



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

Dissertação de Mestrado

**CALCOGENETOS VINÍLICOS EM REAÇÕES DE
ACOPLAMENTO CATALISADAS POR
TRIS(ACETILACETONATO) DE FERRO(III)**

LUCAS WOLF

PROF. DR. CLAUDIO DA CRUZ SILVEIRA

Orientador

Santa Maria, RS, Brasil 2010

**CALCOGENETOS VINÍLICOS EM REAÇÕES DE
ACOPLAMENTO CATALISADAS POR
TRIS(ACETILACETONATO) DE FERRO(III)**

Por

LUCAS WOLF

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

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2010

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação
de Mestrado:

**CALCOGENETOS VINÍLICOS EM REAÇÕES DE ACOPLAMENTO
CATALISADAS POR TRIS(ACETILACETONATO) DE FERRO(III)**

Elaborada por

Lucas Wolf

Como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Claudio C. Silveira (Orientador) – UFSM

Prof. Dr. Gelson Perin – UFPEL

Prof. Dr. Eder J. Lenardão – UFPEL

DEDICO

*A minha Família
e Amigos.*

AGRADECIMENTOS

*Aos meus pais, Clair e Ubiratan,
pelo Carinho, Amor e Dedicação.*

*Meu eterno agradecimento
pelos esforços para eu realizar meus estudos.*

*Agradeço ao meu orientador pelos
ensinamentos e momentos
de paciência e dedicação
que proporcionaram
minha formação.*

*A Bruna, que me incentivou diariamente
com Amor e Dedicação para
prosseguir e lutar pelos meus sonhos.
E pela Compreensão nos momentos de ausência.
Muito obrigado por estar ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

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

Ao Samuel R. Mendes, pela dedicação e esforço fornecida ao longo desses anos e pela consolidação de uma grande amizade.

Amigos do laboratório 2228: Mari e Margi pelas grandes brincadeiras e brigas que nos tornaram grandes amigos ao longo desses anos. A Francieli por passar ensinamentos e dedicação. Ao Guilherme pela grande ajuda e incentivo ao meu trabalho.

Aos demais colegas presentes ou não no laboratório 2228: Lisandro, Sheila, Chai, Maria, Fran. Isa, Fabi, PC e Biro-biro.

Aos colegas integrantes dos laboratórios dos professores Oscar e Luciano.

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

Ao órgão de fomento CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas.

Mais uma vez a minha família por todos os esforços e dedicação e a Bruna por passar por todos os momentos ao meu lado, incentivando o meu trabalho com amor e dedicação.

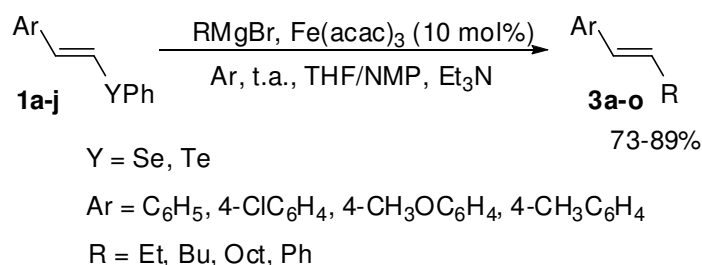
RESUMO

Título: Calcogenetos vinílicos em reações de acoplamento catalisadas por tris(acetilacetonato) de ferro(III)

Autor: Lucas Wolf

Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

Este trabalho descreve um novo método para a reação de acoplamento entre selenetos e teluretos vinílicos com reagentes de Grignard, catalisada por $\text{Fe}(\text{acac})_3$, a temperatura ambiente. A reação ocorre com retenção da configuração, fornecendo os respectivos alquenos em bons a excelentes rendimentos. Este método também é eficiente para a reação de acoplamento de calcogenetos bis-vinílicos com reagentes de Grignard.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Santa Maria, Agosto de 2010

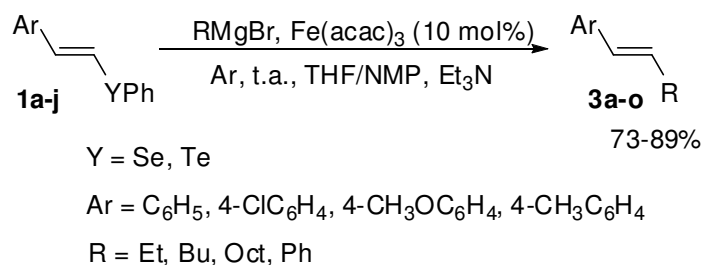
ABSTRACT

Coupling Reactions Vinylic Chalcogenides with Grignard Reagents of Iron-Catalyzed

Author: Lucas Wolf

Academic Advisor: Dr. Claudio da Cruz Silveira

A general new method for the cross-coupling reaction between vinylic selenides and tellurides with Grignard reagents catalyzed by $\text{Fe}(\text{acac})_3$ at room temperature is described. This reaction proceeded with retention of configuration, providing the respective alkenes in good to excellent yields. This method is also efficient for the coupling reaction of divinyl chalcogenides with Grignard reagents.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MSc. Dissertation in Chemistry
Santa Maria, August, 2010.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIV
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO DE SELENETOS E TELURETOS VINÍLICOS CATALISADAS POR COMPLEXO DE NÍQUEL, PALÁDIO OU COBALTO	8
2.2 SAIS DE FERRO UTILIZADOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE ACOPLAMENTO	6
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
3.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE ACOPLAMENTO	26
3.3. APRESENTAÇÃO DOS DADOS ESPECTRAIS	35
3.4 MECANISMO PROPOSTO	40
4. CONCLUSÕES	43
5. PARTE EXPERIMENTAL	45
5.1. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	45
5.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	47
6. ESPECTROS SELECIONADOS	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. RESUMO DAS REAÇÕES DE ACOPLAMENTO.....	7
TABELA 2. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS. ESTUDO DO SOLVENTE.....	27
TABELA 3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS. ESTUDO DA QUANT. DO CATALISADOR.....	28
TABELA 4. ACOPLAMENTO DE SELENETOS E TELUTEROS VINÍLICOS COM REAGENTES DE GRIGNARD CATALISADAS POR FE (III).	31
TABELA 5. RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ACOPLAMENTO DOS CALCOGENETOS BIS-VINÍLICOS DE CONFIGURAÇÃO Z, Z.	33
TABELA 6. RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ACOPLAMENTO DOS CALCOGENETOS BIS-VINÍLICOS DE CONFIGURAÇÃO E,E.	34

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO 3Q EM CDCl_3 A 400 MHZ.....	35
FIGURA 2: ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO 3G EM CDCl_3 A 400 MHZ.....	36
FIGURA 3: ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO 3Q EM CDCl_3 A 100MHZ.....	37
FIGURA 4: ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO COMPOSTO 3G EM CDCl_3 A 100MHZ.....	38
FIGURA 5: ESPECTRO DE DEPT 135° DO COMPOSTO 3G EM CDCl_3	39

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

d	Dubleto
DBU	1,8-Diazabicycloundec-7-eno
dd	Dubleto de dubletos
DME	1,2-Dimetoxietano
DPPE	1,2-Bis(diphenilphosphino)etano
dt	Dubleto de tripletos
EM	Espectrometria de Massas
Fe(acac) ₃	Tris(acetilacetato) de ferro(III)
<i>J</i>	Constante de acoplamento (Hz)
m	Multipleteo
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -propila
Oct	octila
M.O.	Microondas
NMP	<i>N</i> -Metilpirolidinona
P.F.	Ponto de Fusão
Ph	Fenila
ppm	Partes por milhão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Singleto
t	Tripleteo
t.a.	Temperatura ambiente

THF Tetraidrofurano
TMS Tetrametilsilano
TMDA Tetrametiletilenodiamina
Et₃N Trietilamina
δ Deslocamento Químico

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os compostos organocalcogênio despertam grande interesse em síntese orgânica desde a descoberta de sua aplicação nesta área,^{1,2} apresentando-se em diversos métodos empregados na síntese de substâncias orgânicas. Isto se deve, principalmente, às condições brandas com que estes compostos podem ser obtidos e também pela sua versatilidade sintética. O átomo de calcogênio, uma vez incorporado a um substrato orgânico, confere a este uma série de propriedades, como a de estabilizar carbocátions³ e carbânions⁴ aos quais se encontra ligado. Dentre os organocalcogênios destacam-se os calcogenetos vinílicos. Um dos fatores que contribui para o crescente uso destes em síntese orgânica é a possibilidade de formação de novas ligações carbono-carbono com alto controle estereoquímico. Os calcogenetos vinílicos podem realizar reações de acoplamento, em geral catalisadas por sais de paládio,⁵ e níquel.⁶ Estas reações ocorrem com retenção da configuração e em bons rendimentos.

Além disso, esses elementos podem ser facilmente removidos dos compostos. Desta forma, eles são inicialmente incorporados nas moléculas para possibilitar controle químio-, régio- e estereosseletivo necessário à síntese e, em seguida, podem ser removidos, o que os torna úteis na síntese de substratos e moléculas funcionais complexas. Em virtude disso, houve um crescente interesse na síntese de calcogenetos vinílicos e em suas aplicações sintéticas, o que possibilitou o desenvolvimento de metodologias eficientes para a síntese de alcenos

¹ Nicolau, K. C.; Petasis, N. A. “*Selenium in Natural Products Synthesis*” CIS, Inc: Philadelphia 1984.

² Petraghani, N. “*Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Synthesis*”, Academic Press. 1994.

³ Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511; Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511.

⁴ Paulmier, C. “*Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*”, Pergamon, Oxford, **1986**.

⁵ a) Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1032; b) Mehta, V. P.; Sharma, A.; Van der Eycken, E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1147; c) Hevesi, L.; Hermans, B.; Allard C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *36*, 6729.

⁶ a) Gerard, J.; Hevesi, L. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9109; b) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517.

multifuncionalizados.⁷ A síntese estereosseletiva de alcenos altamente funcionalizados com rigoroso controle régio e estereoquímico é um aspecto de grande relevância em síntese orgânica, sendo bastante explorada pelo fato de que muitos compostos biologicamente ativos possuem duplas ligações carbono-carbono em sua estrutura.⁸

Existem muitas aplicações de calcogenetos vinílicos, entre elas, as reações de acoplamento com reagentes de Grignard catalisadas por Paládio (Pd)⁵ e Níquel (Ni).⁶ Entretanto, essas reações apresentam um grande inconveniente: os catalisadores derivados de Ni e Pd, além de serem tóxicos, possuem um preço elevado, constituindo assim um problema na aplicação em escala industrial.

Neste contexto, o ferro destaca-se como um metal barato e de baixa toxicidade, sendo este o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. Por estas vantagens, sua aplicação como catalisador em reações de síntese orgânica tem aumentado significativamente nos últimos anos.⁹ Muitos complexos e sais de ferro têm sido utilizados para a síntese de novos compostos.¹⁰

Métodos catalíticos empregando ferro em reações de acoplamento cruzado para formação de ligações carbono-carbono de substratos vinílicos e reagentes de Grignard têm sido bastante explorados nas últimas décadas. Os compostos mais utilizados nestas reações são: haletos vinílicos, triflatos, sulfonatos, tosilatos e enol fosfatos.⁸ Desta forma, as reações catalisadas por sais de ferro apresentam importância econômica e ambiental dentro da química orgânica moderna.

Devido a isso e ao nosso interesse na síntese e aplicações sintéticas de calcogenetos vinílicos,¹¹ decidimos estudar a viabilidade do emprego de sais de ferro

⁷ a) Tang, Y.; Ye, S.; Sun, X. L. *Synlett* **2005**, 2720; b) Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1613; c) Ranganathan, S.; Muraleedharan, K. M.; Vaish, N. K.; Jayaraman, N. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5273; d) Aggarwal, V. K.; Winn, C. L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611; e) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, *33*, 66; f) Engman, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 274.

⁸ a) Trost, B. M.; Lavoie, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5075; b) Miller, R. D.; Hassig, R. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2395.

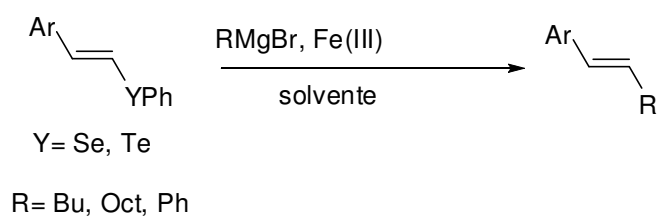
⁹ a) Cahiez, G.; Gager, O.; Habiak, V. *Synthesis* **2008**, 2636; b) Cahiez, G.; Duplais, C.; Moyeux, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3253; c) Volla, C. M. R.; Vogel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1305; d) Gogsig, T. M.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4886; e) Scheiper, B.; Bonnekessel, M.; Krause, H.; Furstner, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3943; f) Le Marquand, P.; Tsui, G. C.; Whitney, J. C. C.; Tam, W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7829.

¹⁰ Bolm, C.; Legros, J.; Lê Paih, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.

¹¹ Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Synthesis* **2009**, 469.

em substituição a outros catalisadores, como níquel e paládio, na reação de acoplamento cruzado de calcogenetos vinílicos com espécies de Grignard.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é a elaboração de um método simples, eficiente e versátil para o acoplamento estereosseletivo de selenetos e teluretos vinílicos com reagentes de Grignard catalisada pelo ferro (III), obtendo assim os respectivos alcenos com total retenção de configuração.



Esquema Geral

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REAÇÕES DE ACOPLAMENTO

As reações de acoplamento são de extrema importância em química orgânica por possibilitarem a formação de novas ligações carbono-carbono (C-C) e carbono-heteroátomo (C-Het).¹² A formação de ligações carbono-carbono é um dos aspectos mais relevantes quando se considera o planejamento de uma rota sintética. As reações para formação de tais ligações são amplamente utilizadas, nas últimas décadas, tendo em vista os enormes avanços nas metodologias para o acoplamento de carbonos $sp-sp$, $sp-sp^2$ e sp^2-sp^3 . Apresentando grande aplicabilidade na indústria, química fina, farmacêutica de produtos químicos agrícolas, impulsionando o desenvolvimento de métodos sintéticos para a obtenção de determinados fragmentos estruturais de moléculas.

Nesse sentido, o desenvolvimento deste ramo da química provocou um grande impacto na pesquisa até então desenvolvida, destacando-se as reações de acoplamento cruzado, que destacam-se como um dos métodos mais relevantes. Este tipo de transformação corresponde à reação entre um composto organometálico (R^1-M), nucleófilo, e um eletrófilo orgânico (R^2-X), originando um composto orgânico (R^1-R^2) no qual há a formação de uma nova ligação carbono-carbono. Essas reações por si só não apresentam bons resultados, envolvendo condições drásticas, necessidade de várias etapas e baixa seletividade. Devido a isso, visando aumentar a eficiência e seletividade desta reação, vários métodos foram desenvolvidos nos últimos anos. A seguir, alguns destes serão apresentados em uma breve revisão da literatura.

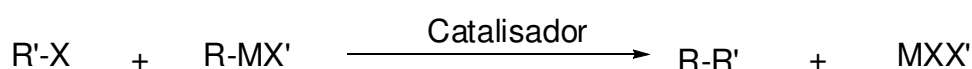
Atualmente, metais como paládio e níquel tem desempenhado um papel central no desenvolvimento de reações de acoplamento cruzado. No entanto, outros metais estão sendo empregados como alternativa a estes catalisadores como cobre, cobalto e ferro.

A catálise por metais de transição, especialmente ferro, tem sido empregada para a síntese de diversos calcogenetos de diarila através de várias metodologias. Estes calcogenetos são encontrados em uma variedade

¹²a) Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions (Eds: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004; b) Transition Metals for Organic Synthesis (Eds: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

de moléculas de interesse biológico e farmacêutico, por isso o desenvolvimento de novas metodologias para síntese destes compostos é continuamente estudada.

Existem vários tipos de reações de acoplamento e estas diferenciam-se, geralmente, pelo composto organometálico empregado. Algumas destas reações de acoplamento clássicas levam o nome de seus autores (Tabela 1). Essas reações são de extrema importância na química orgânica devido à formação de ligações C-C, formando assim moléculas complexas a partir de precursores simples (Esquema 1).



Esquema 1

Tabela 1. Resumo das reações de acoplamento.

Reações de Acoplamento	catalisador	M	R	R'	X
Kumada-Corriu (1972)	Ni ou Pd	Mg	Arila, alquila e vinila	Arila, alquila, vinila	Cl, Br, I, OTs
Sonogashira (1975)	Pd/CuI	Cu	Arila e alquila	Arila, alquila, vinila	Br, I
Negishi (1977)	Ni ou Pd	Zn	Arila, alquila, benzila, propargílicos	Arila, alquila, vinílico, alquínila, benzila, alquila	Cl, Br, I, OTs
Stille (1978)	Pd	Sn	Arila, vinila, benzila, alílicos	Arila, alquila, vinila, benzila, alílicos, acila	Cl, Br, I, OTs
Suzuki (1979)	Pd	B	Arila, alquila	Arila, alquila, alquinos	Cl, Br, I, OTs
Hiyama (1988)	Ni ou Pd	Si	Arila	Arila, alquil, vinílicos	Br, I, OTs

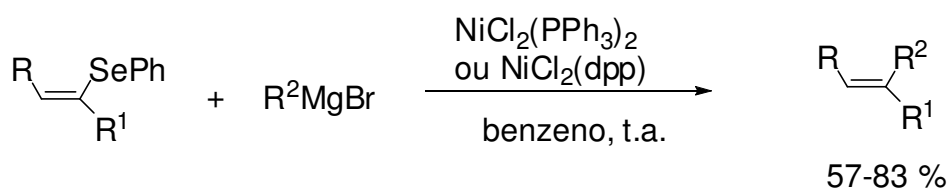
Os catalisadores descritos na Tabela 1, até o momento, têm sido muito explorados em reações de acoplamento cruzado quando se trata da síntese de moléculas orgânicas funcionalizadas. A prova disto são os inúmeros artigos científicos que demonstram as suas vantajosas aplicações e a sua utilização no que diz respeito à generalidade e tolerância de grupos funcionais. Com relação ao uso de catalisadores de paládio e níquel, sua aplicação em escala industrial constitui um problema devido à toxicidade e preço elevado. Além disso, tanto

catalisadores de paládio quanto de níquel, exigem geralmente, a adição de ligantes caros e de alto peso molecular.

Como os químicos orgânicos sintéticos estão cada vez mais preocupados com a importância da química sustentável e a busca por catalisadores alternativos, que reduzam os impactos econômicos e ambientais, aumentou o estudo por catalisadores de baixo custo, não tóxicos e que tenham efeitos similares aos originalmente empregados. Deste modo, a utilização de catalisadores de ferro aparece como uma alternativa para esse tipo de reação,¹³ sendo substitutos em reações de acoplamento cruzado, demonstrando efeitos promissores na construção de ligações carbono-carbono.

2.1 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO DE SELENETOS E TELURETOS VINÍLICOS CATALISADAS POR COMPLEXO DE NÍQUEL, PALÁDIO OU COBALTO

Selenetos e teluretos vinílicos reagem com compostos de Grignard sob catálise de complexos de níquel (II) ou cobalto (II), fornecendo os produtos de acoplamento cruzado.⁶ Os resultados destas reações são dependentes da natureza do substrato e do reagente de Grignard empregados.



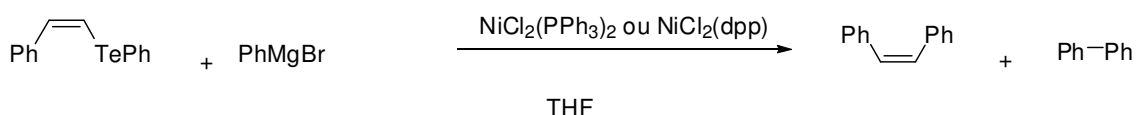
R = alquila, fenila, SPh

R¹ = alquila, fenila

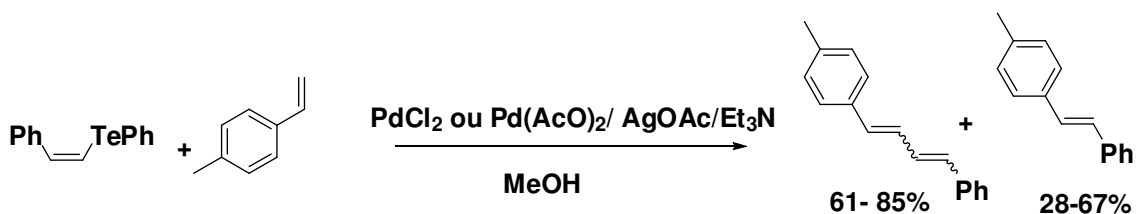
R² = alquila, CH₂SiMe₃

Esquema 2

¹³ Miyaura, N. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide*, Ed.; Top. Curr. Chem.; Springer; Berlin 2002, Vol. 219.

**Esquema 3**

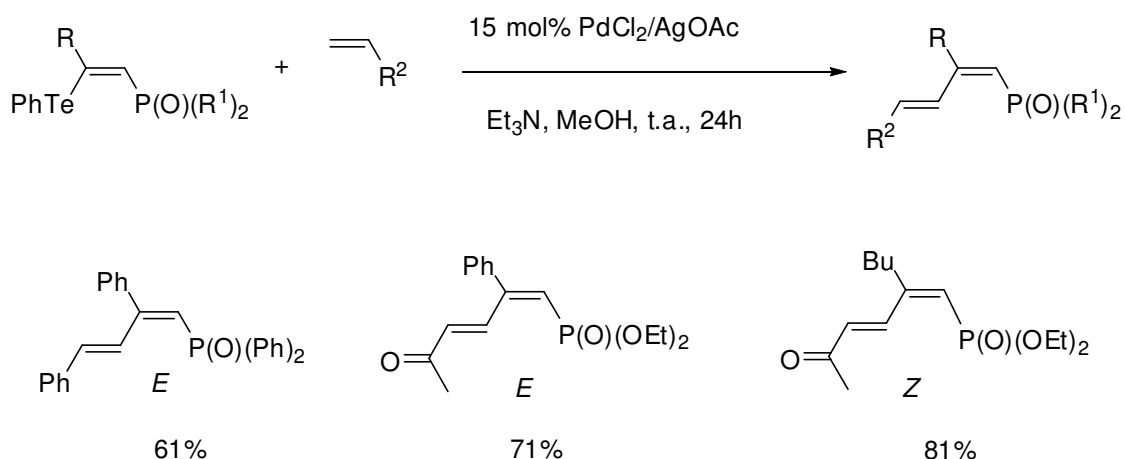
Teluretos vinílicos também podem reagir com alcenos na presença de uma combinação de PdCl_2 ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ com $\text{AgOAc}/\text{Et}_3\text{N}$ em metanol à temperatura ambiente, para formar alcenos substituídos. Os produtos são resultado da reação de acoplamento dos grupamentos estirila e fenila do telureto vinílico, respectivamente (Esquema 4).¹⁴

**Esquema 4**

Recentemente, Braga e colaboradores exploraram a reação entre compostos de β -organotelúrio vinilfosfinóxido e cetonas α - β -insaturadas ou estirenos, sob condições de catálise de PdCl_2 ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{AgOAc}/\text{Et}_3\text{N}$ em metanol à temperatura ambiente. A reação se mostrou eficiente para a formação de vinil fosfatos, é régio- e estereosseletiva, formando apenas um isômero (Esquema 5).¹⁵

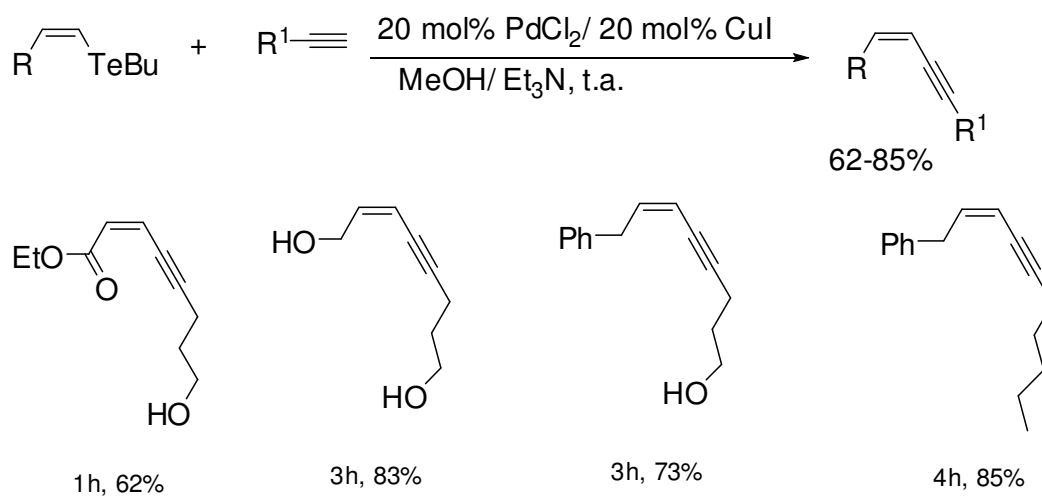
¹⁴ Nishibayashi, Y.; Cho, C.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 197.

¹⁵ Braga, A. L.; Rhoden, C. R. B.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 35.



Esquema 5

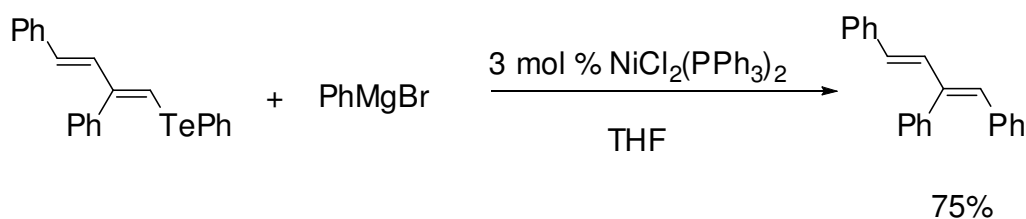
Zeni e Comasseto demonstraram a possibilidade de se obter sistemas enínicos e enediínicos, com total retenção de configuração, promovendo o acoplamento de um telureto vinílico com acetilenos terminais, sob condições de catálise de paládio (Esquema 6).¹⁶



Esquema 6

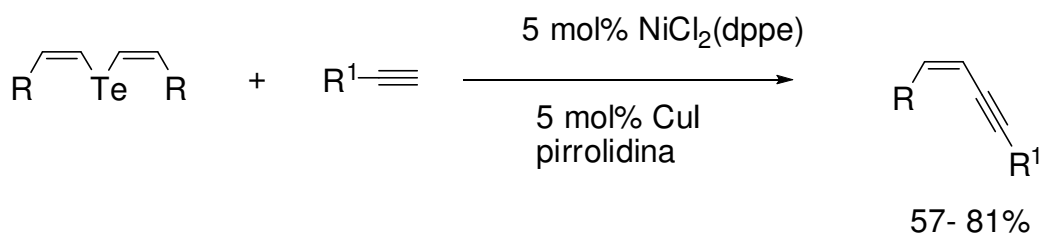
¹⁶ Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4919.

Também é descrita a possibilidade de obter-se uma nova ligação Csp²-Csp² promovida por acoplamento catalisada por complexos de níquel, demonstrando a eficiência desse metal em reações de acoplamento entre teluretos vinílicos e reagentes de Grignard, com a perda do grupamento organotelureto e com retenção da configuração (Esquema 7).¹⁷



Esquema 7

Nosso grupo, recentemente, desenvolveu a preparação de eninos de configuração *Z* e *E* através da reação de acoplamento cruzado de calcogenetos de bis-vinila com 1-alquinos. Por esse método, ocorre a transferência de ambos os grupos vinílicos ligados ao átomo de calcogênio (Esquema 8).¹⁸

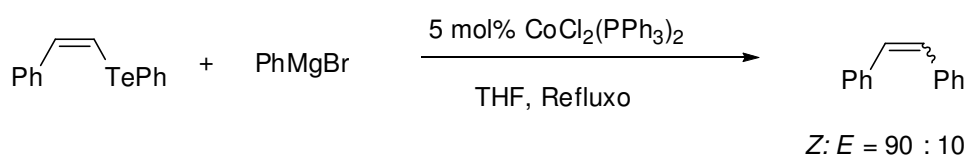


Esquema 8

¹⁷ Wang, Y.-P.; Wu, L.-L.; Huang, X. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2803.

¹⁸ Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 662.

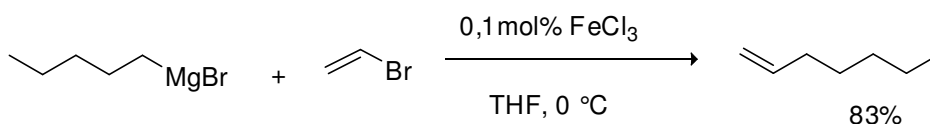
Reações de acoplamento cruzado entre teluretos vinílicos e reagentes de Grignard também são conduzidas com sais de cobalto como catalisadores, demonstrando uma outra alternativa para esse tipo de acoplamento (Esquema 9).¹⁹



Esquema 9

2.2 SAIS DE FERRO UTILIZADOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE ACOPLAMENTO

O primeiro relato sobre a utilização de catalisadores de ferro foi descrito por Kharasch em 1941,²⁰ no qual se empregava reagentes de Grignard em reações de dimerização (homo-acoplamento). Em 1971, Kochi e colaboradores,²¹ relataram o acoplamento estereoespecífico entre haletos de alquenila e reagentes de Grignard na presença de quantidades catalíticas de FeCl_3 , formando o produto com retenção da configuração (Esquema 10). Em 2002, na tentativa de elucidar o mecanismo de atuação do ferro, Kochi fez uma nova proposta para este, no qual, o ciclo catalítico envolve os estados de oxidação entre Fe (III) a Fe (I) (Esquema 11).²²



Esquema 10

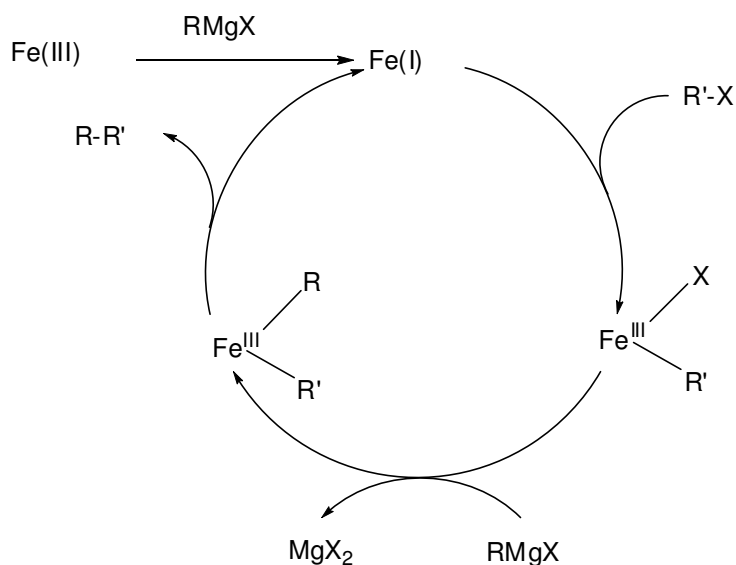
¹⁹ Uemura, S.; Kukuzawa, S.-I.; Patil, S. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 9.

²⁰ Kharasch, M. S.; Fields, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2316.

²¹ Tamura, M.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1487.

²² Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 11.

Através do Esquema 11, observa-se a proposta de Kochi do ciclo catalítico, no qual Fe (III) é reduzido a Fe (I), sendo a espécie ativa do ciclo catalítico.



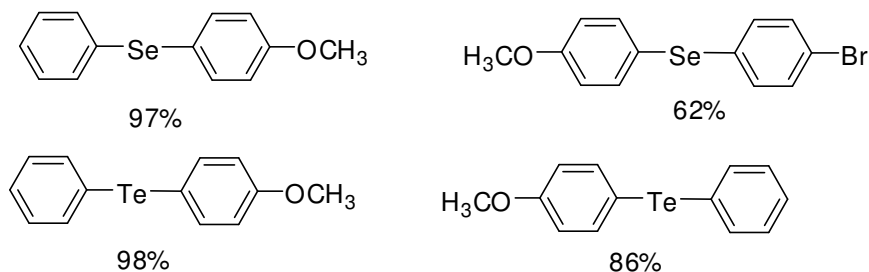
Esquema 11

Recentemente, Wang e colaboradores descreveram um método para o acoplamento entre ácidos arilborônicos e disselenetos ou diteluretos para a formação de uma nova ligação C-Se (carbono-selênio) e C-Te (carbono-telúrio). A reação foi conduzida com espécies de ferro como Fe, FeCl₂ e FeCl₃, sem a utilização de quaisquer espécies de aditivos que atuassem como ligantes. Foi utilizado 10 mol % de catalisador e temperatura de 130 °C em DMSO como solvente. O método mostrou-se adequado para vários substratos, formando os respectivos selenetos e teluretos em ótimos rendimentos (Esquema 12).²³

²³ Wang, M.; Ren, K.; Wang, L. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1586.

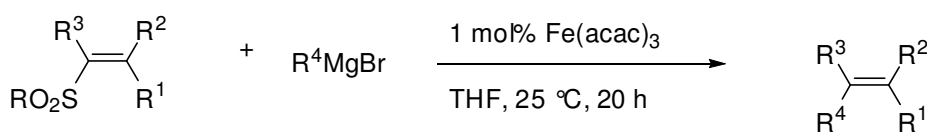


Y = Se, Te
R¹, R² = Arila

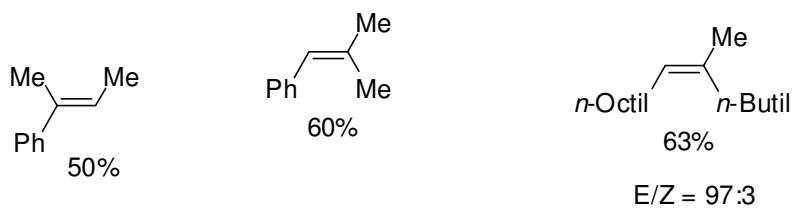


Esquema 12

Mais tarde, Julia e colaboradores,²⁴ demonstraram que sulfonas vinílicas também sofrem acoplamento estereosseletivo com reagentes de Grignard. No entanto, essa reação se mostrou mais lenta em comparação a haletos de vinila (Esquema 13).



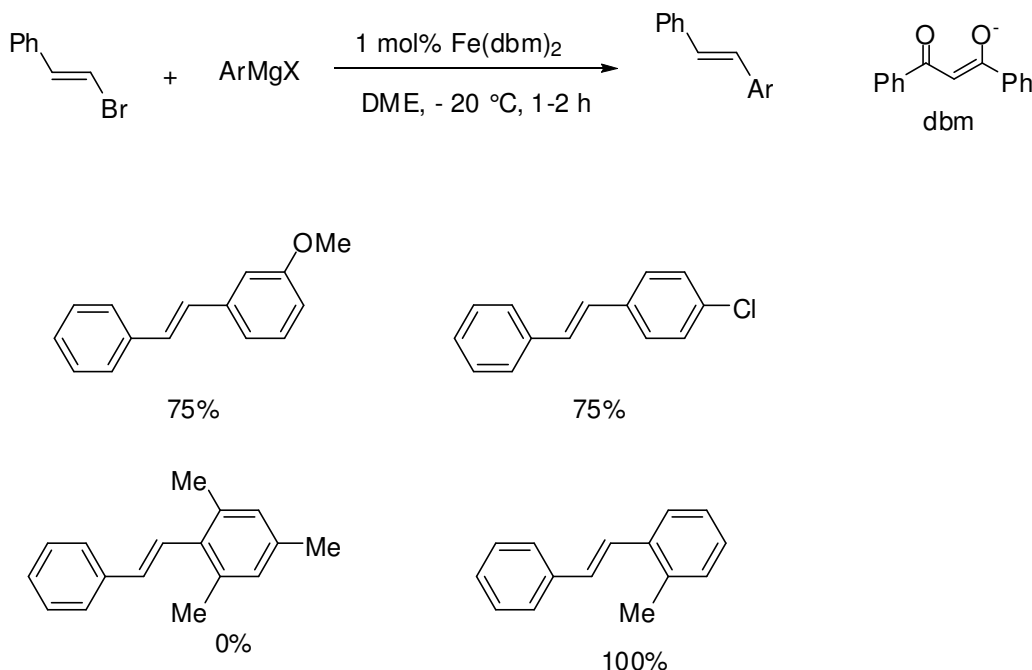
R = *t*-Butil, Ph



Esquema 13

²⁴ a) Alvarez, E.; Cuvigny, T.; Du Penhoat, C. H.; Julia, M. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 111; b) Du Penhoat, C. H.; Julia, M. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 119.

Molander e colaboradores²⁵ propuseram uma metodologia para a reação de acoplamento entre bromo-estireno e diferentes brometos de arilmagnésio catalisada por ferro em DME. Os autores destacam que a reação não necessita de excesso de haleto, porém a temperatura negativa é crucial para a formação de ligações carbono-carbono em bons rendimentos (Esquema 14).

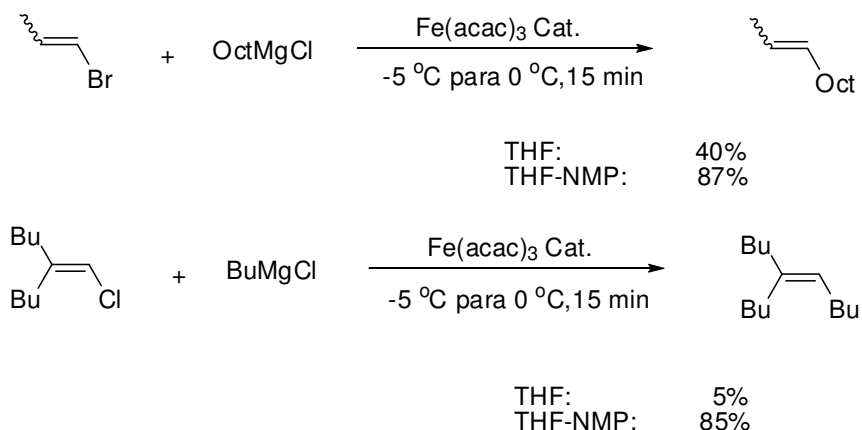


Esquema 14

Cahiez e Avedissian²⁶ demonstraram que o emprego de *N*-metilpirrolidiona (NMP) como co-solvente é determinante para a reação de haleto vinílico e reagentes de Grignard em alto rendimento e em condições brandas. Os autores destacam que um dos efeitos de NMP é, provavelmente, a estabilização das espécies organometálicas de ferro. (Esquema 15).

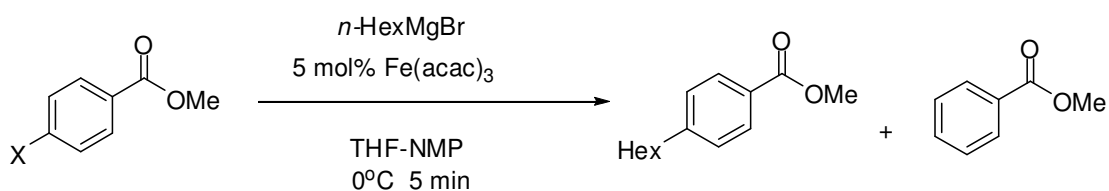
²⁵ Molander, G. A.; Rahn, B. J.; Shubert, D. C. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5449.

²⁶ Cahiez, G.; Avedissian, H. *Synthesis* **1998**, 1199.



Esquema 15

Acoplamentos que utilizam derivados de arila como substratos foram intensamente explorados. Em 2002, Fürstner e colaboradores²⁷ apresentaram o uso de Fe(acac)_3 como catalisador eficiente para o acoplamento de cloretos, triflatos e tosilatos de arila com diferentes reagentes de organomagnésio. Porém, neste estudo, foi observado que iodetos e brometos de arila formam preferencialmente o produto reduzido (Esquema 16).

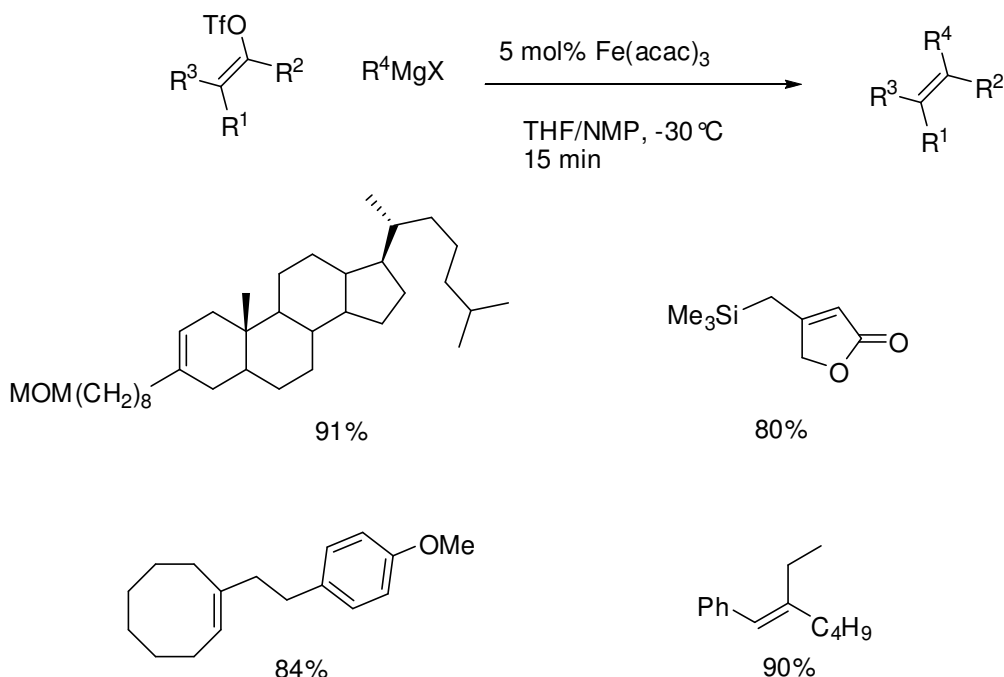


X	A	B
I	27	46
Br	38	50
Cl	>95	-
OTf	>95	-
OTs	>95	-

Esquema 16

²⁷ Fürstner, A.; Leitner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 609.

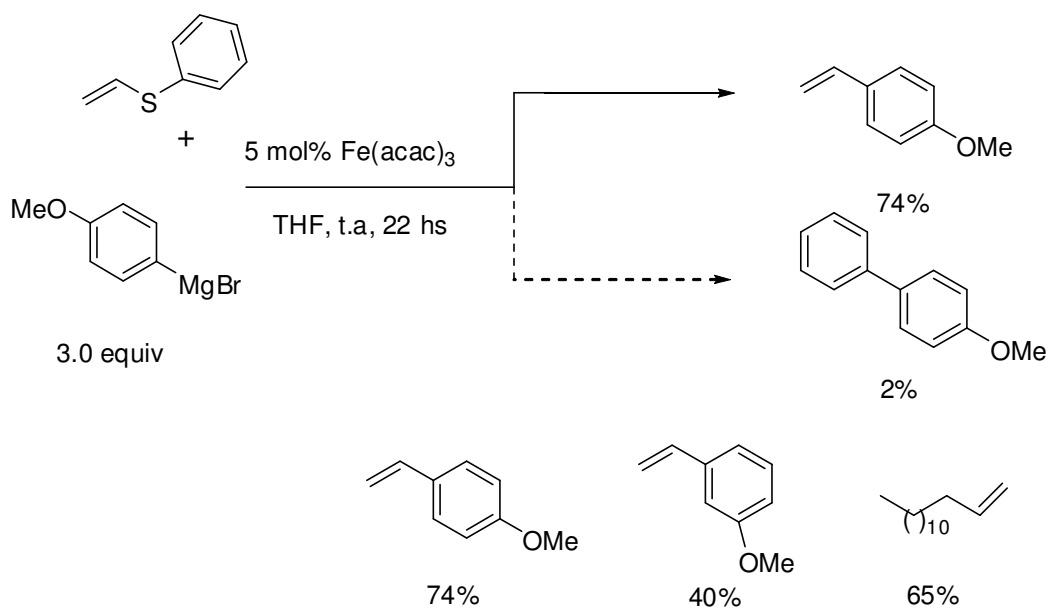
Fürstner e colaboradores,²⁶ estudaram a reação de acoplamento de uma variedade de alquenos contendo triflatos derivados de cetonas, β -ceto-éster e 1,3-dicetonas cíclicas com reagentes de Grignard funcionalizados como éteres, acetais e grupos trimetilsilanos, utilizando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como catalisador, levando a formação de uma ligação carbono-carbono em bons rendimentos (Esquema 17).



Esquema 17

O grupo de Itami²⁸ descreveu a reação de acoplamento cruzado de sulfetos vinílicos com reagentes de Grignard. Esta reação ocorreu de forma eficiente com substituintes vinílicos ligado ao enxofre, com a formação de uma pequena quantidade de aril-S como subproduto. O catalisador de ferro proporcionou uma alta seletividade e a adição de aditivos de coordenação como TMEDA (*N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina), 2,2'-bipiridina e NMP não tiveram efeitos sobre a seletividade da reação (Esquema 18).

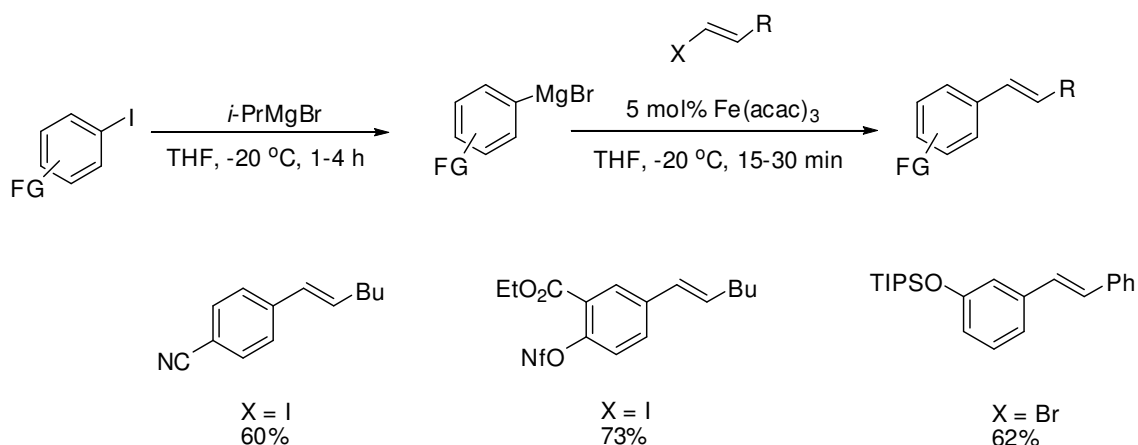
²⁸ Itami, K.; Higashi, S.; Mineno, M.; Yoshida, J.-i. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1219.



Esquema 18

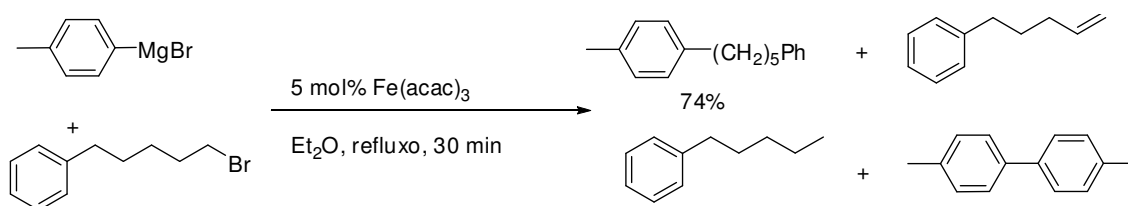
Knochel e colaboradores,²⁹ relataram a utilização de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como catalisador na reação entre reagentes de Grignard funcionalizados (ésteres, ciano e nanoflatos gerados *in situ* através da reação dos respectivos iodetos de arila com *i*-PrMgBr) e haletos de alquênica. A reação de acoplamento ocorreu com total retenção de configuração, formando o produto desejado exclusivamente na forma do isômero *E*, com rendimentos de satisfatórios a bons. O autor destaca que esse processo também pode ser realizado em suporte sólido (Esquema 19).

²⁹ Dohle, W.; Kopp, F.; Cahiez, G.; Knochel, P. *Synlett* **2001**, 1901.



Esquema 19

Hayashi e colaboradores,³⁰ em 2004, descreveram uma série de reações nas quais 5-fenil-1-bromopentano reage com brometo de toluilmagnésio em diversos solventes. A utilização de THF ou mistura de THF/NMP não são eficientes para reações de acoplamento do tipo $\text{Csp}^2\text{-Csp}^3$. Porém, quando utiliza-se éter etílico sob refluxo como solvente obtém-se o produto em bons rendimentos. Nesse trabalho, o autor discute uma proposta mecanística, na qual o ferro pode assumir estados de oxidação de Fe (+1), Fe (+2) e Fe(-2) como espécies cataliticamente ativas (Esquema 20).³¹

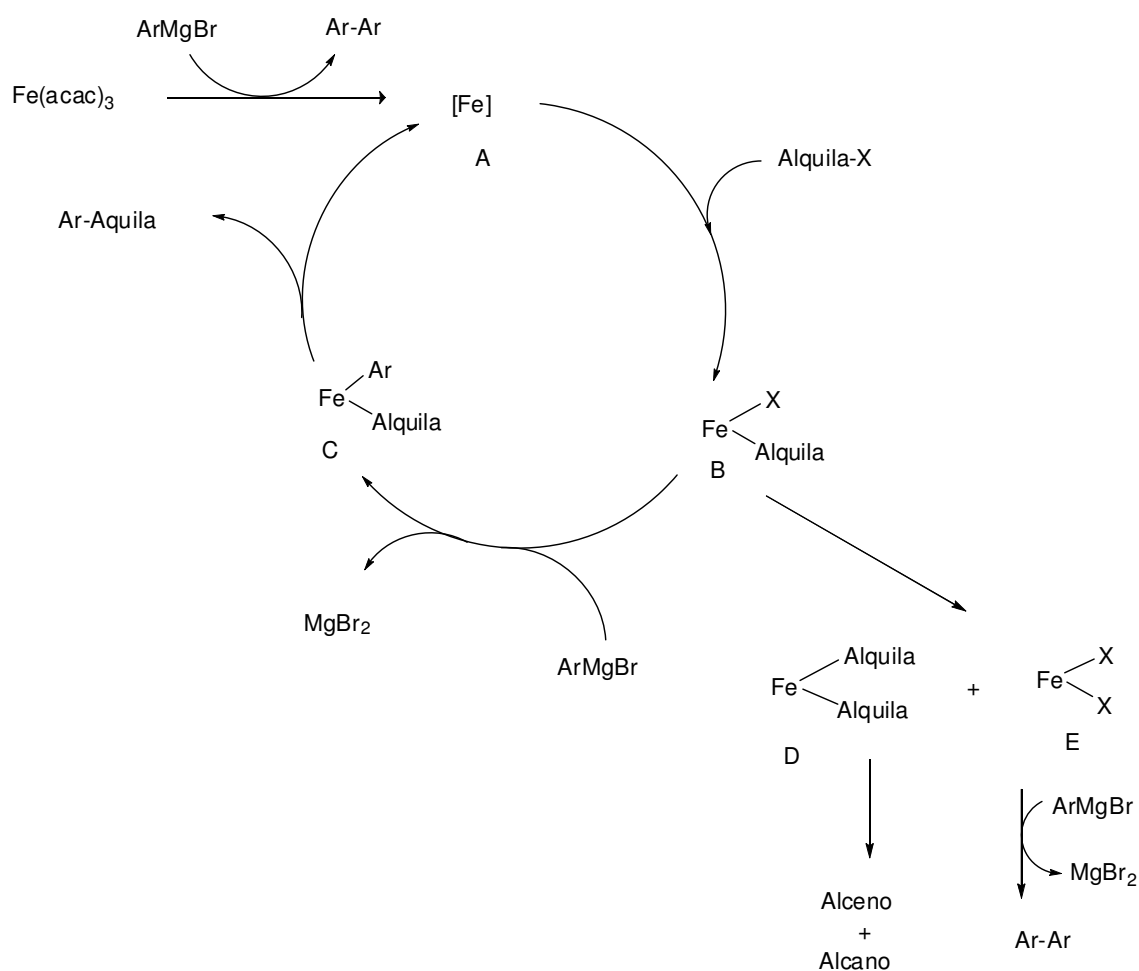


Esquema 20

³⁰ Nagano, T.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1297.

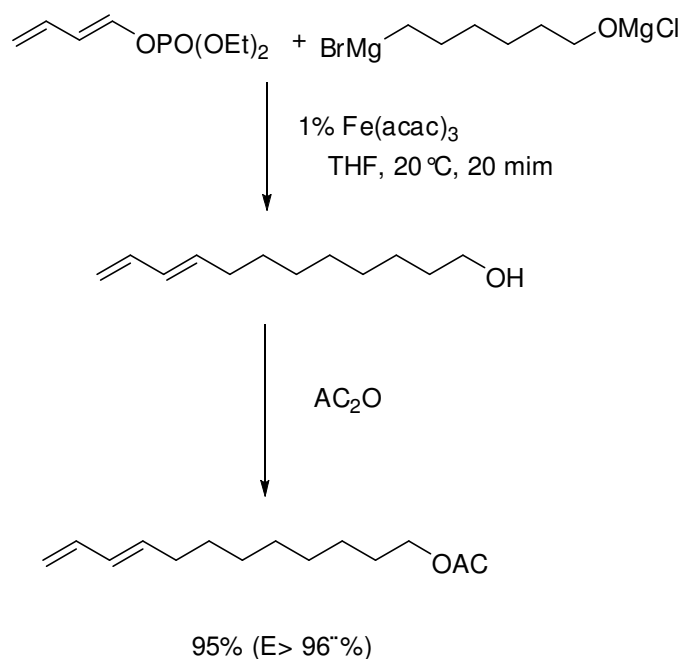
³¹ Fürstner, A.; Leitner, A.; Méndez, M.; Krause, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856.

Pelos produtos formados, o autor destaca que há, primeiramente, a formação de uma espécie ativa de ferro, sendo que seu estado de oxidação poder ser tanto de (+1), (+2) e (-2), no qual ocorre uma adição oxidativa do haleto de alquila (Esquema 21). Em seguida ocorre uma transmetalção do brometo de aril magnésio gerando a espécie C, seguida por uma eliminação redutiva formando a ligação aril-alquila. Os subprodutos formados (alceno, alceno e bistolúila) oferecem uma informação importante sobre o mecanismo, sendo que a espécie formada em maior quantidade é sempre o alceno, resultado de uma β -eliminação do complexo B.



Esquema 21

O uso de catalisador de ferro não se limita apenas a substratos como haletos e tosila, o que foi demonstrado no trabalho de Cahiez e colaboradores,³² onde os autores descrevem o acoplamento de dienol fosfatos com reagentes de Grignard para a síntese do feromônio da *Diparopsis catanea*, uma lagarta vermelha que ataca o algodão (Esquema 22).



Esquema 22

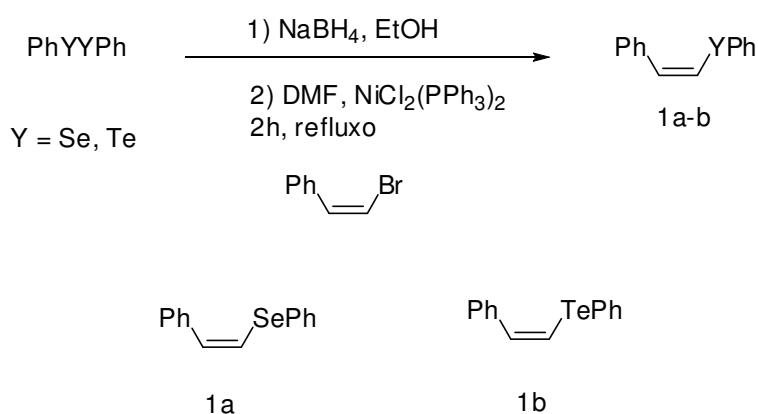
³² Cahiez, G.; Habiak, V.; Gager, O. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2389.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados do estudo da reação de acoplamento entre calcogenetos vinílicos e reagentes de Grignard catalisadas por tris(acetilacetato)ferro(III) [Fe(acac)₃]. Primeiramente, será apresentada a otimização das condições reacionais, seguida da discussão dos resultados e, por fim, a apresentação dos dados espectroscópicos que permitiram a elucidação dos compostos preparados.

Na intenção de obter-se os calcogenetos de vinila e de bis-vinila, que serviriam de substrato para as reações de acoplamento desejadas, foram utilizadas diferentes metodologias como será visto a seguir. Para a preparação dos compostos **1a-b**, utilizou-se a reação de acoplamento entre haletos vinílicos e calcogenolatos de sódio, catalisada por níquel (Esquema 23).³³

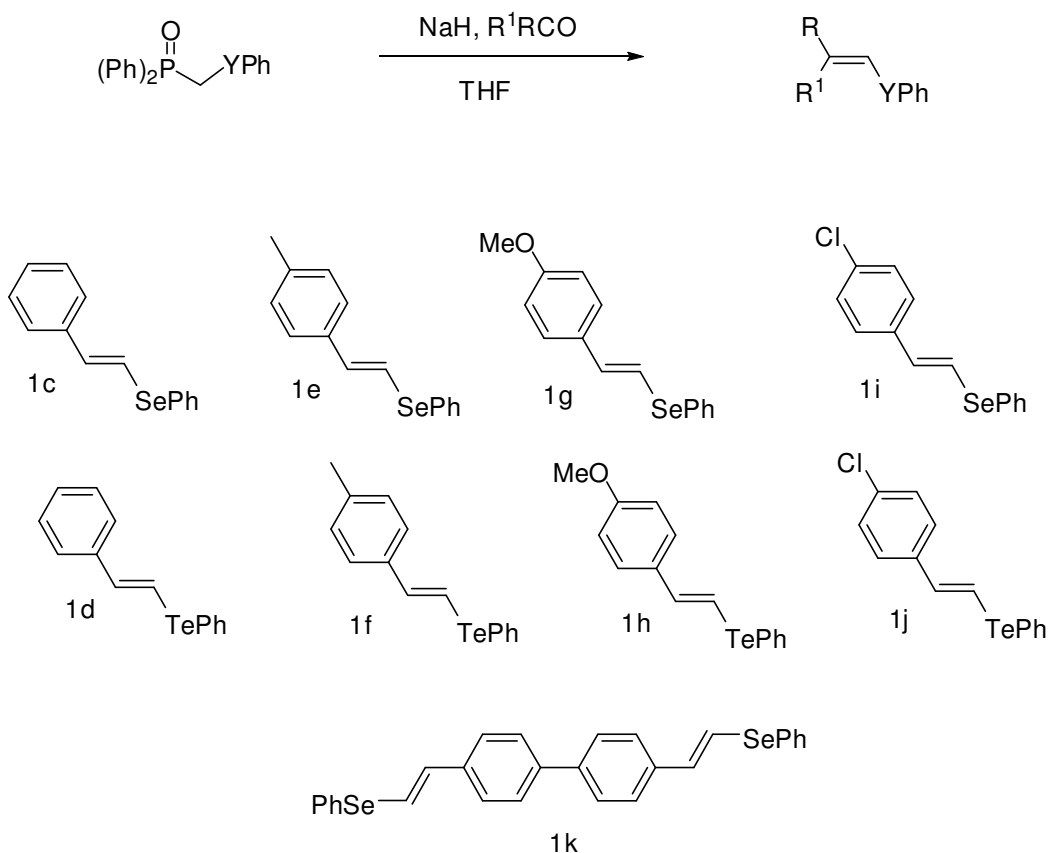


Esquema 23

Os calcogenetos **1c-k** foram preparados através de reações de Wittig, no qual foi empregando calcogenometildifenilfosfinóxido, sintetizado pela reação de metildifenilfosfinóxido com LDA, em THF, seguido da adição de um haleto de fenilselenenila ou haleto de feniltelurenila. Este material de partida, quando submetido a condições de reação tipo Wittig, em THF, utilizando NaH como base, e com a posterior adição de compostos carbonílicos (aldeídos

³³ Silveira, C. C.; Santos, P. C.; Mendes, S. R. *J. Orgarnomet.Chem.* **2007**, 3783.

aromáticos), fornece, preferencialmente, os correspondentes calcogenetos vinílicos de configuração *E* (Esquema 24).³⁴

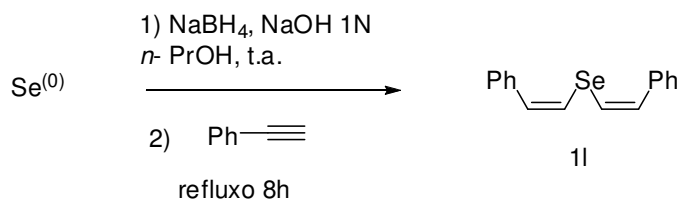


Esquema 24

Os materiais de partida derivados dos calcogenetos de configuração *Z*, *Z* foram preparados por metodologias diferentes. O (*Z,Z*)-seleneto de bis-estirila **1l**, foi preparado através da reação do fenilacetileno com uma solução do selenolato de sódio, gerado *in situ* pela redução de selênio elementar com hidreto de boro e sódio em *n*-propanol e solução de 1N de NaOH à temperatura ambiente e posterior refluxo por 8 horas (Esquema 25).

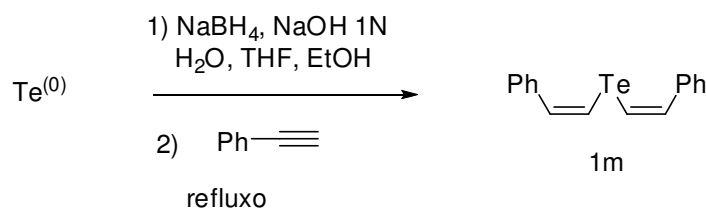
³⁴ a) Lee, C. W.; Koh, Y. J.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1994**, 717;

b) Silveira, C. C.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5303.



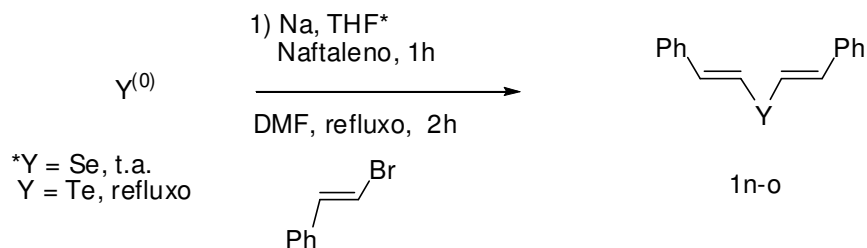
Esquema 25

O (*Z,Z*)-telureto de bis-vinila **1m**, foi preparado através da reação do telurolato de sódio gerado *in situ*, sob refluxo de uma mistura de etanol, água e THF, com fenilacetileno (Esquema 26).



Esquema 26

Os calcogenetos de bis-estirila de configuração (*E, E*) foram preparados através da reação de substituição nucleofílica vinílica do (*E*)- β -bromoestireno com ânion selenolato ou telurolato, gerado *in situ* através da redução de selênio ou telúrio elementar com sódio metálico, em presença de naftaleno, THF e DMF, sob refluxo de DMF por 2 horas, fornecendo os respectivos selenetos ou teluretos de bis-estirila **1n-o** (Esquema 27).¹⁶

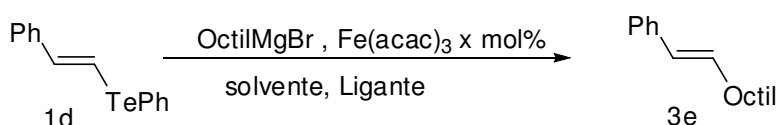


Esquema 27

3.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE ACOPLAMENTO

Os primeiros estudos concentraram-se no desenvolvimento e na otimização das condições reacionais para a formação de ligações carbono-carbono, através da reação de acoplamento entre calcogenetos vinílicos com diferentes reagentes organomagnésio, na presença de quantidades catalíticas de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

As primeiras reações de acoplamento foram realizadas sob atmosfera inerte e a temperatura ambiente, onde foi utilizado como material de partida o composto organocalcogênio (*E*)-1-(fenilteluro)-2-fenil-eteno (**1d**) e brometo de *n*-octil magnésio. Estes reagentes foram utilizados por se tratar de materiais de fácil preparo. A fim de se obter as melhores condições reacionais, foram testados diferentes solventes, quantidades de catalisador e diferentes ligantes.



Esquema 28

Realizou-se um estudo para determinar o melhor solvente para esta reação. Testaram-se vários solventes, inclusive misturas, como benzeno, THF, NMP e THF/NMP. Esses resultados estão listados na Tabela 2.

Analisando-se a Tabela 2, observa-se que quando foi utilizado benzeno como solvente e 10 mol% de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, obteve-se o produto (*E*)-1-fenil-1-deceno (**3e**) em aproximadamente 12% de rendimento após 3 horas de reação (Tabela 2, linha 1). Outros solventes foram empregados, tais como THF, com o qual se obteve o produto **3e** em 41% de rendimento e 1-metil-2-pirrolidiona (NMP) com rendimento de apenas 6%. Quando se empregou a mistura de THF/NMP (3:1), obteve-se **3e** em 70% de rendimento. Com o aumento da

temperatura para 80 °C verificou-se uma diminuição no rendimento (Tabela 2, linha 6).

Quando se empregou benzeno, THF e NMP obtiveram-se baixos rendimentos devido à formação de grande quantidade de subprodutos. Como é possível observar, ocorreu um aumento significativo no rendimento quando se utilizou a mistura de solventes THF/NMP em relação ao uso de THF. Um dos efeitos da mistura THF-NMP é, provavelmente, a estabilização das espécies organometálicas de ferro, como as do ciclo catalítico proposto para esta reação (Esquema 33), evitando assim, a decomposição dos mesmos.^{25,35}

De acordo com outros trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa, como o acoplamento de calcogenetos vinílicos catalisadas por níquel, neste tipo de reação o rendimento pode ser aumentado com a adição de Et₃N como ligante.¹⁶ Da mesma forma, Bedford e colaboradores estudaram a adição de aminas como ligantes em reações de acoplamento utilizando ferro como catalisador, também apresentando uma melhora no rendimento.³⁶ Sendo assim, foi adicionado juntamente com a mistura de solventes algumas aminas, tais como: DBU, TMEDA e Et₃N. O emprego de Et₃N como ligante foi o que resultou em um aumento mais significativo de rendimento (Tabela 2, linha 5).

Tabela 2. Otimização das condições reacionais.^a

Linha	Solvente	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b
1	Benzeno	3	12
2	THF	3	41
3	NMP	3	6
4	THF/NMP (3:1)	2	70
5	THF/NMP (3:1)	2	82 ^c
6	THF/NMP (3:1)	2	67 ^d

^a Condições reacionais: composto **1d** (0.2 mmol), brometo de *n*-octil magnésio (1 mmol), Fe(acac)₃ (10 mol%), solvente (4 mL). ^b Rendimento dos produtos isolados. ^c Adição Et₃N (0.5 mL). ^d Reação conduzida a 80 °C.

³⁵ Kleimark, J.; Hedström, A.; Larsson, P. F.; Johansson, C.; Norrby, P. O. *Chem. Cat. Chem.* **2009**, *1*, 152.

³⁶ Bedford, R. B.; Bruce, D. W.; Frost, R. M.; Hird, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4161.

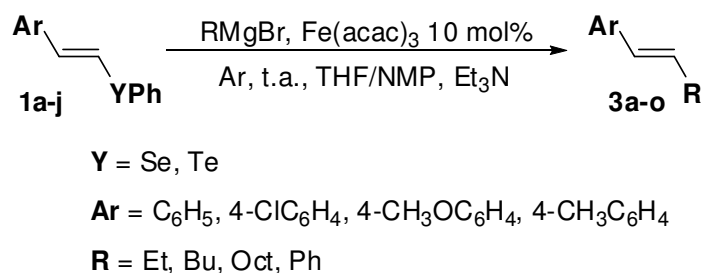
Dando continuidade ao estudo da reação, o telureto **1d** foi submetido à reação de acoplamento com reagente de Grignard, variando-se a quantidade de catalisador (Tabela 3). Desta forma, pode-se perceber que a quantidade de catalisador influencia diretamente no rendimento. Quando a reação foi realizada sem catalisador não foi observada a formação do produto **3e**. Utilizando-se 5 mol% de catalisador foi obtido o produto com 48% de rendimento (Tabela 3, linha 2). Quando foi empregado 10 mol% de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ o produto foi obtido em 82% de rendimento (Tabela 3, linha 3). Quando uma quantidade maior de catalisador foi empregada, o rendimento da reação e o tempo de reação não se alteraram significativamente (Tabela 3, linha 4). Assim, a melhor condição foi obtida pelo emprego de 10 mol% de catalisador. (Esquema 29).

Porém, um inconveniente do protocolo é a necessidade do uso de um excesso de reagente de Grignard para alcançar um bom rendimento. Isso pode ser explicado pelo fato de que é o reagente de Grignard que provoca a redução de $\text{Fe}(\text{III})$ para a forma ativa do catalisador no ciclo catalítico.

Tabela 3. Otimização das condições reacionais. Estudo da quantidade do catalisador.^a

Linha	$\text{Fe}(\text{acac})_3$ (mol %)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b
1	-	3	-
2	5	3	48
3	10	2	82
4	20	2	83

^a Condições reacionais: composto **1d** (0.2 mmol), brometo de *n*-octil magnésio (1 mmol), THF/NMP (4 mL), Et_3N (0.5 mL). ^b Rendimento dos produtos isolados.



Esquema 29

3.2. Reatividade dos Calcogenetos Vinílicos em Reações de Acoplamento

Inicialmente, foram avaliados os selenetos e teluretos vinílicos de configuração *Z*, **1a** e **1b**, reagindo com reagentes de Grignard derivados de *n*-bromobutano, *n*-bromooctano e bromobenzeno. A partir da análise dos resultados descritos na Tabela 4, podemos observar que todos os exemplos derivados de calcogenetos vinílicos de configuração *Z* apresentaram ótimos rendimentos, com destaque para o produto **3b**, obtido pela reação do seleneto vinílico *Z* com o rege de Grignard derivado de *n*-bromooctano, com 87% de rendimento (Tabela 4, linha 2).

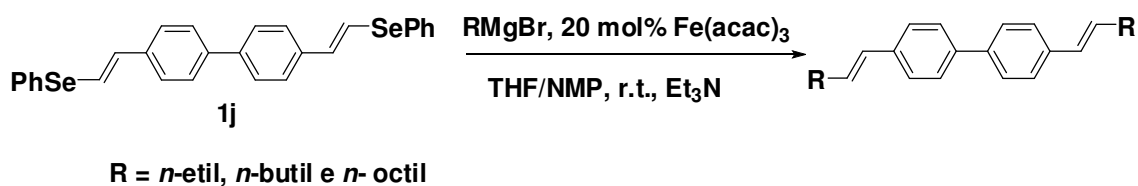
A seguir foram realizados diversos experimentos com selenetos e teluretos vinílicos de configuração *E*. Além do derivado de estirila com selênio (**1c** e **1d**), foram preparados compostos substituídos no anel aromático, tais como 4-metil (**1e** e **1f**), 4-metóxi (**1g** e **1h**) e 4-cloro (**1i** e **1j**).

Em todos os casos, os respectivos produtos de acoplamento **3d-3o** foram obtidos com rendimentos de 73 a 89 %. Uma diferença importante dos anéis aromáticos substituídos foi em relação ao tempo reacional. A reação com os derivados de configuração *Z* foi mais lenta, sendo necessárias 3 horas para a reação se completar. A reação com os derivados de configuração *E*, sem substituinte no anel (**1c-d**), ocorreu em um tempo menor, cerca de 2 horas.

A reação com os derivados substituídos (**1e-j**) necessitou de apenas 1 hora. Uma análise dos resultados obtidos revela que esta reação não é sensível aos efeitos eletrônicos dos substituintes ligados ao anel aromático.

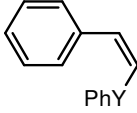

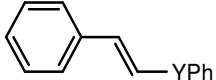
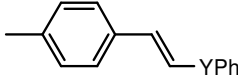
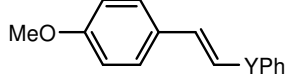
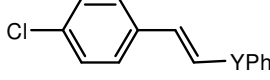
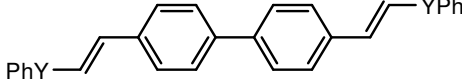
Para ampliar o estudo da reação, foi utilizado o seleneto 4,4'-Bis(vinilselenofenil)-1,1'-bifenil (**1k**), já que este composto pode sofrer acoplamento nos dois lados da molécula. Foram empregados quatro tipos de

reagentes de Grignard, derivados do brometo de etila, butila, octila e fenila (Esquema 30). Nos três primeiros casos, os correspondentes produtos foram obtidos em rendimentos de 74 a 80 %. No entanto, quando foi empregado o brometo de fenilmagnésio foi obtido apenas traços de produto, sendo difícil isolá-lo. Nestas reações de acoplamento com **1k** foi necessário o emprego de uma quantidade maior de catalisador, 20 mol%, já que a reação ocorre em ambos os lados da molécula (Tabela 4, linhas 31-33).



Esquema 30

Tabela 4. Acoplamento de selenetos e telúteros vinílicos com reagentes de Grignard catalisadas por Fe (III).

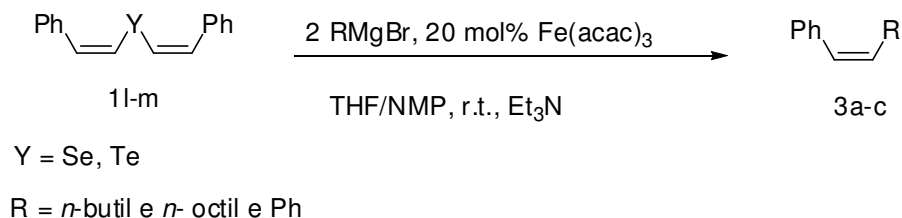
Linha	Substrato	Y	R	Produto	Tempo (h)	Rendimento ^a (%)
1		Se – 1a	Bu	3a	3	85
2		Se – 1a	Oct	3b	3	87
3		Se – 1a	Ph	3c	3	82
4		Te – 1b	Bu	3a	3	80
5		Te – 1b	Oct	3b	3	83
6		Te – 1b	Ph	3c	3	78
7		Se – 1c	Bu	3d	2	80
8		Se – 1c	Oct	3e	2	81
9		Se – 1c	Ph	3f	2	76
10		Te – 1d	Bu	3d	2	79
11		Te – 1d	Oct	3e	2	82
12		Te – 1d	Ph	3f	2	78
13		Se – 1e	Bu	3g	1	85
14		Se – 1e	Oct	3h	1	77
15		Se – 1e	Ph	3i	1	79
16		Te – 1f	Bu	3g	1	89
17		Te – 1f	Oct	3h	1	80
18		Te – 1f	Ph	3i	1	81
19		Se – 1g	Bu	3j	1	82
20		Se – 1g	Oct	3k	1	75
21		Se – 1g	Ph	3l	1	73
22		Te – 1h	Bu	3j	1	80
23		Te – 1h	Oct	3k	1	78
24		Te – 1h	Ph	3l	1	77
25		Se – 1i	Bu	3m	1	82
26		Se – 1i	Oct	3n	1	80
27		Se – 1i	Ph	3o	1	82
28		Te – 1j	Bu	3m	1	86
29		Te – 1j	Oct	3n	1	81
30		Te – 1j	Ph	3o	1	85
31		Se – 1k	Et	3p	2	80
32		Se – 1k	Bu	3q	2	75
33		Se – 1k	Oct	3r	2	74

^a Rendimento dos produtos isolados.

3.3. Reatividade dos Calcogenetos de Bis-vinila Através de Reações de Acoplamento

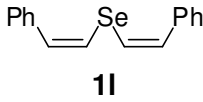
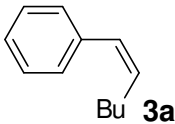
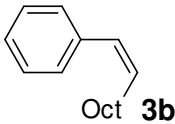
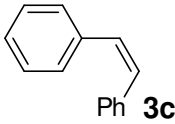
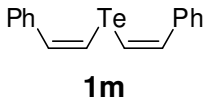
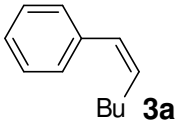
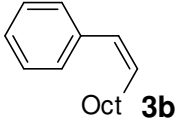
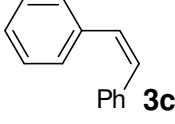
Dando continuidade ao trabalho, testou-se também a reatividade dos calcogenetos de selênio e telúrio bis-vinílicos utilizando o mesmo protocolo e reagentes de Grignard derivados de brometo de *n*-butila, *n*-octila e fenila. O uso dessas espécies de calcogenetos de bis-estirila em reações de acoplamento é particularmente interessante, uma vez que ambos os grupos ligados aos átomos de selênio e telúrio podem ser transferidos, como mostram os Esquemas 31 e 32.

As reações de acoplamento entre os calcogenetos de bis-vinila e reagentes de Grignard foram conduzidas a temperatura ambiente, sob as condições anteriormente estabelecidas, sendo os alcenos obtidos em rendimentos de moderados a bons, após 1,5 a 3 horas (Tabelas 5 e 6). A única diferença, neste caso, foi a quantidade do catalisador de ferro necessária, 20 mol%, devido a transferência dos dois grupamentos ligados ao átomo de calcogênio (Esquema 31 e 32).

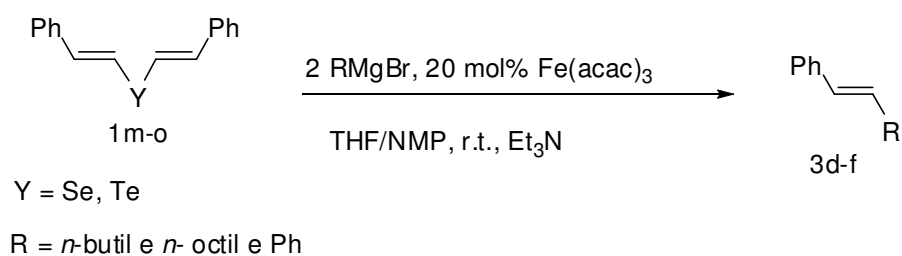


Esquema 31

Tabela 5. Resultados obtidos nas reações de acoplamento dos calcogenetos bis-vinílicos de configuração *Z, Z*.

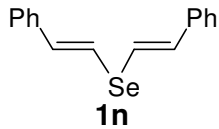
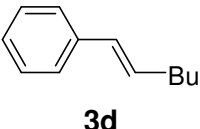
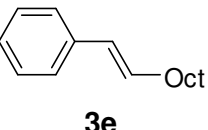
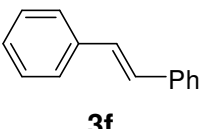
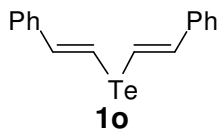
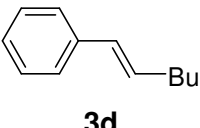
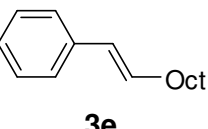
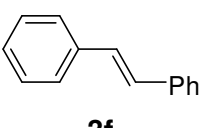
Linha	Substrato	R	Tempo (h)	Produto	Rendimento (%) ^a
1		Bu	2.0		62
2	1l	Oct	2.0		67
3	1l	Ph	3.0		66
4		Bu	1.5		70
5	1m	Oct	2.0		72
6	1m	Ph	1.5		64

^a Rendimento dos produtos isolados.



Esquema 32

Tabela 6. Resultados obtidos nas reações de acoplamento dos calcogenetos bis-vinílicos de configuração *E,E*.

Linha	Substrato	R	Tempo (h)	Produto	Rendimento (%) ^a
1		Bu	2.0		69
2	1n	Oct	2.0		75
3	1n	Ph	2.0		66
4		Bu	2.0		62
5	1o	Oct	2.0		67
6	1o	Ph	2.0		66

^a Rendimento dos produtos isolados.

Este é o primeiro estudo de uma reação de acoplamento de calcogenetos de bis-vinila envolvendo reagentes organomagnésio catalisada por ferro, sendo que, em todos os casos descritos até o momento, foram utilizados catalisadores de níquel ou de paládio. É importante salientar que todas as reações procederam com total retenção da configuração e os produtos formados obtidos em bons rendimentos.

3.3. APRESENTAÇÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

3.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H)

A análise dos espectros de RMN ^1H mostra que todos os compostos vinílicos obtidos apresentam dados espectroscópicos em total concordância com suas estruturas.

Os espectros de RMN de hidrogênio dos compostos vinílicos obtidos apresentam várias características em comum, uma vez que tais compostos apresentam estrutura bastante similar. Os espectros de RMN de hidrogênio dos alcenos de configuração *Z* e *E* apresentaram, como principais características, sinais na região de 6,4 ppm e 7,5 ppm, referentes aos hidrogênios vinílicos e aromáticos. A estereoquímica dos alcenos pode ser facilmente determinada através dos espectros RMN de hidrogênio, como será visto a seguir.

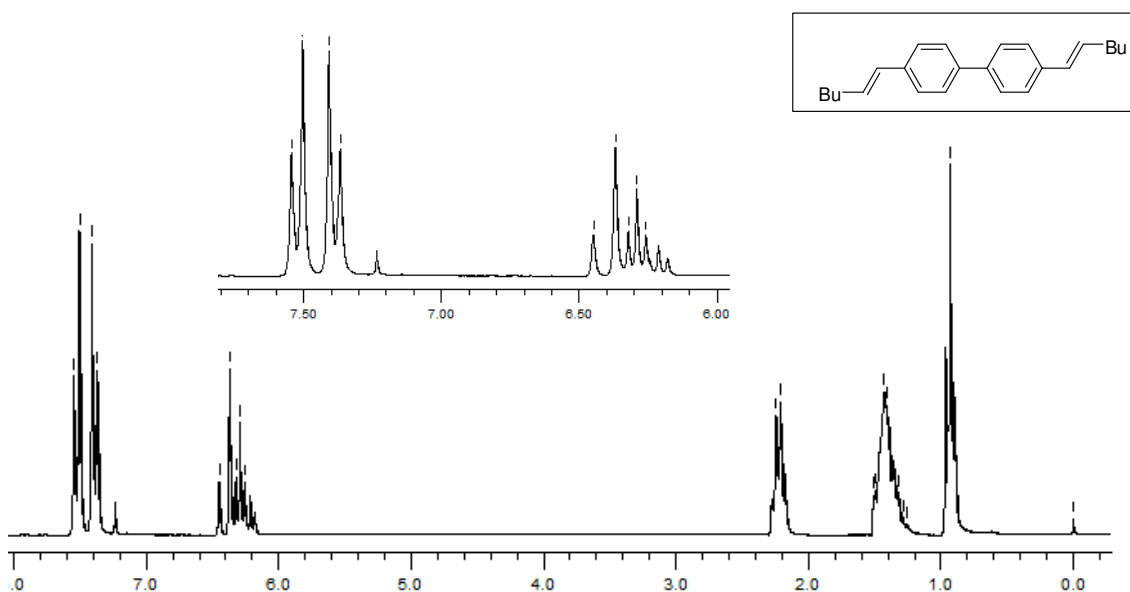


Figura 1: Espectro de RMN ^1H do composto **3q** em CDCl_3 a 200 MHz.

No espectro de RMN ^1H do composto **3q** (Figura 1), por exemplo, pode-se observar a presença de um duplete em 7,52 ppm com constante de acoplamento de 8,2 Hz relativo a 4H e um duplete em 7,39 ppm com constante de 8,2 Hz relativo a 4H. Estes sinais são atribuídos aos hidrogênios presentes nos anéis aromáticos. Pode-se observar também um duplete em 6,41 ppm com constantes de acoplamentos de 16,0 Hz, relativo a 2H, e um duplete de triplete em 6,25 ppm, com constantes de acoplamentos de 16,0 e 6,3 Hz relativo a 2H,

resultante do acoplamento do hidrogênio vinílico com o CH₂ da butila. Estes sinais são típicos de hidrogênio posicionados em *trans* (constante de 16,0 Hz). Em 2,22 ppm tem-se um quarteto com uma constante de 6,3 Hz relativo a 4H. Pode-se observar na região entre 1,50 e 1,26 ppm, um multipletto relativo a 8H, referente a cadeia alifática. E por fim, observamos um triploto em 0,93 ppm, relativo a 6H, referentes aos grupos –CH₃.

No espectro de RMN ¹H do composto **3g** (Figura 2), pode-se observar um dubleto em 7,23 ppm com constante de acoplamento de 8,0 Hz, relativo a 2H, outro dubleto em 7,08 ppm com constante de acoplamento de 8,0 Hz, relativo a 2H. Estes sinais são atribuídos aos hidrogênios aromáticos. Observa-se um dubleto em 6,34 ppm com constante de acoplamento de 16,0 Hz, relativo a 1H e em 6,15 ppm um dubleto de triploto com constantes de acoplamento de 16,0 e 6,8 Hz, relativo a 1H, referente ao sinal do hidrogênio vinílico vizinho ao grupo butila. Em 2,31 ppm, observa-se um singleto, relativo a 3H. Esse sinal é atribuído a metila ligada ao anel aromático. Em 2,19 ppm observa-se um quarteto com constante de acoplamento de 6,8 Hz, relativo a 2H. Na região entre 1,49 – 1,25 ppm observar-se um multipletto, relativo a 2H. E por fim, observa-se um triploto em 0,92 ppm com constante de acoplamento de 7,2 Hz, relativo a 3H do –CH₃ da cadeia butílica.

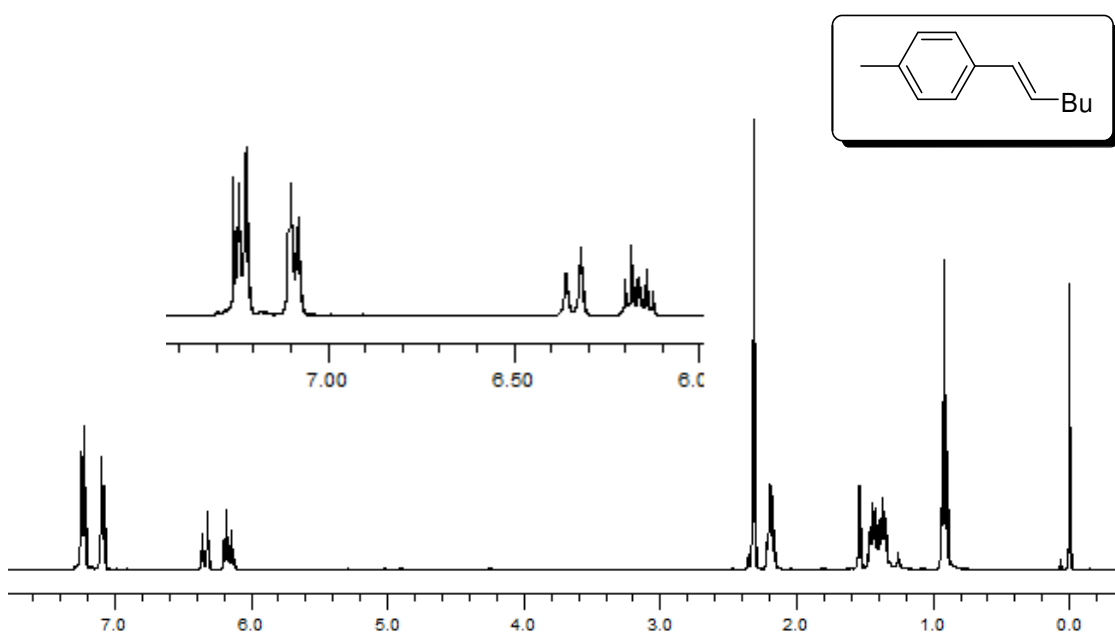


Figura 2: Espectro de RMN ¹H do composto **3g** em CDCl₃ a 200 MHz.

2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C)

No espectro de RMN ^{13}C do composto **3q** (Figura 3), observa-se os sinais dos carbonos aromáticos entre 139,10 e 136,86 ppm e entre 126,84 e 126,27 ppm. Os carbonos vinílicos aparecem em 131,30 e 129,24 ppm. Os sinais dos carbonos ligados a dupla ligação aparecem em 32,27 ppm. Os sinais dos dois grupos CH_2 aparecem em 31,52 e 22,27 ppm. O outro sinal na região de 13,96 ppm corresponde aos carbonos das metilas.

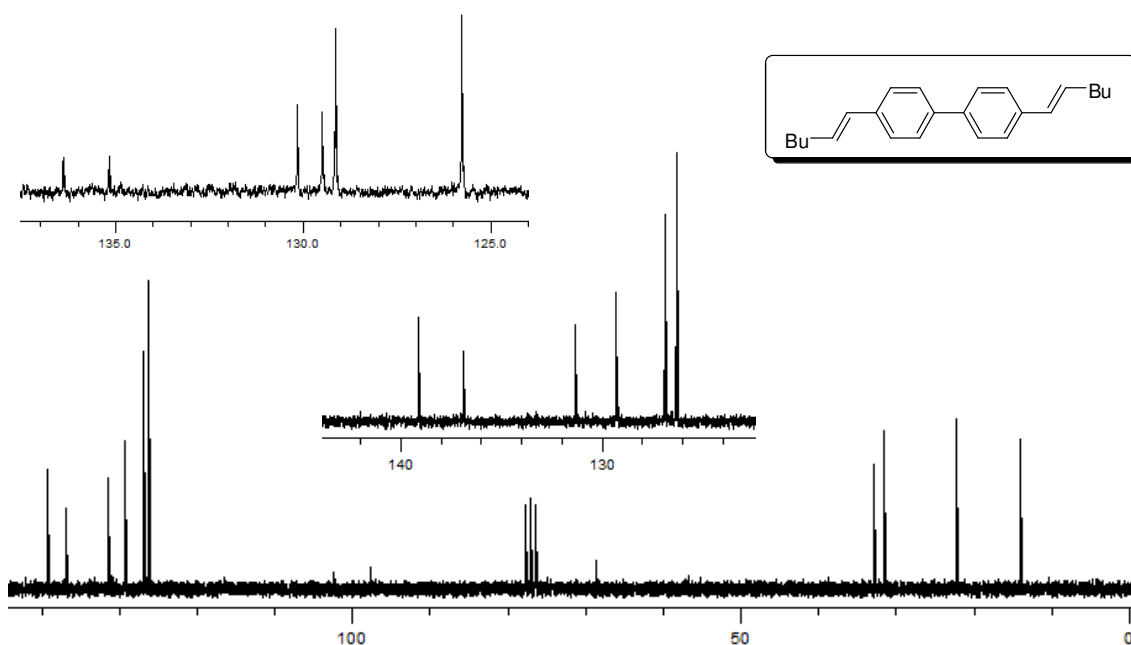


Figura 3: Espectro de RMN ^{13}C do composto **3q** em CDCl_3 a 100MHz.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **3g** (Figura 4), os sinais dos carbonos aromáticos aparecem entre 136,39 e 135,17 ppm e 129,14 e 125,77 ppm. Já os carbonos vinílicos são representados pelos sinais em 130,16 e 129,49 ppm. Os demais sinais dos carbonos alifáticos (CH_2) aparecem em 32,69, 31,59 e 22,25 ppm. Atribui-se o sinal em 21,10 ppm à metila ligada ao anel aromático. E por fim, tem-se o sinal do grupo CH_3 da cadeia butílica em 13,95 ppm.

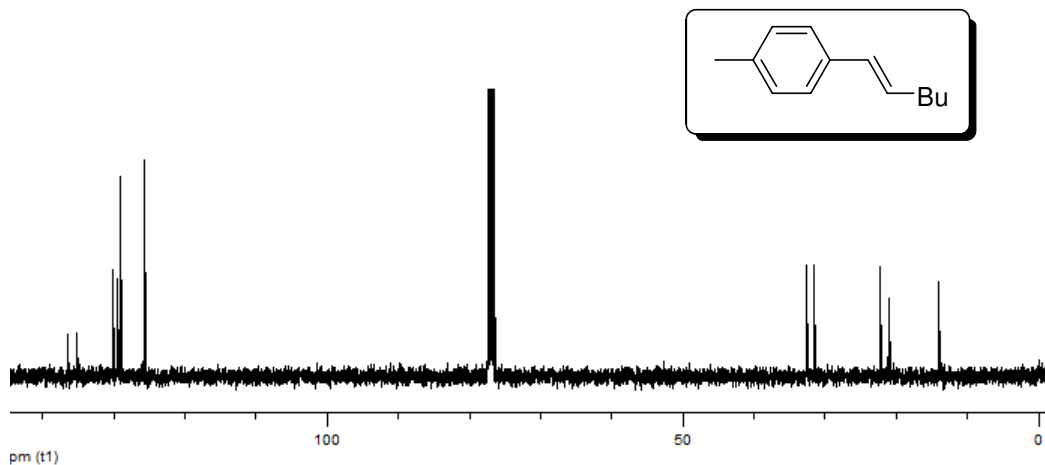


Figura 4: Espectro de RMN ^{13}C do composto **3g** em CDCl_3 a 100MHz.

Através do DEPT 135° do composto **3g** (Figura 5) pode-se atribuir facilmente os sinais dos carbonos CH, CH_2 e CH_3 . Analisando o espectro, observa-se que os carbonos situados entre 136,39 e 135,17 ppm desaparecem, comprovando que esses carbonos são quaternários. Os sinais que aparecem em 32,69, 31,59 e 22,25 estão com amplitude negativa, sendo então atribuídos aos CH_2 . E por fim, identifica-se o sinal da metila ligada ao anel aromático em 21,10 ppm e em 13,95 ppm o sinal do CH_3 da cadeia butílica, ambos com amplitude positiva.

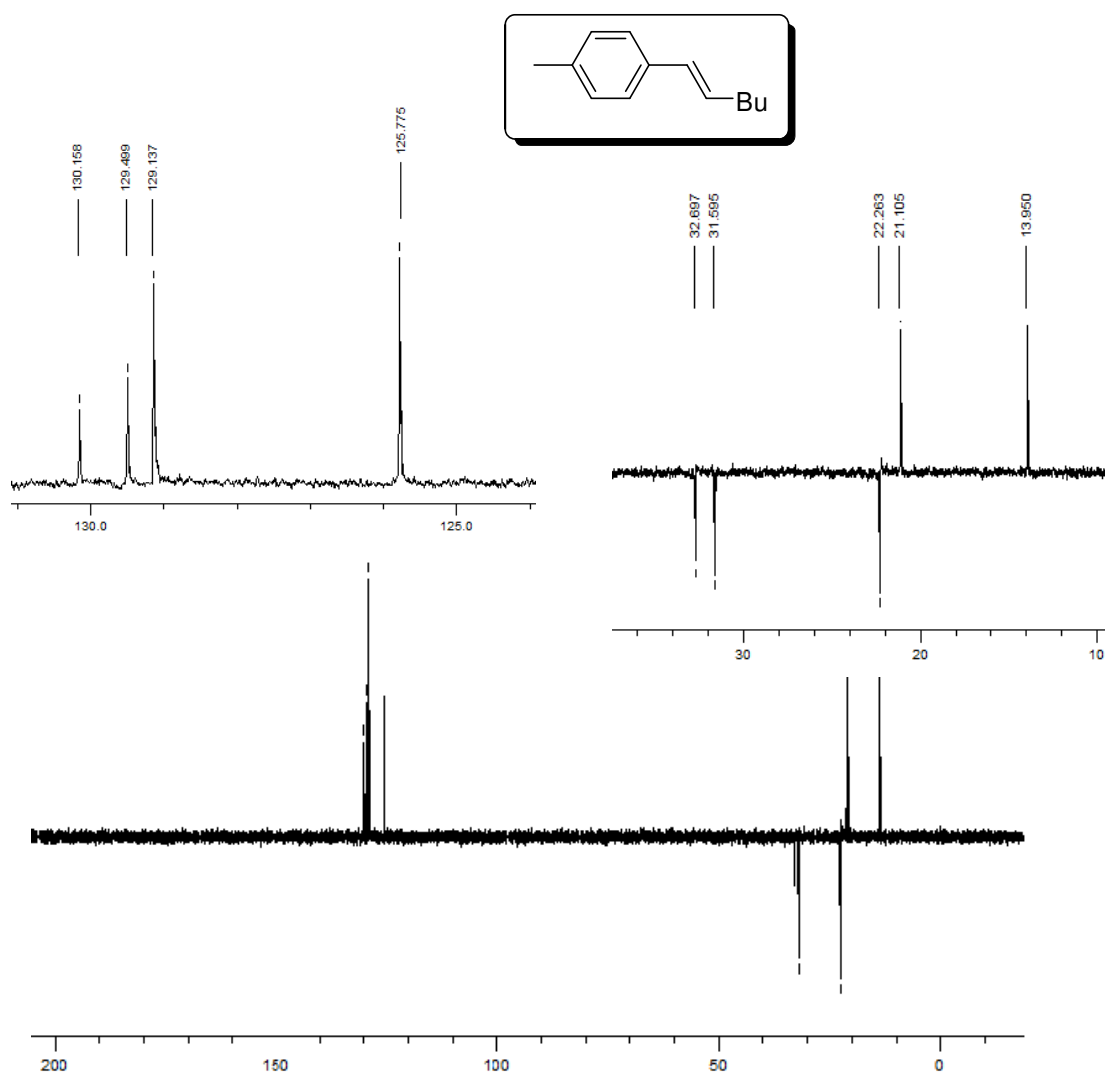


Figura 5: Espectro de DEPT 135° do composto **3g** em CDCl₃.

3.4 MECANISMO PROPOSTO

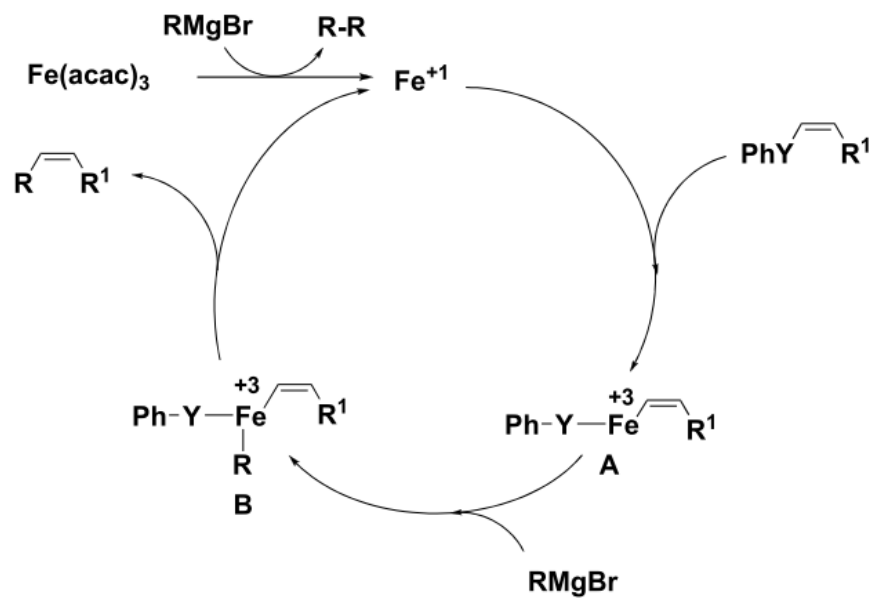
Até recentemente, pouco se sabia sobre as espécies ativas do ciclo catalítico do ferro. Furstner estudou uma série de reações de acoplamento, com vários eletrófilos, em uma tentativa de elucidar o mecanismo. Seus resultados sugerem que a formação de uma ligação C-C ocorre através de pares redox de estados de oxidação formal, tais como $\text{Fe}^{\text{(I)}/\text{Fe}^{\text{(III)}}$, $\text{Fe}^{\text{(0)}/\text{Fe}^{\text{(II)}}$, $\text{Fe}^{\text{(-II)}/\text{Fe}^{\text{(0)}}$.³⁷ Porém, pensa-se que estes diferentes pares redox podem ocorrer simultaneamente, o que torna difícil a determinação do ciclo dominante para uma determinada reação.^{27,38}

Quaisquer destas três propostas podem ser válidas. No caso das reações de acoplamento de calcogenetos vinílicos com reagentes de Grignard, o ciclo catalítico proposto é apresentado no Esquema 33. Como pode ser visto, a primeira etapa é a redução de Fe (III) para Fe (I) por um equivalente de reagente de Grignard. A seguir, ocorre a adição oxidativa de uma molécula de calcogeneto vinílico, resultando no intermediário de Fe (III) **A**. Logo após, ocorre uma transmetalização entre o intermediário **A** e o reagente de Grignard, originando uma nova espécie orgânica de ferro, intermediário **B**. Este, por sua vez, sofre uma eliminação redutiva, formando o produto de interesse e regenerando a espécie ativa de Fe (I) no ciclo catalítico.

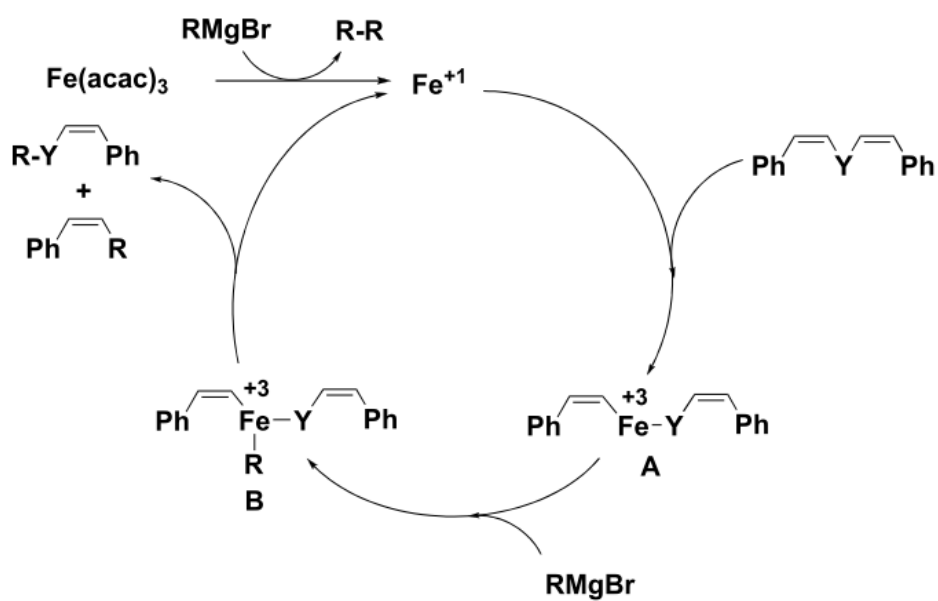
O mecanismo da reação envolvendo os compostos bis-vinílicos é bastante similar ao dos vinílicos, Esquema 34. Na primeira etapa ocorreria a adição oxidativa do calcogeneto bis-vinílico, gerando o intermediário **A**, seguida da transmetalização com o reagente de Grignard, gerando o intermediário **B**, o qual sofre uma eliminação redutiva, formando o produto e uma molécula de calcogeneto vinílico. Esta entra novamente no ciclo catalítico e, com mais um equivalente de reagente de Grignard, formaria outra molécula de produto.

³⁷ Fürstner, A.; Martin, R.; Krause, H.; Seidel, G.; Goddard, R.; W. Lehmann, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773.

³⁸ Rudolph, A.; Lautens, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2656.



Esquema 33



Esquema 34

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos propostos para o presente trabalho e analisando-se os resultados obtidos, é possível fazer algumas considerações em relação ao estudo realizado.

Foi desenvolvida uma metodologia extremamente eficaz para a síntese de alcenos funcionalizados através da reação de acoplamento entre calcogenetos vinílicos e reagentes de Grignard na presença de quantidades catalíticas de ferro. A metodologia destaca-se por ser muito simples, acontecendo sob condições brandas, podendo ser reproduzida em outros laboratórios e sendo adequada para vários calcogenetos vinílicos.

Observou-se também que o solvente tem grande influência nesta reação, sendo que a mistura THF-NMP foi a que apresentou melhor resultado. A quantidade de catalisador empregada foi relativamente pequena, comparada a outras já publicadas. Os produtos de acoplamento são obtidos em rendimentos de bons a excelentes e podem ser facilmente purificados por coluna cromatográfica, o que confirma ainda mais a praticidade do método.

Essa metodologia também se destaca por ser a primeira que emprega um catalisador de ferro, neste caso $\text{Fe}(\text{acac})_3$, em reações de acoplamento de selenetos e teluretos vinílicos com reagente de Grignard.

Sobre a estereoquímica dos compostos formados, constatou-se que todos possuem a mesma configuração dos materiais de partida. Sendo assim, podemos concluir que a reação é estereoespecífica.

Através de reações de acoplamento promovidas por ferro obteve-se a formação de novas ligações carbono-carbono, uma importante metodologia em síntese orgânica. A utilização de catalisadores de ferro apresenta vantagens em relação ao uso de catalisadores de níquel e paládio, dentre as quais podemos destacar o baixo custo, a não toxicidade, sua abundância e a facilidade de preparo do catalisador.

O presente trabalho foi aceito para publicação no *Journal of the Brazilian Chemical Society*, edição especial sobre Selênio e Telúrio.

PARTE EXPERIMENTAL

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Métodos e instrumentação

Os solventes e reagentes comerciais foram purificados, quando necessários, de acordo com a literatura.

O THF foi destilado lentamente sob pastilhas de KOH e em seguida sob fios de sódio, usando uma coluna de *Vigreux* longo e foi mantido em um sistema contendo fios de sódio e benzofenona, sendo destilado imediatamente antes de ser usado.³⁹

Os reagentes de Grignard preparados foram titulados usando a metodologia apropriada.⁴⁰

(Todas as reações realizaram-se com atmosfera inerte em sistema previamente flambado)

O telúrio e selênio elementares (200 *mesh*) foram *adquiridos* da Aldrich Chemical, sendo secos em uma estufa a 100 °C por um período de aproximadamente 12 horas.

A purificação dos compostos foi feita através de cromatografia em coluna, utilizando-se silicagel 40-63 μm (230-400 *mesh*) e, como eluente, empregou-se hexano ou soluções de hexano/acetato de etila em diferentes proporções

Para a remoção dos solventes das soluções orgânicas foram utilizados um evaporador Heidolph VV2000; evaporador Büchi modelo R-114; evaporador Büchi modelo E1 -131. Ambos os aparelhos operam à pressão reduzida (~30 mmHg). O solvente remanescente foi eliminado em uma linha de vácuo, equipada com uma bomba de alto-vácuo Edwards, modelo E2M8.

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica marca Mettler Toledo, modelo AG204 com 4 casas de decimais após a vírgula.

³⁹ Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press; London, **1996**.

⁴⁰ Krasovskiy, A.; Knochel, P. *Synthesis*, **2006**, 890.

Foi empregado um aparelho de destilação horizontal (Kugelrohrfen) Büchi para a purificação de alguns compostos.

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

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando-se de sílica gel 60 (F254 - com 0.2 mm de espessura sobre lâminas de alumínio). Como eluente, utilizou-se hexano, ou soluções de hexano/acetato de etila em diferentes proporções. Os reveladores utilizados foram: luz ultravioleta, iodo e solução ácida de vanilina.

Foi utilizado um forno de micro-ondas doméstico modelo NM 6556-*Family*- Marca Panasonic na obtenção de alguns materiais de partida.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-200 e DPX-400, operando nas frequências de 200 MHz e 400 MHz, respectivamente. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em partes por milhão (ppm), em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ^1H) e CDCl_3 (para os espectros de RMN ^{13}C). Colocando-se entre parênteses a multiplicidade, o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J), expressa em Hertz (Hz).

Os espectros de massas foram obtidos em um cromatógrafo gasoso GC-MS Shimatzu QP 2010PLUS 70 eV acoplado ao detector de massa de baixa resolução (UFSM). Seus fragmentos estão descritos na relação entre unidade de massa atômica e a sua carga (m/z), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).

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

5.2. Procedimentos Experimentais

5.2.1 Síntese de Catalisadores

5.2.1.1. Tris(acetilacetato) Ferro (III), Fe(acac)₃⁴¹

Em um erlenmeyer de 100 mL, equipado com agitação magnética e chapa de aquecimento, foi adicionado FeCl₃ (4,0 g; 24,7 mmol) em 6 mL de água em aquecimento brando. Em seguida, foi adicionada uma solução de NH₄OH (9 mL) com forte agitação. A mistura foi aquecida por um período de 20 minutos a 35 °C. Em seguida, o material sólido foi filtrado a vácuo e lavado com água. O sólido foi adicionado em um erlenmeyer de 100 mL, equipado com agitação magnética e chapa de aquecimento. Em seguida, foi adicionado 2,4-pentanodiona (12 mL; 120 mmol). A mistura foi aquecida a 35 °C por um período de 35 minutos. Em seguida, o composto formado foi recristalizado com etanol. Um precipitado cristalino de coloração vermelha foi obtido. (6,8 g; 75%). P.F.: 180-183 °C. (Lit.⁴⁰ = 181-183 °C).

5.2.1.2. Dicloro bis(trifenilfosfina) Níquel (II), Ni(PPh₃)₂Cl₂⁴²

Em um balão de 100 mL, 2 bocas, equipado com banho de óleo, com agitação magnética e chapa de aquecimento, condensador para refluxo sob uma atmosfera inerte, foram adicionados NiCl₂.6H₂O (0,238 g; 10 mmol) e trifenilfosfina (5,24 g; 20 mmol) em ácido acético glacial (15 mL). A agitação foi mantida durante 2 horas a 40 °C. O sobrenadante foi filtrado obtendo-se um precipitado cristalino de coloração verde oliva. (5,26 g; 80%).

⁴¹ Chaudhuri, M. K.; Ghosh, S. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 839

⁴² Woolling, J. D. *inorganic experiments*. Weinheim, VCH **1994**.

5.2.2. Síntese dos Teluretos e Selenetos Empregados como Materiais de Partida

5.2.2.1. Disseleneto de Difenila ⁴³

Em um balão de 2 litros, flambado, sob atmosfera inerte, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e funil de adição, colocou-se magnésio metálico (24,12 g, 1,05 mol), alguns cristais de iodo e THF seco (100 ml). Em seguida, adicionou-se, lentamente, 26 g de bromobenzeno (aproximadamente 17% em THF, 60 mL). Após alguns minutos de agitação, adicionou-se, lentamente, os 131 g restantes de bromobenzeno THF (400 mL), através do funil de adição. Após praticamente todo magnésio ter sido consumido, substituiu-se rapidamente o funil de adição de líquidos por um de sólidos, através do qual passou-se a adicionar selênio (79 g, 1 mol) em pequenas porções, durante um período de 30 minutos. Deixou-se em refluxo por uma hora, com agitação. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a 0 °C e adicionou-se, cuidadosamente, uma solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ até a neutralização da solução. Deixou-se a mistura agitando durante 12 horas para a oxidação do selenol ao disseleneto de difenila. Extraiu-se com acetato de etila (5 x 100 mL), secou-se sob MgSO_4 e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Recristalizou-se em Etanol obtendo um sólido amarelo. P.F.: 60-63 °C (Lit. ⁴² = 63 °C). Rendimento: 54%.

5.2.2.2. Ditelureto de Difenila ⁴⁴

Em um balão de três bocas de 2 L, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e funil de adição, contendo 24,12 g de magnésio em aparas (1,05 mol), alguns cristais de iodo em 100 mL de THF sob atmosfera de argônio, adicionou-se lentamente uma solução de bromobenzeno (180 g, 1 mol em 1000 mL de THF), durante aproximadamente 40 minutos. Agitou-se a mistura mecanicamente. Manteve-se sob agitação mecânica à t.a. durante 20 minutos após a adição total do brometo e consumo total do

⁴³ Sharpless, K. B.; Voung, M. W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.

⁴⁴ Kohne, B.; Bohener, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 373.

magnésio. Em seguida, adicionou-se em pequenas porções 127 g de telúrio (1 mol). Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a 0 °C e adicionou-se, cuidadosamente, uma solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ até a neutralização da solução. Deixou-se a mistura agitando durante 12 horas para a oxidação, sob agitação. Extraíu-se com acetato de etila (5 x 100 mL), lavou-se o extrato orgânico com água e secou-se sob MgSO_4 , evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e o produto foi purificado através de recristalização em hexano, obtendo um sólido vermelho. P.F.: 66-67 °C (Lit.⁴³ = 68 °C). Rendimento: 59%.

5.2.3. Obtenção dos Calcogentos Vinílicos **1a-d**, método A

5.2.3.1. Ácido *Trans*-Cinâmico⁴⁵

Em um becker de 250 mL adicionou-se benzaldeído (10,4 g; 100 mmol), ácido malônico (10,42 g; 100 mmol) e NH_4OAc (9,24 g; 120 mmol), levou-se ao micro-ondas por um período de 3 minutos (com pausas de 20 em 20 segundos) a 600 watts de potência. Em seguida, adicionou-se água destilada (20 mL) à mistura reacional, formando um precipitado branco. Em seguida, extraíu-se com acetato de etila (2 x 50 mL), reservando-se a fase aquosa. Logo após, adicionou-se uma solução de HCl (0,1 M) até a total precipitação do material. Filtrou-se em funil de Büchner sob vácuo e secou-se em bomba de alto vácuo. (9,78 g; 66%), P.F.: 66-67 °C (Lit.²⁴ = 68 °C). Rendimento: 90%.

5.2.3.2. *Trans*- β -Bromoestireno⁴⁶

Em um becker de 250 mL, sob agitação magnética, adicionou-se uma mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ 8% v/v, ácido *trans*-cinâmico (2,96 g; 20 mmol), LiOAc (0,27 g; 4 mmol). Em seguida, adicionou-se, aos poucos, NBS (3,74 g; 21 mmol). Em seguida, levou-se ao forno de micro-ondas durante 1 minuto a 200 watts. Após, resfriou-se o sistema e adicionou-se água destilada e extraíu-se a reação com acetato de etila (3 x 50 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO_4

⁴⁵ *Org. Prep. And Proc. Int.* **2000**, 32 (1), 81.

⁴⁶ Chowdhury, S.; Roy, S.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 199.

e removeu-se o solvente no rotaevaporador. Purificou-se o produto em forno de destilação horizontal. (3,07 g; 84%).

5.2.3.3. *Cis*- β -bromoestireno ⁴⁷

Em um balão de 100 mL, 2 bocas, sob atmosfera inerte, agitação magnética e munido de condensador de refluxo e funil de adição, adicionou-se o ácido *trans*-cinâmico (2,94 g; 20 mmol), em clorofórmio (20 mL), adicionou-se gota a gota uma solução de Br₂ (3,36 g; 21 mmol) em clorofórmio (20 mL) com o auxílio do funil de adição. Após o final da adição, adicionou-se água destilada e extraiu-se a mistura reacional com acetato de etila (3 x 50 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador, obtendo um rendimento quantitativo.

Em um balão de 100 mL, 2 bocas, adicionou-se o ácido dibromado (5,90 g; 20 mmol), Et₃N (2,21 g; 21 mmol) e DMF (30 mL). Levou-se ao forno de micro-ondas durante o tempo de 1 minuto a 400 watts. Após, resfriou-se o sistema reacional, adicionou-se água destilada e extraiu-se a mistura reacional com acetato de etila (3 x 50 mL). Secou-se a fase orgânica sob MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador. Purificou-se o produto em coluna cromatográfica de silicagel, usando hexano como eluente. (3,20 g; 88%).

5.2.3.4. Síntese dos Selenetos Vinílicos (**1a** e **1c**)

Em um balão de 50 mL, 2 bocas, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se o disseleneto de difenila (0,78 g; 2,5 mmol), etanol seco (5 mL) e NaBH₄ (0,270 g; 7,5 mmol). Alguns minutos após, a solução tornou-se clara, adicionou-se o DMF (15 mL). Após 10 minutos adicionou-se o haleto vinílico (*cis* ou *trans*) correspondente (5 mmol) e o catalisador Ni(PPh₃)₂Cl₂ (0,170 g; 0,25 mmol). Foi aquecido à temperatura de 70 °C durante 3 horas. Em seguida, foi resfriado o sistema a t.a., adicionou-se água destilada (10 mL) e extraiu-se a mistura reacional com acetato de etila (3 x 20 mL). Purificou-se o produto em coluna cromatográfica de sílicagel, usando hexano como eluente, obtendo **1a** (1,04 g; 80%) e **1c** (0,975 g; 75%).

⁴⁷ Kuang, C.; Senboku, H.; Tokuda, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3893.

5.2.3.5. Síntese dos Teluretos Vinílicos (**1b** e **1d**)

Em um balão de 50 mL, 2 bocas, sob atmosfera inerte, e condensador de refluxo, adicionou-se o ditelureto de difenila (1,015 g; 2,5 mmol), etanol seco (5 mL) e NaBH₄ (0,270g; 7,5 mmol). Alguns minutos após, a solução tornou-se clara, adicionou-se o DMF (15 mL). Após 15 minutos adicionou-se o haleto vinílico (*cis* ou *trans*) correspondente (5 mmol) e o catalisador Ni(PPh₃)₂Cl₂ (0,170 g; 0,25 mmol). Foi aquecido à temperatura de 100 °C durante 3 horas. Em seguida, foi resfriado o sistema a t.a., adicionou-se água destilada (10 mL) e extraiu-se a mistura reacional com acetato de etila (3 x 20 mL). Purificou-se o produto em coluna cromatográfica de sílicagel, usando hexano como eluente, obtendo **1b** (0,921 g; 60%) e **1d** (0,982 g; 64%).

5.2.4. Obtenção de Calcogenetos Vinílicos 1c-k, Método B

5.2.4.1 Diisopropilamideto de Lítio (LDA)

Em um balão de 100 mL, 2 bocas, munido de agitação magnética e sob atmosfera inerte, adicionou-se uma solução de diisopropilamina (3,1 mmol; 0,47 mL) em THF seco (3 mL). Em seguida, adicionou-se, gota a gota, uma solução de *n*-BuLi em hexano (3,1 mmol) a -30 °C. A mistura reacional foi mantida a -30 °C, por 30 minutos, sendo então utilizada *in situ*.

5.2.4.2. Iodeto de Metiltrifenilfosfônio [(C₆H₅)₃P⁺CH₃]I⁻

Em um balão de 250 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética e funil de adição, contendo uma solução de Ph₃P (13,15 g; 50 mmol) e tolueno seco (75 mL), adicionou-se, lentamente, o Mel (7,8 g; 55 mmol). Em seguida, a mistura reacional foi agitada por 24 horas a t.a. Obteve-se um precipitado branco, que foi filtrado e lavado com hexano, posteriormente secou-se sob vácuo, sem necessitar purificação. (21 g; 95%), P.F.: 186-189 °C (Lit = 187-189 °C).

5.2.4.3. Metildifenilfosfinóxido ($(C_6H_5)_2P(O)CH_3$)

Em um balão de 250 mL, de 3 bocas, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e funil de adição, adicionou-se uma solução de NaOH (70 mL a 30%) e iodeto de metiltrifenilfosfônio (21,5 g; 40 mmol). Agitou-se sob refluxo por 12 horas. Após, a mistura reacional foi levada a t.a. Extraiu-se com CH_2Cl_2 (3 x 50 mL), secou-se sob $MgSO_4$, removeu-se o solvente no rotaevaporador e secou-se sob pressão reduzida, sem necessidade de purificação. (10,5 g; 96%), P.F.: 109-111 °C.

5.2.4.4. Brometo de Feniltelurenila (PhTeBr)

Em um balão de 50 mL, 2 bocas, munido de agitação magnética, sob atmosfera inerte, adicionou-se o ditelureto de difenila (4,51 g; 11 mmol) em THF (20 mL). Adaptou um banho de gelo em volta do balão. Posteriormente resfriou-se o sistema a 0 °C. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, de uma solução de Br_2 (1,76 g; 11 mmol) em THF seco (10 mL). Agitou-se por 30 minutos e utilizou-se *in situ*.

5.2.4.5. Brometo de Fenilselenenila (PhSeBr)

Em um balão de 250 mL, 2 bocas, munido de funil de adição, agitação magnética e sob atmosfera inerte, adicionou-se disseleneto de difenila (9,4 g; 30 mmol) em CCl_4 (100 mL) a 0 °C. Adaptou-se um banho de gelo em volta do balão. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, uma solução de Br_2 (4,9 g; 30 mmol) em CCl_4 (30 mL). A mistura reacional foi agitada por mais 30 minutos. Evaporou-se o solvente em rotaevaporador até 2/3 do solvente. A solução foi armazenada em geladeira por 12 horas. Em seguida, secou-se sob vácuo e armazenou-se em geladeira ao abrigo da luz obtendo-se um sólido de cor púrpura. (18,0 g; 80%).

5.2.4.6. Obtenção do Selenofosfinóxido ($(C_6H_5)_2P(O)CH_2SeC_6H_5$)³³

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera inerte, preparou-se uma solução contendo 10 mmol de LDA, em

seguida, resfriou-se o sistema a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ e adiciona-se uma solução de metildifenilfosfinóxido (2,16 g; 10 mmol) em THF (15 mL). Após 40 minutos a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solução torna-se amarela clara. Em seguida, adiciona-se o PhSeBr (12 mmol). Em seguida, a mistura reacional foi agitada por 1 hora a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após esse período, deixa-se subir a t.a. por 3 horas. Extraíu-se com acetato de etila (3 x 30 mL), solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (1 x 60 mL) e água (2 x 60 mL). A fase orgânica secou-se sob MgSO_4 e evaporou-se o solvente sob vácuo. Ocorre a formação de um sólido avermelhado. O resíduo oleoso é purificado em coluna (hexano/acetato de etila 30%). Após é seco sob vácuo e armazenado em geladeira. (3,23 g; 87%, P.F.: $95-97\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5.2.4.7. Obtenção do Telurofosfinóxido $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{TeC}_6\text{H}_5$ ³³

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, munido de agitação magnética, e atmosfera de argônio, preparou-se uma solução contendo 10 mmol de LDA, em seguida, resfriou-se o sistema a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ e adiciona-se a este balão, uma solução de metildifenilfosfinóxido (2,160 g; 10 mmol) em THF (15 mL). Após 40 minutos a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solução torna-se amarela clara. Em seguida, adiciona-se o PhTeBr (12 mmol). A mistura reacional é agitada por 1 hora a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, deixa-se subir a t.a. por 3 horas. Extraíu-se com acetato de etila (3 x 30 mL), solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (1 x 60 mL) e água (2 x 60 mL). A fase orgânica secou-se sob MgSO_4 e evaporou-se o solvente sob vácuo. Ocorre a formação de um sólido avermelhado. O resíduo oleoso é recristalizado com CH_2Cl_2 e éter etílico (1:9). Após levou-se a geladeira por 24 horas o sólido é decantado, lavado com hexano, secou-se sob vácuo e armazenou-se em geladeira ao abrigo da luz, obtendo um sólido amarelado (2,89 g; 60%, P.F.: $123-124\text{ }^{\circ}\text{C}$)

5.2.4.8. Síntese dos Selenetos Vinílicos (**1c**, **1e**, **1g**, **1i** e **1k**)

Em um balão de 50 mL, 2 bocas, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio, adiciona-se o selenofosfinóxido (0,371 g; 1 mmol) em THF (10 mL). Após, adicionou-se NaH (0,049 g; 2 mmol). Agitou-se a mistura reacional por 20 minutos. Após adicionou-se o composto carbonílico desejado. A mistura reacional é agitada, em média, por 4 horas. Extraíu-se a reação com

acetato de etila (3 x 10 mL), lavando os extratos orgânicos com solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (15 mL) e H_2O (2 x 20 mL). Secou-se a solução sob MgSO_4 , evaporou-se o solvente em rotaevaporador. Purificou-se em coluna cromatográfica, eluída com hexano.

5.2.4.9. Síntese dos Teluretos Vinílicos (**1d**, **1f**, **1h** e **1j**)

Em um balão de 50 mL, 2 bocas, equipado com agitação magnética, atmosfera de argônio, adiciona-se o telurofosfinóxido (0,420 g; 1 mmol) em THF (10 mL). Após, adicionou-se, NaH (0,049 g; 2 mmol). Agitou-se a mistura por 20 minutos. Após adicionou-se o composto carbonílico desejado. A mistura reacional é agitada, em média, por 4 horas. Extraiu-se a reação com acetato de etila (3 x 10 mL), lavando os extratos orgânicos com solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (15 mL) e H_2O (2 x 20 mL). Secou-se a solução sob MgSO_4 , evaporou-se o solvente em rotaevaporador. Purificou-se em coluna cromatográfica, eluída com hexano.

5.2.5. Síntese do Seleneto e Telureto de bis-estirila (**1l**, **1m**, **1n** e **1o**), Método C

5.2.5.1. Síntese do Seleneto (*Z,Z*) de bis-estirila (**1l**)

Em um balão de 50 mL, 2 bocas, equipado com condensador de refluxo e atmosfera inerte, contendo *n*-propanol (20 mL) e selênio elementar (0,395 g; 5 mmol), adicionou-se uma solução de NaOH 1N (5 mL). Em seguida, adicionou-se, em pequenas porções, NaBH_4 (0,41 g; 11 mmol). Deixou-se sob agitação a t.a. por alguns minutos até o consumo total de selênio. Em seguida, adicionou-se fenilacetileno (1,2 mL; 11 mmol) e aqueceu-se até o refluxo por 8 horas. Extraiu-se com CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). O resíduo foi recristalizado em éter de petróleo, obtendo **1l** (1,0 g; 71%).

5.2.5.2 Síntese do Telureto (*Z,Z*) de bis-estirila (**1m**)

Em um balão de 50 mL, 2 bocas, equipado com condensador de refluxo e atmosfera inerte, contendo etanol absoluto (20 mL) e telúrio elementar (0,638 g; 5 mmol), Em seguida, adicionou-se, em pequenas porções, NaBH_4 (0,41 g; 11 mmol). Após adicionou-se água (20 mL), THF (10 mL) e NaOH (0,44 g; 11 mmol), refluxou-se por 1 hora, até o consumo total do telúrio. Resfriou-se a

mistura reacional a t.a. Após adicionou-se fenilacetileno (1,2 mL; 11 mmol) e refluxou-se por 3 horas. Extraiu-se com acetato de etila (3 x 20 mL), solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (1 x 30 mL) e água (2 x 20 mL). O resíduo foi recristalizado em éter de petróleo, obtendo **1m** (1,60 g; 97%).

5.2.5.3 Síntese do Seleneto e Telureto (*E,E*) de bis-estirila (**1n** e **1o**)

Em um balão de 25 mL, 2 bocas, equipado com condensador de refluxo, sob atmosfera inerte, contendo THF (5 mL), adicionou-se sódio metálico (0,253 g; 11 mmol; recém cortados em lascas) e naftaleno (0,064 g; 0,5 mmol). Deixou-se por agitação a t.a. por 30 minutos. Adicionou-se selênio (0,395 g; 5 mmol) ou telúrio elementar (0,638 g; 5 mmol); ambos previamente ativados em estufa à 85°C. Aqueceu-se até o refluxo por 2 horas. Após, resfriou-se o sistema a t.a. e adicionou-se DMF (5 mL). Adaptou-se um aparelho de Dean-Stark, para a remoção do THF. Após a remoção de todo o THF, resfriou-se o sistema a t.a. e adicionou-se o *trans* β -bromoestireno (2,1 g; 11 mmol) e aqueceu-se a 150 °C por 2 horas. Extraiu-se com CH_2Cl_2 (3 x 20 ml), solução saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ (1 x 30 mL) e água (2 x 20 mL). O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna eluida com hexano. No final, recristalizou-se em éter de petróleo, obtendo **1n** (0,97 g; 68%) e **1o** (1,21 g; 73%).

5.2.6. Procedimento Geral para Acoplamento dos Calcogenetos Vinílicos e Reagentes de Grignard Catalisadas por Sal de Ferro.

5.2.6.1. Síntese dos Reagentes de Grignard ⁴⁰

Em um balão de 25 mL, 2 bocas, equipado com condensador de refluxo, sob atmosfera inerte, agitação magnética e funil de adição, adicionou-se magnésio metálico (0,24 g, 10 mmol), alguns cristais de iodo e THF seco (2 ml). Em seguida, adicionou-se através do funil de adição, lentamente, o haleto desejado (10 mmol em THF, 8 mL). Após alguns minutos de agitação, praticamente todo magnésio foi consumido, e foi usado *in situ*.

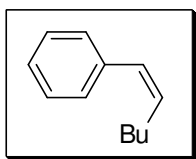
5.2.6.2. Preparação Geral de Acoplamento dos Selenetos e Teluretos Vinílicos com Reagentes de Grignard

Em um balão de 25 mL, 2 bocas, sob atmosfera inerte, adicionou-se THF/NMP (3:1; 4 mL), o calcogeneto vinílico (0,2 mmol), Et₃N (0,5 mL) e Fe(acac)₃ (7 mg; 10 mol%, em relação ao calcogeneto vinílico). Em seguida, adicionou-se, gota a gota, o reagente de Grignard (1 mmol). A reação foi acompanhada por TLC e agitada a t.a. durante o tempo indicado na Tabela 3. Após o término, adicionou-se NH₄Cl_(aq) (15 mL). Extraíu-se a mistura reacional com acetato de etila (3 × 15 mL). A fase orgânica foi lavada com água e seca sob MgSO₄. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (acetato de etila-hexano 1:99)

5.2.6.3. Procedimento Geral de Acoplamento dos Selenetos e Teluretos de Bis-estirila *Trans* e *Cis* com Reagentes de Grignard

Em um balão de 25 mL, 2 bocas, sob atmosfera inerte, adicionou-se THF/NMP (3:1; 4 mL), o calcogeneto vinílico (0,2 mmol), Et₃N (0,5 mL) e Fe(acac)₃ (14 mg; 20 mol%, em relação ao calcogeneto vinílico). Em seguida, adicionou-se, gota a gota, o reagente de Grignard (2 mmol). A reação foi agitada a t.a. durante o tempo indicado na Tabela 4 e 5, sendo acompanhada por TLC. Após o término, adicionou-se NH₄Cl_(aq) (15 mL). Extraíu-se mistura reacional com acetato de etila (3 × 15 mL). A camada orgânica foi lavada com água e seca sob MgSO₄. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (acetato de etila-hexano 1:99)

(Z)-1-fenil-1-hexeno (**3a**)⁴⁸



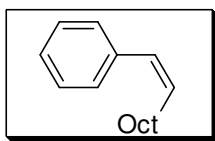
C₁₂H₁₆; PM: 160,12

Rendimento: Se - 1a = 85 %; Te -1b = 80 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,36-7,19 (m, 5H); 6,40 (d, *J*= 11.8 Hz, 1H); 5,66 (dt, *J*= 11,8 e 7,2 Hz, 1H); 2,32 (q, *J*= 7,2 Hz, 2H); 1,45-1,26 (m, 12H); 0,87 (t, *J*= 6.6 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 137,86; 133,12; 128,72; 128,05; 126,35; 125,95; 32,14; 28,31; 22,38; 13,89.

(Z)-1-fenil-1-deceno (**3b**)⁴⁹



C₁₆H₂₄; PM: 216,36

Rendimento: Se - 1a = 87 %; Te -1b = 83 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,36-7,19 (m, 5H); 6,40 (d, *J*= 11.8 Hz, 1H); 5,66 (dt, *J*= 11,8 e 7,2 Hz, 1H); 2,32 (q, *J*= 7,2 Hz, 2H); 1,45-1,26 (m, 12H); 0,87 (t, *J*= 6,6 Hz, 3H).

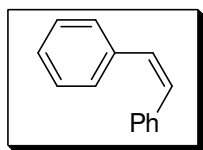
RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 137,88; 133,22; 128,74; 128,06; 126,37; 125,91; 31,87; 29,98; 29,47; 29,35; 29,26; 28,63; 22,65; 14,05.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 216 (M⁺, 18), 131 (5), 117 (65), 104 (100), 91 (25).

⁴⁸ Cai, M.; Xia, J.; Chen, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2531.

⁴⁹ Periasamy, M.; Prasad, A. S. B.; Suseela, Y. *Tetrahedron.* **1995**, 51, 2743.

(*Z*)-1,2-difenileteno (**3c**)⁵⁰



C₁₄H₁₂; PM: 180,24

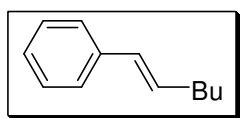
Rendimento: Se - 1a = 82 %; Te -1b = 78 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,58 – 7,17 (m, 10H); 6,57 (s, 2H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 137,32; 130,23; 128,85; 128,17; 127,11;

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 180 (99), 179 (100), 178 (68), 165 (59), 152 (17), 102 (10), 89 (30), 76 (22).

(*E*)-1-fenil-1-hexeno (**3d**)⁵¹



C₁₂ H₁₆; PM: 160,12

Rendimento: Se - 1c = 80 %; Te -1d = 79 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,35-7,16 (m, 5H); 6,37 (d, *J*= 16,0 Hz, 1H); 6,21 (dt, *J*= 16,0 e 6,6 Hz, 1H); 2,20 (q, *J*= 6,6 Hz, 2H); 1,48 – 1,30 (m, 4H); 0,92 (t, *J*= 7,2 Hz, 3H).

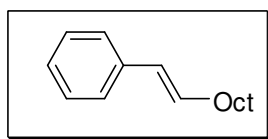
RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 137,93; 131,17; 129,66; 128,43; 126,71; 125,87; 32,71; 31,51; 22,26; 13,95.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 160 (M⁺, 48), 117 (100), 115 (45), 104 (69), 91 (33).

⁵⁰ Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, Y.; Kato, T.; Mudalige, A. P.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 1755.

⁵¹ Herve, A.; Rodriguez, A. L.; Fouquet, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1953.

(*E*)-1-feni-1-deceno (**3e**)⁶



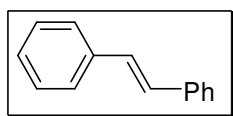
C₁₆H₂₄; PM: 216,36

Rendimento: Se -1c = 81 %; Te -1d = 82 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,30 (d, *J*= 7,2, 2H); 7,24 (t, *J*= 7,2, 2H); 7,14, (t, *J*= 7,2, 1H); 6,35 (d, *J*= 15,6 Hz, 1H); 6,19 (dt, *J*= 15,6 e 6,8 Hz, 1H); 2,19 (q, *J*= 6,8 Hz, 2H); 1,46 – 1,24 (m, 12H); 0,88 (t, *J*= 6,8 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 137,96; 131,09; 129,76; 128,40; 126,68; 125,89; 33,07; 31,92; 29,53; 29,43; 29,33; 29,28; 22,70; 14,8.

(*E*)-1,2-difenileteno (**3f**)



C₁₄H₁₂; PM: 180,24

Rendimento: Se -1c = 76 %; Te -1d = 78 %.

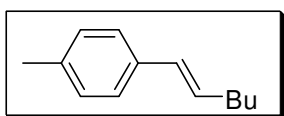
P.F.: 121-123 °C (lit.⁶ 122-124 °C).

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,50 (d, *J*=7.0 Hz, 4H); 7,38–7,21 (m, 6H); 7,10 (s, 2H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 137,36; 128,73; 128,65; 127,60; 126,51;

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 180 (M⁺, 100), 165 (57), 152 (15), 102 (8,5), 89 (27).

(*E*)-1-(4-metilfenil)-1-hexeno (**3g**)⁵²



C₁₃H₁₈; PM: 174,28

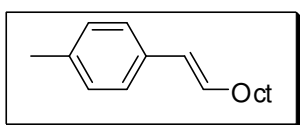
Rendimento: Se - 1e = 85 %; Te - 1f = 89%.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,23 (d, *J*= 8,0 Hz, 2H); 7,08 (d, *J*= 8,0 Hz, 2H); 6,34 (d, *J*= 16,0 Hz, 1H); 6,15 (dt, *J*= 16,0 e 6,8 Hz, 1H); 2,31 (s, 3H); 2,19 (q, *J*= 6,8 Hz, 2H); 1,49-1,25 (m, 4H); 0,92 (t, *J*= 7.0 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 136,39; 135,17; 130,16; 129,49; 129,14; 125,77; 32,69; 31,59; 22,25; 21,10; 13,95.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 174 (M⁺, 44), 131 (100), 129 (13), 118 (32), 115 (20), 105 (10), 91 (27).

(*E*)-1-(4-metilfenil)-1-deceno (**3h**)⁵¹



C₁₅H₂₆; PM: 230,38

Rendimento: Se - 1e = 77 %; Te - 1f = 80 %.

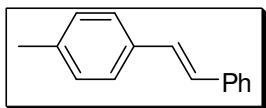
RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,23 (d, *J*= 8,0 Hz, 2H); 7,09 (d, *J*= 8,0 Hz, 2H); 6,34 (d, *J*= 16.0 Hz, 1H); 6,08 (dt, *J*= 16.,0 e 6,6 Hz, 1H); 2,33 (s, 3H); 2,18 (q, *J*= 6.6 Hz, 2H); 1,50-1,24 (m, 12H); 0,88 (t, *J*= 6,6 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 136,38; 135,14; 130,22; 129,42; 129,13; 125,75; 33,04; 31,89; 29,70; 29,50; 29,44; 29,29; 22,68; 21,11; 14,12.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 230 (M⁺, 24), 131 (100), 118 (76), 105 (21), 91 (19).

⁵² Negishi, E.; Takahashi, T.; Baba, S.; Horn, D. E. V.; Okukado, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393.

(*E*)-1-(4-metifenil)-2-fenil-eteno (**3i**)



$C_{15}H_{14}$; PM: 194,27

Rendimento: Se -1e = 79%; Te -1f = 81 %.

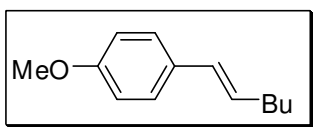
P.F.: 116-118 °C (lit.⁵¹ 117-119 °C)

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,49-7,20 (m,7H); 7,14 (d, *J*= 7,8 Hz, 2H); 7,05 (s, 2H), 2,33 (s, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 137,48; 134,50; 132,95; 129,37; 128,62; 127,65; 127,37; 127,13 126,39; 126,37; 21,23.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 194 (*M*⁺, 79), 179 (100), 165 (12), 115 (11), 95 (14).

(*E*)-1-(4-metoxifenil)-1-hexeno (**3j**)⁵¹



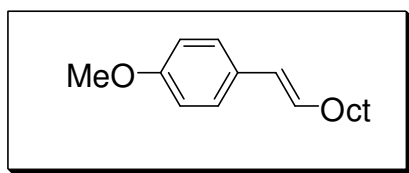
$C_{13}H_{18}O$; PM: 190,28

Rendimento: Se -1g = 82 %; Te -1h = 80 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,27 (d, *J*= 8,8 Hz, 2H); 6,83 (d, *J*= 8,8 Hz, 2H); 6,32 (d, *J*= 15,7 Hz, 1H); 6,07 (dt, *J*= 15,7 e 6,6 Hz, 1H); 3,79 (s, 3H); 2,18 (q, *J*= 6,6 Hz, 2H); 1,46-1,25 (m, 4H); 0,91 (t, *J*= 6,7 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 158,59; 130,83; 129,05; 129,01; 126,94; 113,90; 55,27; 32,68; 31,67; 22,26; 13,95.

(*E*)-1-(4-metoxifenil)-1-deceno (**3k**)⁵¹



C₁₇H₂₆O; PM: 228,38

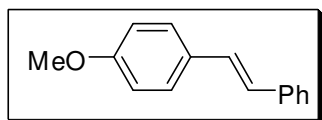
Rendimento: Se -1g = 75 %; Te -1h = 78 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,25 (d, *J*= 8,6 Hz, 2H); 6,84 (d, *J*= 8,6 Hz, 2H); 6,33 (d, *J*= 15,7 Hz, 1H); 6,08 (dt, *J*= 15,7 e 6,7 Hz, 1H); 3,79 (s, 3H); 2,17 (q, *J*= 6,7 Hz, 2H); 1,35-1,22 (m, 12H); 0,88 (t, *J*= 6,7 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 158,58; 130,83; 129,10 128,98; 126,94; 113,88; 55,25; 33,02; 31,89; 29,53; 29,29; 29,27; 29,25; 22,67; 14,09.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 246 (M⁺, 26), 147 (100), 134 (27), 121 (22), 91 (16).

(*E*)-1-(4-metoxifenil)-2-fenil-eteno (**3l**)



C₁₅H₁₄O; PM: 210,10

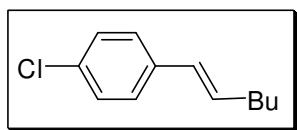
Rendimento: Se -1g = 73 %; Te -1h = 77 %.

mp 133-135 °C (lit.⁵¹ 133-135 °C).

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,72 (d, *J*= 6,8 Hz, 2H); 7,38 (d, *J*= 16,4 Hz, 1H); 7,33-7,18 (m, 5H); 7,12 (d, *J*= 16,4 Hz, 1H); 6,85 (d, *J*= 8,7, 2H); 3,80 (s, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 159,31; 137,66; 130,16; 128,63; 128,21; 127,71; 127,20; 126,63; 126,24; 114,14; 55,32.

(*E*)-1-(4-clorofenil)-1-hexeno (**3m**)⁵¹



C₁₃H₁₅Cl; PM: 194,70

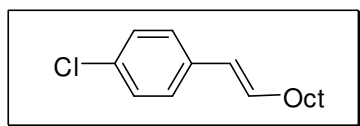
Rendimento: Se -1i = 82 %; Te -1j = 86 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,26 – 7,20 (m, 4H); 6,32 (d, *J*= 15,7 Hz, 1H); 6,18 (dt, *J*= 15,7 e 6,7 Hz, 1H); 2,12 (q, *J*= 6,7 Hz, 2H); 1,40–1,20 (m, 4H); 0,88 (t, *J*= 6,8 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 136,42; 132,22; 131,92; 129,99; 128,54; 127,07; 32,68; 31,40; 22,26; 13,93.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 194 (M⁺, 38), 153 (33), 151 (100), 140 (29), 138 (88), 116 (61), 115 (75), 103 (10), 89 (9).

(*E*)-1-(4-clorofenil)-1-deceno (**3n**)⁵³



C₁₆H₂₃Cl; PM: 250,80

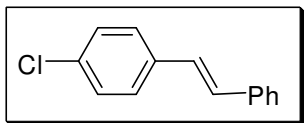
Rendimento: Se -1i = 80 %; Te -1j = 81 %.

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,28-7,20 (m, 4H); 6,32 (d, *J*= 15,9 Hz, 1H); 6,18 (dt, *J*= 15,9, 6,4 Hz, 1H); 2,18 (q, *J*= 6,4 Hz, 2H); 1,36-1,20 (m, 12H), 0,87 (t, *J*= 6,7 Hz, 3H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 136,45; 132,24; 131,99, 128,55; 128,51; 127,08; 33,02; 31,88; 29,48; 29,29; 29,28; 29,24; 22,67; 14,09.

⁵³ Seo, H.; Hirsch-Weil, D.; Abboud, K. A.; Hong, S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1983.

(*E*)-1-(4-clorofenil)-2-fenil-eteno (**3o**)



$C_{14}H_{11}Cl$; PM: 214,69

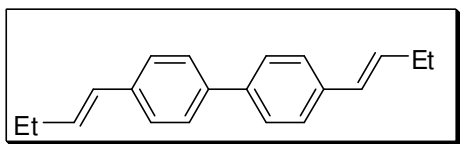
Rendimento: Se -1i = 82 %; Te -1j = 85 %.

P.F.: 129-130 °C (lit.⁵⁴ 129-131 °C).

RMN 1H (200 MHz / $CDCl_3$ / TMS) δ (ppm): 7,79 (d, $J= 7,4$ Hz, 2H); 7,63 (d, $J= 8,5$ Hz, 2H); 7,43-7,29 (m, 5H); 7,19 (s, 2H).

RMN ^{13}C (50 MHz / $CDCl_3$) δ (ppm): 140,01; 137,91; 135,52; 131,31; 129,90; 129,55; 128,24; 127,55; 127,03; 125,50.

4,4'-bis[(*E*)-1-buten-1-il]-1,1'-bifenila (**3p**)



$C_{20}H_{22}$; PM: 262,38

Rendimento: Se -1k = 80 %.

mp 114-117 °C.

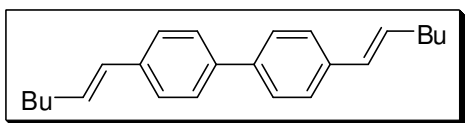
RMN 1H (200 MHz / $CDCl_3$ / TMS) δ (ppm): 7,53 (d, $J= 8,4$, 4H); 7,39 (d, $J= 8,4$, 4H); 6,41 (d, $J= 15,8$ Hz, 2H); 6,30 (dt, $J= 15,8$ e 6,4 Hz, 2H); 2,29-2,21 (m, 4H); 1,11 (t, $J= 7,2$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (50 MHz / $CDCl_3$) δ (ppm): 139,16; 136,92; 132,75; 128,40; 126,87; 126,30; 26,10; 13,64.

E.M. (m/z) (intensidade relativa %): 262 (M^+ , 100), 247 (13), 205 (49), 191 (23), 165 (12), 116 (10), 103 (14), 55 (20).

⁵⁴ Sugihara, T.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Adv. Synth. & Catal.* **2004**, 346, 1765.

4,4'-bis[(E)-1-hexen-1-il]-1,1'-bifenila (**3q**)



C₂₄H₃₀; PM: 318,49

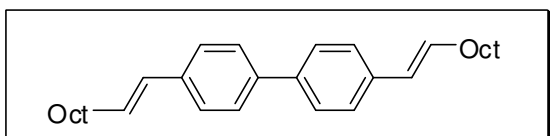
Rendimento: Se -1k = 75 %.

P.F.: 125-128 °C

RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,52 (d, *J*= 8,2, 4H), 7,39 (d, *J*= 8,2, 4H); 6,41 (d, *J*= 16,0 Hz, 2H); 6,25 (dt, *J*= 16,0 e 6,3 Hz, 2H); 2,22 (q, *J*= 6,3 Hz, 4H); 1,50 – 1,26 (m, 8H); 0,93 (t, *J*= 6,9 Hz, 6H).

RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 139,10; 136,86; 131,30; 129,24; 126,84; 126,27; 32,78; 31,52; 22,27; 13,96.

4,4'-bis[(E)-1-decen-1-il]-1,1'-bifenila (**3r**)



C₃₂H₄₆; PM: 430,70

Rendimento: Se -1k = 74 %.

P.F.: 128-130 °C

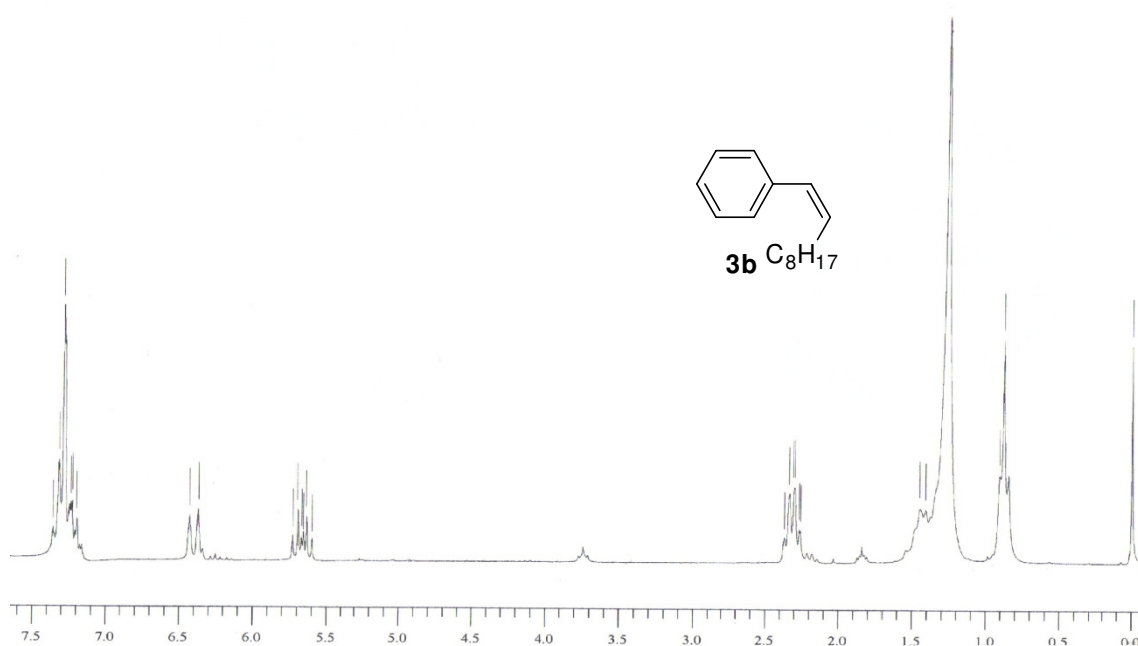
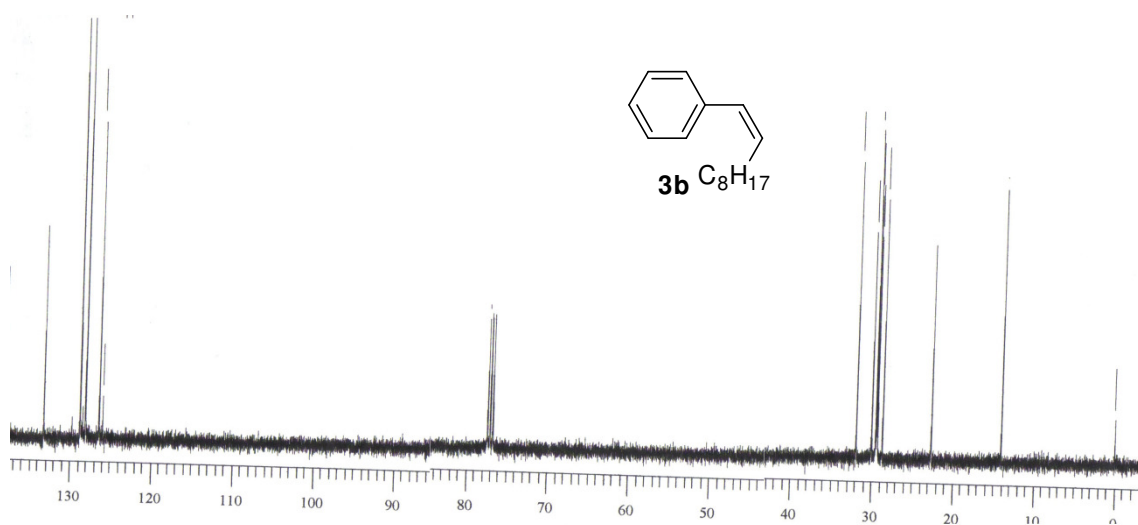
RMN ¹H (200 MHz / CDCl₃ / TMS) δ (ppm): 7,53 (d, *J*= 8,4, 4H); 7,40 (d, *J*= 8,4, 4H); 6,42 (d, *J*= 15,8 Hz, 2H); 6,26 (dt, *J*= 15,8 e 6,2 Hz, 2H); 2,22 (q, *J*= 6,2 Hz, 4H); 1,56 – 1,27 (m, 24H); 0,88 (t, *J*= 6,7 Hz, 6H).

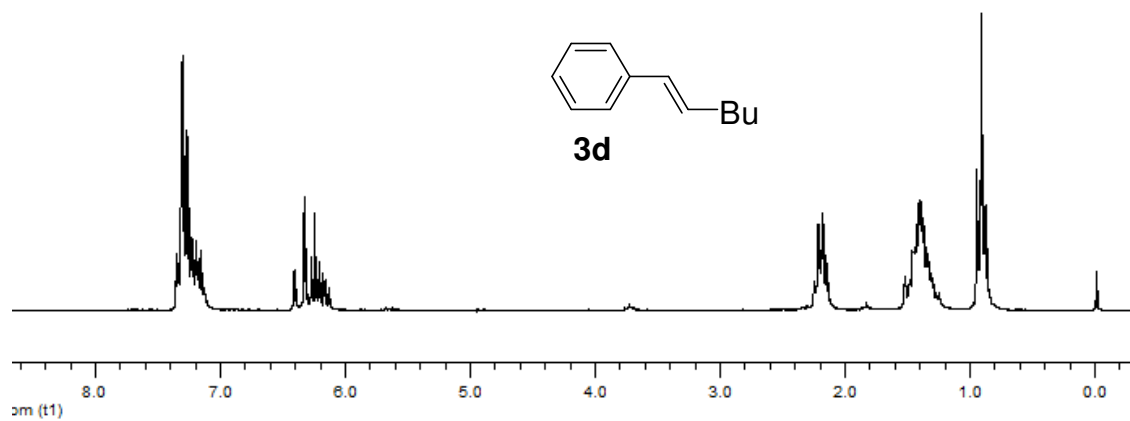
RMN ¹³C (50 MHz / CDCl₃) δ (ppm): 139,15; 136,93; 131,41; 129,26; 126,88; 126,30; 33,14; 31,90; 29,51; 29,41; 29,30; 29,26; 22,68; 14,11.

E.M. (*m/z*) (intensidade relativa %): 428 (M⁺, 4), 425 (100), 327 (9), 301 (15), 202 (36), 188 (12), 43 (13).

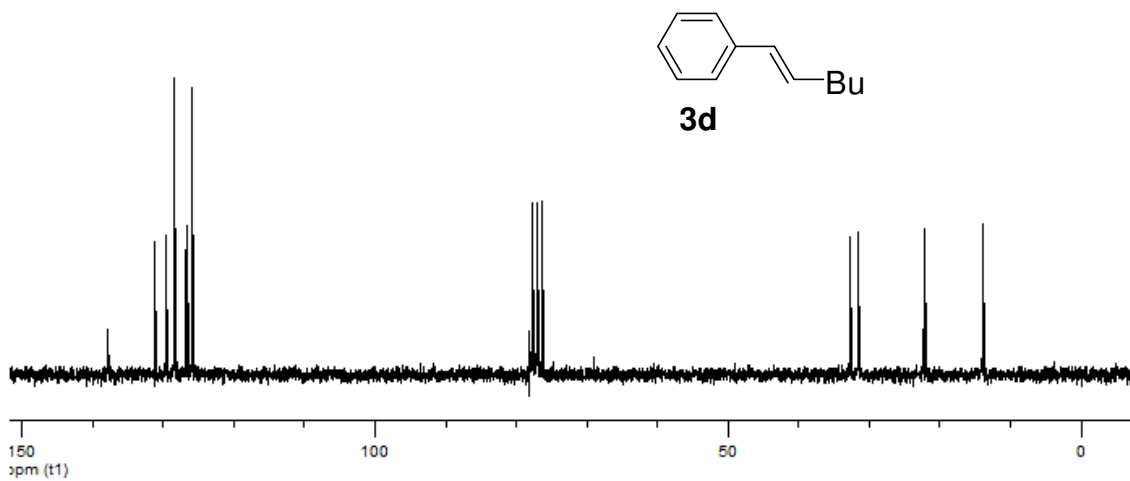
ESPECTROS SELECCIONADOS

6. ESPECTROS SELECCIONADOS

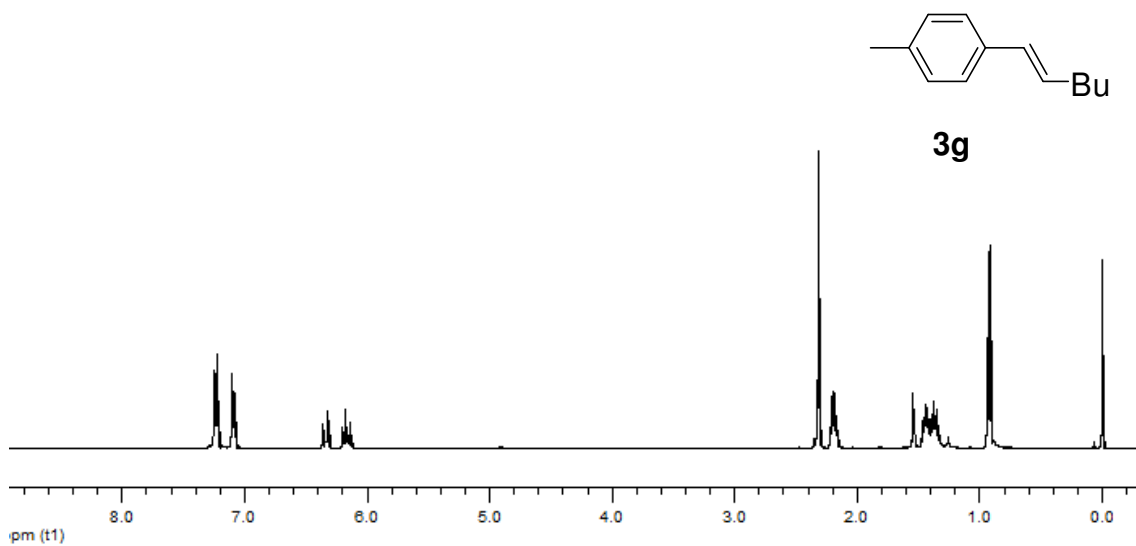
Espectro de RMN ^1H do composto **3b** em CDCl_3 a 200 MHzEspectro de RMN ^{13}C do composto **3b** em CDCl_3 a 50 MHz.



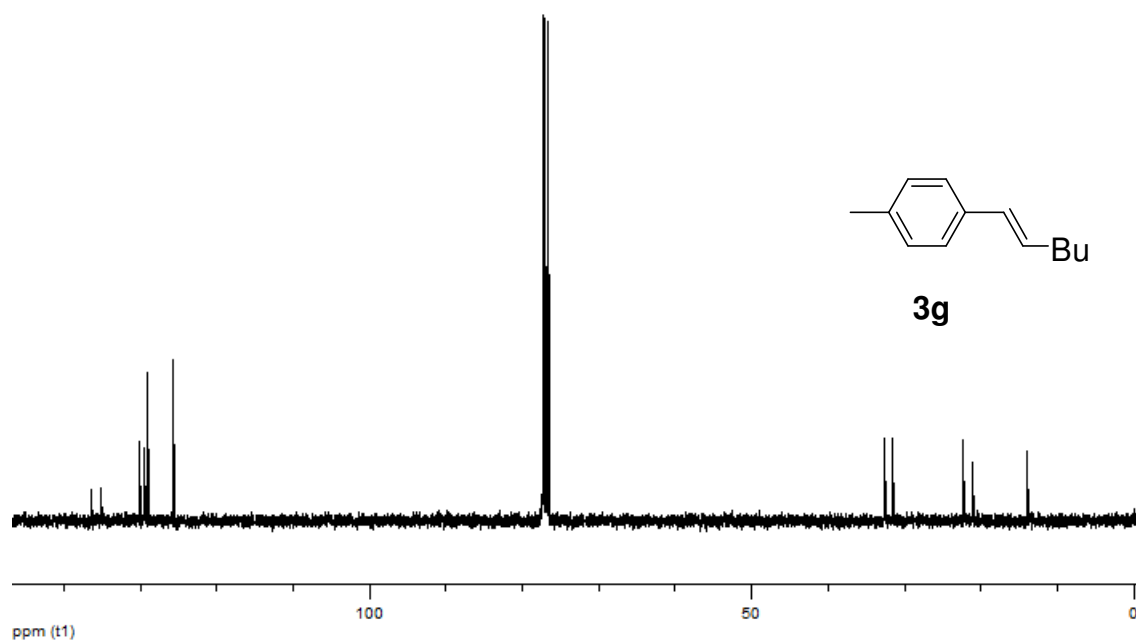
Espectro de RMN ^1H do composto **3d** em CDCl_3 a 200 MHz.



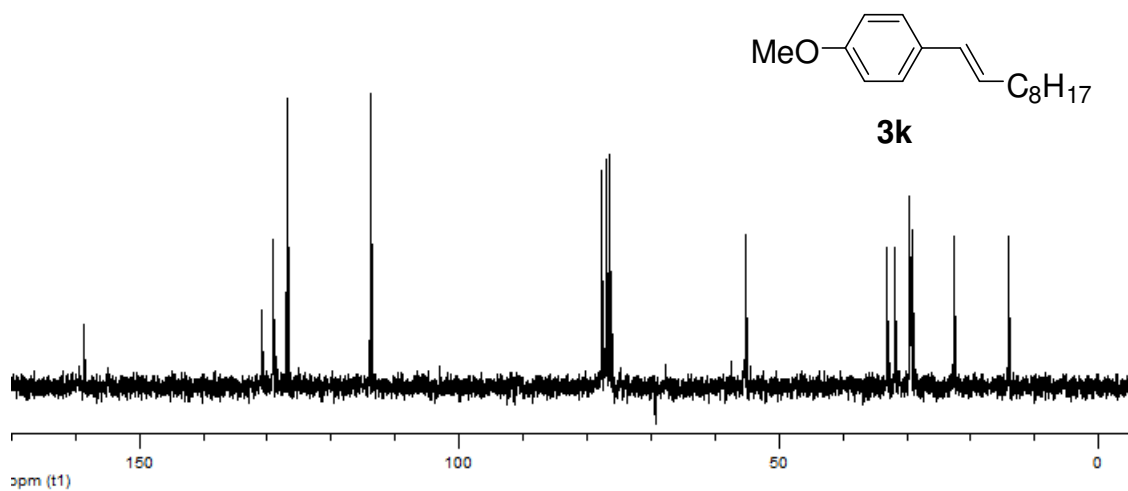
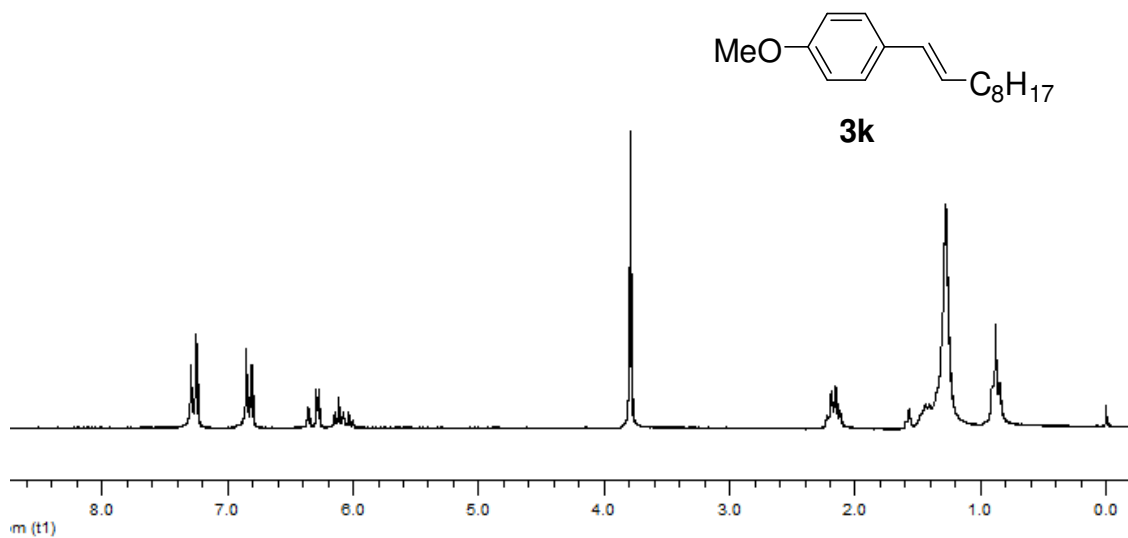
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3d** em CDCl_3 a 50 MHz.

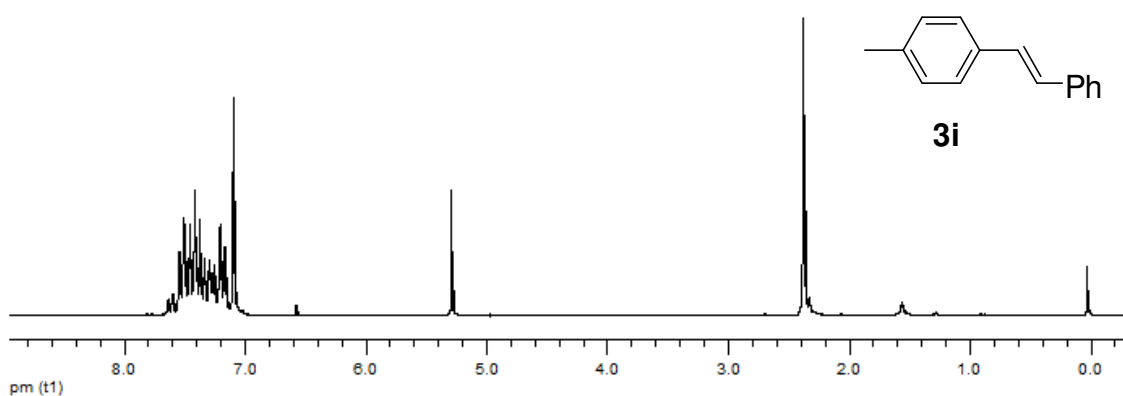


Espectro de RMN ¹H do composto **3g** em CDCl₃ a 200 MHz.

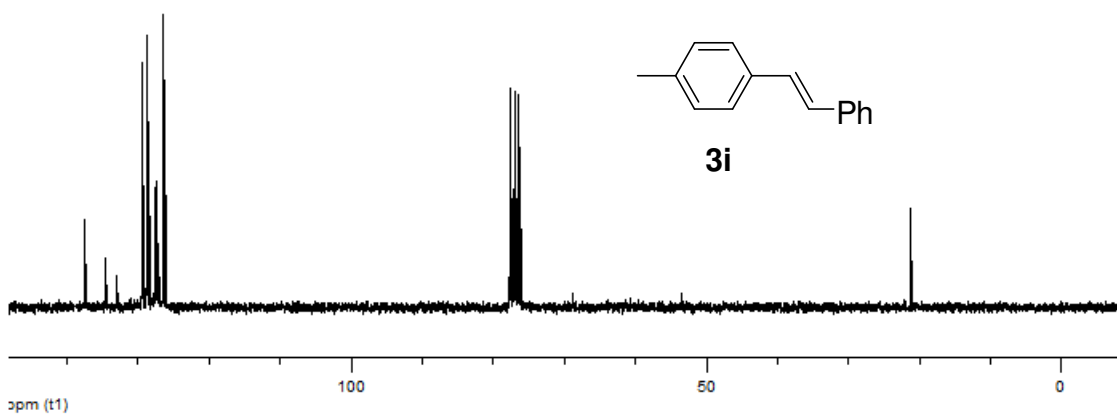


Espectro de RMN ¹³C do composto **3g** em CDCl₃ a 50 MHz.

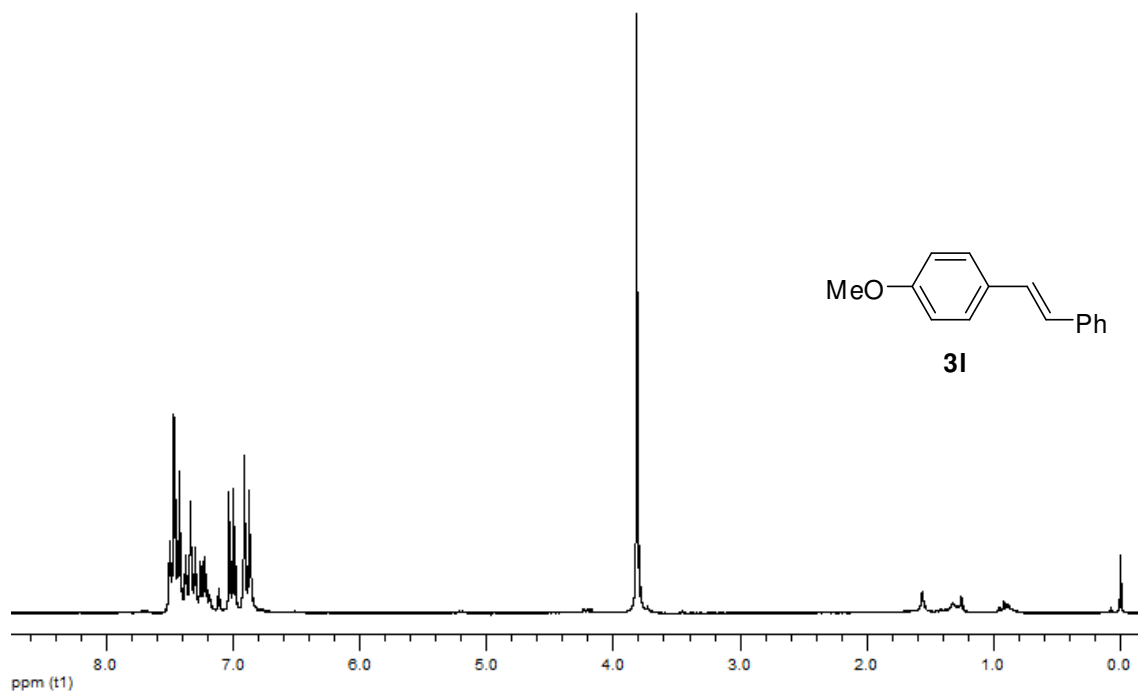




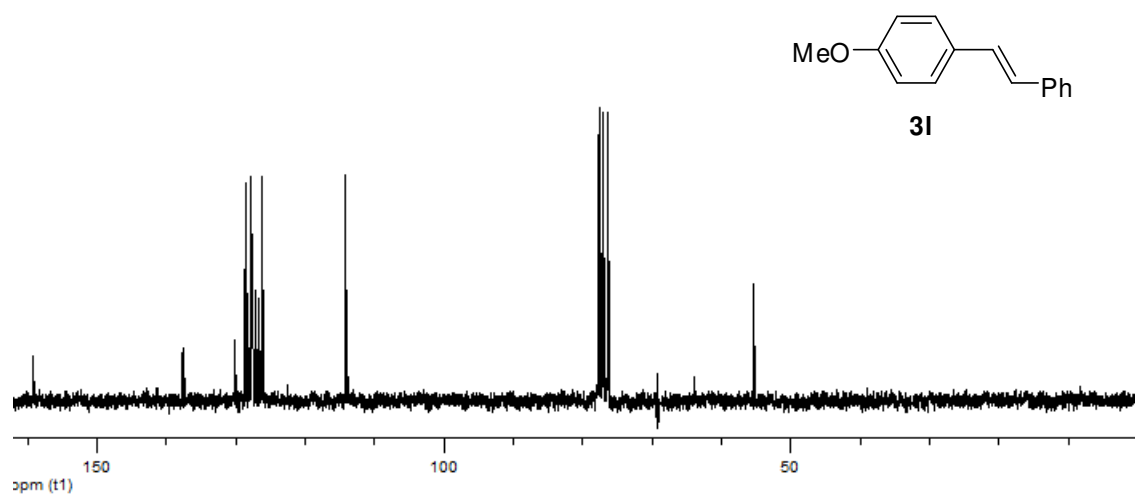
Espectro de RMN ^1H do composto **3i** em CDCl_3 a 200 MHz.



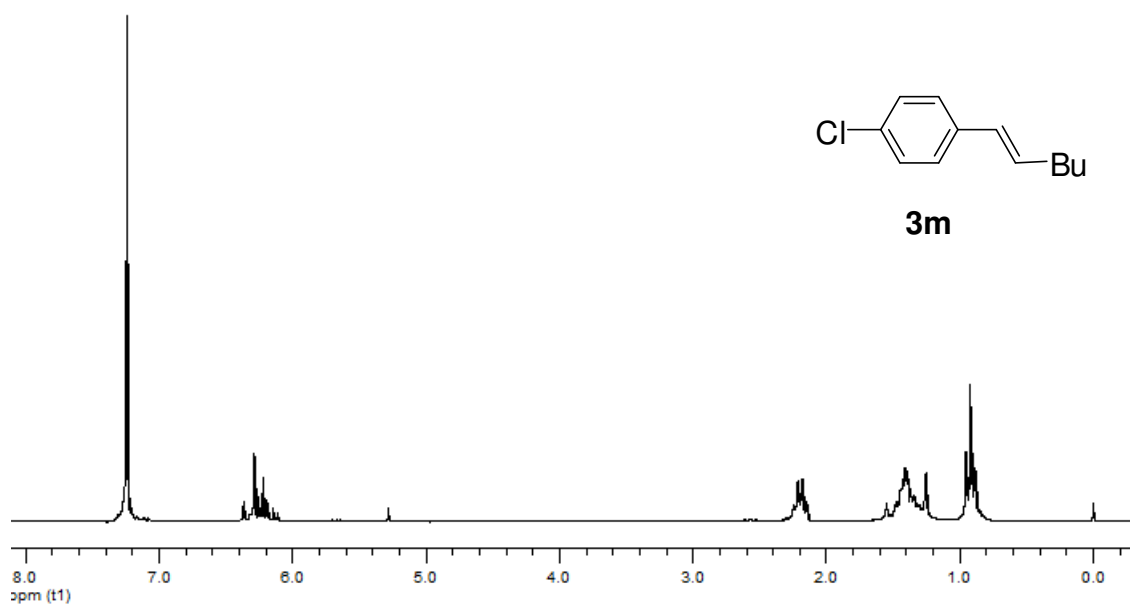
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3i** em CDCl_3 a 50 MHz.



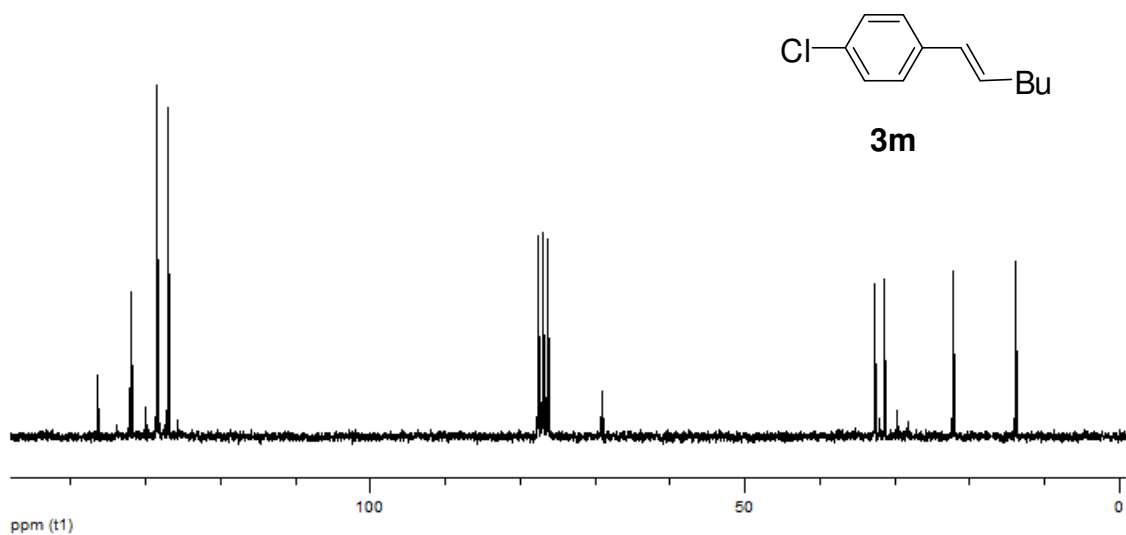
Espectro de RMN ^1H do composto **3I** em CDCl_3 a 200 MHz.



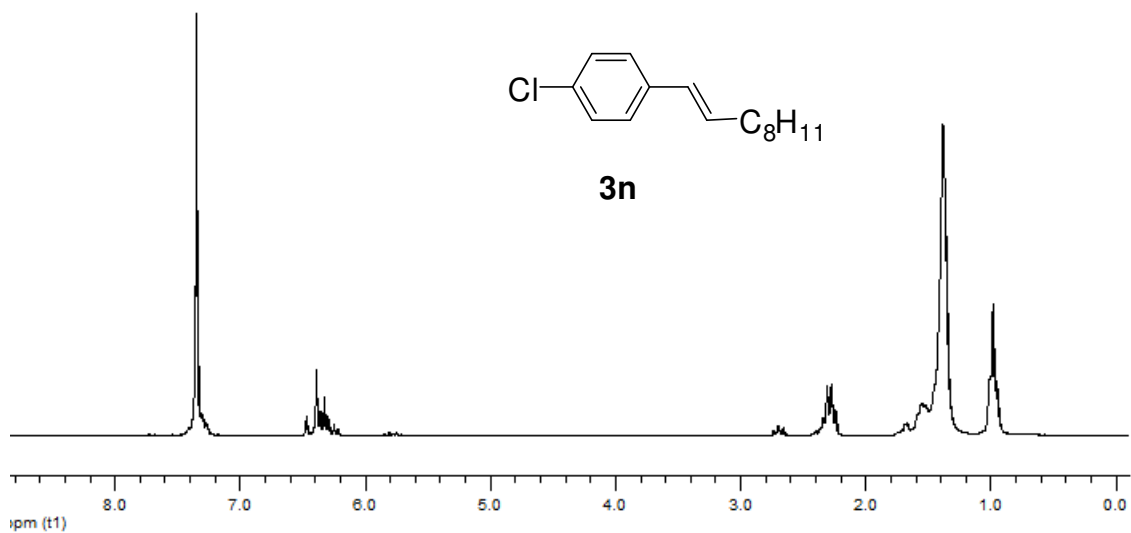
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3I** em CDCl_3 a 50 MHz.



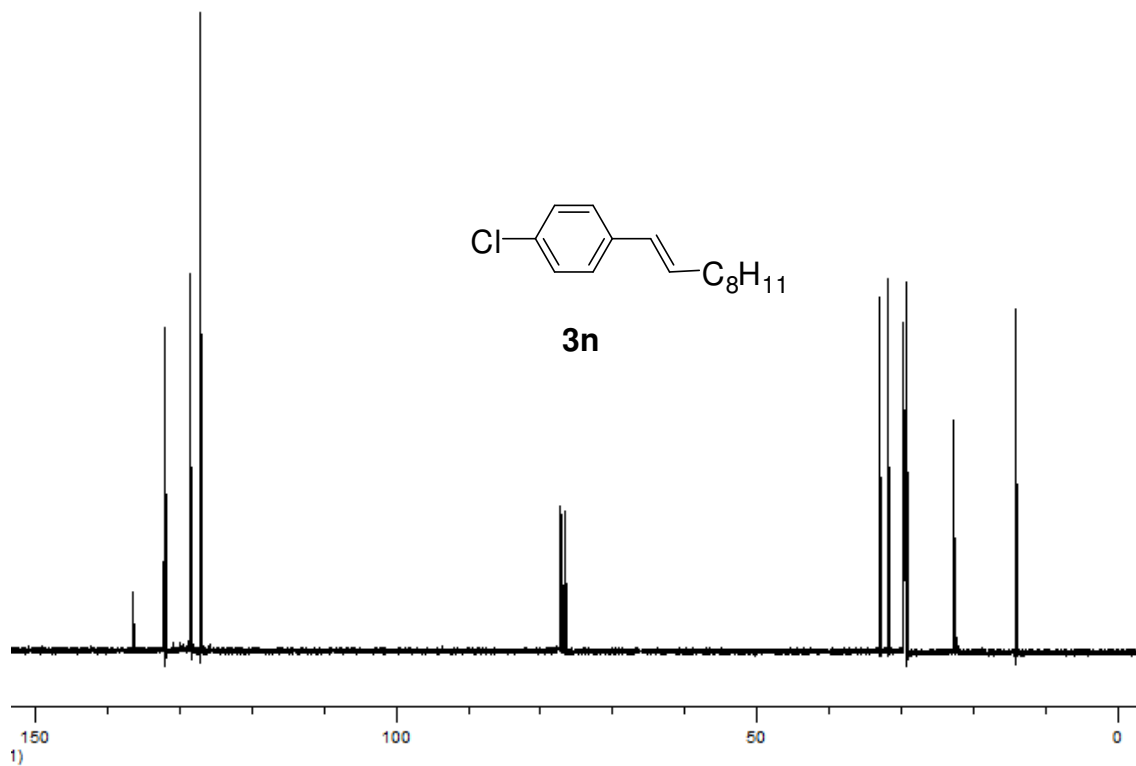
Espectro de RMN ^1H do composto **3m** em CDCl_3 a 200 MHz.



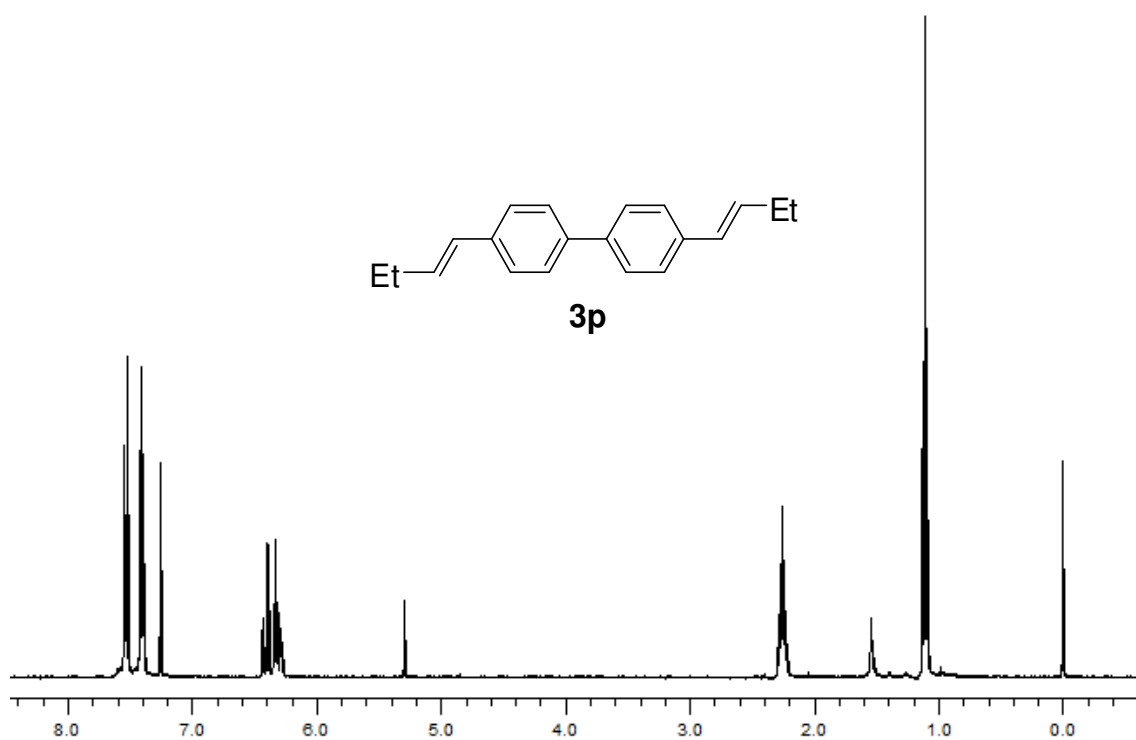
Espectro de RMN ^{13}C do composto **3m** em CDCl_3 a 50 MHz.



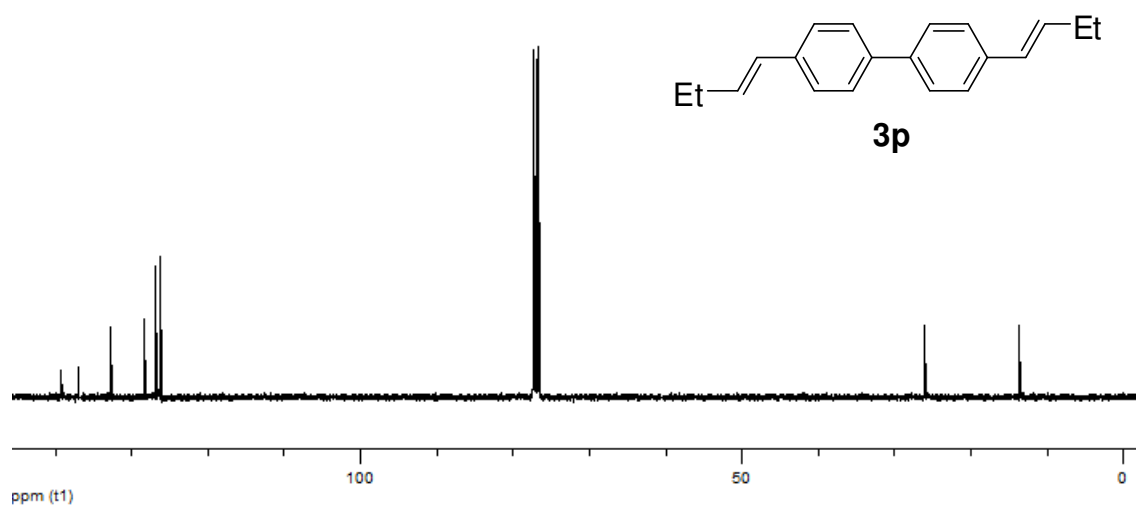
Espectro de RMN ¹H do composto **3n** em CDCl₃ a 200 MHz.



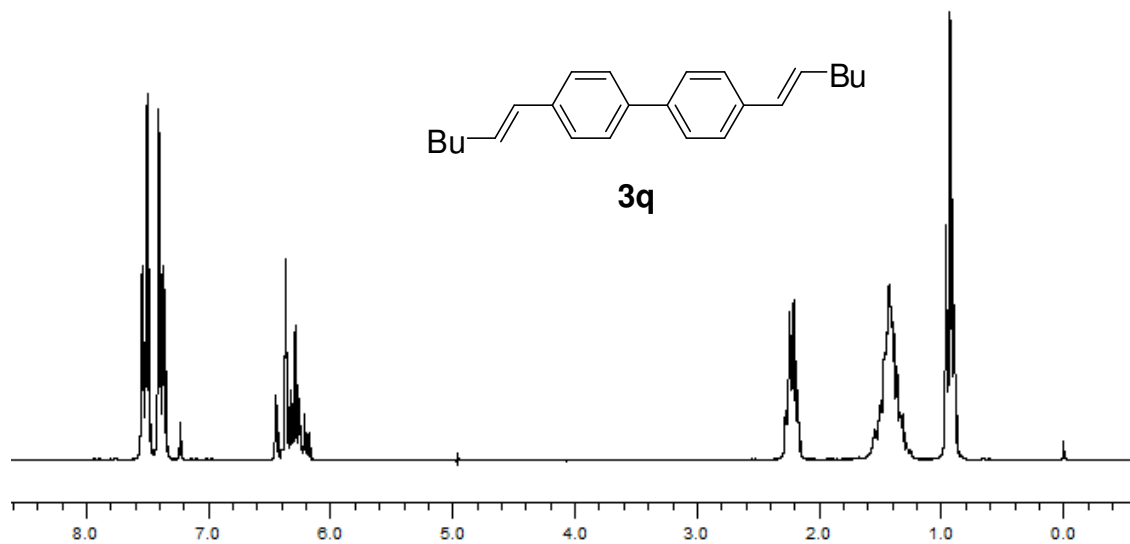
Espectro de RMN ¹³C do composto **3n** em CDCl₃ a 50 MHz.



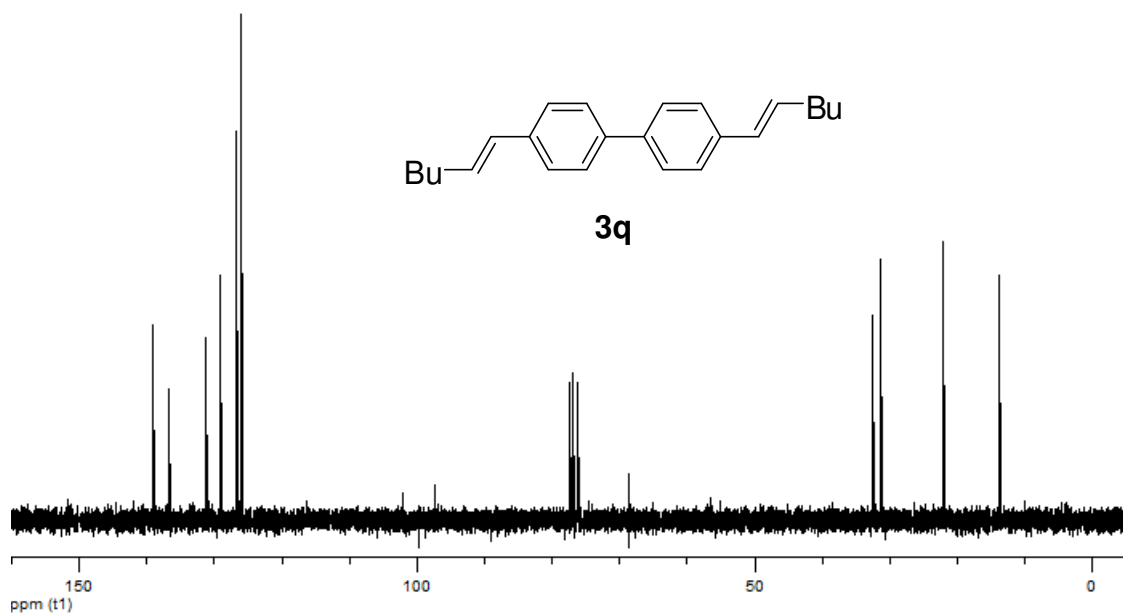
Espectro de RMN ¹H do composto **3p** em CDCl₃ a 400 MHz.



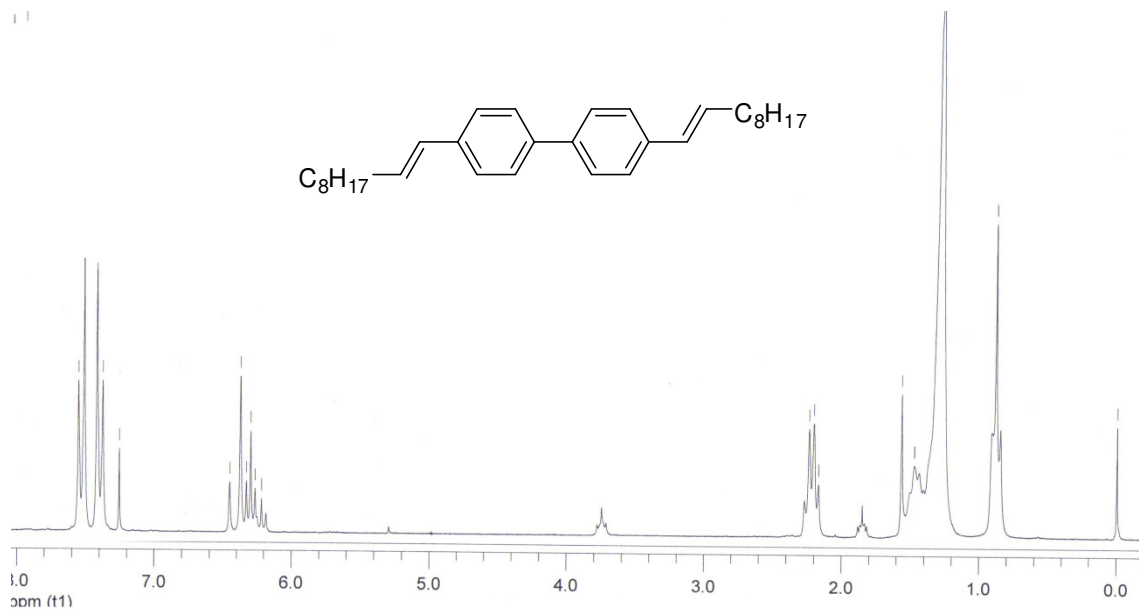
Espectro de RMN ¹³C do composto **3p** em CDCl₃ a 100 MHz.



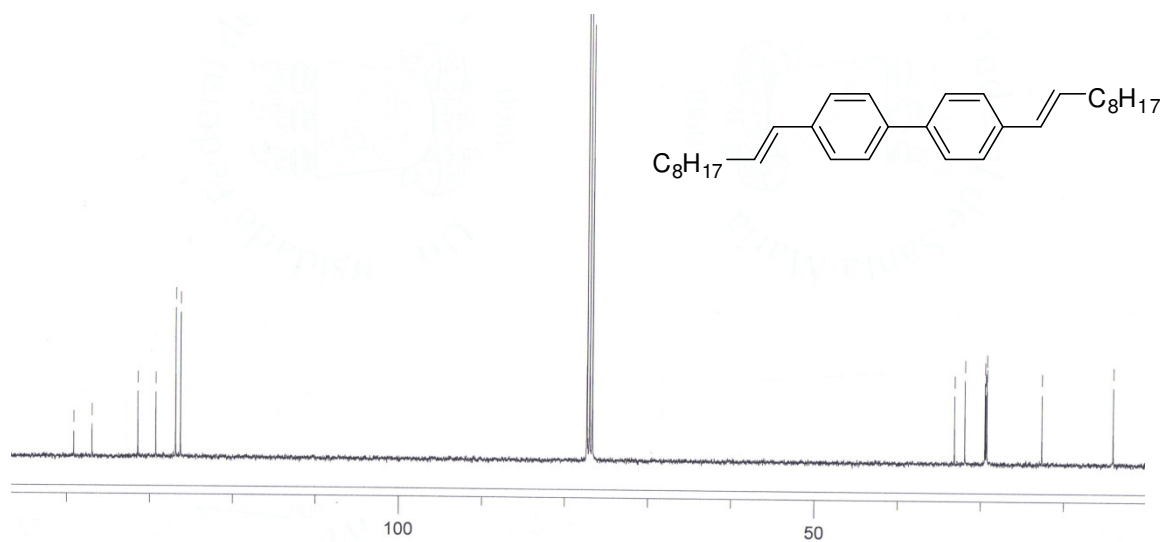
Espectro de RMN ^1H do composto **3q** em CDCl_3 a 400 MHz.



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



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



Espectro de RMN ^{13}C do com posto **3r** em CDCl_3 a 100 MHz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nicolau, K. C.; Petasis, N. A. "Selenium in Natural Products Synthesis" CIS, Inc., Philadelphia **1984**.
2. Petragnani, N. "Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Synthesis", Academic Press, **1994**.
3. Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511; Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511.
4. Paulmier, C. "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", Pergamon, Oxford, **1986**.
5. Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, ASAP; Mehta, V. P.; Sharma, A.; Van der Eycken, E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1147; Hevesi, L.; Hermans, B.; Allard C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *36*, 6729.
6. a) Gerard, J.; Hevesi, L. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9109; b) Silveira, C. C.; Santos, P. C. S.; Braga A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517.
7. Tang, Y.; Ye, S.; Sun, X. L. *Synlett* **2005**, 2720; b) Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1613; c) Ranganathan, S.; Muraleedharan, K. M.; Vaish, N. K.; Jayaraman, N. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5273; d) Aggarwal, V. K.; Winn, C. L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611; e) Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, *33*, 66; f) Engman, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 274.
8. a) Cahiez, G.; Gager, O.; Habiak, V. *Synthesis* **2008**, 2636; b) Cahiez, G.; Duplais, C.; Moyeux, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3253; c) Volla, C. M. R.; Vogel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1305; d) Gogsig, T. M.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4886; e) Scheiper, B.; Bonnekessel, M.; krause, H.; Furstner, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3943; f) Le Marquand, P.; Tsui, G. C.; Whitney, J. C. C.; Tam, W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7829.
9. Bolm, C.; Legros, J.; Lê Paih, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.
10. Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Synthesis* **2009**, 469.

11. a) Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions (Eds: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) Transition Metals for Organic Synthesis (Eds: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
12. Nishibayashi, Y.; Cho, C.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 197.
13. Braga, A. L.; Rhoden, C. R. B.; Zeni, G.; Silveira, C. C.; Andrade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 35.
14. Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4919.
15. Wang, Y.-P.; Wu, L.-L.; Huang, X. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2803.
16. Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.
17. Uemura, S.; Kukuzawa, S.-I.; Patil, S. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 9.
18. Wang, M.; Ren, K.; Wang, L. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1586.
19. Miyaura, N. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide*, Ed.; Top. Curr. Chem.; Springer, Berlin 2002, Vol. 219..
20. Kharasch, M. S.; Fields, E. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2316.
21. Tamura, M.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1487.
22. Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 11.
23. Alvarez, E.; Cuvigny, T.; Du Penhoat, C. H.; Julia, M. *Tetrahedron* **1988**, 44, 111; Du Ponhoat, C. H.; Julia, M. *Tetrahedron* **1988**, 44, 119.
24. Molander, G. A.; Rahn, B. J.; Shubert, D. C. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5449.
25. Cahiez, G.; Avedissian, H. *Synthesis* **1998**, 1199.
26. Fürstner, A.; Leitner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 609.
27. Itami, K.; Higashi, S.; Mineno, M.; Yoshida, J.-i. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1219.
28. Dohle, W.; Kopp, F.; Cahiez, G.; Knochel, P. *Synlett* **2001**, 1901.
29. Nagano, T.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1297.
30. Fürstner, A.; Leitner, A.; Méndez, M.; Krause, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13856 .
31. Cahiez, G.; Habiak, V.; Gager, O. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2389..
32. Silveira, C. C.; Santos, P. C.; Mendes, S. R.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 3783.

33. a) Lee, C. W.; Koh, Y. J.; Oh, D. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1994**, 717; b) Silveira, C. C.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5303.
34. Kleimark, J.; Hedström, A.; Larsson, P. F.; Johansson, C.; Norrby, P. O. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 152.
35. Bedford, R. B.; Bruce, D. W.; Frost, R. M.; Hird, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4161
36. Fürstner, A.; Martin, R.; Krause, H.; Seidel, G.; Goddard, R.; W. Lehmann, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773.
37. Rudolph, A.; Lautens, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2656.
38. Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press; London, **1996**.
39. Krasovskiy, A.; Knochel, P. *synthesis*, **2006**, 890.
40. Chaudhuri, M. K.; Ghosh, S. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1983**, 839
41. Woolling, J. D. *inorganic experiments*. Weinheim, VCH **1994**.
42. Sharpless, K. B.; Voung, M. W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947.
43. Kohne, B.; Bohener, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 373.
44. *Org. Prep. And Proc. Int.* **2000**, *32 (1)*, 81.
45. Chowdhury, S.; Roy, S.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 199
46. Kuang, C.; Senboku, H.; Tokuda, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3893.
47. Cai, M.; Xia, J.; Chen, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2531.
48. Periasamy, M.; Prasad, A. S. B.; Suseela, Y. *Tetrahedron.* **1995**, *51*, 2743.
49. Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, Y.; Kato, T.; Mudalige, A. P.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 1755.
50. Herve, A.; Rodriguez, A. L.; Fouquet, E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1953.
51. Negishi, E.; Takahashi, T.; Baba, S.; Horn, D. E. V.; Okukado, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393.
52. Seo, H.; Hirsch-Weil, D.; Abboud, K. A.; Hong, S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1983.
53. Sugihara, T.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Adv. Synth. & Catal.* **2004**, *346*, 1765.