

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

**REAÇÕES DE HIDROSSELENAÇÃO
REGIOSSELETIVA, DISSELENAÇÃO E HIDRATAÇÃO
DE ALQUINOS TERMINAIS COM DISSELENETO DE
DIFENILA PROMOVIDAS POR BROMETO DE ÍNDIO(I)
EM MEIO AQUOSO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Liérson Borges de Castro

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**REAÇÕES DE HIDROSSELENAÇÃO REGIOSSELETIVA,
DISSELENAÇÃO E HIDRATAÇÃO DE ALQUINOS
TERMINAIS COM DISSELENETO DE DIFENILA
PROMOVIDAS POR BROMETO DE ÍNDIO(I) EM MEIO
AQUOSO**

por

Liérson Borges de Castro

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

Orientador: Prof. Dr. Clovis Peppe

Santa Maria, RS, Brasil

2007

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

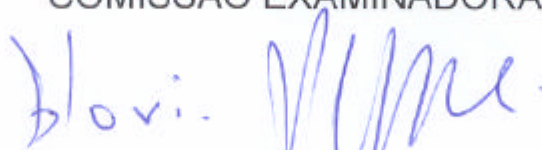
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**REAÇÕES DE HIDROSSELENAÇÃO REGIOSSELETIVA,
DISSELENAÇÃO E HIDRATAÇÃO DE ALQUINOS TERMINAIS COM
DISSELENETO DE DIFENILA PROMOVIDAS POR BROMETO DE
ÍNDIO(I) EM MEIO AQUOSO**

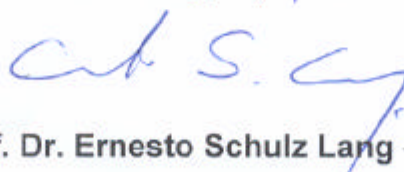
elaborada por
Liérson Borges de Castro

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Clovis Peppe (Orientador) - UFSM



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang - UFSM



Prof. Dr. Gilson Zeni - UFSM

Santa Maria, 23 de Fevereiro de 2007.

Esta dissertação é dedicada à minha família,
por todo suporte e incentivo depositados em mim.
Sem essa estrutura muito pouco seria possível.

À minha namorada Mel, presença constante em minha vida,
exemplo de dedicação, amizade, companheirismo e apoio.

Você me faz tão bem.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Clovis Peppe pelo paternalismo, lições, orientação e ensinamentos transmitidos. Muito obrigado!

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang por suas sugestões, pela amizade e por viabilizar essa etapa.

Ao Prof. Dr. Gilson Zeni por contribuir para a melhoria dessa dissertação, por sua amizade e pela disponibilidade.

À Mel e em extensão a sua família pela acolhedora convivência.

Aos amigos Rafael e Sailer pelo companheirismo ao longo destes 6 anos de química.

Ao Fabiano e a Lenice, mais que simples amigos, ajuda permanente a qualquer momento.

A amiga Paola, pela participação direta neste trabalho.

Aos demais amigos integrantes do LMI (Bárbara, Davi, Diego, Eliandro, Felipe, Gabriel, Gleison, Greice, Jaque, Milton) pelo companheirismo, auxílio, entretenimento e ambiente acolhedor construído por todos.

Aos ex-colegas, que levaram e deixaram aprendizados.

A turma do futebol pelas divertidas partidas, nas quais somente o Futebol sai ganhando por nossa decisão em sermos químicos.

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

Aos demais professores do Departamento de Química da UFSM que realmente contribuíram em minha formação.

Aos órgãos financiadores, CNPq, FAPERGS e CAPES, pelos auxílios concedidos.

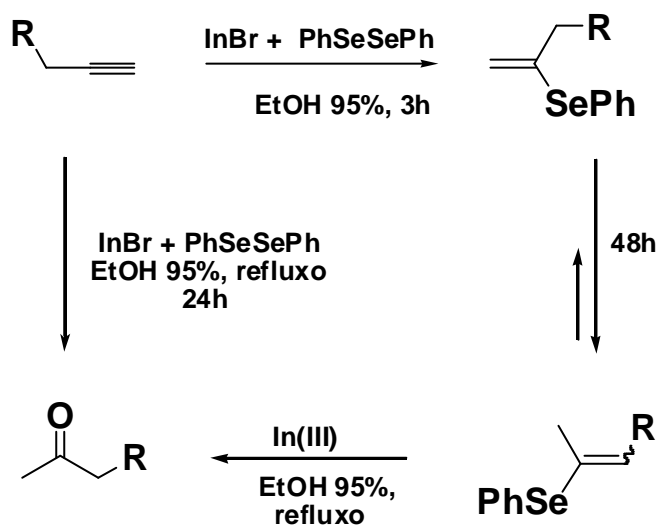
RESUMO

Título: Reações de Hidrosselenação Regiosseletiva, Disselenação e Hidratação de Alquinos Terminais com Disseleneto de Difenila Promovidas por Brometo de Índio(I) em Meio Aquoso

Autor: Liérson Borges de Castro

Orientador: Prof. Dr. Clovis Peppe

O selenolato de índio(III) obtido a partir de brometo de índio(I) e disseleneto de difenila, promove, alternativamente, a hidrosselenação regiosseletiva, a disselenação ou a hidratação de alquinos terminais, dependendo das condições experimentais empregadas. As reações são específicas para alquinos terminais, e nenhum produto é observado a partir de alquinos internos.



Palavras-chaves: selenolato de índio, hidrosselenação Markovnikov, disselenação, hidratação de alquinos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Santa Maria, 23 de Fevereiro de 2007

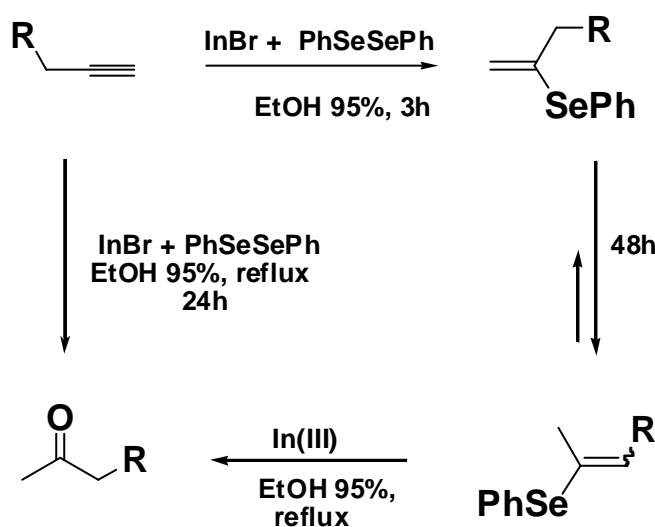
ABSTRACT

Title: **Indium(I) Bromide-Mediated Regioselective Markovnikov Hydroselenation, Diselenation and Hydration of Terminal Alkynes with Diphenyldiselenide in Aqueous Media**

Author: Liérson Borges de Castro

Academic Advisor: Prof. Dr. Clovis Peppe

The indium(III) selenolate obtained from indium(I) bromide and diphenyldiselenide promotes, alternatively, the regioselective Markovnikov hydroselenation, diselenation or hydration of terminal alkynes, depending on the experimental conditions. The reactions are specific for terminal alkynes, and no products were detected from internal alkynes.



Keywords: indium(III) selenolates, Markovnikov hydroselenation, diselenation, hydration of alkynes.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Master Dissertation in Chemistry
Santa Maria, February 23rd 2007

Índice

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Esquemas	xi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xv
CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos	01
CAPÍTULO 2: Revisão da Literatura	04
CAPÍTULO 3: Apresentação e Discussão dos Resultados	11
3.1. Selenolatos de Índio	12
3.2. Hidrosselenação de Alquinos	13
3.3. Disselenação de Fenilacetilenos	16
CAPÍTULO 4: Parte Experimental	19
4.1. Generalidades	20
4.2. Métodos de Caracterização dos Produtos	20
4.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	20
4.2.2. Espectrometria de Massas	21
4.2.3. Análise de Difração de Raios-X	21
4.2.4. Análise Elementar	21
4.3. Procedimentos Experimentais	21
4.3.1. Preparação de Brometo de Índio(I)	21
4.3.2. Preparação de Disseleneto de Difenila	22
4.3.3. Preparação de Diinos Terminais	23
4.3.4. Síntese do Composto $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$	24
4.3.5. Obtenção de Selenetos Vinílicos de Adição Markovnikov (2)	24
4.3.6. Isomerização de Selenetos Vinílicos 2 a 2'	26
4.3.7. InBr_3 Catalisando a Hidrólise de 2-Selenofenil-dec-1-eno	27
4.3.8. $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ Promovendo a Hidratação de Alquinos Terminais	28
4.3.9. $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ Promovendo a Hidratação de Diinos Terminais	29

4.3.10. InBr Catalisando a Disselenação de Fenilacetileno	30
4.3.11. Titulação de <i>n</i> -Butil-Lítio	31
CAPÍTULO 5: Considerações Finais e Conclusões	32
Apêndice	35
Referências Bibliográficas	54
Anexo	57

Lista de Esquemas

Esquema 1. Pd(OAc) ₂ catalisando a hidrosselenação de alquinos terminais	06
Esquema 2. Ciclo catalítico proposto para hidrosselenação via Paládio	07
Esquema 3. Hidrosselenação regioseletiva promovida por Platina	08
Esquema 4. Hidrosselenação de alquinos usando selenolatos de Alumínio	08
Esquema 5. Hidrosselenação de alquinóis	10
Esquema 6. Hidrólise de Br ₂ In(SePh)	12
Esquema 7. BrIn(SePh) ₂ promovendo a hidrosselenação e a hidratação de alquinos terminais	14
Esquema 8. Preparação de diinos terminais	15
Esquema 9. Hidratação de diinos com BrIn(SePh) ₂	16
Esquema 10. Hidratação do 5-cloro-pent-1-ino	16
Esquema 11. InBr catalisando a disselenação de fenilacetileno	17
Esquema 12. Hidrosselenação x disselenação de alquinos terminais	18

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura do complexo $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2$	13
Figura 2. Espectro de RMN ^1H do 2,12-Dimetil-tridecan-3,10-diino-2,12-diol	36
Figura 3. Espectro de RMN ^1H do 2,13-Dimetil-tetradecan-3,11-diino-2,13-diol	36
Figura 4. Espectro de RMN ^1H do 2,17-Dimetil-octadecan-3,15-diino-2,17-diol	37
Figura 5. Espectro de RMN ^1H do Nonan-1,8-diino (4a)	38
Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C do Nonan-1,8-diino (4a)	38
Figura 7. Espectro de RMN ^1H do Decan-1,9-diino (4b)	39
Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do Decan-1,9-diino (4b)	39
Figura 9. Espectro de RMN ^1H do Tetradecan-1,13-diino (4c)	40
Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C do Tetradecan-1,13-diino (4c)	40
Figura 11. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hex-1-eno (2a)	41
Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hex-1-eno (2a)	41
Figura 13. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hept-1-eno (2b)	42
Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hept-1-eno (2b)	42
Figura 15. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-dec-1-eno (2c)	43
Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-dec-1-eno (2c)	43
Figura 17. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hex-2-eno (2'a)	44
Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hex-2-eno (2'a)	44
Figura 19. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hept-2-eno (2'b)	45
Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hept-2-eno (2'b)	45
Figura 21. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-dec-2-eno (2'c)	46
Figura 22. Espectro de RMN ^1H da Heptan-2-ona (3b)	47
Figura 23. Espectro de RMN ^{13}C da Heptan-2-ona (3b)	47
Figura 24. Espectro de RMN ^1H da Decan-2-ona (3c)	48
Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C da Decan-2-ona (3c)	48
Figura 26. Espectro de RMN ^1H do 5-Selenofenil-pentan-2-ona (6)	49
Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C do 5-Selenofenil-pentan-2-ona (6)	49
Figura 28. Espectro de RMN ^1H da Nonan-2,8-diona (5a)	50
Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C da Nonan-2,8-diona (5a)	50
Figura 30. Espectro de RMN ^1H da Decan-2,9-diona (5b)	51
Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C da Decan-2,9-diona (5b)	51

Figura 32. Espectro de RMN ^1H da Tetradecan-2,13-diona (5c)	52
Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C da Tetradecan-2,13-diona (5c)	52
Figura 34. Espectro de RMN ^1H do (<i>E</i>)-1-Fenil-1,2-bis(selenofenil)-eteno (7)	53
Figura 35. Espectro de RMN ^{13}C do (<i>E</i>)-1-Fenil-1,2-bis(selenofenil)-eteno (7)	53

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resultados da hidrosselenação e hidratação de alquinos terminais	15
Tabela 2. Rendimentos da hidratação de diinos terminais com $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$	16
Tabela 3. InBr catalisando a disselenação de fenilacetileno	18

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

d – deslocamento químico

AcOH – ácido acético

bipy – 2,2'-dipiridil

BuLi – *n*-butil-lítio

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

C_{quat} – carbono quaternário

EDTA – ácido etilenodiaminotetracético

HMPA – hexametilfosforamida

J – constante de acoplamento

L – ligante

m – multiplete

MeCN – acetonitrila

MS – Espectrometria de Massas

m/z – razão (massa/carga)

P.F. – ponto de fusão

Ph – fenila (C₆H₅)

PhSeH – benzeno-selenol

ppm – parte por milhão

q – quarteto

qui – quinteto

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono treze

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

s – singleto

sex – sexteto

t – tripleto

td – triplo dubletos

THF – tetrahidrofurano

TMS – tetrametilsilano

UV – Ultra Violeta

CAPÍTULO 1. Introdução e Objetivos

1. Introdução e Objetivos

Índio (Z= 49) é um dos elementos menos estudados do grupo 13 da Tabela Periódica. Durante muitos anos, o interesse na química deste elemento resumiu-se no estudo da Química de Coordenação de compostos inorgânicos em seus três estados de oxidação, e também no estudo de alguns compostos organometálicos de índio(III), que eram utilizados como precursores na preparação de materiais semicondutores (III-V e III-VI).

Em 1988, Butsugan e colaboradores descreveram o acoplamento entre α -bromo-ésteres¹ e haletos alílicos² com compostos carbonílicos utilizando índio metálico para a formação de β -hidróxi-ésteres e álcoois homoalílicos, respectivamente. Estas reações podem ser perfeitamente conduzidas em meio aquoso, atendendo o crescente anseio por metodologias mais seguras do ponto de vista ambiental.

Rapidamente, a química de índio vem sendo desenvolvida. O elemento metálico tem sido empregado como eficiente agente redutor devido ao seu baixíssimo primeiro potencial de ionização (5,79 eV) diretamente comparável ao potencial de ionização de metais alcalinos. Sabe-se que compostos organo-índio são menos reativos que compostos alquil-lítio e reagentes de Grignard. Entretanto, o metal índio pode perfeitamente reagir com substratos orgânicos para gerar espécies organo-índio *in situ*, capazes de realizar reações específicas e diferentes das promovidas por outros organometálicos.

A associação com as vantagens do uso da água como solvente, contribuiu para o aumento do interesse em processos mediados por índio. Recentemente, sais de índio(III) estão sendo extensivamente empregados como ácidos de Lewis em inúmeras reações catalíticas³, conquistando um lugar importante no arsenal de reagentes utilizados em Química Preparativa.

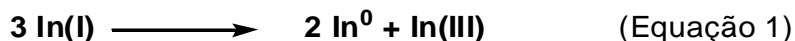
Apesar do grande interesse em aplicações de índio metálico e de sais de índio(III), a química de índio em seu mais baixo estado de oxidação (+I) permanece pouco investigada. As razões principais encontram-se na dificuldade de preparação

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

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

³ Frost, C. G.; Hartley, J. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, 1, 1.

destes compostos e também na instabilidade termodinâmica que os compostos de índio(I) apresentam em solução, perante a desproporção para índio metálico e índio(III)⁴.



Desenvolver a Química de Compostos de Índio(I) constitui um dos objetivos principais de nosso Laboratório. Trabalhos anteriormente elaborados por nosso grupo⁵, revelam que sais de índio(I) participam efetivamente de reações de inserção oxidativa em ligações calcogênio-calcogênio de dicalcogenetos orgânicos (RE-ER).



Motivados pelo grande interesse na Química de Calcogenetos Orgânicos por parte significativa dos membros do Departamento de Química desta Instituição, decidimos investigar sistematicamente a possibilidade de aplicar calcogenolatos de índio(III) na solução de problemas relacionados a régio e à estereoquímica de calcogenetos vinílicos. Este trabalho relata, especificamente, nossos estudos referentes à hidrosselenação direta de alcinos via selenolato de índio(III) obtido a partir de monobrometo de índio e disseleneto de difenila. Desta forma, objetiva-se elaborar um novo protocolo, explorando as potencialidades de monoaleto de índio atuarem como eficientes promotores de reações orgânicas.

⁴ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1999**.

⁵ Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, 1, 227.

CAPÍTULO 2. Revisão da Literatura

2. Revisão da Literatura

A preparação de olefinas funcionalizadas com rigoroso controle régio e estereoquímico é um aspecto de grande relevância em Síntese. Apesar de éteres e sulfetos vinílicos terem sido extensivamente empregados como intermediários em Síntese Orgânica, os análogos de selênio e telúrio, receberam atenção mais discreta. O desinteresse é provavelmente explicado pela instabilidade, toxicidade e odor desagradável apresentado por muitos desses compostos. Apenas a partir da segunda metade do século XX, os químicos intensificaram os estudos sobre a química de selenetos e teluretos vinílicos, movidos principalmente pelas diferenças de reatividade entre estes compostos e os análogos de enxofre.

O presente trabalho não pretende discutir todos os métodos e aspectos relacionados à formação e reatividade de selenetos vinílicos, uma vez que estes foram extensivamente revisados na literatura⁶. Discutiremos aqui, em maiores detalhes, o problema da reação de hidrosselenação Markovnikov em alquinos.

Há muitos protocolos eficientes para efetuar a reação de hidrosselenação de um alquino. Os principais métodos utilizam-se da adição de reagentes de selênio, nos quais o calcogênio atua como nucleófilo, eletrófilo e/ou radical. Todavia, existe apenas um limitado número de estudos concernentes à hidrosselenação direta de alquinos não funcionalizados, que possivelmente seja a rota mais óbvia para produzir um seleneto vinílico^{6a,7}.

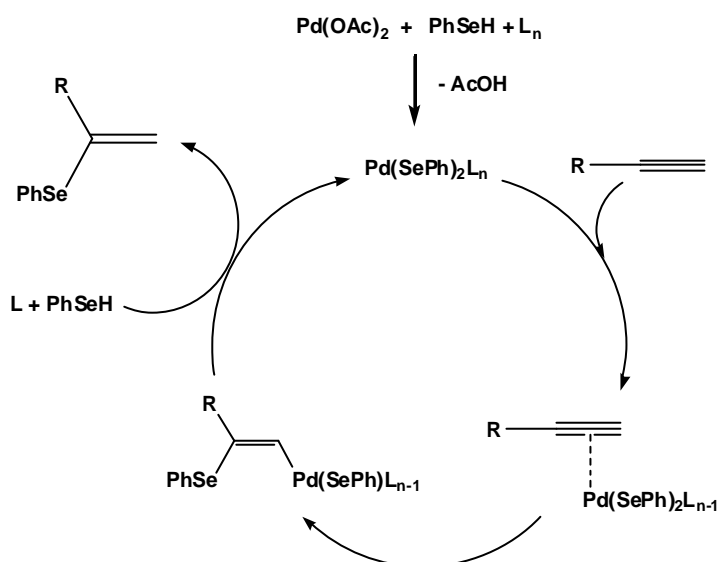
Os trabalhos pioneiros envolveram a adição de selenol à tripla ligação de alquinos produzindo, preferencialmente, o isômero *Z* de adição *anti*-Markovnikov. A reação é lenta à temperatura ambiente e torna-se mais rápida em temperaturas

⁶ (a) Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131. (b) Liotta, D. *Organoselenium Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1987**. (c) Comasseto, J.V.; Ling, W. L.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373. (d) Back, T. G. *Organoselenium Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1999**. (e) Wirth, T. *Organoselenium Chemistry – Modern Developments in Organic Synthesis. Top. Curr. Chem.* 208, Spring-Verlang, Heidelberg, **2000**.

⁷ (a) Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, 287. (b) Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M.; Batista, A. C. F. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9005. (c) Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M.; Lenardão, E. J.; Gianeti, T. R.; Hurtado, G. R. *Tetrahedron* **2001**, 57, 4271. (d) Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; de Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7921. (e) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1135.

elevadas, porém com perda total da estereosseletividade^{7a}. Adutos *anti*-Markovnikov também são obtidos a partir de selenolatos oriundos da redução de disseleneto de difenila com hidretos. Alternativamente, utilizou-se selenolatos metálicos de elementos do Grupo 13 da Tabela Periódica (Alumínio^{7b} e Índio^{7d}), catalisadores de Paládio⁸⁻⁹ e Platina¹⁰ na presença de selenol, para produzir regioseletivamente selenetos vinílicos de adição Markovnikov.

Reações de hidrosselenação regioseletiva de alquinos catalisadas por metais de transição foram introduzidas por Ogawa e colaboradores^{8a}. Acetato de paládio(II) (2 mol%) dissolvido em benzeno promove a hidrosselenação de oct-1-ino com benzeno-selenol. Este procedimento levou à formação de uma complexa mistura de 2-selenofenil-oct-1-eno (62%), 2,2-bis(selenofenil)-octano (13%), 2-selenofenil-oct-2-eno (7%, *E/Z* = 30/70) e 1-selenofenil-oct-1-eno (< 3%).



Esquema 1. Pd(OAc)₂ catalisando a hidrosselenação de alquinos terminais.

A reação ilustrada no Esquema 1, pode ser interpretada a partir da substituição do ligante acetato no paládio por fenilselenolato (PhSe⁻), gerando AcOH. A coordenação do alquino ao selenolato de paládio(II) e posterior adição dos

⁸ (a) Kuniasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K. I.; Ryu, I.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5525. (b) Kamiya, I.; Nishinaka, E.; Ogawa, A. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 696.

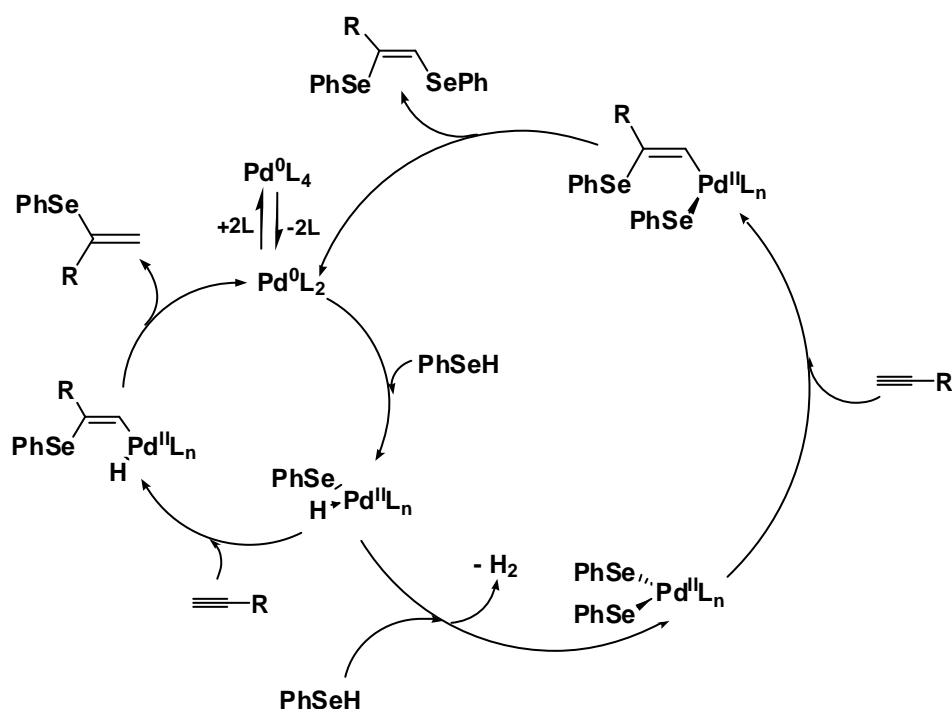
⁹ Ananikov, P. V.; Malyshev, A. D.; Beletskaya, P. I. *Russian J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1475.

¹⁰ Ananikov, P. V.; Malyshev, A. D.; Beletskaya, P. I.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, L. I. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162.

constituintes deste complexo na tripla ligação, produz o intermediário vinil-paládio, que mediante reação com PhSeH (ou AcOH) conduz ao produto de hidrosselenação e regenera o catalisador. Posteriormente, Ogawa re-estudou a mesma reação em piridina^{8b}, observando resultados essencialmente idênticos.

Mais recentemente, Ananikov e colaboradores⁹⁻¹⁰ estudaram a adição de PhSeH a alquinos catalisadas por paládio(0), e desvendaram o mecanismo ilustrado no Esquema 2. A etapa inicial corresponde a uma adição oxidativa do Pd(0) na ligação Se-H gerando o selenolato de paládio(II), que se coordena e adiciona-se ao alquino, para originar o derivado vinílico de paládio(II). Este sofre uma eliminação redutiva levando ao produto de hidrosselenação e regenerando o catalisador.

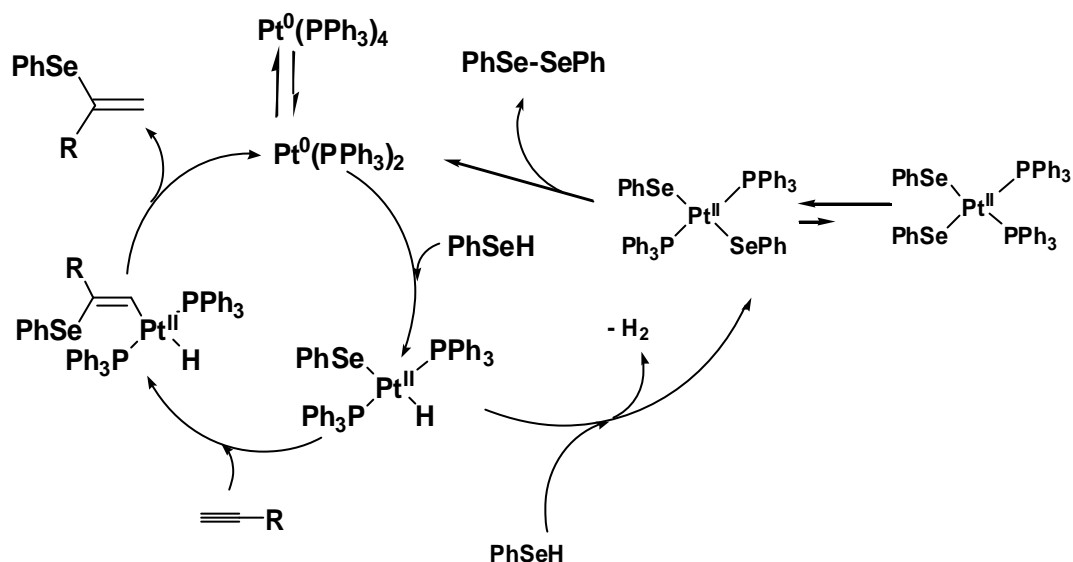
Nestas reações, observa-se a formação concomitante de um produto disselenado. Isto é interpretado através da formação paralela de um disselenolato de paládio(II), gerado da reação do hidreto de paládio(II) com PhSeH. Um segundo tipo de subproduto destas reações são os selenetos vinílicos de adição *anti*-Markovnikov, resultantes da reação direta do alquino e benzeno-selenol sem a mediação do catalisador.



Esquema 2. Ciclo catalítico proposto para hidrosselenação via Paládio.

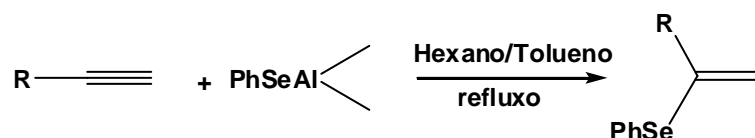
Rigorosa regioseletividade para o aduto Markovnikov é observada na reação de hidrosselenação de alquinos com benzeno-selenol catalisada por complexos de

platina(0)¹⁰. O ciclo catalítico é essencialmente análogo ao discutido acima para catalisadores de Pd(0). Nestas reações, disseleneto de difenila é o único subproduto observado, fato que atenua a eficiência do método, uma vez que não atende ao princípio de economia de átomos. O Esquema 3 resume as etapas destas reações, segundo propostas dos autores.



Esquema 3. Hidrosselenação regiosseletiva promovida por Platina.

Finalmente, hidrosselenação Markovnikov de alquinos pode ser obtida através de um selenolato de alumínio advindo da reação entre hidreto de di-*iso*-butilalumínio e disseleneto de difenila^{7b}. Nestas reações, contudo, há a necessidade de um grande excesso de alquino, e este fato diminui de forma significativa a importância deste protocolo.

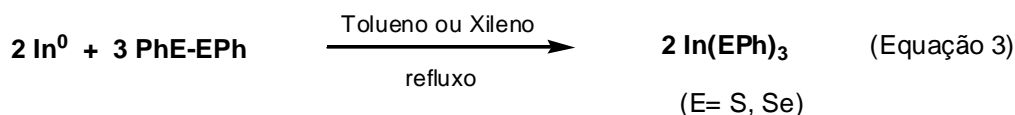


Esquema 4. Hidrosselenação de alquinos usando selenolatos de Alumínio.

Todos os métodos acima descritos sofrem limitações sérias. Entre as mais importantes, podem ser citadas: falta de rigorosa regiosseletividade

(hidrosselenação radicalar e via catalisadores de paládio); formação de subprodutos contendo selênio (catalisadores de paládio) ou necessidade de um grande excesso do alquino (selenolato de alumínio), que ferem o princípio da economia de átomos; a necessidade de reagentes sensíveis à oxidação e extremamente tóxicos como PhSeH (catalisadores de Pd e Pt); e sensíveis ao ar como hidretos de alquil alumínio. Por estas razões, é importante a busca de protocolos mais eficientes para a reação de hidrosselenação Markovnikov de alquinos.

Calcogenolatos de índio são reagentes potenciais para gerarem ligações carbono-calcogênio. Por muitos anos, o interesse na química destes compostos limitou-se ao seu emprego como precursores de materiais semicondutores do tipo In-E (onde E= calcogênio)¹¹. Tris-calcogenolatos de índio podem ser preparados através da oxidação do metal com dicalcogenetos em solventes de alto ponto de ebulição¹².



Uma rota alternativa para obtenção de calcogenolatos de índio é a inserção de monoaleto de índio (InX) em ligações calcogênio-calcogênio¹³. Os produtos destas reações, XIn(ER)₂ (onde X= halogênio, E= calcogênio), decompõem-se com facilidade quando expostos ao ar, especialmente os derivados de selênio. Apesar disto, vários estudos demonstraram a utilidade destes reagentes em várias transformações orgânicas¹⁴.

IIn(EPh)₂ (E= Se,Te), obtidos a partir do monoiodeto de índio e o respectivo dicalcogeneto, promovem a hidrocalcogenação de derivados de 2-alquin-1-ol, em meio anidro^{7d,15}. A reação conduz ao produto de hidrosselenação Markovnikov com

¹¹ Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.

¹² Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1045.

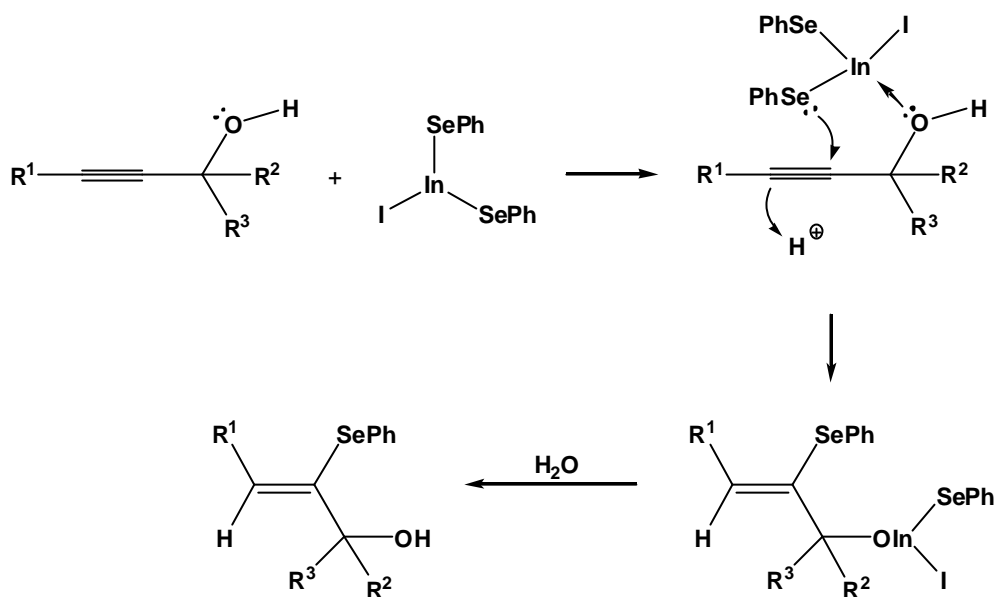
¹³ Tuck, D. G.; Peppe, C. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2798.

¹⁴ (a) Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org Lett.* **2003**, *5*, 1439. (b) Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793. (c) Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E. S.; Peppe, C. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 43. (d) Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4305. (e) Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 423.

¹⁵ Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.

rigoroso controle régio e estereoquímico, que corresponde a uma adição *anti* dos constituintes do calcogenol na ligação tripla.

O mecanismo sugerido à reação (Esquema 5), propõe a formação de um aduto, oriundo da coordenação do alquínol ao composto de índio, que promove a adição dos constituintes de PhSeH na tripla, estereosseletivamente, gerando produto Z de adição Markovnikov.



Esquema 5. Hidrosselenação de alquínóis (origem inter ou intra molecular do próton vinílico não determinada).

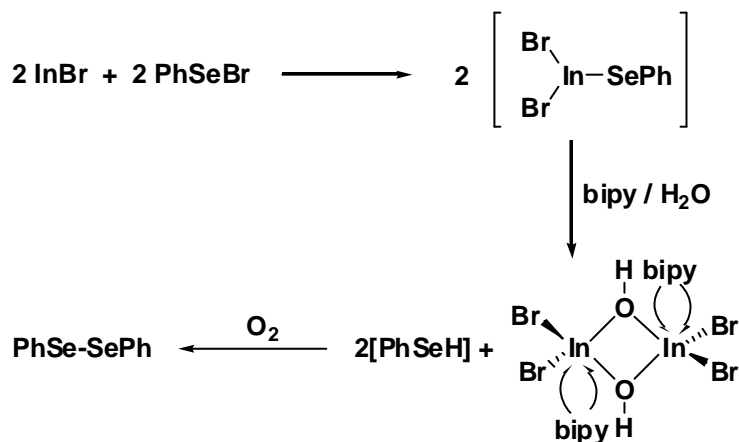
O selenolato de índio não apresentou qualquer sinal de reação com alquinos alifáticos em meio anidro, sugerindo a grande importância da coordenação do grupo hidroxila ao composto metálico para o desencadeamento da reação. Nesta dissertação, descreve-se os recentes esforços para a racionalização deste problema, que culminaram num novo método seqüencial de hidrosselenação seguido de hidratação de alquinos para as correspondentes metil-cetonas com disseleneto de difenila mediado por monobrometo de índio em meio-aquoso.

CAPÍTULO 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

3.1. Selenolatos de Índio:

Compostos $X\text{In}(\text{SePh})_2$ (onde $X = \text{Br}; \text{I}$), preparados a partir do haleto metálico (InX) e disseleneto de difenila (PhSe-SePh) em diferentes solventes (THF, MeCN ou CH_2Cl_2) hidrolisam, liberando selenol. Em vista desta observação, preparou-se uma solução de $\text{Br}_2\text{In}(\text{SePh})$, a partir de quantidades equimolares (1 mmol) de InBr e PhSeBr em THF e sob atmosfera de N_2 . Adicionou-se a esta solução, sequencialmente, um equivalente molar de 2,2'-dipiridil dissolvido em THF e água (5 mmol). Esta solução foi exposta ao ar posteriormente. Este procedimento resultou na lenta deposição de cristais incolores (42 mg, 0,05 mmol, 10%) de $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$ (Esquema 6). Benzeno-selenol não pôde ser isolado nestas condições, devido sua completa oxidação a disseleneto de difenila.



Esquema 6. Hidrólise de $\text{Br}_2\text{In}(\text{SePh})$.

$[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$ foi caracterizado por difração de raios-X¹⁶. O complexo, no estado sólido, apresenta-se na forma de um dímero centro-simétrico. A dimerização ocorre através do átomo de oxigênio da hidroxila, conduzindo à formação de um anel planar de quatro membros (In_2O_2).

¹⁶ Informações Eletrônicas Suplementares disponíveis: Dados cristalográficos para o composto $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$: CCDC N° 279659.

Dois átomos de bromo e um ligante bidentado 2,2'-dipiridil completam a esfera de coordenação de cada átomo metálico hexacoordenado. O arranjo geométrico em torno de cada átomo de índio é um octaedro distorcido, onde ligantes de mesma natureza guardam entre si uma relação *cis*. As moléculas de THF (solvato) estão dispersas no retículo cristalino e não apresentam qualquer interação com o complexo de índio.

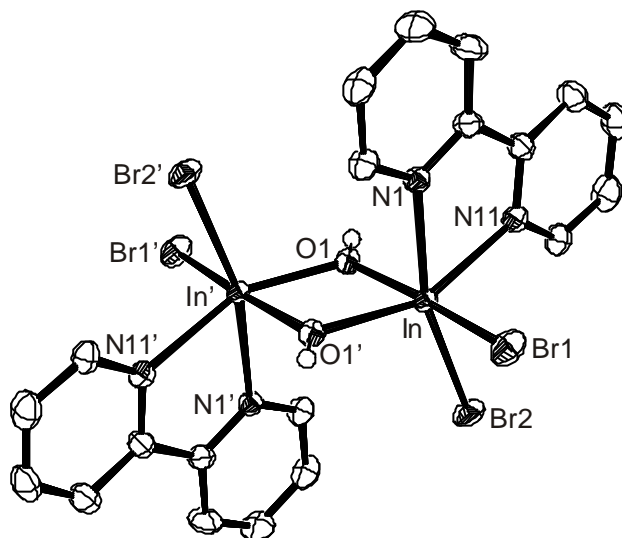


Figura 1. Estrutura do complexo $[Br_2InOH(bipy)]_2$ (THF solvato omitidos).

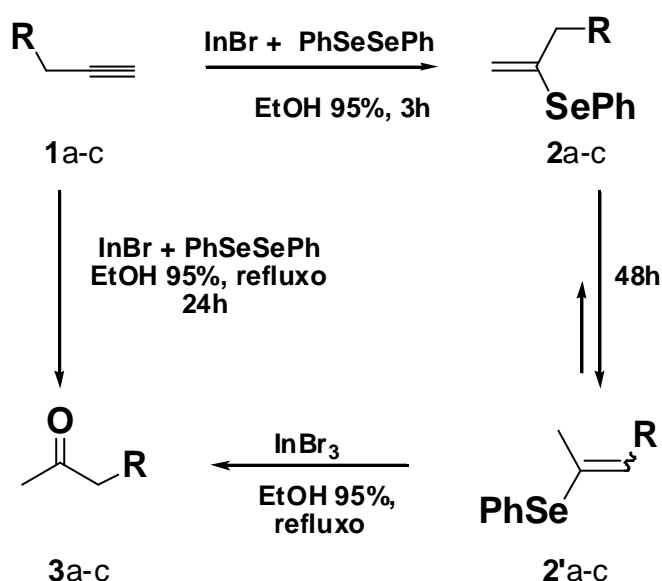
$[Br_2InOH(bipy)]_2 \cdot 4THF$ transforma-se em um pó amorfo, quando seco sob vácuo. Análises elementares de Bromo e Índio deste pó revelaram perda de parte do THF presente nos cristais. Os resultados obtidos nas determinações de Bromo e Índio sugerem, após secagem, a fórmula mínima $Br_2InOH(bipy) \cdot THF$ [Valor calculado para Br: 30,8% (encontrado 30,7%), para In: 22,1% (encontrado 21,9%)]. Após a remoção dos cristais que se depositaram no frasco reacional durante um período de 24 horas, a solução remanescente foi partilhada em CH_2Cl_2 e água. O resíduo obtido da fase orgânica foi submetido a uma separação cromatográfica por coluna, resultando no isolamento de 0,15 mmol (30%) do disseleneto de difenila (P.F. encontrado: 60 °C, Literatura: 61-63 °C).

3.2. Hidrosselenação de Alquinos:

$Br_2In(SePh)$ ou $BrIn(SePh)_2$, preparados em THF e CH_2Cl_2 anidros, não reagem com alquinos terminais, mesmo após prolongado tempo de contato. Porém,

quando $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$, é gerado em etanol aquoso (95%) e na completa ausência de oxigênio, o produto de hidrosselenação Markovnikov (**2**) (Esquema 7) é formado após três horas de reação à temperatura ambiente.

Os compostos (**2**) podem ser perfeitamente isolados e purificados por meio de coluna cromatográfica em sílica gel e hexano. Entretanto, ao estender o tempo reacional, observa-se a isomerização de (**2**) ao seleneto vinílico interno (**2'**). Esta mesma isomerização ocorre lentamente em CHCl_3 , completando-se após uma semana à temperatura ambiente.



Esquema 7. $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ promovendo a hidrosselenação e a hidratação de alquinos terminais (a, $\text{R} = {}^n\text{C}_3\text{H}_7$; b, $\text{R} = {}^n\text{C}_4\text{H}_9$; c, $\text{R} = {}^n\text{C}_7\text{H}_{15}$).

Os selenetos vinílicos (**2**), recentemente preparados, são hidrolisados para as correspondentes metil-cetonas (**3**), na presença de quantia equimolar de tribrometo de índio, em etanol aquoso e refluxo por 24 horas. Alternativamente, as cetonas (**3**) foram obtidas diretamente dos alquinos (**1**) quando refluxados (24 horas), em etanol aquoso, na presença de $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$. Os produtos isolados são derivados de reações seqüenciais promovidas por disseleneto de difenila e InBr que transformam o alquino (**1**) nos selenetos vinílicos (**2** e **2'**), que finalmente são transformados pelo sal de índio(III) nas cetonas (**3**).

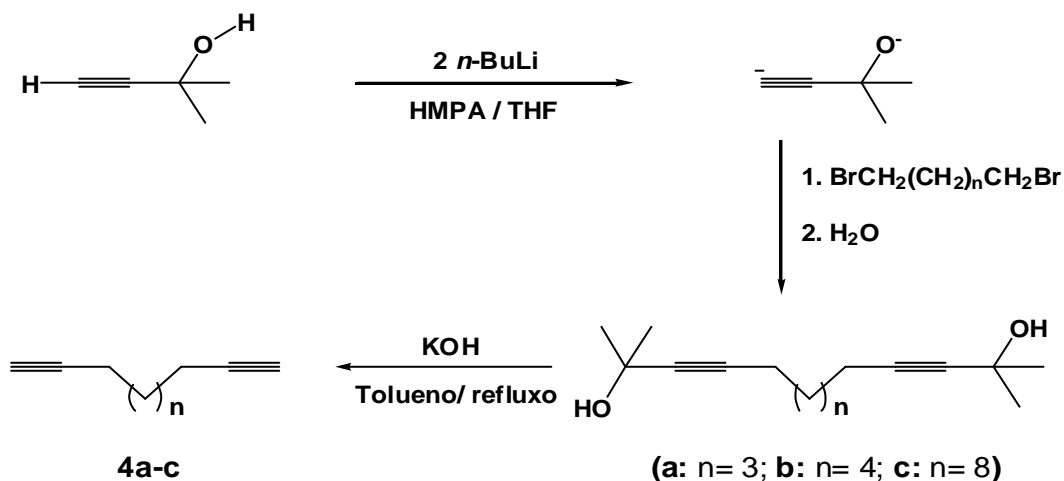
As reações seqüenciais são específicas para alquinos terminais, uma vez que, a partir de alquinos internos (oct-4-ino, 1-fenil-hex-1-ino) nenhum produto foi detectado. A Tabela 1 resume os resultados obtidos nestas reações.

Tabela 1. Resultados da hidrosselenação e hidratação de alquinos terminais.

	a	b	c
R	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅
2 (%)	70	80	80
2' (%)	68 ^a	100 ^b	100 ^b
3 (%)	-	82	90

^a isolado, ^b determinado por RMN em CDCl₃ após 7 dias.

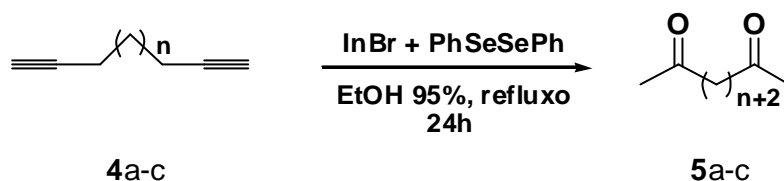
Estes resultados, além de constituírem um método de hidrosselenação Markovnikov de alcinos, também oferecem um novo protocolo para hidratação de alquinos terminais, com a vantagem de utilizar condições mais brandas quando comparado a métodos já existentes¹⁷.



Esquema 8. Preparação de diinos terminais.

Os diinos (**4a-c**) que foram preparados de acordo com o Esquema 8 podem, perfeitamente, serem transformados nas correspondentes dicetonas (**5**) pela ação de dois equivalentes de BrIn(SePh)₂ (Esquema 9).

¹⁷ Budde, W. L.; Dessy, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3964.



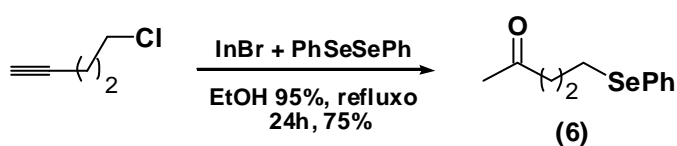
Esquema 9. Hidratação de diinos com $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$.

As reações, certamente, são intermediadas pelos selenetos vinílicos obtidos da hidrosselenação das duas ligações triplas do diino, que após hidrólise formam as dicetonas correspondentes em rendimentos descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimentos da hidratação de diinos terminais com $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$.

	a	b	c
$n=$	3	4	8
5 (%)	70	92	90

O selenolato de índio(III), obtido a partir do InBr e PhSe-SePh , ao reagir com 5-cloro-pent-1-ino, produz 5-selenofenil-pentan-2-ona (**6**) (Esquema 10). Isto pode ser racionalizado em termos da hidratação da tripla ligação, seguida do deslocamento nucleofílico do cloreto pelo selenolato de índio.



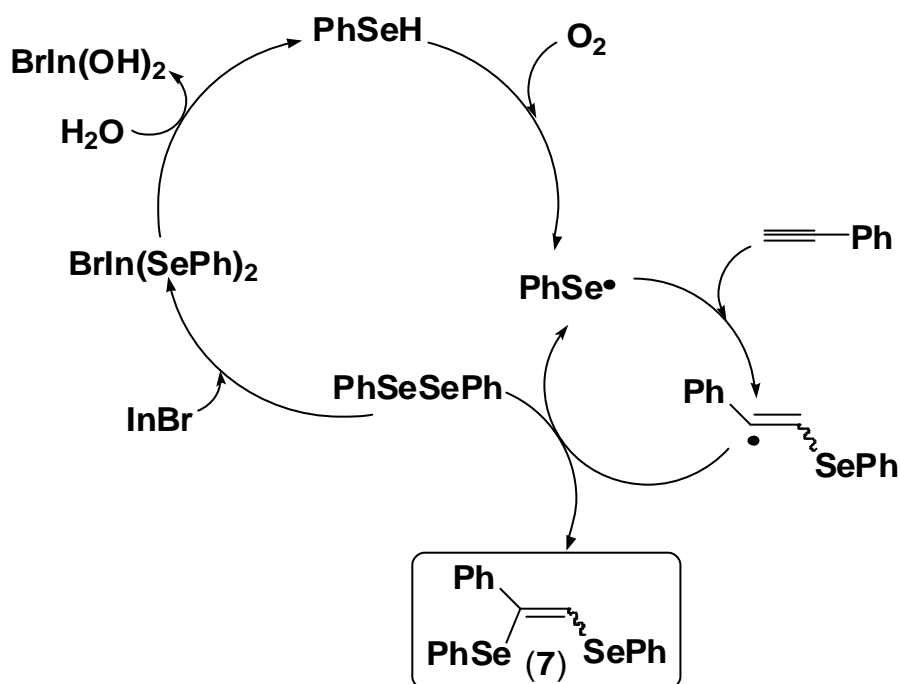
Esquema 10. Hidratação do 5-cloro-pent-1-ino.

3.3. Disselenação de Fenilacetileno:

Fenilacetileno comporta-se de uma forma distinta aos demais alcinos discutidos frente a $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$. A reação de quantidades equimolares destes compostos, em etanol aquoso e à temperatura ambiente, produz 20% de uma mistura 9:1(*E:Z*) de 1-fenil-1,2-bis(selenofenil)-eteno (**7**). Estes foram obtidos anteriormente, a partir de disseleneto de difenila sob condições em que o radical

benzeno-selanil foi produzido (UV)¹⁸. Visto que este radical também é gerado pela exposição de benzeno-selenol a O₂¹⁹ e possuindo o conhecimento que fenilselenolatos de índio são facilmente hidrolisados, produzindo benzeno-selenol, realizou-se a reação de fenilacetileno com disseleneto de difenila na presença de quantias catalíticas de InBr e sob atmosfera ambiente.

Propõe-se que a disselenação do fenilacetileno ocorra através do mecanismo abaixo (Esquema 11).



Esquema 11. InBr catalisando a disselenação de fenilacetileno.

Sugere-se, primeiramente, a formação do selenolato de índio. Este, na presença de água, é hidrolisado liberando benzeno-selenol. O benzeno-selenol por sua vez, é oxidado pelo O₂ atmosférico, gerando a espécie radicalar (PhSe•), responsável pelo desencadear do ciclo catalítico, no qual o disseleneto de difenila atua abastecendo a espécie radicalar.

¹⁸ Ogawa, A.; Yokoyama, H.; Yokoyama, K.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5721.

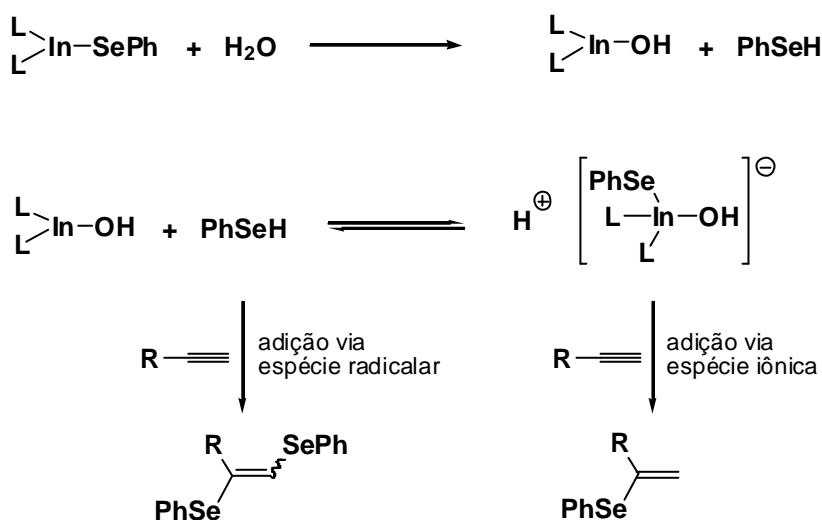
¹⁹ (a) Masawaki, T.; Ogawa, A.; Uchida, Y.; Kambe, N.; Miyoshi, N.; Sonoda, N. *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 115. (b) Masawaki, T.; Ogawa, A.; Kambe, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 119.

Os experimentos correspondentes à Tabela 3 referem-se à otimização da reação em termos da quantidade de catalisador, mantendo-se os demais parâmetros reacionais (4 horas de refluxo em etanol 95%) constantes.

Tabela 3. InBr catalisando a disselenação de fenilacetileno.

InBr (catalítico)	Rendimento de (7)
5 mol%	58%
10 mol%	80%
20 mol%	53%

A reatividade de $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ frente a alquinos em meio aquoso pode ser entendida em termos da seqüência de reações descritas no Esquema 12. Nele, propõe-se que o equilíbrio reacional entre a espécie de índio(III) e o benzeno-selenol, gerados pela hidrólise, é o processo-chave que governa a natureza dos produtos.



Esquema 12. Hidrosselenação x disselenação de alquinos terminais.

Observa-se que alcinos alifáticos, incapazes de gerarem espécies radicalares estáveis, reagem via rota iônica, formando o produto de hidrosselenação Markovnikov, enquanto fenilacetileno, capaz de gerar espécie radicalar estável, produz o aduto disselenado, segundo rota radicalar.

CAPÍTULO 4. Parte Experimental

4. Parte Experimental

4.1. Generalidades:

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho, foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura²⁰. Os compostos sintetizados foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando sílica gel Merck (230-400 mesh). Avaliação preliminar de pureza foi realizada através de cromatografia de camada delgada (CCD) e, posteriormente, confirmada por métodos espectroscópicos. Para CCD foram utilizadas placas cromatográficas comerciais de sílica-gel GF Merck, bem como placas preparadas no laboratório utilizando placas de vidro de 0,5 mm de espessura, 300 mg de sílica e 1 mL de água deionizada por placa. Para visualização, as placas foram reveladas em luz ultravioleta, vapor de iodo e solução de vanilina/ácido sulfúrico.

4.2. Métodos de Caracterização dos Produtos:

Os produtos sintetizados foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^{13}C), Espectrometria de Massas e, no caso específico do composto $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$, utilizou-se Difração de raios-X.

4.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear:

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram registrados em espectrômetros Bruker DPX, que operam em frequência de 200 MHz e 400 MHz (^1H); e 100 MHz (^{13}C), localizados no Departamento de Química - UFSM. Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em ppm (parte por milhão) em relação ao pico residual do tetrametilsilano (TMS), $\delta = 0,0$ ppm, para os espectros de hidrogênio; e em relação ao pico central do clorofórmio deuterado (CDCl_3), $\delta = 77,0$ ppm, no caso dos espectros de carbono. Entre parênteses, podem ser visualizados a multiplicidade, o

²⁰ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press, Grã-Bretanha, **1988**.

número de hidrogênios deduzidos a partir da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

4.2.2. Espectrometria de Massas:

Os espectros de massas foram uma cortesia do NAPO/UFMS e foram obtidos em espectrômetro HP 6890 GC acoplado a cromatógrafo gasoso, operando a 70 eV.

4.2.3. Análise de Difração de Raios-X:

A coleta de dados referentes ao cristal $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$ foi realizada em um Difratorômetro Bruker Smart CCD. A determinação e o refinamento estrutural foram feitos através de método direto usando SHELXS-97²¹. O cálculo estrutural foi uma gentileza do Prof. Dr. Ernesto S. Lang. Dados cristalográficos suplementares encontram-se depositados em CCDC sob o N° 279659.

4.2.4. Análise Elementar:

A determinação da fórmula mínima de $\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})$ foi realizada por Análises Elementares de Bromo e Índio. A quantia de Bromo presente na amostra foi determinada através do método de Volhard. Índio foi determinado por titulação de retorno do excesso de EDTA, usando nitrato de tório(IV).

4.3. Procedimentos Experimentais:

4.3.1. Preparação do Brometo de Índio(I):²²

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

²¹ Sheldrick, G. M. SHELXS-97, Programa para solução e refinamento de estruturas cristalinas, University of Göttingen, **1997**.

²² Contreras, J. D. Ph. D. Thesis, Simon Fraser, **1974**.



Inicialmente, funde-se o metal em um balão sob atmosfera totalmente inerte de gás nitrogênio. Após todo índio ter sido fundido, passa-se um fluxo de nitrogênio por um borbulhador contendo bromo líquido, que será arreado até o reator. O brometo de índio(III) formado sublima nas paredes do balão. Após ter sido completada a reação, remove-se o brometo de índio(III) do recipiente, transferindo-o para uma ampola de vidro. Todo o manuseio do brometo de índio(III) deve ser feito sob atmosfera inerte, pois o mesmo é higroscópico.

Na segunda etapa, adiciona-se à ampola 2 equivalentes molares de índio metálico. A ampola é então selada sob vácuo e levada a um forno com temperatura superior a 450 °C por 24 horas. A reação é quantitativa, convertendo todo o brometo de índio(III) em brometo de índio(I).

4.3.2. Preparação do Disseleneto de Difenila:²³

Em balão de três bocas, sob atmosfera de nitrogênio, equipado com condensador, agitação magnética e funil de adição, coloca-se 0,110 mol de magnésio elementar (2,673 gramas), cristais de iodo e éter etílico anidro (10 mL). Em seguida, adiciona-se lentamente 0,100 mol de bromobenzeno (15,7 gramas) diluído em éter etílico (50 mL), por meio de um funil de adição de líquidos. Após o consumo total do magnésio, o funil de adição de líquidos é substituído por um funil de adição de sólidos. Através deste, adiciona-se 0,100 mol de selênio elementar (7,9 gramas), em pequenas porções, durante um período de 30 minutos. Deixa-se mais uma hora sob agitação. Posteriormente, o balão é envolvido por um banho de gelo e adiciona-se solução saturada de cloreto de amônio até neutralização. O sistema permanece em repouso até a completa oxidação para disseleneto de difenila. Extrai-se com éter etílico (3 x 100 mL). Seca-se com sulfato de sódio e evapora-se o solvente. Recristaliza-se em etanol.

Rendimento: 80%

Ponto de Fusão: 61-63 °C.

²³ Betagel, O.; Seibert, H. *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 815.

4.3.3. Preparação de Diinos Terminais:²⁴

A síntese de diinos terminais envolve duas etapas.

1^a Etapa: usando um balão de 2 bocas, adiciona-se THF anidro (25 mL) e em seguida 2-metil-3-butin-2-ol (10 mmol). Resfria-se o sistema com banho de gelo e lentamente goteja-se *n*-BuLi (20 mmol), previamente titulado. Junto a este, é adicionado HMPA (0,6 mL/mmol do álcool propargílico). Ocorrida a dupla desprotonação do álcool propargílico, é adicionado o correspondente dibromoalcano (5 mmol). A reação é mantida durante toda noite. Na manhã seguinte, interrompe-se a reação com NH₄Cl e NH₄OH. A fase aquosa é extraída com acetato de etila (3 x 50 mL), a fase orgânica resultante é seca com sulfato de sódio. O produto é posteriormente purificado e caracterizado por RMN de ¹H. Rendimentos: 60–70%.

2,12-Dimetil-tridecan-3,10-diino-2,12-diol (60%): RMN ¹H (CDCl₃): δ= 2,63 (s, 2H); 2,09 (t, *J*= 6,4Hz, 4H); 1,47 (m, 6H); 1,37 (s, 12H).

2,13-Dimetil-tetradecan-3,11-diino-2,13-diol (66%): RMN ¹H (CDCl₃): δ= 2,29 (s, 2H); 2,08 (t, *J*= 6,8 Hz, 4H); 1,40 (s, broad, 16H); 1,30 (s, 4H).

2,17-Dimetil-octadecan-3,15-diino-2,17-diol (70%): RMN ¹H (CDCl₃): δ= 2,08 (t, *J*= 6,8 Hz, 4H); 1,81 (s, 2H); 1,41 (s, 16 H); 1,20 (s, 12H).

2^a Etapa: corresponde à deacetonalização dos álcoois obtidos na 1^a Etapa. Em balão de 2 bocas, adiciona-se tolueno seco (2 mL/mmol), o diino-diol (5 mmol) e hidróxido de potássio (12 mmol). Submete-se o sistema a refluxo sob atmosfera de nitrogênio. O término da reação é verificado através de cromatografia em camada delgada. Interrompe-se a reação com água deionizada e extrai-se com acetato de etila (3 x 25 mL). A fase orgânica é seca com sulfato de sódio. O produto é purificado por destilação fracionada [forno horizontal (**4a**), trompa d'água (**4b**), bomba de vácuo (**4c**)] e caracterizado por RMN de ¹H e ¹³C. Rendimentos de 50-55%.

²⁴ Adaptado: Brandsma, L. *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, New York, 1988.

Nonan-1,8-diino, **4a**: RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 2,12$ (td, $^3J = 2,6\text{Hz}$, $^4J = 6,4\text{Hz}$, 4H); 1,86 (t, $J = 2,6\text{Hz}$, 2H); 1,46 (m, 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 84,37$; 68,27; 27,93; 27,81; 18,27.

Decan-1,9-diino, **4b**: RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 2,12$ (td, $^3J = 2,6\text{Hz}$, $^4J = 6,8\text{Hz}$, 4H); 1,88 (t, $J = 2,6\text{Hz}$, 2H); 1,47 (m, 4H); 1,37 (m, 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 84,49$; 68,15; 28,24; 28,13; 18,28.

Tetradecan-1,13-diino, **4c**: RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 2,10$ (td, $^3J = 2,6\text{Hz}$, $^4J = 7\text{Hz}$, 4H); 1,86 (t, $J = 2,6\text{Hz}$, 2H); 1,37 (m, 8H); 1,20 (s, 8H). RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 84,75$; 68,02; 29,40; 29,01; 28,72; 28,47; 18,38.

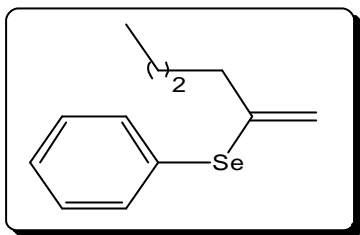
4.3.4. Síntese do Composto $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$:

Em um balão de duas bocas, prepara-se uma solução de $\text{Br}_2\text{In}(\text{SePh})$ gerado *in situ*, a partir da mistura equimolar de brometo de índio e brometo de fenil-selenenila (1 mmol) em THF seco (20 mL), sob atmosfera de nitrogênio. Adiciona-se um equivalente de 2,2'-dipiridil dissolvido em THF. Posteriormente abre-se o sistema ao ar. Pequenos cristais incolores (42 mg, 0,05 mmol, 10%) são obtidos e encaminhados à análise por difração de Raios X. Estes cristais são secos sob vácuo, resultando num sólido amorfo de fórmula mínima $\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy}) \cdot \text{THF}$ [Valor calculado para Br: 30,8% (encontrado 30,7%), para In: 22,1% (encontrado 21,9%)].

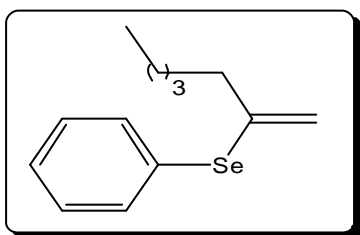
4.3.5. Obtenção de Selenetos Vinílicos de Adição Markovnikov (2):

Em tubo Schlenck, contendo 2 mL de etanol 95%, previamente refluxado para completa desoxigenação, adiciona-se disseleneto de difenila (1 mmol) e brometo de índio (1 mmol), à temperatura ambiente. O sistema é mantido em constante agitação durante 15-30 minutos até o total consumo do InBr sólido, e formação do $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$. O alquino é adicionado à solução, e o progresso da mesma é acompanhado por cromatografia em camada delgada. Após 3 horas, interrompe-se a reação com água destilada e extrai-se a fase aquosa com acetato de etila (3x 15 mL). Seca-se a fase orgânica com sulfato de sódio e evapora-se o solvente no vácuo. O produto é purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel usando

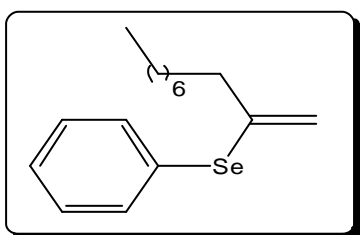
hexano como eluente. Rendimentos e dados espectroscópicos para os produtos **2a-c** são descritos a seguir:



2-Selenofenil-hex-1-eno, 2a. Rendimento: 70%. RMN ^1H (CDCl_3): δ = 7,46 (m, 2H); 7,19 (m, 3H); 5,40 (s, 1H); 5,02 (s, 1H); 2,20 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 1,43 (qui, J = 7,2 Hz, 2H); 1,22 (sex, J = 7,2 Hz, 2H); 0,79 (t, J = 7,2 Hz, 3H). RMN ^{13}C e DEPT-135 (CDCl_3): δ = 143,44 (C_{quat}); 134,66 (CH); 129,11 (CH); 129,06 (C_{quat}); 127,63 (CH); 116,05 (=CH₂); 38,01 (CH₂); 30,82 (CH₂); 21,88 (CH₂); 13,79 (CH₃).



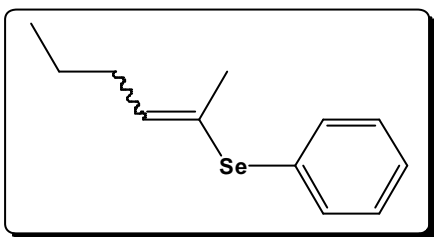
2-Selenofenil-hept-1-eno, 2b. Rendimento: 80%. RMN ^1H (CDCl_3): δ = 7,47 (m, 2H); 7,22 (m, 3H); 5,41 (s, 1H); 5,03 (s, 1H); 2,20 (t, J = 7,3 Hz, 2H); 1,46 (qui, J = 7,3 Hz, 2H); 1,20 (m, 4H); 0,80 (t, J = 7,1 Hz, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ = 143,52; 134,68; 129,13; 129,09; 127,67; 116,13; 38,31; 31,01; 28,37; 22,39; 14,00.



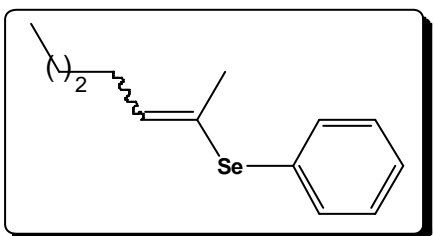
2-Selenofenil-dec-1-eno, 2c. Rendimento: 80%. RMN ^1H (CDCl_3): δ = 7,55 (m, 2H); 7,28 (m, 3H); 5,48 (s, 1H); 5,10 (s, 1H); 2,27 (t, J = 7,3 Hz, 2H); 1,52 (qui, J = 7,3 Hz, 2H); 1,25 (s, 10H); 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H). RMN ^{13}C e DEPT-135 (CDCl_3): δ = 143,50 (C_{quat}); 134,67 (CH); 129,13 (CH); 129,13 (CH); 129,04 (C_{quat}); 127,65 (CH); 116,07 (=CH₂); 38,32 (CH₂); 31,83 (CH₂); 29,32 (CH₂); 28,81 (CH₂); 28,67 (CH₂); 22,64 (CH₂); 14,09 (CH₃).

4.3.6. Isomerização de Selenetos Vinílicos **2** a **2'**:

Selenetos vinílicos (**2'**) são obtidos no mesmo pote reacional a partir de (**2**), ao estender-se a reação por um tempo superior a 6 horas, à temperatura ambiente. Após este período, observa-se por CCD, a formação de uma mistura de isômeros do seleneto vinílico interno (*Z+E*) de difícil separação. Paralelamente verificou-se que a formação dos isômeros também ocorria em CDCl_3 após um período de 48-168 horas. A mistura diastereomérica (1,4:1,0) de *Z:E* foi determinada por espectroscopia de RMN ^1H em solução de CDCl_3 .

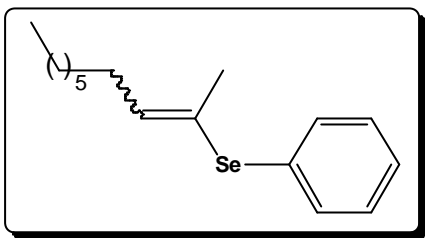


(Z + E)-2-Selenofenil-hex-2-eno, 2'a. RMN ^1H (CDCl_3): δ = 7,38 (m, 2H); 7,16 (m, 3H); 5,89 (t, J = 7,2Hz, 0,4H); 5,71 (t, J = 7,2 Hz, 0,6H); 2,17 (q, J = 7,2 Hz, 1,2H); 2,01 (q, J = 7,2 Hz, 0,8H); 1,92 (s, 3H); 1,36 (sex, J = 7,3 Hz, 2H); 0,86 (t, J =7,3 Hz, 1,8H); 0,85 (t, J = 7,3 Hz, 1,2H). RMN ^{13}C e DEPT-135 (CDCl_3): δ = 137,46 (CH); 134,67 (CH); 133,08 (CH); 132,55 (CH); 130,56 (C_{quat}); 129,75 (C_{quat}); 128,99 (CH); 128,91 (CH); 127,43 (C_{quat}); 126,80 (CH); 126,77 (CH); 125,69 (C_{quat}); 33,90 (CH_2); 31,54 (CH_2); 26,47 (CH_3); 22,58 (CH_2); 22,40 (CH_3); 19,98 (CH_2); 13,78 (CH_3); 13,70 (CH_3). MS (70 eV, EI para ^{80}Se): m/z (%): 240 (M, 24, 40); 157 (17, 10); 130 (9, 64); 116 (100, 4); 55 (87, 100).



(Z + E)-2-Selenofenil-hept-2-eno, 2'b. RMN ^1H (CDCl_3): δ = 7,38 (m, 2H); 7,16 (m, 3H); 5,89 (t, J = 7,3 Hz, 0,4H); 5,71 (t, J = 7,0 Hz, 0,6H); 2,19 (q, J = 6,7 Hz, 1,2H); 2,03 (q, J = 7,3 Hz, 0,8H); 1,92 (s, 3H); 1,28 (m, 4H); 0,83 (t, J = 7,0 Hz, 3H). RMN ^{13}C e DEPT-135 (CDCl_3): δ = 137,78 (CH); 134,92 (CH); 133,12 (CH); 132,56 (CH); 130,62 (C_{quat}); 129,80 (C_{quat}); 129,03 (CH); 128,95 (CH); 127,25 (C_{quat}); 126,83 (CH);

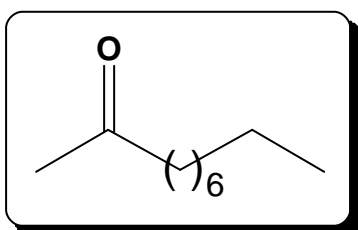
126,79 (CH); 125,48 (C_{quat}); 31,61 (CH₂); 31,57 (CH₂); 31,39 (CH₂); 29,27 (CH₂); 26,50 (CH₃); 22,33 (CH₂); 22,30 (CH₂); 19,99 (CH₃); 13,97 (CH₃); 13,92 (CH₃).



(Z + E)-2-Selenofenil-dec-2-eno, 2'c. RMN ¹H (CDCl₃): δ= 7,38 (m, 2H); 7,16 (m, 3H); 5,89 (t, *J*= 7,3 Hz, 0,4H); 5,71 (t, *J*= 7,1 Hz, 0,6H); 2,18 (q, *J*= 7,1 Hz, 1,2H); 2,03 (q, *J*= 7,3 Hz, 0,8H); 1,92 (s, 3H); 1,32 (qui, *J*= 7,3 Hz, 2H); 1,21 (m, 8H); 0,81 (t, *J*= 7,3 Hz, 1,2H); 0,80 (t, *J*= 7,3 Hz, 1,8H).

4.3.7. InBr₃ Catalisando a Hidrólise de 2-Selenofenil-dec-1-eno:

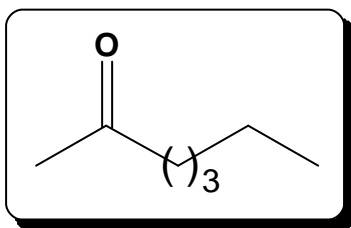
Em um balão de 10 mL, dissolve-se 1mmol de 2-Selenofenil-dec-1-eno em 5 mL de etanol aquoso (95%). A esta solução adiciona-se 1mmol de InBr₃, e inicializa-se um refluxo por 24 horas sob atmosfera de N₂. Após este período, a reação é resfriada à temperatura ambiente, interrompida com água (10 mL) e extraída com CH₂Cl₂ (2 x 15 mL). Seca-se a fase orgânica com sulfato de sódio, evapora-se o solvente no vácuo. O resíduo é purificado via coluna cromatográfica em sílica gel, usando como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila (80:20 v/v). Após isolamento, o produto é caracterizado por análise espectroscópica.



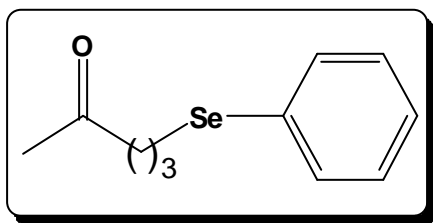
Decan-2-ona, 3c. Rendimento: 85%. RMN ¹H (CDCl₃): δ= 2,34 (t, *J*= 7,4 Hz, 2H); 2,05 (s, 3H); 1,49 (qui, *J*= 7,2 Hz, 2H); 1,20 (s, broad, 10H); 0,80 (t, *J*= 7,2 Hz, 3H). RMN ¹³C e DEPT-135 (CDCl₃): δ= 208,94 (C=O); 43,62 (CH₂); 31,68 (CH₂); 29,60 (CH₃); 29,22 (CH₂); 29,04 (CH₂); 28,99 (CH₂); 23,73 (CH₂); 22,49 (CH₂); 13,89 (CH₃). MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 156 (M, 2); 138 (10); 113 (10), 99 (82); 71 (100).

4.3.8. BrIn(SePh)₂ Promovendo a Hidratação de Alquinos Terminais:

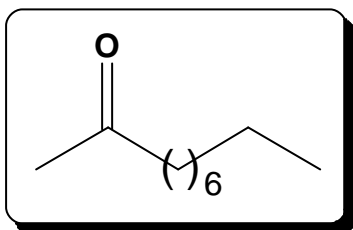
Em tubo Schlenk, 2 mL de etanol aquoso (95%) é desoxigenado por contínuo refluxo sob atmosfera de N₂. Após resfria-se o sistema à temperatura ambiente, acrescenta-se disseleneto de difenila (1mmol) e InBr (1mmol). A reação é agitada por um período de 15-30 minutos, adiciona-se 1 mmol do alquino e submete-se o sistema a refluxo por 24 horas. A reação é novamente resfriada à temperatura ambiente, interrompida com água destilada (10mL) e extraída com CH₂Cl₂ (2 x 15 mL). Seca-se a fase orgânica com sulfato de sódio, evapora-se o solvente no vácuo. O resíduo é purificado via coluna cromatográfica em sílica gel, usando como eluente uma mistura de acetato de etila e hexano (20:80 v/v), exceto para o caso **3b**, no qual foi usado como eluente uma mistura de *n*-pentano e éter dietílico (75:25 v/v). Este tratamento minimiza perdas decorrentes da alta volatilidade do produto obtido. Ao final, os produtos são encaminhados para caracterização espectroscópica.



Heptan-2-ona, 3b. Rendimento: 82%. RMN ¹H (CDCl₃): δ= 2,34 (t, *J*= 7,5 Hz, 2H), 2,06 (s, 3H); 1,50 (qui, *J*= 7,4 Hz, 2H); 1,21 (m, 4H); 0,82 (t, *J*= 6,8 Hz, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ= 209,16; 43,66; 31,27; 29,71; 23,47; 22,34; 13,82.



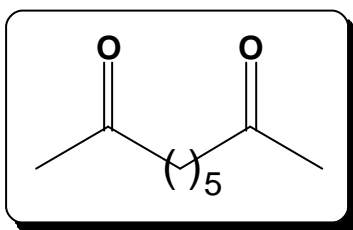
5-Selenofenil-pentan-2-ona, 6 Rendimento: 75%. RMN ¹H (CDCl₃): δ= 7,39 (m, 2H); 7,16 (m, 3H); 2,83 (t, *J*= 7,2 Hz, 2H); 2,49 (t, *J*= 7,2 Hz, 2H); 2,01 (s, 3H); 1,87 (qui, *J*= 7,2 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃): δ= 207,74; 132,44; 129,84; 128,94; 126,73; 42,82; 29,80; 27,00; 23,84.



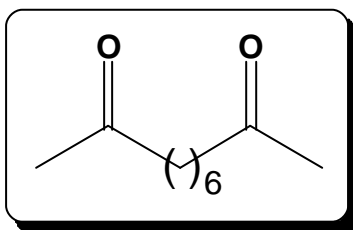
Decan-2-ona, 3a. Rendimento: 90%. Dados espectroscópicos (ver seção 4.3.7.).

4.3.9. BrIn(SePh)₂ Promovendo a Hidratação de Diinos Terminais:

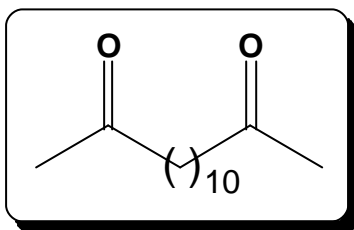
O procedimento experimental adotado nesta seção é idêntico ao relatado anteriormente para alquinos terminais, exceto pelo uso de estequiometria adequada (2 mmol de InBr : 2mmol de disseleneto de difenila: 1 mmol do diino).



Nonan-2,8-diona, 5a. Rendimento: 70%. RMN ¹H (CDCl₃): δ= 2,36 (t, *J*= 7,3 Hz, 4H); 2,06 (s, 6H); 1,51 (qui, *J*= 7,5 Hz, 4H); 1,21 (qui, *J*= 7,0 Hz, 2H). RMN ¹³C (CDCl₃): 208,97; 43,34; 29,85; 28,49; 23,37. MS (70 Ev, EI): *m/z* (%): 138 (10); 99 (61); 71 (100).



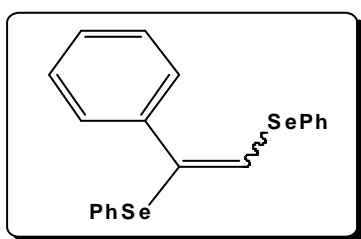
Decan-2,9-diona, 5b. Rendimento: 92%. RMN ¹H (CDCl₃): δ= 2,35 (t, *J*= 7,3 Hz, 4H); 2,06 (s, 6H); 1,50 (qui, *J*= 6,8 Hz, 4H); 1,22 (t, *J*= 7,3 Hz, 4H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ= 209,01; 43,57; 29,78; 28,86; 23,56. MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 170 (M,1); 152 (19); 128 (13); 113 (47); 58 (100).



Tetradecan-2,13-diona, 5c. Rendimento 90%. P.F.= 74°C. RMN ^1H (CDCl_3): δ = 2,34 (t, J = 7,5 Hz, 4H); 2,07 (s, 6H); 1,49 (qui, J = 7,3 Hz, 4H); 1,19 (s, 12H). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ = 209,25; 43,79; 29,80; 29,36; 29,33; 29,14; 23,86. MS (70 eV, EI): m/z (%): 211 (2); 169 (8); 58 (100).

4.3.10. InBr Catalisando a Disselenação de Fenilacetileno:

Em um tubo Schlenck, contendo 1 mmol de disseleneto de difenila, dissolvido em 2 mL de etanol, adiciona-se 1 mmol de fenilacetileno e, em seqüência quantia catalítica de InBr (5; 10; 20 mol%). A mistura é refluxada por 4 horas ao ar. A reação é interrompida com água destilada (10 mL) e extraída com acetato de etila (2 x 15 mL). Seca-se a fase orgânica com sulfato de sódio, evapora-se o solvente no vácuo. O resíduo é purificado via coluna cromatográfica em sílica gel, usando como eluente hexano. O procedimento rende uma mistura de *Z* e *E* do 1-fenil-1,2-bis(selenofenil)-eteno (*Z*:*E*=1:9), revelado por análise GC, RMN de ^1H e ^{13}C . A realização de cromatografia em placas preparativas (CCD) com hexano permite a separação do isômero *E* puro.



(E)-1-Fenil-1,2-bis(selenofenil)-eteno, 7. Rendimento: 80% (para 10mol% de InBr). RMN ^1H (CDCl_3): δ = 7,09 – 7,52 (m, 15H); 7,00 (s, 1H). RMN ^{13}C e DEPT-135 (CDCl_3): δ = 139,51 (C_{quat}); 133,01(CH); 132,08 (CH); 131,13 (C_{quat}); 130,62 (C_{quat}); 130,44 (C_{quat}); 129,24 (CH); 129,15 (CH); 128,59 (CH); 128,28 (CH); 128,24 (CH); 127,43 (CH); 127,40 (CH); 126,04 (CH). MS (70 eV, EI para ^{80}Se): m/z (%): 416 (M, 42); 259 (56); 178 (100); 157 (71).

4.3.11. Titulação de *n*-Butil-Lítio:

Dissolve-se em balão de 50 mL, cristais de 1,10 fenantrolina em 10 mL de THF anidro, sob atmosfera de N₂. Resfria-se o sistema a -78°C (banho com acetona/gelo seco). Adiciona-se aproximadamente 0,5 mL de BuLi (aparecimento de uma coloração vermelha). Por intermédio de uma seringa *HALMILTON*[®], goteja-se lentamente *iso*-propanol seco, até que a solução tornar-se amarela. Acrescenta-se 1 mL de BuLi e volta-se a titular com volume conhecido de *iso*-propanol. Realiza-se o procedimento em triplicata. A concentração do BuLi é determinada de acordo com a fórmula abaixo descrita.

$$\text{Molaridade do BuLi} = \frac{(\mu\text{L isopropanol}) \times 0,785}{60,10}$$

CAPÍTULO 5. Considerações Finais e Conclusões

5. Considerações Finais e Conclusões

Selenolatos de índio(III), oriundos da reação de brometo de índio(I) com disseleneto de difenila, promovem a reação de hidrosselenação de alquinos terminais com bons rendimentos. Os selenetos vinílicos formados obedecem a régio-química Markovnikov, através de um mecanismo no qual a hidrólise do selenolato de índio é considerada a etapa chave do processo. O rigor régio-químico e a possibilidade de executar a reação em meio aquoso são características importantes deste novo método. A maior desvantagem encontra-se no fato de que apenas metade do disseleneto inicialmente empregado é efetivamente transformado em produto da reação. Esta desvantagem é talvez minimizada pelo fato de que o disseleneto de difenila não consumido é totalmente recuperado após a reação.

A proposta do equilíbrio existente entre o sal de índio(III) oriundo da hidrólise e o selenol, permite a compreensão dos resultados observados, quando se considera dois caminhos reacionais distintos. Alquinos alifáticos, incapazes de gerarem espécies radicalares estáveis, reagem via rota iônica para produzirem produtos hidrosselenados Markovnikov. Por outro lado, o alquino arílico utilizado, capaz de gerar espécie radicalar estável, produz o produto disselenado, segundo um mecanismo radicalar catalisado por brometo de índio(I).

A hidrosselenação Markovnikov de alquinos terminais aqui exposta, é um procedimento útil, uma vez que a obtenção seletiva destes mesmos produtos ocorre em rendimentos razoáveis, apenas com o uso de catalisadores de platina e benzeno-selenol, que é um composto sensível ao ar, tóxico e de odor extremamente desagradável.

Outra consequência relevante destes estudos é a possibilidade de realizar reações seqüenciais no mesmo pote reacional para, alternativamente, obter selenetos vinílicos de adição Markovnikov e/ou cetonas, em excelentes rendimentos, sob condições reacionais brandas, evitando a utilização de ácidos extremamente fortes e catalisadores de metais de transição de alto valor agregado.

A inércia de alquinos internos frente ao calcogenolato de índio determina a rigorosa seletividade química do reagente de índio para alquinos terminais. Espera-se que o método exposto constitua-se numa alternativa útil para o químico orgânico interessado na preparação de selenetos vinílicos obtidos com alto rigor régio-

químico, principalmente porque estes produtos podem ser efetivamente empregados em reações de acoplamento cruzado com eletrófilos, catalisadas por sais de paládio ou de níquel na presença também catalítica de sais de cobre²⁵.

²⁵ Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.

Espectros Seleccionados dos Materiais de Partida Sintetizados:

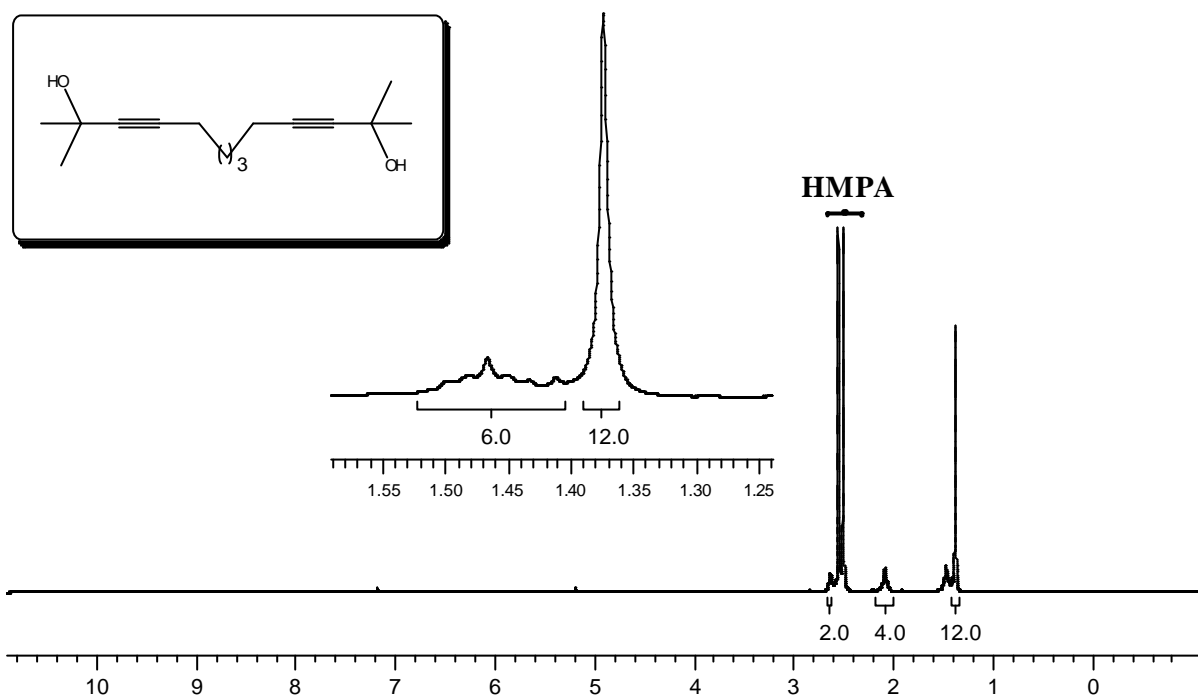


Figura 2. Espectro de RMN ^1H do 2,12-Dimetil-tridecan-3,10-diino-2,12-diol em CDCl_3 a 200 MHz.

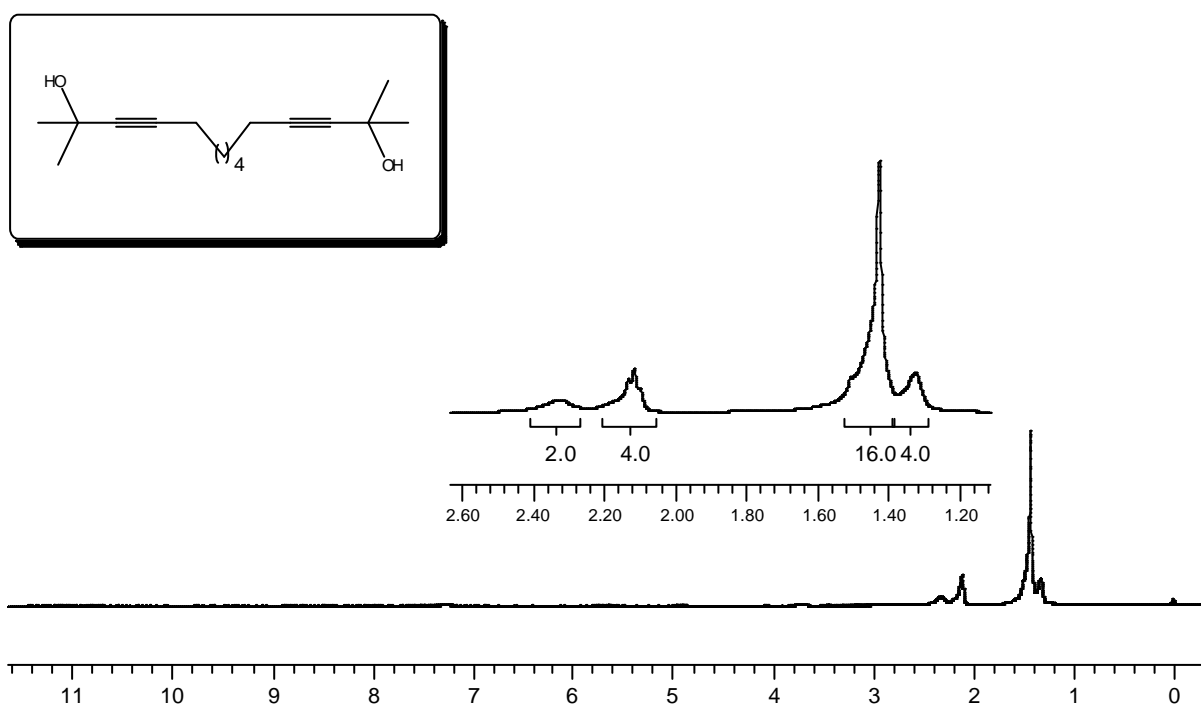


Figura 3. Espectro de RMN ^1H do 2,13-Dimetil-tetradecan-3,11-diino-2,13-diol em CDCl_3 a 400 MHz.

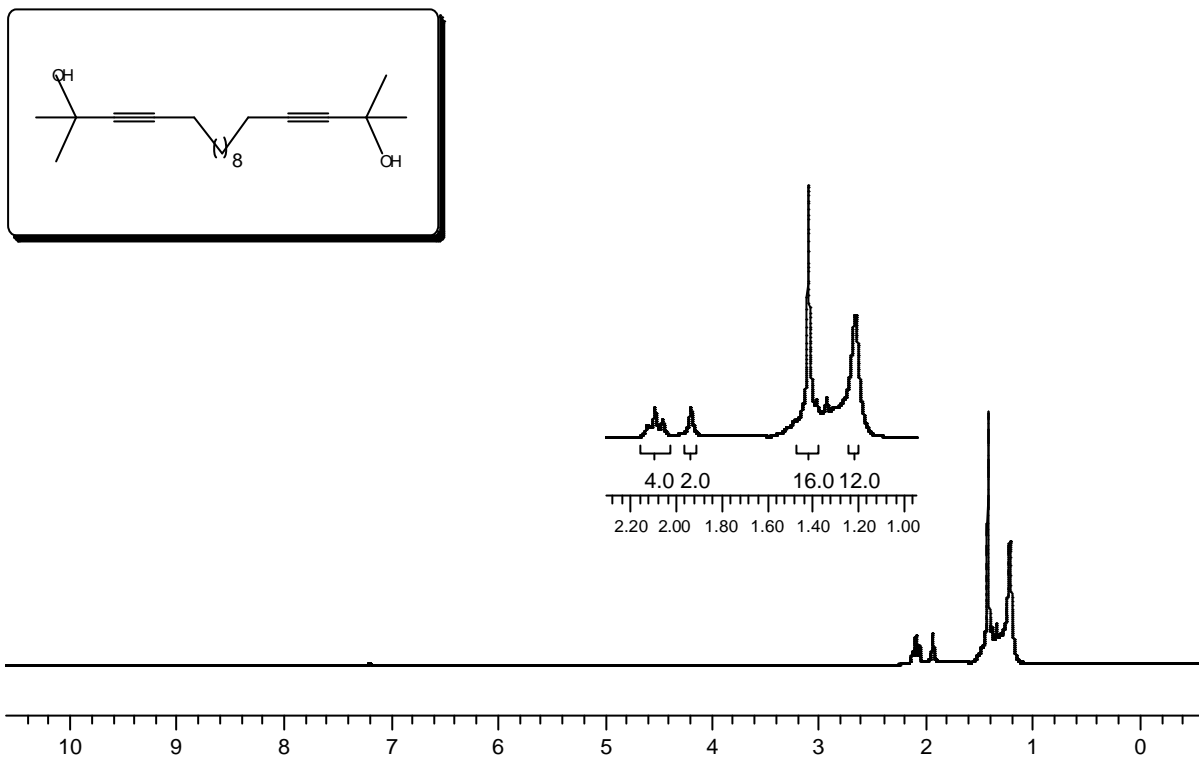


Figura 4. Espectro de RMN ^1H do 2,17-Dimetil-octadecan-3,15-diino-2,17-diol em CDCl_3 a 400 MHz.

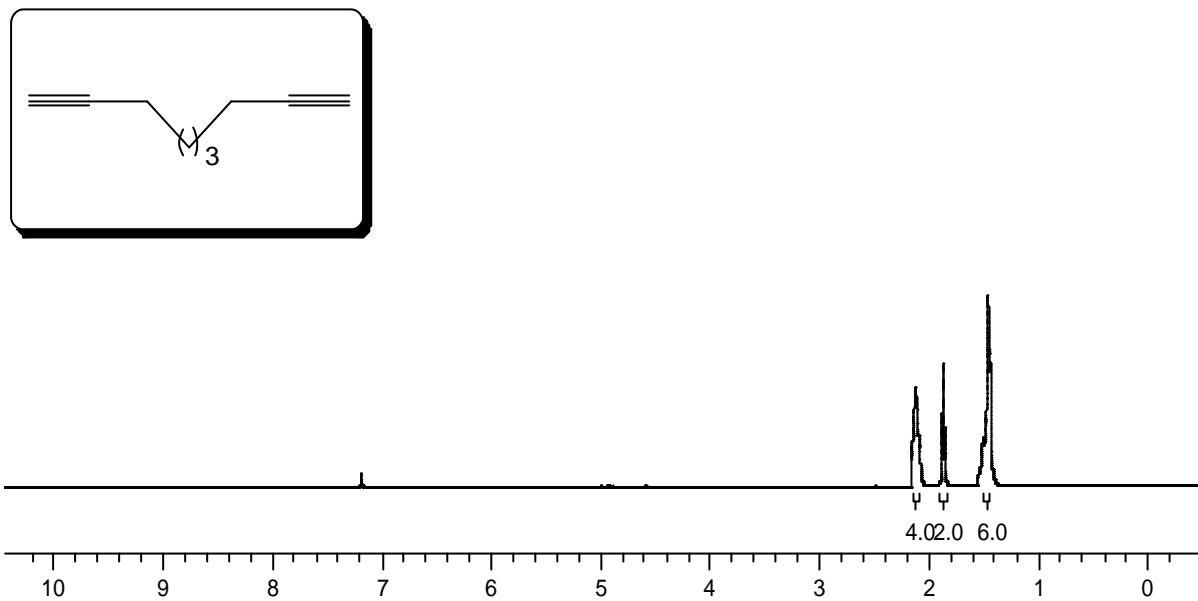


Figura 5. Espectro de RMN ¹H do Nonan-1,8-diino (**4a**) em CDCl₃ a 200 MHz.

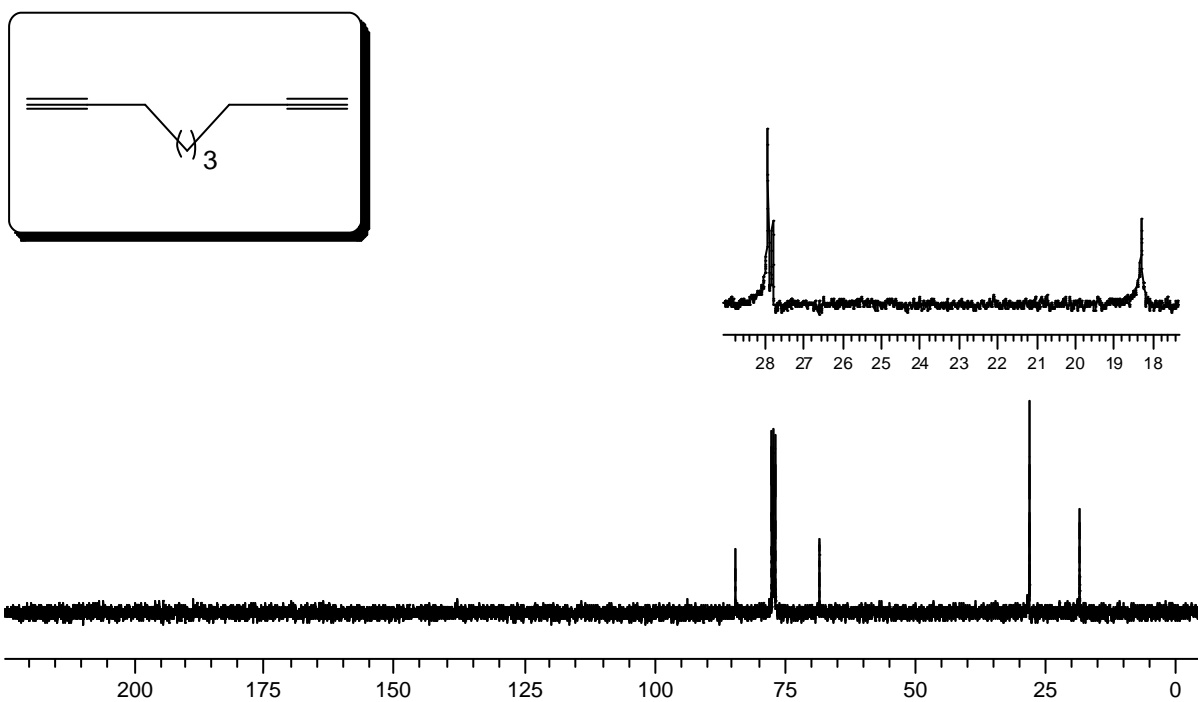


Figura 6. Espectro de RMN ¹³C do Nonan-1,8-diino, (**4a**) em CDCl₃ a 100 MHz.

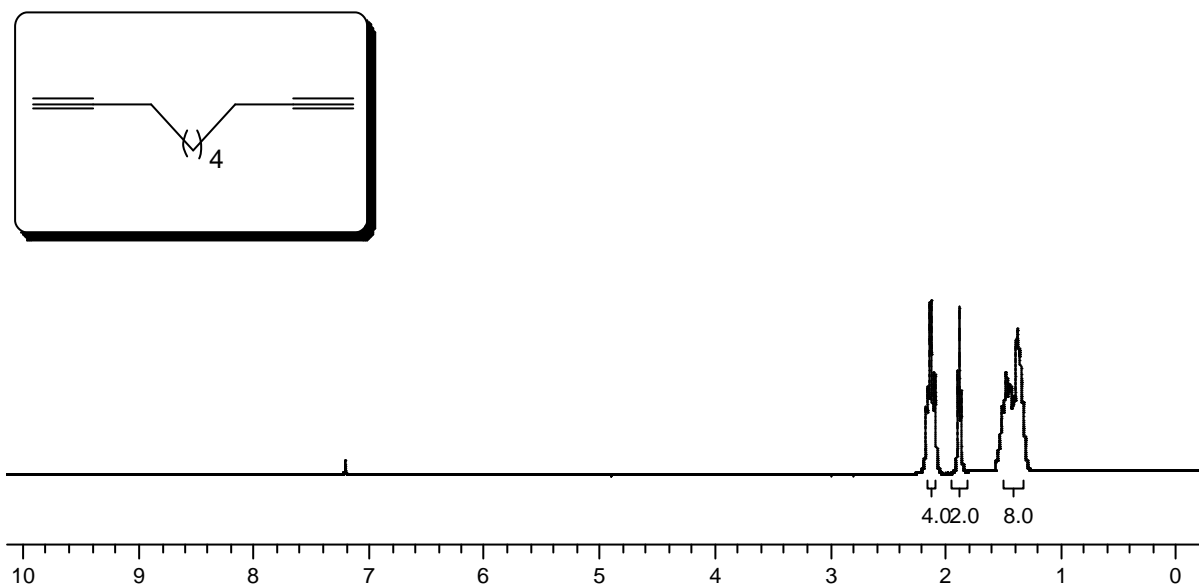


Figura 7. Espectro de RMN ^1H do Decan-1,9-diino (**4b**) em CDCl_3 a 200 MHz.

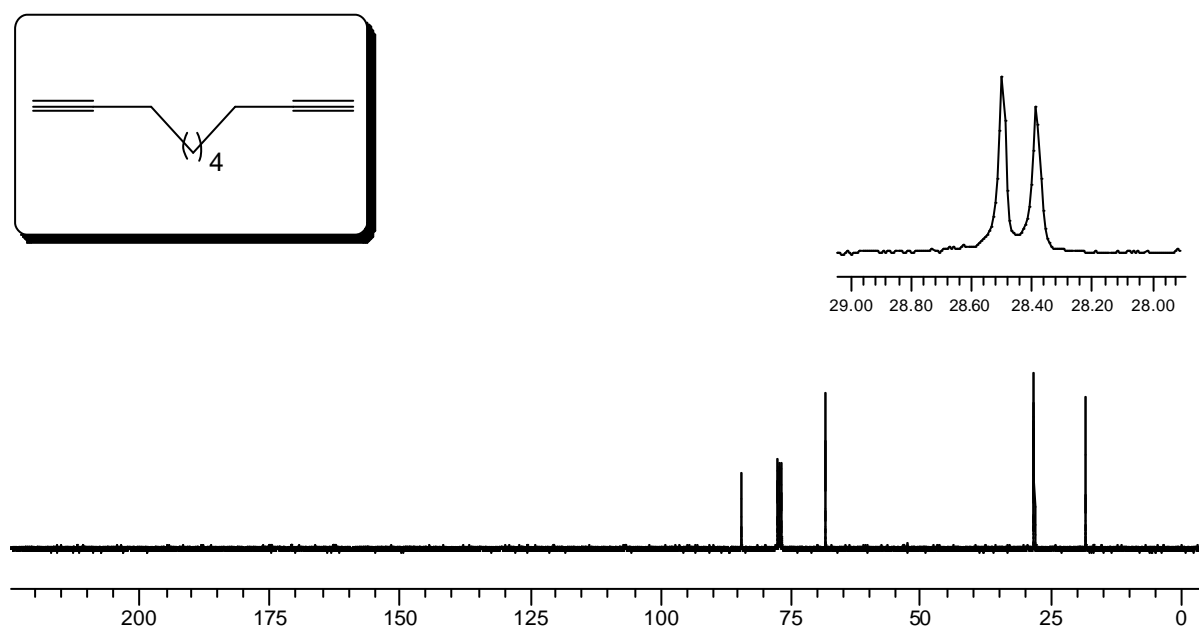


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do Decan-1,9-diino (**4b**) em CDCl_3 a 100 MHz.

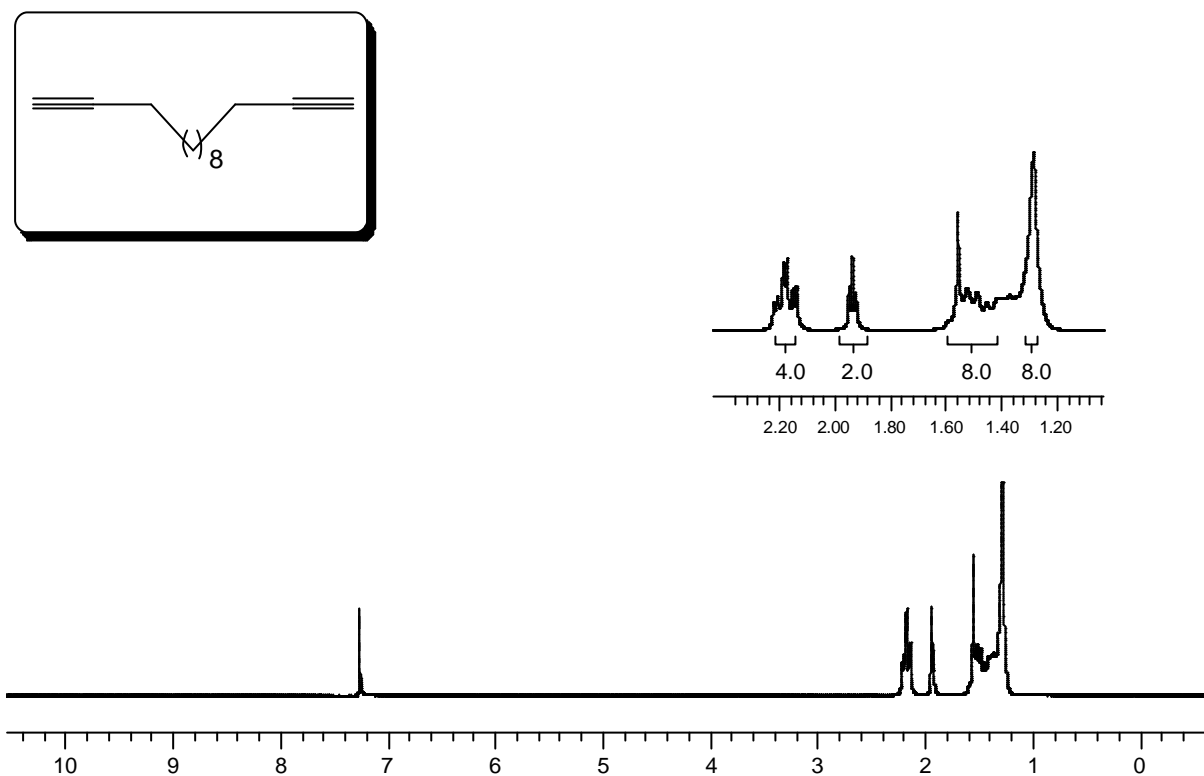


Figura 9. Espectro de RMN ¹H do Tetradecan-1,13-diino (**4c**) em CDCl₃ a 200 MHz.

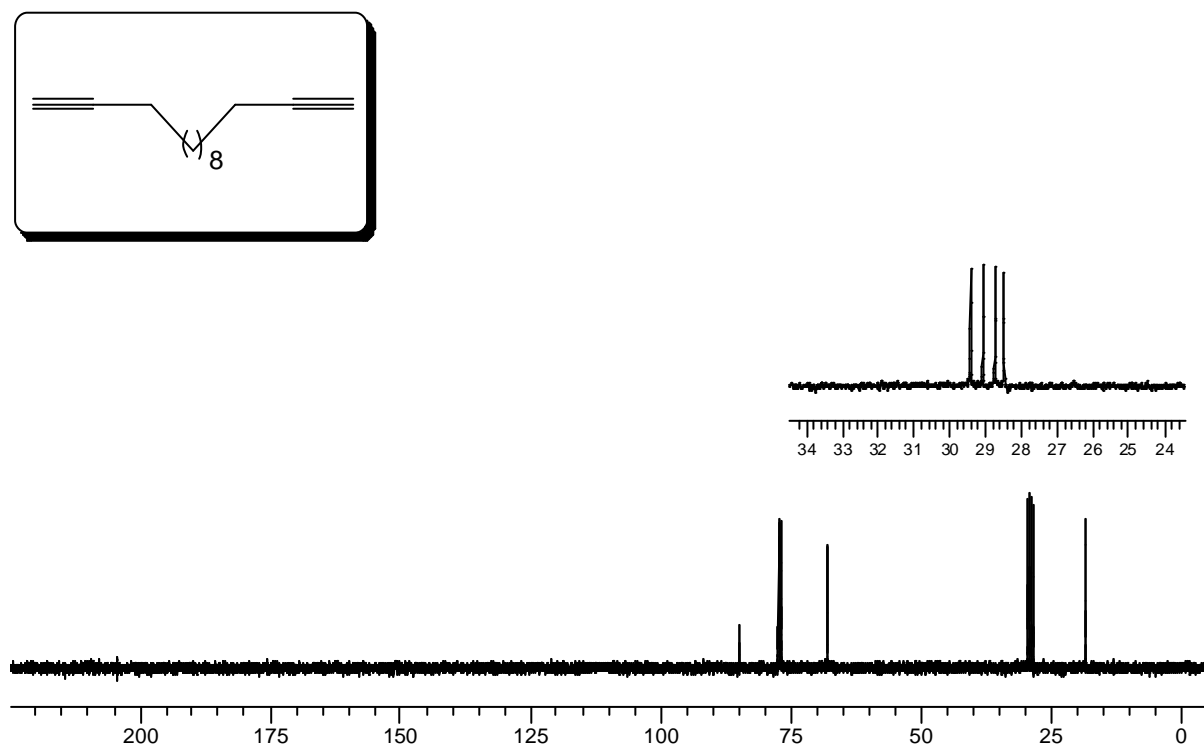
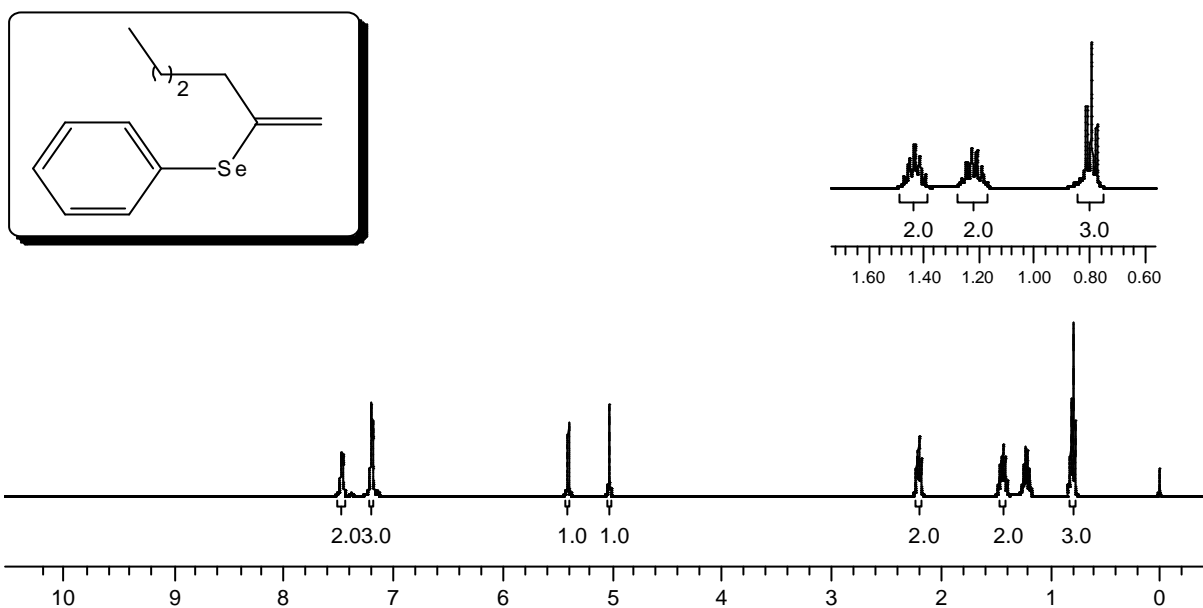
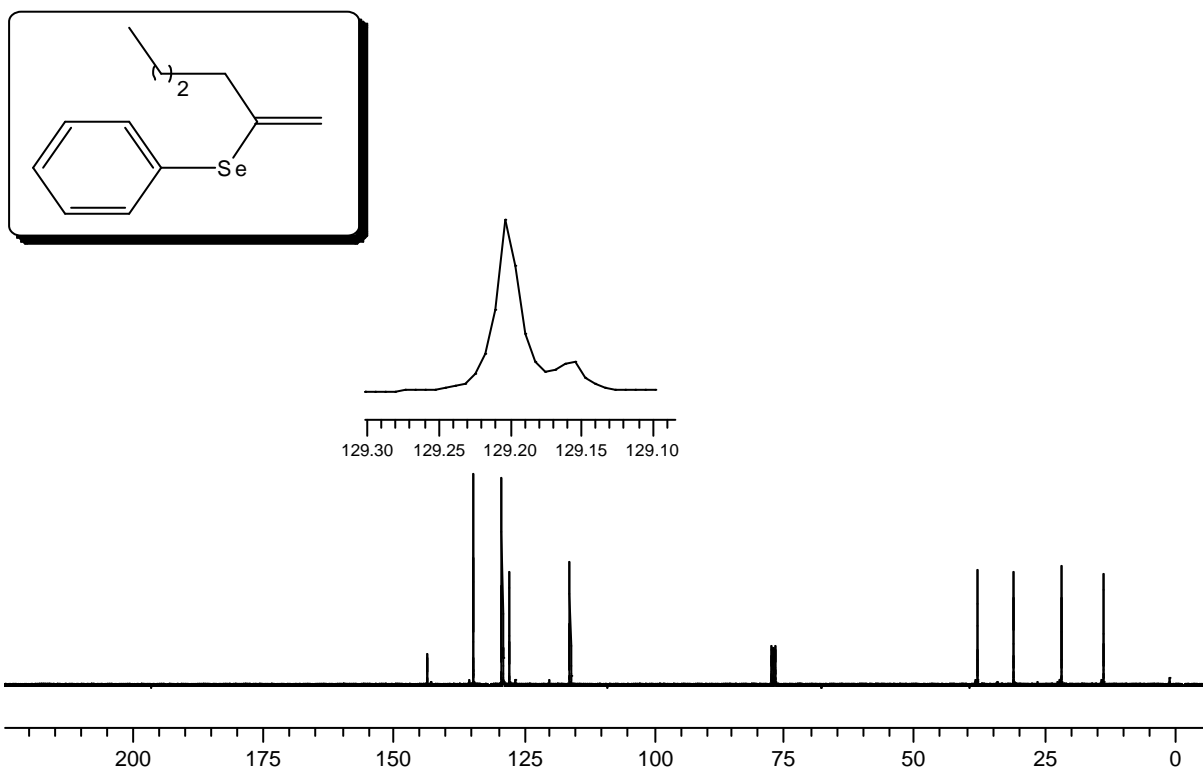


Figura 10. Espectro de RMN ¹³C do Tetradecan-1,13-diino (**4c**) em CDCl₃ a 100 MHz.

Espectros dos Produtos Obtidos:

Figura 11. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hex-1-eno (**2a**) em CDCl_3 a 400 MHz.Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hex-1-eno (**2a**) em CDCl_3 a 100 MHz.

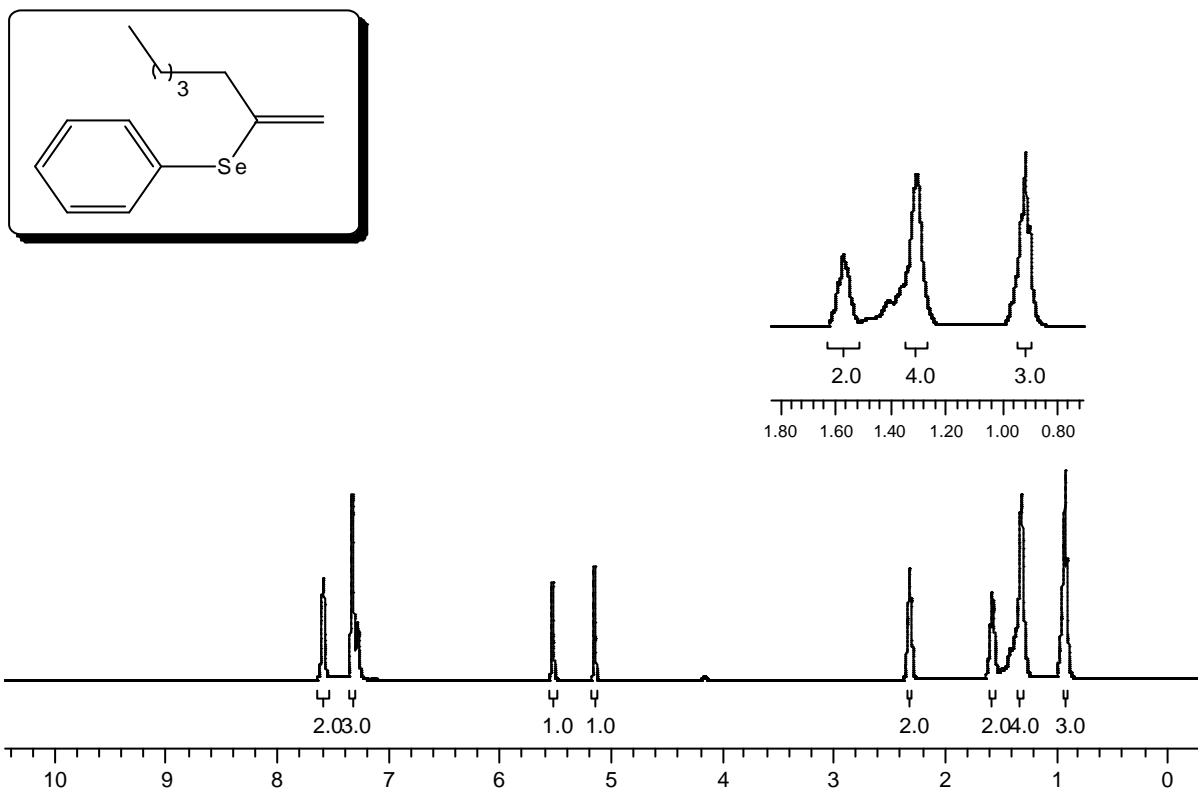


Figura 13. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hept-1-eno (**2b**) em CDCl_3 a 400 MHz.

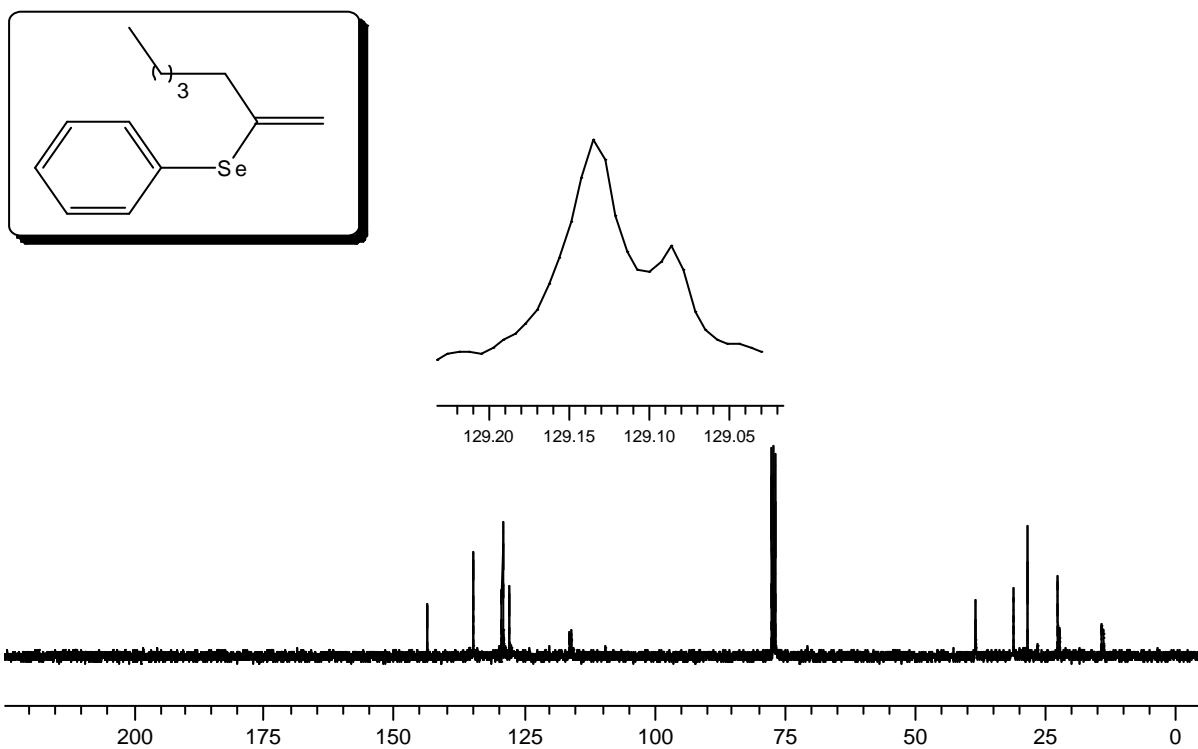


Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hept-1-eno (**2b**) em CDCl_3 a 100 MHz.

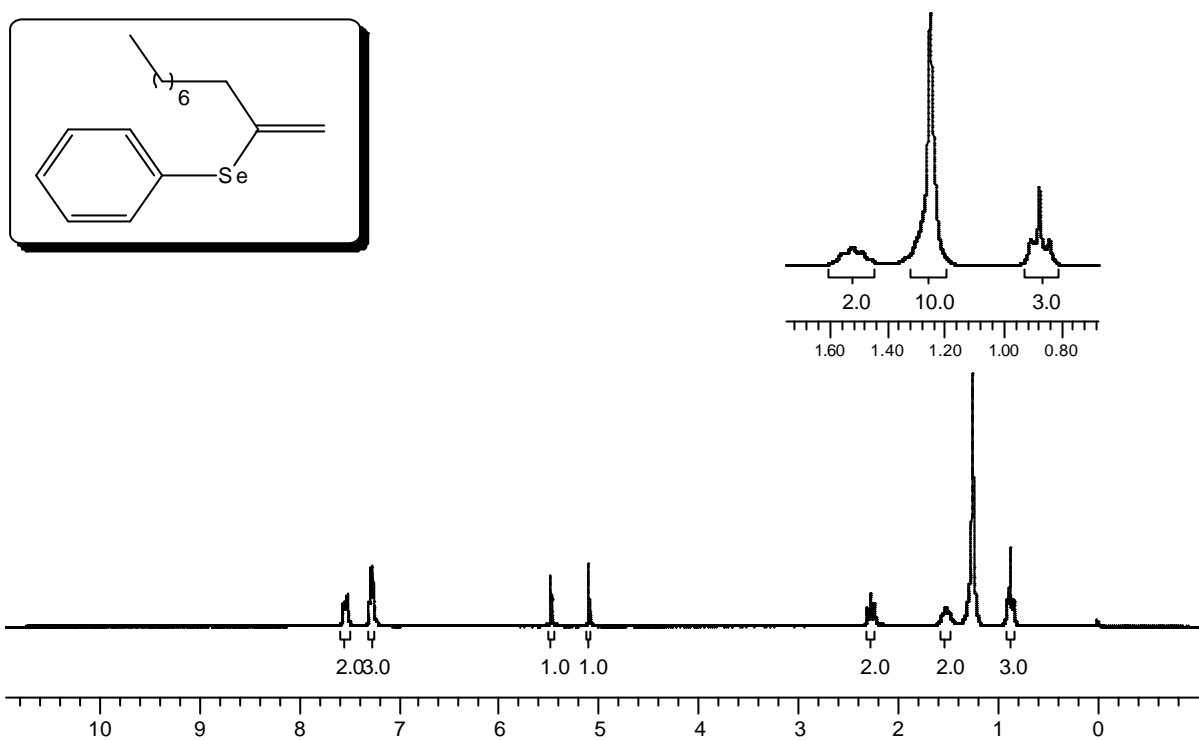


Figura 15. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-dec-1-eno (**2c**) em CDCl_3 a 400 MHz.

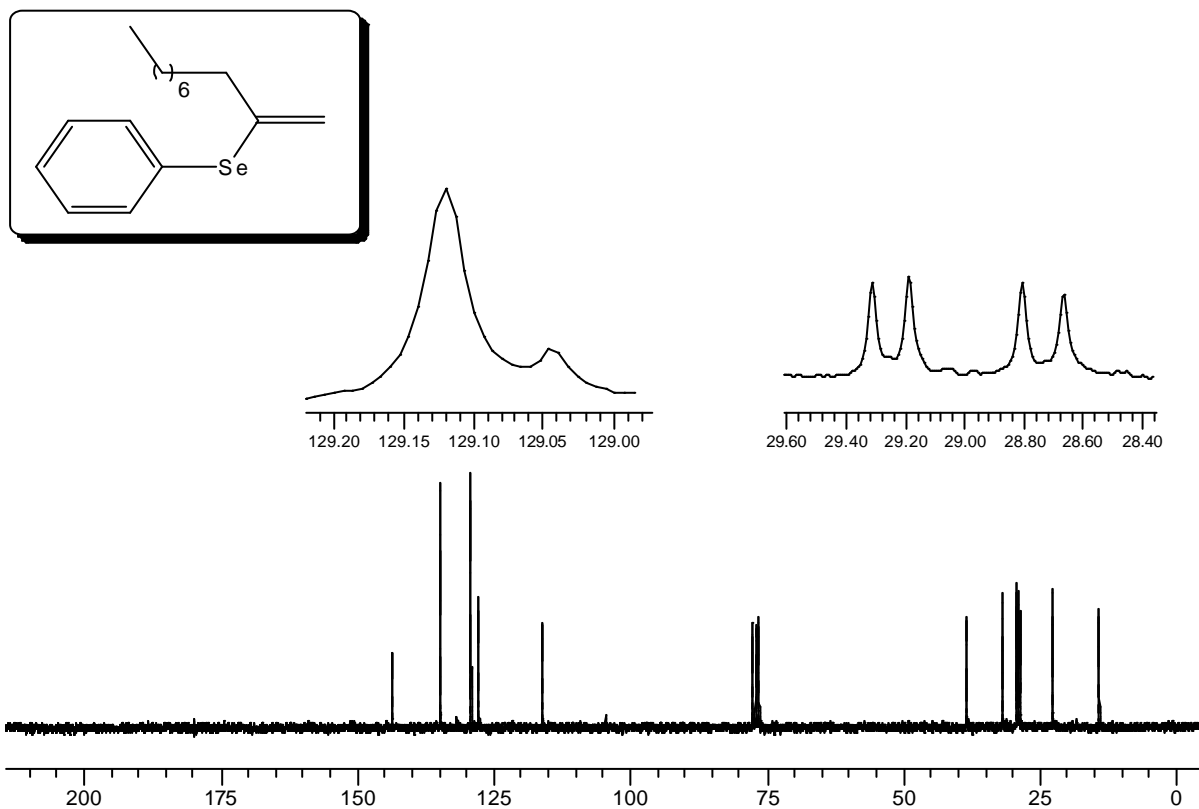


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-dec-1-eno (**2c**) em CDCl_3 a 100 MHz.

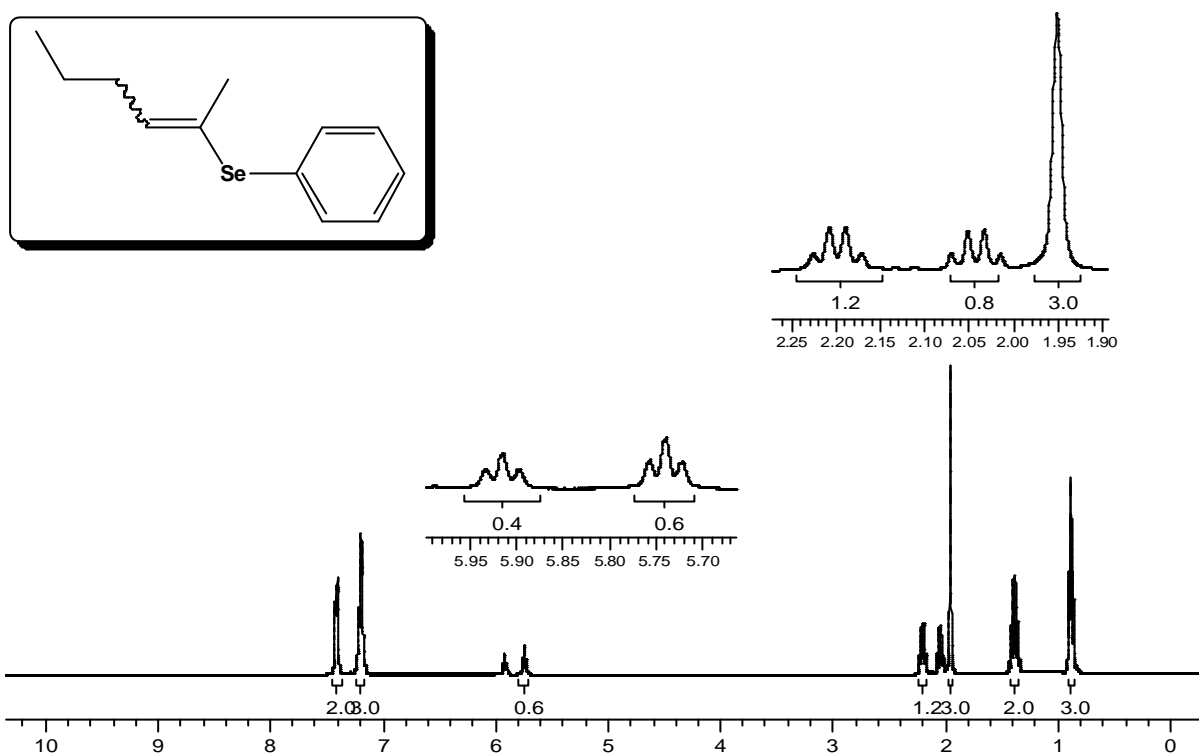


Figura 17. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hex-2-eno (**2'a**) em CDCl_3 a 400 MHz.

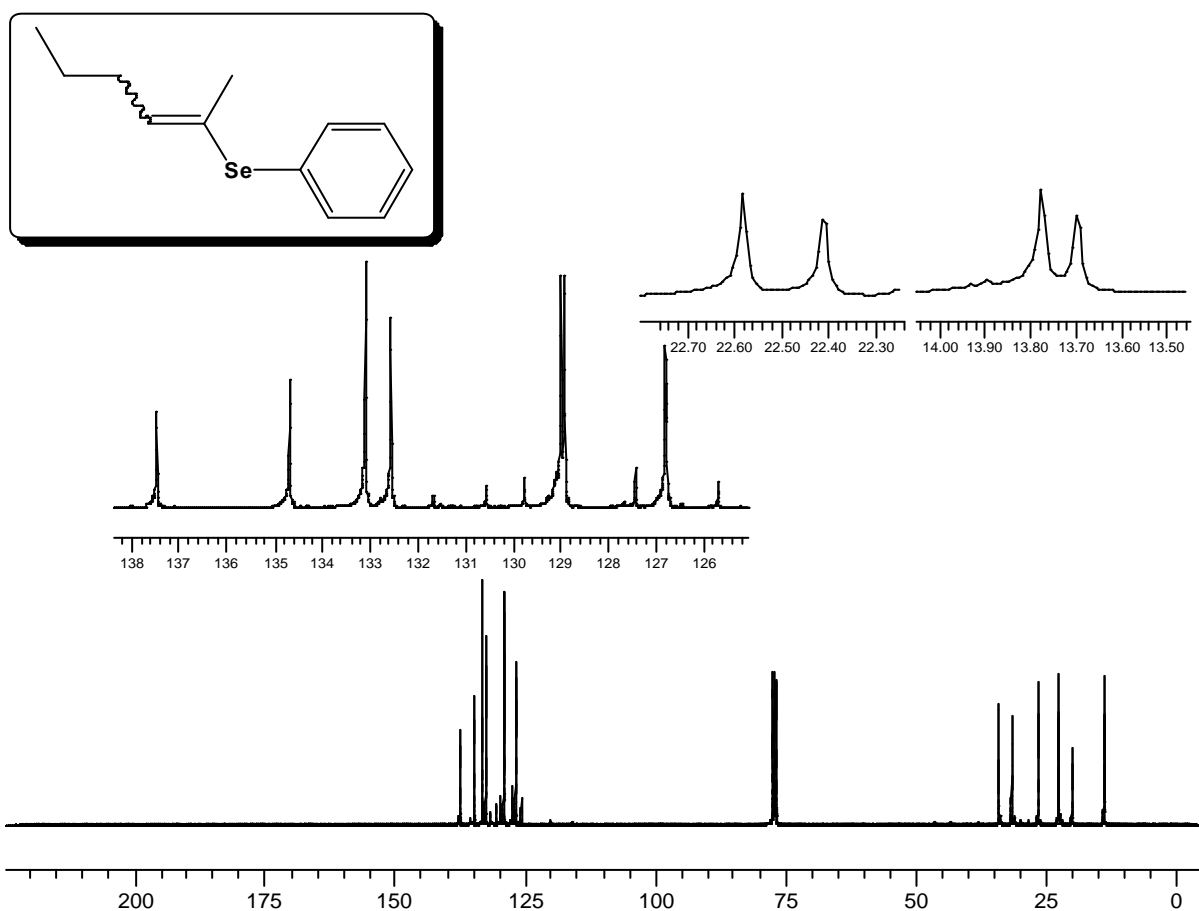


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hex-2-eno (**2'a**) em CDCl_3 a 100 MHz.

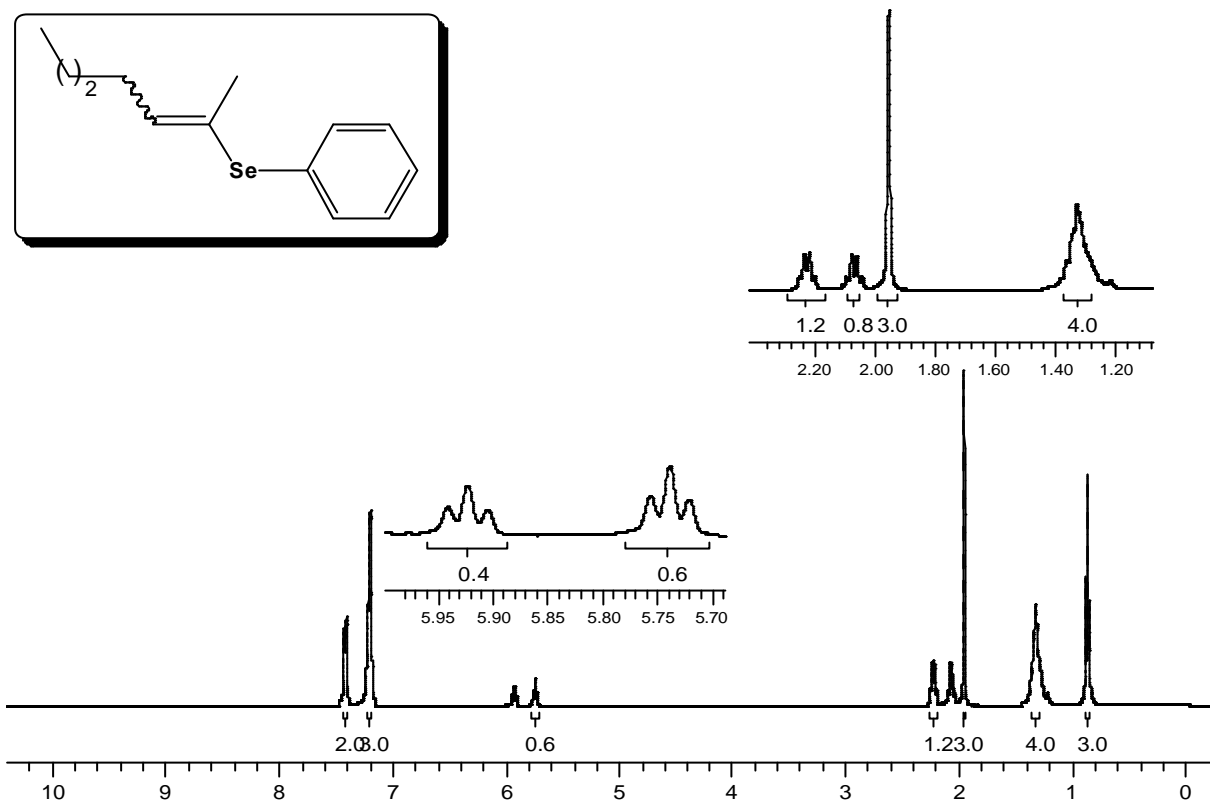


Figura 19. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-hept-2-eno (**2'b**) em CDCl_3 a 400 MHz.

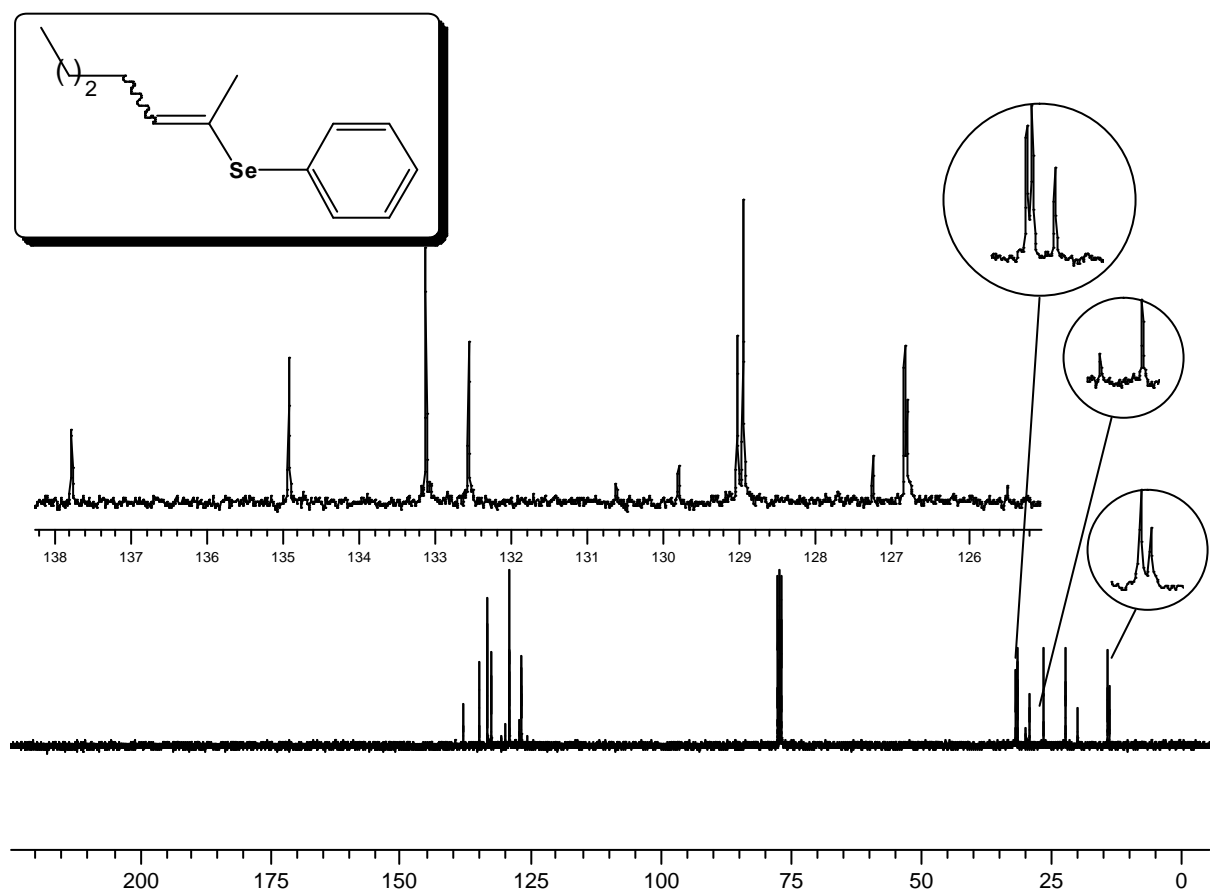


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C do 2-Selenofenil-hept-2-eno (**2'b**) em CDCl_3 a 100 MHz.

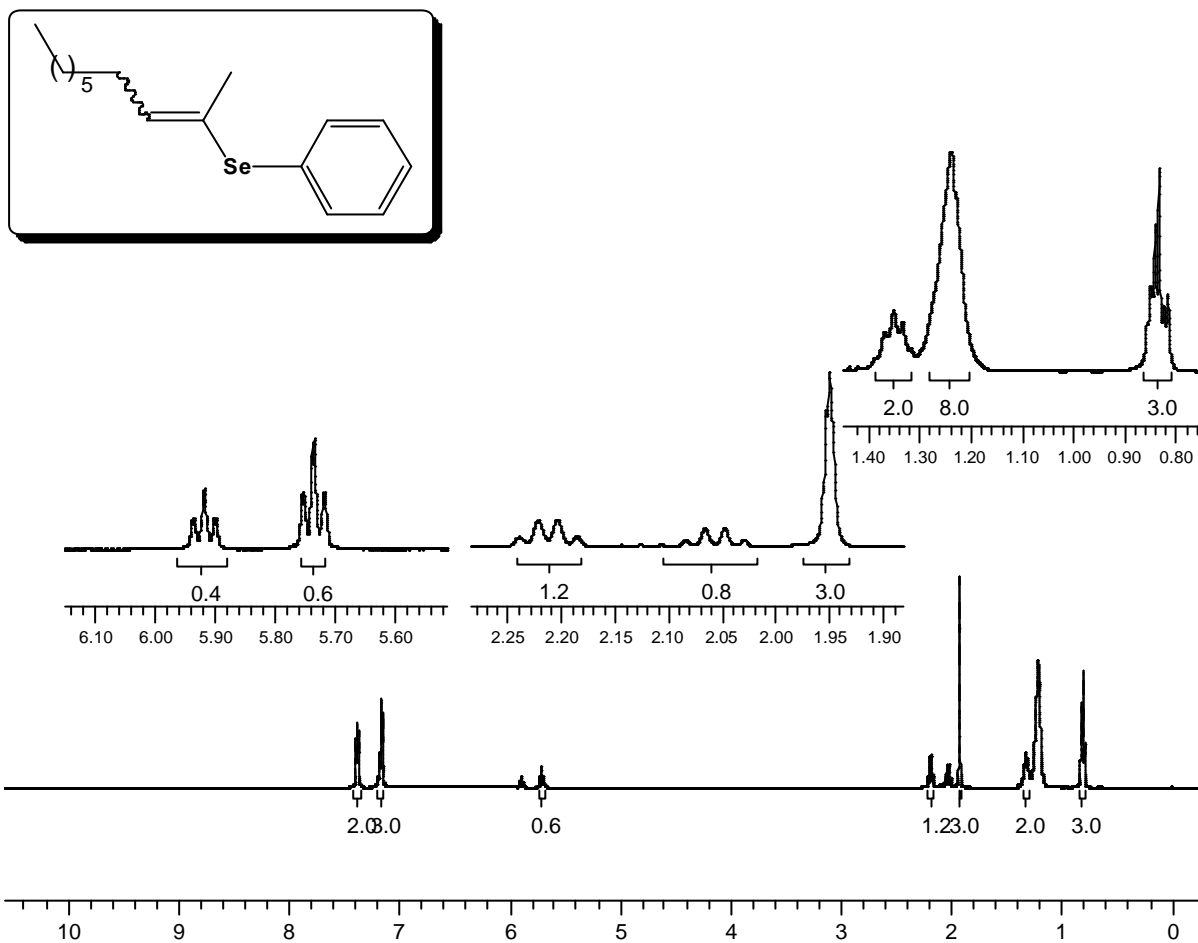


Figura 21. Espectro de RMN ^1H do 2-Selenofenil-dec-2-eno (**2'c**) em CDCl_3 a 400 MHz.

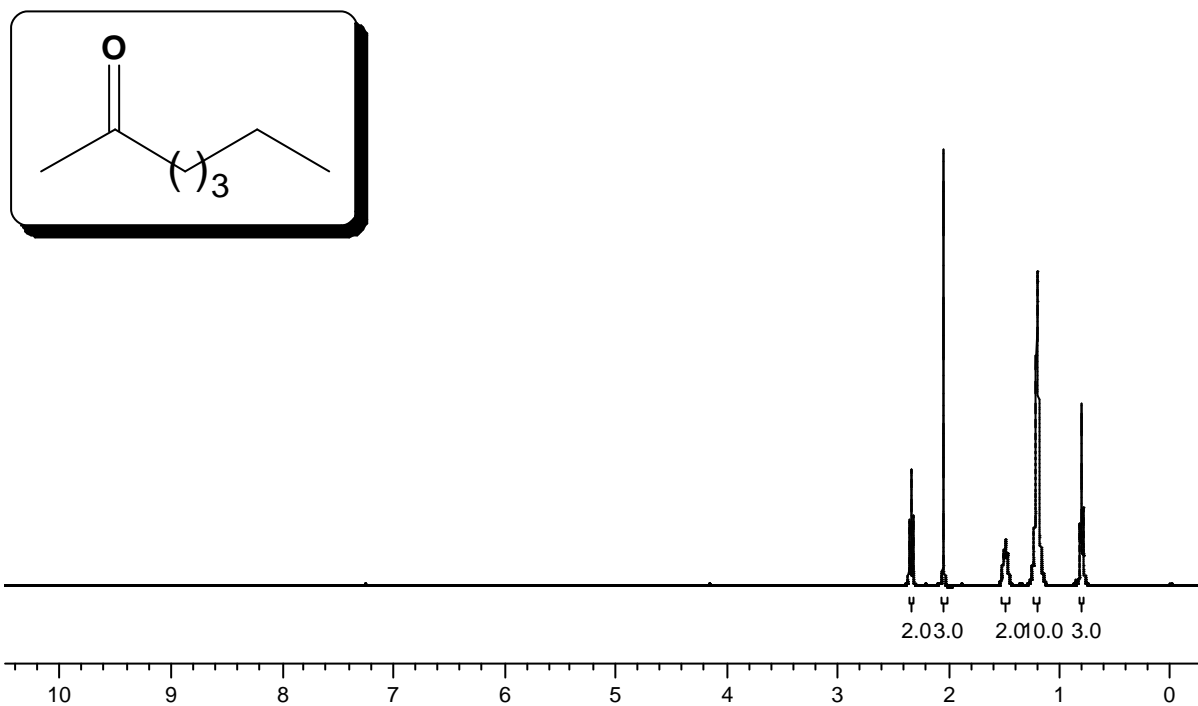


Figura 22. Espectro de RMN ^1H da Heptan-2-ona (**3b**) em CDCl_3 a 200 MHz.

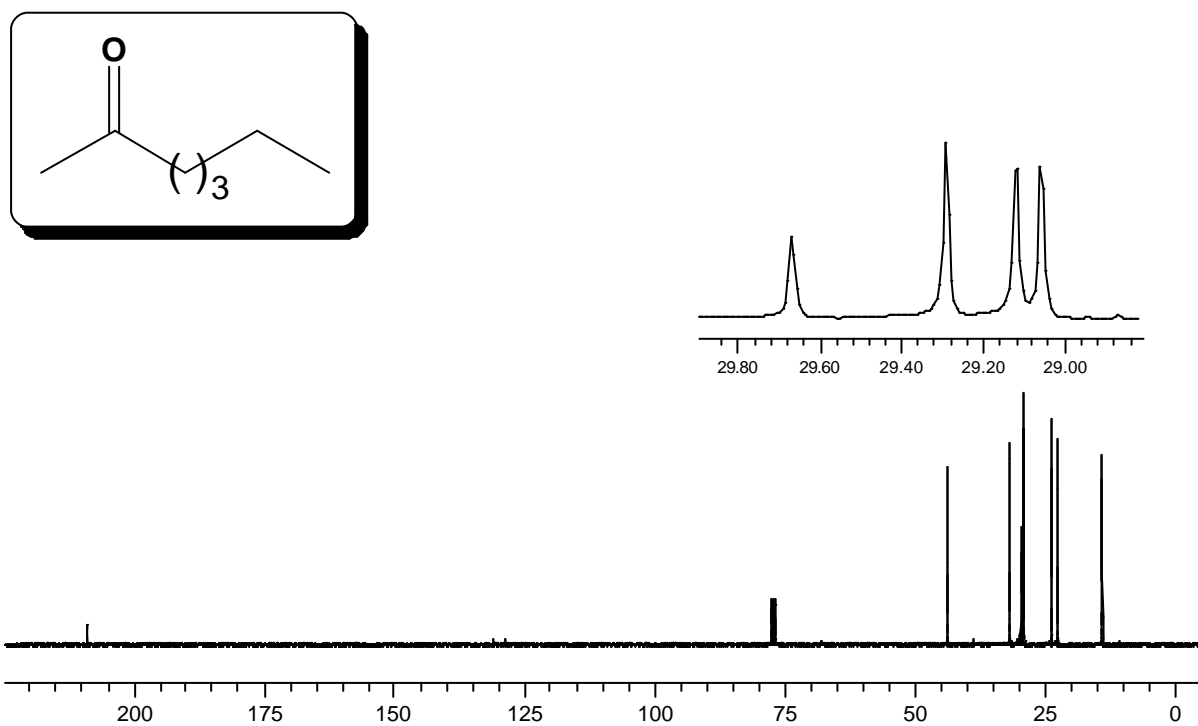


Figura 23. Espectro de RMN ^{13}C da Heptan-2-ona (**3b**) em CDCl_3 a 100 MHz.

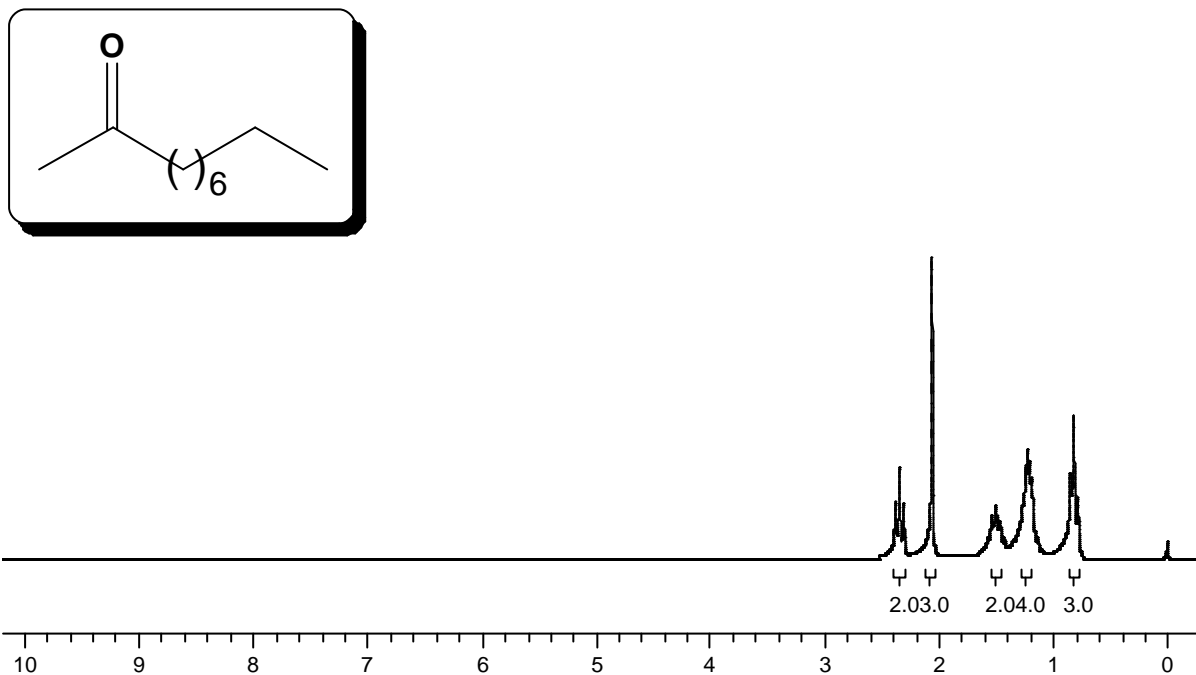


Figura 24. Espectro de RMN ¹H da Decan-2-ona (3c) em CDCl₃ a 400 MHz.

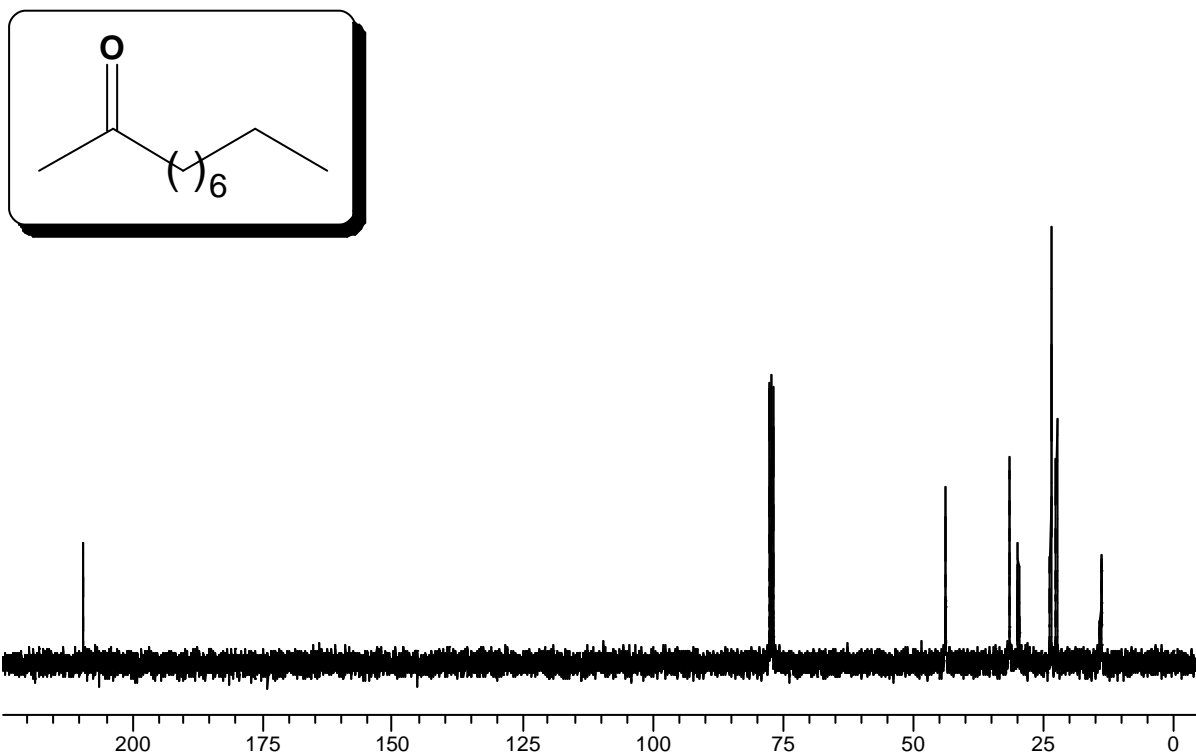


Figura 25. Espectro de RMN ¹³C da Decan-2-ona (3c) em CDCl₃ a 100 MHz.

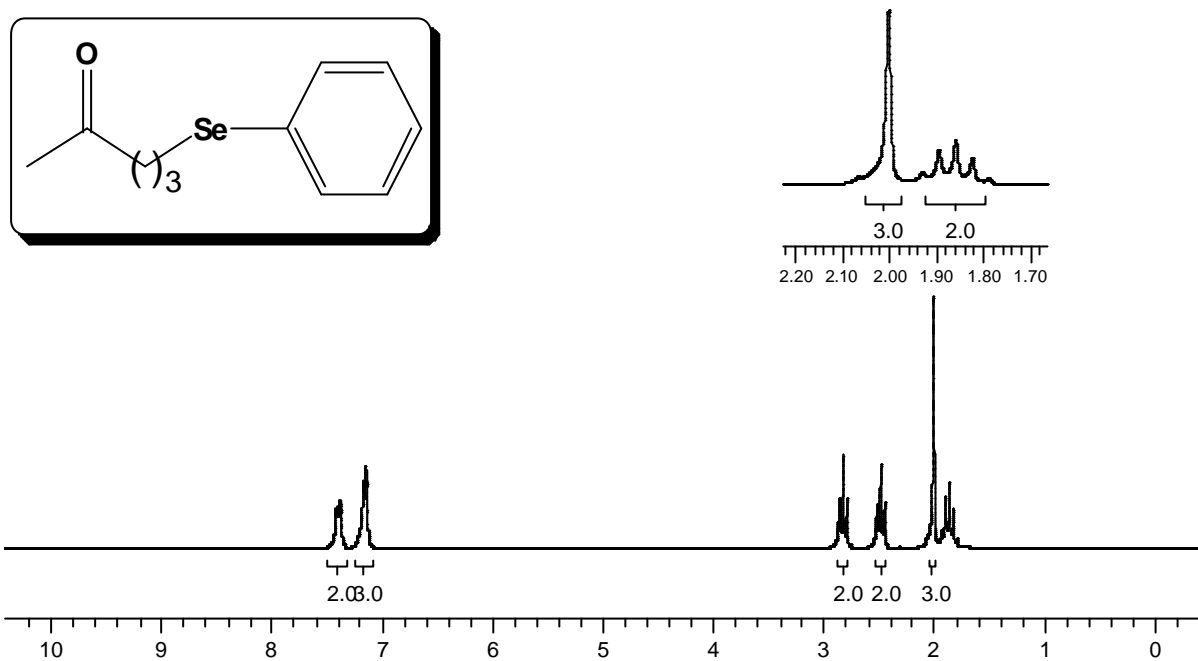


Figura 26. Espectro de RMN ¹H do 5-Selenofenil-pentan-2-ona (6) em CDCl₃ a 200 MHz.

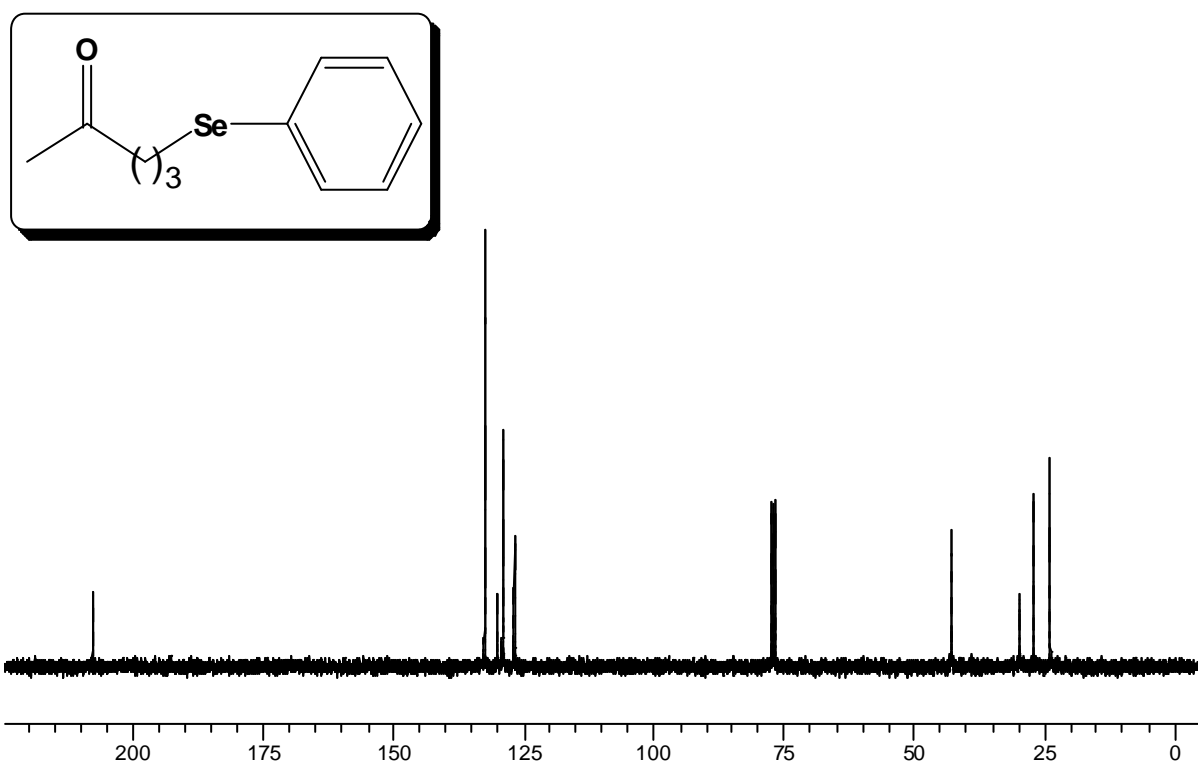


Figura 27. Espectro de RMN ¹³C do 5-Selenofenil-pentan-2-ona (6) em CDCl₃ a 100 MHz.

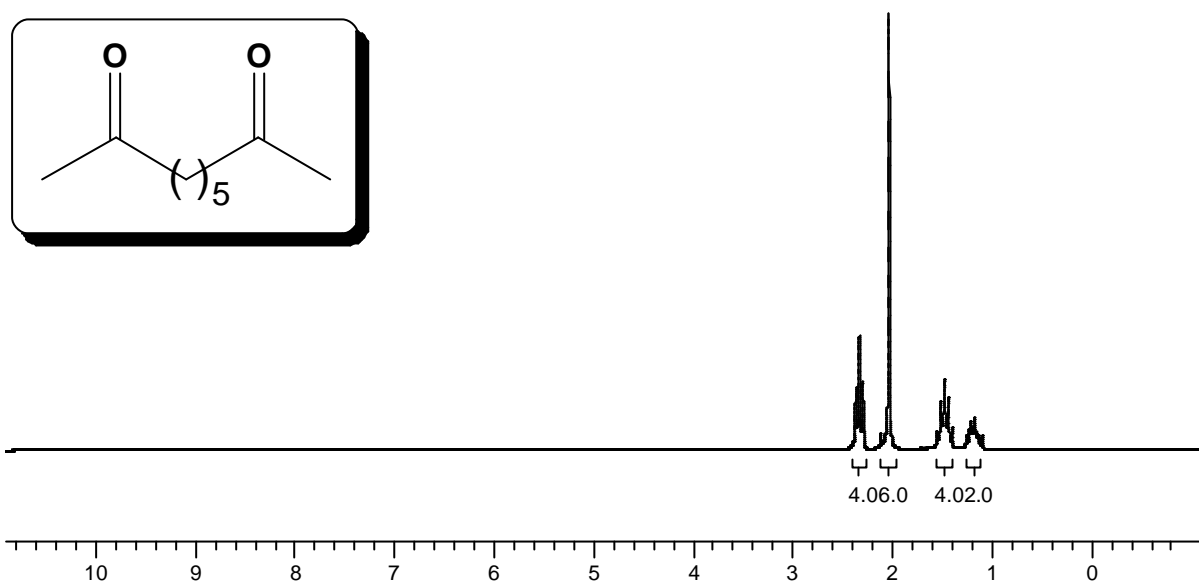


Figura 28. Espectro de RMN ¹H da Nonan-2,8-diona (**5a**) em CDCl₃ a 200 MHz.

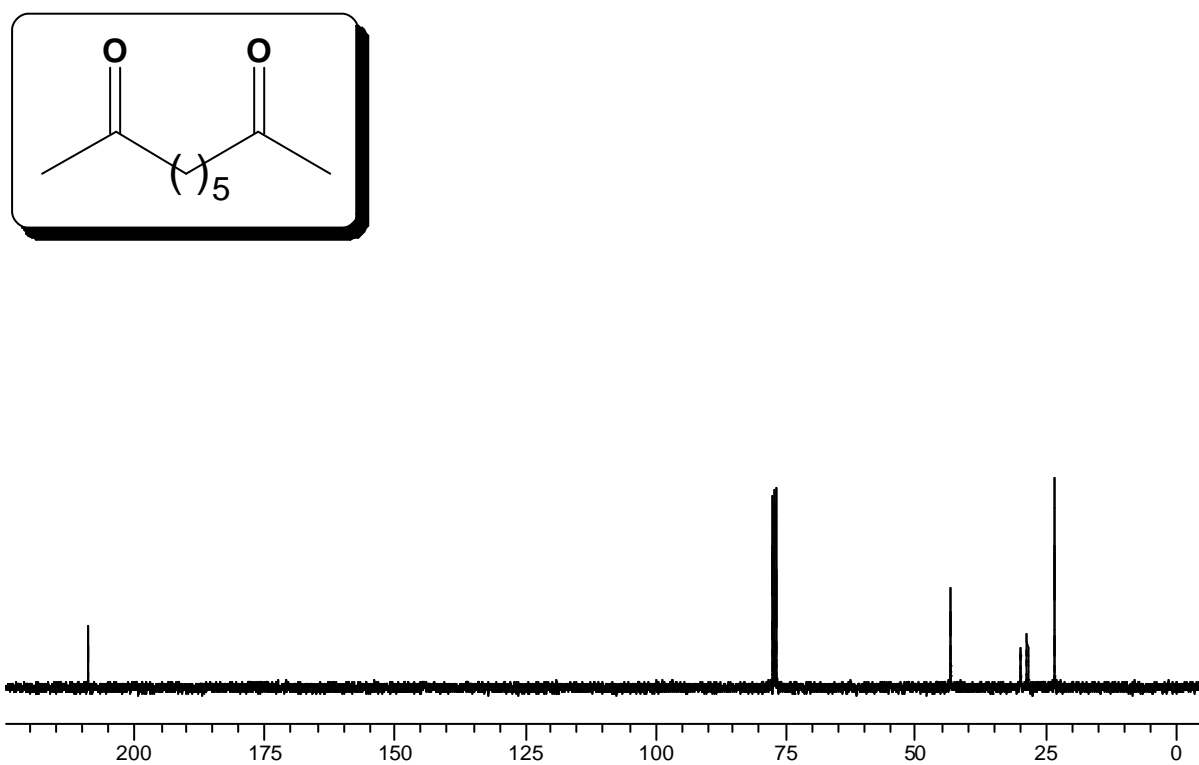


Figura 29. Espectro de RMN ¹³C da Nonan-2,8-diona (**5a**) em CDCl₃ a 100 MHz.

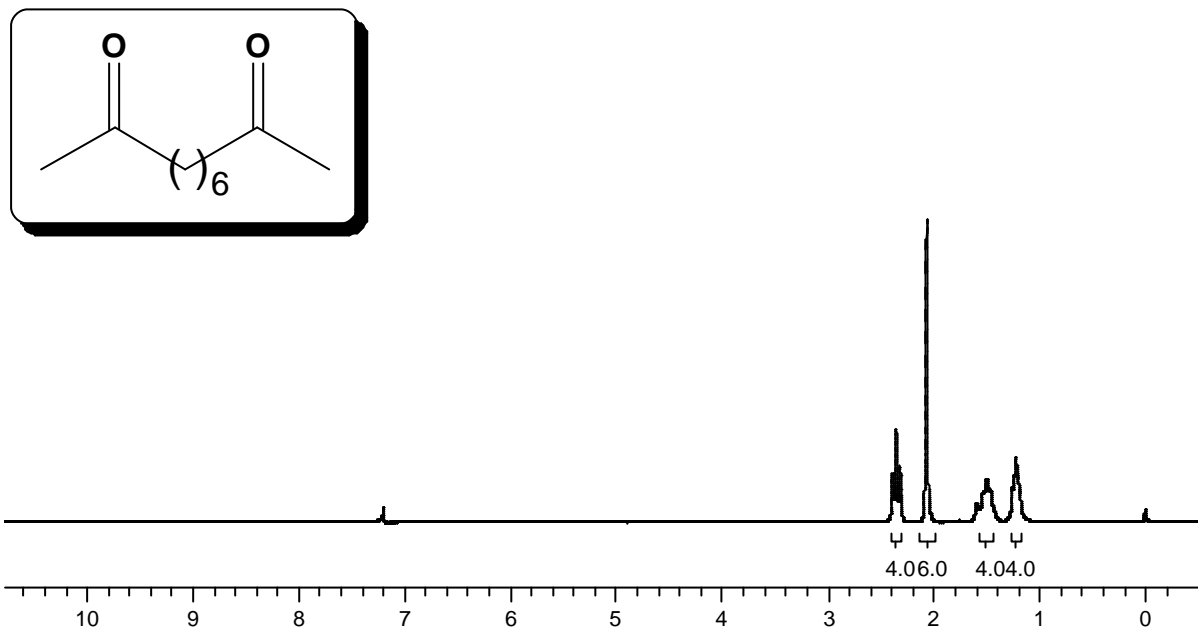


Figura 30. Espectro de RMN ¹H da Decan-2,9-diona (**5b**) em CDCl₃ a 200 MHz.

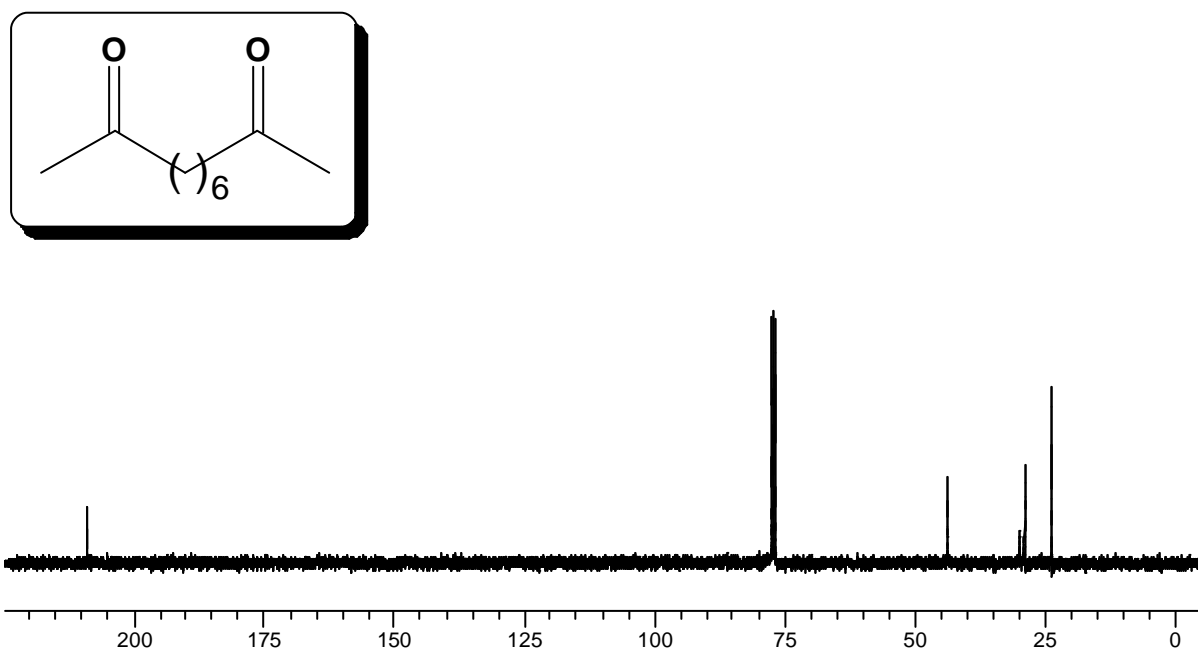


Figura 31. Espectro de RMN ¹³C da Decan-2,9-diona (**5b**) em CDCl₃ a 100 MHz.

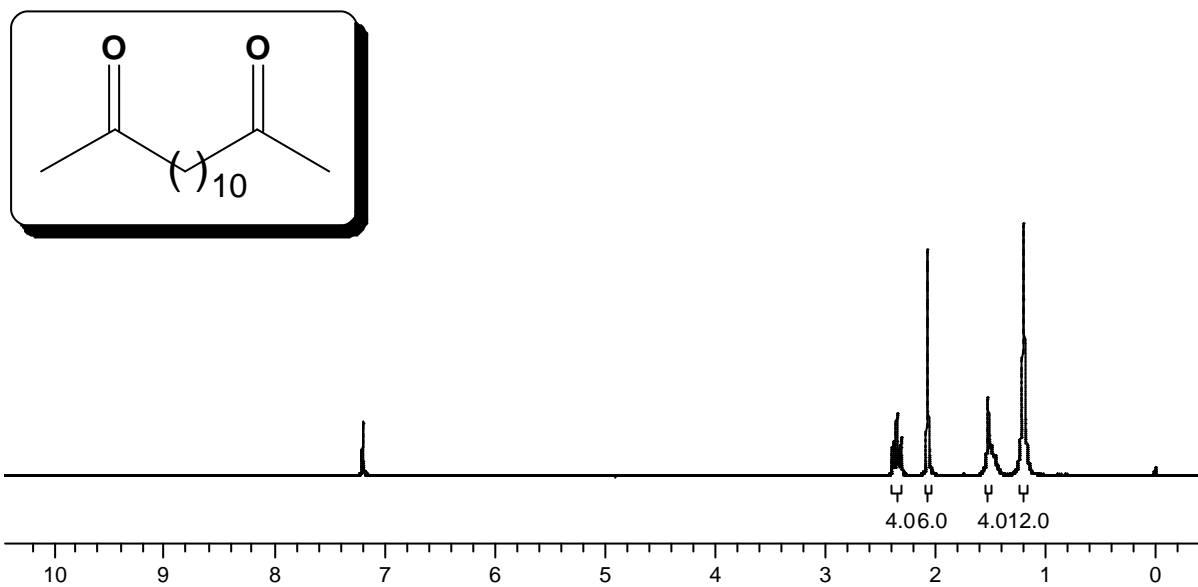


Figura 32. Espectro de RMN ^1H da Tetradecan-2,13-diona (**5c**) em CDCl_3 a 200 MHz.

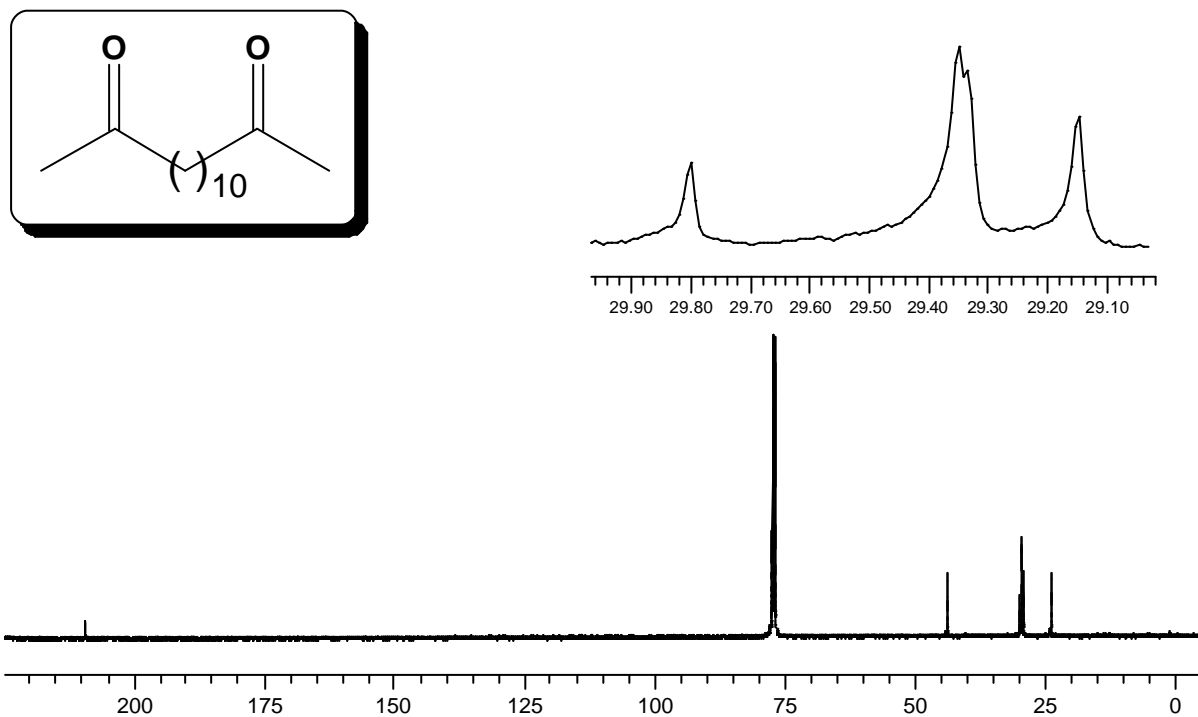


Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C da Tetradecan-2,13-diona (**5c**) em CDCl_3 a 100 MHz.

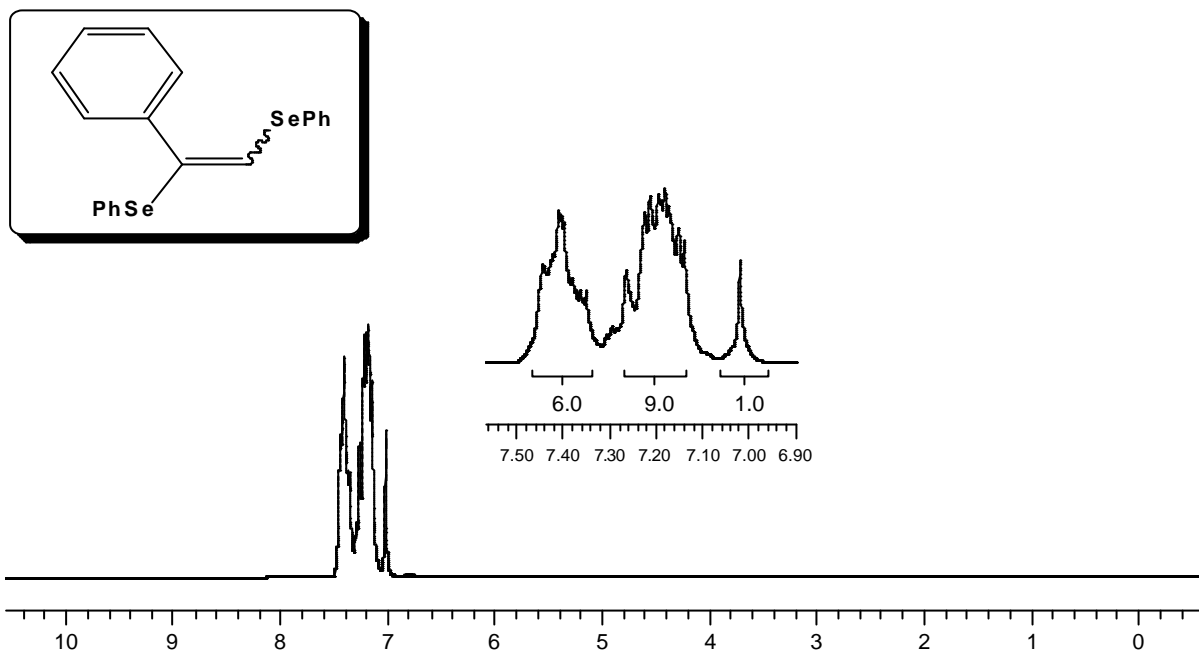


Figura 34. Espectro de RMN ¹H do (*E*)-1-Fenil-1,2-bis(selenofenil)-eteno (**7**) em CDCl₃ a 200 MHz.

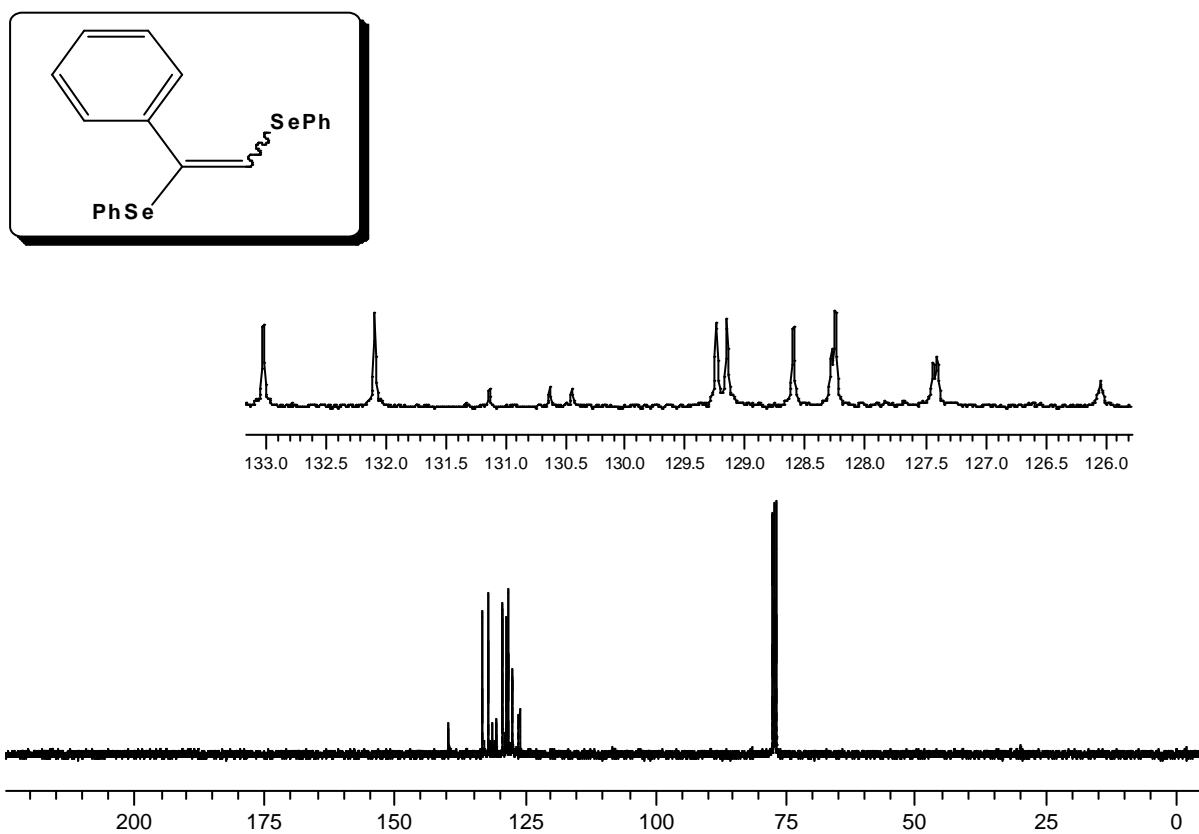


Figura 35. Espectro de RMN ¹³C do (*E*)-1-Fenil-1,2-bis(selenofenil)-eteno (**7**) em CDCl₃ a 100 MHz.

Referências Bibliográficas

- ¹ Araky, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *Synthetic Commun.* **1988**, *18*, 453.
- ² Araky, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1831.
- ³ Frost, C. G.; Hartley, J. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, *1*, 1.
- ⁴ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced horganic Chemistry*, Wiley, New York, **1999**.
- ⁵ Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 227.
- ⁶ (a) Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 131. (b) Liotta, D. *Organoselenium Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1987**. (c) Comasseto, J.V.; Ling, W. L.; Petraghani, N.; Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373. (d) Back, T. G. *Organoselenium Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1999**. (e) Wirth, T. *Organoselenium Chemistry – Modern Developments in Organic Synthesis. Top. Curr. Chem.* **2008**, Spring-Verlang, Heidelberg, **2000**.
- ⁷ (a) Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 287. (b) Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M.; Batista, A. C. F. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9005. (c) Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M.; Lenardão, E. J.; Gianeti, T. R.; Hurtado, G. R. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4271. (d) Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; de Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7921. (e) Zeni, G.; Stracke, M. P.; Nogueira, C. W.; Braga, A. L.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1135.
- ⁸ (a) Kuniasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K. I.; Ryu, I.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5525. (b) Kamiya, I.; Nishinaka, E.; Ogawa, A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 696.
- ⁹ Ananikov, P. V.; Malyshev, A. D.; Beletskaya, P. I. *Russian J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1475.
- ¹⁰ Ananikov, P. V.; Malyshev, A. D.; Beletskaya, P. I.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, L. I. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 162.
- ¹¹ Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.
- ¹² Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1045.
- ¹³ Tuck, D. G.; Peppe, C. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2798.
- ¹⁴ (a) Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org Lett.* **2003**, *5*, 1439. (b) Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793. (c) Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E.S.; Peppe, C. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 43. (d) Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4305. (e) Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 423.

- ¹⁵ Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.
- ¹⁶ Informações Eletrônicas Suplementares disponíveis: Dados cristalográficos para o composto $[\text{Br}_2\text{InOH}(\text{bipy})]_2 \cdot 4\text{THF}$: CCDC N° 279659.
- ¹⁷ Budde, W. L.; Dessy, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3964.
- ¹⁸ Ogawa, A.; Yokoyama, H.; Yokoyama, K.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5721.
- ¹⁹ (a) Masawaki, T.; Ogawa, A.; Uchida, Y.; Kambe, N.; Miyoshi, N.; Sonoda, N. *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1,115. (b) Masawaki, T.; Ogawa, A.; Kambe, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1,119.
- ²⁰ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press, Grã-Bretanha, **1988**.
- ²¹ Sheldrick, G. M. SHELXS-97, Programa para solução e refinamento de estruturas cristalinas, University of Göttingen, **1997**.
- ²² Contreras, J. D. Ph. D. Thesis, Simon Fraser, **1974**.
- ²³ Betagel, O.; Seibert, H. *Chem. Ber.* **1932**, 65, 815.
- ²⁴ Brandsma, L. *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, New York, **1988**.
- ²⁵ Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.

Indium(I) Bromide-Mediated Regioselective Markovnikov Hydroselelenation, Diselenation and Hydration of Terminal Alkynes with Diphenyldiselenide in Aqueous Media

Clovis Peppe,* Ernesto Schulz Lang, Gabriela Nanci Ledesma, Liérson Borges de Castro, Olga Soares do Rego Barros, Paola de Azevedo Mello

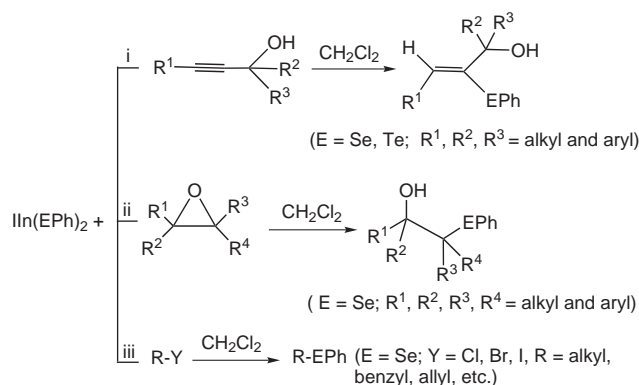
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria-UFSM, Campus UFSM, Santa Maria, RS – 97105-900, Brazil
Fax +55(55)2208031; E-mail: peppe@quimica.ufsm.br

Received 8 September 2005

Abstract: The indium(III) selenolate obtained from indium(I) bromide and diphenyldiselenide promotes, alternatively, the Markovnikov hydroselelenation, diselenation or hydration of terminal alkynes, depending on the experimental conditions.

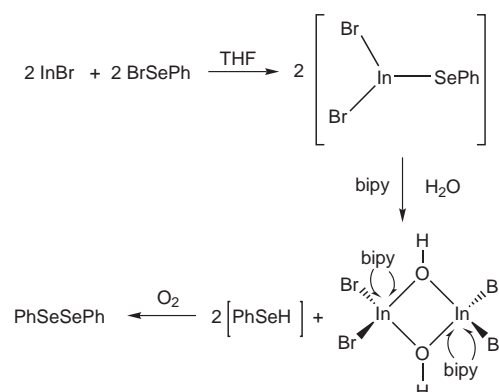
Key words: indium(I) bromide, diphenyldiselenide, vinyl selenides, vinyl diselenides, hydration of alkynes, aqueous media

For many years, the interest in indium chalcogenates was related to their use as precursors of semiconductors type InE (E = chalcogene).¹ Only recently, it was demonstrated that some of these compounds can, conveniently, be used as useful reagents in organic transformations (Scheme 1). IIn(EPh)₂ (E = Se, Te) promotes the hydrochalcogenation of 2-alkyn-1-ol derivatives, in non-aqueous media, with rigorous regio-, and stereochemical control; the products correspond to Markovnikov adducts resulting of an *anti* addition of the chalcogenol constituents across the triple bonds.² IIn(SePh)₂ promotes the ring-opening reaction of epoxydes to the corresponding β -hydroxy selenides with rigorous regioselectivity; the nucleophile incorporation at the less hindered carbon atom was observed for alkyl-substituted epoxides, and at the benzylic carbon atom for aryl derivatives.³ Further, IIn(SePh)₂ was used to prepare unsymmetrical selenides from organyl halides.⁴



Scheme 1 Organic reactions promoted by indium chalcogenates

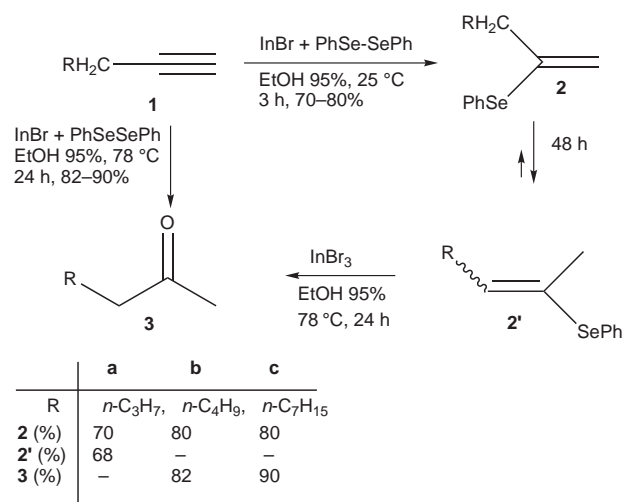
Continuing our studies on the applications of indium compounds in organic synthesis, we examine here the hydroselelenation of unactivated alkynes with indium(III) selenolates in aqueous media. We envisaged this reaction on observing that the compounds XIn(SePh)₂ (X = Br, I), prepared from InX and PhSeSePh in THF, MeCN or CH₂Cl₂ and X₂InSePh, obtained from InX and PhSeX in THF or CH₂Cl₂, readily decompose under moisture. Therefore, we first examined the nature of this decomposition. To a freshly prepared solution of Br₂InSePh in THF, under N₂ atmosphere, was added an equivalent amount of 2,2'-dipyridyl followed by a 5-fold excess of water; the resulting solution was allowed to contact with air. This treatment resulted in the slow deposition of colorless crystals of [Br₂InOH(bipy)]₂·4THF (Scheme 2).⁵ Benzeneselenenol could not be isolated, since it was completely oxidized to diphenyldiselenide by air.



Scheme 2 Decomposition of Br₂InSePh by moisture

[Br₂InOH(bipy)]₂·4THF was characterized by X-ray means.⁶ The compound, in the solid state, is a centrosymmetric dimer. The dimerization occurs through the hydroxylic oxygen atom, leading to a planar In₂O₂ four-membered ring. Two bromine and one bidentate 2,2'-dipyridyl ligands complete the hexacoordination at each metal center. The geometrical arrangement around the indium centers is a distorted octahedron guarding a *cis*-relationship between each pair of similar ligands. The THF molecules are loosely held in the lattice and do not show any interaction with the indium complex.

When Br_2InSePh or $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ prepared in THF or CH_2Cl_2 is allowed to react with a terminal alkyne **1** (hex-1-yne, hept-1-yne or dec-1-yne), no sign of reaction is obtained even after prolonged contact between the reagents. But, when $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ is generated in aqueous ethanol (95%) and in the complete absence of oxygen, the Markovnikov hydroselenation product **2** (Scheme 3) is formed after three hours at room temperature (Scheme 3).⁷ It is perfectly feasible to isolate compounds **2** by column chromatography in silica gel with hexane, but extending the time of reaction, we have observed isomerization of **2** into the internal vinyl selenides **2'**.⁸ The isomerization $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{2}'$ also occurs slowly in CHCl_3 solutions; in this case, the reaction is complete after one week at room temperature.⁹

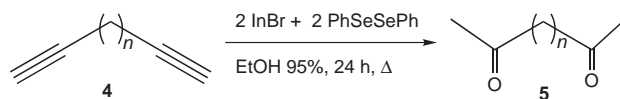


Scheme 3 $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ -promoted hydroselenation and hydration of terminal alkynes

A freshly prepared sample of the vinylic selenide **2c** (1 mmol) was heated in aqueous ethanol (2 mL) containing an equimolar amount of indium tribromide. This procedure affords decan-2-one (**3c**). Alternatively, the ketones **3** were obtained directly from the alkynes **1** by submitting them to a refluxing EtOH solution (95%) with the indium selenolate derived from InBr and diphenyldiselenide.¹⁰ This sequenced reactions are especific for terminal alkynes, and no products were detected from the internal alkyne, octyne-4, even after prolonged heating.

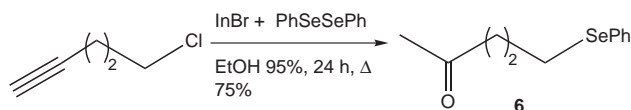
The net result of the sequence of reactions is a new protocol for hydration of terminal alkynes promoted by indium monobromide and diphenyldiselenide. We applied this methodology to obtain alkanediones **5** in high yields, from diynes **4** (Scheme 4).^{11,12}

The indium(III) selenolate obtained from InBr and diphenyldiselenide reacts with 5-chloropent-1-yne to afford 5-phenylselenopentan-2-one (**6**, Equation 1) whose formation is rationalized in terms of consecutive hydration of triple bond and nucleophilic displacement of chloride by the indium selenolate.¹⁰



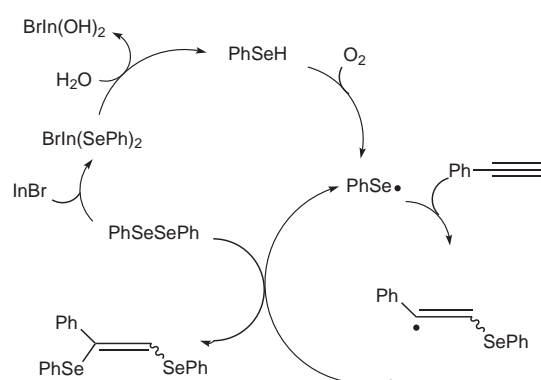
	a	b	c
<i>n</i>	5	6	10
5 (%)	70	92	90

Scheme 4 Hydration of diynes promoted by InBr and PhSeSePh



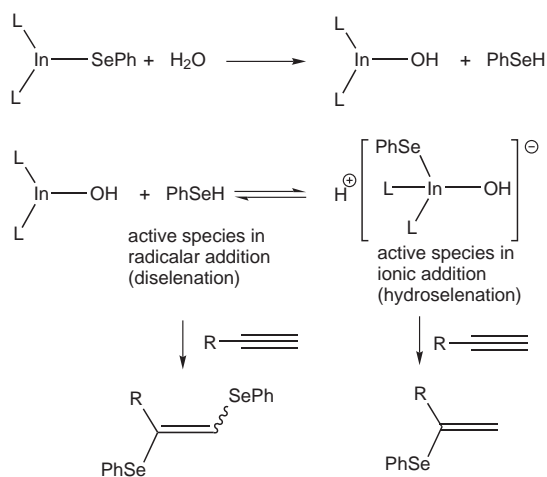
Equation 1

The reaction of terminal arylalkynes with $\text{BrIn}(\text{SePh})_2$ behaves differently. From phenylacetylene, we have isolated a low yield (20%) of a 9:1 mixture of (*E*)- and (*Z*)-1,2-bis(phenylseleno)-1-phenylethylene, under identical experimental conditions. These regioisomers have been prepared from diphenyldiselenide, under conditions for generating the phenylseleno radical (UV radiation).¹³ It is well known that the phenylseleno radical is produced by the exposure of phenylselenol to O_2 .¹⁴ With this last fact in mind, together with our finding that indium(III) selenolates are readily hydrolyzed to produce the corresponding selenol (see above), we carried out the reaction of phenylacetylene with diphenyldiselenide in the presence of catalytic amount of InBr (10 mol%) open to the laboratory atmosphere. After four hours of reflux, the mixture of the regioisomers (*E*)- and (*Z*)-1,2-bis(phenylseleno)-1-phenylethylene (9:1, *E*:*Z*) was obtained in 80% yield.¹⁵ We envisage the diselenation of the triple bond occurring through the pathway depicted in Scheme 5.



Scheme 5 Suggested catalytic path for the InBr -promoted diselenation of phenylacetylene

The reactivity of indium(III) selenolates towards alkynes in aqueous media is understood in terms of the sequence of reactions described in Scheme 6, where the proposed equilibrium reaction between the indium(III) hydroxide species and benzeneselenol is the key process governing the nature of the products (hydroselenation vs. diselenation).



Scheme 6 Proposed intermediates for InBr-mediated hydroselenation and diselenation of terminal alkynes

We conclude noting that the reaction leading to the Markovnikov hydroselenation of terminal alkynes is a useful finding, since these products can only be selectively obtained, in lower yields, from the highly toxic, air sensitive and odorous benzeneselenol with Pt(PPh₃)₄ as catalyst,⁹ or as a part of a complex mixture of products containing the diselenated and the anti-Markovnikov adducts using palladium catalysts.^{9,16} This reaction complements our earlier studies on the hydroselenation of 2-alkyn-1-ol derivatives with the analogous indium(III) selenolate, obtained from indium monoiodide, which also produced Markovnikov adducts.^{2a} The sum of these results strongly suggests that the regiochemistry of hydroselenation of triple bonds mediated by indium(III) selenolates is of general scope. We finally note that the reaction of hydration of terminal alkynes to their corresponding methylketones produces excellent yields; the mild reaction conditions, suppressing strong acids and expensive transition metal catalysts, are surely attractive to the organic synthetic chemist.

Acknowledgment

We are grateful to CNPq and FAPERGS for the award of scholarships to P.D.M. and L.B.D., respectively.

References

- (1) Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.
- (2) (a) Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; de Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7921. (b) Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.
- (3) Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E. S.; Peppe, C. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 43.
- (4) (a) Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793. (b) Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1439.
- (5) [Br₂InOH(bipy)]₂·4THF was prepared by stirring equimolar quantities of InBr and PhSeBr (1 mmol) in 20 mL of dry THF (Na/benzophenone), in a three-neck round-bottom flask, equipped with an addition funnel charged with 1 mmol

of 2,2'-dipyridyl (bipy) dissolved in 5 mL of THF. As soon as the solid InBr dissolved giving a pale yellow solution, the stirring was interrupted and the bipy solution added dropwise. After addition of the bipy, H₂O (5 mmol) was added, and the flask opened to the lab atmosphere and monitored for precipitation of colorless crystals. As soon as these crystals start to deposit in the vessel, any solid impurities were filtered and the crystals allowed to grow. This treatment led to the deposition of [Br₂InOH(bipy)]₂·4THF (42 mg, 0.05 mmol, 10%) after 24 h at r.t. These crystals become an amorphous powder, upon drying. Analysis of the powder revealed loss of THF. Anal. Calcd for [Br₂InOH(bipy)]₂·2THF (%): Br, 30.8; In, 22.1. Found (%): Br, 30.7; In, 21.9. After removal of [Br₂InOH(bipy)]₂·4THF, the THF solution was transferred to a separation funnel and partitioned in H₂O-CH₂Cl₂. The CH₂Cl₂ solution was pumped to dryness and the residue was purified by column chromatography in silica/hexane to give PhSeSePh (47 mg, 0.15 mmol, 30%) melting at 60 °C (lit.¹⁷ 63 °C).

- (6) Electronic Supplementary Information available: crystallographic data for the compound [Br₂InOH(bipy)]₂·4THF: CCDC No 279659.
- (7) The Markovnikov hydroselenation of the alkynes involved the following steps: aqueous EtOH (95%, 2 mL) was deoxygenated by refluxing it, under N₂ atmosphere, for 2 h in a Schlenk tube. After cooling to r.t., the tube was charged with PhSeSePh (314 mg, 1 mmol) and InBr (195 mg, 1 mmol). Continuous stirring led to the dissolution of the red solid InBr after 15–30 min. At this point, the alkyne (1 mmol) was added via syringe, and the reaction monitored by TLC. After 3 h, the reaction was quenched with H₂O and the organics extracted with CH₂Cl₂ (2 × 10 mL). The extract was dried (Na₂SO₄) and evaporated to dryness under vacuo. The oily residue was purified by column chromatography (silica gel/hexane) to produce the vinylic selenides **2**; yields are given in Scheme 3. Spectroscopic Data for Compounds **2a–c** are as follow:
 - 2-Phenylselenohex-1-ene (**2a**) [63831-76-5]:⁹ yield 70%; colorless oil. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.50 (m, 2 H), 7.22 (m, 3 H), 5.43 (s, 1 H), 5.08 (s, 1 H), 2.25 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.47 (quint., *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.27 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 0.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H). ¹³C NMR and DEPT-135 (CDCl₃): δ = 143.44 (C_{quat.}), 134.66 (C_{ar}-H), 129.11 (C_{ar}-H), 129.06 (C_{quat.}), 127.63 (C_{ar}-H), 116.05 (=CH₂), 38.01 (CH₂), 30.82 (CH₂), 21.88 (CH₂), 13.79 (CH₃).
 - 2-Phenylselenohept-1-ene (**2b**) [211189-33-2]:¹⁸ yield 80%; colorless oil. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.47 (m, 2 H), 7.22 (m, 3 H), 5.41 (s, 1 H), 5.03 (s, 1 H), 2.20 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.46 (quint., *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.20 (m, 4 H), 0.80 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 143.52, 134.68, 129.13, 129.09, 127.67, 116.13, 38.31, 31.01, 28.37, 22.39, 14.00.
 - 2-Phenylselenodec-1-ene (**2c**): colorless oil. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.48 (m, 2 H), 7.22 (m, 3 H), 5.43 (s, 1 H), 5.04 (s, 1 H), 2.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.47 (quint., *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.20 (s, 10 H), 0.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H). ¹³C NMR and DEPT-135 (CDCl₃): δ = 143.50 (C_{quat.}), 134.67 (C_{ar}-H), 129.13 (C_{ar}-H), 129.04 (C_{quat.}), 127.65 (C_{ar}-H), 116.07 (=CH₂), 38.32 (CH₂), 31.83 (CH₂), 29.32 (CH₂), 29.19 (CH₂), 28.81 (CH₂), 28.67 (CH₂), 22.64 (CH₂), 14.09 (CH₃).
- (8) Compounds **2'a** were prepared as a 2:3 mixture of stereoisomers (*Z*:*E*) following the same experimental conditions described above,⁷ except the reaction time, which in this case was 48 h. (*Z,E*)-2-Phenylselenohex-2-ene (**2'a**):⁹ colorless oil. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.40 (m, 2 H), 7.19 (m, 3 H), 5.91 (t,

- $J = 7.4$ Hz, 0.4 H), 5.74 (t, $J = 7.0$ Hz, 0.6 H), 2.19 (q, $J = 7.3$ Hz, 1.2 H), 2.04 (q, $J = 7.3$ Hz, 0.8 H), 1.95 (s, 3 H), 1.38 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 0.88 (t, $J = 7.3$ Hz, 1.8 H), 0.87 (t, $J = 7.3$ Hz, 1.2 H). ^{13}C NMR and DEPT-135 (CDCl_3): $\delta = 137.46$ (C–H), 134.67 (C–H), 133.08 (C–H), 132.55 (C–H), 130.56 (C_{quat}), 129.75 (C_{quat}), 128.99 (C–H), 128.91 (C–H), 127.43 (C_{quat}), 126.80 (C–H), 126.77 (C–H), 125.69 (C_{quat}), 33.90 (CH_2), 31.54 (CH_2), 26.47 (CH_3), 22.58 (CH_2), 22.40 (CH_2), 19.98 (CH_2), 13.78 (CH_3), 13.70 (CH_3). MS (70 eV, EI for ^{80}Se): m/z (unassigned *Z,E*-isomers, %): 240 (24, 40) [M], 157 (17, 10), 130 (9, 64), 116 (100, 4), 55 (87, 100).
- (9) The isomerization **2a** \rightarrow **2'a** was detected before in CDCl_3 solutions. As in our case, Beletskaya and co-workers found a 2:3 (*Z:E*) mixture of isomers: Ananikov, V. P.; Malyshev, D. A.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. J. *Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162.
- (10) Heptan-2-one (**3b**) [110-43-0]:¹⁹ colorless liquid. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.39$ (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.10 (s, 3 H), 1.54 (quint., $J = 7.3$ Hz, 2 H), 1.26 (m, 4 H), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 209.16$, 43.66, 31.27, 29.71, 23.47, 22.34, 13.82.
Decan-2-one (**3c**) [693-54-9]:²⁰ colorless liquid. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.35$ (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.06 (s, 3 H), 1.50 (quint., $J = 7.2$ Hz, 2 H), 1.21 (br s, 10 H), 0.81 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H). ^{13}C NMR and DEPT-135 (CDCl_3): $\delta = 208.94$ (C=O), 43.62 (CH_2), 31.68 (CH_2), 29.60 (CH_3), 29.22 (CH_2), 29.04 (CH_2), 28.99 (CH_2), 23.73 (CH_2), 22.49 (CH_2), 13.89 (CH_3). MS (70 eV, EI): m/z (%) = 156 (2) [M], 138 (10), 113 (10), 99 (82), 71 (100).
5-Phenylselenopentan-2-one (**6**) [66241-86-9]:^{2a,21} ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.41$ (m, 2 H), 7.18 (m, 3 H), 2.83 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 2.49 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 2.01 (s, 3 H), 1.87 (quint., $J = 7.0$ Hz, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 207.74$, 132.44, 129.84, 128.94, 126.73, 42.82, 29.80, 27.00, 23.84.
- (11) Nonan-2,8-dione (**5a**) [30502-73-9]:²² yield 70%; colorless liquid. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (t, $J = 7.3$ Hz, 4 H), 2.06 (s, 6 H), 1.51 (quint., $J = 7.5$ Hz, 4 H), 1.21 (quint., $J = 6.8$ Hz, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 208.97$, 43.34, 29.85, 28.49, 23.37. MS (70 eV, EI): m/z (%) = 138 (10), 99 (61), 71 (100).
Decan-2,9-dione (**5b**) [16538-91-3]:²³ yield 92%; colorless solid; mp 52–53 °C. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.35$ (t, $J = 7.4$ Hz, 4 H), 2.06 (s, 6 H), 1.50 (quint., $J = 6.8$ Hz, 4 H), 1.20 (t, $J = 7.3$ Hz, 4 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 209.01$, 43.57, 29.78, 28.86, 23.56. MS (70 eV, EI): m/z (%) = 170 (1) [M], 152 (19), 128 (13), 113 (47), 58 (100).
Tetradecan-2,13-dione (**5c**) [7029-11-0]:²² yield 90%; colorless solid; mp 74 °C. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.34$ (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H), 2.07 (s, 6 H), 1.49 (quint., $J = 7.3$ Hz, 4 H), 1.19 (br s, 12 H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 209.25$, 43.79, 29.80, 29.36, 29.33, 29.14, 23.86. MS (70 eV, EI): m/z (%) = 211 (2), 169 (8), 58 (100).
- (12) (a) For hydration of alkynes catalyzed by mercury salts, see: Budde, W. L.; Dessy, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3964. (b) For hydration of alkynes catalyzed by transition metals, see: Lucey, D. W.; Atwood, J. D. *Organometallics* **2002**, 21, 2481; and references therein.
- (13) Ogawa, A.; Yokoyama, H.; Yokoyama, K.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5721.
- (14) (a) Masawaki, T.; Uchida, Y.; Ogawa, A.; Kambe, N.; Miyoshi, N.; Sonoda, N. *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1, 115. (b) Masawaki, T.; Ogawa, A.; Kambe, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1, 119.
- (15) (*E*)-1-Phenyl-1,2-phenylselenoethene [132330-37-1]:¹³ ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.09$ – 7.52 (m, 15 H), 7.02 (s, 1 H). ^{13}C NMR and DEPT-135 (CDCl_3): $\delta = 139.51$ (C_{quat}), 133.01 (CH), 132.08 (CH), 131.13 (C_{quat}), 130.62 (C_{quat}), 130.44 (C_{quat}), 129.24 (CH), 129.15 (CH), 128.59 (CH), 128.28 (CH), 128.24 (CH), 127.43 (CH), 127.40 (CH), 126.04 (CH). MS (70 eV, EI for ^{80}Se): m/z (%) = 416 (42) [M], 259 (56), 178 (100), 157 (71). We were not able to obtain a pure sample of the minority *Z*-isomer for NMR studies; nevertheless GC-MS analysis, 416 [M], is consistent with the proposed structure.
- (16) Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K.-I.; Ryu, I.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5525.
- (17) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2697.
- (18) Ogawa, A.; Kudo, A.; Hirao, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5213; report the preparation of this compound, but do not describe spectroscopic data..
- (19) Casado, R.; Contel, M.; Laguna, M.; Romero, P.; Sanz, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11925.
- (20) Ragagnin, G.; Betzemeier, B.; Quici, S.; Knochel, P. *Tetrahedron* **2002**, 58, 3985.
- (21) Liotta, D.; Sunay, U.; Santiesteban, H.; Markiewicz, W. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2605.
- (22) (a) Nishinaga, A.; Rindo, K.; Matsuura, T. *Synthesis* **1986**, 1038. (b) Zahalka, H. A.; Januszkiewicz, K.; Alper, H. *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 249.
- (23) Satoh, T.; Taguchi, D.; Suzuki, C.; Fujisawa, S. *Tetrahedron* **2001**, 57, 493.