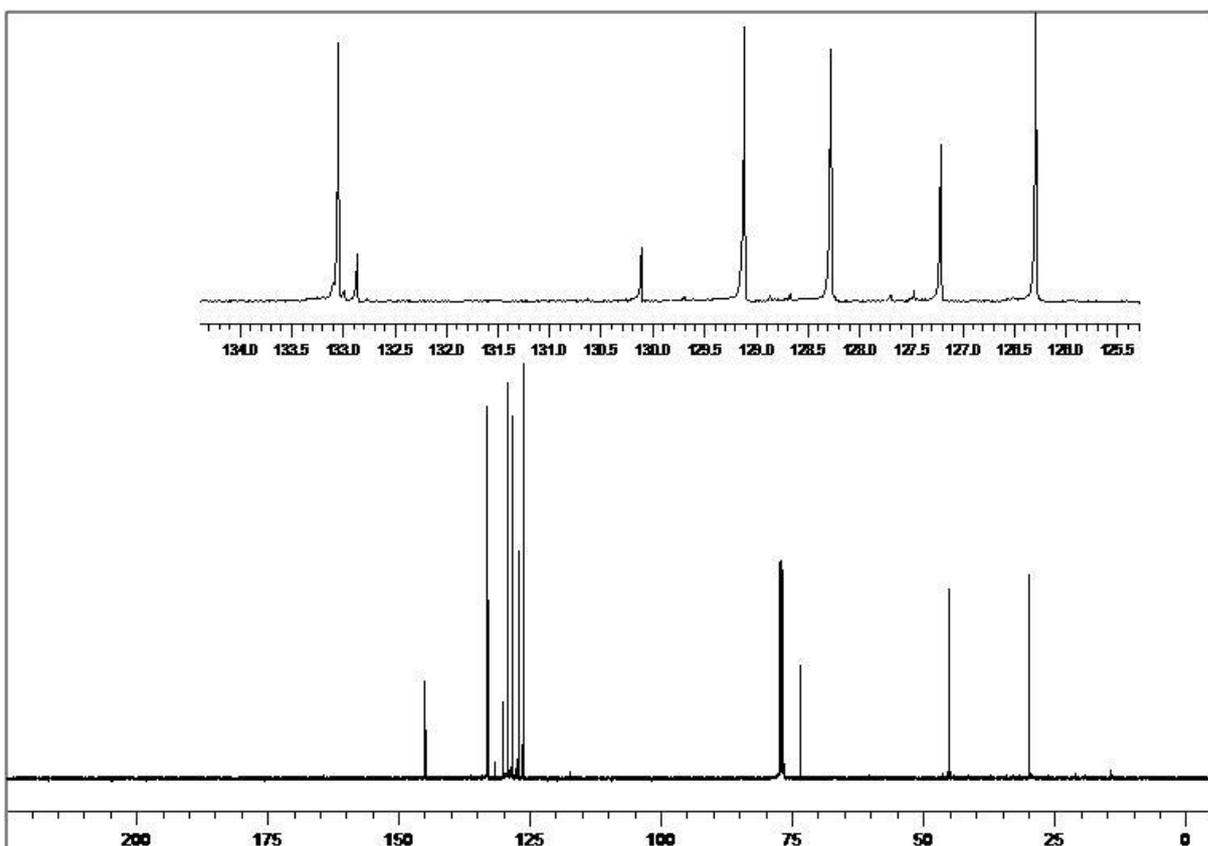
Espectro de RMN ^1H do produto (**10d**) em CDCl_3 a 200 MHz.



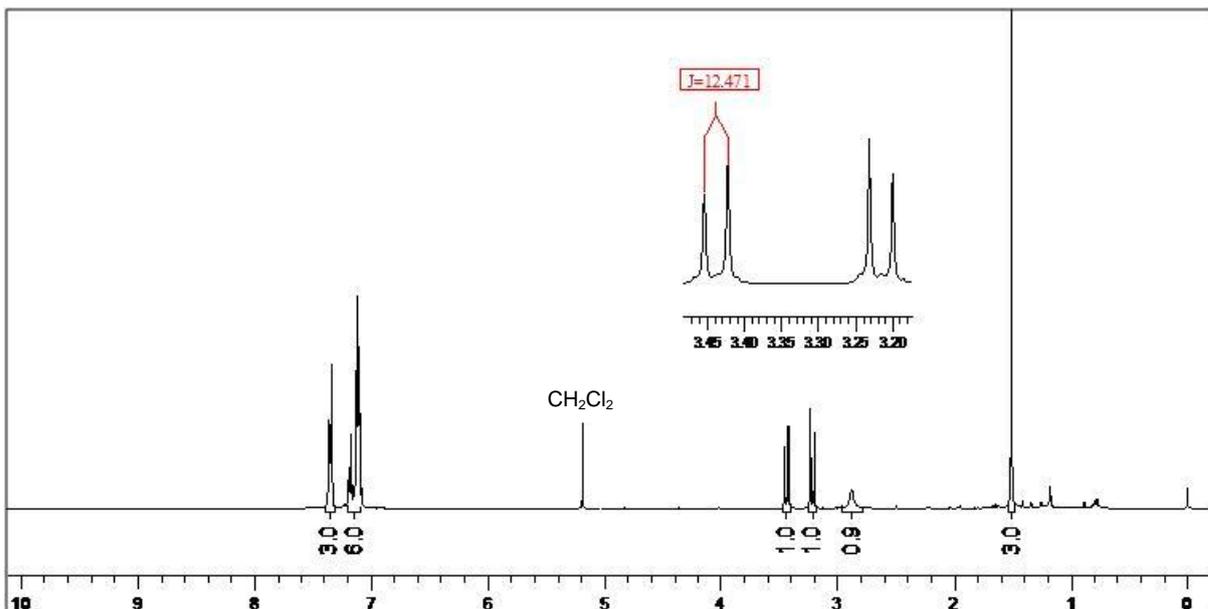
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**10d**) em CDCl_3 a 100 MHz.



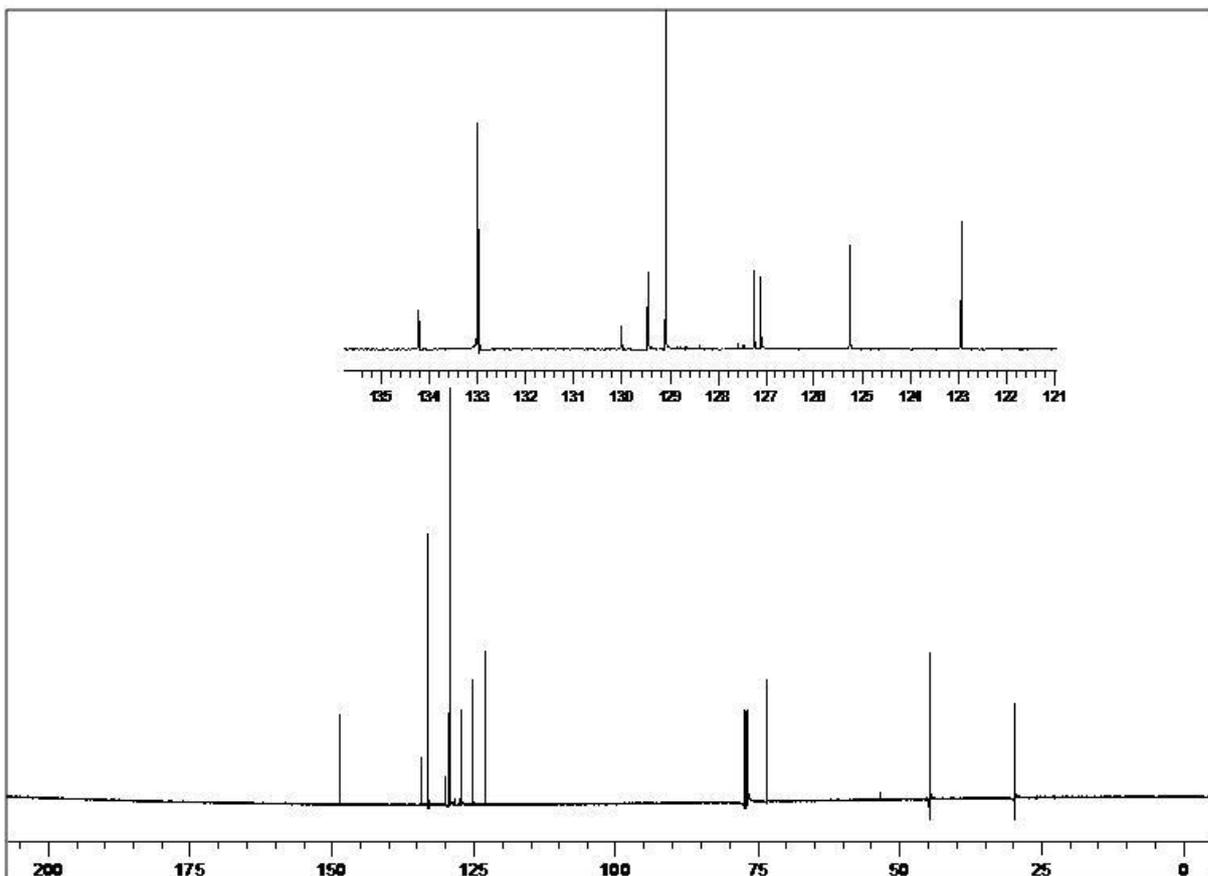
Espectro de RMN ^1H do produto (**10e**) em CDCl_3 a 400 MHz.



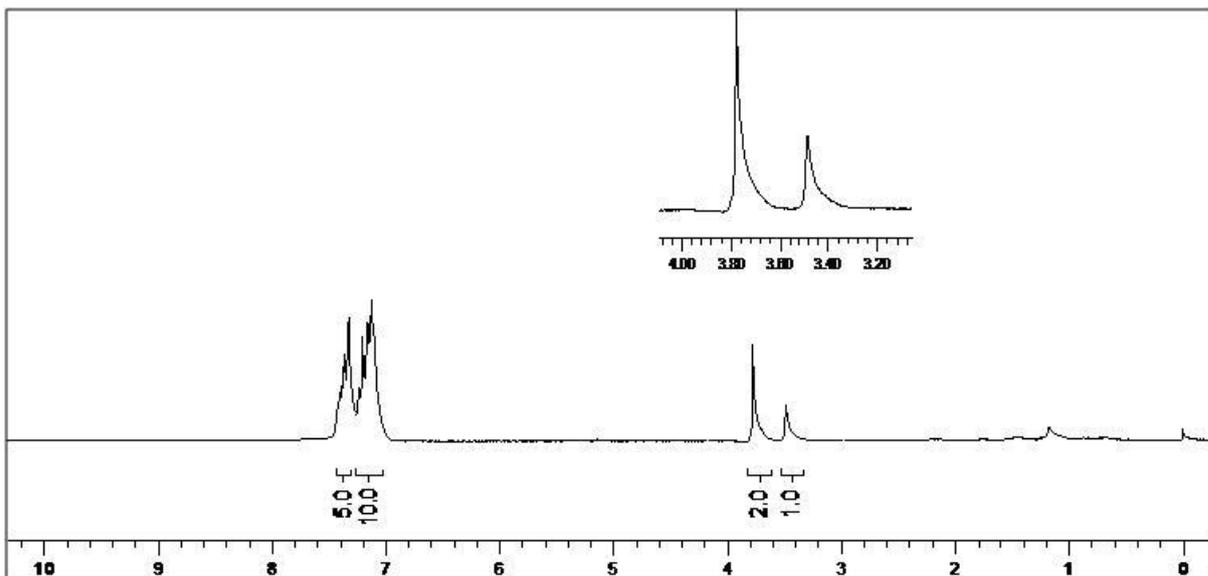
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**10e**) em CDCl_3 a 100 MHz.



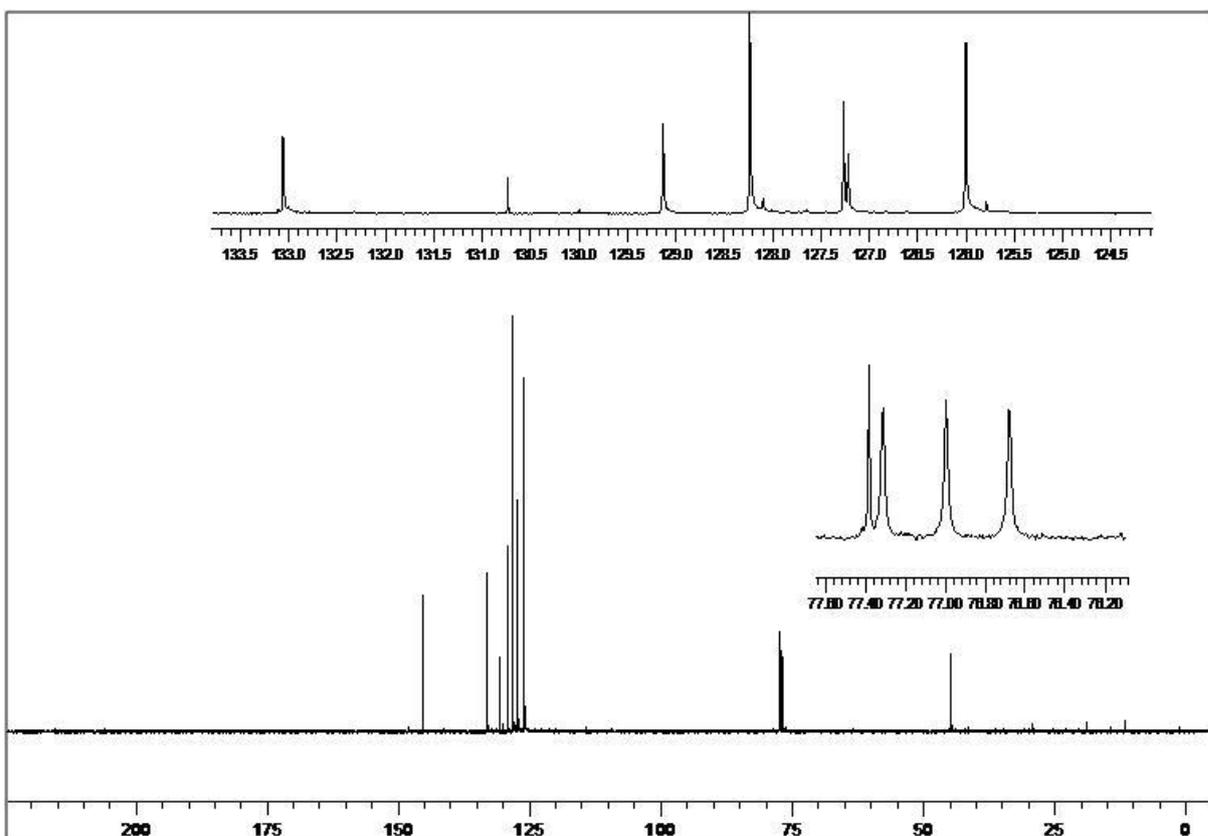
Espectro de RMN ^1H do produto (**10f**) em CDCl_3 a 400 MHz.



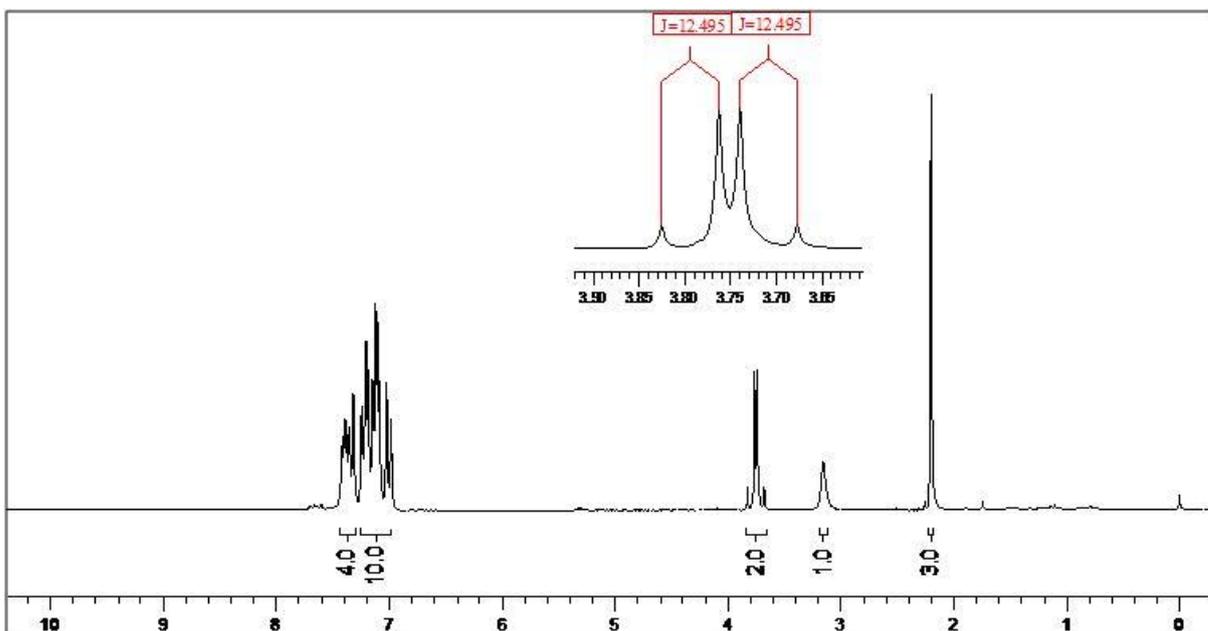
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**10f**) em CDCl_3 a 100 MHz.



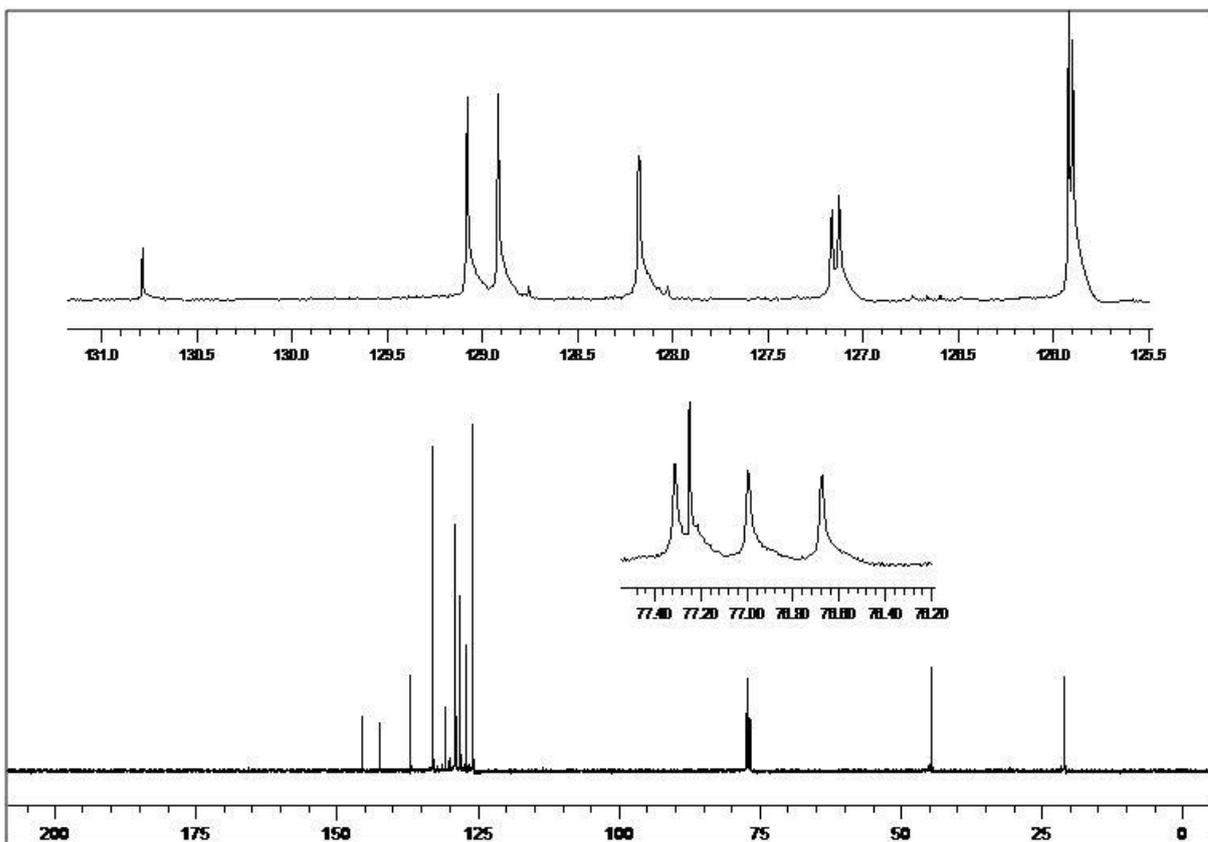
Espectro de RMN ^1H do produto (**10k**) em CDCl_3 a 200 MHz.



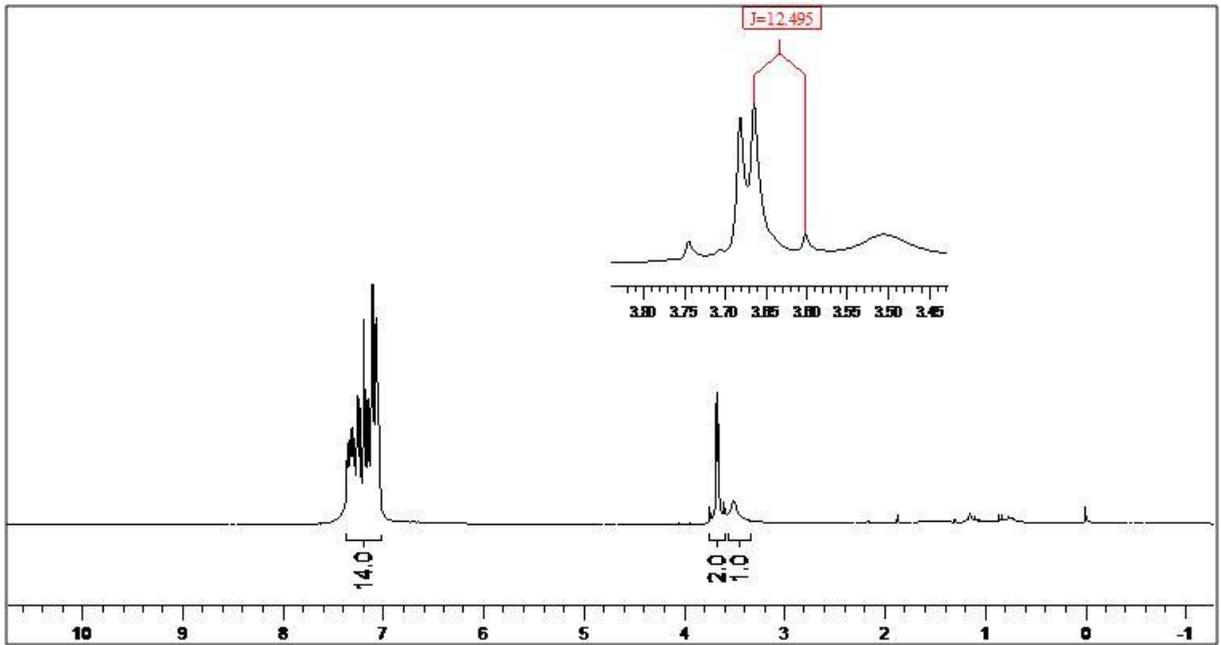
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**10k**) em CDCl_3 a 100 MHz.



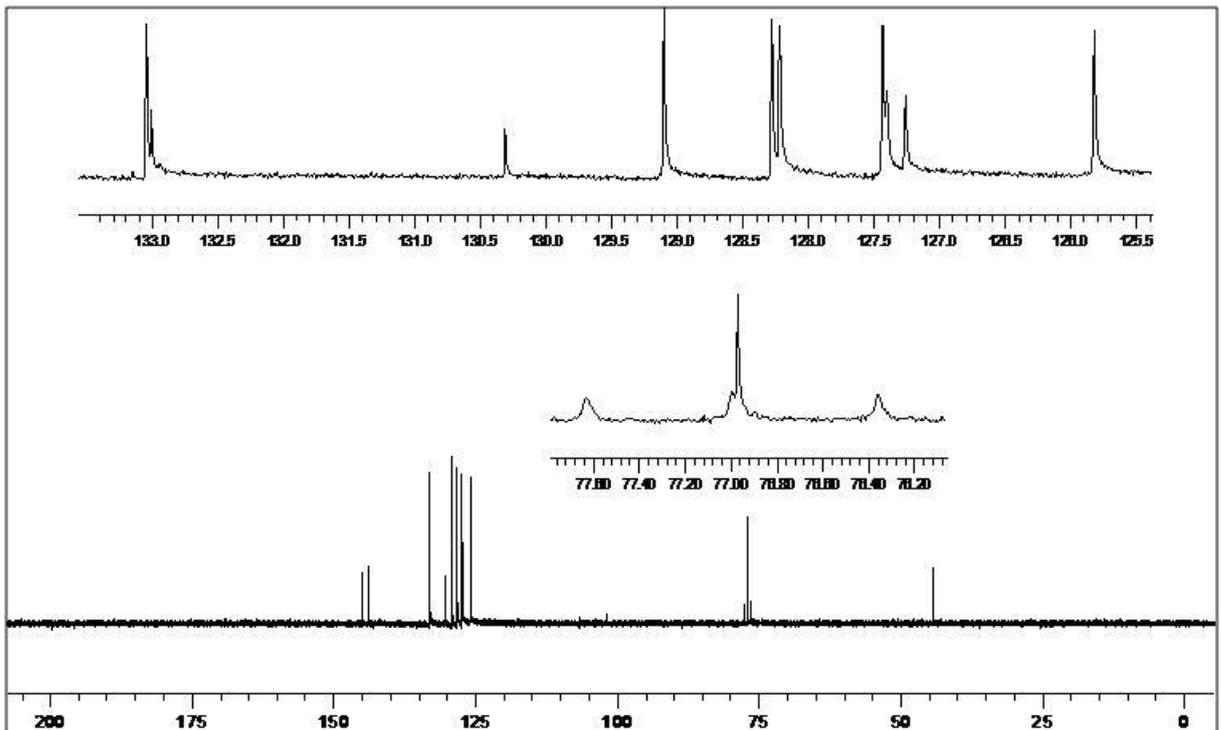
Espectro de RMN ¹H do produto (10I) em CDCl₃ a 200 MHz.



Espectro de RMN ¹³C do produto (10I) em CDCl₃ a 100 MHz.

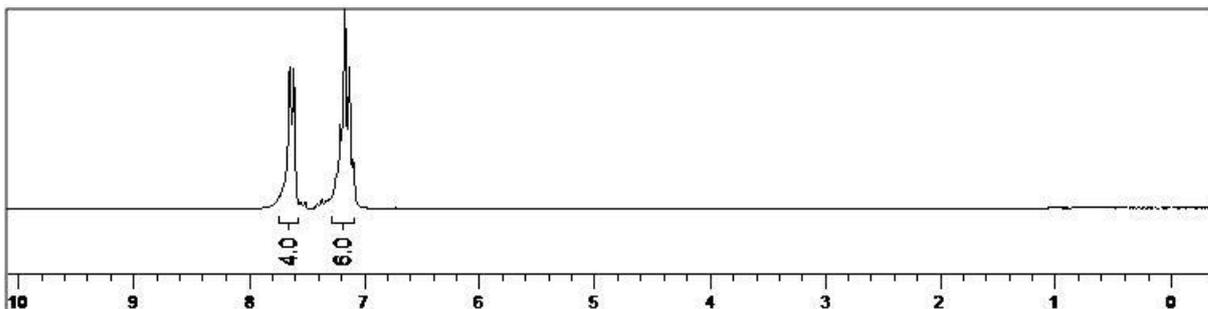


Espectro de RMN ^1H do produto (**10m**) em CDCl_3 a 200 MHz.

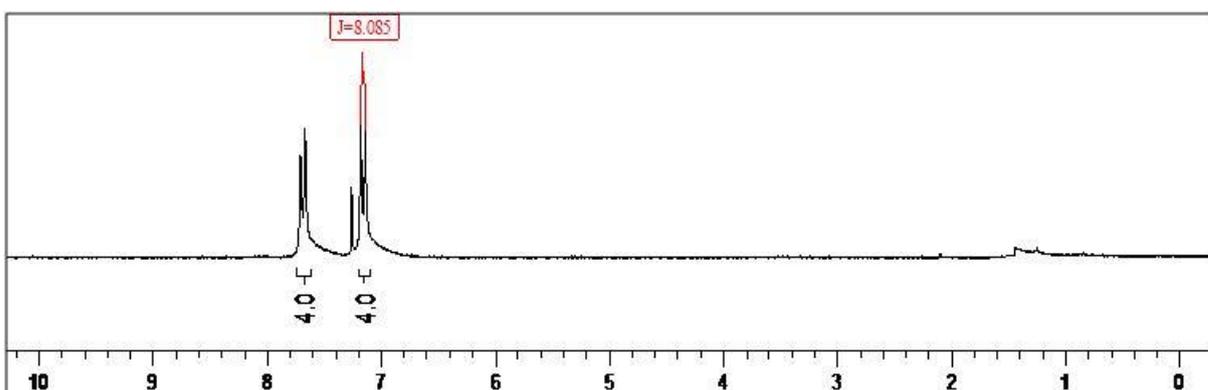


Espectro de RMN ^{13}C do produto (**10m**) em CDCl_3 a 50 MHz.

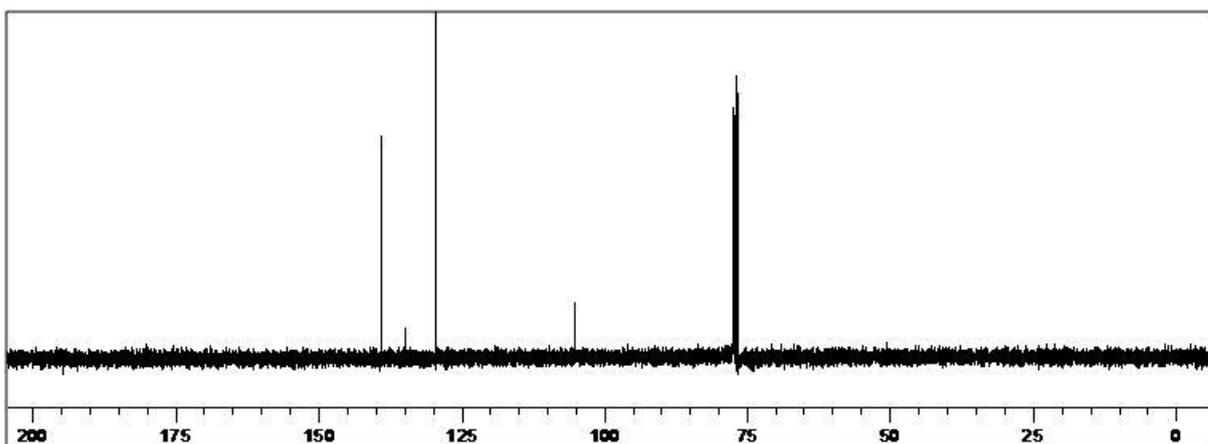
Espectros de RMN da seção 3.4



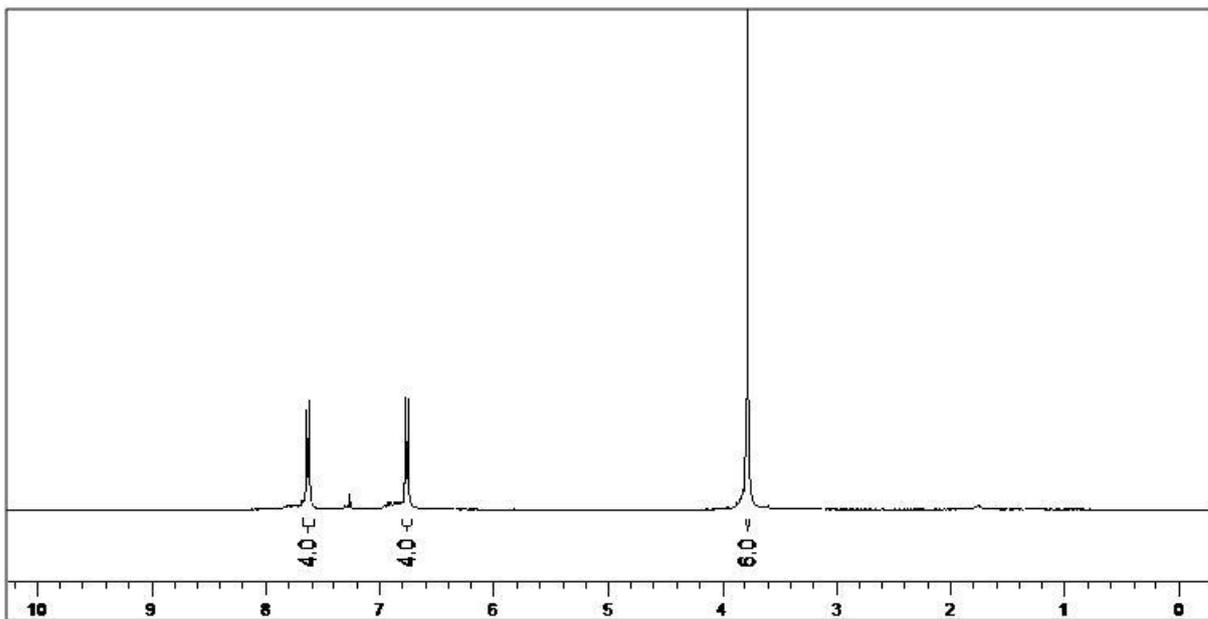
Espectro de RMN ^1H do produto **(12a)** em CDCl_3 a 200 MHz.



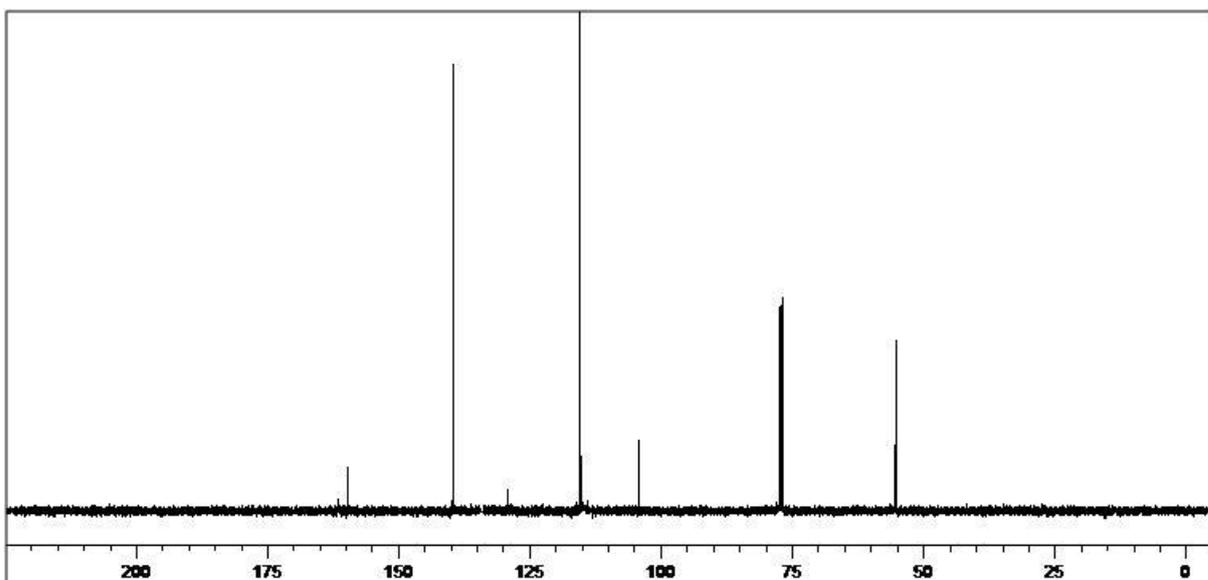
Espectro de RMN ^1H do produto **(12b)** em CDCl_3 a 200 MHz.



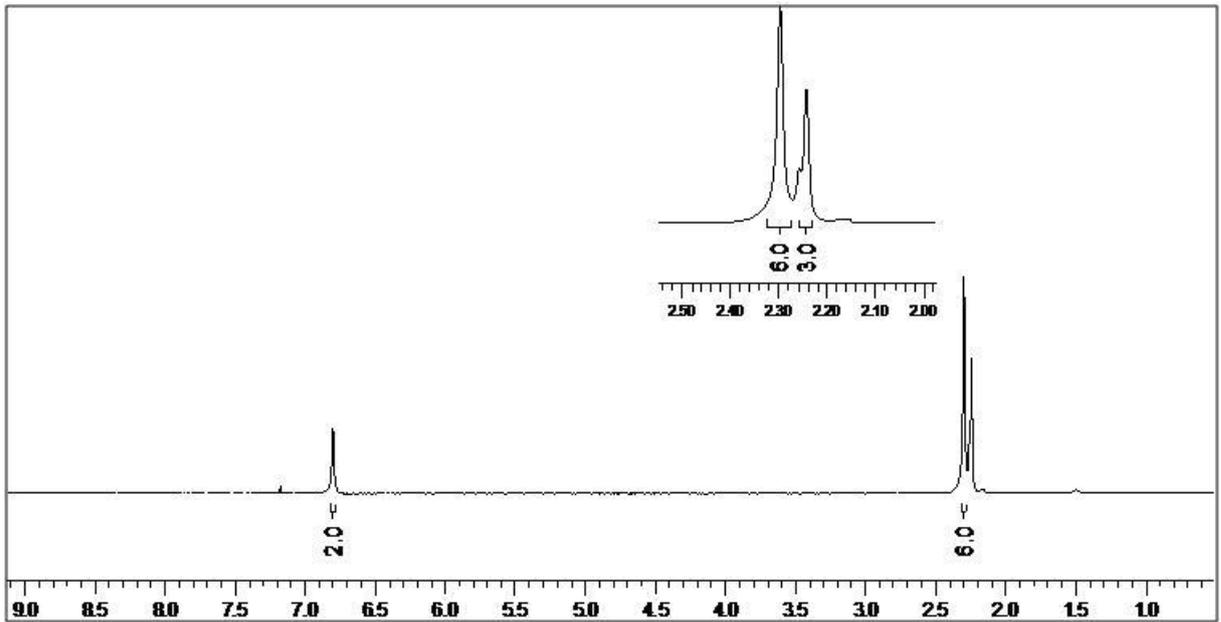
Espectro de RMN ^{13}C do produto **(12b)** em CDCl_3 a 100 MHz.



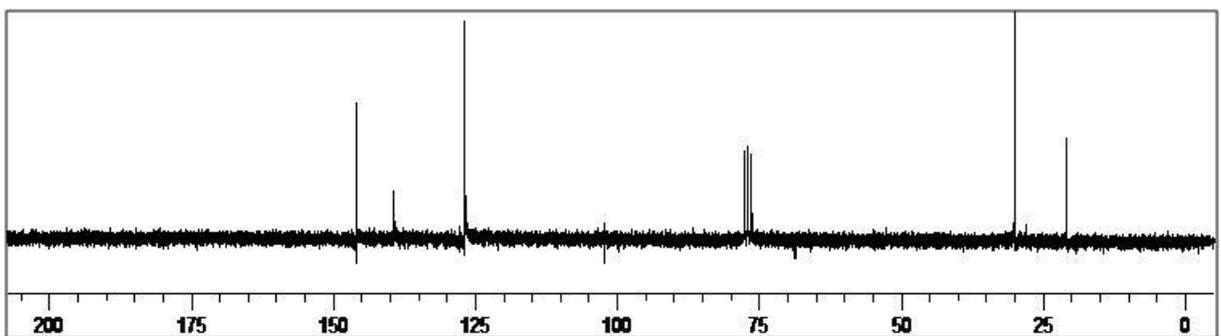
Espectro de RMN ^1H do produto (**12c**) em CDCl_3 a 400 MHz.



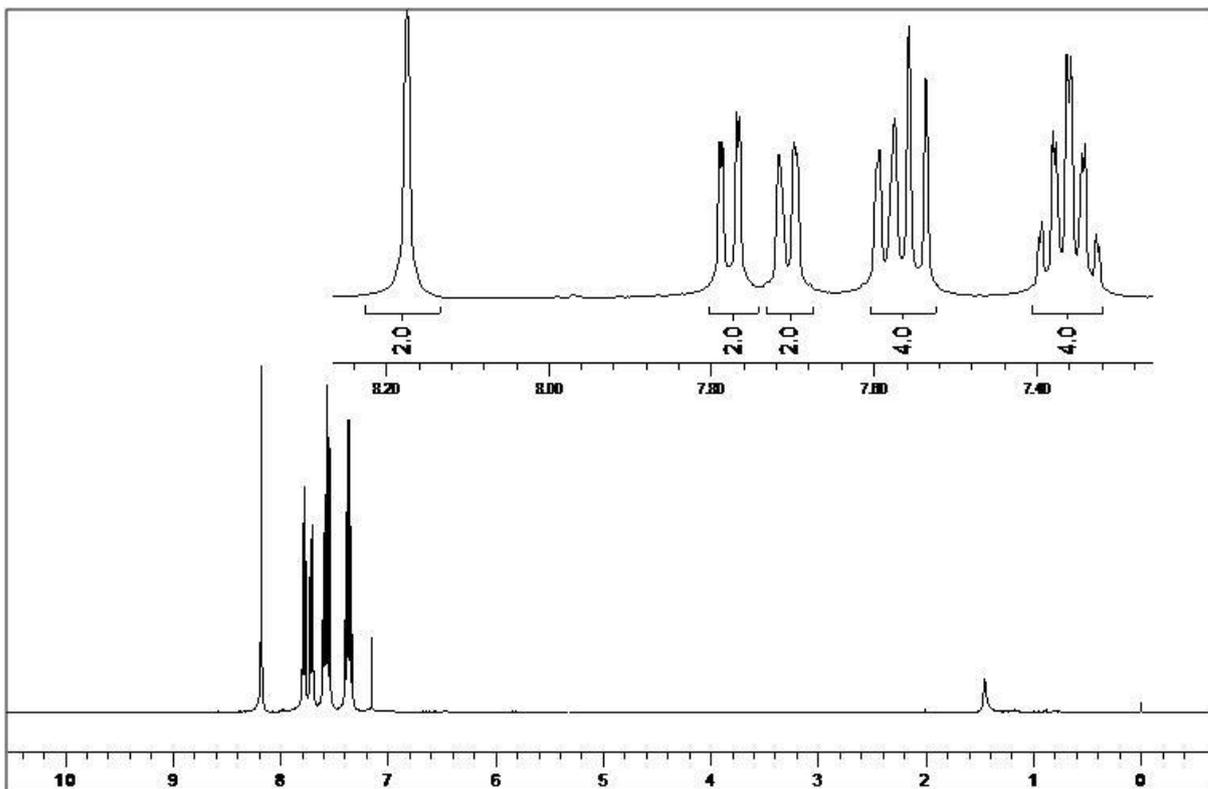
Espectro de RMN ^{13}C do produto (**12c**) em CDCl_3 a 100 MHz.



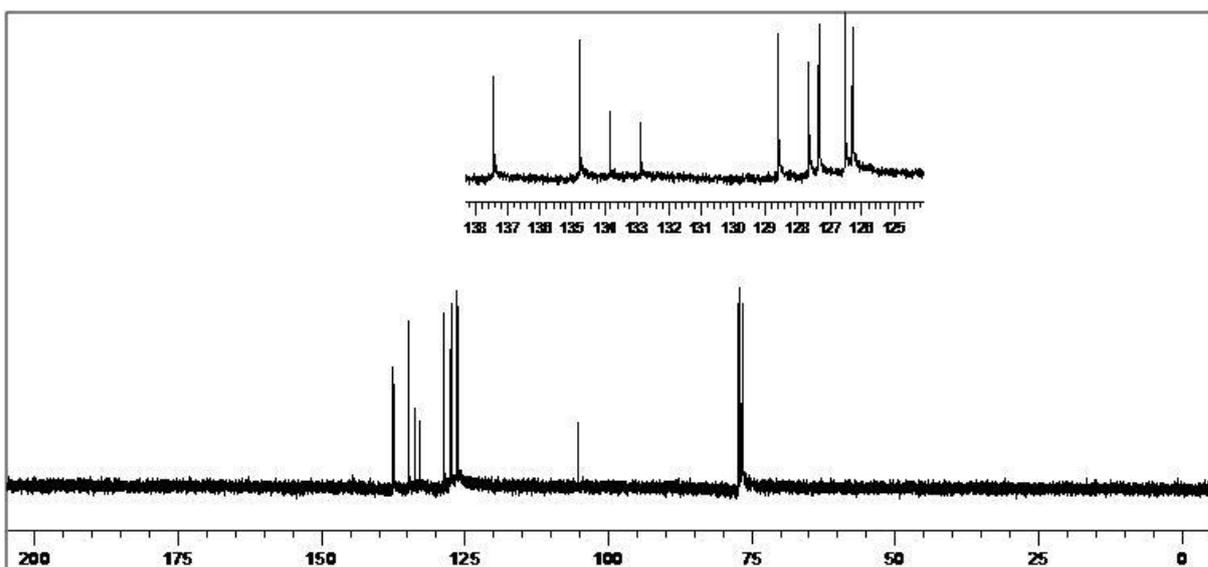
Espectro de RMN ^1H do produto (**12d**) em CDCl_3 a 200 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do produto (**12d**) em CDCl_3 a 50 MHz.



Espectro de RMN ^1H do produto (**12e**) em CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do produto (**12e**) em CDCl_3 a 100 MHz.